GEOLOGIJA 27, 215-327 (1984) Ljubljana

UDK 553.44:55:550.4:549.086(234.323.61)=863

Geološke, geokemične in mineraloške značilnosti rude in prikamenine svinčevo-cinkovih orudenenj mežiškega rudišča

Geological and geochemical characteristics of ore and host rock of lead-zinc ores of the Mežica ore deposit

Ivo Štrucl

Ekonomski center Maribor, Inštitut za gospodarski, socialni in prostorski razvoj, Na gradu 5, 62390 Ravne na Koroškem

Kratka vsebina

Svinčevo-cinkova orudenenja mežiškega rudišča so med diagenezo prikamenine in tudi pozneje med epigenetskimi procesi pretrpela velike strukturne in druge spremembe, zelo malo je ostalo od prvotnih struktur sedimentacijskega nastanka rude. Po obliki in prostorskem položaju razlikujemo dva sistema orudenenj: konkordantnega in diskordantnega. Konkordantna orudenenja ležijo bolj ali manj vzporedno s plastovitostjo ali paleoreliefom določenih nivojev srednje in zgornjetriasnih kamenin, diskordantna pa se pojavljajo v razpokah, vzdolž posttriasnih prelomov in prelomnih con ali pa so brez določenih stratigrafsko-litoloških in tektonsko prostorskih elementov. V pričujoči razpravi so prikazane glavne značilnosti rude in prikamenine posameznih orudenenj, vključno z njihovo genetsko problematiko.

Abstract

The Pb and Zn ores of the Mežica ore deposit underwent during diagenesis of ore-bearing carbonate rocks, and also later, during epigenetic processes, drastic structural and other changes, so that very few original structures of the sedimentary genesis of ore remained. According to their form and their spatial position, two systems of ores may be distinguished: the concordant and the discordant one. Concordant ores occur more or less parallel to the bedding or to the paleorelief of certain levels of Middle and Upper Triassic carbonate rocks, while the discordant ores occur either in fissures, along post-Triassic faults and fault zones, or appear without clear spatial connection with stratification or faults. In the present proceedings the main characteristics of ore and ore-bearing rocks are presented, as well as the problematics of their genesis.

Uvod

Svinčevo-cinkova orudenenja mežiškega rudišča so si na prvi pogled zelo podobna. Vendar, če jih malo bolj natančno pogledamo ali proučimo, bomo kmalu ugotovili, da obstajajo med njimi precejšnje razlike, tako v strukturnih in teksturnih značilnostih kakor tudi v geokemični in mineralni sestavi rude in prikamenine. Vse te različne značilnosti izhajajo seveda iz različnih pogojev nastanka posameznih tipov orudenenj.

Največ rude je v ladinijsko-karnijskih plasteh, v tako imenovanem wettersteinskem apnencu ali dolomitu; nekaj manjših najdišč pa je tudi v apnencu ali dolomitu med 1. in 2. karnijskim skrilavcem in nad 3. karnijskim skrilavcem. Nikjer pa ni bila doslej ugotovljena kakršnakoli neposredna povezava med enim in drugim zaporedjem teh plasti, tudi ne v primeru, ko nastopa ruda v mlajših tektonskih strukturah.

Pričujoča razprava je sinteza treh raziskovalnih nalog, ki so bile opravljene v okviru projekta »Mezozoik v Sloveniji«; financirala pa sta jih Raziskovalna skupnost Slovenije in DO Rudniki svinca in topilnica Mežica.

Vse tri naloge sem strnil zaradi tega, ker so med seboj tesno povezane in dajo le skupaj kolikor toliko sklenjeno celoto o problematiki nastajanja mežiškega rudišča.

Problemov v zvezi z nastankom je še nič koliko, toda vsaka, tudi delna rešitev le-teh nas popelje bliže dejanskim dogodkom v geološki preteklosti rudišča. Vsak korak bliže resnici pa pomeni večje možnosti za bolj uspešno raziskovanje še neodkritih Pb-Zn orudenenj.

Pri delu so mi pomagali kolegi in bivši sodelavci iz geološke službe mežiškega rudnika, za kar se jim iskreno zahvaljujem. Zahvalo sem dolžan tudi prof. dr. M. Droveniku in prof. dr. W. Tufarju za nasvete in pomoč pri mikroskopiranju. Slednjemu tudi zato, ker mi je omogočil raziskave z elektronskim mikroskopom, rentgenskim difraktometrom ter z drugo raziskovalno opremo in mi izdelal veliko število izredno kakovostnih rudnih preparatov. Obenem se zahvaljujem tudi Geološkemu inštitutu univerze Edvarda Kardelja v Ljubljani in Geološkemu inštitutu Philippsove univerze v Marburgu na Lahni, ki sta mi omogočila delo z njuno raziskovalno opremo. Za podobne usluge se moram zahvaliti tudi Tovarni dušika Ruše, predvsem pa kolegici E. Grobelšek. Zahvalo sem dolžan še prof. dr. E. Schrollu in dr. U. Siewersu oziroma njunima inštitutoma za analize slednih prvin. Zahvala velja tudi K. Fecherju za raziskave z elektronskim mikroskopom in C. Gantarju ter R. Vončini za izdelavo dela slikovnega materiala.

Geološke in geokemične značilnosti rudonosnih kamenin

Starost wettersteinskih plasti in njihovih ekvivalentov

Ladinijska stopnja in spodnji del karnijske sta razviti na območju severnih Karavank in Ziljskih Alp v treh facijah: v zagrebenski, grebenski in predgrebenski. Zagrebensko in grebensko facijo že dolgo označujejo kot wettersteinske plasti oziroma wettersteinski apnenec, predgrebensko pa kot partnaške plasti. Prvi dve faciji sta skoraj v celoti sestavljeni iz karbonatnih kamenin — apnencev in dolomitov, z vsemi prehodnimi različki, partnaška pa je sestavljena iz glineno-karbonatnih sedimentov.

Po debelini ter litoloških in morfoloških značilnostih so wettersteinske plasti najbolj markantna litološka enota severnih Karavank in Ziljskih Alp. Na prvi pogled je njihova sestava zelo enolična in vzbuja vtis, da je vsaka razčlenitev nepomembna in nemogoča, toda Hollerju jih je že leta 1936 v Bleibergu uspelo razčleniti na posamezne značilne plasti in določiti njihova zaporedja (Holler 1936). Pri tem je ugotovil, da so plastovna oruđenenja vezana na povsem določene plasti in jih je zato imenoval »žlahtne«. Razčlenitev wettersteinskih plasti je v mežiškem rudniku zaradi večjih poznodiagenetskih sprememb — dolomitizacije in rekristalizacije — delno pa tudi zaradi oksidacijskih procesov sicer težje izvedljiva, vendar je možna in za usmerjanje raziskav zelo koristna.

Do nedavna smo wettersteinske plasti v celoti uvrščali v ladinijsko stopnjo. Njihova starost je bila določena z gastropodi Chemnitzia rosthorni Hoernes in Chemnitzia gradata Hoernes, ki ju je Hoernes (Teller, 1896) določil iz najdišč na Obirju in iz rudarskih del na Mali Peci. Bogata nahajališča teh polžev so še pri Burjakovi steni v Topli, na 10. obzorju v Navršniku in na 6. obzorju v Grabnu. Po fosilnem materialu, ki ga je Teller nabral v rudarskih delih na Mali Peci, je Mojsisovics zgornji del uvrstil v cono s Trachyceras aonoides. Določil pa je še naslednje fosile: Arcestes gaytani (Klipstein), Joanites klipsteini Mojsisovics, Monophyllites jarbas (Münster), Monophyllites agenor (Münster) in Atractites ausseanus Mojsisovics. Teller (1896) je našel v wettersteinskem apnencu na Peci tudi Megalodus triqueter. Preseke megalodontidnih školjk najdemo sicer sorazmerno pogosto, vendar z območja severnih Karavank paleontološko še niso bile raziskane.

V splošnem so wettersteinske plasti revne z makrofosilnim materialom. Precej več pa je v njih mikrofosilov, saj najdemo skorajda v vsakem vzorcu, če ni dolomitiziran ali rekristaliziran, raznovrstne alge, foraminifere in odlomke lupinic raznih mehkužcev. Najbolj pogoste so modro zelene alge, potem zelene alge iz skupine Dasycladaceae in Codiaceae ter končno še rdeče alge iz skupine Solenoporaceae. Zelo pomembna je najdba alge *Poikiloporella duplicata* (Pia) v Srednji coni, ki je značilna za karnijsko stopnjo, in sicer cordevolsko in julsko podstopnjo. V severnih Apneniških Alpah so razen nje našli še *Clypeina besici* Pantić (Bechstädt, 1975). Z najdbo teh dveh fosilov se meja med ladinijsko in karnijsko stopnjo sicer premakne navzdol za več kot 150 m, vendar tega v praksi, predvsem pri kartiranju, ne bo mogoče izvesti. Sorazmerno pogosto se pojavlja tudi alga *Thaumatoporella parvovesiculifera* (Raineri), ki nam pa o stratigrafskem položaju ne daje dovolj natančne slike.

Pomemben delež med fosili imajo tudi foraminifere. Doslej so bile ugotovljene: Agathammina cf. austroalpina Kristan-Tollmann & Tollmann, Trochammina cf. altalensis Koehn Zaninetti, Diplotremina cf. astrofimbriata Kristan-Tollmann, Glomospira sp., Ammobaculites sp., Variostoma sp., Duostomina sp., Neoendothyra sp. in Earlandia sp. Razen foraminifer najdemo tu in tam še druge mikrofosilne ostanke, zlasti ostrakode, mikrogastropode, školjčne lupinice in odlomke ehinoderm. Mikrofosile je določila L. Šribarjeva, za kar se ji lepo zahvaljujem. Grebenska facija se makroskopsko od lagunske facije wettersteinskega apnenca komajda loči. Razlika se kaže samo v fosilnem inventarju ter v mikrostrukturnih in teksturnih značilnostih apnenca. V wettersteinskem apnencu lahko pri skrbnem kartiranju vedno ugotavljamo lego plasti (sl. 1), v grebenskem pa ne (sl. 2). Najbolj vidimo to razliko na Peci, kjer je južna stena sestavljena iz masivnega grebenskega apnenca, severna pa iz skladovitega lagunskega wettersteinskega apnenca. Na južnem pobočju najdemo tudi mnogo koralnih nahajališč. V grebenskem apnencu oziroma pasu, ki ga sledimo s prekinitvami od Pece do Razborja, so bile doslej določene naslednje korale: Volzeia subdichotoma (Münster), Volzeia badiotica (Volz), Craspedophyllia alpina (Loretz), Margarophyllia sp., Margarophyllia michaelis Volz, Margarosmilia septanectens Loretz in Omphalophyllia bittneri Volz. Razen koral so bile najdene še spongije Dictyocoelia manon (Münster) in Vesicocaulis reticuliformis Jablonsky in foraminifera Involutina gashei praegashei Koehn-Zaninetti ter alga Tubiphytes obscurus Maslov.

V grabenskem revirju in vzhodno od njega smo našli poleg že naštetih fosilov še *Oppelismilia* sp. in *Microtubus communis* Flügel na osnovi katerih sklepamo, da pripada del grebenskega apnenca karnijski stopnji. Tudi v južnem delu Navršnika v centralni jami najdemo območja, ki so sestavljena iz



Sl. 1. Vzhodno pobočje Šumahovega vrha (1165 m) iz wettersteinskega apnenca v lagunskem razvoju
Fig. 1. The East slope of Šumahov vrh (1165 m) composed of Wetterstein lagoonal limestone

grebenskega apnenca s koralo *Volzeia badiotica* Volz. Korale sta določila G. Kolosvary in D. Turnškova, za kar se jima lepo zahvaljujem.

Južno od grebenskega pasu ni nikjer wettersteinskih apnencev lagunske facije. Namesto njih so tu črni in temno sivi glinovci, ki jih lahko istovetimo s partnaškimi skladi. Dolgo so jih zamenjavali s karditskimi skrilavci in jih uvrščali v karnijsko stopnjo. V njih so tudi večje apnenčeve čeri. Partnaške plasti so na območju severnega pasu Karavank sorazmerno slabo raziskane.

Litološke in sedimentološke značilnosti rudonosnih delov wettersteinskih plasti

Vrste kamenin

Skladovnica wettersteinskih plasti sestoji skorajda izključno iz karbonatnih kamenin debeline 1000 do 1200 m. Spodnja polovica je pretežno dolomitna, zgornja pa apnena. Ponekod je tudi v zgornjem delu precej dolomita, vendar brez večjih lateralnih razsežnosti. V centralni jami mežiškega rudnika se stopnja dolomitizacije spreminja že na zelo majhnih razdaljah, tako po vertikali kakor tudi po horizontali. Debelina spodnjega dolomitnega dela skladovnice



 Sl. 2. Južno ostenje Pece (2126 m) iz wettersteinskega apnenca v grebenskem razvoju — pogled z Male Pece (1710 m)
Fig. 2. The south rock wall of Peca (2126 m) composed of Wetterstein reef limestone — a view from Mala Peca (1710 m)



 Sl. 3. Zaporedje plasti zgornjega dela wettersteinskega apnenca v Srednji coni na 7. obzorju
Fig. 3. Succession of beds in the upper part of the Wetterstein limestone snquence on the 7th level of the Srednja cona mine district

znaša 500 do 600 m. Njej primerna je tudi razširjenost tega dolomita v severnem pasu Karavank. Zanimivo je, da je dolomitizacija v zgornjem delu praviloma povezana z nastankom interstratificiranih Pb-Zn oruđenenj, spodnji dolomit pa je praktično brez ruđe. Prav zato spodnjemu delu wettersteinskih plasti doslej nismo posvečali posebne pozornosti.

Wettersteinske plasti so na prvi pogled zelo enolične, toda z malo večjo pozornostjo lahko ugotovimo, da je litološka sestava celo zelo pestra. Pogosto se namreč med seboj menjavajo raznovrstne mikrobreče, makrobreče, stromatolitne in onkoidne plasti, dolomiti različne zrnavosti in kemične sestave ter afanitski in fanerokristalni apnenci. Tako je bilo v profilu (sl. 3), ki obsega zgornjih 190 metrov wettersteinske skladovnice na 7. obzorju v Srednji coni, zabeleženih kar 230 raznovrstnih plasti in vložkov. Največ je stromatolitnih in zato se bomo pri njih najprej ustavili.

