

Chemické zloženie sulfidov a sulfosolí z ložiska Mária-Margita pri Ochtinej

MARTIN ŠTEVKO¹, JAROSLAV PRŠEK², ALEXANDER SMIRNOV³ a DANIEL OZDÍN¹

¹Katedra mineralógie a petrológie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika; minerals@post.sk

²Department of Economic geology, AGH, University of Science and Technology, Al. Mickiewicza 30, 43-309 Kraków, Poland

³Stony Brook University, NY, USA

Chemical composition of sulphides and sulphosalts from Mária-Margita deposit near Ochtiná

Mineralization on Mária-Margita base metal deposit forms lenses up to 30 cm large and is located in two parallel zones hosted by Upper Carboniferous limestones. Main ore minerals are sphalerite, galena, pyrite and chalcopyrite, which are associated with bournonite, tetrahedrite and meneghinite. Composition of bournonite, galena, chalcopyrite and pyrite is close to theoretical compositions of these minerals and shows only negligible contents of other elements. Homologue number N of meneghinite calculated from its chemical composition varies between 4.97 and 5.12. Content of Fe and Zn in tetrahedrite varies from 0.30 to 3.57 wt.% for Fe and from 3.90 to 7.50 wt.% for Zn. Sometimes tetrahedrite contains also small amount of Ag (up to 1.26 wt.%), Hg (up to 0.34 wt.%) and Bi (0.26 wt.%). Succession of studied ore minerals was defined on the basis of detailed paragenetic relations study as: pyrite → sphalerite → galena → chalcopyrite → tetrahedrite → meneghinite → bournonite.

Key words: meneghinite, tetrahedrite, sulphides, base metal mineralization, Ochtiná, Gemeric Unit

Úvod

Hydrotermálne polymetalické ložisko Mária-Margita sa nachádza približne 1,5 km na S od obce Ochtiná na južnom úpätí kóty Dúbrava. Zrudnenie na ložisku vystupuje vo vrchnokarbónskych vápencoch v dvoch paralelných zónach s dĺžkou maximálne 100 m v smere SSZ – JJV so sklonom na V. Vzdialenosť medzi mineralizovanými zónami je 70 m. Zrudnené zóny sú šošovkovité, s najčastejšou hrúbkou okolo 30 cm. Pozostávajú z tenších žíl, často sa odchyľujúcich od generálneho smeru a sklonu (Václav, 1963). Geologická pozícia ložiska je na obr. 1. Lokalita sa nachádza v styčnej zóne veporika a gemerika. Zrudnenie sa koncentruje v spodnej časti karbonátového komplexu, ktorý miestami obsahuje polohy diabasových tufitov. Vápence so zrudnením sa nachádzajú v nadloží fylitov a diabasových tufov (Václav, 1963). V tejto oblasti intrudovalo do hornín revúckej skupiny teleso alpskeho ročovského granitu, ktoré malo výrazný vplyv na metalogenézu tejto oblasti (Határ et al., 1989).

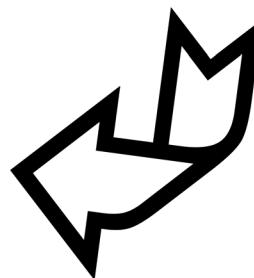
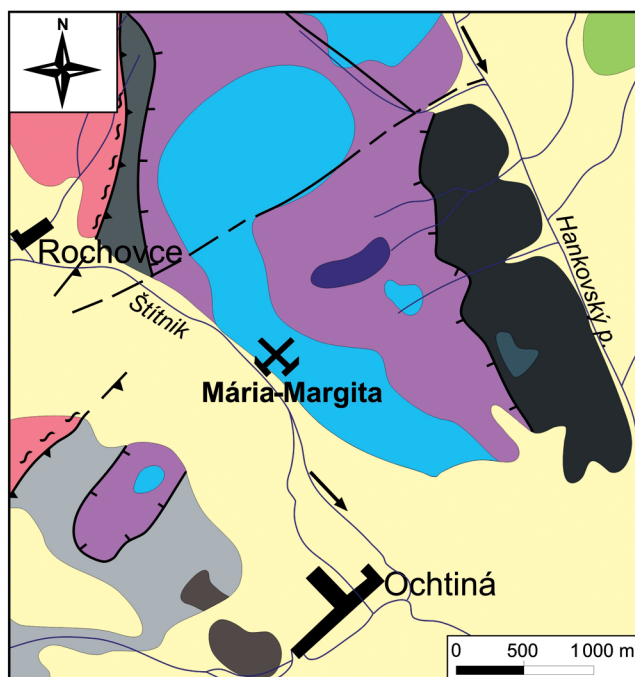
Primárne minerály zastupuje predovšetkým kalcit, kremeň, galenit, sfalerit, chalkopyrit a pyrit. Vzácnnejšie sa vyskytuje aj arzenopyrit, bournonit a tetradrit (Václav, 1965). Zo sekundárnych minerálov sa najčastejšie vyskytuje ceruzit, goethit a smithsonit, ktoré sprevádza

anglesit, aurichalcit, beaverit, bindheimit, cinabarit, covellit, hemimorfit, hydrozinkit, chalkozín, linarit a malachit (Beňo, 1957; Mrázek a Ďuďa, 1986). Novšie sa štúdiu sekundárnych minerálov na tejto lokalite venovali Števková a Bálintová (2008).

Na ložisku v minulosti prebiehala pomerne rozsiahla ťažba, najmä v oxidačnej zóne ložiska (Václav, 1965). Jej začiatky sa datujú do druhej polovice 19. stor., keď tu ťažil bankský podnikateľ Matulay. Koncom 19. stor. ložisko získal pruský podnikateľ Lange, ktorý tu vybudoval aj makromechanickú úpravňu. V roku 1911 však ťažbu zastavil a v roku 1937 bankské oprávnenie získala firma Baťa. Tá však zakrátko ložisko opustila. Posledné práce na ložisku vykonával Východoslovenský rudný prieskum v rokoch 1949 – 1954, ktorý zhodnotil ložisko ako nebilančné (Grecula et al., 1995). Cieľom tohto príspevku je charakterizovať chemické zloženie sulfidických minerálov a novo identifikovaných sulfosolí.

Metodika

V rokoch 2007 – 2008 sme odobrali reprezentatívne vzorky s rudnými minerálmi z haldy štôlne Mária-Margita. Z nich sa pripravili leštené preparáty. Tie sa študovali v odrazenom svetle na polarizačnom mikroskope Zeiss



Obr. 1. Geologická mapa okolia Ochtinej (podľa Bajanika et al., 1984; upravené). *Gemerikum*: 1 – kremité sericiticko-chloritové fylity a metabazaltové tufity, 2 – svetlé kryštalické vápence, 3 – sericitické fylity, 4 – bridlice a piesčité bridlice, 5 – pieskovce s vrstvami konglomerátov, 6 – pieskovce, bridlice a fylitické bridlice, 7 – magnezity, 8 – metamorfované pieskovce a fylity, 9 – mikrolaminované kremeno-sericitické a grafiticko-sericitické fylity. *Veporicum*: 10 – metamorfované pieskovce s vrstvami fylitických bridlíc, 11 – kvartérne deluviálne sedimenty, 12 – zlomy, 13 – násunové línie: zistené, prekryté, 14 – iné tektonické línie, 15 – mylonitové zóny, 16 – ložisko Mária-Margita.

Fig. 1. Geological map of the vicinity of Ochtiná village (after Bajanik et al., 1984; adapted). *Gemerikum*: 1 – quartzose sericite-chlorite phyllites and metabasalt tuffites, 2 – light crystalline limestones, 3 – sericite phyllites, 4 – schists and sandy schists, 5 – sandstones with conglomerate layers, 6 – sandstones, schists and phyllite schists, 7 – magnesites, 8 – metamorphosed sandstones and phyllites, 9 – microlaminated quartz-sericite and graphite-sericite phyllites. *Veporicum*: 10 – metamorphosed sandstones with layers of phyllite schists, 11 – Quaternary deluvial sediments, 12 – faults, 13 – overthrust lines: found, covered, 14 – other tectonic lines, 15 – mylonite zones, 16 – Mária-Margita deposit.

Jena Jenapol na Prírodovedeckej fakulte Univerzity Komenského (PriF UK) v Bratislave. Elektronové mikroanalýzy sa získali vlnovodisperznou analýzou na elektrónovom mikroanalýzátore CAMECA SX 100 (Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava) a JEOL Superprobe 8600 (Carnegian Institut Washington, USA). Analýzy sa robili pri nasledujúcich podmienkach merania, totožných na obidvoch pracoviskách: urýchľovacie napätie 20 kV, vzorkový prúd 20 nA a priemer elektrónového lúča 1 – 10 μm . Pri meraní sa použili tieto štandardy a ich spektrálne čiary: CuFeS_2 (Cu $K\alpha$, Fe $K\alpha$, S $K\alpha$), PbS (Pb $M\alpha$), Ag (Ag $L\alpha$), Cd (Cd $L\alpha$), Bi (Bi $L\alpha$), Bi_2Te_3 (Te $L\alpha$), Au (Au $L\alpha$), Bi_2Se_3 (Se $L\beta$), Sb_2S_3 (Sb $L\beta$), FeAsS (As $K\beta$), HgS (Hg $L\alpha$), InSb (In $L\alpha$) a NaCl (Cl $K\alpha$). Obrázky v BSE sa vyhotovili na mikroanalýzátore JEOL Superprobe 8600 (Carnegian Institut Washington, USA) za týchto podmienok: urýchľovacie napätie 15 kV, vzorkový prúd 20 nA. Číslo meneghinitového homológu (N) sa vypočítalo

na základe vzorca $N = (2\text{Me}^{2+} + 2\text{Me}^{3+})/\text{Me}^{3+}$, kde $\text{Me}^{2+} = \text{Pb} - \text{Cu}$ a $\text{Me}^{3+} = \text{Bi} + \text{Sb} + \text{Cu}$. Uvedený vzorec bol odvodený zo všeobecného vzorca pre meneghinitovú homologickú sériu (Makovický, 1989).

Výsledky

Bournonit je najhojnejšia sulfosol na lokalite. Najčastejšie sa vyskytuje v asociácii spolu s tetradritom, boulangeritom a meneghinitom. Vytvára agregáty a inklúzie nepravidelného tvaru zväčša mikroskopických rozmerov. V odrazenom svetle má bielu farbu, pričom od galenitu sa odlišuje modrozeleným a od tetradritu a meneghinitu modrastým odtieňom. Má len slabý dvojdraz a slabú anizotropiu. V ojedinelých prípadoch sme pozorovali aj makroskopické agregáty bournonitu, ktoré sa intenzívne prerastajú s tetradritom. Pomerne často sa myrmekiticky prerastá s galenitom (obr. 2, 3), pričom

Tab. 1
Vlnovodisperzné mikroanalýzy bournonitu (v hm. %)
Electron microanalyses of bournonite (wt.%)

Vzorka	Cl	Cu	Fe	S	Zn	Hg	Sb	Bi	Pb	Suma
OM-1/9c	0,04	13,56	0,02	19,82	0,05	0,02	24,06	0,03	43,37	100,97
OM-1/9c	0,03	13,61	0,00	19,55	0,00	0,00	23,99	0,23	42,97	100,38
OM-1/9c	0,02	12,87	0,02	19,74	0,03	0,01	24,03	0,19	42,17	99,08
OM-1/9c	0,04	13,09	0,00	19,66	0,00	0,00	24,42	0,07	41,89	99,16
OM-1/9b	0,03	12,69	0,00	19,93	0,00	0,00	24,11	0,02	42,56	99,35
OM-1/9b	0,03	13,21	0,03	20,02	0,04	0,00	24,32	0,04	41,96	99,66
OM-1/9b	0,02	12,87	0,00	19,60	0,00	0,00	23,91	0,07	42,44	98,91
OM-1/9b	0,03	12,68	0,02	19,59	0,01	0,02	23,97	0,03	42,43	98,78
OM-1/9b	0,00	12,87	0,00	19,99	0,00	0,05	23,92	0,06	41,72	98,61
OM-1/9D	0,03	12,82	0,00	19,53	n. a.	n. a.	24,26	0,23	42,00	98,87
OM-1/9D	0,02	12,84	0,01	19,63	n. a.	n. a.	24,43	0,21	41,60	98,73

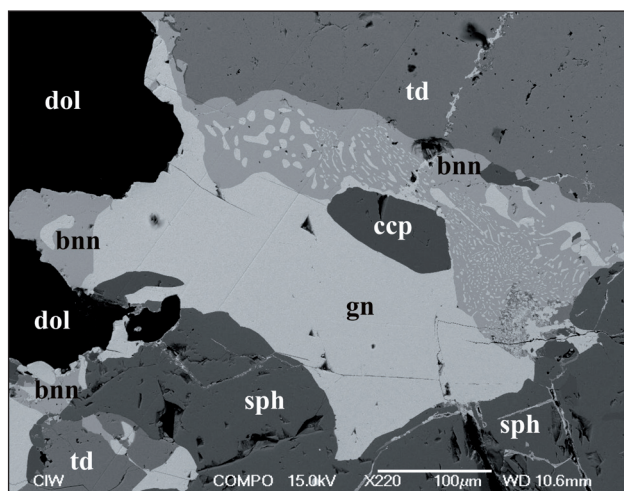
Vysvetlivky/Explanation: n. a. – neanalyzované/n. a. – non-analysed

tieto myrmekitické prerastania sú produktami rozpadu pôvodného meneghinitu. V niektorých prerastaniach sa pozorovali reliktu pôvodného meneghinitu. Chemicky je homogénny a nemá žiadne výraznejšie prímеси iných prvkov (tab. 1). Pomerom hlavných prvkov sa blíži k teoretickému členu (obr. 6). Obsah ostatných meraných prvkov (Ag, Cd, Te, Au, Se, In a As) je nižší ako detekčný limit mikrosondy. Priemerný vzorec bournonitu počítaný na sumu katiónov rovných jednej môžeme napísať ako $Cu_{1,01}Pb_{1,01}Sb_{0,98}S_{3,04}$.