Stromatolitne plasti so organogeni sedimenti plimskega in nadplimskega območja. Od ostalih različkov wettersteinskega apnenca se ločijo po svetlo sivi in beli barvi ter seveda tudi po strukturi. Holler (1936) jih je imenoval »mlečne plasti« in jih pod tem imenom v Bleibergu in tudi v Mežici še pogosto označujejo oziroma kartirajo. Njihova debelina je od 1 cm do največ 15 cm. Stromatolitne plasti (tabla 1, sl. 6) sestoje iz kalcita in dolomita v zelo različnih razmerjih. Včasih prevladuje kalcit, drugič pa so pretežno iz dolomita. Fosilni ostanki v teh plasteh so iz skeletnih in neskeletnih alg, foraminifer in drobnih lupinic mehkužcev, toda povečini v obliki fosilnega drobirja. Alge so največkrat zastopane s kodiacejami. Terigenih sestavin v glavnem ni opaziti, alokemi pa so vedno prisotni v različnih količinah in velikostih. Najbolj pogosto sestoje iz plastiklastov ali intraklastov, pa tudi iz onkoidov in bioklastov, redkeje iz peletov. Stromatoliti nastajajo z izmeničnim kopičenjem (sedimentacijo) detritičnih zrn ali precipitiranih mineralov in mikroorganizmov, predvsem modro-zelenih alg. Po strukturi ločimo več vrst stromatolitov. Pogosto

~~~~~	Karnijski skrilavec Carnian shale	Ð	Lumakele Lumachelle
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	Oolitni apnenec s piritom Oolitic limestone with pyrite	දු	Polži Gastropods
1/ 11/1/11/14	Dolomitizirani apnenec Dolomitized limestone	Ø	Krinoidi Crynoids
*****	Stromatolitne plasti Stromatolitic beds	*	Korale Corals
××0××0×	Stromatolitno-onkoidne plasti Stromatolitic-oncoidic beds		Plastovna ploskev Bedding plane
	Črna breča Black breccia		Vložki gline Clay intercalations
000000	Onkoidni apnenec (dolomit) Oncoidic limestone (dolomite)	1000.91	Milonitizacija Milonitization
	Alge Algae	/	Prelom brez milonita Fault without mylonite
&	Foraminifere Foraminifera	in the second	Prelom z milonitom Fault with mylonite
0	Ostrakodi Ostracods		

najdemo bočno vezane hemisferoide (LLH) in koncentrično sferoidne strukture (SS-C), toda povečini so te strukture neizrazite, nepravilno nagubane ali nagrbančene. Ker so bile kot plitvovodne tvorbe podvržene plimovanju oziroma delovanju morskih valov, so navadno samo fragmentarno ohranjene. Tako jih razmeroma pogosto najdemo v obliki odlomkov raznovrstnih makro- in mikrobreč ali v onkoidnih kameninah. Pore so zacementirane s kalcitom, kalcitom in dolomitom ali samo z dolomitom. Nemalokrat so pore zapolnjene z dolomikritom in piritom. B e c h s t ä d t (1973, 1975) meni, da so stromatolitne plasti v glavnem nastale v plimskem območju. Manjkajo namreč znaki, ki bi kazali na daljše ali večje osušitve sedimenta.

Posebna oblika stromatolitov so onkoidi, ki jih Logan in sod. (1964) označujejo z oznako SS, kar pomeni »spheroidal structures«. Debelina in barva teh plasti sta podobni kot pri ostalih stromatolitih. Enako velja za mineralno sestavo, le s to razliko, da je v raziskanih vzorcih praviloma manj kalcita kakor v drugih stromatolitnih plasteh. Pore so zacementirane z dolosparitom ali z dolosparitom in kalcitom. Če sta v porah oba minerala, sestavlja dolomit praviloma cement A, kalcit pa cement B. Onkoidne plasti so z redkimi izjemami revne s fosili. Tu in tam najdemo v njih skeletne alge in foraminifere.

Pretežni del skladovnice wettersteinskih plasti je nastal v podplimskem (subtidalnem) območju sedimentacije. Sem sodijo mikritni, dismikritni in sparitni apnenci z redkimi alokemi in nizkim energijskim indeksom ter majhno stopnjo dolomitizacije. Le-ti so glavni nosilci mikrofosilov. Najbolj pogostne so alge in foraminifere, manj pa je ostrakodov in mehkužcev. Glede na nizek energijski indeks, vrste fosilnega materiala in na menjavanje s stromatolitnimi plastmi lahko sklepamo, da gre za lagunske sedimente, ki so bili od morskih valov precej zaščiteni. Po Johnsonu (1961) so nastali v 1 do 10 m globokem morju. Dolomitizacija se kaže v dveh oblikah, dolomit se pojavlja v osnovi ali kot cement v razpokah. V obeh primerih je dolomit proizvod poznodiagenetskih procesov.

Med najbolj značilne plasti sodijo tako imenovane črne breče (tabla 1, sl. 1 do 5), ki se v mežiškem rudišču pojavljajo okoli 12, 25 in 60 m pod 1. skrilavcem. Kljub majhni debelini od 5 do 15 cm izkazujejo izredno veliko regionalno razprostranjenost, saj jih najdemo skorajda v enakih nivojih od Uršlje gore do Bleiberga v Ziljskih Alpah.

Po velikosti odlomkov ločimo debelozrnate in drobnozrnate breče. V prvih so odlomki veliki od 0,5 do 5 cm, v drugih pa so manjši od 0,5 cm. Odlomki so iz črnega in rjavega dismikritnega in mikritnega apnenca z algami in alokemi, osnova pa je iz sivega in rjavega dismikritnega in sparitnega apnenca. Temno barvo dajejo breči bitumenske snovi in fino razpršeni pirit, po katerem lahko sodimo, da je sediment odlomkov nastal v redukcijskem okolju. V talnini breče je praviloma tanka laporna plast.

Grebenski apnenec sestoji iz zelo drobnega intraklastičnega in bioklastičnega materiala. Skorajda v vsakem vzorcu nespremenjenega apnenca najdemo ostanke grebenske favne. Korale so dokaj razširjene in se pojavljajo v apnencu v kopučah, velikih 1 do 3 m³. Skoraj vedno pa so v apnencu še alge in foraminifere ter ostanki ehinoderm, gastropodov in moluskov. Grebenski apnenec v grabenskem revirju sestoji iz intrasparita, intrabiosparita in intrabiopelsparita, torej iz sedimentov, ki so nastali v zelo plitvem sedimentacijskem bazenu. Energijski indeks, korozijske votline in izsušitvene pore kažejo, da so nastali v plimskem in nadplimskem pasu. Po favni, flori in kemični sestavi sklepamo, da je bila voda čista in dobro prezračena in ni nikakršnega sledu o redukcijskem okolju. Zato je apnenec dokaj čist. Običajno je rožnato siv ali bledo oranžen.

Od predhodno opisanih kamenin lagunske facije se razlikujejo grebenski apnenci predvsem po tem, da v njih nikjer ni stromatolitnih ali drugih plasti. Plastovitosti ni nikjer opaziti, zato povzročajo ti apnenci precej problemov, zlasti pri interpretaciji paleogeografske in tektonske zgradbe.

#### Dolomitizacija

Profil wettersteinskih plasti v Srednji coni sestoji 25 % iz dolomita. V drugih ekvivalentnih profilih ga je več, v nekaterih, zlasti v vzhodnem in jugovzhodnem delu Navršnika, ga je celo več kot 80 %.

Dolomitizacija se je v večini primerov dogajala v poznodiagenetski fazi. Najbolj je to opazno v vzorcih, ki so samo delno dolomitizirani. Toda tudi čisti dolosparit kaže vse značilnosti poznodiagenetskega nastanka. Zrnatost je nad 0,02 mm, o mikrofosilih pa praktično ni sledu, čeravno so v ostalih različkih wettersteinskega apnenca skoraj vedno prisotni. Večidel je dolosparit srednjezrnat, struktura pa inekvigranularna — idiotopna. Evhedralne kristale najdemo samo v porah in votlinicah. Te so pogosto zapolnjene z organsko substanco oziroma bitumenom. Barva dolomita je rožnato siva, rahlo rumeno rjava, svetlo siva ali bela.

Pogosto se srečujemo tudi z brečastim dolomitom, v katerem so odlomki iz delno dolomitiziranega apnenca in vezivo iz drobnozrnatega dolosparita. V teh prehodnih različkih lahko skoraj vedno najdemo dve do tri generacije dolomita. Brečaste strukture pa nam povedo, da se je dolomitizacija dogajala, ko je bil apneni sediment že kolikor toliko strnjen. Zelo pogosto najdemo tudi izsušitvene pore, zapolnjene z dolosparitom, dolomikrosparitom ali dolomikritom. Tu in tam se srečujemo tudi s korozijskimi strukturami, ki nastajajo z raztapljanjem pri zakrasevanju karbonatov, po katerih lahko sodimo, da so bile kamenine občasno podvržene daljšim osušitvam. Povečini so te votlinice zapolnjene z debelozrnatim kalcitom.

Grebenski apnenci so tu in tam močno dolomitizirani. Najbolj so v grabenskem revirju, kjer je dolomitizacija tesno povezana z nastankom Pb-Zn rude. Ves dolomit je nastal v poznodiagenetski ali epigenetski fazi. Pojavlja se v obliki srednje- in debelozmatega dolosparita. Zrnavost se giblje med 0,05 in 0,5 mm, ponekod tudi do 1 mm in več. Dolomitna zrna osnove so v glavnem anhedralna in so med seboj zobčasto zraščena. Mlajši dolomit v porah in geodah pa je navadno sub- in evhedralen ter kaže conarno zgradbo kristalov. Primarne strukture so povečini povsem uničene. Le tu in tam najdemo še njihove ostanke v obliki popolno rekristaliziranih koral.

Mikroskopske raziskave kažejo, da je dolomitizacija potekala v več fazah. Podobno kot v wettersteinski skladovnici lagunskih kamenin lahko ugotavljamo dve do tri generacije dolomita, včasih celo štiri. Dolomitizacija je potekala v rahlo redukcijskem okolju, ker najdemo že v prvi generaciji mestoma drobno razpršena piritna zrna (tabla 2, sl. 6).

# Pogoji sedimentacije

Po sedimentoloških značilnostih lahko sklepamo, da so posamezne kamenine skladovnice wettersteinskih plasti nastale v naslednjih sredinah:

— mikritni, dismikritni in sparitni apnenec v podplimskem (subtidalnem) območju,

- stromatolitni in onkoidni apnenec v plimskem (intratidalnem) območju,

— dolomiti, črne in druge breče ter apnenci z visokim energijskim indeksom v plimskem in nadplimskem (intratidalnem in supratidalnem) območju.

V Bleibergu so bile wettersteinske plasti zelo nadrobno proučene, zlasti pomembna so dela Hollerja (1936, 1960) in Bechstädta (1973, 1975, 1979). Slednji je ugotovil, da sestoji zgornji del skladovnice wettersteinskih plasti iz cele vrste ciklotem z regresivnim in transgresivnim zaporedjem plasti, kakor je prikazano na sliki 4.

Na zelo podobne sekvence naletimo tudi v severnem karavanškem pasu oziroma na območju mežiškega rudišča, in to na približno enakih razdaljah od 1. skrilavca kakor v Bleibergu. Nekaj teh sekvenc je prikazanih na sliki 5. To so seveda idealni cikli, ki povečini niso tako dobro ohranjeni ali pa so povsem zabrisani. Najbolj pogosto manjka plast 3 na sliki 4, kar B e c h s t ä d t (1975) pripisuje eroziji. Za sivo zeleno laporno plast pa meni, da gre za rezidualni sediment, ki sestoji v glavnem iz dolomita (74 do 85 %)), illita in iz zelo malo kremena. V Mežici vsebujejo zelene plasti praviloma drobno razpršen pirit. Debelina teh plasti ali vložkov se giblje navadno v milimetrskem ob-



Sl. 4. Idealno ciklično zaporedje sedimentacije iz zgornjega dela wettersteinskega apnenca (po Bechstädtu, 1975)

Fig. 4. The ideal cyclic depositional succession from the upper part of the Wetterstein limestone (after Bechstädt, 1975)

močju, včasih so celo komajda vidni: poznamo pa tudi primere, ko so ti vložki debeli nekaj centimetrov. Če izhajamo iz domneve, da predstavljajo laporne plasti rezidualne sedimente, je v zgornjem delu skladovnice wettersteinskih plasti 8 do 12 nivojev, v katerih je prišlo do daljše prekinitve v sedimentaciji in tudi do kraške erozije.

Iz dosedanjih sedimentoloških in geokemičnih raziskav v Srednji coni na 7. obzorju povzamemo, da so tanke laporne plasti 7, 10, 12, 16, 28, 33, 45, 61 in 64 metrov oddaljene od 1. skrilavca. Nekatere med njimi imajo povišane vrednosti Zn in Fe. Za vse te plasti so značilne tudi breče, ki sicer niso vedno prisotne, vendar lahko že na osnovi nekaj značilnih presekov, ki jih je posnel Brumen (1959), ugotovimo, da obstajajo (glej sl. 6).



Sl. 5. Detajli cikličnega menjavanja pogojev sedimentacije iz zaporedja wettersteinskih plasti na 7. obzorju v Srednji coni

Fig. 5. Details of the cyclic changes of depositional conditions from the upper part of the Wetterstein sequence on the 7th level in the Srednja cona mine district

15 — Geologija 27

REVIR	OBZORJE	ODDALJENOST OD 1. SKRILAVCA (vm) DISTANCE FROM THE 1 st SHALE (inm)										
DISTRICT	LEVEL	5-7	8-10	13-14	16-18	21-22	28-30	40-44	55-67			
Srednja cona	7		+		+	+			+			
	5	+		+				+	+			
New Yells	10	+	+		+		+					
NUVISNIK	10 (SW)	+	+		+	+	+					
	11	+	+	+	+							
Holopa	+787 m					+		+	+			
netend	+725 m		+						+			

Sl. 6. Nivoji brečastih plasti v wettersteinskem apnencu na območju mežiškega rudišča

Fig. 6. Levels of breccia beds in Wetterstein limestone in the area of the Mežica ore deposit

#### Paleokraški pojavi

Glede na veliko prostranstvo »posebne facije« wettersteinskega apnenca sklepa Bechstädt (1973, 1975), da so ciklotemi posledica evstatskih nihanj morske gladine. Popolni ciklotemi kažejo, da je v času, ko se je odlagal wettersteinski apnenec, prišlo večkrat do delne ali popolne emerzije in s tem tudi do možnosti kraške erozije.

Kraških razpok in jam je v wettersteinskem apnencu mežiške jame in okolice mnogo, toda njihov nastanek smo doslej vedno pripisali recentnim oziroma postorogenim kraškim procesom. Toda kot kaže, so nekateri sistemi zapolnjenih razpok in votlin nastali takrat, ko wettersteinski apnenec še ni bil pokrit s karnijskimi skrilavci. Predvsem mislimo tu na orudenele osemurne razpoke, imenovane po starem načinu označevanja smeri slemenitve (1h = 15^o). Številna opažanja namreč kažejo, da so te razpoke nastale, ko so wettersteinske plasti ležale še subhorizontalno. Ker pa ne kažejo znakov tektonskih razpok, sodimo, da so nastale pred odlaganjem sedimentov 1. skrilavca. Na to nas navaja tudi njihova prostorska razporeditev, ki se ujema z domnevnimi kraškimi oziroma emerzijskimi nivoji. Tudi po obliki in močno korodiranih stenah so podobne kraškim razpokam.

V zvezi s tem se poraja tudi vprašanje, ali niso morda od takrat tudi medplastovne kraške jame, ki so bile zapolnjene z rudo in se nam danes lažno predstavljajo v obliki plastovnih oruđenenj. To možnost zagovarja namreč več raziskovalcev, najbolj znani med njimi so Bernard (1972, 1973), Lagny (1974) in Bechstädt (1973, 1975, 1979).

# Geološke, geokemične in mineraloške značilnosti mežiškega rudišča

Tloris sistema plastovnih orudenenj je zelo podoben tlorisu kraških jam in tudi njihovo obliko je možno primerjati z njimi, vprašanje pa je, ali lahko tudi njihov nastanek istovetimo. Določena dejstva dopuščajo takšno razlago, toda nekatera govorijo tudi proti temu ali pa vsaj niso tako prepričljiva. Podobno kot osemurna orudenenja se javljajo tudi plastovna v nivojih, kjer so v zaporedju plasti ugotovljene emerzije. Najbolj tipične so plasti črne breče, ki so pomembno vodilo za iskanje plastovnih orudenenj. Pomisleke proti zgornji domnevi pa vzbuja oblika oziroma razporeditev Pb-Zn rude v plastovnih rudnih telesih. V njih praviloma ne zasledimo korodiranih ali ostro začrtanih površin bočnih sten, kot to lahko opazujemo v osemurnih razpokah. Lateralni prehod iz orudenega v neorudeni del je praktično vedno postopen. Enako velja tudi za krovninski del rudnega telesa. V skrajnem primeru bi to sicer lahko pripisali dolomitizaciji ali metasomatskim procesom. Takoj pa se moramo vprašati, zakaj so se potem sredi rudnega telesa vendarle ohranile makrostrukturne in teksturne značilnosti, kot na primer plastovitost rude in prikamenine. Ostro začrtana je navadno le talnina rudnega telesa, kjer je možno najti pojave zakrasevanja apnenca. Tu se praviloma pojavljajo tudi raznovrstni rudnj ritmiti. Ker bomo rudne ritmite še nadrobno obravnavali, bomo omenili tu samo to, da sestoje v glavnem iz zelo drobnozrnatega in afanitskega karbonatnega in glinenega materiala. Menim, da bi morali v primeru, ko so bile plastovne rude odložene v sistemu kraških jam, najti vsaj tu jn tam v vdolbinah kakšno grobljo s kosi wettersteinskega apnenca. Teh pa praviloma ni. Pojavljajo pa se v sredini ali v krovnini rudnega telesa. Ponekod najdemo v plastovnih rudnih telesih tudi dobro ohranjene fosilne ostanke. Najlepše primerke fosilov smo našli doslej v Topli (Š t r u c l , 1974), našli pa smo jih tudi že v wettersteinskem apnencu. V Navršniku je bilo na 10. obzorju v plastovnem rudnem telesu celo grobišče polžev iz rodu Chemnitzia sp. Tudi orudena črna breča s fosilnimi ostanki na sliki 3 in 4 (tabla 1) kaže na to, da je ruda nastala med pozno diagenezo breče, ki jo tudi Bechstädt (1975) razlaga kot morski oziroma eksterni in ne kot interni jamski sediment. Črno brečo pa najdemo pogosto sredi rudnega telesa.

Navedene ugotovitve veljajo za večino plastovnih oruđenenj; so pa med njimi tudi izjeme, za katere bi lahko bolj zanesljivo predpostavljali, da je bil rudni sediment odložen znotraj že strjenega apnenca. To so zlasti nekatere zapolnitve z rudnim sedimentom sredi grebenskega apnenca v grabenskem revirju, nekaj takih primerov pa je tudi v centralni jami.

Paleokraški procesi so verjetno prispevali določen delež k nastanku Pb-Zn orudenenj, vendar je v zvezi s tem še precej nerešenih vprašanj.

# Geokemične značilnosti rudonosnih kamenin

#### Sestava glavnih komponent

Ker je zgornji del wettersteinskih plasti v Vzhodnih Alpah oruden na sorazmerno velikem prostranstvu (Wettersteinske Alpe, Karwendel, Ziljske Alpe in Karavanke), so mu že od nekdaj posvečali precej pozornosti. Verjetno je malo kamenin, ki bi bile geokemično tako načrtno in nadrobno raziskane kakor wettersteinske. Že samo iz mežiške jame in okolice je bilo analiziranih  $\sim$  300.000 vzorcev, večina seveda na Pb in Zn, toda precej vzorcev pa tudi na druge elemente.

Poglejmo najprej razporeditev glavnih dveh sestavin — kalcija in magnezija. Iz geokemičnih raziskav profila wettersteinskih plasti (sl. 7) na 7. obzorju v Srednji coni (K r a n z , 1974) izhaja, da sestoji zgornji del iz raznovrstnih različkov karbonatnih kamenin (glej tabelo 1).

Čeravno predstavlja ta prikaz sestavo enega najmanj spremenjenih oziroma dolomitiziranih profilov, je čistega apnenca sorazmerno malo. Praviloma je v njem vedno tudi nekaj dolomita, bodisi v obliki razpršenih kristalov in kristalnih agregatov ali v obliki diagenetskega cementa v porah in razpokah. Nemalokrat pa je tudi obratno, da je osnova iz dolomita in so pore in razpoke zapolnjene s kalcitom. Dolomitna komponenta prevladuje zlasti v Navršniku, kjer imamo tudi največ plastovnih oruđenenj. Tu so nekateri ekvivalentni profili sestavljeni izključno iz dolomitnih različkov. Wettersteinski apnenec je praviloma zelo reven s kremenom. Glinena substanca se pojavlja v wettersteinskem apnencu v dveh oblikah: kot primarna sestavina v lapornih in glinenih vložkih ter stilolitnih šivih in kot rezidualna glina v razpokah.

Grebenska facija sestoji iz čistih karbonatnih kamenin. Delež netopnih snovi je zelo nizek in se giblje med 0,04 in 1,32 %, poprečje pa znaša 0,20 %. Del netopne snovi pripada organski substanci, drugi del pa glineni. Ker najdemo v sfaleritni rudi sorazmerno mnogo kremena, sklepamo, da je bil naknadno prinesen in je v določeni zvezi z nastankom rude. Kamenine grebenske facije sestoje v glavnem iz kalcita in dolomita. V tabeli 2 je prikazana sestava grebenskega apnenca dveh pravokotnih presekov v grabenskem rudišču. Medtem ko sta dolomitna različka v tabeli 2 praktično brez vidnega kalcita, sestoji apnenec praviloma iz kalcita in dolomita.

### Razporeditev svinca in cinka

Čeravno izvajajo geokemične raziskave na celotnem območju mežiškega rudnika, smo za prikaz distribucije svinca in cinka v zgornjem delu wettersteinske skladovnice izbrali revirja Navršnik in Srednjo cono. To pa predvsem zaradi tega, ker se v obeh revirjih pojavljajo v glavnem le starejša, triasna orudenenja; v Navršniku plastovna in osemurna žila orudenenja, v Srednji coni pa samo plastovna.

Iz histogramov razporeditve obeh kovin (sl. 8) je razvidna odvisnost med frekvenco posameznih vsebnosti in koncentracijo. Histogrami pokažejo za Navršnik asimetrično distribucijo z dvema populacijama podatkov. Populacijo A lahko smatramo za normalno, B za anomalno. V Srednji coni je distribucija sicer tudi asimetrična, vendar je anomalna populacija B zelo neizrazita. Frekvenca posameznih vsebnosti je v obeh revirjih v dolomitu višja kakor v apnencu. Medtem ko se praga anomalij obeh kovin v apnencu in dolomitu bistveno ne razlikujeta, je razlika praga anomalije svinca med enim in drugim revirjem kar precejšnja. Na tabeli 3 so podani še drugi podatki statistične obdelave 8.763 vzorcev, ki jih je uredil J. K u še j, za kar se mu lepo zahvaljujem.



229

Tabela 1. Pogostnost posameznih karbonatnih različkov zgornjih 200 m profila wettersteinskega apnenca. Srednja cona, 7. obzorje, v $^{0}\!/_{0}$ 

Table 1. Frequency of individual carbonate varieties from the upper 200 m of the profile of the Wetterstein limestone. Mine district Srednja cona, 7th mine level, in  $^{0}/_{0}$ 

Apnenec Limestone	19.7
Nizko dolomitni apnenec Slightly dolomitic limestone	31.0
Dolomitni apnenec Dolomitic limestone	18.3
Kalcitni dolomit Calcitic dolomite	19.7
Nizko kalcitni dolomit Slightly calcitic dolomite	9.9
Dolomit Dolomite	1.4

Tabela 2. Pogostnost posameznih karbonatnih različkov dveh profilov grebenskega apnenca v grabenskem rudišču

Table 2. Frequency of individual carbonate varieties of two profiles through the reef limestone of the Graben mine district

	% dolomita % of dolomite	Pogostnost v % Frequency in %
Apnenec Limestone	< 5	6
Nizko dolomitni apnenec Slightly dolomitic limestone	5 - 25	32
Dolomitni apnenec Dolomitic limestone	25 <b>-</b> 50	10
Kalcitni dolomit Calcitic dolomite	50 - 75	-
Nizko kalcitni dolomit Slightly calcitic dolomite	75 - 95	32
Dolomit Dolomite	> 95	20

Iz teh podatkov je razvidno, da so poprečne vsebnosti kovin v Navršniku precej višje kakor v Srednji coni (sl. 9). Razlogov za to je več, najvažnejši pa so:

1. V Navršniku se pojavlja ruda v treh ali štirih različnih nivojih, najnižji je oddaljen okrog 90 m od 1. skrilavca, v Srednji coni pa je oruđen samo en nivo in še ta je od 1. skrilavca oddaljen okoli 140 m.

2. Prikamenina plastovnih rud je v Navršniku srednjezrnat poznodiagenetski dolosparit, v Srednji coni pa je sorazmerno malo spremenjen apnenec.

3. Ruda je v Navršniku precej bolj oksidirana, zato je tudi sekundarna razpršitev prav gotovo večja kakor v Srednji coni.



REVIR NAVRŠNIK - NAVRŠNIK DISTRICT





Prerejeno po J. Kušeju - Modified after J. Kušej

Sl. 8. Histogrami razporeditve svinca in cinka v wettersteinskem apnencu in dolomitu v revirjih Navršnik in Srednja cona

Fig. 8. Distribution histograms of lead and zinc in limestone and dolomite of the Wetterstein column in Navršnik and Srednja cona districts

v µg g Table 3. Statistical data of geochemical research in the mine districts Navršnik and Srednja cona in  $\mu g g$ Geokemični parametri V apnencu V dolomitu Geochemical parameters In dolomite In limestone 6003 analiz 703 analiz Navršnik analyses analyses Pb 7n Ph Zn Poprečna vsebnost 140 160 340 300 Average content Prag anomalij 500 500 600 500 Threshold of anomalies Standardni odklon 197 196 555 431 Standard deviation Koeficient korelacije med Pb in Zn +0.999 +0.770 Correlation coefficient between Pb and Zn 1847 analiz 210 analiz Srednja cona analyses analyses Pb Zn Pb Zn Poprečna vsebnost 50 90 65 125 Average content Prag anomalij 250 600 600 200 Threshold of anomalies Standardni odklon 47 294 102 125 Standard deviation Koeficient korelacije med Pb in Zn +0.101 +0.230 Correlation coefficient between Pb and Zn

Tabela 3. Statistični podatki geokemičnih raziskav v Navršniku in Srednji coni

Še večje razlike med enim in drugim revirjem pa nam pokažejo podatki vzorčevanja treh profilov wettersteinskih plasti na tabeli 4. Na tabeli 3 in 4 obstajajo določene razlike med vrednostmi zaradi različnih analiznih metod. Podatki iz tabele 3 so dobljeni po cenejši, vendar manj točni ditizonski metodi, podatki iz tabele 4 pa iz analiz, ki so bile narejene z metodo atomske absorbcije.

Zanimivo je, da so na Uršlji gori ugotovljene višje poprečne vrednosti Pb in Zn kakor v Srednji coni, ki leži praktično v sredini mežiškega rudišča. Omeniti pa je še treba, da so bile nekoliko višje vrednosti Pb in Zn zagotovljene prav v območju črne breče.

V grebenskem apnencu se pojavlja ruda le v primeru, če je le-ta dolomitiziran. Vendar to še ne pomeni, da bomo rudo našli v vsakem dolomitu. Koncentracije Pb in Zn so zelo različne, tako po intenziteti kakor tudi po razsežnosti. V rudnih telesih se vsebnost cinka lokalno vzpne tudi čez 10  $^{0}/_{0}$ , vendar se v poprečju giblje med 2 in 4  $^{0}/_{0}$ . V splošnem pa lahko ugotavljamo, da sta obe kovini v orudenem delu grebenskega dolomita zelo močno razpršeni in da

232



Tabela 4. Poprečne vsebnosti P<br/>b in Zn v profilih zgornjega dela wettersteinskega apnenca v<br/>  $\mu g/g$  (po J. R. Kranzu, 1974)

Table 4. Average contents of Pb and Zn in profiles of the upper part of Wetterstein limestone in  $\mu$ g/g (after J. R. Kranz, 1974)

Poprečja vseh analiz Averages of all analyses	V In	apnencu limestone	V dolomitu ne In dolomite		Štev. vzorcev Number of samples		
	Pb	Zn	Pb	Zn			
Navršnik, 10. obzorje Navršnik, 10 th level	403	1054	84	704	31		
Srednja cona, 7. obzorje Srednja cona, 7 th level	12	165	3	127	71		
Uršlja gora, vrtina 7 Uršlja gora, bore-hole 7	33	338	19	63	20		
Poprečja brez anomalnih vrednosti Averages without anomalous values							
Navršnik, 10. obzorje Navršnik, 10 th level	73	123	84	98	19		
Srednja cona, 7. obzorje Srednja cona, 7 th level	10	53	3	70	67		
Uršlja gora, vrtina 7 Uršlja gora, bore-hole 7	33	70	19	63	18		

Tabela 5. Vsebnost Pb in Zn v posameznih različkih karbonatnih kamenin grebenske facije v grabenskem revirju v  $\mu g/g$ Table 5. Chemical composition of Pb and Zn in individual varieties of the reef carbonates in the Graben mine district in  $\mu g/g$ 

Poprečni % dolomita Kamenina Rock Average % of dolomite Pb Zn Apnenec 4.00 18 17 Limestone Nizko dolomitni apnenec 9.12 6 19 Slightly dolomitic limestone Dolomitni apnenec 58 39.96 27 Dolomitic limestone Nizko kalcitni dolomit 90.11 17 39 Slightly calcitic dolomite Dolomit 96.99 106 35 Dolomite

so največje količine vezane na revne mineralizacije, ki jih zaznavamo samo z geokemično prospekcijo. Čeravno so poprečne vrednosti v tabeli 5 sorazmerno nizke, so razlike med apnencem in dolomitiziranim apnencem očitne.

Poprečna vrednost cinka v dolomitu bi bila 740  $\mu$ g/g, če ne bi izločili anomalne visoke vrednosti te kovine. Distribucijska krivulja geokemičnih anomalij v grebenskem apnencu oziroma dolomitu, narejena na podlagi rezultatov 1.019 analiz, nam pokaže, da je prag anomalij za Pb 300  $\mu$ g/g, za Zn pa 500  $\mu$ g/g.

### Razporeditev slednih prvin

Proučevanje distribucije slednih prvin v wettersteinskih plasteh mežiškega rudišča in okolice je bilo doslej izvedeno na tri načine:

1. z nadrobnim vzorčevanjem tipičnih profilov,

2. z nadrobnim vzorčevanjem prikamenine okoli posameznih rudnih teles,

3. z vzorčevanjem po vnaprej določeni mreži $1\times 1\,{\rm km}$  po vsem severnem pasu Karavank.

Nadrobno vzorčevanje tipičnih profilov je izvedel Kranz (1974) v okviru širše naloge, v kateri je primerjal profile wettersteinskih plasti Mežice, Bleiberga in Lafatscha. Poglejmo, kaj sledi iz njegovih analiz.

Železa sicer ne moremo imeti za sledno prvino, saj je praviloma prisotno v vseh Pb-Zn orudenenjih, pogosto tudi v velikih količinah, vseeno pa bi le povedali o njem nekaj ugotovitev. Železo se v apnencu ali dolomitu pojavlja tudi povsem neodvisno od Pb-Zn mineralizacij, bodisi v oblikah zelo drobnih razpršenih piritnih kristalov ali framboidov, največkrat pa seveda v obliki limonita. Apnenci in dolomiti z več glinene substance vsebujejo praviloma tudi več železa.

V profilu Srednje cone na 7. obzorju se pojavljajo anomalne vrednosti predvsem v zgornjem delu, do 65 m pod 1. skrilavcem. Te se tudi dokaj dobro ujemajo z anomalnimi vrednostmi svinca in cinka.

Obratno pa je z razporeditvijo mangana; višje vrednosti se pojavljajo namreč predvsem v globljih delih raziskanega profila. Povsem drugačna pa je razporeditev Mn v Navršniku in na Uršlji gori. V Srednji coni je v zgornjih 50 m poprečno samo 45  $\mu$ g/g Mn, v Navršniku 158  $\mu$ g/g in na Uršlji gori 179  $\mu$ g/g. Razdelitev mangana je po posameznih kameninah dokaj izenačena, razen v kalcitnem dolomitu, kjer ga je nekoliko več, 157  $\mu$ g/g nasproti 72 do 104  $\mu$ g/g v ostalih kameninah.

Fluor spada v vzhodnoalpskih Pb-Zn rudiščih med najbolj značilne sledne prvine. Nastopa v obliki fluorita, ki je povečini nastal v cementacijski fazi diageneze (sl. 3, tabla 4). Najbolj pogosto ga najdemo v glinenih sedimentih ali ob njih. V glinenem apnencu je povprečno 1.291  $\mu$ g/g fluora, v glinenem dolomitu pa 919  $\mu$ g/g. Večkrat ga najdemo v večjih koncentracijah v rudnih ritmitih (tabla 4, sl. 1). V profilu Srednje cone se pojavljajo anomalne vrednosti fluora predvsem v zgornjem delu, do 65 m pod skrilavcem. Največ fluora (2,45 %) je bilo v vzorcu sivo zelenega marogastega mikritnega apnenca neposredno nad onkoidnim dolomitom in črno brečo, ki sta od 1. skrilavca oddaljena okoli 18 m. Razen omenjene anomalije je bilo ugotovljenih še 7 anomalnih vrednosti od 1.203 do 8.610  $\mu$ g/g. Slednja vsebnost je bila ugotovljena v eni izmed številnih stromatolitnih plasti. Tabela 6. Poprečne vrednosti slednih prvin v wettersteinskih plasteh v  $\mu g/g$ Table 6. Averages of minor elements in the Wetterstein beds in  $\mu g/g$ 

	Ba	Ce	Pb	Zn	Mn	Ni	V	Sr	Zr	Nb	Th	Y
Apnenec Limestone	14	17	26	4	49	18	6	150	21	5	4	2
Nizko dol. apnenec Slightly dol. limestone	16	16	22	6	37	17	6	161	18	2		3
Nizko kalc. dolomit Slightly calc. dolomite	11	12	13	30	192	12	6	49	8	3	1	2

Vzorci so bili analizirani v Geologische Bundesanstalt Hannover The samples were analyzed in Geologische Bundesanstalt Hannover

Tabela 7. Sestava slednih prvin v grebenskem apnencu in dolomitu grabenskega rudišča (8. obzorje) v $\mu g$ g

Table 7. Minor elements composition of the reef limestone and dolomite of the Graben ore deposit (8th mine level) in  $\mu$ g g

Kamenina Rock	Ba	Pb	Zn	Mn	Sr	Ce	Ni	V	Zr	Nb	Th	Ÿ
Apnenec Limestone	9	23	23	67	46	7	11	1	6	9	0	3
Nizko dol. apnenec Slightly dol. limestone	4	15	54	66	77	28	15	3	9	4	0	2
Dolomitni apnenec Dolomitic limestone	8	29	69	82	44	21	10	4	9	4	0	2
Nizko kalc. dolomit Slightly calc. dolomite	19	201	1245	127	80	17	14	11	15	4	2	2
Dolomit Dolomite	17	17	26	120	73	15	13	6	12	5	2	2

Vzorci kamenin so bili analizirani v Geologische Bundesanstalt Hannover The rock samples were analyzed in Geologische Bundesanstalt Hannover

Vzorčevanje po vnaprej določeni mreži  $1 \times 1$  km je bilo izvedeno ob sodelovanju s Phylippsovo univerzo v Marburgu in z Geologische Bundesanstalt iz Hannovra. Skupno je bilo analiziranih po metodi rentgenske fluorescence 74 vzorcev, od teh je bilo 33 iz različnih nivojev wettersteinske skladovnice. Sestava slednih prvin je razvidna iz tabele 6.

Kot vidimo, je v apnencu več Ba, Ce, Pb, Ni, Sr, Zr, Nb in Th, v dolomitu pa več Zn in Mn. Pri tem je treba upoštevati, da smo z vzorčevanjem zajeli predvsem tiste dolomite, ki sestavljajo spodnjo sterilno polovico wettersteinske skladovnice. V primerjavi z vsebnostmi Ce, Ni, V in Zr je cinka izredno malo. Malo neobičajno je tudi količinsko razmerje med cinkom in svincem, navadno je le več cinka. Da je v apnencu do trikrat več Sr kakor v dolomitu, ni nič novega, ker smo podobne razlike ugotovili že tudi v anizijskih in karnijskih plasteh. Nižje vrednosti Sr v dolomitu pripisujemo diagenetskim procesom. Poleg železa je v wettersteinskem apnencu tudi vedno večja ali manjša količina mangana. Raziskave K r a n z a (1974) so pokazale, da lahko štejemo vrednosti do 500  $\mu$ g g Mn in 3.000  $\mu$ g g Fe v regionalno ozadje (Background) ladinijskih karbonatnih sedimentov. Naše raziskave z le eno izjemo, ne kažejo tako visoke vrednosti. Iz tabele 6 je razvidno, da vsebujejo dolomitne kamenine očitno več mangana kakor apnenci. Sestava slednih prvin v karbonatnih kameninah grebenske facije je razvidna iz tabele 7.

Analiziranih je bilo 37 vzorcev, ki so bili vzeti v 185 m dolgem rovu v zahodnem delu grabenskega revirja na 8. obzorju, in sicer pravokotno na smer slemenitve grebenskega pasu. Iz analiz povzamemo, da je nespremenjen grebenski apnenec zelo reven s slednimi prvinami in da je dolomitiziran apnenec precej bogatejši z njimi, zlasti pa s svincem in cinkom. Iste raziskave so tudi pokazale, da vsebuje grebenski dolomitiziran apnenec poprečno  $1.11 \, ^0/_0 \, \mathrm{SiO}_2$ , medtem ko je čisti apnenec praktično brez njega. Čeravno razlike v vsebnosti barija niso velike, so pa očitne, in to zopet v korist večje vsebnosti v dolomitu. Podobno lahko ugotavljamo tudi za Mn, Sr, V in Zr. Od običajnih pravil odstopa stroncij, navadno ga je več v apnencu, medtem ko ga je tu največ v nizko kalcitnem dolomitu.

# Geološke, mineraloške in geokemične značilnosti svinčevo-cinkovih orudenenj

V skladovnici wettersteinskega in grebenskega apnenca se pojavlja več vrst Pb-Zn orudenenj, ki jih lahko strnemo po strukturnih in teksturnih značilnostih rude in prikamenine, predvsem pa po obliki in prostorskem stratigrafsko-litološkem in tektonskem položaju, v dva sistema: konkordantnega in diskordantnega.

Konkordantna so vsa tista orudenenja, ki ležijo več ali manj vzporedno s plastovitostjo ali paleogeografskim reliefom, diskordantna pa se pojavljajo v razpokah, vzdolž prelomov in prelomnih con ali pa so brez jasnih stratigrafsko-litoloških prostorskih elementov. Konkordantne rude so nastale v glavnem pred gorotvorno tektoniko, diskordantne pa pred njo, med njo ali po njej. Za konkordantna oruđenenja so v Mežici in v slovenski strokovni literaturi uporabljali zelo različna imena: plastovna, interstratificirana in ležiščna oruđenenja ali pa tudi oruđenela ležišča. Delitev teh bi lahko izvedli tako, da bi skupaj obravnavali oruđenenja posameznih nivojev, česar pa še nismo naredili, ker bi to bilo zelo obsežno in zamudno delo.

Diskordantna orudenenja pa lahko delimo na naslednje vrste:

1. osemurna žilna orudenenja ali zapolnitve subvertikalnih, tako imenovanih osemurnih ali 120° (NW-SE) razpok,

2. orudenenja unionskega sistema ali žilne, žilno-impregnacijske in metasomatske rude vzdolž posttriasnih prelomov in prelomnih con ter

3. nepravilna metasomatska rudna telesa brez jasnih stratigrafsko-litoloških in tektonskih prostorskih elementov.

### Konkordantna orudenenja

### Splošne značilnosti

Konkordantna ali interstratificirana oruđenenja se javljajo v različnih, vendar precej določenih nivojih wettersteinskega apnenca, ki so od 1. skrilavca oddaljeni: 10—15, 20—25, 50—60, 90, 130—150 in 650 m. Medtem ko je bil najnižji nivo doslej ugotovljen samo v revirju Union, zavzamejo ostali nivoji večja območja. Z manjšimi razlikami jih zasledimo tudi v Bleibergu, kjer je vsak dobil celo svoje ime. Niso pa vsi nivoji povsod oruđeni. Če bi hoteli dognati, zakaj je tako, bi morali za vsak nivo ugotoviti značilnosti paleo-reliefa, kar pa je izredno zamudno in zelo zahtevno delo, gotovo pa za bodoča raziskovalna dela zelo koristno.

Rudna telesa nimajo oblike plasti v ožjem pomenu besede, temveč obliko ozkih in zelo nepravilnih leč, cevi ali kanalov, kotanj in gnezd. Redkokdaj so njihove meje oziroma konture ostro začrtane; razen v talnini, kjer so pogosto lijakaste vdolbine, zapolnjene z rudnim sedimentom (sl. 10). Prikamenina je povečini drobno- in srednjezrnat, ksenotopni dolosparit, v katerem so pore in votlinice delno ali v celoti zacementirane z debelozrnatim, pretežno idiotopnim dolomitom. Nemalokrat je v porah in votlinicah tudi črn bitumen. Kdaj je ta nastal, še ne vemo; lahko da med paleokraškimi ali pa tudi recentnimi oksidacijskimi procesi. Ker je dolomit praviloma precej svetlejši od apnenca, čeprav je tudi ta zelo svetel, domnevamo, da je prišlo do debituminizacije kamenine oziroma sedimenta med dolomitizacijo. Po strukturnih in drugih značilnostih dolomita sklepamo, da je dolomitizacija pretežnega dela sedimenta nastala med pozno diagenezo. Toda del sedimentov, na primer nekateri rudni ritmiti in stromatoliti, kaže znake primarnega dolomita in je nastal med zgodnjo diagenetsko fazo.

Interstratificirano rudo najdemo tudi v bolj ali manj čistem apnencu. To velja zlasti za srednjeconske rude, ki so od 1. skrilavca oddaljene okoli 140 m. V pretežno apnenčevi kamenini nastopajo tudi interstratificirane rude v revirju Moring.

- V glavnem se srečujemo s tremi vrstami rude:
- tipično metasomatsko rudo,
- rudnimi ritmiti ali sedimentno rudo in
- rudno brečo.

#### Metasomatska ruda

Metasomatske rude je največ, čez 90 % celotne rudne mase, in zato ni čudno, da je le-ta dolga desetletja zavajala raziskovalce, da so mežiško rudišče uvrščali v skupino magmatogenih teletermalnih metasomatskih rudišč terciarne starosti. Metasomatska ruda je praviloma bogata in se pogosto pokaže v zelo slikovitih strukturah in teksturah (sl. 11 in tabla 2, sl. 1—4). Od metasomatskih rud diskordantnih oruđenenj se razlikuje predvsem po tem, da se bolj redko pojavlja v obliki monomineralnih mineralizacij. Zaradi tega oziroma zaradi sorazmerno velikih elektropotencialnih razlik med posameznimi minerali so interstratificirane rude praviloma tudi bolj oksidirane. Ruda sestoji v glavnem iz galenita, pirita, markazita, melnikovitpirita, dolomita in kalcita, toda v zelo različnih razmerjih. Galenita je praviloma največ; včasih nastopa tudi v obliki monomineralne, žilno-impregnacijske rude, ki pa je povečini dokaj revna. Take rude je bilo največ v južnem in jugozahodnem delu Navršnika ter na Mali Peci. Med prikameninskimi minerali je navadno največ dolomita, toda ne vedno. Včasih nastopa namesto njega kalcit, kot na primer v Srednji coni in na Moringu.

Metasomatske rude sestoje praviloma iz debelozrnatih, dokaj bogatih mineralnih agregatov in so zato primerne za obe vrsti bogatenja, gravitacijsko in flotacijsko. Čisto brez težav pa seveda pri tem ne gre, in to predvsem zaradi tega, ker so posamezni minerali med seboj nepravilno in globoko zraščeni. Razen tega so rude povečini oksidirane, nekatere bolj, druge manj. V poprečju je stopnja oksidacije prek 30 %.



Sl. 10. Zapolnitev lijakaste kraške vdolbine v grebenskem apnencu z rudnim sedimentom (ritmitom dolomita in sfalerita), na njem breča z glineno-lapornim vezivom. Slika je obrnjena v primarno horizontalno lego. V jami, t. j. v grabenskem revirju na 12. obzorju, je rudni sediment v navpičnem, delno celo v inverznem položaju

Fig. 10. Cone shape karstic hollow in the reef limestone filled out with ore bearing sediment (sphalerite-dolomite rhythmite), above it breccia with clay-marl cement. The picture is turned back in the primary horizontal position. In the mine of the Graben district (12th level) the ore bearing sediment on the picture is in vertical, partly also in inverse position

Iz tipičnih primerov metasomatske rude na sliki 11 in tabli 2, sl. 1—6 vidimo, kako so razporejene posamezne mineralne komponente. To se sicer od primera do primera menja, toda takoj lahko vidimo, da je prišlo med metasomatskimi procesi do diferenciacije in zbirne kristalizacije posameznih mineralnih komponent. Metasomatske teksture mežiških orudenenj so proučevali razni strokovnjaki, omeniti moramo zlasti dela Drovenika in sodelavcev (1980 a), Duhovnika (1954, 1967), Granigga in Koritschonerja (1914), Grafenauerja (1958 a, 1958 b, 1959, 1962, 1965) ter Zorca (1955). Najbolj nadrobno jih je raziskoval Grafenauer, ki je na osnovi mikroskopskih proučevanj in teoretskih razmišljanj skušal razjasniti nastanek teh struktur in tudi prirodo hidrotermalnih raztopin.

Ker izhaja Grafenauer pri svojih razmišljanjih iz trdne kamenine, se njegova razlaga lahko uporablja le za diskordantne metasomatske rude, ki so nastale po diagenezi kamenin, interstratificirana oruđenenja pa so zelo verjetno nastala sočasno z diagenezo. Če izhajamo iz nekonsolidiranega sedimenta s prek 90 % vode, imamo podana dva zelo pomembna pogoja za metasomatozo: več kot dovolj je vode, ki je tudi zelo gibljiva. Kot recentni primer nam lahko služijo rezultati raziskav v Rdečem morju, kjer so v jarku Atlantis II Deep (Weber-Diefenbach, 1977) ugotovili ekstremno drobnozrnate sedimente, v katerih je do 95 % vode. V 10 do 25 m debelem rudnem blatu so izdvojili 4 sedimentne cone:

1. zgornjo sulfidno z Zn in Cu, pretežno v obliki halkopirita,

2. srednjo oksidno s Fe in Mn (z goethitom in manganitom),

3. spodnjo sulfidno z Zn, Cu in Mn ter

4. detritično, oksidno-piritno cono.

Iz tega vidimo, da pride do jasne diferenciacije mineralnih komponent že v nekonsolidiranem sedimentu. Med diagenezo pa se diferenciacija verjetno še potencira.

Pogoji nastanka rudnega sedimenta so v Rdečem morju seveda povsem drugačni in se ne morejo primerjati s pogoji nastanka karavanških triasnih orudenenj predvsem iz naslednjih razlogov:

1. Rudni sedimenti Rdečega morja so globokomorski (2.100 m), sedimenti wettersteinske skladovnice pa so nastali v zelo plitvih lagunah.

2. Podlaga rudnega sedimenta v Rdečem morju sestoji iz lave in piroklastov bazaltne sestave, v triasnih orudenenjih pa ležijo rudonosni sedimenti sredi več tisoč metrov debele skladovnice karbonatnih kamenin.

3. Bistvena razlika se kaže tudi v mineralni in kemični sestavi rudnih in tudi prikameninskih mineralov. Rudno blato v Rdečem morju vsebuje namreč sorazmerno malo CaO in MgO, v triasnih orudenenjih pa sta to dve glavni komponenti.

Metasomatski procesi rudnih mineralov interstratificiranih rud so z nekaterimi izjemami (Srednja cona, Moring) povečini povezani s procesom poznodiagenetske dolomitizacije. Ta proces se odvija praviloma zelo počasi in zadoščajo zato že majhne koncentracije. Po Usdowskem (1967) zadostuje  $10^{-2}$  mol Mg + Ca na 1.000 mol H₂O, vendar mora znašati molsko razmerje Mg/Ca pri 50 °C 0,37, pri 120 °C pa najmanj 0,16. Porne vode črpajo magnezij običajno iz zgodnjediagenetskega dolomita ali pa tudi iz aragonita in kalcita





16 — Geologija 27

z višjo vsebnostjo magnezija. Tega je bilo nedvomno dovolj. Zgodnjediagenetski dolomit pogosto najdemo v wettersteinskih plasteh, bodisi sredi rudnega telesa ali pa zunaj njega. Prav v njem pa lahko opazujemo tudi tipične primere dedolomitizacijskih struktur oziroma procesov.

# Rudni ritmiti

Če bi bili rudni ritmiti v vsakem rudišču zastopani v takem obsegu in s tako izrazitimi strukturnimi in teksturnimi značilnostmi kakor v anizijskem rudišču v Topli (Štrucl, 1974), bi singenetska teorija prav gotovo že prej našla številne zagovornike. Tako pa je bilo teh samo nekaj in še ti so zdavnaj pozabljeni. Najstarejši podatki segajo celo v leto 1807, ko je Mohs med drugim ugotovil, da je ruda v Beljaških Alpah (Villacher Alpen) nastala sočasno s prikamenino. V Mežici je singenetski teoriji utrl pot A. Zorc (1955). Čeravno so bila »sedimentarno orudenela ležišča« njegov glavni dokaz, kaj več o njih ni pisal. Prvi bolj nadrobni opis rudnega ritmita iz mežiškega rudišča oziroma grabenskega revirja je priobčil Schulz (1964). Označil ga je kot galenitro-dolomitni ritmit z nehomogeno paralelno teksturo (= plastovitost), v katerem se ritmično menjavajo galenit, dolomit in glineno-bituminozni vložki. Iz nadrobne mikroskopske analize sklepa, da je bil del rudnih mineralov odložen z gravitacijskim tonjenjem in so posamezna zrna potem rasla naprej, deloma tudi na morskem dnu, torej singenetsko, v obliki kristalizirane kemične usedline. Schulz ugotavlja, da obstaja predvsem pri galenitu pravokotno na plastovitost določena polarnost, to pomeni, da je talnina lamin bogatejša z galenitom in tudi zrna so v spodnjem delu debelejša. Polarnost razlaga s pojenjajočim dotokom Pb substance. Ne dopušča nobenih dvomov o sedimentacijskem nastanku ritmita, izključuje pa kakršnokoli učinkovanje metasomatskih procesov. Sedimentacija galenita je ustvarila s polarno simetrijo tipično geopetalno strukturo, ki je v raziskanem vzorcu celo tako izrazita, da lahko v njem že makroskopsko določimo, kateri del vzorca predstavlja talnino in kateri krovnino. Podobne ritmite smo kasneje našli tudi v drugih revirjih, največ pa v Navršniku, Srednji coni in Moringu.

O vlogi, pomenu in načinu nastanka rudnih ritmitov je bilo sorazmerno veliko povedano na mežiškem posvetovanju leta 1964 (Fabjanič, 1965). Že v uvodnih referatih so se mnenja močno razlikovala, v razpravi o temi »akumulacijske strukture« pa so bila mnenja še bolj različna.

Na trditve, da je možno sedimentacijske teksture razložiti z odtisno metasomatozo, so zagovorniki singenetske teorije odgovorili z odločnim »ne«.

Glavni razlog razhajanja mnenj o nastanku rudnih ritmitov je bil predvsem v tem, da so zagovorniki singenetske teorije nekatere fenomene, ki so nastali med diagenezo sedimenta, pripisali gravitacijski sedimentaciji. Najbolj sporna je bila razlaga, da bi galenitna zrna v prostorsko ritmičnih drobnih milimetrskih plasteh z značilno vertikalno razvrstitvijo zrn po velikosti (graded bedding) nastala z mehansko akumulacijo. To razlago so utemeljeno zavračali Duhovnik, Grafenauer in Petrascheck (glej Fabjančič, 1965). Rudna substanca je bila odložena sočasno s karbonatno komponento določene plasti sedimenta, toda rudni minerali, zlasti galenit, so rasli oziroma zrasli, ko je bil sediment že odložen, in sicer med diagenezo.

V začetku sedemdesetih let pa se je iz singenetske teorije na osnovi podrobnih sedimentoloških proučevanj rudonosnih kamenin razvila nova teorija, ki pripisuje nastanek Pb-Zn orudenenj paleokraškim procesom. Po tej teoriji naj bi ob emerzijah v karbonatnih kameninah nastajale kraške razpoke in votline, v katerih so bili odloženi erozijski produkti evaporitskih sedimentov (Bernard, 1972, 1973; Lagny, 1974; Bechstädt, 1975, 1979).

Iz kratkega opisa dosedanjih raziskav sledi, da so nastanek rudnih ritmitov razlagali že na zelo različne načine:

1. z difuzno — selektivno metasomatozo,

2. s spreminjajočimi se pogoji sedimentacije v evksinskem okolju s submarinskim dotokom hidrotermalnih raztopin ali brez njega in

3. s sedimentacijo v kraških votlinah.

Rudni ritmiti (sl. 10 in tabla 3, sl. 1-5) se v interstratificiranih orudenenjih pojavljajo zelo pogosto, skoraj redno, včasih sicer v večjih, drugič pa v komaj zaznavnih količinah. Povečini jih najdemo v talninskem delu rudnega telesa, pojavljajo se pa tudi v njegovi sredini (glej sliko 11). Njihova debelina je zelo različna, tudi oblika je dokaj nepravilna in zato se izogibamo uporabiti zanje izraz »plastovne rude«. Rudni ritmiti namreč nikoli ne nastopajo v obliki izrazitih plošč in plasti, vedno gre pri tem za zapolnitve nepravilnih kotanjastih vdolbin ali votlin (sl. 10), katerih presek meri samo nekaj m², včasih pa še toliko ne. Ker so rudni ritmiti tesno povezani z ostalo mineralizacijo interstratificiranih rudnih teles, ki se po strukturnih in teksturnih značilnostih od njih bistveno razlikujejo, se sprašujemo, ali je bilo prvotno več rudnih ritmitov in ali so se nam ohranili v istem obsegu, kot so nastali. S poznodiagenetsko dolomitizacijo se primarne strukture sedimenta povečini popolnoma zabrišejo in zato bi bilo možno, da se je nekaj podobnega zgodilo tudi s prvotnimi rudnimi sedimenti. Toda v wettersteinskih plasteh najdemo kljub močni poznodiagenetski dolomitizaciji na mnogih mestih še vedno, če nič drugega, vsaj obrise nekdanjih plasti in kamenin, iz katerih je možno razpoznati sestavo ter strukturne in teksturne značilnosti prvotnega sedimenta. Ti pa ne kažejo na to, da bi bil kdaj na mestu srednje- ali debelozrnatega dolosparita sediment, ki bi bil podoben ohranjenim rudnim ritmitom. Kljub močni dolomitizaciji lahko v večini primerov še vedno razpoznavamo plastovitost, črno brečo, stromatolitne in onkoidne plasti itd.

Vse kaže, da imamo verjetno od vsega začetka dva povsem različna rudonosna sedimenta z različnim potekom diageneze. Končno nas na to opozarja tudi kemična sestava rudnih ritmitov, ki se od sestave prikamenine in metasomatske rude precej razlikujejo, zlasti po vsebnosti kremena in glinene komponente.

Mineralna sestava rudnih ritmitov se od metasomatske rude praktično ne razlikuje, odstopanja se v glavnem kažejo v strukturnih in teksturnih elementih, tako rudnih kakor tudi nerudnih mineralov. Največkrat sestoje rudni ritmiti samo iz sfalerita, toda tudi ritmiti z galenitom in sfaleritom v mežiškem rudišču niso redkost. Po sestavi nerudnih komponent razlikujemo več vrst rudnih ritmitov: dolomitne, kalcitne in dolomitno-kalcitne. Razen obeh glavnih komponent pa se v njih tudi menjava vsebnost  $SiO_2$ , v obliki avtigenega ali terigenega kremena ali pa v obliki glinene snovi. Sorazmerno pogosto se pojavlja tudi fluorit (tabla 4, sl. 1).

Osnova rudnih ritmitov sestoji iz dolomita ali kalcita različne zrnavosti. Ta se menja po plasteh oziroma laminah milimeterskih debelin. Premer zrn se giblie v mejah od 0,004 mm do 0,2 mm. V posameznih mikroplasteh ali laminah zapažamo postopno spreminjanje zrnavosti (graded-bedding), ki pa je v mnogih primerih zaradi različnih pogojev diagenetske kristalizacije tudi lažna. Lamine (ali del lamin) s čistim dolomitom ali kalcitom, brez glinenih primesi ali z zelo majhno količino le-teh, so praviloma iz srednje- do debelozrnatega dolosparita ali kalcita, lamine z večjo količino glinenih snovi pa so drobnozrnate do zelo drobnozrnate. Drobnozrnate lamine sestoje navadno iz evhedralnih in subhedralnih zrn, v debelozrnatih pa so zrna manj pravilna in med seboj ter s sulfidnimi zrni močno zraščena. Praviloma ugotavljamo dve do tri generacije dolomita ali kalcita: osnovo, cementacijsko fazo in zapolnitve subvertikalnih ali drugih razpok. Tu in tam najdemo v plasteh tudi votlinice, tako imenovane vodne tehtnice (»bird's eyes«), ki so v spodnjem delu zapolnjene z drobnozrnatim karbonatnim materialom, v zgornjem pa z debelozrnatim cementom. V prvem so navadno tudi sulfidi, drugi pa je skoraj vedno iz dokaj čistega dolomita ali kalcita.

Sfalerit je v rudnih ritmitih najbolj pogost mineral. Včasih je v združbi z galenitom, povečini pa je brez njega. Njegova zrnavost je v določeni odvisnosti od zrnavosti dolomita; giblje se med 0,005 in 0,2 mm, največ pa med 0,03 in 0,005 mm. Sfalerit s premerom zrn nad 0,1 mm navadno pripada mlajši fazi — poznodiagenetski ali epigenetski. Zrna so povečini anhedralna, deloma pa tudi sub- in evhedralna. V primerjavi z mlajšim galenitom so sfaleritna zrna precej bolj čista, toda včasih je tudi v njih kar precej vključkov, zlasti karbonatnih. Od sulfidnih vključkov nastopa praviloma le pirit, in to v kristalni ali framboidni obliki (tabla 4, sl. 2). Koncentracije sfalerita se od ene do druge lamine zelo spreminjajo, podobno tudi njegova zrnavost. Nekatere so izredno bogate, tudi z več kot 50 % ZnS, druge pa revne z 0,5 do 2 % ZnS. Bogate lamine so znatno svetlejše barve, ki je lahko svetlo siva, sivo rumena ali sivo rjava. Zrna so povečini razpršena, toda v spodnjem delu lamin so navadno bolj gosta, med seboj zraščena in tudi večja. Sulfidi niso s karbonatnimi zrni v nikakršnem sorazmerju, niti po teži niti po velikosti. O tem pojavu je nadrobno pisal že Duhovnik (1967). Določena odvisnost se kaže samo v tem, da so bili pogoji za kristalizacijo in rast sfaleritnih zrn v plasteh z bolj čistim, srednje in debelozrnatim dolomitom ugodnejši kakor v drobnozrnatem glinenokarbonatnem sedimentu. Z neposredno precipitacijo in sedimentacijo so morda nastala samo najmanjša zrna v velikostnem redu framboidov od 3 do 20 mikrometrov, vendar je tu še vprašanje, v kakšni kemični sestavi. Večkrat najdemo v piritu ali markazitu (tabla 4, sl. 5) zelo drobna, pretežno okrogla sfaleritna zrna, ki kažejo verjetno najstarejšo ali prvotno obliko cinka v sedimentu, vsaj določenega dela. Podobno kot pri piritnih framboidih se tudi pri sfaleritnih kroglicah soočimo s pojavom njihove delne kristalizacije. Precejšen del zrn ima namreč že dokaj pravilno kristalno obliko. Precej bolj pogosto pa najdemo takšne kroglice v piritu in markazitu iz Tople. Drovenik in sodelavci (1980) jih opisujejo tudi iz rudišča Knape in menijo, da so nastale globule v zgodnji diagenezi, ohranile pa so se, ker jih je pirit obvaroval pred poznejšimi poznodiagenetskimi in epigenetskimi mobilizacijskimi procesi. Pretežen del sfalerita je nastajal na prehodu med zgodnjo in pozno diagenezo rudonosnega sedimenta, toda vedno pred galenitom. Že v tej fazi lahko ugotavljamo metasomatske procese, ki pa seveda daleč niso tako izraziti kot med pozno diagenezo.

Galenit se v mnogih rudnih ritmitih pojavlja le sporadično, toda v nekaterih je glavni mineral. Najlepši primeri rudnih ritmitov z galenitom so bili doslej najdeni v Grabnu in Moringu. Grabenski ritmiti sestoje pretežno iz dolomita z malo ali nič kalcita, ritmiti iz Moringa pa so v glavnem iz kalcita. Galenit se pojavlja na več načinov:

1. v obliki razpršenih ali vzporedno s plastovitostjo nanizanih metakristalov (tabla 3, sl. 1),

2. v obliki tankih, nepravilnih in s plastovitostjo vzporednih vložkov (tabla 3, sl. 2) in

3. kot zapolnitev poznodiagenetskih razpok.

Zrna so povečini idiomorfna, toda redkokdaj popolna. Jedro ali posamezni deli znotraj kristala sestoje še vedno iz karbonata, bodisi dolomita ali kalcita. Galenitna zrna so bistveno večja od sfaleritnih (tabla 3, sl. 1), in sicer se giblje njihov premer od 0,15 do 0,2 mm, tu in tam pa tudi do 1 mm. Galenit je nastal in rastel med diagenezo sedimenta. Metasomatski procesi so posebno pri nastanku galenitnih koncentracij, pa naj gre za revne ali bogate, odigrali pomembno vlogo (tabla 3, sl. 2 in tabla 4, sl. 1).

Pirit se kaže v dveh oblikah, v kristalni in framboidni. Pretežen del je zelo drobnozrnat s premerom zrn od 0,003 do 0,03 mm, torej v dimenzijah, ki so značilne za zgodnjo diagenetsko fazo. Framboidni pirit je ohranjen predvsem v medgranularnih porah, ki so zapolnjene z organsko ali glineno substanco. Večkrat ga najdemo tudi sredi sfaleritnih zrn, v galenitu pa ga doslej nismo našli. Piritni framboidi sestoje iz nekaj sto enako velikih kubičnih mikrokristalčkov. Oblika framboidov je povečini okrogla, toda pogosto kažejo ti tudi obrise piritoedra. Zanimiva je razporeditev kristalnih zrn v framboidu. Lahko je urejena, pa tudi neurejena. Po teh kriterijih sta jih Amstutz in Blohm, ki sta raziskovala piritne framboide iz rudnega ritmita z 10. obzorja, razdelila v tri osnovne oblike:

1. framboide z neurejeno razporeditvijo kristalov ali homogeno zapolnitev,

 framboide z urejeno razporeditvijo kristalov s kvadratastim presekom,
framboide z urejeno razporeditvijo kristalov s trikotnim ali šesterokotnim presekom.

Za pismeno sporočilo o teh raziskavah se jima lepo zahvaljujem.

Framboidna oblika je zelo labilna in se po raziskavah Lamberta in Bubela (1970) ohranja samo pod določenimi pogoji. Zato jih tudi nikoli ne najdemo v sedimentih z intenzivnimi poznodiagenetskimi spremembami, najsi bo to v dolomitiziranih ali rekristaliziranih kameninah. Prav tako jih ne najdemo v orudenenjih unionskega sistema. Čeravno nekateri ugotavljajo, da lahko piritni framboidi nastajajo tudi pod hidrotermalnimi pogoji, lahko na osnovi mikroskopskih raziskav več sto vzorcev iz mežiškega rudišča in okolice skorajda trdimo, da je to tipična oblika zgodnjediagenetske mineralizacije.

Ostali piriti so pretežno evhedralni. Ker so ti večinoma enako veliki kakor piritni framboidi, nastaja vtis, da je bila tudi njihova oblika prvotno framboidna. K takemu sklepu nas navajajo tudi razne prehodne oblike.

Drobnozrnati pirit je v paragenetskem zaporedju sulfidnih mineralov (sl. 12) praviloma najstarejši, zato ga velikokrat najdemo kot vključek v vseh drugih sulfidnih mineralih. Najpogosteje pa se pojavlja posamično ali v skupkih v intragranularnem prostoru sedimenta, tako dolomitnega kakor apnenčevega.

Poznodiagenetski pirit je praviloma bolj debelozrnat in navadno v združbi z markazitom. Slednji za rudne ritmite ni najbolj tipičen, vendar ga tu in tam le najdemo. Mnogo več ga je v metasomatski rudi. Nekaj zanimivih primerov obeh mineralov vidimo na tabli 5.

Zanimivi so predvsem piriti z drobnimi sfaleritnimi globulami in iglicami. Globule so najbolj zgodnjediagenetska oblika sfalerita, iglice pa so nastale z nadomeščanjem markazita s sfaleritom. Večje iglice, verjetno tudi markazitne, so bile nadomeščene s karbonatom in sfaleritom. Da predstavljajo iglice prvotni markazit, lahko sklepamo po preostalih oziroma nespremenjenih markazitnih igličastih kristalih. Vzorec z navedenimi značilnostmi je primer rudnega ritmita z zelo intenzivno poznodiagenetsko mineralizacijo.

	Sedimen- tacija	Diage Diage	Epigeneza	
	Sedimen- tation	Zgodnja Early	Pozna Late	Epigenesis
Dolomitizacija Dolomitisation			⊂	
Piritni framboidi Pyrite framboids		$\square$		
Sfaleritne globule Sphalerite globules	⊂			
Sfalerit Sphalerite		-	<u> </u>	
Pirit Pyrite			$ \longrightarrow$	
Galenit Galena		<		
Markazit Marcasite			>	
Fluorit Fluorite				

Sl. 12. Parageneza rudnih mineralov v rudnih ritmitih Fig. 12. Paragenesis of ore minerals in ore rhythmites Tipičen mineral rudnih ritmitov je tudi fluorit, čeprav ga ni v vsakem ritmitu. Pojavlja pa se sorazmerno pogosto, zlasti v poznodiagenetskih strukturah, in sicer v medplastovnih vložkih in razpokah. Sorazmerno pogosto ga najdemo tudi v metasomatski rudi interstratificiranega rudnega telesa. Kot kaže, ga je več v manj dolomitizirani kamenini.

### Rudne breče

Rudne breče interstratificiranih oruđenenj se med seboj razlikujejo po petroloških in mineraloških značilnostih kakor tudi po nastanku. Koncentracije sulfidnih mineralov se v breči zelo spreminjajo. Vsebnosti svinca in cinka se gibljejo v zelo širokih mejah, od nekaj deset  $\mu g/g$  do 20 % in več. Povečini so sulfidni minerali koncentrirani v vezivu, tu in tam pa tudi v odlomkih.

Največ pozornosti zaslužijo rudonosne breče grabenskega rudišča in spodnjega dela Uniona, kjer se pojavlja osamljeno interstratificirano oruđenje 650 m pod 1. skrilavcem.



Sl. 13. Geološka skica grabenskega rudišča na 12. obzorju (+ 417 m) Fig. 13. Geological sketch of the Graben ore deposit at  $\pm$  417 m (12th mine level)

1 wettersteinski apnenec, 2 karnijski skrilavec, 3 grebenski apnenec, 4 dolomitizirani grebenski apnenec, 5 bituminozni dolomit, 6 glineni skrilavec, glineno dolomitne breče s sadro in anhidritom, lagunski dolomit, 7 rudna breča, 8 Pb-Zn mineralizacije v dolomitiziranem grebenskem apnencu

1 Wetterstein limestone, 2 Carnian shale, 3 reef limestone, 4 dolomitized reef limestone, 5 bituminous dolomite, 6 claystone, clayey-dolomitic breccias with gypsum and anhydrite, lagoonal dolomite, 7 ore breccia, 8 Pb-Zn mineralization in the dolomitized reef limestone

V grabenskem rudišču se srečujemo z različnimi brečami — monomikritnimi in polimikritnimi. Njihova petrološka sestava je v večini primerov izraz neposredne okolice. Najbolj zanimive in tudi gospodarsko najbolj pomembne so breče med grebenskim apnencem in bituminoznim dolomitom (sl. 13). Čeravno se pojavljajo v istem paleogeografskem nivoju, se njihova petrološka in mineralna sestava spreminja že na kratkih razdaljah, enako velja to tudi za strukturne in teksturne značilnosti posameznih breč. Zelo različna je tudi velikost odlomkov in blokov, katerih premer se spreminja od milimetrskih do metrskih dimenzij. Povečini so odlomki ostrorobi. Ker niso sortirani, je struktura breče navadno zelo kaotična. Mestoma kažejo odlomki sestavo in strukturo prvotne kamenine, največkrat pa sestavo in strukturo že spremenjenega oziroma dolomitiziranega grebenskega apnenca. Glavnina odlomkov sestoji iz srednjezrnatega grebenskega dolosparita s premerom od 0,06 do 0,25 mm. Razen svetlih odlomkov grebenskega apnenca najdemo v breči tudi temne odlomke iz rumeno rjavega, sivega in rjavo sivega bituminoznega dolomikrita, ki so praviloma precej manjši od odlomkov grebenskega dolosparita. Temni odlomki so skoraj vedno oruđeni, in sicer vsebujejo razpršena zrna pirita (zelo pogosto v obliki framboidov) in sfalerita. Vezivo breče sestoji iz zelo drobnozrnatega do srednjezrnatega dolosparita z različno količino glinenih primesi (illit in kaolinit), ki mestoma tudi prevladujejo. Velikost dolomitnih zrn v vezivu variira od 0.004 do 0.2 mm. V njem so zelo različne koncentracije sulfidnih mineralov; največ je galenita, po količini pa sledijo še sfalerit, pirit in markazit.

Galenit tvori v vezivu različno velike, toda zelo nepravilno razporejene impregnacije, močno razvejane žilice in zapolnitve, ki so globoko vraščene med dolomitna zrna. Mestoma se galenit zajeda tudi v karbonatno osnovo odlomkov. Pretežen del galenitnih zrn je anhedralen, toda pogosto so v vezivu breče tudi evhedralna zrna s kvadratastimi in pravokotnimi preseki, ki pripadajo ploskvam razkolnosti (tabla 6, sl. 5). Tako nastane vtis, da gre vsaj v večini primerov za drobce galenita in ne za produkte neposredne kristalizacije. Ker je galenit najmlajši mineral, vsebuje mnogo tujih zrn, predvsem ostanke dolosparita, sfalerita in pirita. Sfalerit je v glavnem anhedralen. V revni rudi se pojavlja v obliki impregnacij, v bogati pa je zraščen v večje ali manjše kristalne agregate. Tu in tam nastopa tudi v obliki skorjaste svetlice (tabla 4, sl. 4 in tabla 6, sl. 5). Pirit je v splošnem zelo drobnozrnat. Pretežno je evhedralen in subhedralen, toda pogosto ga najdemo tudi v obliki framboidov. Največ ga je v temnih odlomkih, precej pa tudi v vezivu. Mestoma tvori v združbi z markazitom, ki je povečini evhedralen, tudi bolj debelozrnate koncentracije. Rudonosne breče med bituminoznim dolomitom in grebenskim apnencem (sl. 13) lahko pripisujemo postsedimentnim deformacijskim procesom. Po Sanderju (1950) nastane deformacijska breča z raztrganjem ali lomljenjem določenega območja v sedimentni skladovnici. V angleški literaturi imajo za to izraz »collaps breccia«. Takšna breča lahko nastane med diagenetskimi ali epigenetskimi procesi. Vzroki za porušitev dela sedimentne skladovnice pa so lahko posledica heterogene sestave sedimentov z različnim potekom in trajanjem konsolidacijskih procesov, večkrat pa tudi zaradi disolucijskih procesov v sedimentu ali kamenini. V grabenskem rudišču

najdemo primere za prvi in drugi način njihovega nastanka. K prvim lahko štejemo predvsem apnenčeve ali dolomitne breče z glinenim vezivom. Najpomembnejše so seveda deformacijske breče z rudonosnim dolomitnim vezivom. Zelo verjetno lahko ravno rudonosnim raztopinam pripisujemo velik delež pri nastanku teh breč. Do takšnega sklepa nas navajajo predvsem naslednja dejstva:

— Vezivo breče sestoji razen iz dolomita praviloma tudi iz sulfidnih mineralov, mestoma sicer v majhnih količinah, pogosto pa v bogatih koncentracijah.

— Sredi breče naletimo pogosto na večje grude — bloke, ki jih ne moremo drugače razlagati, kakor da gre za ostanke grebena, ki ga disolucijski procesi niso zajeli.

— Nemalokrat lahko zapažamo postopen prehod iz breče v čist, kompakten grebenski dolomit z vsemi vmesnimi stopnjami, ki se kažejo v obliki nepravilnega spleta razpok, zapolnjenih s podobnim vezivom, kot je v breči.

 — Neopazen ali postopen je včasih tudi prehod iz grebenskega dolomita v monomiktno disolucijsko brečo in naprej v deformacijsko brečo.

Litološke značilnosti rudne breče, predvsem odlomkov, nam kažejo, da je breča mlajša od grebenskega in tudi mlajša od bituminoznega dolomita. Precej zanesljivo lahko po značilnih diagenetskih kazalcih (stilolitnih šivih, cementacijski por in razpok, dolomitizaciji itd.) ugotavljamo, da so bile kamenine, ki so udeležene v sestavi breče, podvržene vsem fazam diageneze, preden je le-ta nastala. Odlomki, ki izhajajo iz grebena, so povečini sestavljeni iz poznodiagenetskega dolosparita. Iz tega sledi, da je breča produkt epigenetskih procesov. To pa si je najlaže predstavljati z disolucijskimi procesi. Na to kažejo tudi disolucijske monomiktne breče sredi grebena, ki pa nastopajo včasih tudi v neposredni bližini rudonosnih deformacijskih breč.

Monomiktne dolosparitne breče sestoje iz treh do štirih generacij dolosparita. Prva in zadnja sta praviloma sterilni, vmesne pa rudonosne. Ker so svetli dolosparitni odlomki deformacijske breče zvečine sterilni, pripadajo bržkone prvi fazi poznodiagenetske dolomitizacije grebenskega apnenca. Medtem ko je dolosparitno vezivo monomiktnih grebenskih disolucijskih breć produkt kristalizacije, tega o vezivu rudonosnih deformacijskih breč ne moremo vedno trditi. Pretežen del veziva sestoji namreč iz zdrobljenega bituminoznega in grebenskega dolomita, ostanek pa iz sulfidnih mineralov, ki so deloma tudi zdrobljeni (sl. 11, tabla 6, sl. 2). Manjši del veziva pa je tudi iz mlajšega cementacijskega dolosparita. V interstratificiranih, pretežno brečastih orudenenjih v krovnini grebenskega apnenca grabenskega rudišča ločimo torej dve fazi mineralizacije, singenetsko-diagenetsko in epigenetsko. Med obema fazama pa je nastala breča. Poglejmo si značilnosti posameznih faz.

#### Singenetsko-diagenetska faza

Ob koncu grebenskega razvoja so se morali pogoji sedimentacije bistveno spremeniti v prid evksinskemu okolju, v katerem so bili odloženi rudni sedimenti in bituminozni dolomiti. Danes dobimo te sedimente v obliki rudnih ritmitov (tabla 6, sl. 2 in 10) in drobnozrnatega dolomikrita ali dolosparita s fino dispergiranim piritom, tu in tam pa tudi s sfaleritom. Del rudnih sedimentov se je odlično ohranil, precejšen del pa se je porazgubil, ko so nastajale breče, v katerih pa tu in tam le najdemo njihove fragmente. Ker v tej fazi še ne zapažamo večjih metasomatskih sprememb ali procesov raztapljanja, lahko sklepamo, da je mineralizacija nastala v pretežno alkalnem okolju. S to fazo lahko povežemo tudi začetek dolomitizacije grebenskega apnenca. Na to nas navajajo dolomitni rudni ritmiti z galenitom in sfaleritom, ki zapolnjujejo votline v grebenskem apnencu.

### Nastanek breče

Ker je razlika med prvo in drugo fazo mineralizacije zaradi prisotnosti galenita in markazita v 2. fazi zelo očitna, je možno, da je tudi nastanek breče povezan s tem pojavom. Znano je, da precipitirata markazit in galenit iz bolj kislih raztopin, zato lahko tudi sklepamo, da so raztopine, preden so iz njih precipitirali sfalerit, pirit, markazit in galenit v 2. fazi mineralizacije, intenzivno razkrojile prehodno cono med grebenskim in bituminoznim dolomitom ter sprožile vrsto deformacijskih procesov. Dokaze, da so bile raztopine, ki so pronicale v grebenski apnenec, občasno bolj kisle, vidimo tudi v močno povišani vsebnosti SiO₂ v metasomatskih ZnS oruđenenjih sredi grebenskega apnenca. Čisti grebenski apnenec vsebuje namreč poprečno le 0,12 do 0,16  $^{0}_{0}$  SiO₂, oruđen dolomitiziran grebenski apnenec pa ponekod tudi od 2 do 4  $^{0}_{0}$ .

Epigenetska faza mineralizacije sestoji iz galenita, sfalerita, pirita in markazita. Vsi minerali nastopajo v vezivu breče, le izjemoma tudi v odlomkih. Toda v slednjem primeru, razen če ne gre za odlomke, ki smo jih opisali v singenetsko-diagenetski fazi, skoraj vedno lahko ugotavljamo, da gre za metasomatozo dolomita v obrobnih delih odlomkov ali vzdolž razpok. Po vrstnem redu kristalizacije si sledijo pirit, sfalerit, markazit in galenit. Pogosto najdemo tudi po dve generaciji pirita, sfalerita in galenita. Zanimivo je, da se v vezivu breče pojavljajo tudi piritni framboidi, ki praviloma nastopajo le v zgodnjediagenetskih mineralizacijah. Možno je tudi, da so framboidi prispeli v vezivo skupno z zdrobljenim materialom bituminoznega dolomita. Vprašljiva je tudi prisotnost zdrobljenih galenitnih zrn. Ne moremo namreč zanesljivo ugotoviti ali je galenit prispel v vezivo breče v tej obliki ali pa je bil zdrobljen pozneje.

Razen rudonosnih intrastratificiranih deformacijskih breč ter monomiktnih dolomitnih breč sredi grebenskega apnenca je v grabenskem rudišču še vrsta drugih. Zlasti pogostne so breče, pri katerih sestoji vezivo iz glinovca (sl. 14), odlomki pa so iz dolomita ali apnenca. To pomeni, da so se v sedimentacijskem bazenu, kjer se je odlagal bituminozni dolomit, občasno ali lokalno odlagale tudi gline. Te pa so lahko na morskem dnu sprožile drsine, katerih produkt so lahko bile kaotične drsne breče (slumping breccia). Če ni bilo tako, so bile lahko gline zaradi počasnejše konsolidacije, večje stisljivosti in drugih činiteljev, po katerih se razlikujejo od karbonatnih kamenin, vsaj delni, če že ne glavni povzročitelj rušenja posameznih delov zgradbe sedimentne skladovnice. Cone, bogate z glinovci, so bile tudi pozneje, med orogenezo, bolj kot karbonatne kamenine izpostavljene tektonskim deformacijam.


Sl. 14. Geološka skica 9. obzorja vzhodnega dela grabenskega rudišča (+ 489 m)
Fig. 14. Geological sketch of the East part of the Graben ore deposit at + 489 m (9th mine level)
1 bituminozni dolomit, 2 lagunski rudonosni dolomit, 3 glineni skrilavec, 4 glineno dolomitna breča,
5 dolomitizirani grebenski apnenec, 6 sadra in anhidrit, 7 Pb-Zn mineralizacije
1 bituminous dolomite, 2 lagoonal ore-bearing dolomite, 3 claystone, 4 clayey-dolomitic breccia,
5 dolomitized reef limestone, 6 gypsum and anhydrite, 7 Pb-Zn mineralization

Geološke, geokemične in mineraloške značilnosti mežiškega rudišča