Galenit je spolu so sfaleritom hlavný sulfidický minerál na lokalite. Vytvára hrubokrystalické agregáty v asociácii s kalcitom, chalkopyritom a sfaleritom. Vyskytuje sa aj v podobe jemnozrnných agregátov na puklinách vápenca. Pomerne často obsahuje mikroskopické inklúzie bournonitu, tetraedritu a meneghinitu, niekedy tvorí myrmekitické prerastania s bournonitom, produkované

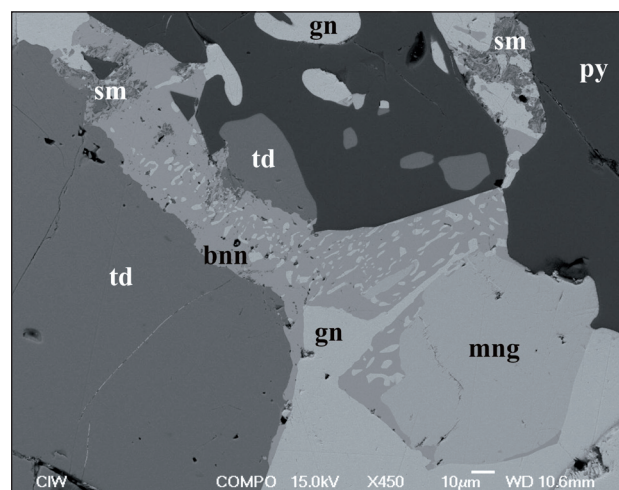
rozpadom meneghinitu. Po puklinách ho intenzívne zatlačujú sekundárne minerály, najmä ceruzit a anglesit. Chemické zloženie galenitu je stabilné a prakticky bez obsahu mikroprvkov. Ojedinele sa identifikovali prímеси Bi do 0,6 hm. %, Sb do 1,73 hm. % a Cu do 0,68 hm. %. Tieto prímеси sú pravdepodobne heterogénne. Keďže v homogennom celistvom galenite nevystupujú a boli namerané iba v galenite v asociácii so sulfosolami, pochádzajú z asociujúcich minerálov ako tetraedrit a bournonit. Mikrosondové analýzy sú v tab. 2. Priemerný vzorec galenitu môžeme napísať ako $Pb_{0,99}S_{1,01}$.

Chalkopyrit patrí na lokalite k hojne rozšíreným minerálom. Asociuje takmer so všetkými sulfidickými minerálmi. Najčastejšie sa vyskytuje v podobe nepravidelných agregátov v asociácii spolu s hrubokrystalickým galenitom a sfaleritom. Často sa vyskytuje spolu s tetraedritom. Mikroskopické alotriomorfné agregáty chalkopyritu sú



Obr. 2. Myrmekitické prerastanie bournonitu (bnn) s galenitom (gn) v asociácii s tetraedritom (td), sfaleritom (sph), chalkopyritom (ccp) a dolomitom (dol).

Fig. 2. Myrmekitic intergrowth of bournonite (bnn) with galena (gn) in association with tetrahedrite (td), sphalerite (sph), chalcopyrite (ccp) and dolomite (dol).



Obr. 3. Zachované zrná meneghinitu (mng), ako aj produkty jeho rozpadu – myrmekitické prerastania galenitu (gn) a bournonitu (bnn) v asociácii s pyritom (py), tetraedritom (td) a sekundárnymi minerálmi medi (sm).

Fig. 3. Former grains of meneghinite (mng) with its decomposition product galena (gn) – bournonite (bnn) myrmekite in association with pyrite (py), tetrahedrite (td) and secondary minerals of copper (sm).

Tab. 2
Vlnovodisperzné mikroanalýzy galenitu (hm. %)
Electron microanalyses of galena (wt.%)

Vzorka	Cl	Cu	Fe	S	Ag	Hg	Sb	Bi	Pb	In	Suma
OM-1/9c	0,06	0,02	0,00	13,53	0,00	0,01	0,08	0,39	85,55	n. a.	99,63
OM-1/9c	0,05	0,04	0,02	13,57	0,03	0,08	0,09	0,33	85,98	n. a.	100,21
OM-1/9c	0,05	0,09	0,04	13,78	0,09	0,06	1,73	0,21	83,49	n. a.	99,54
OM-1/9b	0,04	0,01	0,04	13,26	0,00	0,01	0,00	0,62	86,38	n. a.	100,36
OM-1/9b	0,04	0,50	0,07	13,48	0,01	0,00	0,05	0,33	87,34	n. a.	101,83
OM-1/9b	0,04	0,68	0,01	13,83	0,00	0,01	0,26	0,00	86,83	n. a.	101,68
OM-1/9D	0,06	0,00	0,01	13,49	0,00	n.a.	0,14	0,15	85,33	0,20	99,39
OM-1/9D	0,07	0,03	0,01	13,43	0,00	n.a.	0,03	0,00	85,67	0,23	99,49

Vysvetlivky/Explanation: n. a. – neanalyzované/n. a. – non-analysed

často rozptýlené v sfalerite – tzv. chalkopyritová choroba. Po puklinách ho bežne zatláčajú sekundárne minerály, najmä covellit. Chalkopyrit má pomerne stále chemické zloženie (tab. 3), miestami so zvýšeným obsahom Zn (do 1,43 hm. %). Obsah ostatných meraných prvkov je zanedbateľný alebo nižší než detekčný limit (Mn, Sb, Cd). Priemerný vzorec chalkopyritu možno napísať ako $Cu_{1,00}(Fe_{0,99}Zn_{0,01})_{1,00}S_{2,01}$.