251

Nastanka breč torej ne moremo posplošiti niti jih ne moremo pripisati enemu samemu procesu, temveč celi vrsti procesov, ki se včasih med seboj tudi dopolnjujejo. Najboljši dokaz za to so primeri z 12. obzorja, ko najdemo starejše breče kot komponente v mlajši breči. Seveda pa so lahko posamezne breče produkt tudi enega samega procesa.

Rudne breče se pojavljajo tudi v interstratificiranih oruđenenjih centralnega rudišča, vendar so bolj redke in niso tako izrazite kakor grebenske. Izjema je rudno telo v revirju Union, med 13. obzorjem (410 m) in koto + 320 m. Rudo so odkopavali tu ravno v času, ko se je v Mežici zbrala mednarodna skupina strokovnjakov, ki je obravnavala problematiko nastanka svinčevo-cinkovih rudišč v karbonatnih kameninah. Uvodni referati in razprava tega posvetovanja so bili objavljeni v Rudarsko-metalurškem zborniku (1965). Precej smo razpravljali prav o nastanku te breče. Ker se breča pojavlja v podaljšku oziroma v bližini unionskega sistema, smo jo tudi sem uvrščali, toda pozneje se je pokazalo, da gre v resnici za poseben tip interstratificiranega orudenenja, ki se razteza od 11. obzorja (+ 447 m) do kote + 320 m. Ruda se sicer pojavlja tudi na koti + 300 m, vendar v nepomembnih koncentracijah in tudi v povsem drugačni obliki.

Kostelka (1965) je videl v breči znamenja dovodnega kanala, v rudnih ritmitih pa znamenja, ki nakazujejo eksterno ali interno ritmično sedimentacijo.

Nadaljnje raziskave so pokazale, da se unionski sistem končuje s stratigrafsko-litološkim nivojem tega orudenenja. S tem pa se poraja vprašanje, ali obstajajo lateralno v istem nivoju morda še kje drugje podobna interstratificirana orudenenja? Za zdaj lahko govorimo le o enem, sicer velikem in bogatem rudnem telesu, z vsemi značilnostmi singenetskega interstratificiranega orudenenja, ki je od 1. skrilavca oddaljen okoli 650 m. Od drugih interstratificiranih orudenenj pa se precej razlikuje, tako po obliki in debelini rudnega telesa kakor po strukturnih in teksturnih značilnostih rude. V talninskem delu rudnega telesa so bili zelo lepi primeri rudnih ritmitov (tabla 6, sl. 1) z vsemi značilnostmi pravega sedimenta, in to v precej večjih količinah kakor v drugih ladinijskih orudenenjih. Lamine rudnih ritmitov ležijo vzporedno s plastovitostio wettersteinskega apnenca in so prav gotovo nastale, ko so plasti še ležale horizontalno, torej pred nastankom rude unionskega sistema. V istem rudnem telesu smo se srečevali z dvema vrstama breče, s tipično disolucijsko s cementom iz debelozrnatega kalcita, galenita in sfalerita s kokardnimi strukturami (tabla 6, sl. 3) ter z brečo s cementom iz tankoplastovitega drobnozrnatega rudnega sedimenta (tabla 6, sl. 1). Iz sestave odlomkov, prikamenine in kaotične strukture v rudnem sedimentu sledi, da ımamo v drugem primeru opravka s tako imenovano »collaps« brečo. Ker pa v rudnem telesu prevladujejo disolucijske breče, lahko verjetno tudi nastanek »collaps« breče pripišemo disolucijskim procesom v krovnini.

Ob tem se seveda sprašujemo, kdaj in kje je nastal rudni sediment, pred odložitvijo krovninskih sedimentov ali po njej, na dnu sedimentacijskega bazena ali v kraški votlini, torej eksterno ali interno. Ker imamo za zdaj opravka le z enim takšnim telesom v tem nivoju wettersteinske skladovnice, je razlaga o sedimentaciji v kraški votlini morda bolj sprejemljiva.

## Geološke, geokemične in mineraloške značilnosti mežiškega rudišča

Strukturne in teksturne značilnosti so bile zelo različne in so se že na kratkih razdaljah spreminjale v odvisnosti od količine rudnih komponent (tabla 6, sl. 1, 3). V bogatih delih je bilo vezivo pretežno sestavljeno iz galenita in sfalerita, v manj bogatih pa iz kalcita, sfalerita in malo galenita.

Iz bogatejših delov so pridobivali rudo s 15 do 20 % svinca in 10 do 15 % cinka. Ruda je bila v primerjavi z drugimi zelo malo oksidirana. Razen tega je bilo v njej najmanj dvakrat več kadmija. V enem vzorcu sfalerita smo ugotovili celo 1,2 % Cd.

Če upoštevamo, da se interstratificirane rude pojavljajo praviloma na večji površini nekdanjega paleoreliefa, potem opisano orudenenje ne bi smelo biti edino v tem nivoju wettersteinske skladovnice.

### Diskordantna orudenenja

V uvodu je bilo že rečeno, da ločimo v mežiškem rudišču tri vrste diskordantnih Pb-Zn orudenenj. Prav gotovo obstajajo še druge možnosti za klasifikacijo le teh, vendar menim, da je najbolje uporabiti tisto razdelitev in poimenovanje, ki sta se med dolgoletnim raziskovanjem in eksploatacijo že nekako udomačila, tako med strokovnim in nadzornim kadrom kakor tudi med rudarji. Poudariti moramo, da spadajo tudi diskordantna orudenenja v skupino »strata bound deposits«, za katero v slovenski strokovni terminologiji še nimamo ustreznega imena. Na prvi pogled je ta uvrstitev diskordantnih orudenenj morda malo čudna, predvsem če pomislimo na unionski sistem z globinskim raztezanjem do 650 m, toda dejansko tudi ta ne zapušča skladovnice wettersteinskih apnencev niti ne zavzema celotne njihove debeline, temveč le polovico. Precej bolj pa ustreza takšno uvrščanje za osemurna orudenenja, ker so ta dejansko vezana na določene nivoje wettersteinske skladovnice.

Ker so osemurna orudenenja najbolj tesno povezana z interstratificiranimi in so tudi približno enako stara, poglejmo najprej njihove značilnosti.

## Osemurna ali 120º orudenenja

Problematika osemurnih oruđenenj je precej zamotana in še ni najbolj zanesljivo rešena, saj še vedno obstajajo močno si nasprotujoča mnenja. Osebno menim, da so nastala približno sočasno z interstratificiranimi rudami in da so povezana s triasnimi paleokraškimi procesi. Osemurna oruđenenja se pojavljajo samo v zgornjem delu skladovnice wettersteinskih plasti, in to praktično v istih nivojih kakor interstratificirane ruđe. Praviloma so povezana z nivojem črne breče, ki že dolgo služi za vodilo pri iskanju tako interstratificiranih kakor tudi osemurnih oruđenenj. Međtem, ko se interstratificirane ruđe pojavljajo na sorazmerno velikem prostranstvu, so osemurne ruđe samo v Navršniku, to je v jugozahodnem delu rudišča. Tudi na Mali Peci se pojavljajo tu in tam, le da je smer drugačna, in sicer vzhod-zahod.

Ruda osemurnih orudenenj sestoji pretežno iz galenita, limonita in cerusita. Sfalerita je zelo malo, le tu in tam ga najdemo razpršenega v apnencu, redkokdaj pa v razpoki ob galenitu. Markazit je praviloma v celoti spremenjen v limonit. Vsebnost Pb v izkopanini je v glavnem odvisna od širine galenitne žile, ki pa je zelo različna, od 1 cm do 3 m, največkrat pa je njena širina od 10 do 50 cm. Žile niso vedno kontinuirane, pogosto se javlja ruda tudi v obliki nepravilnih gnezd. Velikokrat so razpoke zapolnjene z glino, v kateri najdemo ostanke rudnih gomoljev. Ker je galenit povečini zelo močno oksidiran, je pogosto grudast in luknjičav. Njegova hrapava oziroma močno korodirana površja so pogosto posejana z drobnimi, 1 do 3 mm velikimi idiomorfnimi cerusitnimi kristali (tabla 7, sl. 5; tabla 8, sl. 3). Ti zapolnjujejo tudi razpoke in votlinice v galenitu. Najpomembnejša značilnost rude je visoka stopnja oksidacije, ki se kaže v različnih oblikah.

Galenit nastopa povečini v bogatih, skorajda monomineralnih koncentracijah ali pa v združbi z limonitom. Prav zaradi tega so v preteklosti rudo tudi ročno prebirali in odvažali naravnost v topilnico. Ker so taki koncentrati vsebovali do 50 % ali še več oksidnih mineralov svinca in železa, so zelo ugodno vplivali na metalurški proces, medtem ko bi v flotaciji povzročili precejšnje težave. Limonita je ponekod zelo veliko. Tudi tega so včasih odkopavali za topilnico, kjer so ga rabili kot talilo za tvorbo žlindre. V limonitu pa je skoraj vedno tudi nekaj svinca, bodisi v sulfidni ali karbonatni obliki.

Prikamenina sestoji v glavnem iz apnenca, dolomita je zelo malo. Značilno zanjo je, da skorajda ne kaže nikakršnih sprememb, kot je to pri večini interstratificiranih oruđenenj, pri katerih je prikamenina večidel močno dolomitizirana. Razumljivo je, da se prikamenina od primera do primera tudi pri osemurnih oruđenenjih spreminja, toda spremembe praviloma niso posledica Pb-Zn mineralizacije, temveč so nastale med sedimentacijo ali diagenezo. Ta ugotovitev velja tako za dolomitizacijo kakor za rekristalizacijo. Do metasomatskih procesov je tu in tam sicer prišlo, toda v primerjavi z obsegom teh procesov ob prelomnicah unionskega sistema lahko rečemo, da so imeli zelo podrejeno vlogo.

O nastanku osemurnih razpok obstajajo različna mnenja, in sicer menijo nekateri, da gre za tektonske razpoke, drugi pa, da gre za netektonske. Ker govori precej več dejstev za drugo razlago, se v prvo razlago ne bi spuščali.

Razpoke z značilnostmi osemurnih lahko nastanejo na morskem dnu, pri dehidraciji ali diagenezi sedimentov. Takšne razpoke so povečini nepravilnih oblik, ležijo pravokotno na plastovitost in so lahko globoke tudi do 150 m in več. Osemurne razpoke niso tako globoke, največkrat segajo le 30 do 50 m globoko od določenega nivoja skladovnice wettersteinskih plasti. Nepravilne razširitve, oblika in raznovrstni korozijski pojavi kažejo, da so bile razpoke podvržene kraškim procesom. Del kraških elementov je prav gotovo nastal v bližnji preteklosti, toda vse kaže, da jih je nekaj tudi triasne starosti. Mehke nekonsolidirane gline v osemurnih in drugih razpokah so verjetno povezane z recentnimi procesi, drugače pa je s konsolidiranimi glinovci, ki sestoje iz kaolinita, muskovita, kalcita, dolomita, kremena in pirita. Ti so skoraj gotovo nastali med paleokraškimi procesi. Ne smemo jih pa zamenjati s tektonsko vrinjenimi skrilavci karnijske stopnje. Osemurne razpoke so bile z rudo zapolnjene v triasu, ali bolj natančno rečeno, pred odložitvijo sedimentov 1. skrilavca. To pomeni, da je ruda približno enako stara kakor interstratificirana orudenenja v istem nivoju. Razlike pa se kažejo v pogojih nastanka, ki odsevajo predvsem v mineralni ter kemični sestavi rude in prikamenine. V interstratificiranih rudah je razmerje med svincem in cinkom 1:1 do 3:1 v korist svincu, v osemurnih pa 6:1 do 40:1. Interstratificirane rude so nastale sočasno z dolomitom oziroma z diagenetskimi procesi sedimenta, osemurne razpoke pa so bile zapolnjene po diagenezi neposredne prikamenine, tako da jih lahko smatramo za epigenetske tvorbe.

Čeravno je kombinacija orudenelih razpok in interstratificiranih rud mikavna za hidrotermalno razlago, je zelo malo verjetno, da bi z njo lahko razložili nastanek rude v wettersteinskem apnencu. Prav tako ni znamenj o submarinskem dovajanju ascendentnih raztopin skozi skladovnico wettersteinskih plasti. Tudi osemurne razpoke niso imele te vloge, čeravno bi od vseh prišle še najprej v poštev. Toda proti temu govorijo naslednji razlogi:

— Popolna odsotnost hidrotermalno-metasomatskih sprememb prikamenine. Med apnencem in rudo je sicer ponavadi nekaj milimetrov tanka milonitna plast, vendar je ta skoraj zagotovo nastala med oksidacijo. Rentgenska analiza namreč kaže, da sestoji beli prašnati material iz dolomita, kalcita in sadre.

— Ruda v osemurnih razpokah ima od vseh še najbolj enostavno mineralno paragenezo in tudi slednih prvin je tu manj kakor v drugih rudah.

— Orudenele osemurne razpoke ne kažejo nikakršnih sprememb po globini in tudi nimajo za hidrotermalne žile značilne korenine iz jalovinskih mineralov.

— Orudenele osemurne razpoke imajo vse značilnosti kraških razpok, razen tega je tudi njihov položaj vezan na določene paleogeografske nivoje, v katerih je prišlo po vseh znakih sodeč tudi do paleokraških procesov. Prav iz slednjega pa izhaja, da je verjetno tudi nastanek rude povezan s temi procesi.

# Sistem unionskih orudenenj

Sistem orudenelih unionskih prelomnic zavzema površino približno 2 km². Doslej raziskana oziroma odprta višinska razlika znaša 685 m, in sicer od 985 m do 300 m. Obsega pa naslednje revirje: Barbara-vzhod (od 985 do 758 m), Igrče (od 758 do 604 m), Staro Igrče (od 900 do 664 m), Union (od 604 do 300 m) in Moring (od 604 do 300 m).

Splošna smer slemenitve unionskih prelomnic je sever-jug, vendar z različnimi odstopanji proti severovzhodu ali severozahodu. V centralnem rudišču vpada večina teh prelomnic proti zahodu, izjema je stropni prelom, ki vpada proti vzhodu oziroma severovzhodu. Zunaj rudišča pa je teh prelomov precej več, dva najbolj markantna pa sta Pecin in Ladinkov prelom.

Naklonski kot prelomov in razpok se spreminja od  $25^{\circ}$  do  $80^{\circ}$ . V zgornjih delih so prelomnice navadno bolj strme (50° do 80°), v spodnjih pa bolj položne,  $25^{\circ}$  do 50°.

Ruda nastopa neposredno ob prelomu oziroma v razpoki, pogosto pa sega tudi malo dlje vstran. Horizontalna dolžina rudnih teles se giblje med 5 in 100 m, včasih tudi več, njihova debelina se spreminja od 0,5 do 10 m, poprečna pa znaša 1 do 2 m. Rudna telesa so zelo nepravilne oblike in se položno (15[°] do 25[°]) dvigajo vzdolž prelomnic proti severovzhodu.

Zelo različna je tudi vsebnost rude, in sicer se ta spreminja že na zelo kratkih razdaljah. Spreminja se tudi razmerje med svincem in cinkom, toda po grobi oceni je to razmerje za celotni sistem okoli 2:1 v korist svincu. Globinske razdelitve med obema kovinama ni opaziti. Znotraj posameznega rudnega telesa je bila določena razdelitev tu in tam sicer opazna, ne moremo pa je posplošiti za ves sistem.

Prelomov in razpok, ki pripadajo unionskemu sistemu, je mnogo, toda oruđenih je sorazmerno malo. Zakaj je prišlo ravno na območju revirjev Barbara-vzhod, Igrče, Union in Moring do tako velikih koncentracij svinčevocinkove rude, ostaja še vedno uganka. Najbolj orudene unionske prelomnice v tektonskem pogledu komajda kaj pomenijo, ker so bili premiki vzdolž njih, če jih primerjamo z drugimi prelomnicami, minimalnimi. Orudene prelomnice so bile morda bolj odprte kot druge, toda to ne more biti edini razlog, da so tu nastala tako bogata in velika Pb-Zn orudenenja. Najbolj verjetna se mi zdi razlaga, da je bila na tem območju od pliocena sem neka geokemična bariera, ob kateri je prišlo do izločanja rudnih komponent iz talne vode. S tem bi lahko razložili tudi posamezne razlike v mineralni, geokemični, pa tudi izotopni sestavi žvepla sulfidnih mineralov. Več o tem bo govora, ko bomo obravnavali oksidacijo rude. Tu in tam najdemo sicer tudi ob večjih prelomih svinčevo-cinkovo rudo, vendar se ta navadno razlikuje od tipične unionske rude, najsi bo to po strukturi in teksturi, načinu pojavljanja, po prikamenini in ne nazadnje tudi po količini in njeni pomembnosti. Povečini gre bolj za posamična, različno velika in nepravilna rudna telesa, ki ne nastopajo vedno ob prelomu, temveč v različnih razdaljah od njih. Tovrstna rudna telesa srečujemo ob Pecinem, helenskem, stropnem, Pikovem in Ladinkovem prelomu. Rude se pojavljajo tudi ob tektonskih strukturah, ki so mlajše od unionskega sistema, kot na primer ob severnem karavanškem narivu (Kotlje, Ocvirk) ter ob plešivskem (Vernica) in mučevskem prelomu.

Čeravno uvrščamo rudna telesa unionskega sistema v glavnem med posttektonska, je že zdavnaj znano, da so se tektonski procesi nadaljevali tudi še potem, ko je bila ruda večidel že odložena. Dokazov za to je precej, najsi bo v makroskopskih ali mikroskopskih dimenzijah. Med najbolj vidnimi dokazi je treba omeniti tako imenovana svinčeva tektonska ogledala in galenit s strukturo svinčevega repa (tabla 7, sl. 6). Za nastanek teh struktur sicer niso potrebni veliki premiki, in kot kaže, zadoščajo že tudi najmanjši premiki za nekaj milimetrov ali centimetrov. Največ dokaznega gradiva pa nam nudijo mikroskopske raziskave, s katerimi lahko predvsem v rudnih brečah ugotavljamo tudi po več faz drobljenja.

Glede starosti in pogojev nastanka rude je bilo v preteklosti precej dilem, ki pa tudi še danes niso povsem odpravljene. Nekateri dobri poznavalci vzhodnoalpskih rudišč, med njimi zlasti K ostelka in Friedrich (glej Fabjančič, 1965) so videli v sistemu unionskih prelomnic stare triasne labilne cone in razpoke, ki naj bi pozneje spet oživele. K ostelka (1965) je menil, da so bile unionske razpoke dovodni kanali, skozi katere naj bi prihajale raztopine iz globine in se iz njih tudi izlile v morje, kjer so potem nastala singenetska sedimentna rudišča. Ker segajo v vzhodnem delu severnih Karavank svinčevo-cinkove rude najgloblje v talnino triasne skladovnice — v unionskem sistemu do 650 m pod 1. skrilavec, v Topli pa celo v srednji del anizijske stopnje, je K ostelka sodil, da se je tudi proces mineralizacije tu začel prej kakor v zahodnem delu Karavank in v Ziljskih Alpah. Očitno pa je spregledal, da imamo anizijska rudišča tudi v Ziljskih Alpah in Severnih apneninških Alpah (Kolm, Scheinitzen, St. Veit).

Podobno mnenje je zagovarjal tudi Friedrich (glej Fabjančič, 1965), ki je videl v prelomih unionskega sistema germanotipno tektoniko, ki se pojavlja v zgodnjih stadijih razvoja geosinklinale. Verjetno ni dvomov, da gre pri unionskem sistemu za radialne prelome, vprašanje pa je, kdaj so se ti prvič pojavili, ali med sedimentacijo triasnih plasti (predvsem ladinijskokarnijskih) ali pa pozneje. Stratigrafsko-litološka zaporedja triasnih plasti Karavank in Ziljskih pl. n prav gotovo ne govorijo v prid triasne starosti. V obeh planinskih masivih so si triasne plasti oziroma njihova zaporedja tako podobna, pogosto celo v centimetrskem ali decimetrskem območju, da si je težko predstavljati, da bi lahko med njimi obstajale kakršnekoli prečne labilne ali prelomne cone.

Kot ostale rude je tudi ruda unionskega sistema dokaj revna z vrstami primarnih mineralov, lahko bi celo rekli, da je še bolj revna kot ruda interstratificiranih orudenenj. Nekoliko bolj pestra pa je sestava sekundarnih mineralov.

Po količini je največ galenita, ki se pojavlja v žilni in žilno-impregnacijski obliki. Pojavlja se tudi kot vezivo breče (tabla 7, sl. 1), v kokardni rudi, v združbi s skorjasto svetlico in končno v obliki raznovrstnih slikovitih metasomatskih struktur. Galenit je povečini ksenomorfen. Pravilne preseke imajo v glavnem le tista zrna, ki so nastala pri drobljenju večjih ksenomorfnih zrn, in sicer po razkolnih ploskvah kocke. Tu in tam nastopa galenit tudi v obliki metakristalov, toda v primerjavi z interstratificirano rudo so ti zelo redki. Ksenomorfni galenit se je odlagal predvsem v razpokah in porah, toda tudi metasomatoza ni redek pojav. Metasomatsko rast dokazujejo vključki kalcita in sfalerita v galenitu. Včasih je v njem tudi nekaj pirita. Velikost galenitnih zrn in kristalnih agregatov se spreminja v zelo širokih mejah in sicer od 0,001 mm do nekaj centimetrov. Drobnozrnati galenit nastopa predvsem v rudnih brečah, ki sestoje včasih pretežno iz zdrobljenega materiala.

Sfalerit nastopa povečini v združbi z galenitom, včasih pa tudi v samostojnih koncentracijah. Javlja se v obliki raznovrstnih zrnastih nakopičenj ali kot skorjasta svetlica. Zrnasti sfalerit vsebuje zelo malo železa, od 0,07 do 0,3 %, kar se kaže tudi v barvi, ki je povečini bledo rumenkasto rjava, sivo oranžna ali rumeno rjava. Zrna merijo od 0,001 do 1 mm. Povečini so ksenomorfna in hipidiomorfna in nastopajo bodisi posamično ali pa so razpršena, lahko pa so tudi zraščena v raznovrstne kristalne agregate — skupke in nize mikrometerskih ali milimetrskih dimenzij. Včasih pa so zrna tudi večja. Za razpršena zrna je značilno, da nastopajo predvsem v mikritni ali drobnozrnati sparitni osnovi, v kateri se je sfalerit vraščal med kalcitna zrna ter jih tudi nadomeščal. Metasomatsko rast dokazujejo številni drobni kalcitni vključki, ki so v sfaleritnih zrnih pogosto tudi conarno razporejeni, tako da dajejo sfaleritu v presevni svetlobi videz conarne zgradbe kristalov.

Skorjasta svetlica je v unionskem sistemu še kar pogostna. Od svetlice konkordantnih orudenenj pa se razlikuje po tem, da vsebuje precej manj

17 — Geologija 27

galenita in železovih sulfidov. Nastopa v razpokah in votlinicah, toda pogosto jo najdemo tudi v breči, kjer obroblja kose apnenca ali stene prikamenine. Barva sfaleritnih skorij se spreminja od umazano rdeče, rdečkasto rjave, rumenkasto oranžne, rumenkasto sive do sivkasto olivne. Barvni odtenki so v glavnem odvisni od vsebnosti izomorfno primešanega železa.

Pirit nastopa v drobnozrnati kristalni in natečni obliki. Sicer pa ga je v unionskem sistemu zelo malo. Enako velja tudi za markazit. Nikjer pa doslej še nismo zasledili piritnih framboidov. V splošnem so piritna zrna zelo drobna, od 0,005 do 0,5 mm. Večja pripadajo povečini melnikovitpiritu.

Od drugih mineralov so za unionsko rudo značilni predvsem kalcit, wulfenit in descloizit. Prisotni so sicer tudi vsi drugi oksidni minerali, ki jih pa ne moremo imeti za tipične, ker se pojavljajo tudi v drugih sistemih, in to ponavadi v večjih in še bolj tipičnih oblikah.

Unionska orudenenja se od drugih razlikujejo zlasti po velikih količinah kalcita. V Navršniku, Grabnu in Topli sestoji žilnina 90 do 95 % iz dolomita in samo 5 do 10 % iz kalcita, v unionski rudi pa je to razmerje ravno obratno. Kalcit je mlečno bel ali siv v zelo različnih odtenkih. Barva kalcita se spreminja od svetlo sive do zelo temno sive ali celo črne in je odvisna od količine in vrste tujih vključkov. Običajno je kalcit srednjezrnat in debelozrnat, toda pogosto je tudi zelo debelozrnat. Zrna so med seboj močno zraščena in tvorijo žilnino z mozaično strukturo. V razpokah, geodah in večjih votlinah najdemo včasih tudi lepe kristalne kopuče.

Unionska orudenenja so nedvomno mlajša od interstratificiranih. Osnovni pogoj, prostor za odlaganje rudnih komponent, je bil ustvarjen s tektonskimi procesi, toda ruda je tudi še pozneje utrpela vrsto tektonskih deformacij. Ostalo so seveda opravile hidatogene raztopine (= talna voda), ki so bile dokaj agresivne in so z raztapljanjem in metasomatozo mestoma kar precej spremenile prvotni videz in značaj kamenine. S CaCO₃ so se obogatile največ na mestu samem, to je pri raztapljanju apnenca oziroma pri metasomatozi. Pretežen del CaCO₃ se je ob koncu sulfidne faze mineralizacije ponovno izločil iz raztopine v obliki debelozrnatega žilnega kalcita. Toda razen tektonske predispozicije, ki je bila ustvarjena tudi marsikje drugje, so morale na območju unionskega sistema vladati neke posebne razmere, zaradi katerih je prišlo do izločanja rudnih komponent iz vodne raztopine. Ena od možnosti je morda sprememba prikamenine, na katero so zadele talne vode. V zahodnem delu, v Navršniku in Triurnem rudišču, je prikamenina močno oksidiranih interstratificiranih orudenenj dolomitna, na območju unionskega sistema pa imamo dokaj čisti apnenec. Znano je, da se zelo lahko topljivi ZnSO4 izloči iz vodne raztopine oziroma talne vode povečini samo v primeru, če pride do reakcije CaCO3. Ti pogoji pa so bili v razpokah unionskega sistema več ali manj dani. Temu v prid govorijo tudi kokardne strukture sfalerita in skorjaste svetlice, ki niso z apnencem samo v neposrednem stiku, temveč ga sfalerit tudi zamenjuje. Sfaleritne skorje okrog in okrog apnenčevih odlomkov ali na stenah razpok so praviloma zelo tanke, debele največ le po nekaj milimetrov. Temu v prid govori tudi dejstvo, da v Navršniku kljub visoki stopnji oksidacije ne najdemo nikjer sekundarnih obogatitev, bodisi oksidne ali sulfidne cinkove rude. V unionskem sistemu pa imamo oboje: sekundarne oksidne cinkove rude in tudi monomineralne sulfidne koncentracije cinka (Moring-jug, Union, Barbare-vzhod).

Da gre v unionskem sistemu za hidatogene raztopine atmosferskega porekla in ne za juvenilne, lahko sklepamo tudi po vključkih v kalcitih, ki lahko sestoje iz galenita, pirita, gline, skrilavca ali limonita.

Redkokdaj so orudenenja unionskega sistema samo iz ene vrste rude. Povečini prehajajo različne rude ena v drugo. Neposredno ob prelomu imamo skoraj vedno brečasto ali žilno rudo, malo dlje od preloma pa žilno-impregnacijsko ali tipično metasomatsko rudo.

# Nepravilna metasomatska orudenenja

Nepravilna metasomatska rudna telesa se pojavljajo po vsem rudišču. Ponekod lahko ugotavljamo določeno povezavo z enim od opisanih sistemov orudenenj, povečini pa tega ne moremo. Zelo pogosto imamo pri tem opravka z monomineralnimi mineralizacijami, zlasti cinkovimi ozroma sfaleritnimi. Dobesedno sicer tega ne smemo jemati, ker nastopajo v monomineralnih rudnih telesih, razpršeno ali v lokalnih koncentracijah tudi drugi minerali, vendar povečini v zelo majhnih količinah. Med najbolj tipična orudenenja v tem sistemu sodijo cinkova orudenenja v Grabnu in Moringu ter svinčeva orudenenja v Starem Fridrihu in vzhodnem delu Grabna.

V grabenskem rudišču nastopajo cinkova orudenenja v glavnem v dolomitiziranem grebenskem apnencu, svinčeva pa v lagunskem dolomitu. Po nastanku imamo torej dve povsem različni prikamenini, razen tega tudi nikjer ni videti, da bi obstajala med obema dolomitoma kakršnakoli povezava. Povsod je med njima nekaj deset metrov širok pas iz močno zmečkanega skrilavca, glineno-dolomitnih breč in dolomita (sl. 14). V njem naletimo tudi na večje količine sadre in anhidrita. Tako kot sta oba rudonosna dolomita med seboj ločena, so v njiju ločene tudi mineralizacije. To se kaže tudi v mineraloških in geokemičnih značilnostih posameznih orudenenj. Razlike so razvidne iz primerjave na tabeli 8.

Razlike se kažejo tudi v velikosti in legi rudnih teles. V grebenskem dolomitu so rudna telesa precej večja kakor v lagunskem dolomitu, zato pa so tudi bolj siromašna, ker je ruda bolj razpršena. Pb-Zn ruda v lagunskem dolomitu je navadno obdana z glinenim skrilavcem, ob katerem so praviloma tudi večje koncentracije. Ker so vložki glinenega skrilavca oziroma vložki in grude rudonosnega dolomita v skrilavcu zelo nepravilni, je raziskovanje in odkopavanje rude včasih precej težavno. V grebenskem dolomitu so razmere povsem drugačne ker nastopa ruda v glavnem v dokaj trdnem dolomitu.

Nastanek rude si lahko v obeh primerih razlagamo samo z obsežnimi metasomatskimi procesi. To nam pokažejo tudi strukturne značilnosti rude in prikamenine. Če pogledamo samo prikamenino, lahko ugotavljamo, da se je ta popolnoma spremenila, tako da so od prvotnega sedimenta oziroma kamenine vidni samo še fragmenti. V grebenskem dolomitu najdemo od prvotne kamenine še korale, v lagunskem pa ostanke bituminoznega dolomikrita ali dolosparita. Koncentracije sulfidnih mineralov se seveda zelo spreminjajo. Medtem ko so revne mineralizacije običajno v obliki zelo nepravilnega spleta Tabela 8. Primerjava dveh različnih oruđenih dolomitov iz grabenskega rudišča

Table 8. Comparison of two different ore-bearing dolomites of the Graben ore

Rudonosna kamenina	Dolomitizirani grebenski appenec	Rekristalizirani lagunski dolomit				
Orebearing rock	Dolomitized recf limestone	Recrystallized lagoonal dolomite				
Vrsta kamenine	Dolosparit, disolucijske dolosparitne breče	Dolosparit				
Type of rock	Dolosparite, dissolution dolosparitic breccias	Dolosparite				
Primarna kamenina	Intrabiosparitni grebenski	Bituminozni dolomikrit				
Primary rock	Intrabiosparitic reef limestone	Bituminous dolomicrite				
Fosili	Tipični grebenski (korale,	Brez fosilov				
Fossils	Typical reef fossils (corals algae, microproblematica, etc.)	Without fossils				
Galenit	V zelo majhnih količinah,	Glavni rudni mineral, Pb v				
Galena .	In very small amounts, average below 0.5 %	Main ore mineral, Pb in ore from 1-20 %				
Sfalerit	Glavni rudni mineral, Zn v rudi od 0.5-10 %, poprečno 3-4 %	V podrejenih količinah, večje koncentracije samo lokalno				
Sphalerite	Main ore mineral, Zn in ore from 0.5-10 %, average 3-4 %	In inferior amounts, major concentrations only locally				
Pirit in markazit	Sorazmerno malo, oba sta močno razpršena	Mestoma bogate koncentracije in tudi razpršena v večjih količinah				
Pyrite and marcasite	Rather small amounts, either of two are very dispersed	Locally in rich concentrati- ons and also dispersed in major amounts				
Kremen Quartz	0.5 - 4 %	-				
Fe v sfaleritu Fe in sphalerite	0.2 - 0.4 %	2 - 4 %				
Cd v sfaleritu Cd in sphalerite	0.3 - 0.ó %	0.1 - 0.3 %				
Ge v sfaleritu Ge in sphalerite	50 – 100 µg/g	250 - 350 μg/g				

tankih žilic in impregnacij, so bogate koncentracije brečaste strukture. Številni karbonatni vključki, najsi bo v sfaleritu ali galenitu, so najbolj zgovoren dokaz za metasomatsko nadomeščanje (tabla 2, sl. 5). Mineralizacija je potekala v več fazah. Zaporedje mineralizacije v grebenskem apnencu je razvidno iz diagrama na sliki 15. Podoben diagram velja tudi za mineralizacijo v lagunskem dolomitu, vendar se kaže tu razlika samo v pogledu diagenetskih sprememb prikamenine. Medtem ko lahko za grebenski apnenec precej zanesljivo rečemo, da je bil prvotni sediment brez sulfidnih mineralov, tega za lagunski dolomit ne moremo trditi. V grebenski apnenec je prišla mineralizacija (dolomit, sulfidi in kremen) iz drugega dela ali nivoja sedimentne skladovnice, verjetno iz mlajšega, v lagunskem sedimentu pa je lahko bila mineralizacija v eni ali drugi obliki prisotna že od samega začetka. Obstaja sicer tudi možnost, da so bile v drugem primeru kovine sprva v glinenem sedimentu in da so pri diagenezi migrirale v dolomit in se tam nakopičile. Če se namreč oddaljujemo iz območja, ki je sestavljeno iz dolomita in glinenega skrilavca, tudi ruđe ni več, čeravno se dolomitni razvoj še nadaljuje. Podobno velja tudi za mineralizacije v grebenskem apnencu. Čim bolj se oddaljujemo od kontakta grebenski apnenec — bituminozni dolomit z vmesno rudonosno brečasto cono, tem revnejše so mineralizacije in spreminja se tudi stopnja dolomitizacije kamenine.

Nepravilna metasomatska rudna telesa se pojavljajo tu in tam v večjem obsegu tudi v centralni jami mežiškega rudišča in v Mučevem. Podobno kot v Grabnu se med seboj razlikujejo tako po mineralni sestavi (predvsem po razmerju mineralnih komponent) kakor po prikamenini. Na Moringu in Mučevem je prikamenina teh orudenenj v glavnem apnenec, v Fridrihu, Starem Fridrihu in na Ravšarjevem pa dolomit ali dolomitiziran apnenec. Za sfaleritna orudenenja na Moringu velja omeniti, da se ruda pojavlja včasih v zelo čistem apnencu, brez znakov dolomitizacije. Edine spremembe v zvezi s sulfidno mineralizacijo se kažejo v povečani količini belega kalcita, katerega nastanek lahko pripišemo disolucijskim procesom. Strukturne in teksturne

Minerali	Sedimentacija	Diageneza	- Diagenesis	Epigepeza
Minerals	Sedimentation	Zgodnja Early	Pozna Late	Epigenesis
Dolomit Dolomite	Intrabio (grebenski) apnenec Intrabio–(reef) limestone		·	>
Pirit Pyrite			$\sim$	-
Sfalerit Sphalerite				
Markazit Marcasite				<u> </u>
Galenit Galena			<	

Sl. 15. Paragenetsko zaporedje sulfidnih mineralov metasomatske rude v dolomitiziranem grebenskem apnencu

Fig. 15. Paragenetic succession of sulfide minerals in metasomatic ore in the dolomitized reef limestone značilnosti apnenca so skorajda v celoti ohranjene, enako velja za fosilni inventar v njem. Drugače pa je s prikamenino v ostalih revirjih. Ne samo, da je dolomitizirana, pogosto je tudi milonitizirana.

#### Geokemične značilnosti Pb-Zn orudenenj

Podobno kot parageneza mineralov nam tudi združba slednih prvin v sulfidnih mineralih posreduje pomembne podatke o pogojih nastanka rudišča, predvsem pa nam omogoča ugotavljanje korelacijskih zvez med posameznimi rudnimi sistemi ali rudišči. Sledne prvine nastopajo v sulfidnih mineralih v dveh oblikah:

1. kot izomorfni substituenti v kristalni mreži in

2. kot sledni minerali.

Triasna rudišča so v splošnem zelo revna s slednimi prvinami, in to velja zlasti za galenit. Na eni strani je to sicer ugoden ekonomski kazalec, ker lahko dobimo iz njega brez večjih težav dokaj čist svinec s »štirimi devetkami« (99,99 %), na drugi strani pa je ruda manj vredna, ker ne vsebuje srebra ali drugih ekonomsko pomembnih elementov oziroma kovin.

Iz tabele 9 je razvidno, da vsebuje galenit sicer vse tipične sledne prvine, toda v majhnih in spremenljivih količinah. Ag, Bi in Tl so prisotni samo v sledovih, nekaj več je Cu in Sb, največ pa As. Največje količine arzena so bile ugotovljene v galenitu v združbi s skorjasto svetlico.

Sfaleriti (tabela 10) so bogatejši s slednimi prvinami, toda v primerjavi z drugimi jugoslovanskimi rudišči so znatno bolj revni, zlasti po vsebnosti bakra in železa. Slednjega vsebujejo od 0,1 do 2,5 %

Sulfidi interstratificiranih orudenenj so s slednimi prvinami praviloma bogatejši kakor sulfidi diskordantnih orudenenj, z izjemo molibdena, ki se pojavlja v precejšnjih količinah zlasti v unionskem sistemu.

Jasna razlika v sestavi slednih prvin je še dokaz več, da unionske razpoke ne morejo biti dovodni kanali za ostala triasna Pb-Zn orudenenja, ker bi v tem primeru morali biti praviloma bogatejši s slednimi prvinami, zlasti z bakrom in železom.

Tudi izotopne analize žvepla kažejo na to, da gre pri orudenenjih unionskega sistema za sekundarne, premeščene obogatitve sulfidnih mineralov (Drovenik in sod., 1970, 1980 a). Sestava žvepla v sulfidih unionskega sistema je namreč precej bolj homogena kakor v sulfidih interstratificiranih orudenenj.

Vrednosti  $\delta S^{34}$  se v galenitu unionskega sistema gibljejo med — 5,38 ‰ in — 10,80 ‰ (poprečje 28 analiz je — 7,17 ‰), v galenitu interstratificiranih orudenenj pa med — 2,84 ‰ in — 17,46 ‰ (poprečje 12 analiz je — 9,28 ‰). Ker je v interstratificiranih sulfidnih mineralih razpon vrednosti  $\delta S^{34}$  sorazmerno velik in ker so obogateni z lahkim izotopom žvepla, menijo D r ov e n i k in sodelavci (1980 a), da je žveplo biogenega izvora. To se dobro ujema tudi z ostalimi ugotovitvami. Za orudenenja unionskega sistema pa je značilen ozek razpon  $\delta S^{34}$ , kar govori za homogenizacijo žvepla, s tem pa tudi v prid premeščanju rudnih komponent.

Poprečna vsebnost kadmija v sfaleritu, izračunana iz razmerja Cd Zn v rudi 25 različnih rudnih teles v Navršniku, Srednji coni in Moringu, znaša 0,59 %,

									nere nerenative		0							
	Revir District	Nadm. viš. Height			Ag	As	Bi	Cd	Cu	Ge	In	Mn	Мо	Sb	Sn	Tl	V	Zn
1	Navršnik	+429	К	1	1	268	0.12		13	0.1	0.1	0.28	1.1	129	7.4	2.7	0.1	
2	Navršnik	+429	К	1	1.4	750	0.11	35	10	0.1	0.1	0.1	2.4	110	20	4.1	0.1	380
3	Navršnik	+473	Κ	1	1.2	165	0.08	15	26	0.1	0.1	0.2	4.4	483	0.75	2.0	0.1	30
4	Helena (Jug)	+787	Κ	1	1.6	750	0.17		21	0.1	0.1	2.8	0.1	108	3.2	1.1	0.41	
5	Graben	+466	Κ	3	3.0	-	-		100		-		-	50	3	-	-	3000