Meneghinit sa najčastejšie vyskytuje v asociácii spolu s tetraeditom, bournonitom, boulangeritom a galenitom. Vytvára ihlicovité kryštály a ich agregáty, ktoré sú jednotlivé alebo v skupinkách rozptýlené v galenite (obr. 4). Mikroskopicky v odrazenom svetle sa od bournonitu odlišuje silnou anizotropiou a silným dvojdrazom. Často sa vyskytuje v blízkosti myrmekitických agregátov galenitu a bournonitu alebo priamo v nich. Sú pravdepodobne produktom jeho rozpadu (obr. 3). Chemické zloženie sa blíži k teoretickému (obr. 6). Obsah mikroprvkov je spravidla nízky, iba bizmut dosahuje hodnoty do 0,62 hm. % (tab. 4). Meneghinit z Ochtinej oproti teoretickému zloženiu vykazuje zvýšenú mieru „aikinitovej“ substitúcie

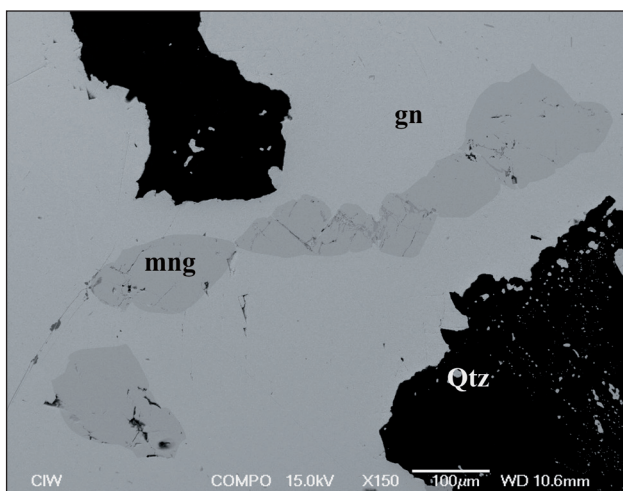
$Pb + Cu = Sb + \text{vak}$. Priemerná hodnota substitúcie je zvýšená o 0,11 apfu, pričom obsah Cu vyšší ako hodnota 1 je korelovateľný s hodnotami Pb zvýšenými o priemernú hodnotu 0,23 apfu. Obsah meraných prvkov ako Zn, In, Fe, Hg, As, Se, Au, Te, Cd a Ag je nižší ako detekčný limit mikrosondy, a preto ho v tabuľke neuvádzame. Vypočítané číslo homológu N sa pohybuje od 4,97 do 5,12. Koreluje to s teoretickou hodnotou. Priemerný vzorec meneghinitu počítaný na sumu $Pb + Sb + Bi = 21$ môžeme napísať ako $Pb_{13,23}Cu_{1,14}(Sb_{6,73}Bi_{0,04})_{6,77}(S_{24,38}Cl_{0,08})_{24,46}$. Vyvarujeme sa tým zvyšovaniu hodnoty kationov vplyvom „aikinitovej“ substitúcie.

Tab. 3
Vlnovodisperzné mikroanalýzy chalkopyritu (hm. %)
Electron microanalyses of chalcopyrite (wt.%)

Vzorka	Fe	Zn	Ag	Sn	Cu	Hg	S	Suma
OM-1/8b	29,78	1,18	0,00	0,14	33,94	0,04	35,03	100,11
OM-1/8b	29,69	1,43	0,00	0,01	34,10	0,01	34,72	99,96
MM-2	29,83	0,19	0,08	0,06	34,79	0,08	34,95	99,97
Priemer z 9	29,94	0,32	0,03	0,05	34,46	0,04	34,97	99,81

Tab. 4
Vlnovodisperzné mikroanalýzy meneghinitu a vypočítané čísla homológu N (hm. %)
Electron microanalyses of meneghinite and calculated homologous numbers N (wt.%)

Vzorka	S	Pb	Cl	Bi	Sb	Cu	Suma	N
OM-1/9D	17,49	60,87	0,06	0,14	18,85	1,52	99,07	5,04
OM-1/9D	17,44	61,05	0,06	0,27	18,80	1,51	99,27	5,06
OM-1/9D	17,54	61,09	0,08	0,38	18,87	1,53	99,61	5,03
OM-1/9c	17,68	61,65	0,07	0,23	18,07	1,69	99,44	5,08
OM-1/9b	17,68	61,90	0,07	0,36	18,39	1,62	100,04	5,07
OM-1/9b	17,53	62,23	0,05	0,18	18,47	1,68	100,17	5,06
OM-1/9b	17,54	61,75	0,06	0,26	18,04	1,61	99,30	5,12
OM-1/9b	17,58	60,73	0,06	0,62	18,52	1,51	99,06	5,01
Priemer zo 17	17,53	61,47	0,06	0,20	18,38	1,63	99,34	5,07



Obr. 4. Inklúzie meneghinitu (mng) v galenite (gn) s kremeňom (qtz). Tenké žilky bournonitu (tmavosivé) zatláčajú meneghinit.

Fig. 4. Meneghinite inclusions (mng) in galena (gn) with quartz (qtz). Thin bournonite veinlets (dark grey) replace meneghinite.

Tab. 5
Vlnovodisperzné mikroanalýzy pyritu (hm. %)
Electron microanalyses of pyrite (wt.%)

Vzorka	Sb	Fe	As	S	Cu	Ni	Co	Suma
OM-1/9c	0,08	45,90	0,45	53,53	0,47	0,12	0,05	100,60
OM-1/9c	0,11	45,59	0,90	53,52	0,61	0,05	0,05	100,84
OM-1/9c	0,12	45,78	0,47	53,19	0,19	0,08	0,05	99,87
OM-1/9c	0,03	46,05	0,29	53,76	0,13	0,07	0,17	100,50
OM-1/8b	0,03	45,81	0,06	53,34	0,00	0,02	0,05	99,30
OM-1/8b	0,00	45,89	0,61	53,84	0,00	0,00	0,02	100,36
OM-1/8b	0,01	45,86	0,42	53,30	0,03	0,11	0,04	99,77
MM-1	0,00	46,13	0,10	53,18	0,00	0,00	0,04	99,45

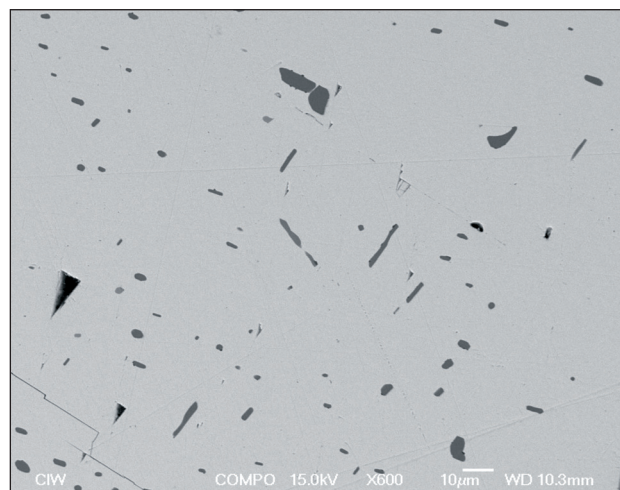
Tab. 6
Vlnovodisperzné mikroanalýzy sfaleritu (hm. %)
Electron microanalyses of sphalerite (wt.%)

Vzorka	Cd	Fe	Mn	Zn	Cu	S	Suma
OM-1/9c	0,35	3,64	0,00	61,90	0,30	33,21	99,41
OM-1/9c	0,15	2,95	0,94	63,03	0,09	33,27	100,42
OM-1/9c	0,23	7,93	0,41	57,82	0,00	33,80	100,19
OM-1/8b	0,30	7,93	0,00	57,90	0,01	33,51	99,65
OM-1/8b	0,19	7,50	0,00	58,52	0,03	33,53	99,77
MM-2	0,16	3,21	0,04	61,95	1,34	33,51	100,21
MM-2	0,15	3,52	0,60	62,24	0,49	33,53	100,53
MM-2	0,17	3,73	0,00	61,83	0,07	33,55	99,36
MM-2	0,25	3,66	0,00	62,16	0,06	33,43	99,55

Pyrit sa vyskytuje pomerne hojne. Najčastejšie vytvára impregnácie v diabasoch a vápencoch alebo agregáty v asociácii so sfaleritom, chalkopyritom a galenitom. Zriedkavejšie tvorí dobre vyvinuté hexaédrické kryštály s veľkosťou do 1 cm, zarastené v hrubokryštalickom kalcite. V mikroskope je možné pozorovať, že pyrit je intenzívne kataklázovaný a pukliny sú vyhojené mladšími sulfidmi. Jeho chemické zloženie je jednoduché, bez výraznejších prímiesí. Sledované prímiesi dosahujú tieto hodnoty: As do 0,90 hm. %, Cu do 0,61 hm. %, Ni do 0,12 hm. %, Co do 0,17 hm. % a Sb do 0,12 hm. % (tab. 5).

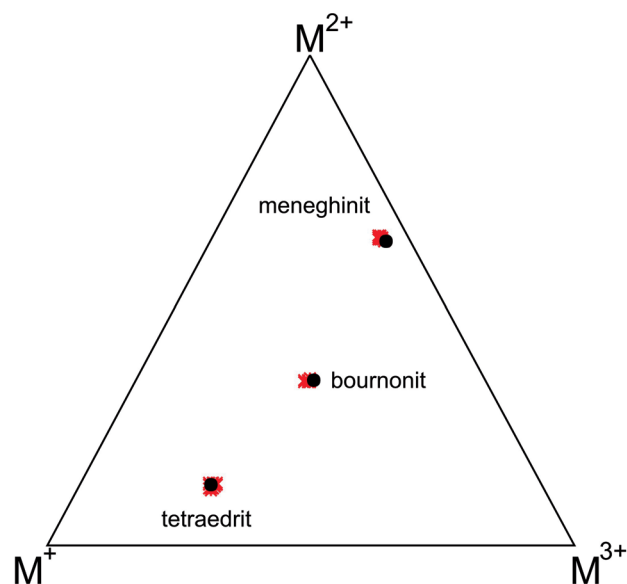
Sfalerit je spolu s galenitom hlavný rudný minerál na lokalite. Makroskopicky vytvára čierne až tmavohnedé hrubokryštalické agregáty spolu s galenitom a chalkopyritom, pričom tmavšie odrody majú vyšší obsah železa ako svetlejšie. Pomerne často obsahuje mikroskopické inklúzie chalkopyritu. Sfalerit z prímiesí obsahuje vo väčšom množstve iba Fe. Jeho obsah je do 8 hm. %. Okrem Fe sa v chalkopyrite zistila Cu, do hodnoty 1,34 hm. %. Jej prítomnosť pravdepodobne súvisí s mikroinklúziami chalkopyritu. Obsah Cd je do 0,3 hm. % a Mn zriedkavo do 0,94 hm. %. Obsah ostatných meraných prvkov (Ag, Sb, Hg a Sn) je nižší ako detekčný limit elektrónového mikroanalýzátora. Priemerný vzorec sfaleritu počítaný na sumu kationov rovných jednej môžeme napísať ako $(Zn_{0,90}Fe_{0,09})_{0,99}S_{1,02}$. Chemické zloženie sfaleritu je uvedené v tab. 6.

Tetraedrit najčastejšie vytvára početné alotriomorfné inklúzie v galenite (obr. 5). Taktiež sa intenzívne prerastá s chalkopyritom a bournonitom, prípadne tvorí žilky



Obr. 5. Inklúzie tetraedritu (tmavé) v galenite (svetlý).

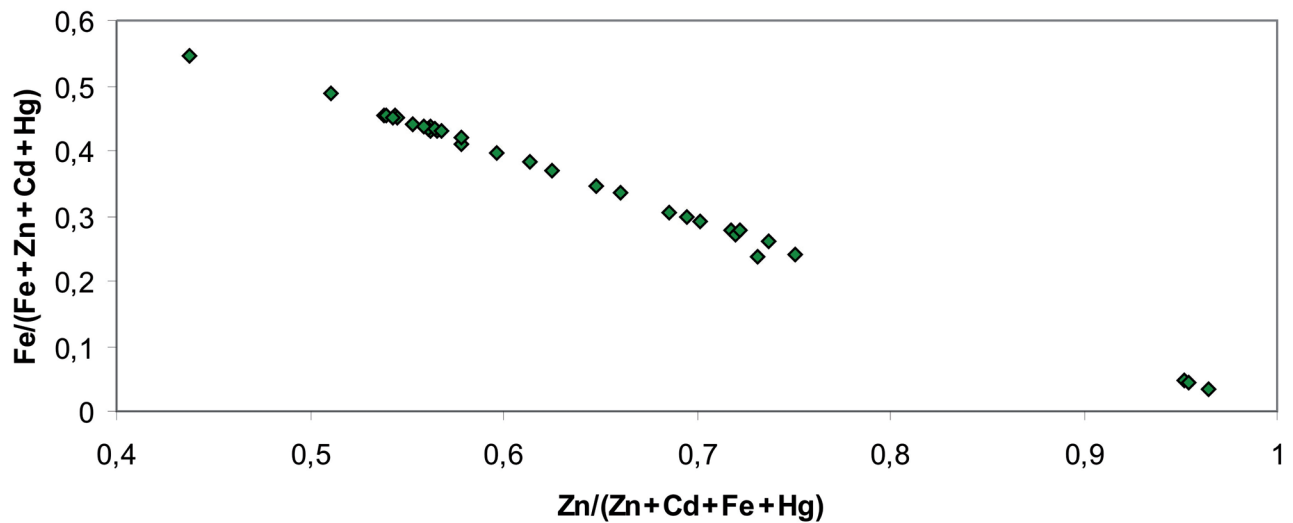
Fig. 5. Tetrahedrite inclusions (dark) in galena (bright).