6	Barbara	+737	D	2	1.5	600	0.24	39	9.1	0.1	0.1	0.1	0.1	46	0.23	4.9	0.1	4300
7	Barbara	+787	D	2	0.37	10	0.20	29	2.2	0.1	0.1	0.1	1.7	10	0.1	0.95	0.1	1780
8	Barbara	+758	D	2	0.19	420	0.11	76	3.7	0.1	0.1	0.1	0.1	194	0.12	4.6	0.1	1 %
9	Igrče	+734	D	2	0.24	79	0.15	22	3.5	0.1	0.1	0.90	0.1	54	0.40	2.2	0.1	1300
10	Igrče	+711	D	2	0.56	228	0.12	29	7.2	0.1	0.1	0.1	0.92	46	0.1	1.5	0.1	760
11	Igrče	+664	D	2	0.21	167	0.13	30	11	0.1	0.1	0.1	0.1	188	0.1	1.2	0.1	890
12	Igrče	+602	D	2	0.55	186	0.08	18	2.4	0.1	0.1	0.1	4.1	56	0.20	1.0	0.24	24
13	Union	+540	D	2	0.32	31	0.14	48	4.8	0.14	0.1	0.1	17	68	0.1	0.86	0.1	5400
14	Union	+477	D	2	0.64	500	0.10	13	2.1	0.1	0.1	0.1	2.2	61	0.1	3.2	0.1	30
15	Union	+454	D	2	0.60	290	0.02	16	15	0.1	0.1	0.1	7.1	40	0.1	1.3	0.48	87
16	Union	+394	D	2	0.62	80	0.03	25	13	0.1	0.1	0.36	5.1	10	0.1	0.23	0.58	1300
17	Union	+372	D	2	0.44	218	0.09	29	10	0.1	0.1	0.1	6.6	10	0.1	2.1	0.1	860
18	Navršnik	+372	D	1	1	+	-	40	16					+	-			8400
19	Navršnik	+348	D	1	+	-	-	10	2					+	-			2600

Table 9. Sestava slednih prvin v galenitu v  $\mu$ g g Table 9. Composition of minor elements in galena in  $\mu$ g g

Tip rude - Ore types

- K 1 Medplastovna metasomatska ruda Stratabound metasomatic ore
- K 3 Medplastovna rudna breča Stratabound ore breccia
- D 1 Ruda v osemurni (NW-SE) razpoki Mineralized stratabound NW-SE fissure
- D 2 Ruda vzdolž posttriasnih prelomov unionskega sistema Ores bound to post Triassic faults, called Union System

Analitika - Analysts:

E. Schroll, Bundesversuch und Forschungsanstalt Arsenal - Wien

D. Simetinger, Rudnik Mežica (5, 18, 19)

Revir Mine district	Nadm. viš. Height	3	As	Cd	Ag	Cu	Fe	Ga	Ge	Hg	Bi	Mn	Mo	Ni	Рb	Sb	Tl
Igrče	+758	D 2	160	4100	6	260	2800				-	6	10				
Helena	+817	D 2	39	3300		71	410	31	283	0.3		11	0.3	1.0	221	1	50
Igrče	+758	D 2	218	1 %		217	1660	24	123	0.3		4.2	0.3	1.0	2100	1	74
Navršnik	+416	K 1	332	5300		456	1910	9.3	145	63		10	2.4	5.3	5580	9.3	143
Navršnik	+392	K 1	445	3000		10	122	0.58	148	1.5		5.4	0.3	1	3325	7.6	240
Navršnik	+392	D 2	1783	1900		73	676	0.78	327	2.1		10	0.3	1.4	1 %	8.1	701
Fridrih		D 3		3000			300		500			10				30	30
Navršnik	+528	K 1	+	1 %		470	920	14				26	+	+	+	+	10
Graben	+466	D 3	-	4300	9	430	1000		160	_	20	75			800	8	

# Tabela 10. Sestava slednih prvin v sfaleritu v $\mu g/g$

Table 10. Composition of minor elements in sphalerite in  $\mu g/g$ 

Tip rude - Ore types

1

3

4

5

6

7

8

9 Graben
 10 Graben

11 Graben

K 1 Medplastovna metasomatska ruda Stratabound metasomatic ore

+511

+417

Κ3

K 3

420

5800

1300

- K 3 Medplastovna rudna preča Stratabound ore breccia
- D 2 Ruda vzdolž posttriasnih prelomov unionskega sistema Ores bound to post Triassic faults, called Union System
- D 3 Metasomatska ruda diskordantnih orudenenj Unconformable metasomatic ore

10 800 2700

2 130 1.16 %

Analitika - Analysts :

27 250

10 160

80

988

E. Schroll, Bundesversuchs und Forschungsanstalt Arsenal - Wien (2-6)

2200

1,57 % 50

9

D. Simetinger, Rudnik Mežica (1, 7-11)

Table 11. Composition of the main minor elements in sphalerite									
Revir Mine district	Obzorje/odkop Mine level/stope	Tip Ore	rude type	Fe %	Cd µg/g	Ge µg/g			
Triurno rudišče	+725	K	1	1.23	2427	63			
Helena	+848/1	К	1	0.45	3230	63			
Navršnik	10	К	1	0.60	3391	44			
Navršnik	13/118	K	1	0.64	4307	48			
Navršnik	13	К	1		2327	39			
Navršnik	10	K	1		5517	34			
Srednja cona	10/17	K	1		5309	-			
Graben	8/108	К	3	0.32	6790	94			
Graben	12/68	К	3	1.19	1338	1017			
Graben	10/107	D	3	0.10	4424	165			
Graben	10/15	D	3	0.22	3535	101			
Graben	9/17	D	3	2.26	2052	299			
Graben	9/53	D	3	2.22	1266	248			
Barbara	+848/2	D	2	0.08	1639	20			
Igrče	+685	D	2	0.42	3675	71			
Igrče	+644	D	2	0.97	12951	259			
Moring	8	D	3	0.17	3844	52			
Stari Fridrih	+525	D	3		2981	40			
Fridrih	+644	D	3		4100	170			

	Tabe	ela 11	. Sesta	va g	lavnih	slednih	prvin	v	sfal	eritu	
Table	11.	Comp	osition	of t	he mai	in minor	eleme	ent	s in	sphale	rite

Vrednosti Fe, Cd in Ge so preračunane na vsebnost 64,00 % Zn The values of Fe, Cd and Ge are calculated to the content of 64.00 % Zn

- K 1 Medplastovna metasomatska ruda Stratabound metasomatic ore
- K 3 Medplastovna rudna breča Stratabound ore breccia
- D 2 Ruda vzdolž posttriasnih prelomov unionskega sistema Ores bound to post Triassic faults, called Union system
- D 3 Metasomatska ruda diskordantnih orudenenj Unconformable metasomatic ore

Analize so bile narejene v laboratoriju mežiškega rudnika The samples were analyzed in the laboratory of the Mežica mines

# Tabela 12. Kemična sestava tipičnih rudnih ritmov

Revir	Obzorje	Ca0	MgO	Si0 ₂	K20	Na ₂ 0	Pb	Zn	Fe	Ag	Bi	Sb	As	Cu	Cd
District	Level			2	%							μg/	g		
Navršnik	+392	7.05	3.81	47.30	0.32	0.01	0.06	0.10	4.95	1	2	40	+	8	50
Navršnik	+416	46.59	1.43	0.40			0.20	7.70	0.13						
Moring	+332	38.02	2.57	19.24	0.05	0.007	0.05	2.50	0.16	5	5	100	+	20	200
Moring	+332	49.60	0.95	2.96	0.08	0.007	0.12	3.06	0.14	2	5	40	+	30	200
Moring	+332	49.35	1.13	4.22	0.08	0.006	0.02	2.31	0.32	2	8	50	+	40	100
Moring	+416	37.40	5.40	6.76	0.02	800.0	7.06	2.80	0.30	6	5	90	+	30	100
Graben	10.obz.	22.00	13.50	0.46	0.006	0.012	11.25	8.96	0.15	1	4	60	+	60	1100
Graben	11.obz.	20.55	13.00	16.22	0.009	0.017	10.00	3.28	0.28	5	3	50	+	40	60

Table 12. Chemical composition of typical ore rhythmites

Analize so bile narejene v laboratoriju mežiškega rudnika, (analitik D. Simetinger) The samples of ore rhythmites were analyzed in the laboratory of the Mežica mines (analyst D. Simetinger) vendar se spreminja v zelo širokih mejah, od 0,2 do 2,35 %. Če jih primerjamo z vsebnostmi Cd v cinkovih rudah unionskega sistema in dolomitiziranega grebenskega apnenca grabenskega rudišča, lahko ugotovimo, da so višje, tako po poprečni vsebnosti Cd, kakor tudi po najvišji vsebnosti. Poprečna vsebnost Cd v sfaleritu teh orudenenj znaša namreč samo 0,46 %, spreminja pa se od 0,2 do 0,8 %. Sestava glavnih slednih prvin v sfaleritu, preračunana na enotno vsebnost Zn, je prikazana v tabeli 11.

Iz tabele 12 je razvidna kemična sestava nekaj značilnih rudnih ritmitov iz revirjev, kjer so najbolj pogosti. Kot vidimo, so zelo različni, bodisi po sestavi glavnih komponent ali po sestavi rudnih in slednih prvin. Razmerje Ca Mg se giblje v rudnih ritmitih v zelo širokih mejah, od 1,58 do 52,21, to pomeni, da so sestavljeni iz skoraj vseh različkov apnenčevo-dolomitnih kamenin.

Kot je bilo že omenjeno, se apnenčeve in dolomitne plasti oziroma lamine pogosto med seboj menjavajo. Velike razlike se kažejo tudi v vsebnosti SiO₂, ki se giblje od 0,46 do 47,30 %. Pretežni del odpade na glinene primesi, toda včasih je tudi veliko kremena. Po vsebnosti SiO2 se rudni ritmiti tudi razlikujejo od neposredne prikamenine, ki je v splošnem zelo revna s SiO₂, saj ne vsebuje v poprečju več kot 0,16 %. Zelo različna je tudi sestava rudnih komponent. Največ je sfaleritnih ritmitov, toda tudi galenitni ritmiti v mežiškem rudišču niso redkost. Najbolj presenetljive so pravzaprav analize slednih prvin, ker kažejo povsem druge vrednosti kakor analize sulfidnih mineralov ostalih rudnih koncentracij. Na prvi pogled te vrednosti sicer niso kaj dosti večje, toda če upoštevamo, da se nanašajo na sorazmerno nizke vrednosti Pb in Zn, so razlike precej očitne. Sfaleriti v rudnih ritmitih so bogatejši s kadmijem kakor sfaleriti metasomatske rude. Ker je bilo analiziranih le 9 vzorcev, tega zdaj morda še ne bi smeli posplošiti, vendar je zanimivo, da je bilo od 9 vzorcev kar 6 takih z vsebnostjo kadmija nad 0,50 %, v enem pa je bila vsebnost kadmija celo 2,35 %, in sicer v sfaleritu edinega interstratificiranega orudenenja v unionskem revirju (odkop št. 1 na 15. obzorju). Seveda gre za preračunane vrednosti iz razmerja Cd Zn.

# Oksidacija Pb-Zn orudenenj

Vsako rudišče ali orudenenje, ki je dalj časa izpostavljeno oksidacijskim in drugim fizikalno-kemičnim učinkom supergenih procesov, zgubi prej ali slej del svoje prvobitnosti, ne samo zaradi sprememb v mineralni sestavi ali morfoloških značilnostih rudnih teles, temveč tudi zaradi delne ali popolne, predvsem pa različne in selektivne prerazporeditve — migracije posameznih mineralnih komponent. Mežiško rudišče in seveda tudi ostala karavanška rudišča so bila v preteklosti izpostavljena dokaj intenzivni oksidaciji. Posledica se kaže v tem, da se prek 20 % svinca in okoli 30 do 40 % cinka javlja v obliki raznovrstnih oksidnih spojin. Razen tega moramo upoštevati tu še veliko migrativno sposobnost cinka, zaradi katere je bilo osiromašeno celotne rudišče ali vsaj posamezni njegovi deli.

Stopnja oksidacije se v mežiškem rudišču zelo spreminja. Ponekod, na primer na Mali Peci, v Heleni, Igrčem in Navršniku, so posamezna rudna telesa oksidirana od 50 do 90 %, drugod, v Grabnu, Moringu in Unionu, pa niti 5 do 10 %. Zanimivo je, da globina tu niti ne igra dominantne vloge. Močno oksidirane rude ne najdemo samo v zgornjih delih rudišča oziroma nad prvotnim nivojem podtalnice, temveč tudi v najnižjih delih, in to celo 300 m in več pod tem nivojem. Kako različna je oksidacija, je razvidno iz pogostnostnih diagramov na sliki 16. Pri proučevanju stopnje oksidacije rude posameznih rudnih sistemov nastane vtis, da so bile rude podvržene oksidaciji že v triasu, ob njihovem nastanku ali neposredno po njem. K temu nas navajajo podatki o oksidaciji interstratificiranih in osemurnih (120°) žilnih orudenenj. Mnoga od njih, zlasti tista, ki so 50 do 60 m oddaljena od 1. skrilavca, so namreč izredno močno oksidirana, in to ne glede na globino, v kateri nastopajo. Naj omenimo samo močno oksidirana oruđenenja na 14. (+492 m), 15. (+ 371 m) in 16. obzorju (+ 348 m) v rudišču Navršnik, kjer se giblje stopnja oksidacije osemurnih in tudi nekaterih interstratificiranih orudenenj med 40 in 90 %. Ta del rudišča pa je bil pred rudarjenjem najmanj 300 do 400 m pod nivojem podtalnice. Razmeroma močno oksidirana so tudi interstratificirana orudenenja na koti + 300 m v revirju Moring.

Tabela 13 nam pokaže stopnjo oksidacije po posameznih revirjih. Iz nje je razvidno, da je grabensko rudišče najmanj oksidirano, čeravno je najbližje površje. Razen tega niti nima vodoneprepustnega pokrova, kakršen je na primer nad centralnim rudiščem. Seveda so bila tudi v grabenskem rudišču nekatera rudna telesa močneje oksidirana, zlasti v zahodnem delu, toda v glavnem v višjih legah. Prav tu smo našli tudi redke svinčeve oksidne minerale, kot so: minij — Pb₃O₄, litargit —  $\alpha$  PbO in masikot —  $\beta$  PbO (G rafenauer, 1959).



Število vzorčevanih odkopov 142 – Number of sampled stopes 142

Sl. 16. Pogostnostna diagrama stopnje oksidacije svinca in cinka 142 različnih odkopov (po podatkih vzorčevanja iz leta 1963)

Fig. 16. Frequency of degree of oxidation of lead and zinc from 142 different stopes (after sampling data from 1963)

Revir Mine district	Število vzorcev Number of samples	Povprečna Average Pb %	a vsebnost content Zn %	Stopnja o Oxydatio Pb %	oksidacije on degree Zn %	Tip orudenja Type of ores
Barbara E	11	4.3	2.7	22	32	D 2
Igrče	11	2.4	1.8	27	63	D 2, K 1
Union	12	4.3	2.7	15	18	D 2
Stari Fridrih	9	3.3	2.2	17	24	D 2, D 3
Fridrih	6	6.2	3.4	25	57	D 3, K 1
Navršnik	40	5.0	1.9	20	29	K 1, D 1
Srednja cona I	7	9.7	4.9	16	36	К 1
Srednja cona II	7	21.6	2.2	37	91	К 1
Triurnik	6	5.4	1.1	19	64	К 1
Graben	22	2.1	2.7	10	5	кз, D З
Moring	6			40	25	D 2, D 3

Tabela 13. Stopnja oksidacije Pb-Zn rude v posameznih revirjih mežiškega rudnika Table 13. Degree of oxydation of Pb-Zn ores in individual mine districts of the Mežica mines

Vrednosti v tabeli so iz enkratenga vzorčevanja po odkopih v letu 1963 The values in the table are the result of a single sampling of stopes in 1963

- K 1 Metasomatska ruda interstratificiranega orudenenja Stratiform metasomatic ore
- K 3 Rudne breče interstratificiranih orudenenj Stratiform ore breccia
- D 1 Rude v subvertikalnih NW-SE razpokah (osemurna orudenenja) Ores in subvertical NW-SE fissures
- D 2 Rude vzdolž prelomov in prelominih con N-S (unionski sistem) Ores linked to N-S faults and fault-zones (Union system)
- D 3 Diskordantna metasomatska orudenenja Unconformable metasomatic ores

## Regionalni in lokalni povzročitelji oksidacije

## Klima

Če bi zadostovala analiza sedanje klime, bi bil problem razmeroma enostaven. Ker pa je rudišče prestalo celo vrsto različnih klimatskih obdobij, je problematika precej bolj zamotana. Sedanja klima kaže vse značilnosti alpskega podnebja z velikimi temperaturnimi kolebanji v vseh letnih časih, z dolgotrajnimi zimami in kratkimi poletji. Poprečna letna temperatura je 8,3 °C, padavin pa je sorazmerno mnogo. Desetletno poprečje 1970 do 1979 na hidrometeoroloških postajah v Topli, Heleni in Mežici znaša 1.394 mm, petindvajsetletno od 1945 do 1971 pa 1.312 mm leto. Toda odkar je bilo rudišče na prelomnici med miocenem in pliocenom dvignjeno, to je približno pred 7 milijoni leti, je prešlo skozi različna klimatska obdobja — subtropsko in sredozemsko ter ledena in medledena obdobja. Ne nazadnje moramo upoštevati še paleoklimatske razmere tistega časa, ko je rudišče nastajalo, in sicer pred odložitvijo glinenih usedlin 1. skrilavca karnijske stopnje. Kot je bilo že rečeno, je prišlo med odlaganjem sedimentov wettersteinskih plasti večkrat do regresije morja, s katero so bili seveda podani tudi pogoji za oksidacijo. Območje z lagunskimi sedimenti je bilo zadnjič popolnoma razkrito, ko je nastala črna breča, ki je okrog 10 m oddaljena od 1. skrilavca. Po flori in favni v wettersteinskih plasteh sodimo, da je bila klima subtropska, torej so bili pogoji za oksidacijo in kraške procese več kot idealni.

Vse te različne klimatske razmere so seveda tudi na različne načine in z različno učinkovitostjo vplivale na potek in globino oksidacijskih procesov.

## Tektonsko-morfološka zgradba

Severne Karavanke so po tektonskih in morfoloških značilnostih zelo razgibano in sorazmerno mlado gorovje. Tektonska zgradba je bila zaključena v pliocenu.

Dokaze za to najdemo v brečah in konglomeratih, ki so mlajši od zgornjemiocenskih (sarmatskih) plasti leške in mežiške kadunje. Medtem ko so sarmatski glineni sedimenti, ki so bili odloženi na paleozojskih kameninah, v glavnem še brez komponent iz skladovnice mezozojskih kamenin, sestoje konglomerati in breče pretežno iz njih. Razen njih pa najdemo še prodnike tonalita, smrekovškega andezita in seveda tudi paleozojskih kamenin.

Severne Karavanke so razkosane na številne tektonske enote, toda v podolžni smeri se precej jasno ločijo tri večje cone: južna, centralna in severna narivna cona. Za proučevanje problematike oksidacije je pomembna predvsem centralna cona, v kateri nastopajo praktično tudi vsa najvažnejša Pb-Zn nahajališča. Centralna cona daje severnim Karavankam visokogorski značaj, ne samo zaradi največjih višin, temveč tudi zaradi skalnatih in drugih geomorfoloških ter visokogorskih kraških značilnosti. Počez je razkosana s številnimi prelomi z zelo različnimi elementi premikanja, ki se seveda zrcalijo tudi v geomorfoloških značilnostih pokrajine.

Močno izstopajoča grebena Pece in Uršlje gore sta tektonsko dvignjeni grudi. Ker sta večidel zgrajeni iz wettersteinskega apnenca, se tudi po geomorfoloških začilnostih precej razlikujeta od sosednjih, manj visokih gora in grebenov.

Centralni revirji mežiškega rudnika — Navršnik, Moring, Triurno rudišče, Srednja cona, Union, Igrče, Barbara, Fridrih in Stari Fridrih — ležijo med dvema velikima prelomoma, Pecinim in Šumahovim, med katerima je cela vrsta več ali manj vzporednih, velikih in malih prelomov, ki dajejo rudišču značilno stopničasto zgradbo. Ta je na območju rudišča izrazito monoklinalna; pri tej vpadajo plasti v glavnem proti jugovzhodu pod kotom 40 do 60°. Wettersteinski apnenec je razkosan tudi še s številnimi drugimi prelomi in razpokami, zlasti z medplastovnimi in prečnimi na plastovitost.

Prav zaradi močne razpokanosti apnenca in velikega padavinskega zaledja na Peci, Mali Peci in Šumahovem vrhu je mežiški rudnik s stalnim dotokom vode od 40 do 45 m³ min najbolj vodonosen izmed vseh jugoslovanskih rudnikov.

# Vloga prikamenine pri oksidaciji

Neposredne odvisnosti med vrstami prikamenine in stopnjo oksidacije ni opaziti. To nam potrjujejo tudi naslednje primerjave. V pretežno dolomitni kamenini nastopajo Pb-Zn rude v Navršniku, Starem Fridrihu, Topli in Grabnu. V prvih dveh revirjih je ruda močno oksidirana, v drugih dveh pa zelo malo. Če naredimo podobno primerjavo z orudenenji v apnencu, vidimo, da je tudi v njem stopnja oksidacije zelo različna. Zelo močno so na primer oksdirane rude v osemurnih razpokah in zgornjem delu unionskega sistema, interstratificirane rude v srednji coni pa so oksidirane zelo malo. Edina razlika med eno in drugo vrsto prikamenine ter oksidacijo se kaže v tem, da v dolonitu nikjer ne najdemo koncentracije smithsonita, medtem ko so v apnencu te koncentracije sorazmerno pogostne.

Praviloma so v apnencu tudi večje in širše razpoke, po katerih se talna voda hitreje pretaka in je zato tudi bolj bogata s kisikom. Prav zato so rude v razpokah praviloma tudi najbolj oksidirane. Pri tem zlasti prednjačijo osemurne razpoke, v katerih je stopnja oksidacije več kot 40 %, in to neodvisno od globine. Drugače je v unionskih razpokah, v katerih pa lahko ugotavljamo določene spremembe z ozirom na globino (glej tabelo 14).

Toda v unionskem sistemu se stopnja oksidacije lahko spreminja na isti višini — obzorju že na zelo kratki razdalji. Najvišjo stopnjo oksidacije kažejo praviloma oruđenenja z wulfenitom, v katerih praktično ni sfalerita.

### Vpliv primarne mineralne sestave na oksidacijo

Mineralna sestava igra pri oksidaciji zelo pomembno vlogo. Čim več je sulfidov skupaj, tem bolj in hitreje pride tudi do oksidacijskih procesov. V glavnem pripisujemo to elektropotencialnim razlikam posameznih mineralov. Električni tok teče namreč od minerala z višjim potencialom k mineralu z nižjim, zaradi česar se v slednjem pospešuje proces raztapljanja in oksidacije. Primarni minerali imajo naslednje potencialne vrednosti: markazit 0,37, pirit 0,18, galenit 0,15 in sfalerit od — 0,20 do — 0,40. Povsod, kjer je v rudi več markazita, je stopnja oksidacije večja kakor tam, kjer tega minerala ni. Najbolj se to

	Tal	bela	14.	Ste	opnja	oksid	dac	ije r	ude	v sisten	nu	unic	nskih	raz	pok	
Table	14.	Deg	ree	of	oxyd	ation	in	the	ores	linked	to	the	faults	of	the	Union
							sy	sten	n (N-	S)						

Nadm. višina v m Height	Obzorje Mine level	Stopnja oksidacije (v Degree of oxydation (in Pb   Zn					
848-787	+848	25.4	27.3				
787-640	+787, +725, +640	34.0	64.3				
640-508	5., 6., 7., 8.	22.3	34.3				
508-416	9., 10., 11., 12.	32.0	31.7				
416-370	13., 14., 15.	11.6	15.7				

pokaže v osemurnih orudenenjih, iz katerih je sfalerit vsaj v 95 % primerov povsem izginil. Enako bi se verjetno zgodilo tudi z galenitom, če se ne bi pred nadaljnjo oksidacijo zavaroval s težko topno plastjo oksidnih mineralov. Podobne primere srečujemo tudi v sistemu interstratificiranih orudenenj, v katerih je markazit sorazmerno pogost mineral. Toda skoraj v vseh primerih lahko ugotavljamo, da je markazit tudi močno oksidiran. V mnogih primerih je ves spremenjen v goethit, v katerem tu in tam še odsevajo njegove strukturne značilnosti. Povsem drugače pa je z monomineralnimi orudenenji, v katerih je stopnja oksidacije praviloma zelo nizka. Najbolj nam to pokažejo velika ZnS orudenenja v Grabnu in v južnem delu Moringa med 6. in 10. obzorjem. V slednjem imamo celo tipičen primer obrnjene globinske razporeditve oksidacije. V zgornjih delih je ruda namreč manj oksidirana kakor v spodnjih obzorjih + 332 in + 300 m.



Sl. 17. Hidrogeološka skica širše okolice mežiškega rudišča

Fig. 17. Hydrogeological sketch map of the broader surroundings of the Mežica mine

1 vodoprepustne (zakrasele) wettersteinske plasti, 2 zgornjetriasne in jurske karbonatne kamenine z neprepustnimi plastmi glinenih skrilavcev ter laporjev, 3 magmatske kamenine (granodiorit, granit-porfir in tonalit), 4 vodoneprepustne kamenine (paleozojski metamorfni skrilavci, permske in triasne plasti, miocenske gline), 5 smer tokov podzemnih vod, 6 najpomembnejši prelomi, 7 severni karavanški nariv, 8 črpalna postaja na koti + 300 m

1 permeable (karstified) Wetterstein beds, 2 Upper Triassic and Jurassic carbonate rocks with impermeable beds of claystones and marls, 3 igneous rocks (granodiorite, granite porphyry, tonalite), 4 impermeable rocks (Paleozoic schists, Permian and Triassic beds, Miocene clays), 5 direction of the groundwater flow, 6 the most important dislocations. 7 the North Karavanke overthrust, 8 pumping station on the mine level + 300 m Kot primer neenake oksidacije v odvisnosti od mineralne sestave lahko omenimo rudo v rudnem telesu št. 2 na obzorju + 815 m v revirju Barbaravzhod. V njem so v južnem delu odkopavali monomineralno, neoksidirano ZnS rudo, le nekaj metrov severno od nje pa zelo močno oksidirano svinčevo rudo z veliko limonita in z zelo malo ali nič sfalerita.

#### Cirkulacija in kemične značilnosti talne vode

Iz geološke skice (sl. 17) in profila (sl. 18) je razvidno, da prihaja voda v centralno rudišče v glavnem z območja Pece, kjer je wettersteinski apnenec razkrit na sorazmerno veliki površini. Hidrogeološke raziskave z barvanjem snežnice v letu 1981 so pokazale, da rabi voda za pot od vrha Pece do središča jame na koti + 300 m okrog dva meseca, to pomeni, da teče s hitrostjo od 0,08 do 0,12 cm s. Nad samim rudiščem je wettersteinski apnenec v večjem delu pokrit s karnijskimi sedimenti v katerih se menjavajo za vodo neprepustne kamenine z visečimi vodonosniki. Del talne vode prihaja v rudnik skozi manjša tektonska okna v Heleni in Fridrihu ter z območja vzhodno od Sumahovega preloma.



Sl. 18. Shematski geološki profil skozi mežiško rudišče Fig. 18. Schematic geological cross-section of the Mežica ore deposit

1 zgornjetriasne kamenine, 2 wettersteinske plasti, 3 Pb-Zn orudenenja, 4 črpalna postaja v Unionu, 5 nivo talne vode pred odpiranjem rudnika, 6 sedanji nivo talne vode, 7 prelomi

1 Upper Triassic rocks, 2 Wetterstein beds, 3 Pb-Zn ore bodies, 4 pumping station in the Union district, 5 ground water level before opening of the mine, 6 the present ground water level, 7 faults

18 — Geologija 27

Ivo Štrucl

Zaradi velikih višinskih razlik med ponori na Peci in izviri v dolini ter zaradi razpokanosti in zakraselosti apnenca je bila cirkulacija talne vode skozi rudišče zmeraj zelo intenzivna. Danes, ko so z rudarskimi deli prispeli do kote + 300 m, znaša višinska razlika 1.800 m, pred začetkom rudarjenja pa je bila 1.540 do 1.600 m. Razumljivo je, da so se ti podatki od pliocena sem močno spremenili, vendar lahko po tektonski zgradbi sklepamo, da so bile tudi v daljnji preteklosti razmere podobne, le s to razliko, da je bil nivo talne vode precej višji in da je segal v samem rudišču celo do 1. skrilavca. Od zadnie ledene dobe sem se je korito Meže med Žerjavom in Mežico znižalo za okrog 150 m. Na to nas navajajo ostanki starih rečnih teras, ki jih najdemo po vsej dolini, med drugim tudi nad Orešnikom na Poleni na nadmorski višini + 640 m. Nivo talne vode se v danem obdobju torej ni spreminjal samo v odvisnosti od klimatskih razmer, temveč tudi zaradi morfoloških sprememb v ponornem in izvirnem območju. V preteklosti je prišlo prav gotovo do močnega mešanja podzemnih vod, zaradi katerega so lahko v rudišču nastajale geokemične bariere. Izotopne analize so pokazale, da znaša doba mešanja padavinske in podzemeljske vode okrog 5 let.

Kemična sestava vod iz vodonosnikov wettersteinskega apnenca je razvidna iz analiz na tabeli 15. Prve tri analize so iz mežiške jame, druge tri pa iz okolice. Razlike so očitne, zlasti po vsebnosti Pb, Zn in  $SO_4^{2-}$  toda razlike se kažejo tudi v prevodnosti vode, trdoti in vsebnosti drugih elementov.

Razlike so tudi dovolj velike, da lahko hidrokemične raziskave uporabimo kot regionalno prospekcijsko metodo. Iz več analiz jamske vode povzamemo, da znaša poprečna vsebnost Pb 0,01, Zn pa 0,05 mg/l. Če upoštevamo te vrednosti in še odtok vode iz jame, ki znaša 40 m³/min, lahko ugotavljamo, da se rudišče letno osiromaši za 210 kg svinca in za petkrat toliko cinka, to je 1051 kg. Na prvi pogled to sicer niso tako velike količine, če pa upoštevamo pri tem še čas, tudi niso tako majhne. Razen tega moramo tu še upoštevamo pri tem še čas, tudi niso tako majhne. Razen tega moramo tu še upoštevati, da je rudišče danes že precej odkopano, saj je bilo doslej odkopano prek 16 milijonov ton rude.  $SO_4^{2-}$  se spreminja v jamski vodi od 35 do 161 mg/l, poprečje 15 analiz pa znaša 72,5 mg/l. Po kemični sestavi vode lahko torej sodimo, da je prišlo v rudišču zaradi oksidacijskih procesov do zelo velikih sprememb, ne samo v mineralni sestavi, temveč tudi zaradi osiromašitve in premestitve rudnih komponent.

Danes je odtok podzemeljske vode zaradi rudarskih del prav gotovo hitrejši kakor takrat, ko se je voda še izlivala skozi kraške razpoke v doline. Temperatura vod iz wettersteinskih plasti se giblje med 6,5° in 9°C, torej okrog poprečne letne temperature. Toda kot kaže, lahko nastopajo lokalno tudi višje temperature. Na to nas opozarjajo navedbe Tellerja (1896) o toplem vrelcu (22,5 °C) v Mušeniku, ki je zaradi rudarskih del usahnil. Ena od možnih in tudi precej verjetnih razlag je, da pripišemo povišano temperaturo oksidacijskim procesom v zaledju izvira.

# Oksidacija sulfidnih mineralov

Iz mnogih različnih analiz ugotavljamo, da se stopnja oksidacije v karavanških rudiščih giblje v zelo širokih mejah, in sicer od 2 do 100 %. V zvezi s tem so nastali tudi skoraj vsi tehnološki in ekonomski problemi pri pridobi-

		Izviri - Springs									
	Enota Unit	Graben 12. obzorje 12 th mine level	Graben + 300 m	Moring + 300 m	Selčnica	Suhodolnica	Šumec				
Ca ²⁺	mg/l	75.12	47.60	62.11	71.14	56.1	31.09				
Mg ²⁺	mg/l	27.08	32.51	28.59	11.50	7.80	11.88				
C1	mg/l	1	2	2	2	2	2				
Na ⁺	mg/l	0.84	1.88	4.03	0.48	0.43					
К+	mg/l	1.24	1.51	1.22	2.31	0.24					
HCO3	mg/l	192	292	220	268	195	140				
so ₄ ²	mg/l	111	35	71	11.5	14.9	31				
Pb	mg/l	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01				
Zn	mg/l	0.75	0.01	0.08	0.04	0.03	0.006				
pН	mg/l	7.9	7.4	7.7	7.6	7.7	8.0				
Prevodnost Conductivity	µS/cm	547	454	508	423	323	215				
Cel. trdota Total hardness	°N	16.85	14.13	15.15	12.45	9.8	6.70				
Karb. trdota Carb. hardness	°N	8.82	13.37	10.08	12.32	8.96	6.44				

Tabela 15. Kemična sestava talne vode iz wettersteinskih plasti Table 15. Chemical composition of the groundwater in Wetterstein beds

Analize so bile narejene v kemičnem laboratoriju Železarne Ravne

The waters were analyzed in the chemical laboratory of the Iron-works Ravne

vanju mineralnih komponent. Oksidacija je prinesla v sicer zelo enostavno mineralno paragenezo primarnih mineralov celo vrsto novih, spremenila pa je tudi strukturne in teksturne značilnosti ter fizikalno-kemične lastnosti rude in prikamenine.

V oksidacijski coni nastajajo najrazličnejši kemični procesi, zaradi katerih se delno ali popolnoma razkrajajo sulfidni minerali. Migrira predvsem žveplo, toda prav tako tudi nekateri drugi elementi. Ker nastajajo praviloma najprej sulfati, ki so v vodi večinoma zelo topni, pomeni oksidacija tudi izluženje.

Oksidacija poteka v vodi, ki je bogata s kisikom, po naslednjih reakcijah (S m i r n o v , 1954):

 $\begin{array}{c} 2 \; {\rm FeS}_2 + 7 \; {\rm O}_2 + 2 \; {\rm H}_2 {\rm O} = 2 \; {\rm FeSO}_4 + 2 \; {\rm H}_2 {\rm SO}_4 \\ {\rm PbS} + 2 \; {\rm O}_2 = {\rm PbSO}_4 \\ {\rm ZnS} + 2 \; {\rm O}_2 = {\rm ZnSO}_4 \end{array}$ 

Hitrost posameznih reakcij je odvisna od različnih činiteljev: topnosti nastalih sulfatov, temperature, velikosti in površine dotika vode in sulfida, topnosti sulfidov, hitrosti obnavljanja vode, stabilnosti določene modifikacije itd.

Ker igrata markazit in pirit v oksidacijskem procesu v mežiškem rudišču zelo pomembno vlogo, si poglejmo najprej oksidacijo teh dveh mineralov. Iz številnih poskusov in terenskih opazovanj sledi, da poteka oksidacija po naslednjih reakcijah (Smirnov, 1954):  $2 \operatorname{FeS}_{2} + 7 \operatorname{O}_{2} + 2 \operatorname{H}_{2} \operatorname{O} = 2 \operatorname{FeSO}_{4} + 2 \operatorname{H}_{2} \operatorname{SO}_{4}$   $12 \operatorname{FeSO}_{4} + 6 \operatorname{H}_{2} \operatorname{O} + 3 \operatorname{O}_{2} = 4 \operatorname{Fe}_{2} (\operatorname{SO}_{4})_{3} + 4 \operatorname{Fe}(\operatorname{OH})_{3}$ ali  $4 \operatorname{FeSO}_{4} = 2 \operatorname{H}_{2} \operatorname{SO}_{4} + \operatorname{O}_{2} = 2 \operatorname{Fe}_{2} (\operatorname{SO}_{4})_{3} + 2 \operatorname{H}_{2} \operatorname{O}$   $\operatorname{Fe}_{2} (\operatorname{SO}_{4})_{3} + 6 \operatorname{H}_{2} \operatorname{O} \rightleftharpoons 2 \operatorname{Fe}(\operatorname{OH})_{3} + 3 \operatorname{H}_{2} \operatorname{SO}_{4}$ 

Oksidacija je torej večstopenjska in se odvija po tem vrstnem redu:

 $\text{FeS}_{2} \rightarrow \text{FeSO}_{4} \rightarrow \text{Fe}_{2}(\text{SO}_{4})_{3} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_{3} \rightarrow \text{limonit.}$ 

Limonit je končni proizvod oksidacije in je eden najbolj stabilnih mineralov oksidacijske cone. Pogosto se pojavlja tudi povsem sam, brez drugih mineralov, zlasti v osemurnih (120^o) razpokah in posameznih delih interstratificiranih oruđenj. Minerali, ki izhajajo iz vmesnih stopenj oksidacijskega procesa, so v mežiškem rudišču sorazmerno redki. Tu in tam se sicer pojavlja melanterit, toda povečini gre za recentne tvorbe v starih ruđarskih delih ali razpokah nad nivojem podzemeljske vođe.

Sulfat dvovalentnega železa je v slabo kislih raztopinah ob prisotnosti prostega kisika zelo nestabilen in se kaj hitro spremeni v trovalentni železov sulfat, ki je prav tako nestabilen, zlasti v slabo kisli in nevtralni sredini.  $Fe_2(SO_4)_3$  namreč hitro hidrolizira in koagulira, izločeni gel pa se z razvodnjavanjem spremeni v limonit.

Oksidacija pirita je pomembna predvsem zategadelj, ker nastajajo vmesni in stranski proizvodi, ki nadaljnjo oksidacijo še pospešujejo, in to ne samo lastno, temveč tudi drugih mineralov. Iz naslednjih reakcij po Smirnovu (1954) je razvidna vloga trovalentnega železovega sulfata, ki je znan kot močan oksidant:

$$\begin{split} & FeS_2 + Fe_2(SO_4)_3 = 3 \ FeSO_4 + 2 \ S \\ & 2 \ ZnS + 2 \ Fe_2(SO_4)_3 + 3 \ O_2 + 2 \ H_2O = 2 \ ZnSO_4 + 4 \ FeSO_4 + 2 \ H_2SO_4 \\ & ZnS + Fe_2(SO_4)_3 = ZnSO_4 + 2 \ FeSO_4 + S \\ & 2 \ PbS + 2 \ Fe_2(SO_4)_3 + 3 \ O_2 + 2 \ H_2O = 2 \ PbSO_4 + 4 \ FeSO_4 + 2 \ H_2SO_4 \end{split}$$

Trovalentni železov sulfat reagira s karbonati praviloma po naslednji formuli:

 $3 \text{ RCO}_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{ H}_2\text{O} = 2 \text{ Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{ RSO}_4 + 3 \text{ CO}_5$ 

Na ta način nastajajo tudi razne psevdomorfoze limonita po karbonatnih mineralih.

 $Fe_2(SO_4)_3$  je tudi eden glavnih nosilcev kisika za oksidacijo globljih delov rudišča, kjer v vodi ni več prostega kisika. Iz pirita in markazita nastane tudi sorazmerno največ proste žveplove kisline, ki v procesu oksidacije tudi igra pomembno vlogo. Pri nekaterih procesih nastaja tudi prosto žveplo, ki pa sorazmerno hitro oksidira v  $SO_3$  in  $SO_2$  in je zato bolj redko. Tu in tam pa ga najdemo tudi v mežiškem rudišču, zlasti v višjih legah, nad nivojem podzemne vode.

Sfalerit spada v skupino sulfidov, ki so najlaže podvrženi procesu oksidacije, zlasti če so v združbi z drugimi sulfidi. V združbi z markazitom oksidira sfalerit 10 do 14-krat hitreje, kakor če se pojavlja sam. Tudi v mežiškem rudišču imamo za to mnogo dokazov. Dovolj je, da primerjamo med seboj stopnjo oksidacije monomineralnih ZnS orudenenj grabenskega rudišča in osemurnih orudenenj. V prvih znaša stopnja oksidacije 5,5 % iz osemurnih orudenenj pa je praktično ves cink migriral, in če ga je kaj ostalo, ga je poprečno 63 % v oksidni obliki. Sicer pa je poprečna vsebnost Zn v osemurnih orudenenjih samo 0,60 %.

Oksidacija sfalerita poteka prek ZnSO₄, ki je v vodi zelo topljiv (531,2 g l pri 18 °C). Zaradi tega ostane Zn povečini raztopljen v vodi in z njo vred tudi zapušča orudenenje, deloma celo rudišče. Do izločanja ali oblikovanja novih rudnih mineralov oziroma mineralizacij pride samo pod določenimi okolnostmi. Ena od teh je, če raztopine oziroma vode z raztopljenim ZnSO₄ pronicajo skozi apnenec, pri čemer nastaja smithsonit po naslednji formuli:

$$ZnSO_4 + CaCO_3 + 2 H_2O = ZnCO_3 + CaSO_4 \cdot 2 H_2O$$

Razni poskusi, predvsem pa terenska opazovanja, kažejo, da vse karbonatne kamenine niso enako primerne za ta proces, kar se kaže tudi v razširjenosti smithsonita. V Navršniku, kjer se ruda javlja pretežno v dolomitu, kljub intenzivni oksidaciji ne najdemo obogatitve s smithsonitom ali hidrocinkitom, medtem ko so le-te sorazmerno pogoste v unionskem sistemu, kjer je dosti kalcita in čistega apnenca. Iz zgornje kemične reakcije je tudi razvidno, da nastaja ob smithsonitu tudi sadra, ki prekine nadaljnjo reakcijo med CaCO₃ in ZnSO₄. V splošnem pa poteka ta proces zelo počasi in je odvisen od raznih okolnosti — cirkulacije vode, značilnosti in sestave karbonatnega minerala in seveda tudi od kemične sestave vode.

Očitno pride do izločanja cinka iz talne vode še najprej in najhitreje z izparevanjem. To lahko opazujemo zlasti v starih vlažnih rudarskih delih — v rovih in odkopih, kjer se že po nekaj letih oblikujejo sigaste skorje in celo minikapniki iz hidrocinkita. Najlepše primere tovrstnega izločanja cinka smo našli v Topli. Zelo lep primer ritmičnega obarjanja hidrocinkita in sadre iz zgornjega dela mežiške jame sta opisala že Granigg in Koritschoner (1914).

Oksidacija galenita poteka, kot že omenjeno, po splošno znani reakciji:

# $PbS + 2O_2 = PbSO_4$

Spočetka se proces odvija sorazmerno hitro, vendar se kaj kmalu upočasni, če že ne ustavi. Vzrok za to je zelo majhna topnost nastalega svinčevega sulfata, ki naredi na galenitu tanek zaščitni film. Najlepše recentne primere tovrstne oksidacije smo lahko opazovali v Topli, ko smo rudišče po 70. letih ponovno odprli.

Razpršena galenitna zrna so bila vsa prevlečena s tanko, plesni podobno plastjo belega anglezita. Podobne primere najdemo tudi v drugih starih rudarskih delih — na Mali Peci, v starem Fridrihu, Grabnu itd., s to razliko, da niso tako vidne, ker so podobne barve, kot je prikamenina.

Zaradi slabe topnosti sulfata (0,041 g l pri 18 °C) svinec zelo slabo migrira.

Ob prisotnosti CO₂ je anglezit zelo neobstojen in se prav kmalu spremeni v cerusit, ki je izredno težko topljiv (0,001 g l pri 18 °C). Zategadelj spada tudi med najbolj stabilne minerale oksidacijske cone z zelo majhno migrativno sposobnostjo. Povečini ga najdemo na galenitu ali znotraj njega — v razpokah, po ploskvah razkolnosti ali v votlinicah (tabla 7, sl. 2—5; tabla 8).

Table 16. Oxydation deg	ree of Pb-Zn ores and their contents	molybdenum
Število vzorčevanih odkopo Number of sampled stopes	v Stopnja oksidacije v % Oxydation degree in %	Vsebnost Mo Content of Mo µg/g
	Pb	
28	0 - 10	22
33	10 - 20	14
22	20 - 30	29
15	30 - 40	18
9	40 - 50	41
9	>50	25
	Zn	
38	0 - 10	16
15	10 - 20	27
9	20 - 30	15
8	30 - 40	25
8	40 - 50	16
39	>50	23

Tabela 16. Stopnja oksidacije Pb-Zn oruđenenj in vsebnosti molibdena v njih Table 16. Oxydation degree of Pb-Zn ores and their molybdenum contents

Toda kljub veliki stabilnosti utrpi tudi cerusit precejšnje spremembe, nadomeščajo pa ga lahko druge Pb spojine ali limonit. Iz rude ga lahko izlužijo predvsem nevtralne ali slabo bazične hidrokarbonatne vode. Primere takšnega izluževanja, kakršne v mežiškem rudišču sorazmerno pogosto srečujemo, nam kažeta sliki 5 in 6 na tabli 8. Ob prisotnosti CO₂ nastaja svinčev hidrokarbonat, ki je v vodi 20-krat bolj topen kakor cerusit. Migracija svinca je možna tudi, če je voda zasičena z železovim sulfatom in če je dovolj kisla. To pa so okolnosti, ki so vladale zlasti v zahodnem delu rudišča, to je v Navršniku in Triurnem rudišču, kjer je bilo prvotno zelo mnogo pirita in markazita. Ker sta oba minerala večidel spremenjena v limonit, lahko domnevamo, da so podzemne vode, ki so se počasi premikale skozi sistem teh oruđenenj, bile kmalu zasičene z železovim sulfatom. Zaradi sproščenih količin  $H_2SO_4$  pa je bila voda bržkone tudi precej kisla. Prav v teh dveh revirjih najdemo tudi mnogo primerov povsem izluženih oruđenenj, v katerih je ostal samo še limonit z manjšimi količinami Pb in Zn, in to pretežno v obliki oksidnih spojin.

Z oksidacijskimi procesi je povezan tudi nastanek wulfenita. Tipičen za oksidacijsko cono je tudi descloizit, vendar ga še daleč ni toliko kot wulfenita, ki so ga v Mežici do leta 1956 redno eksploatirali in predelovali v kalcijev molibdat.

#### Geološke, geokemične in mineraloške značilnosti mežiškega rudišča

Tabela 17. Stopnja oksidacije Pb-Zn rude po revirjih in poprečne vsebnosti molibdena v njih Table 17. Oxydation degree of Pb-Zn ores in the Mežica mine districts and their average molybdenum contents

Revir Mine district	Štev. odkopov Numb. of stopes	Stopnja ol Oxydation Pb	Mo µg/g	
Navršnik	40	24	43	7
Srednja cona I	7	16	36	11
Srednja cona II	7	37	91	26
Fridrih	6	25	57	17
Moring	6	40	25	13
Graben	22	10	5	21
Union	10	25	36	56
Stari Fridrih	9	17	24	36
Igrče	4	26	40	44
Helena	12	21	47	27

O izvoru molibdena obstajajo v glavnem tri teorije:

1. da je prišel v oksdacijsko cono s termalnimi vodami,

2. da izhaja iz sulfidnih mineralov rudišča in

3. da izvira iz okolnih kamenin.

Za alpska Pb-Zn rudišča z wulfenitom prevladuje mnenje, da izhaja Mo iz zgornjetriasnih, karnijskih in noriških kamenin. Tako mnenje je zastopal tudi Zorc (1955), ki v zvezi s tem navaja sorazmerno visoke vsebnosti molibdena (0,01 do 0,065 %) v karnijskem apnencu in skrilavcu. To je sicer povsem logičen zaključek, vendar so glede tega le še določeni pomisleki, ne samo zaradi navedenih, morda nekoliko previsokih vsebnosti molibdena, temveč tudi v zvezi s cirkulacijo podzemnih vod. Vse premalo namreč upoštevamo nidrogeološke značilnosti celotnega kompleksa triasnih kamenin.

Hidrološki sistem je v zgornjetriasni skladovnici ločen od srednjetriasnega s tremi nivoji neprepustnega skrilavca. Preden nadaljujemo diskusijo o možnem izvoru molibdena, poglejmo nekaj podatkov o njem, predvsem o njegovi razširjenosti, bodisi v obliki wulfenita ali sledne prvine v Pb-Zn rudi.

Iz tabele 16 je razvidno, da vsebnost molibdena v rudi ni neposredno odvisna od stopnje oksidacije. Do podobnega zaključka pridemo, če primerjamo vsebnost molibdena v rudi z njeno stopnjo oksidacije po revirjih (glej tabelo 17).

Zelo jasno je v njej vidna razlika med vsebnostjo molibdena v rudi, ki pripada interstratificiranemu sistemu, in rudi unionskega sistema. Če primerjamo med seboj dva najbolj tipična revirja — Navršnik in Union, vidimo, da je unionski sistem 8-krat bogatejši z molibdenom. Če pa upoštevamo še količine Mo v wulfenitnih nahajališčih, ki v analiziranih vzorcih niso bili zajeti, potem je razlika med enim in drugim sistemom še nekajkrat večja.

Revir Mine district	Pb	Pb(ox)	Zn	Мо	Bi	Cu	
Helena	22.51		15.38	7.43	0.23	0.32	
Fridrih	67.15	15.59	0.80	9.72	0.0008	0.02	

Tabela 18. Kemična sestava galenita z jordisitom v  ${}^{0}_{0}$ Table 18. Chemical composition of galena with jordisite in  ${}^{0}_{0}$ 

Od okoli 80 wulfenitnih nahajališč, seveda že zdavnaj odkopanih, je bilo le 8 vezanih na sistem interstratificiranih oruđenenj, in še od teh je bilo več kot polovica registriranih zgolj kot mineralni pojav. Razen v wulfenitu se molibden javlja tudi v obliki jordisita, in to povečini v združbi z galenitom, ki v primeru prisotnosti le-tega pušča na prstih črn premaz. V tabeli 13 je prikazana kemična sestava dveh značilnih vzorcev galenita z jordisitom.

Nemalokrat se pojavlja molibden tudi v cerusitu, in to v zelo različnih koncentracijah; zato je ta lahko tudi različno obarvan. Beli cerusiti vsebujejo do 0,4 % Mo, rumenkasto rjavi pa do 1,7 % Da je velik del molibdena vezan na cerusit, nam kažejo tudi razne analize kompozitnih vzorcev cerusitnih koncentratov, ki vsebujejo od 0,2 do 0,4 % molibdena, seveda je del molibdenove kovine lahko tudi v obliki wulfenita. Zanimivo je, da so čisti sulfidni minerali sorazmerno revni z molibdenom. Galenit iz interstratificiranih oruđenenj vsebuje poprečno le 2  $\mu$ g g, galenit unionskega sistema pa 3,7  $\mu$ g g. V sfaleritu je še manj molibdena. Le v enem vzorcu ga je bilo 2,4  $\mu$ g g, v ostalih pa manj kot 0,3  $\mu$ g g. Enako velja za čiste vzorce prikamenine, v katerih vsebnosti Mo ne presegajo 3  $\mu$ g g.

Molibden migrira v dveh oblikah: kot  $MoO_2SO_4$  in  $H_2MoO_4$ , in to samo v kislem okolju, ko pa se to zniža, se izloči v obliki molibdatov. Tudi v mežiškem rudišču lahko to ugotavljamo. V Navršniku, kjer je bila zaradi intenzivne oksidacije pirita, markazita in sfalerita podzemna voda bolj kisla, nimamo wulfenita, medtem ko ga najdemo v unionskem sistemu v precejšnjih količinah, bodisi v obliki samostojnih koncentracij ali pa na galenitu. Očitno je moralo biti v vodi tudi precej raztopljenega svinca, sicer bi se molibden verjetno izločil tudi v obliki Ca $MoO_4$  oziroma powellita, zlasti tam, kjer se javlja wulfenit v samostojnih koncentracijah brez galenita neposredno na apnencu ali kalcitu.

Iz navedenih podatkov lahko sklepamo, da je bilo tudi znotraj rudonosne skladovnice wettersteinskega apnenca za nastanek wulfenita dovolj molibdena, in to bržkone v obliki fino razpršenega jordisita. Vse bolj pa je očitno, da je v razpokah in vzdolž prelomov unionskega sistema prišlo do formiranja sekundarnih Pb-Zn orudenenj, za katere je med drugim značilna tudi povišana vsebnost molibdena.

# Najpomembnejši oksidni minerali mežiškega rudišča

Mežiški rudnik je že od nekdaj znan zlasti po wulfenitu, ki so ga raznesli na vse strani sveta, v nekaj tisoč zbirk, muzejskih, šolskih ali privatnih. Manj znani pa so ostali oksidni minerali, in to predvsem zaradi drobnozrnatosti in manjše privlačnosti. Krasote kristalnega sveta se nam namreč pri večini oksidnih mineralov odkrijejo šele pri večjih povečavah.

Čeravno je oksidacija zajela več ali manj celotno rudišče, se večje koncentracije nekaterih mineralov, na primer wulfenita, hidrocinkita, hemimorfita in descloizita pojavljajo le v nekaterih delih rudišča, največ pa v orudenenjih unionskega sistema, to je v Igrčem, Heleni in Unionu.

Limonit in cerusit sta razširjena po vsem rudišču. Limonita je največ v Navrśniku in Triurnem rudišču.

Gospodarsko pomemben je edinole cerusit, ki se pojavlja v rudi praviloma skupno z galenitom, s katerim je povečini tudi globoko zraščen. Zelo redki so primeri, ko je odvojen od galenita. S prostim očesom vidni kristali so ponavadi pritrjeni ali vraščeni na močno razjedenem luknjičastem galenitu. Nemalokrat se pojavljajo v obliki drobnih kopuč v majhnih geodah. Ploščasti, prizmatični in piramidalni kristali so veliki le 1 do 3 mm, le redkokdaj so večji (tabla 3, sl. 1—3). Malo večje kristale smo našli svoj čas v Idinem rovu na Mali Peci. Največji kristal, velik okrog 5 cm, pa so našli v Igrčem. Sorazmerno pogosto najdemo kristale v obliki dvojčkov (tabla 8, sl. 1). Cerusitni kristali so lahko brezbarvni, beli in sivi, včasih pa tudi rumeni in rumenkasto rjavi. Siva barva pride navadno od galenitnih vključkov, rumenkasta pa od limonita ali od večjih vsebnosti molibdena.

Oksidacija galenita oziroma njegovo spreminjanje v cerusit se odvija najbolj pogosto po razkolnih ploskvah, seveda pa tudi po drugih razpokah (tabla 7, sl. 2 in 3). Zelo pogosto se svinčev karbonat širi tudi iz obrobnih delov zrn proti notranjosti (tabla 7, sl. 5), bodisi v obliki drobnozrnatih alotriomorfnih agregatov ali v obliki koloformnih — ledvičastih struktur. Zamenjava nikoli ni popolna, vedno najdemo v cerusitu ostanke galenita, tu in tam tudi anglezita, toda slednjega je navadno zelo malo.

Ponekod najdemo cerusitne kristale tudi na smithsonitu (tabla 8, sl. 1 in 2), hidrocinkitu ali limonitu. Pogosto so z njimi tudi zraščeni (tabla 9, sl. 1). Čeravno je cerusit slabo topen, redkokdaj kaže povsem čiste in gladke kristalne ploskve, ki so povečini močno korodirane, kot je vidno na slikah 5 in 6 na tabli 8.

Smithsonit je ponavadi močno razpršen in ga povečini lahko ugotavljamo le z mikroskopom ali s kemično analizo. Tu in tam pa nastopa tudi v večjih koncentracijah, zlasti v višjih legah rudišča. Znan po smithsonitu je bil predvsem revir Igrče, v katerem so celo imenovali po njem na koti + 800 m kalamina obzorje. Nastopa pa zelo različno, sam ali v združbi s hidrocinkitom, hemimorfitom, sadro in cerusitom (tabla 9, sl. 1—5). Najbolj pogosto se pojavlja v obliki skorjastih in satastih sprimkov, katerih površina je sestavljena iz grozdasto-ledvičastih hrapavih prevlek, ki makroskopsko ne kažejo kristalne zgradbe. Ta je vidna šele pri večjih povečavah. Takrat vidimo, da sestoji skorja iz polkroglastih vzboklin z dokaj urejeno romboedrsko zgradbo (tabla 9, sl. 4). Iz oblik in paragenez posameznih vzorcev oksidnih cinkovih rud nastane vtis, da je smithsonit v večini primerov nastal iz hidrocinkita, ne pa neposredno iz sulfata v raztopini. Na to nas navajajo tudi recentni procesi v starih rudarskih delih, kjer se iz pronicajoče talne vode praviloma izloči vedno le hidrocinkit in sadra, ne pa smithsonit in sadra, kot izhaja iz kemične reakcije v predhodni razlagi na strani ??. Pomembno je še omeniti, da je smithsonit, če nastopa sam, skoraj vedno brez sadre, ko pa je v združbi s hidrocinkitom, je sadra skoraj vedno prisotna, bodisi v obliki prevlek ali v obliki idiomorfnih kristalov, razpršenih po površini in geodah.

Granigg in Koritschoner (1914) ter Grafenauer (1958b) so opisali lepe primere conarnega menjavanja med hidrocinkitom in sadro, kar se tudi povsem sklada z reakcijo med ZnSO₄ in CaCO₃.

Smithsonit nastopa tudi v obliki idiomorfnih romboedrov (1011), ki kažejo med seboj zelo različne oblike zraščanja. Najbolj zanimivi so romboedrski kristali smithsonita na hidrocinkitu (tabla 9, sl. 5), za katere pa še ne vemo, ali gre pri luknjičavosti za korozijske strukture ali za nedokončano kristalizacijo.

Barva smithsonita se zelo spreminja. Redkokdaj je brezbarven ali bel, povečini je siv, sivkasto rjav ali rdečkasto rjav, in zategadelj govorimo vedno le o kalamini in ne o smithsonitu. V tem in seveda tudi v ostalih značilnostih se bistveno razlikuje od hidrocinkita, ki je večinoma nežno bel ali rahlo rumenkasto bel. Železovi oksidi se na hidrocinkitu pojavljajo le v obliki drobnih madežev. Dokaj podrobno sta ga opisala G r a n i g g in K o r i t s c h o n e r (1914), zato se bom tu omejil le na opis, ki sledi iz razskav z elektronskim mikroskopom. Pri povečavah do 300-krat kaže hidrocinkit v glavnem iste značilnosti, ki jih lahko opazujemo tudi s prostim očesom, lupo ali binokularnim mikroskopom. Pri večjih povečavah hidrocinkita pa se pokaže zelo porozna in dokaj neurejena struktura, sestavljena iz zelo tankih ploščic, postavljenih pravokotno ali radialno na površino skorje ali polkrogle (tabla 9, sl. 5 in 6).

Od cinkovih oksidnih mineralov je hidrocinkit verjetno še najbolj razširjen. Najdemo ga praktično po vsem rudišču, toda redkokje v večjih koncentracijah. Skoraj vedno je v združbi z drugimi oksidnimi minerali, toda nemalokrat nastopa tudi sam v obliki tankih, snežno belih sigastih tvorb na apnencu ali dolomitu. To je navadno tudi znamenje, da je v neposredni bližini kakšno ZnS orudenenje. Ne smemo pa teh tvorb zamenjati z zelo podobnimi iz aragonita in kalcita. Hidrocinkit se pojavlja kot prevleka na galenitu, skorjasti svetlici, smithsonitu ali limonitu. Na njem samem pa so nemalokrat drugi oksidni minerali, zlasti cerusit, hemimorfit, wulfenit, sadra, aragonit, kalcit ter smithsonit, in to povečini v idiomorfnih, toda zelo drobnih kristalih.

Pomemben mineral oksidacijske cone je tudi hemimorfit. Zanimivo je, da je v Bleibergu celo bolj pogost kot smithsonit (S c h r oll, 1953, K a n a k i, 1972), česar za Mežico ne moremo trditi in lahko celo rečemo, da je sorazmerno redek. Doslej smo ga našli edinole v Igrčem, Grabnu in na Barbari. Javlja pa se v zelo lepih, toda s prostim očesom komajda vidnih idiomorfnih kristalih, ki v obliki kaotično zraščenih kopuč tvorijo skorje na drugih oksidnih mineralih (tabla 10, sl. 2 in 3). Kristali so navadno prozorni, bolj redko pa so sivkasti ali sivkasto zeleni. Prevladujejo pinakoidne in prizmatične kristalne oblike, v katerih so najbolj izrazite predvsem naslednje ploskve: b (010), i (031), t (301) in m (110). Ponavadi je v združbi s smithsonitom, sicer pa se pojavlja tudi v združbi z drugimi oksidnimi minerali, zlasti s hidrocinkitom in cerusitom, pa tudi z wulfenitom (tabla 10, sl. 4).

Zelo pomemben mineral oksidacijske cone v mežiškem rudišču je wulfenit, o katerem obstaja cela vrsta razprav in opisov, med katerimi moramo zlasti omeniti dela naslednjih raziskovalcev: Brunlechnerja (1884), Granigga in Koritschonerja (1914), Hegemanna (1949), Meixnerja (1935, 1950, 1956), Schrolla (1949), Zorca (1954, 1955), Duhovnika (1954) in Grafenauerja (1958 b). Posebej pa je seveda potrebno omeniti Wulfena (1785), ki je o tem mineralu napisal prvo obsežnejšo monografijo, in to prav iz koroških nahajališč.

V sledovih najdemo wulfenit po vsem rudišču, v večjih koncentracijah pa v glavnem samo v mlajših razpokah unionskega sistema. Največ ga je bilo v zgornjih delih jame, v Igrčem in Heleni, toda tudi v Unionu je bilo nekaj zelo bogatih nahajališč, zlasti med 9. in 10. obzorjem. Znam po wulfenitu je bil tudi revir Fridrih. Z globino se sicer količine wulfenita zmanjšujejo in tudi nahajališč je manj, toda najdemo jih še vedno, tudi v najnižjih rovih, na primer na koti + 300 m, nekaj sto metrov pod prvotnim nivojem podtalnice.

Wulfenit je skoraj vedno v združbi z drugimi oksidnimi minerali (tabla 10, sl. 4—6; tabla 11), zlasti z limonitom, cerusitom, hidrocinkitom in descloizitom. Od sulfidnih mineralov je prisoten edinole galenit, in še ta je praviloma zelo močno oksidiran. Pirit in sfalerit sta v bližini wulfenitnih nahajališč povečini do kraja oksidirana.

Najbolj pogosto se pojavlja wulfenit v ploščasti obliki, z debelino ploščic od 0,2 do 1 mm, včasih pa tudi v obliki psevdo kock, piramid in bipiramid. Debelejše ploščice in kocke so navadno zlepljenke dveh ali več tanjših ploščic.

Podroben opis o oblikah nastopanja so podali Granigg in Koritschoner (1914) ter Zorc (1955).

Nekaj povsem posebnega in manj znanega pa so wulfeniti in cerusitni kristali iz močno oksidiranega svinčevega orudenenja med 7. in 8. obzorjem, zahodno od vpadnika v grabenskem rudišču (tabla 11, sl. 4—6). V njem so bili najdeni tudi redki svinčevi minerali: minij —  $Pb_{3}O_{4}$ , litargit — aPbO in masikot —  $\beta PbO$  (G r a f e n a u e r 1959). Ruda, od katere je ostalo le še nekaj ostankov v stebrih, je bila izredno močno oksidirana. Wulfenit nastopa v dveh oblikah: v drobnih tetragonalnih piramidah ali kombinaciji piramide in prizme — o (111) in m (110) (tabla 11, sl. 6) ter v obliki zelo drobnih in tankih iglic (tabla 11, sl. 4 in 5). Prve so bledo rjavkaste barve in se prav lahko zamenjajo s cerusitom, druge pa so citronasto rumene. Najbolj zanimiva pa je zgradba kristalov. Kot vidimo s slik 5 in 6 na tabli 11, nikjer ni izrazitih ploskev. Kristali so posejani tudi z zelo drobnimi in nejasnimi oksidnimi tvorbami, ki jih pa do zdaj še nismo uspeli določiti. Rentgenski difraktogrami so pokazali le na prisotnost wulfenita in cerusita v ročno odbranih vzorcih minikristalnih kopuč oziroma druz.

Iz tabele 19 je razvidna kemična sestava različno obarvanih wulfenitov.

Za analizo smo izbrali wulfenite povsem različne barve, in to predvsem z namenom, da bi ugotovili, ali obstaja med barvo in slednimi prvinami kakršnakoli odvisnost. Ta vloga naj bi predvsem pripadala kromu, vendar analize tega n $\epsilon$  pokažejo najbolj prepričljivo. Resda vsebuje zeleni wulfenit največ kroma, toda nasproti rdečemu je razlika minimalna. Na drugi strani pa ga vsebuje zelenkasto rumeni wulfenit najmanj. Če bi hoteli o tem imeti bolj jasno sliko, bi morali narediti seveda precej več analiz. Ugotoviti bi morali tudi še obliko prisotnega kalcita, ali gre tu za izomorfno primešan kalcij ali

Revir Mine district	Obzorje Mine level	Barva Color	Pb	Мо	Cu	Cr	Ca
Union	10 - 11	zr	53.48	24.76	0.0001	0.030	2.00
Union	10 - 11	Z	54.36	25.17	0.0014	0.046	0.92
Union	10	rr	54.19	25.09	0.0010	0.040	0.58
Union	10	r	53.34	24.69	0.0014	0.042	2.08
Graben	8	rj	53.85	24.87	0.0017	0.038	1.41

r

Tabela 19. Kemična sestava različno obarvanih wulfenitov v  ${}^{0}{}_{0}$ Table 19. Chemical composition of variously colored wulfenites in  ${}^{0}/{}_{0}$ 

zr	Zelenkasto	rumeni	wulfenit	
	Greenish ye	ellow wu	ulfenite	

z Zelankasti wulfenit Greenish wulfenite

- Rdeči wulfenit Red wulfenite
- h wulfenite
- rr Rdečkasto rjavi wulfenit Reddish brown wulfenite

rj Bledo rjavi wulfenit Pale brown wulfenite

Vzorci so bili analizirani v laboratoriju mežiškega rudnika (analitik D. Simetinger) The samples were analyzed in the laboratory of the Mežica mine (analyst D. Simetinger)

pa za vključke powellita v wulfenitu, katerega bi navsezadnje lahko pričakovali, saj se wulfenit pojavlja v glavnem samo v apnencu.

Skupno z wulfenitom se pogosto pojavlja tudi descloizit (tabla 12, sl. 2), nemalokrat pa tudi sam. Največkrat ga najdemo v močno izluženih razpokah, bodisi na stenah ali na kosih apnenca, s katerimi so razpoke pogosto zapolnjene. Razen descloizita pa najdemo v groblji razpoke še wulfenit, v manjših ali večjih koncentracijah, velike ali majhne kalcitne druze in prevleke, pa tudi limonit in manganski oksidi, ki so največkrat v obliki dendritov. Descloizita je precej manj kot wulfenita, in tudi po velikosti kristalov močno zaostaja za njim. S prostim očesom so kristali komajda vidni, toda zaradi črne barve in močnega diamantnega sijaja so kljub temu precej opazni.

Dokaj podrobno so descloizit raziskali in opisali Grafenauer, Ottemann in Strmole (1968), in sicer z 11. obzorja (+ 444 m). Po njihovih raziskavah ima descloizit naslednjo kemično sestavo: PbO — 54,5 %, ZnO — 23,3 %, V₂O₅ — 21,6 %, MnO — 0,5 %, FeO — 0,1 % in CuO — 0,1 %. Črno barvo descloizita pripisujejo mikroskopsko majhnim vključkom železovega hidroksida. Po kemični sestavi in tudi barvi bi to morda prej morali prisoditi vključkom manganskih oksidov.

V starejši literaturi so descloizit opisovali kot rombični vanadit (Zippe, 1860), pozneje pa kot dechenit (Brunlechner, 1884, 1888).

Limonit je med vsemi oksidnimi minerali najbolj razširjen in tudi po količini jih presega. Pretežno je predstavljen z goethitom, redkeje z lepidokrokitom. V glavnem izhaja iz pirita in markazita, velik del pa tudi iz sfalerita, pri katerem pride pri oksidaciji do jasne ločitve sestavin minerala. Iz predhodnih razlag smo videli, da cink v večini primerov zapušča rudno telo, železo, ki ga je v sfaleritu do 4 %, pa se navadno izloči kot limonit že na kraju samem ali vsaj v neposredni bližini. Prav zadnji pa je rudarjem že od nekdaj služil kot pomemben kažipot pri iskanju rude. V Mežici se je namreč za kamenino z limonitom in drugimi oksidnimi minerali udomačilo ime »ugodna« kamenina.

Limonit se javlja v zelo različnih oblikah in koncentracijah. Povečini nastopa v obliki okraste, rdečkasto rjave in rumenkasto rjave zemljaste mase, včasih pa je tudi dokaj jedrnat. Nemalokrat kaže prvotne strukturne in teksturne značilnosti rude, zlasti v interstratificiranih in osemurnih orudenenjih. V splošnem pa vsebujejo prav ta orudenenja tudi največ limonita. V teh primerih so v njem praviloma prisotni tudi drugi oksidni minerali, zlasti cerusit, hidrocinkit in sadra. Od sulfidnih mineralov najdemo v njem navadno le še galenit, tu in tam morda še nekaj ostankov pirita ali markazita. Galenit se v limonitu ponavadi pojavlja v obliki močno korodiranih gomoljev in grud najrazličnejših oblik, ki spominjajo večkrat na moderne umetniške skulpture.

Tipična minerala oksidacijske cone sta tudi kalcit in aragonit. Ves kalcit seveda ni nastal z oksidacijskimi procesi, velik del pa le, zlasti tisti, ki se javlja v lepih kristalnih kopučah v razpokah in kavernah, v katerih so kristali včasih tudi kot pest veliki. Kalcitni kristali so prozorni, prosojni in mlečno beli. Niso redki primeri, da so kalciti tudi obarvani — sivkasto do skoraj črno ali rumenkasto, rjavo in rdečkasto rjavo. Seveda je vse to odvisno od tega, kakšni so vključki v njem. Siva barva izhaja navadno od galenitnih vključkov, včasih tudi od skrilavca, rumenkasta in rjava pa od gline ali limonita.

Kalcit se pojavlja v lepih podolgovatih prizmah, dvojčičnih zrastkih ali skalenoedrih na stenah kraških razpok ali manjših kavern. V starih opuščenih rovih se srečujemo pogosto tudi z recentnim nastajanjem kalcita in aragonita. Enega teh primerov si poglejmo nekoliko bolj natančno, in sicer gre za zanimive sigaste vorbe v dolomitu grabenskega rudišča (tabla 12, sl. 3—6). Osnova sigaste skorje je močno uškriljen in zdrobljen lapor. Karbonatna skorja pa sestoji iz več plasti, kalcitnih in aragonitnih. Prisoten je tudi hidrocinkit, in sicer v obliki razpršenih zrn, tankih lamin ali v obliki zelo drobnih zapolnitev razpok. Od aragonita in kalcita ga ločimo seveda samo z ultravijolično lučjo. V vdolbinah skorje najdemo prosto ležeče aragonitne kroglice premera od 0,5 do 1 mm. Njihovo strukturo vidimo na slikah 4—6 table 12.

Pomembni in še kar pogostni so tudi plumbokalciti, ki se pojavljajo v glavnem v unionskem sistemu. Morda so tu in tam tudi v interstratificiranih orudenenjih, vendar jih doslej nisem zasledil.

Niso pa vsi kalciti plumbokalciti, ker je barva lahko različnega izvora.

Skoraj vsak raziskovalec mežiškega rudišča omenja kot rednega spremljevalca oksidiranega galenita ali cerusita vedno tudi anglezit. Zanimivo je, da kažejo rentgenske analize povsem drugo sliko. Iz njih namreč sledi, da je anglezita zelo malo ali, drugače rečeno, mnogo manj, kot smo doslej domnevali na osnovi mikroskopskih raziskav. Raziskanih je bilo 22 različnih, močno oksidiranih vzorcev in niti v enem nismo mogli zanesljivo ugotoviti prisotnosti tega minerala. Tudi v Bleibergu je anglezit sorazmerno redek (Kanakı, 1972) in so ga prav tako pogosto zamenjali s cerusitom.

Od posebno vidnih mineralov oksidacijske cone je potrebno omeniti greenockit ki se povečini pojavlja v obliki mikrokristalnega, zelenkasto rumenega oprha na sfaleritu, galenitu, apnencu ali dolomitu. Večinoma gre za recentna izločanja iz sfalerita. Najlepše primere za to imamo v grabenskem rudišču, kjer ga najdemo na stenah odkopov, starih komaj 20 let.

Zelo podobno barvo ima tudi samorodno žveplo, ki ga je bilo nekaj več, zlasti v višjih legah rudišča.

### Zaključne besede

Kdor mežiško rudišče kolikor toliko pozna, se ne čudi, da so nastanek rudišča v preteklosti (nekateri so sicer še danes takega mnenja) razlagali z magmatogeno hidro(tele)termalno metasomatozo. A. Zorc (1955) je bil prvi, ki je o tem podvomil in se pridružil takrat še majhni skupini zagovornikov singenetske teorije. O nastanku mežiškega rudišča je zapisal, da je verjetno triasne starosti in da je nastalo kot submarinska hidrotermalna tvorba s poznejšimi tektonskimi, metasomatskimi in oksidacijskimi spremembami. O pravilnosti njegovih pogledov sem se kmalu tudi sam prepričal in jih seveda tudi zagovarjal (Štrucl, 1958, 1965 a, 1965 b, 1970, 1971, 1974, 1981).

Iz vseh dosedanjih razlag sledi, da je mežiško rudišče nastajalo v več fazah in da je utrpelo celo vrsto sprememb. Na sliki 19 so shematsko prikazane glavne faze nastajanja rudišča. Z nje je razvidno, da je pretežni del rudišča nastal med poznodiagenetskimi in epigenetskimi procesi in le mali del med zgodnjo diagenezo. V wettersteinskem apnencu je sorazmerno malo rudnih ritmitov, manj kot 1 % celotne rudne mase interstratificiranih rudnih teles. Kljub temu pa so izredno pomembni, ker nam pomagajo razvozlati marsikatero nejasnost v triasnih Pb-Zn orudenenjih. Iz paragenetskega razvoja sulfidnih mineralov v rudnih ritmitih namreč sledi, da je prišlo v njih do zbirne kristalizacije in metasomatskih procesov in s tem tudi do večjih obogatitev le v čistih karbonatnih plasteh. Če lahko to ugotavljamo že v milimetrskem območju, potem lahko domnevamo, da je to možno tudi v nekaj decimetrov ali v nekaj metrov debelih plasteh, kjer so pogoji za metasomatozo in zbirno kristalizacijo gotovo bolj ugodni. Precejšen delež je imela pri tem gotovo tudi dolomitizacija, pri kateri se lahko poveča poroznost kamenine oziroma sedimenta za 13 %.

Kako dolgo so trajali ti procesi v posameznih rudonosnih nivojih, je težko reči, lahko so bili tudi krajši, kot je prikazano na shematskem prikazu. G e rmann (1966) meni, da je trajala diageneza wettersteinskih apnencev celo tja do zgornje krede, vendar so to seveda samo ugibanja. Opisane značilnosti wettersteinskih plasti in paleokraška znamenja v njih govorijo prej v prid hitrejšemu strjevanju karbonatnih sedimentov. Na to nas navajajo tudi orudenele osemurne razpoke, ki so zelo verjetno nastale in bile zapolnjene pred odlaganjem 1. skrilavca karnijske stopnje.

Problematika izvora rudnih komponent je še vedno zelo zamegljena. Ker sem o tem že pisal v razpravi o anizijskem rudišču v Topli (Štrucl, 1974)
Sedimentacija Sedimentation			Diageneza Diagenesis		Epigenetski procesi Epigenetic processes			
RUDONOSNI WETTERSTEINSKI APNENEC Vrsta sedimentacije: podplimsko, plimsko in nadplimsko območje Mineralna sestava sedimentov: dolomit, kalcit, Mg-kalcit Fosili: alge, foraminifere RUDONOSNI DOLOMITIZIRANI GREBENSKI APNENEC Okolje sedimentacije: plimsko in nadplimsko območje Mineralna sestava sedimenta: kalcit Fosili: korale, alge, foraminifere ORE-BEARING WETTERSTEIN LIMESTONE Type of sediments: cyclic sequences of different carbonate sediments Environment: subtidal, intertidal and supratidal Mineral composition: dolomite, calcite, Mg-calcite Fossils: algae, foraminifera ORE-BEARING DOLOMITIZED REEF LIMESTONE Environment: intertidal-supratidal Mineral composition of the sediment: calcite Fossils: corals, algae, foraminifera		Precipitacija in usedanje rudnih komponent Precipitation and deposition of the ore components	Zgodnja diagenetska faza Early diagenetic stage	Pozna diagenetska faza Late diagenetic stage	Paleokraški procesi pred odložitvijo 1. karnijskega skrilavca Paleokarstic processes before the deposition of clays and marls of the 1st Carnian shale	Premeščanja in metasomatski procesi pred orogenezo Redepositional and metasomatic pro- cesses before orogenesis	Premeščanja in metasomatski procesi med in po orogenezi Redepositional and metasomatic pro- cesses during and after orogenesis	State Supergeni procesi: oksidacija in pre- tao meščanja rudnih komponent Supergene processes: oxidation and redeposition of the ore components
		Ladinian-Carnian stage			Triassic- Tertiary	Tertiary	Pliocene – Quaternary	
Stratiformna orudenenja Stratiform ore-bodies	Rudni ritmiti v wettersteinskih plasteh Ore rhythmites in the Wetterstein beds Rudni ritmiti v dolomitiziranem grebenskem apnencu Ore rhythmites in the dolomitized reef limestone	⊂		><	 			1
	Metasomatske rude Metasomatic ores Rudne breče	razpršeni disseminate	d<	<	•			
Diskordantna orudenenja Diskordant ore-bodies	Ore diagonal to the Union faults (N-S)							
	Nepravilna metasomatska orudenenja Irregular metasomatic ores							

Sl. 19. Faze nastajanja mežiških Pb-Zn oruđenj

Fig. 19. Main stages of deposition of Pb-Zn ores in the Mežica ore deposit

287

in ker ni nobenih novih, bolj oprijemljivih dokazov, bi ostal za zdaj pri istih ugibanjih.

V shematskem prikazu imajo rudni ritmiti grabenskega rudišča na prvi pogled morda malo neobičajno razvrstitev, toda tu gre za interne rudne sedimente v grebenskem apnencu, kar pomeni, da so bili odloženi v votlinah in drugih kraških strukturah že strjenega grebenskega apnenca. Morda velja to tudi za del rudnih ritmitov v wettersteinskem apnencu (glej opis na strani 000), vendar so tu le še precejšnje nejasnosti. Sami ritmiti pa se med seboj bistveno ne razlikujejo. v enih in drugih lahko ugotavljamo vse faze njihovega nastanka. Lepo so ohranjene skoraj vse strukturne in teksturne značilnosti, ki so nastale bodisi med sedimentacijo (eksterno ali interno), bodisi med zgodnjo ali pozno diagenezo.

Iz shematskega prikaza je tudi razvidno, da so Pb-Zn oruđenenja nastajala vseskozi, praktično do današnjega dne. Morda je to malo drzno rečeno, predvsem zategadelj, ker ne vemo, kaj se je dogajalo z rudiščem med triasom in miocenom, ko je prišlo na območju Karavank do glavnih tektonskih premikov. Prav gotovo rudišče ni bilo konzervirano, če upoštevamo, da so se zaradi 1.500 do 2.000 m debelega pokrova iz mlajših sedimentov morale bistveno spremeniti temperature in pritiski znotraj rudonosnih sedimentov. Precejšen delež so prav gotovo prispevali tudi različni tektonski procesi orogeneze.

Bolj otipljiva znamenja o spremembah in nastajanju novih oruđenenj pa nam kažejo proučevanja posttektonskih supergenih procesov, ki so bili v mežiškem rudišču dokaj intenzivni. Iz predhodnih razlag lahko povzamemo, da ti procesi niso spremenili samo videza, sestave ter mineraloških in fizikalno-kemičnih lastnosti triasnih rud in prikamenin, temveč so precej prispevali tudi k nastajanju novih Pb-Zn oruđenenj, zlasti v unionskem sistemu. Vsekakor je tudi tukaj še vedno več vprašanj kot zanesljivih odgovorov, toda vse kaže, da bo potrebno pri nadaljnjih raziskavah nastanek rudišča obravnavati tudi s tega vidika.

# Geological and geochemical characteristics of ore and host rock of lead-zinc ores of the Mežica ore deposit

The lead and zinc ores of the Mežica deposit are at the first look very similar. Under a somewhat closer look and scrutiny, however, they reveal considerable differences between them in structural and textural characteristics of ore and host rock, as well as in their geochemical and mineralogical composition. All these differing characteristics reflect obviously various conditions of genesis of individual ores and ore systems.

In the narrower area of the Mežica deposit the Pb-Zn ore occurs in general in carbonate rocks of the Ladinian-Carnian stage of Triassic, in the so called Wetterstein beds, and certain ore occurrences appear also in Carnian beds between the first and the second marker layers of shale. In the wider surroundings are mineralized also the Middle Anisian dolomite and Carnian beds above the third marker layer of shale. However, no direct connection was discovered up to now between the two mineralized sequences of the Triassic beds, not even in the case of ore occurring in younger tectonic structures.

## Stratigraphy of the Wetterstein sequence and its equivalents

The Ladinian stage and a part of the Carnian stage are developed in three facies: in the back reef, reef and fore reef facies. The back reef (see fig. 1) and reef facies (fig. 2) have been called for a long time (Teller, 1896) the Wetterstein beds, or the Wetterstein limestone, and the fore reef facies the Partnach beds. The first two facies almost completely consist of carbonate rocks — limestones and dolomites, comprising all transitional varieties, and the Partnach facies consists of clayey carbonate sedimentary rocks.

Until recently the entire profile of Wetterstein beds was attributed to the Ladinian stage. The age was determined by gastropods *Chemnitzia rosthorni* and *Chemnitzia gradata* (Teller, 1896). Wetterstein beds are in general poor in fossil material. Microfossils are much more abundant. In almost every sample which is not dolomitized or recrystallized, various algae, foraminifers or test fragments of various molluscs may be found. Very important was the find of the alga *Poikiloporella duplicata* (Pia) which is characteristic for the Cordevolian and Julian substages of the Carnian stage. With this find the boundary between the Ladinian and Carnian stage was moved downwards for more than 150 m. However, in practice, especially in mapping, this will not be possible to consider. Relatively often occurs also the alga *Thaumatoporella parvovesiculifera* (Raineri). An important part in the composition of the fossil material play also the foraminifers.

The reef facies is macroscopically hardly distinguishable from the Wetterstein limestone of the lagoon facies. The difference is only in fossil inventory and in microstructural and textural characteristics of the limestone.