Obr. 6. Chemické zloženie sulfosolí z Ochtinej (at. %).

Fig. 6. Chemical composition of sulphosalts from the Ochtina locality (at. %).

vnikajúce do agregátov chalkopyritu a sfaleritu alebo po puklinách vniká do galenitu. V odrazenom svetle je sivý, s odraznosťou podobnou bournonitu. Od neho sa líši tým, že je izotropný. Jeho chemické zloženie je pomerne jednoduché (obr. 6, tab. 7), pozorovali sme iba substitúciu medzi Fe a Zn (obr. 7). Obsah Fe sa pohybuje v rozmedzí od 0,30 do 3,57 hm. % s obsahom Zn od 3,90 do 7,50 hm. %. Miestami má aj zvýšený obsah Ag (do 1,26 hm. %), Hg (do 0,34 hm. %) a Bi (do 0,26 hm. %). Obsah tennantitovej molekuly je veľmi nízky. Pohybuje sa od 0 do 7,41 %, priemerne je 2,99 %. Obsah ostatných sledovaných prvkov (Cl, Co, Ni, Cd a Pb) je nižší ako detekčný limit mikrosondy. Priemerný vzorec tetraedritu počítaný



Obr. 7. Závislosť obsahu Fe a Zn v tetraedrite z Ochtinej (at. %).

Fig. 7. Relationship between Fe and Zn contents in tetrahedrite from the Ochtiná locality (at.%).

Tab. 7
Vlnovodisperzné mikroanalýzy tetraedritu (hm. %)
Electron microanalyses of tetrahedrite (wt.%)

Vzorka	Cu	Fe	Ag	Zn	S	Sb	Bi	Hg	As	Suma
OM-1/9c	37,15	2,96	0,39	4,18	25,27	28,34	0,00	0,17	0,74	99,22
OM-1/9c	37,21	2,63	0,40	4,64	25,54	28,50	0,01	0,15	0,70	99,78
OM-1/9c	37,33	2,86	0,27	4,19	25,78	28,30	0,10	0,11	0,92	99,87
OM-1/8b	36,63	0,23	0,80	7,49	25,35	28,59	0,14	0,03	0,00	99,31
OM-1/9b	37,20	2,82	0,37	4,27	25,38	28,65	0,00	0,15	0,50	99,38
OM-1/9b	37,04	2,86	0,38	4,32	25,31	28,54	0,13	0,08	0,70	99,41
OM-1/9b	36,97	2,30	0,53	5,03	25,15	28,72	0,00	0,10	0,74	99,55
OM-1/9b	37,31	1,77	0,77	5,02	25,02	28,45	0,20	0,19	0,51	99,26
OM-1/9b	36,81	1,54	1,08	5,52	24,94	27,40	0,00	0,15	1,35	99,13
OM-1/9b	36,85	1,70	1,15	5,63	24,89	28,35	0,22	0,05	0,73	99,58
OM-1/9b	37,03	1,79	1,23	4,88	24,94	28,51	0,15	0,13	0,34	99,02
OM-1/9c	38,14	3,57	0,50	3,35	25,01	27,84	0,08	0,34	0,20	100,68
OM-1/9c	37,36	3,03	0,34	4,19	25,33	28,40	0,00	0,13	0,70	99,47
Priemer z 37	37,06	2,36	0,57	4,80	25,18	28,28	0,08	0,11	0,54	99,07

na sumu 16 katiónov môžeme napísať ako $(\text{Cu}_{5,91}\text{Ag}_{0,09})_{6,00}$
 $[\text{Cu}_{3,97}(\text{Zn}_{1,24}\text{Fe}_{0,72}\text{Hg}_{0,01})_{1,97}](\text{Sb}_{3,93}\text{As}_{0,12}\text{Bi}_{0,01})_{4,06}\text{S}_{13,30}$.

Súhrn a diskusia

Na Pb-Zn zrudnení Mária-Margita pri Ochtinej bola identifikovaná doteraz neopísaná sulfosol, meneghinit. Študovalo sa aj chemické zloženie ostatných rudných minerálov.

Postupnosť kryštalizácie rudných minerálov na ložisku Mária-Margita sa stanovila predovšetkým podrobným mikroskopickým štúdiom nábrusov rudných vzoriek a v menšej miere aj štúdiom rudných textúr na makroskopických vzorkách. Postupnosť kryštalizácie rudných minerálov bola takáto: pyrit → sfalerit → galenit → chalkopyrit → tetraedrit → meneghinit → bournonit. Tieto údaje sa zhodujú so sukcesívnou schémou, ktorú publikoval Václav (1965).

Meneghinit je zriedkavá sulfosol. V Západných Karpatoch sa doteraz identifikoval iba na troch lokalitách. Zo sulfidickej mineralizácie na lokalite Ozdín ho spolu s galenitom opisujú Maťo a Maťová (1994) a v asociácii s Bi-boulangieritom v sulfidickej asociácii na magnezitovom ložisku Samo pri Hnúšti zasa Ragan a Caňo (1991). Najhojnejšie sa vyskytuje v Pb-Zn zrudnení na lokalite Jasenie-Soviansko v Nízkych Tatrách. Tam vystupuje v asociácii s bournonitom, boulangieritom, tetraedritom a galenitom (Luptáková a Pršek, 2004). Na tejto lokalite sa často pozorovali aj produkty rozpadu meneghinitu – myrmekitické prerastania galenitu a bournonitu. Podľa publikovaných prác v systémoch $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$ vzniká meneghinit pri teplote vyššej ako 300 °C, pričom pri nižšej teplote sa rozpadá na produkty prerastania galenitu a bournonitu (Pruseth et al., 1995). Spoločné vystupovanie meneghinitu, galenitu a bournonitu, ako aj vznik

myrmekitických agregátov naznačuje teplotu kryštalizácie okolo 300 °C. Chemické zloženie meneghinitu je podobné ako na iných lokalitách Západných Karpát. Líši sa iba mierne zvýšenou mierou aikinitovej substitúcie.