In the reef belt which extends with interruptions from the Peca mountain to Razborje the following corals have been determined up to now: Thecosmilia subdichotoma Münster, Thecosmilia badiotica Volz, Craspedophyllia alpina Loretz, Margarophyllia michaelis Volz, Margarosmilia septanectens (Loretz) and Omphalophyllia bittneri Volz. Besides corals also sponges, foraminifers and algae were found.

In the Graben mining district and east of it beside the listed fossils also *Connophyllia alpina* Loretz, *Oppelismilia* sp. and *Microtubus communis* Flügel were found by us. On this basis a part of the reef belt is attributed to the Carnian stage.

South of the reef belt the Wetterstein limestones do not occur. In their place appear there black and dark grey shales which can be taken as an equivalent of the Partnach beds.

## Lithological and sedimentological characteristics of the orebearing parts of the Wetterstein beds

The 1,000 to 2,000 m thick succession of the Wetterstein beds consists almost entirely of carbonate rocks. The lower part is predominantly dolomitic, and the upper part is calcareous. Locally also in the upper part occurs considerable dolomite, but having not much lateral extension. In the central pit of the Mežica mine the degree of dolomitization is highly variable even on short distances, either vertically or horizontally. It is interesting to note that dolomitization in the upper part is as a rule connected with the genesis of interstratified Pb-Zn ores, while the lower dolomite is barren. The Wetterstein beds are at the first look very uniform, but at a closer inspection they appear lithologically of very variable composition. Occurs a rapid interbedding of various microbreccias, macrobreccias, stromatolitic and oncolitic beds, loferites, dolomites of varying granularity and chemical composition, and aphanitic and phanerocrystalline limestones. Such is the situation in the cross section (fig. 3) of the upper 190 m of the Wetterstein beds on the 7th level of the Central zone, where 230 beds and sheets of the mentioned rocks were recorded.

By number predominate the stromatolitic beds. Their thickness varies from 1 cm to maximum 15 cm. They consist of calcite and dolomite in varying proportions. However, the predominant part of the succession of the Wetterstein beds was deposited in the subtidal area of sedimentation. Occur micritic, dismicritic and sparitic limestones with rare allochems and low energy index, and a low degree of dolomitization. Among the most extraordinary beds belong the so called black breccias (fig. 3—6) which occur in the Mežica ore deposit at levels about 12 m, 25 m, and 60 m below the Cardita shale. In spite of their small thickness from 5 to 15 cm they are of a considerable regional extension.

The reef limestone consists of very fine intraclastic and bioclastic material. However, in practically any sample of unaltered limestone remains of the reef fauna may be found. The reef belt in the Graben mine district consists of intrasparite and intrabiosparite, i. e. of sediments which were deposited in the very shallow sedimentation basin.

Sedimentological characteristics indicate that individual sediments of the Wetterstein beds were deposited in the following environments:

- the micritic, dismictritic and sparitic limestone in the subtidal area,

- the stromatolitic and oncoidal limestone in the intratidal area,

— the dolomites, the black and other breccias, and limestones with a high energy index in the intratidal and supratidal areas. To these belong also the reef limestones.

In the region of the Mežica deposit can be observed sequences similar to those described by Bechstädt (1974) in the Bleiberg deposit, and even at approximately equal distances from the 1st Carnian shale. Some of these are shown on figure 5. If assuming that the green marly beds represent residual sediments, then occur in the upper part of the Wetterstein sequence 8 to 12 horizons which indicate shorter or longer interruptions of deposition, and also of karst erosion. Most of these horizons are characterized by breccias, and some of them have also increased contents of Zn and Fe.

## Geochemical characteristics of the ore-bearing rocks

There are probably few rocks that were geochemically so extensively and in detail investigated as these parts of the Wetterstein beds. Only from the Mežica mine and the surroundings more than 300,000 samples were analyzed, most of them, certainly, on Pb and Zn. In Table 1 the composition of both

main components is shown. Even if the composition refers to one of the least altered, i. e. dolomitized sections, the pure limestone is relatively rare. As a rule limestone always contains some dolomite, either in the form of disseminated crystals and crystal aggregates, or in the form of diagenetic cement in pores and fissures. Often also the inverse situation occurs, the groundmass being dolomitic, and pores and fissures filled with calcite. The dolomitic component is predominating especially in the Navršnik mine district where also the levels of stratiform ores are the most abundant. The Wetterstein limestone contains generally very low free SiO₂ (0.12 to  $0.2^{0}/_{0}$ ).

Table 2 shows the composition of the main components of the reef limestone. The calcareous part is representative mostly of the barren rocks, and the dolomitic of the mineralized rocks. The proportion of the insoluble residue is very low, from 0.04 to  $1.32 \, {}^{0}/_{0}$ , on the average  $0.20 \, {}^{0}/_{0}$ . Since the ZnS ore sometimes contains from 2 to  $4 \, {}^{0}/_{0}$  SiO₂ in the form of euhedral and subeuhedral quartz, it is assumed that silica was introduced later in the process of the ore genesis.

Although there are geochemical data for the entire area of the Mežica deposit, for the presentation of distribution of lead and zinc in the upper part of the Wetterstein succession the mine districts Navršnik and Srednja cona were selected. The reason is in the existence in both districts of mainly older, Triassic mineralizations: in the Navršnik district layered and 8-hours veinlike ores, and in the Srednja cona district only layered ores. From data in fig. 8 and tables 3 and 4 it is obvious that average contents of both metals are much higher in Navršnik than in the Srednja cona, although the part of the Wetterstein succession is the same. Reasons for it are several, the most important being:

1. In the Navršnik district the ore occurs at 3 or 4 distinct horizons, the lowest being at about 90 m from the  $1^{st}$  Carnian shale, while in the Srednja cona district (see fig. 9) a single horizon is mineralized, and this horizon occurs at about 140 m from the shale.

2. The country rock of the stratiform ores in Navršnik is medium grained late diagenetic dolosparite, and in the Srednja cona a relatively little altered limestone.

3. The ore in the Navršnik district is considerably more oxidized, and therefore also the secondary dispersion is most probably higher than in the Srednja cona district.

In the reef limestone appears the ore only in the case if the rock is dolomitized (see table 5). This, however, does not mean that ore will be found in any dolomite.

In table 6 appears the elemental composition of trace elements in 33 samples from various levels of the Wetterstein sequence. Sampling was done at a predetermined grid 1 by 1 km. Samples were analyzed at the Geologische Bundesanstalt in Hannover, West Germany.

Fluorine belongs in the eastern alpine Pb-Zn deposits to typical trace elements. It occurs in fluorite which mostly crystallized during the cementation stage of diagenesis. It appears most commonly in shaly sediments or close to them. The composition of trace elements in carbonate rocks of the reef facies is shown in the table 7. Analytical data indicate that the nonaltered reef limestone is very low in trace elements, while the dolomitized limestone is much higher in them, especially in lead and zinc.

# Geological and mineralogical characteristics of Pb-Zn ores

In the sequence of the Wetterstein limestone occur several kinds of Pb-Zn mineralizations which may be subdivided according to structural and textural characteristics of ore and country rock, and especially according to their form and their spatial — stratigraphic, lithologic and tectonic — position into two systems: the concordant and the discordant one.

Concordant are all ores which occur more or less parallel to the bedding or to the paleogeographic relief, and the discordant ores occur in fissures, along faults and fault zones, or appear without clear stratigraphic-lithologic spatial elements. Concordant ores were formed mainly before the mountainbuilding tectonic orogeny, and the discordant ores before mountain-building tectonics during it, and after it.

Concordant or interbedded ores occur in various, but quite well defined horizons of the Wetterstein limestone. These horizons are situated at the following distances from the 1st Carnian shale: 10 to 15 m, 20 to 25 m, 50 to 60 m, 90 m, 130 to 150 m, and 650 m. While the lowest horizon was until present observed only in the Union district, other horizons have larger extensions. However, all horizons are not everywhere mineralized. Orebodies do not have the shape of a bed, or of a layer in the strict sense of the word, but rather shapes of narrow and very irregular lenses, tubes or channels, hollows and nests. Their boundaries or contours are seldom sharp, except towards the footwall where often funnel-like hollows occur filled with ore deposition. The country rock is mainly fine to medium grained xenotopic dolosparite in which pores and vugs are in part or entirely cemented by coarse grained, mainly idiotopic dolomite. Structural and other characteristics of dolomite indicate the late diagenetic character of dolomitization of the prevailing part of the orebearing sediment. However, a part of the sediments, e.g. several ore rhythmites and stromatolites, show pecularities of the primary dolomite which was formed during the early diagenesis. Interstratified ore occurs also in more or less pure limestone. This holds especially for ores in the Srednja cona district which occur at 140 m from the 1st Carnian shale. In the predominating calcareous rock occur also the interstratified ores in the Moring mine district. Mainly three kinds of ore appear: the metasomatic ore, the ore rhythmites, and the ore breccias.

Metasomatic ores are the most abundant, they contribute above  $90 \ ^{0}/_{0}$  to the total ore mass. No wonder, then, that for decades investigators of Mežica were mislead by this abundance to attribute the Mežica deposit to the group of magmatogene telethermal metasomatic deposits of Tertiary age. The metasomatic ore is as a rule quite rich, and it appears usually in very picturesque structures and textures (fig. 11 and table 2). The ore consists mainly of galena, pyrite, marcasite, melnikovite-pyrite, dolomite and calcite in highly variable

proportions. The metasomatic processes of ore minerals are mostly connected, except in a few instances (in the Srednja cona district and in Moring), with the process of the late diagenetic dolomitization.

The ore rhythmites (table 3) occur in interstratified ores very frequently, almost regularly, in places very abundantly, and in others in hardly notable appearances. Mostly they are found in the basal parts of the orebodies, but they appear also in their centers.

The mineral composition of ore rhythmites practically does not differ of that of metasomatic ore. Departures are mostly manifested in structural and textural patterns of ore and barren minerals. The ore rhythmites most often consist only of sphalerite, but also rhythmites with galena and sphalerite are no rarity in the Mežica deposit. According to the composition of the gangue components several groups of the ore rhythmites are distinguished: dolomitic, calcitic and dolomitic-calcitic. Along with major components is highly variable also the SiO₂ contents, which occurs either in the form of authigenic or terrigenic quartz, or in the form of clay substance. Relatively frequent is also fluorite (Table 4, figs. 1 and 3).

The base of the ore rhythmites consists of dolomite or calcite of variable grain size in layers or laminae of millimetric thicknesses. The grain diameter varies between 0.004 and 0.2 mm. In individual microlayers or laminae graded bedding may be observed which can be often false, the result of varying conditions of diagenetic crystallization. Laminae (or part of them) of pure dolomite or calcite, without clayey admixture or with very small amounts of it, consist as a rule of medium to coarse grained dolosparite or calcite, while the laminae containing higher amounts of clay matter are fine grained to very fine grained. Sulfides are usually not in proportion with the carbonate grains, neither by mass nor by size. A certain dependence is indicated only by the fact that the conditions for crystallization and growth of sulfide grains in layers of more pure, medium to coarse grained dolomite were more favorable than in the fine grained clayey-carbonate sediment. By direct precipitation and sedimentation perhaps only the smallest grains having the order of magnitude of framboids, from 3 to 20  $\mu$ m, were formed, but even in this case remains the question of the chemical nature of the precipitates. In pyrite and in marcasite (Table 4) often occur very fine sphaleritic globules which represent probably the oldest, or the original form of at least a certain proportion of zinc in the sediment.

Grains of galena are as a rule larger than those of sphalerite, their diameter varying from 0.15 to 1 mm. Galena crystallized and grew during the diagenesis of the sediment. The metasomatic processes played an important part during the genesis of galenitic concentrations, either high or low grade ones. A typical mineral of the ore rhythmites is also fluorite, although it is not present in each rhythmite.

Pyrite appears in two forms, the crystal and the framboidal form. The major part of it occurs very fine grained, the diameter of grains varying between 0.003 and 0.03 mm, i.e. of dimensions which are characteristic of its early diagenetic phase. Although some authors maintain that the pyritic framboids may be formed also under hydrothermal conditions, it is possible

to almost conclude, on the base of microscopic examination of several hundred samples from the Mežica deposit, that the form is typical of the early diagenetic mineralization.

In figure 12 is shown the paragenetic succession of minerals in the ore rhythmites.

The ore breccias of interstratified ores differ from each other in petrologic and mineralogic characteristics, and also in their genesis. The sulfide minerals occur mostly concentrated in the cement, and only locally they are present also in fragments. Most interesting and also economically the most important are the ore breccias in the Graben mine district, where they occur between the reef limestone and in the bituminous dolomite (fig. 13). Even if occurring in the same paleogeographic horizon, their petrologic and mineralogic composition is highly variable even on short distances. Highly variable is also the size of fragments which diameter ranges from millimeters to a few meters. Fragments have mostly sharp edges. Since sorting is very poor, the structure of the breccia is very chaotic. The majority of fragments consists of medium grained reef dolosparite, and occur also dark fragments of bituminous dolomicrite and dolosparite which are, however, considerably smaller than the fragments of reef dolosparite.

The dark fragments are often mineralized. They contain disseminated grains of pyrite (very often in framboidal form) and sphalerite. Grain size of dolomitic grains in the cement varies from 0.004 to 0.2 mm. Concentrations of sulfide minerals in the cement are very variable; most abundant is galena, follow by amount sphalerite, pyrite and marcasite.

Lithological characteristics of ore breccias offer indications that they are younger than the reef dolomite, and also the bituminous dolomite. On the basis of typical diagenetic indices (e.g. stylolitic sutures, cementation of pores and fissures, dolomitization, etc.) it can be deduced that the breccia is a product of epigenetic processes which may be best imagined as a combination of dissolution and postsedimentary deformation processes. Next to ore bearing intrastratified deformational breccias and the monomictic dolomitic (dissolution) breccias within the reef limestone, occurs in the Graben deposit a number of other breccias. Especially frequent are breccias in which matrix consists of shale (fig. 14), and fragments of dolomite or limestone. The genesis of breccias cannot be generalized, nor can their genesis be ascribed to a single process. The ore breccias occur also in the interstratified ores of the Central deposit, but they are, however, more rare, and not so pronounced and typical as in the reef limestone. An exception is presented by the orebody in the base of the Union mine district, between the  $13^{\text{th}}$  level (+ 410 m) and the height + 320 m. There two types of breccias occur, one of the typical dissolution type having the cement of coarse grained calcite, galena and sphalerite of cocade structures (table 6, figs. 3 and 4), and breccia of the second type, having the cement of fine layered fine grained ore sediment (table 6, fig. 1). It follows from the composition of fragments, composition of the country rock, and the chaotic structure in the ore sediment, that in the second instance the breccia is of the collapse type. Since in the orebody dissolution breccias prevail, also the genesis of collapse breccias can be attributed to dissolution processes in

the hanging wall rock. In the sample on table 3, fig. 4 these deformations can be seen in miniature. At this point the questions may be asked on the time and place of the genesis of the sediment, before the deposition of covering sediments or after it, on the bottom of the depositional basin or in a karst cavity, consequently either externally or internally. Since only one instance of such orebody in this level of the Wetterstein succession (at 650 m below the Cardita shale) is known, the explanation by the deposition in a karst cavity seems perhaps the most acceptable.

## **Discordant** ores

Discordant ores may be subdivided into the following groups:

1. The 8 hours veinlike ores or fillings of subvertical, the so called 8 hours, or  $120^{\sigma}$  (NW-SE) fissures,

2. Ores of the Union system, or veinlike, vein-impregnation and metasomatic ores along the post-Triassic faults and fault zones, and

3. Irregular metasomatic orebodies without clear stratigraphic-lithologic and tectonical spatial elements.

The problematics of the 8 hours ores is complex, and is not yet reliably solved. The author's personal opinion is that they were deposited about at the same time as the interstratified ores, that their genesis is consequently associated with the Triassic paleokarst processes. The 8 hours ores occur only in the upper part of the succession of the Wetterstein beds, and practically in the same horizons as the interstratified ores. As a rule they are connected with the horizons of the black breccia.

The ore of the 8 hours ores consists predominantly of galena, limonite and cerussite. Sphalerite is very subordinate, it appears only locally, disseminated in the limestone, and very seldom in fissures along with galena. Marcasite is in general entirely altered into limonite. The content of Pb in ore is largely dependent on the thickness of the galenite vein which is highly variable, from 1 cm to 3 m, and mostly from 10 to 50 cm. The veins are not always continuous. The ore appears often also in the form of irregular nests.

The country rock consists mainly of limestone, dolomite is very rare. Characteristical for the country rock is the almost total absence of any alterations as they are typical for the major part of interstratified ores along which the country rock is mostly strongly dolomitized.

The system of the ore bearing Union faults extends at a surface of about  $2 \text{ km}^2$ . The depth from the Carnian shale is about 600 m, according to the recent knowledge. The general direction of strike of the Union faults is north-south. In the Central deposit most of these faults dip towards the west. The dip angle varies between 25 and 80°. In their upper parts the faults tend to be steeper (50 to 80°). The ore occurs directly along the fault or the fissure, but often it reaches also some distance into the country rock. The horizontal length of the orebodies varies between 5 and 100 m, and their thickness from 0.5 to 10 m. The orebodies have very irregular shapes, and they rise gently (15 to 25°) along faults towards the northeast.

The ore grade varies much even on short distances, and so does the ratio of lead to zinc. No regularity of distribution of the two metals with depth appears to be present.

There is an abundance of faults and fissures of the Union system, but relatively few of them are mineralized. The most mineralized Union faults do not count much in the tectonical sense, since the shifts along them were minimal, if compared to other faults. The Union ores are indubitably younger than the interstratified ores. The basic condition, the space for deposition of ore components, was created by tectonic processes, but the ore was subjected later to a number of tectonic deformations, too. There is much evidence for it, the most obvious being the so called lead tectonic mirrors, and the galena with the lead tail structure. Most proof is furnished by microscopic examinations which give indications on several phases of fracturing, especially in the ore breccias. Besides the tectonic predisposition must have ruled in the Union system area also certain special geochemical conditions due to which ore components were deposited from the aqueous solution. One of the possibilities is perhaps the change of the country rock which was permeated by groundwater. In the western part, in the Navršnik and Three hour deposit, the country rock of the highly oxidized ores is dolomite, but in the area of the Union system it is a relatively pure limestone. That ores of the Union system were deposited from hydatogenous solutions of meteoric origin, and not of juvenile origin, follows also from the inclusions of galena, pyrite, shale, clay or limonite in calcite. Also the isotopic analyses of sulfur indicate that in mineralizations of the Union system occur secondary, remobilized enrichments of sulfide minerals (Drovenik and others, 1970, 1980). Characteristic is the narrow range of  $\delta S^{34}$  which is an indication of the homogenization of sulfur, and with it also of remobilization of the ore components.

The irregular metasomatic ores occur in the entire deposit. In places a certain connection with one of the above described systems of ores may be ascertained, but in most instances this is no more possible. Very often occur more or less monomineral mineralizations, especially the zinc, resp. the sphaleritic ones. Among the most typical belong the zinc ores in Graben and Moring, and the lead ores in the Stari Fridrih mine districts and in the eastern part of the Graben. In the Graben deposit occur largely zinc ores in dolomitized reef limestone, and the lead ores in the lagoon dolomite. According to origin there are consequently two entirely different country rocks, and besides, there is no indication of any connection between the two dolomites. Everywhere occurs between them a several tens of meters thick belt of highly deformed shale, clavey-dolomitic breccias and dolomite (fig. 14). In this belt appear also considerable amounts of gypsum and anhydrite. The differences between the two groups of ore are shown in the summary comparison on table 8. The origin of the ore in both instances may be explained only by voluminous metasomatic processes. Mineralization took place in several phases. The succession of mineralization in the reef limestone is shown in fig. 15. A similar succession holds also for ore in the lagoon dolomite, the difference being only in the diagenetic alteration of the country rock. Mineralization (dolomite, sulfides and quartz) penetrated into the reef limestone from an other part, or horizon of the succession of beds (most probably from the younger one), while in the lagoon sediment the mineralization may have been present in one form or another already at the very beginning. In the second instance there is, moreover, the possibility of the presence of metals originally in the clayey sediment, of their migration during diagenesis into the dolomite, and of their accumulation there in ore.

The irregular metasomatic orebodies occur locally in larger extent also in the Central mine of the Mežica deposit and in the Mučevo mine district. Similarly as in Graben they differ from each other in mineral composition (mainly in proportions of mineral components) and in the country rock. In the Moring and Mučevo mine districts the country rock is generally limestone (in places without a trace of dolomitization), in the Fridrih, Stari Fridrih and Ravšarjevo mine district dolomite or dolomitized limestone. In the first two mentioned mine districts occur mainly zinc ores, and in the last three districts mainly lead ores with few zinc.

## Geochemical characteristics of the Pb-Zn ores

The Triassic ores in the Northern Karavanke and Gailthaler Alps contain generally very few amounts of trace elements, which holds especially for galena. From one point of view this is economically favorable, since from ore without much trouble relatively pure lead with four nines  $(99.99^{-0})$  can be produced, but from the other side the ore does not contain silver, or other commercial elements or metals, and has therefore a lower price.

It can be seen from table 9 that galena contains all typical trace elements, but in low and variable amounts. Sphalerites (tables 10, 11) are much higher in trace elements, but still quite low in comparison with Paleozoic deposits in Slovenia and with other Yugoslav deposits, especially in contents of copper and iron. The latter occurs at levels from 0.1 to  $2.5 \, ^{0}/_{0}$  only. Sulfides of the interstratified ores are as a rule higher in trace elements than sulfides of discordant ores, with the exception of molybdenum which appears in considerable abundances especially in the Union system. The clear difference in the composition of trace elements is an additional piece of evidence against the rôle of Union fissures as supply channels of other Triassic Pb-Zn ores, since in such a case they should be as a rule richer in trace elements, especially in copper and iron.

In table 12 is shown the chemical composition of several typical ore rhythmites from the mine district where they are the most frequent. As seen, they vary considerably, either in principal components or in ore and trace elements.

### **Oxidation of Pb-Zn ores**

The degree of oxidation is highly variable in the Mežica deposit. In places, for example in Mala Peca, Helena, Igrče and Navršnik mine districts, the individual orebodies are 50 to 90  $^{0}/_{0}$  oxidized, in other places, in Graben, Moring, and Union districts not even 5 to 10  $^{0}/_{0}$ . It is interesting that depth does not play the dominant part in it. Highly oxidized ores are not found only

in the upper parts of the deposit, or above the primary level of groundwater, but also in lowest parts, 300 m and more below that level. The variation of oxidation is shown by frequency distributions in figure 16. While studying the degree of oxidation of ore in individual systems one gets the impression that the ores had to be subjected to oxidation already in Triassic, at the time of their deposition, or shortly after it. This idea is suggested especially by data on the oxidation of the interstratified ores, and especially of the 120[°] veinlike ores. Many among them, particularly those which are situated at 50 to 60 m from the 1st Carnian shale, are namely very profoundly oxidized regardless of their present depth.

In table 13 are presented data on the degree of oxidation in individual mine districts. It can be seen that the Graben deposit is the least oxidized, although it is situated closest to the surface.

From the geological sketch (fig. 17) and cross section (fig. 18) it may be seen that the meteoric waters arrive into the Central deposit mainly from the Mount Peca area where the Wetterstein limestone is outcropping in a relatively extended surface. Due to large altitude differences between the sinkholes on Peca and the resurgences in the valley, and due to the high frequency of fissures and high degree of karstification of the limestone the circulation of groundwater through the deposit was always very intensive. At present, when the mine workings arrived to the heigth + 300 m, the difference of altitudes amounts to 1,800 m, while it was before the beginning of mining activities from 1,540 to 1,600 m. It is understandable that these conditions varied much during the times from Pliocene until now. The tectonic structure, however, does not give any evidence that conditions also in more distant past were not much the same. The groundwater level did not change during the given period of time only due to climatic conditions, but also due to morphologic changes in the recharge and discharge areas. In the past undoubtedly intensive mixing of groundwaters occurred which led to establishment of geochemical barriers in the deposit. Isotopic analyses show that the time of mixing of the meteoric with the ground water is actually about 5 years. The chemical composition of waters from the Wetterstein limestone is shown in table 15. The first three analyses are of waters from the Mežica mine, and the three others of waters from the surroundings. Differences are obvious, especially in contents of Pb, Zn and  $SO_1^{2-}$ . The mine water contains on the average 0.01 mg/l Pb and 0.05 mg/l Zn. By considering only these values, and the discharge of water from the mine, which is about 40 m³/min, it is possible to estimate that the deposit loses yearly about 210 kg of lead and five times that much (1,050 kg) of zinc.

The Mežica mine has been known since long by wulfenite. Less known are other oxide minerals. Although the oxidation affected more or less the entire deposit, appear higher abundances of several minerals, for example wulfenite, hydrozincite, hemimorphite and descloizite, only in particular parts of the deposit, mostly in the ores of the Union system, i.e. in Igrče, Helena and Union. Of economic importance is only cerussite which occurs as a rule in the ore together with galena with which it is commonly intensively overgrown (table 7). Smithsonite occurs usually in a highly dispersed state and can be commonly determined only under microscope, or by chemical analysis. It occurs locally also in somewhat higher concentrations, particularly in higher levels of the deposit. Its mode of occurrence is variable, it appears either alone, or in association with hydrozincite, hemimorphite, cerussite and gypsum (table 9). A very important mineral of the oxidation zone in the Mežica deposit is wulfenite. In traces it can be found in the entire deposit, but in higher abundances only in younger fissures of the Union system. From about 80 wulfenite finding places, which are indeed since long mined out, only 8 were connected with the system of interstratified ores, and even of those more than half were recorded only as mineral showings.

It follows from data in table 16 and 17 that within the ore bearing Wetterstein limestone sequence there was available for crystallization of wulfenite enough molybdenum, most probably in the form of finely disseminated jordisite. It is more and more obvious that in fissures and along faults of the Union system occurred deposition of secondary Pb-Zn ores which are, among others, characterized also by higher contents of molybdenum.

## Conclusive remarks on the genesis of the Pb-Zn ores in the Mežica deposit

It follows from all above explanations that the Mežica deposit was formed in several phases, and that it was subjected to a number of secondary alterations. It makes no sense to look in each particular type of ore evidence for the primary genesis, because it will not be found as a rule. An even more serious mistake would be to generalize such ideas on the genesis. Therefore the present author discussed his views and reflections on the genesis progressively, while discussing particular groups of ores. In figure 19 the main phases of the deposit are schematically shown. It can be seen that the predominant part of the deposit was formed during the late diagenetic and epigenetic processes, and only a small part during the early diagenesis. The ore rhythmites cannot be considered by any means as the source material of all other ores. They are of relatively subordinate abundance in the Wetterstein limestone, in total they make lessthan 1 % of the entire ore mass of the interstratified orebodies. Also during their deposition they probably were not much more abundant. However, they may be useful in explaining several phenomena in the Triassic ores. It follows from the paragenetic evolution of sulfide minerals in the ore rhythmites that in them collective crystallization and metasomatic processes occurred, and with them also considerable ore concentrations, particularly in the pure carbonate beds. If this may be established at the millimeter scale, then the same phenomenon may be inferred to have occurred also in several decimeter or several meters thick beds in which the conditions for metasomatism and collective crystallization were obviously even more favorable. A considerable influence in this had certainly also dolomitization during which the porosity may be increased up to  $13^{0/0}$ .

The problematics of the source of the ore components is still to a high degree unclear. The author discussed the question in the paper on the Anisian deposit of Topla (\$trucl, 1974), and because no new, more solid evidence was discovered since then, those suppositions should remain in vigour.