Tetraedrit je bežný minerál rozličných mineralizácií, čo sa odráža na jeho chemickom zložení. Striebro je typický prvok pre tetraedrity z Pb-Zn mineralizácie (Pršek et al., 2006). Prvá generácia má spravidla obsah Ag nižší a druhá generácia v asociácii s minerálmi striebra vysoký a zasaňuje do pola freibergitu (Luptáková a Pršek 2004; Mikuš et al., 2003; Pršek et al., 2006; Lauko, 2006, a i.). Obsah Ag v prvej generácii je rôzny. Priemerný obsah Ag v tetraedrite prvej generácie z Jasenia je 3,21 hm. % (Luptáková, 1999; Luptáková a Pršek, 2004), z lokality Pod Babou okolo 10 hm. % (Luptáková, os. informácia), z lokality Čavoj 10,3 hm. % (Mikuš et al., 2003), z lokality Margecany 5 hm. % (Baláž, 1992) a z lokality Zlatá Idka okolo 14 hm. % (Peterec, 1988; Lauko, 2006). Obsah striebra v tetraedrite z Sb-Au mineralizácie dosahuje hodnoty 2,4 hm. % na lokalite Magurka (Chovan et al., 1995; Bakos et al., 2000) a do 3,8 hm. % na lokalite Dúbrava (Chovan et al., 1992). Obsah Ag v tetraedrite zo zlato-kremennej mineralizácie je vyšší a dosahuje do 17 hm. % na lokalite Pezinok-Staré Mesto (Andraš et al., 1990; Bakos et al., 2002) a do 10 hm. % na lokalite Kriváň (Bakos a Chovan, 2006). Na výskytoch sideritovej mineralizácie s nízkym obsahom Pb-Zn sulfidov v okolí Vyšnej Boce obsah Ag v tetraedrite kolíše od 0,05 do 1,6 hm. % a na lokalitách s vyšším podielom Pb-Zn sulfidov (Bruchatý grúnik) od 0,8 do 7,8 hm. % (Ozdín a Chovan, 1999). Tetraedrit je na Pb-Zn mineralizácii hlavným nositeľom striebra, hoci sa často vyskytujú aj minerály striebra ako pyrargyrit, stefanit či polybazit (Baláž, 1992; Mikuš, 2001; Mikuš et al., 2003; Luptáková, 2007). Obsah striebra v galenite je prevažne nízky až nulový a dosahuje maximálne 0,21 hm. % (Luptáková, 1999; Mikuš, 2001). Nízky obsah Ag v galenite na Pb-Zn zrudnení je spôsobený nedostatkom Bi a neprítomnosťou lillianitovej substitúcie (Ag + Bi ↔ 2Pb). Na mineralizáciách s prítomnosťou Bi-sulfosolí obsah Ag v galenite je do 7 hm. % (Pršek, 2004; Ozdín a Pršek, 2004).

V porovnaní s podobným výskytom Pb-Zn na ložisku Ardovo je sulfidická mineralizácia na lokalite Ochtiná pestrejšia. Hlavné sulfidické minerály na ložisku Ardovo sú sfalerit a galenit, pričom pyrit a chalkopyrit sa vyskytujú len v nepatrnom množstve (Slavkay a Beňka, 1995). Rozmanitejšia a viac podobná ložisku Mária-Margita je polymetalická mineralizácia na lokalite Jelšavská Dúbrava (Grecula et al., 1995). Paragenéza minerálov na týchto lokalitách poukazuje na vyššiu teplotu roztokov ako na lokalite Ardovo.

Záver

Pri štúdiu hydrotermálnej mineralizácie na lokalite Mária-Margita pri Ochtinej sa v asociácii s galenitom, sfaleritom, tetraedritom, bournonitom, chalkopyritom a inými minerálmi zistila doteraz neopísaná sulfosol, meneghinit. Štúdiom chemického zloženia rudných minerálov sa zistilo,

že majú stabilné chemické zloženie bez významnejších prímies ďalších prvkov. Tetraedrit z Ochtinej má nízky obsah striebra a tým sa odlišuje od tetraedritu z podobných mineralizácií v Západných Karpatoch.

Podakovanie. Práca sa financovala z grantu MŠ SR VEGA 1/4048/07 P-T-X podmienky vzniku a vek hydrotermálnych antimónových mineralizácií tatrika Západných Karpát.

Literatúra

- ANDRAŠ, P., JELEŇ, S. & CAÑO, F., 1990: Paragenetické vzťahy zlato-kremenného zrudnenia s antimónovými rudami ložiska Pezinok. In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, roč. 22, č. 5, s. 429 – 435.
- BAJANÍK, Š., IVANIČKA, J., MELLO, J., REICHWALDER, P., PRISTAŠ, J., SNOPOKO, L., VOZÁR, J. & VOZÁROVÁ, A., 1984: Geologická mapa Slovenského rudohoria – východná časť 1 : 50 000. *Bratislava, Št. Geol. Úst. D. Štúra.*
- BAKOS, F. & CHOVAN, M., 2006: Hydrotermálna Au-Sb mineralizácia v oblasti Kriváňa (Tatry). In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, roč. 38, č. 2, s. 83 – 98.
- BAKOS, F., CHOVAN, M. & MICHÁLEK, J., 2000: Minerálne zloženie hydrotermálnej Sb, Cu, Pb, Zn, As mineralizácie na SV od Magurky v Nízkych Tatrách. In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, roč. 32, č. 5, s. 497 – 506.
- BAKOS, F., PRŠEK, J. & TUČEK, P., 2002: Variscan granitoid hosted hydrothermal gold deposit Pezinok-Staré mesto (Malé Karpaty Mts., Western Carpathians): Mineralogy, paragenesis, fluid inclusion study. In: *Slovak Geol. Mag. (Bratislava)*, Vol. 8, pp. 37 – 47.
- BALÁŽ, B., 1992: Ag-mineralizácia v Čiernej hore v oblasti Margecian. In: *Stříbrné minerální asociace v Československu, Donovaly, DT Ústí nad Labem, ČSVTS*, s. 1 – 6.
- BEŇO, J., 1957: K mineralógii Pb-Zn zrudnenia pri Ochtinej. In: *Čas. Mineral. Geol. (Praha)*, roč. 2, č. 1, s. 1 – 13.
- GRECULA, P., ABONYI, A., ABONYIOVÁ, M., ANTAŠ, J., BARTALSKÝ, B., BARTALSKÝ, J., DIANIŠKA, I., DÚDA, R., GARGULÁK, M., GAZDAČKO, L., HUDÁČEK, J., KOBULSKÝ, J., LÖRINCZ, L., MACKO, J., NÁVESNÁK, D., NÉMETH, Z., NOVOTNÝ, L., RADVANEC, M., ROJKOVIČ, I., ROZLOŽNÍK, L., VARČEK, C. & ZLOCHA, Z., 1995: Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria. Zv. 1. *Bratislava, Geocomplex*, 834 s.
- HATÁR, J., HRAŠKO, L. & VÁCLAV, J., 1989: Hidden granite intrusion near Rochovce with Mo (W) stockwork mineralization (first object of its kind in the West Carpathians). In: *Geol. Zbor. Geol. carpath. (Bratislava)*, Vol. 40, pp. 621 – 654.
- CHOVAN, M., PÓC, I., JANCZY, P., MAJZLAN, J. & KRISTÍN, J., 1995: Sb-Au(As-Pb) mineralizácia ložiska Magurka, Nízke Tatry. In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, roč. 27, č. 6, s. 397 – 406.
- CHOVAN, M., ARVENSIS, M. & RAGAN, M., 1992: Strieborná mineralizácia na ložisku Dúbrava Sb. In: *Stříbrné minerální asociace v Československu, Donovaly, DT Ústí nad Labem, ČSVTS*, s. 43 – 50.
- LAUKO, L., 2006: Rudné mineralizácie v okolí Zlatej Idky. [Diplomová práca.] *Manuskript. Bratislava, archív KMaP PriF UK*, 95 s.
- LUPTÁKOVÁ, J., 1999: Pb, Zn, Cu, Sb hydrotermálna mineralizácia na lokalite Jasenie-Soviánsko (Nízke Tatry). [Diplomová práca.] *Manuskript. Bratislava, archív KMaP PriF UK*, 74 s.
- LUPTÁKOVÁ, J. & PRŠEK, J., 2004: Sulfosol z Pb-Zn mineralizácie na ložisku Jasenie-Soviánsko (Nízke Tatry). In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, roč. 36, č. 3 – 4, s. 286 – 290.
- MAJZLAN, J., CHOVAN, M. & MICHÁLEK, M., 2002: Mineral and chemical composition of the ores at the Dve Vody Sb-Au deposit, Western Carpathians. In: *Slovak Geol. Mag. (Bratislava)*, Vol. 8, pp. 21 – 36.
- MAKOVICKÝ, E., 1989: Modular classification of sulphosalts. Current status. Definition and application of homologous series. In: *Neu. Jb. Mineral., Abh.; Mh. (Stuttgart)*, Vol. 160, No. 3, pp. 269 – 297.