In the schematic presentation the ore rhythmites of the Graben deposit may have at the first look a somewhat unusual position, but they are internal ore sediments in the reef limestone, which means that they were deposited in vugs and other karst cavities of the already solidified reef limestone. Perhaps this holds also for a part of ore rhythmites in the Wetterstein limestone, but here many questions are not clear yet.

It also follows from the paragenetic presentation that the Pb-Zn ores have been formed all the time, practically up to the present day. We do not know, to be sure, what happened to the deposit between Triassic and Miocene. It is, however, almost certain that the deposit was not conserved, especially if taking into consideration that due to the cover of 1,500 to 2,000 m of overlying younger beds the temperatures and pressures must have changed considerably within the orebearing sedimentary beds. A considerable contribution to alterations within the deposit was undoubtedly supplied by the tectonic processes of the Alpidic orogeny. A more clear evidence on changes and deposition of younger ores is offered by post tectonic supergeneous processes. These processes did not only alter the appearance, composition and mineralogical and physico-chemical properties of the Triassic ores and country rocks, they also contributed much to the genesis of new Pb-Zn ores.

### Literatura

Bechstädt, T. 1973, Zyklotheme im hangenden Wettersteinkalk von Bleiberg-Kreuth. Veröff. der Univ. Innsbruck, Bd. 86, 25–55, Innsbruck.

Bechstädt, T. 1975, Zyklische Sedimentation im erzführenden Wettersteinkalk von Bleiberg-Kreuth, N. Jb. Geol. Paläont. Abh. 149, 73–95, Stuttgart.

Bechstädt, T. 1979, The Lead-Zinc Deposit of Bleiberg-Kreuth (Carinthia, Austria) Palinspatic situation, Paleogeography and Ore Mineralisation. Verh. Geol. B. A., 3, 221–235, Wien.

Berce, B. 1960, Nekateri problemi nastanka rudišča v Mežici. Geologija 6, 235—250, Ljubljana.

Berhane, M. 1976, Svinčevo cinkova oruđenenja ob unionskih prelomnicah v Mežici. Diplomsko delo, Ljubljana.

Bernard, A. J. 1972, Le rôle métallogénique de la sedimentation intrakarstique. Int. Sed. Congr. Heidelberg 1971, 43—57, Springer Verlag, Berlin.

Bernard, A. J. 1973, Metallogenic processes of intrakarstic sedimentation. Ores in sediments. Internat. Union Geol. Sc., Ser. A, 43—57, Springer, Berlin/Heidelberg/New York.

Brumen, A. 1959, Značilne plasti wettersteinskih apnencev. Diplomska naloga, Ljubljana.

Brunlechner, A. 1884, Die Minerale des Herzogthums Kärnten, Verl. von Ferd. v. Kleinmayr, Klagenfurt.

Brunlechner, A. 1888, Die Sphärenerze von Miess in Kärnten. Jb. Geol. R. A., 37, 311-320, Wien.

Drovenik, M., Leskovšek, H., Pezdič, J. & Štrucl, I. 1970, Izotopska sestava žvepla v sulfidih nekaterih jugoslovanskih nahajališč. Rudarsko metalurški zbornik, 2—3, 153—173, Ljubljana.

Drovenik, M., Štrucl, I. & Pezdič, J. 1980a, Izotopska sestava žvepla v svinčevo-cinkovih nahajališčih severnih Karavank (1. in 2. del). Rudarsko-metalurški zbornik, 2—3 in 4, 179—197 in 413—436, Ljubljana.

Drovenik, M., Pleničar, M. & Drovenik, F. 1980b, Nastanek rudišč v SR Sloveniji. Geologija 23/1, 1—157, Ljubljana. Duhovnik, J. 1954, O izvoru molibdena v svinčevem in cinkovem rudišču Mežica, Geologija 2, 113—117, Ljubljana.

Duhovnik, J. 1956, Über die metallogenetischen Epochen und Provinzen Jugoslawiens. Berg- und Hüttenmännische Monatshefte, 101. Jahrgang, Heft 2, 30—32, Wien.

Duhovnik, J. 1967, Facts for and against a syngenetic origin of the stratiform ore deposits of lead and zinc. Economic Geology Monograph 3, 108—125, New York.

Fabjančič, J. 1965, Razprave na mednarodnem posvetovanju v Mežici 17. 11. 1964. Rudarsko-metalurški zbornik, 2, 181—184, Ljubljana.

Faninger, E. & Štrucl, I. 1978, Plutonic emplacement in the Eastern Karavanke Alps. Geologija 21, 81—87, Ljubljana.

Germann, K. 1966, Ablauf und Ausmass diagenetischer Veränderungen im Wettersteinkalk (alpine Mitteltrias) Doktorska disertacija, München.

Grafenauer, S. 1958a, Diskusija k članku »Rudarsko-geološka karakteristika Rudnika Mežica«, Geologija 4, 229—236, Ljubljana.

Grafenauer, S. 1958b, O nastopanju svinčevih, cinkovih in molibdenovih orudenenj v Mežici, Rudarsko-metalurški zbornik, 8, Ljubljana.

Grafenauer, S. 1959, Redki prirodni svinčeni oksidi v Mežici. Geologija, 5, 56—62, Ljubljana.

Grafenauer, S. 1962, Geneza vzhodnoalpskih svinčevih in cinkovih nahajališč. Rudarsko-metalurški zbornik, 4, 313—322, Ljubljana.

Grafenauer, S. 1965, Genetska razčlenitev svinčevih in cinkovih nahajališč v Sloveniji. Rudarsko-metalurški zbornik, 2, 165—172, Ljubljana.

Grafenauer, S., Ottemann, J. & Strmole, D. 1968, Über Descloizit und Wulfenit von Mežica (Mies) Jugoslawien. N. Jb. Miner. Abh. 109, 1/2, 25—32, Stuttgart.

Granigg, B. & Koritschoner, J. H. 1914, Die geologischen Verhältnisse des Bergbaugebietes von Miess in Kärnten. Zeitschrift f. prakt. Geologie, Jhg. 22, 4/5, 171—193, Berlin.

Hegemann, F. 1949, Die Herkunft des Mo, V, As und Cr im Wulfenit der alpinen Blei- Zinklagerstätten. Heidelberger Beiträge, Min. und Petrogr., 1, 690—715, Heidelberg.

Holler, H. 1936, Die Tektonik der Bleiberger Lagerstätte, Carinthia II, Sonderh. 7, 1—82, Klagenfurt.

Holler, H. 1960, Zur Stratigraphie des Ladin im östlichen Drauzug und in den Nordkarawanken. Carinthia II, 150, 63—75, Klagenfurt.

Johnson, J. H. 1961, Limestone building algae and algal limestones. Colorado School of Mines, 297, Boulder.

Kanaki, F. 1972, Die Minerale Bleibergs (Kärnten). Sonderdruck aus Carinthia II. Mitt. des Naturw. Vereines für Kärnten, 82, 162. Jhg., Klagenfurt.

Kostelka, L. 1965, Opažanja in misli o svinčevih-cinkovih orudenenjih v Apneniških Alpah južno od Drave, Rudarsko-metalurški zbornik, 2, 173—180, Ljubljana.

Kostelka, L. 1966, Der triadische Geosynklinal vulkanismus und die Blei-Zink Vererzung in den Drau-Kalkalpen. Symposium int. giacim. min. Alpi, 1927—1934, Trento.

Kostelka, L. 1971, Beiträge zur Geologie der Bleiberger Vererzung und Ihrer Umgebung. Carinthia II, Sonderh. 28, Festschrift Kahler, 283—289, Klagenfurt.

 $K\,r\,a\,n\,z\,,\,$  J. R. 1974, Geochemische Charakteristik des erzhöffigen Oberen Wettersteinkalkes (alpine Mitteltrias) der Ostalpen. Disertacija FU Berlin.

Kranz, J. R. 1976, Stratiforme und diskordante Zink-Blei-Anomalien im erzhöffigen Oberen Wettersteinkalk (alpine Mitteltrias). Mineral. Deposita 11, 6—23, Berlin.

Lagny, Ph. 1974, Le gisement de Salafossa, un remplissage paléokarstique plombo-zincifère, These présentée a l'Université de Nancy I, 1—366, Nancy.

Lambert, I. B. & Bubela, B. 1970, Banded sulphide Ores; The Experimental Production of Monomineralic Sulphide Bands in Sediments. Mineralium Deposita 5, 97—102, Berlin.

Logan, B. W., Rezak, R. & Ginsburg, R. N. 1964, Classification and environmental significance of algal stromatolites. J. Geol., 72, 68—83, Chicago.

Love, L. G. & Amstutz, G. C. 1966, Review of Microscopic Pyrite. Fortschr. Mineral., 43, 273—309, Heidelberg.

Meixner, H. 1935, Dekloazit od Črne kod Mežica. RAD, 251, Jugosl. Akad. Zagreb, 231—233, Zagreb.

Meixner, H. 1950, Über Jordesit (amorphes Molybdänsulfid) von Bleiberg in Kärnten. Carinthia II, 139 140, 39—51, Klagenfurt.

Meixner, H. 1956, Zur Molybdänmineralführung in Kärntner Pb-Zn Lagerstätten. Karinthin, F 31 32, 133—138, Klagenfurt.

Mohs, F. 1807, Die Villacher Alpe, und die dieselbe zunächst umgebenden Gegenden. Molle Efemeriden Berg- und Hüttenkunde, Bd. 3, 161–228, Nürnberg.

Perelman, A. I. 1968, Geohimija epigenetičeskih procesov, Nedra, Moskva. Sander, B. 1936, Beiträge zur Kenntnis der Anlagerungsgefüge, Mineral. Petrogr. Mitt., 48, 27—209, Leipzig.

Sander, B. 1950, Einführung in die Gefügekunde der geologischen Körper II, Springer, Wien.

S c h n e i d e r , H. J. 1953, Lagerstättenkundliche Untersuchungen im oberen Wettersteinkalk der Bayrischen Kalkalpen. Doktorska disertacija, München.

Schneider, H. J. 1964, Facies differentiation and controlling faktors for the depositional Lead-Zinc concentration in the Ladinian geosyncline of the Eastern Alps, Developments in Sedimentology 2, 29-45, Amsterdam.

Schroll, E. 1949, Über die Anreicherung von Mo und V in der Hutzone der Pb-Zn Lagerstätte Bleiberg Kreuth in Kärnten. Verh. Geol. B. A., 138–157, Wien.

Schroll. E. 1953, Mineralparagenese und Mineralisation der Bleiberg-Kreuther Blei-Zink-Lagerstätte Carinthia II, 143, 47—55, Klagenfurt.

Schroll, E. 1954, Ein Beitrag zur geochemischen Analyse ostalpiner Blei-Zinkerze. Oesterr. Min. Gesellschaft, 1-85, Wien.

Schroll, E. 1965, O vprašanju abnormalne izotopne sestave svinca v svinčevih in cinkovih rudiščih Apneniških Alp. Rudarskometalurški zbornik 2, 139—154, Ljubljana.

Schroll, E. 1975, Analytische Geochemie, Methodik, Bd 1, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.

Schroll, E. 1976, Analytische Geochemie, Grundlagen und Anwendungen, Bd. II, Ferdinand Enke Verl., Stuttgart.

Schulz, O. 1964, Mechanische Erzanlagerungs Gefüge in den Pb-Zn Lagerstätten Mežica und Cave del Predil, Berg- und Hüttenm. Mh., 109, 12, 385—389, Wien.

Schulz, O. 1973, Wirtschaftlich bedeutende Zinkanreicherung in syndiagenetischer submariner Deformationsbreccie in Kreuth (Kärnten), Tschermaks Min. Petr. Mitt. 20, 280—295, Stuttgart.

Schulz, O. 1975, Resedimentbreccien und ihre möglichen Zusammenhänge mit Zn-Pb Konzentrationen in Mitteltriadischen Sedimenten der Gailtaler Alpen (Kärnten), Tscherm. Min. Petrogr. Mitt. 22, 130–157, Stuttgart.

Smirnov, S. S. 1954, Die Oxydationszone sulfidischer Lagerstätten, Akademischer Verlag, Berlin.

Štrucl, I. 1959, Geološke karakteristike rudnika Mežice i okoline sa naročitim osvrtom na tektoniku, genezu i perspektivni razvoj rudarsko-geoloških radova. III. kongres geologa FNRJ, 363—375, Budva.

Štrucl, I. 1965 a, Nekaj misli o nastanku karavanških svinčevo cinkovih rudišč s posebnim ozirom na rudišče Mežice. Rudarskometalurški zbornik 2, 155—164, Ljubljana.

Štrucl, I. 1965b, Geološke značilnosti mežiških rudišč in njih okolice. Zbornik »300 let mežiški rudniki«, 115—139, Mežica.

Štrucl, I. 1970 a, Stratigrafske in tektonske razmere v vzhodnem delu severnih Karavank. Geologija 13, 5—20, Ljubljana. Štrucl, I. 1970 b, Poseben tip mežiškega svinčevo cinkovega orudenenja v rudišču Graben. Geologija 13, 21—34, Ljubljana.

Strucl, I. 1971, On the geology of the Eastern Part of the Northern Karawankes with Special Regard to the triassic Lead zinc-Deposits. Sedimentology of parts of central Europe, Guide book, VII. Int. Sediment. Congress, 285—301, Heidelberg.

Štrucl, I. 1974, Nastanek karbonatnih kamenin in cinkovo svinčeve rude v anizičnih plasteh Tople. Geologija 17, 299—397, Ljubljana.

Štrucl, I. 1981, Die Schichtgebundenen Blei-Zink-lagerstätten Jugoslawiens. Mitt. österr. geol. Ges., 74 75, 307—322, Wien.

T a k a n a s h i , T. 1960, Supergene Alteration of Zinc and Lead Deposits in Limestone. Economic Geology, Vol. 55, No 6, 1083—1115, New York.

Teller, F. 1896, Erläuterungen zur geologischen Karte der östlichen Ausläufer der Karnischen und Julischen Alpen (Ostkarawanken und Steiner Alpen), K. K. Geol. R. A. Wien.

Tufar, W. 1980 a, Ore Mineralization from the Eastern Alps, Austria, as stratabound-syngenetic Formations of pre-alpine and alpine Age. Proceedings of the Fifth Quadrennial IAGOD Symposium, 513—544, Stuttgart.

Tufar, W. 1980 b, Ore Deposits of the Eastern Alps. 8th Internat. Geochemical Explor. Symp., Bundesanst. für Geowissenschaften und Rohstoffe, Excursion Guide, C 6, 1–78, Hannover.

Tufar, W. 1981, Die Vererzungen der Ostalpen und Vergleiche mit Typlokalitäten anderer Orogengebiete. Mitt. österr. geol. Ges. 74 75, 265—306, Wien.

Usdowski, H. E. 1967, Die Genese von Dolomit in Sedimenten. Min. und Petrogr. in Einzeldarst., Bd. 4, Springer Verl., Berlin.

Weber-Diefenbach K. 1977, Geochemistry and Diagenesis of Recent Heavy Metal Ore Deposits of the Atlantis — II — Deep (Red Sea), Time and Strata-Bound Ore Deposits Springer-Verlag, 417—436, Berlin.

Wulfen, X. 1785, Abhandlungen vom kärtnerischen Bleyspate. Johann Kraussische Buchhandlung, 1-150, Wien.

Zippe, F. X. 1860, Über den rhombischen Vanadit. Sitzb., 45, 197—200, Wien. Zorc, A. & Bertapelle, A. 1954, Der Blei-Zink-Molybdänerzbergbau Mezica. Montan-Ruhdschau, Sonderheft Erzbergbau, 113—121, Wien.

Zorc, A. 1955, Rudarsko geološka karakteristika rudnika Mežica. Geologija 3, 24—80, Ljubljana.

#### Tabla 1 — Plate 1

Sl. 1. Črna breča z odlomki iz mikritnega in intramikritnega apnenca ter fosilnih ostankov. Odlomki so delno silificirani (bela zrna) in orudeni (črna zrna). Vezivo breče je iz sparitnega kalcita. Revir Navršnik,  $12 \times$ 

Fig. 1. Black breccia with fragments of micritic and intramicritic limestone and fossil remains. Fragments are partly silicified (white grains) and partly mineralized (black grains). Cement of breccia consists of sparitic calcite. Navršnik mine district,  $12\,\times$ 

Sl. 2. Detajl orudenelega in silicificiranega odlomka črne breče s slike 1 in del orudenele poznodiagenetske (ali epigenetske) kalcitne žilice s sfaleritom (črna zrna) in fluoritom (F). 52  $\times$ 

Fig. 2. Detail of mineralized and silicified fragment of black breccia from fig. 1 and a part of mineralized late diagenetic (or epigenetic) calcite veinlet with sphalerite (black grains) and fluorite (F).  $52 \times$ 

Sl. 3 in 4. Detajla orudenelih in silificiranih odlomkov črne breče s slike 1. Črna zrna — sfalerit, bela zrna — kremen, R — roženec. 52  $\times$ 

- Figs. 3 and 4. Details of mineralized and silicified fragments of black breccia from fig. 1. Black grains sphalerite, white grains quartz. R chert. 52  $\times$
- Sl. 5. Odlomek črne breče s fosilnimi (algnimi ?) ostanki, razpršenim kremenom (bela zrna) in posameznimi zrni sfalerita (črna zrna). 52 imes
- Fig. 5. Fragment of black breccia with fossil (algal ?) remains, disseminated quartz (white grains) and individual sphalerite grains (black grains). 52  $\times$
- Sl. 6. Korodiran in s sparitnim kalcitom nadomeščen stromatolitni apnenec z vložkom intrasparitnega apnenca. Revir Srednja cona, 7. obzorje. 12 imes
- Fig. 6. Stromatolitic limestone, corroded and replaced by sparitic calcite, and an inclusion of intrasparitic limestone. Srednja cona mine district, 7th level. 12  $\times$

304



20 — Geologija 27

#### Tabla 2 — Plate 2

- Sl. 1. Rudni ritmit in metasomatska ruda z galenitom, sfaleritom in dolomitom. Revir Navršnik, 8. obzorje. Naravna velikost 15 imes 15 cm
- Fig. 1. Ore rhythmite and metasomatic ore with galena, sphalerite and dolomite. Navršnik mine district, 8th level. Natural size  $15 \times 15$  cm

Sl. 2. Rudni ritmit in metasomatska ruda (galenit, sfalerit, pirit, markazit, dolomit) z diagenetsko obremenitveno strukturo. Revir Navršnik, 8. obzorje. Naravna velikost $20\times20~{\rm cm}$ 

Fig. 2. Ore rhythmite and metasomatic ore (galena, sphalerite, pyrite, marcasite and dolomite) with diagenetic load-cast structure. Navršnik mine district, 8th level. Natural size  $20 \times 20$  cm

Sl. 3. Delno oksidirano interstratificirano orudenenje z rudnimi ritmiti in poznodiagenetsko metasomatsko rudo. Revir Navršnik, 9. obzorje

Fig. 3. Partly oxydized strata-bound ore with ore rhythmite and late diagenetic metasomatic ore. Navršnik mine district, 9th level

Sl. 4. Bogato interstratificirano orudenenje z metasomatsko rudo. Revir Navršnik, 9. obzorje

- Fig. 4. Rich interstratified mineralization with metasomatic ore. Navršnik mine district, 9th level
- Sl. 5. Orudenje s sfaleritom (sivo) in galenitom (belo) v dolomitiziranem grebenskem apnencu. Revir Graben, 8. obzorje. Odsevna polarizirana svetloba, 35  $\times$
- Fig. 5. Mineralization with sphalerite (gray) and galena (white) in dolomitized reef limestone. Graben mine district, 8th level. Reflected polarized light,  $35 \times$
- Sl. 6. Monomineralno oruđenje s sfaleritom v dolomitiziranem grebenskem apnencu. Revir Graben, 10. obzorje. Odsevna polarizirana svetloba,  $35 \times$
- Fig. 6. Monomineral ore with sphalerite in dolomitized reef limestone. Graben mine district, 10th level. Reflected polarized light, 35  $\times$



Ivo Štrucl

## Tabla 3 — Plate 3

Sl. 1. Metakristali galenita in nepravilna zrna sfalerita — zelo pogosta oblika kristalizacije sulfidnih mineralov v rudnih ritmitih. Revir Moring, 12. obzorje. Odsevna polarizirana svetloba, 40 $\times$ 

Fig. 1. Galena metacrysts and irregular sphalerite grains — a very frequent crystallization form of sulfide minerals in ore rhythmites. Moring district, 12th level. Reflected polarized light, 40  $\times$ 

Sl. 2. Rudni ritmit z vložkom galenita med razpršenim drobnozrnatim sfaleritom. Revir Graben, 11. obzorje. Odsevna polarizirana svetloba, 40  $\times$ 

Fig. 2. Ore rhythmite with irregular galena lamina between disseminated fine grained sphalerite. Graben district, 11th level. Reflected polarized light,  $40 \times$ 

Sl. 3. Rudni ritmit z galenitom (črna zrna), sfaleritom (s), kalcitom in dolomitom. Revir Moring, 12. obzorje

Fig. 3. Galena-sphalerite-calcite-dolomite rhythmite in Wetterstein limestone. White = calcite, light gray = calcite and dolomite with sphalerite (s), black = galena. Moring district, 12th level

Sl. 4. Rudni ritmit s sfaleritom in dolomitom iz globljega dela wettersteinskega apnenca. Svetlo sive lamine so orudene s sfaleritom, v črnih laminah pa je zelo malo ali nič sfalerita. Revir Union, 15. obzorje. Interstratificirano orudenenje 650 m pod 1. karnijskim skrilavcem

Fig. 4. Sphalerite-dolomite rhythmite from the lower part of Wetterstein limestone. The light grey laminas consist of enrichments of sphalerite, the black ones contain little or no sphalerite grains. Union district, 15th level. Strata-bound orebody 650 m below the 1st Carnian shale

Sl. 5. Rudni ritmit s sfaleritom (s), galenitom (črna zrna) in klasti wettersteinskega apnenca z obremenitvenimi strukturami. Revir Moring, obzorje + 332 m

Fig. 5. Sphalerite-galena rhythmite with clasts of Wetterstein limestone and load-cast structures. Moring district, level + 332 m



#### Tabla 4 — Plate 4

Sl. 1. Metasomatski galenit v rudnem ritmitu z vključki sfalerita (sivo), fluorita (črna idiomorfna zrna) in karbonata (črna nepravilna zrna). Revir Moring, 11. obzorje. Odsevna polarizirana svetloba, 40  $\times$ 

Fig. 1. Metasomatic galena in ore rhythmite with inclusions of sphalerite (grey grains), fluorspar (black idiomorphic grains) and carbonate (black xenomorphic grains) inclusions. Moring district, 11th level. Reflected polarized light,  $40 \times$ 

Sl. 2. Piritna framboida v sfaleritu rudnega ritmita. Revir Graben, 10. obzorje. Odsevna polarizirana svetloba, 320  $\times$ 

Fig. 2. Pyrite framboids in sphalerite of ore rhythmite. Graben district, 10th level. Reflected polarized light, 320  $\times$ 

Sl. 3. Diagenetski kalcitni cement s sfaleritom in fluoritom v mikritnem wettersteinskem apnencu. Revir Navršnik, 12. obzorje. Presevna polarizirana svetloba, 50 $\times$ 

Fig. 3. Diagenetic coarse grained calcitic cement with sphalerite and fluorspar in micritic Wetterstein limestone. Navršnik district, 12th level. Transmitted polarized light, 50  $\times$ 

Sl. 4. Jedkana sfaleritna zrna (z raztopino H $_2$ SO4 in KMnO4) iz orudene breče v grebenskem apnencu. Revir Graben, 12. obzorje (Balos). Odsevna polarizirana svetloba,  $40 \times$ 

Fig. 4. Etched (with a solution of H₂SO₄ and KMnO₄) sphalerite grains from the ore bearing breccia in the reef limestone. Graben district, 12th level (Balos). Reflected polarized light, 40  $\times$ 

Sl. 5 D.<br/>robne sfaleritne (sive) in karbonatne (črne) kroglice v piritu. Revir Moring, obzorj<br/>e+332 m. Odsevna polarizirana svetloba, 370<br/>  $\times$ 

Fig. 5. Tiny sphalerite (grey grains) and carbonate (black grains) globules in pyrite. Moring district, level + 332 m. Reflected polarized light, 370  $\times$ 

Sl. 6. Sfaleritno-karbonatne koncentrične kroglice v galenitu. Moring, obzorje $\pm$  332 m. Odsevna polarizirana svetloba, 150  $\times$ 

Fig. 6. Sphalerite-carbonate concentric globules in galena. Moring district, level + 332 m. Reflected polarized light, 150 imes



#### Tabla 5 — Plate 5

Sl. 1. Markazit iz interstratificiranega orudenenja s karbonatnimi vključki. Navršnik, 15. obzorje (+ 372 m), odkop št. 25. Povečava  $35 \times$ 

Fig. 1. Marcasite from interstratified ore with carbonate inclusions (black). Navršnik, 15th level (+ 372 m), stopes No 25. 35  $\times$ 

Sl. 2. Pirit (drobna zrna) in markazit iz interstratificiranega orudenenja na Moringu. Obzorje + 332 m, odkop št. 21. Povečava 35  $\times$ 

Fig. 2. Pyrite (fine grains) and marcasite from interstratified ore in Moring. Level + 332 m, stopes No 21. 35  $\times$ 

Sl. 3. Piritno-markazitno zrno iz rudnega ritmita s psevdomorfozami sfalerita (sivo) in kalcita (črno) po markazitu. Moring, obzorje + 332 m, odkop št. 1. Povečava 150  $\times$  Fig. 3. Pyrite-marcasite grain in ore rhythmite with pseudomorphs of sphalerite (grey) and calcite (black) after marcasite. Moring, level + 332 m, stopes No 1. 150  $\times$ 

Sl. 4. Conarni agregat pirita (p) in melnikovit<br/>pirita (mp) z igličastimi vključki markazita, ki so pa povečini nadomeščeni s karbonatom (črno) ali sfaleritom (sivo). Interstratificirano orudenenje v Navršniku, 9. obzorje. Povečava 60  $\times$ 

Fig. 4. Zoned aggregate of pyrite (p) and melnikovite-pyrite (mp) with acicular inclusions of marcasite which are in major part replaced by carbonate (black) or sphalerite (grey). Interstratified ore in Navršnik, 9th level. 60  $\times$ 

Sl. 5. Zraščen sfaleritni agregat s koncentričnimi globulami iz sfalerita in karbonata. Interstratificirano orudenenje v Navršniku, 14. obzorje, odkop št. 85. Povečava 150  $\times$  Fig. 5. Overgrown sphalerite aggregate with concentric globules of sphalerite and carbonate. Interstratified ore in Navršnik, 14th level, stopes No. 85. 150  $\times$ 

Sl. 6. Pirit z markazitnimi iglicami, ki so večinoma nadomeščene s sfaleritom (sivo) ali karbonatom (črno). Interstratificirano orudenenje v Navršniku, 9. obzorje. Povečava 60 $\times$ 

Fig. 6. Pyrite with marcasite needles which are mostly replaced by sphalerite (grey) or carbonate (black). Interstratified ore in Navršnik, 9th level. 60  $\times$ 



## Tabla 6 — Plate 6

Sl. 1. Deformacijska breča v rudnem sedimentu (rudni ritmit dolomita in sfalerita) sredi wettersteinskega apnenca, 650 m pod 1. karnijskim skrilavcem (detajl rudnega ritmita je na tabli 2, slika 4). Union, 15. obzorje

Fig. 1. Collapse breccia in ore bearing sediment (sphalerite-dolomite rhythmite) within the Wetterstein limestone, 650 m below the 1st Carnian shale (detail of the ore rhythmite on plate 2, figure 4). Union district, 15th level

Sl. 2. Breča z rudnim sedimentom (rudni ritmit z dolomitom in sfaleritom) in obogatitvami galenita. Graben, 12. obzorje

Fig. 2. Breccia with ore bearing sediment (sphalerite-dolomite rhythmite) and enrichments of galena (black grains). Graben district, 12th level

Sl. 3. Disolucijska breča, oruđena s sfaleritom in galenitom, sredi wettersteinskega apnenca. Revir Union, 15. obzorje

Fig. 3. Dissolution breccia mineralized with sphalerite and galena within the Wetterstein limestone. Union district, 15th level

Sl. 4. Breča z rudnim vezivom iz sfalerita (siva osnova), galenita (s kovinskim sijajem) in sorazmerno malo kalcita (belo). Revir Union, 15. obzorje

Fig. 4. Breccia cemented by sulfides and carbonates (sphalerite = grey matrix, galena = metallic luster, calcite = white). Union district, 15th level

Sl. 5. Skorjasta svetlica in delno zdrobljena zrna galenita in sfalerita v rudni breči orudenega brečastega pasu med grebenskim apnencem in bituminoznim dolomitom. Revir Graben, 12. obzorje (Balos). Odsevna polarizirana svetloba,  $35 \times$ 

Fig. 5. Colloform sphalerite (schalenblende) and partly crushed galena and sphalerite grains in the breccia matrix of the ore bearing breccia zone between reef limestone and bituminous dolomite. Graben district, 12th level (Balos). Reflected polarized light,  $35 \times$ 

Sl. 6. Drobnozrnato vezivo (dolomit, sfalerit, galenit, pirit, glinovec in organska snov) rudne breče med grebenskim apnencem in bituminoznim dolomitom. Graben, 12. obzorje (Balos). Odsevna polarizirana svetloba,  $35 \times$ 

Fig. 6. Fine grained matrix (dolomite, sphalerite, galena, pyrite, clay and bituminous substance) of the ore bearing breccia between reef limestone and bituminous dolomite. Graben district, 12th level (Balos). Reflected polarized light,  $35 \times$ 



#### Tabla 7 — Plate 7

Sl. 1. Z galenitom in sfaleritom orudenela prelomnica unionskega sistema v stropu 4. obzorja v Igrčevem. Ruda je zdrobljena s porudnimi premiki

Fig. 1. Union system fault mineralized with galena and sphalerite on the 4th level in the Igrče mine district. The ore was crushed by younger post-ore displacements

Sl. 2. Zelo pogosta oblika oksidacije galenita po razkolnih ploskvah in drugih razpokah, ki so zapolnjene s cerusitom, tu in tam pa tudi z anglezitom. Navršnik, 15. obzorje (+ 372 m). Povečava 130  $\times$ 

Fig. 2. Vrey common form of oxidation of galena along cleavage planes and other fractures which are filled with cerussite, in places also with anglesite. Navršnik mine district, 15th level (+ 372 m). 130  $\times$ 

Sl. 3. Oksidacija posameznih delov galenita med razkolnimi ploskvami. V cerusitu so številni vključki galenita. Navršnik, 15. obzorje. Povečava 130 ×

Fig. 3. Oxidation of parts of galena between cleavage planes. Cerussite contains numerous inclusions of galena. Navršnik, 15th level. 130 $\times$ 

Sl. 4. Cerusit, obrobljen z galenitom. Moring, obzorje + 332 m, odkop št. 21. Povečava 250  $\times$  (v olju)

Fig. 4. Cerussite rimmed by galena. Moring, level + 332 m. 250 imes (in oil)

Sl. 5. Geoda v oksidiranem galenitu z drobnimi cerusitnimi kristali. V cerusitu so številni vključki galenita. Ta oblika oksidacije je zlasti pogosta v osemurnih in wulfenitnih orudenenjih. Povečava 65  $\times$ 

Fig. 5. Geode with cerussite crystals within intensively oxidized galena. Cerussite contains numerous inclusions of galena. This form of oxidation is common especially in wulfenite orebodies and in strata-bound mineralized veins and fissures of the 8^h System. 65  $\times$ 

Sl. 6. Galenit v obliki »svinčevega repa« ali jeklenke iz osemurnega oruđenenja. Navršnik, 11. obzorje. Povečava 130 $\times$ 

Fig. 6. Galena in form of bleischweif from the 8h System. Navršnik, 11th level. 130 imes



### Tabla 8 — Plate 8

- Sl. 1. Cerusitovi kristali s trojčkom preraščanja na tanki skorji smith<br/>sonitovih kristalov in galenitu. Moring, obzorje+332 m, odkop št. 4. Povečava 30  $\times$
- Fig. 1. Cerussite crystals with overgrowth triplet on thin crust of smithsonite crystals coating galena. Moring, level + 332 m, stopes No 4, 30  $\times$
- Sl. 2. Cerusitovi kristali in skorja iz zelo drobnih smith<br/>sonitovih kristalov na močno oksidiranem galenitu. Moring, obzorj<br/>e+332 m, odkop št. 4. Povečava 60 $\times$
- Fig. 2. Cerussite crystals and crust of very fine smithsonite crystals on intensively oxidized galena. Moring, level + 332 m, stopes No 4, 60  $\times$
- Sl. 3. Kopuča cerusitovih kristalov v združbi s smith<br/>sonitom. Navršnik, 11. obzorje. Povečava 65 $\times$
- Fig. 3. Aggregate of cerussite crystals in association with smithsonite. Navršnik, 11th level, 65  $\times$ 
  - Sl. 4. Korodirana površina galenita. Revir Union, 14. obzorje. Povečava 2800  $\times$  Fig. 4. Corroded galena surface. Union, 14th level, 2800  $\times$
- Sl. 5. Detajl korodirane kristalne ploskve cerusita. Bela zaobljena zrna in prevleka v votlinicah sestojijo iz Zn in Fe. Navršnik, 11. obzorje. Povečava 6200  $\times$
- Fig. 5. Detail of a corroded surface of cerussite. White rounded grains and coating in pores consist of Zn and Fe (probably smithsonite). Navršnik, 11th level,  $6200\,\times$
- Sl. 6. Korodirani cerusitovi kristali z vraščenim zrnom smithsonita (s). Moring, obzorje+ 332 m, odkop št. 6. Povečava 320  $\times$
- Fig. 6. Corroded cerussite crystals with an ingrown grain of smithsonite (s). Moring, level + 322 m, stopes No 6, 300  $\times$



### Tabla 9 — Plate 9

Sl. 1. Smithsonitovi kristali, vraščeni v cerusitu. Moring, obzorje + 332 m, odkop št. 4. Povečava 320 imes

Fig. 1. Smithsonite crystals ingrown in cerussite. Moring, level + 332 m, stopes No 4.  $_{\rm 320}\,\times$ 

Sl. 2. Kopuča smith<br/>sonitovih kristalov s sadro (Sa). Moring, obzorje+ 332 m, odkop<br/> št. 4. Povečava 650  $\times$ 

Fig. 2. Aggregate of smithsonite crystals with gypsum (Sa). Moring, level + 332 m, stopes No 4. 650  $\times$ 

Sl. 3. Rjav prozoren smithsonitov kristal, zraščen z dolomitom. Graben, 6. obzorje (Balos). Povečava 140  $\times$ 

Fig. 3. Brown transparent smithsonite crystal overgrown with dolomite. Graben, 6th level, 140  $\times$ 

Sl. 4. V mežiški rudi najbolj pogosta oblika smith<br/>sonita. Moring, obzorje+332 m, odkop št. 4. Povečava 280<br/>  $\times$ 

Fig. 4. The most common form of smithsonite in the Mežica ore. Moring, level + 332 m, stopes No 4. 280  $\times$ 

Sl. 5. Smithsonitovi kristali (s) na hidrocinkitu (h). Igrčeva srednja cona, obzorje+ 787 m. Povečava 300  $\times$ 

Fig. 5. Smithsonite crystals (s) on hydrozincite (h). Igrče Central zone, level + 787 m.  $_{300}\times$ 

Sl. 6. Prečni in podolžni presek skozi hidrocinkit. Detajla slike 5. Povečava 2600  $\times$  Fig. 6. Cross section and longitudinal section through hydrozincite. Details of figure 5.  $_{2600}\times$ 



21 — Geologija 27

#### Tabla 10 - Plate 10

Sl. 1. Korodirani galenit iz osemurnega oruđenja s framboidom podobnimi tvorbami iz Zn in Fe karbonata. Navršnik, 11. obzorje. Povečava 2400 imes

Fig. 1. Corroded galena from the "Eight hours ore" with framboidlike formations consisting of Zn and Fe carbonate. Navršnik, 11th level. 2400  $\times$ 

Sl. 2. Detajl 2 do 5 mm debele skorje iz hemimorfitovih kristalov na orudenem dolomitu. Revir Graben, 8. obzorje. Povečava 150  $\times$ 

Fig. 2. Detail of a 2 to 5 mm thick crust of hemimorphite crystals on mineralized dolomite. Graben, 8th level. 150  $\times$ 

Sl. 3. Skupek močno korodiranih kristalov hemimorfita v združbi z wulfenitom (glej sliko 4). Bela zrna sestoje iz Pb in Ca karbonata. Revir Helena. Povečava 1200  $\times$ 

Fig. 3. Aggregate of intensively corroded crystals of hemimorphite in association with wulfenite (see figure 4). White grains consist of Pb and Ca carbonate. Helena, level + 787 m. 1200  $\times$ 

Sl. 4. Skupki wulfenitovih kristalov na skorji hemimorfita. Revir Helena. Povečava 1200 $\times$ 

Fig. 4. Aggregates of wulfenite crystals on hemimorphite crust. Helena, level + 787 m.  $1200 \times$ 

Sl. 5. Rumenkasto rjav wulfenit (w), obraščen s hidrocinkitom (h). Revir Helena. Povečava 28  $\times$ 

Fig. 5. Yellowish brown wulfenite overgrown with hydrozincite. Helena, level + 787 m.  $_{\rm 28}\times$ 

Sl. 6. Rumenkasto rjav wulfenit (w), obraščen s smithsonitom (s). Revir Helena. Povečava 140  $\times$ 

Fig. 6. Yellowish brown wulfenite overgrown with smithsonite. Helena, level + 787 m.  $_{140}\times$


## Tabla 11 — Plate 11

Sl. 1. Amorfne globule, sestavljene iz Fe in Zn (oksida ali karbonata) v razmerju 5:1, vraščene v wulfenitu. Revir Helena nad jaškom. Povečava 3100  $\times$ 

Fig. 1. Amorphous globules of Fe and Zn (oxide or carbonate) in proportions 5:1, grown in wulfenite. Helena, level + 787 m. 3100  $\times$ 

Sl. 2. Rumenkasti ploščasti wulfenit s hrapavimi kristalnimi ploskvami. Revir Union, wulfenitni odkop med 10. in 11. obzorjem. Povečava 24  $\times$ 

Fig. 2. Yellowish platy wulfenite with rough crystal planes. Union, wulfenite stopes between 10th and 11th level. 24  $\times$ 

Sl. 3. Detajl hrapave ploskve wulfenita s slike 2. Povečava 2400  $\times$  Fig. 3. Detail of the rough plane of wulfenite from figure 2. 2400  $\times$ 

Sl. 4. Geoda s citronasto rumenkastimi igličastimi kristali wulfenita v močno oksidiranem galenitu. Revir Graben, 7. do 8. obzorje, zahodno od vpadnika. Povečava 70  $\times$ Fig. 4. Geode with lemon yellowish acicular crystals of wulfenite in intensively oxidized galena. Graben, 7th—8th level, west of the shaft. 70  $\times$ 

Sl. 5. Detajl s slike 4 s skupino wulfenitnih iglic citronasto rumene barve. Povečava $700\,\times$ 

Fig. 5. Detail of figure 4 with a group of wulfenite needles of lemon yellow color.  $700 \; \times$ 

Sl. 6. Kopuča bledo rjavih piramidalnih kristalov wulfenita. Graben, 7. do 8. obzorje. Povečava 75 $\times$ 

Fig. 6. Aggregate of pale brown pyramidal crystals of wulfenite. Graben, 7th—8th level, 75  $\times$ 



## Tabla 12 — Plate 12

Sl. 1. Močno korodirana in oksidirana površina galenita, ki je tipična za vsa galenitno-wulfenitna orudenenja. Revir Union, 10. do 11. obzorje. Povečava 2600  $\times$ 

Fig. 1. Intensively corroded and oxidized surface of galena which is typical for all galena-wulfenite ores. Union, 10th—11th level. 2600  $\times$ 

Sl. 2. Idiomorfni kristali črnega descloizita na limonitu. Revir Helena, obzorje+820 m. Povečava 70 $\times$ 

Fig. 2. Idiomorphic crystals of black descloizite on limonite. Helena, level + 820 m.  $70 \times$ 

Sl. 3. Recentno čašasto izločanje aragonita in kalcita s hidrocinkitom v starem rovu v dolomitu vzhodnega dela grabenskega rudišča. Graben, Mihaeli rov

Fig. 3. Recent cup-like precipitations of aragonite and calcite with hydrozincite in old adit in dolomite in the eastern part of the Graben deposit. Graben, Michaeli adit

Sl. 4. Aragonitne kroglice iz čašastih vdolbin slike 3. Povečava 20  $\times$  Fig. 4. Aragonite spherules from cup-like hollows of figure 3. 20  $\times$ 

Sl. 5. Detajl zgradbe aragonitne kroglice s slike 4. Povečava 5000  $\times$  Fig. 5. Detail of structure of aragonitic spherule from figure 4. 5000  $\times$ 

Sl. 6. Drugi detajl zgradbe aragonita s slike 4. Povečava 7500  $\times$  Fig. 6. An other detail of structure of aragonite from figure 4. 7500  $\times$ 