- MAŤO, L. & MAŤOVÁ, V., 1994: Mineralizácia v okolí Ozdína, výskyt zlata s obsahom Sb-Ni v tmavých bridliciach, jz. časť veporického kryštalinika, stredné Slovensko. In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, č. 1, s. 30 – 37.
- MIKUŠ, T., 2001: Mineralógia rudných výskytov v Malej Magure a Suchom. [Diplomová práca.] *Manuskript. Bratislava, archív KMaP PriF UK*, 128 s.
- MIKUŠ, T., CHOVAN, M., PRŠEK, J. & ŠLEPECKÝ, T., 2003: Hydrothermal siderite. Base metals vein mineralization in the vicinity of Čavoj, Suchý Mts. In: *Slovak Geol. Mag. (Bratislava)*, Vol. 9, No. 4, pp. 207 – 216.
- MRÁZEK, Z. & ĎUĐA, R., 1983: Sekundárne minerály oloveno-zinkového ložiska Ochtiná – Margita. In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, roč. 15, s. 129 – 140.
- OZDÍN, D. & CHOVAN, M., 1999: New mineralogical and paragenetical knowledge about siderite veins in the vicinity of Vyšná Boca, Nízke Tatry Mts. In: *Slovak Geol. Mag. (Bratislava)*, Vol. 5, No. 4, pp. 255 – 271.
- OZDÍN, D. & PRŠEK, J., 2004: Sulfosoli homologického radu lillianitu z hydrotermálnych mineralizácií Nízkych Tatier. In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, roč. 36, č. 3 – 4, s. 279 – 285.
- PETEREC, D., 1988: Vázba Ag na zlatoidsých žilách. *Manuskript. Spišská Nová Ves, archív Geologický prieskum*.
- PRŠEK, J., 2004: Chemické zloženia a kryštalochémia sulfosolí zo sulfidických mineralizácií Západných Karpát. [Kandidátska dizertačná práca.] *Manuskript. Bratislava, archív KMaP PriF UK*, 135 s.
- PRŠEK, J. & CHOVAN, M., 2001: Hydrothermal carbonate and sulphide mineralization in the Late Paleozoic phyllites (Bacúch, Nízke Tatry Mts.). In: *Geolines*, 13, pp. 27 – 34.
- PRŠEK, J., OZDÍN, D. & CHOVAN, M., 2006: Chemical composition of tetrahedrite-tennantite solid solution as the indicator of type of the hydrothermal mineralization: Examples from the Western Carpathians. In: *Mineral. Pol., Spec. Pap. (Kraków)*, 28, pp. 184 – 186.
- PRUSETH, K. L., MISHRA, B. & BERNHARDT, H., 1995: Phase relations in the Cu_2S -PbS-Sb₂S₃ system: An experimental appraisal and application to natural polymetallic sulfide ores. In: *Econ. Geol. (New Haven)*, pp. 720 – 732.
- RAGAN, M. & CAÑO, F., 1991: Prvé údaje o dvoch nových sulfosoliach (Cu-Pb-Sb-Bi a Ag-Pb-Bi-Sb) so selénom z mastencových ložísk pri Hnúšti. In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, roč. 23, č. 4, s. 368.
- SLAVKAY, M. & BEŇKA, J., 1995: Geológia, mineralógia a metalogenéza oloveno-zinkových rúd pri Ardove. In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, roč. 27, č. 2, s. 79 – 88.
- ŠTEVKO, M. & BÁLINTOVÁ, T., 2008: Nové nálezy sekundárnych minerálov na polymetalickom ložisku Mária-Margita pri Ochtinej. In: *Minerál*, 3, s. 244 – 248.
- VÁCLAV, J., 1963: Príspevok ku geochemickej prospekcii Pb-Zn zrudnenia na ložisku Mária-Margita a v doline Dubina – Drábska. In: *Geol. Práce, Zpr. (Bratislava)*, č. 30, s. 75 – 80.
- VÁCLAV, J., 1965: Mineralogicko-paragenetické pomery ložiska Mária-Margita pri Ochtinej. In: *Geol. Práce, Zpr. (Bratislava)*, č. 34, s. 5 – 26.

Rukopis doručený 27.3.2009
Rukopis akceptovaný r. r. 30. 6. 2009
Revidovaná verzia doručená 1. 4. 2009