

Andorit VI z antimonitovej mineralizácie v Spišsko-gemerskom rudohorí (Zlatá Idka, Dobšiná-Tiefengründel)

JAROSLAV PRŠEK^{1,2}, LUBOMÍR LAUKO³ a MARTINA VALÁŠKOVÁ⁴

¹Department of Economic geology, AGH, University of Science and Technology,
Al. Mickiewicza 30, 43 309 Kraków, Poland, prsek@yahoo.com

²Katedra mineralógie a petrológie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského,
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

³L. Svobodu 18/4, 969 01 Banská Štiavnica

⁴L. Podjavorinskej, 018 16 Domaníža

Andorite VI from stibnite mineralization in the Spiš-Gemer Ore Mts. (Zlatá Idka, Dobšiná-Tiefengründel localities)

Andorite VI – and Ag-Pb-Sb sulphosalt ($\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$) – was found at stibnite mineralization in Zlatá Idka and Hlboká dolka localities. Andorite VI occurs together with other Pb-Sb sulphosalts, stibnite and tetrahedrite. The molar % of the andorite substitution has average value 99.39 at Hlboká dolka and 100.22 at Zlatá Idka. Both andorites have increasing content of Cu from 0.5 up to 0.8 wt.% (Hlboká dolka) and from 2.1 up to 2.2 wt.% (Zlatá Idka). In the case of Zlatá Idka, copper is partly incorporated from surrounding tetrahedrite.

Key words: andorite VI, lillianite homeotypic series, sulphosalts, stibnite mineralization, Gemeric Unit

Úvod

Nálezky Pb-Sb sulfosolov s obsahom striebra boli doteraz na Slovensku veľmi zriedkavé. Ich výskyty sú známe najmä z drahokovových hydrotermálnych mineralizácií v neovulkanických pohoriach Slanské vrchy a Štiavnické vrchy. Kovalenker et al. (1988) opisujú zo Zlatej Bane diaforit, andorit, fizélyit, freieslebenit a ovyheeit v asociácii s inými Pb-Sb sulfosolami. Szakáll (ed., 2002) opisuje diaforit a freieslebenit z Hodruše-Hámrov a freieslebenit z Banskej Štiavnice a Jeleň et al. (1999) freieslebenit a andorit z Vyhní, ale bez presnejšej identifikácie, prípadne bez uvedenia mikrosondových analýz.

V kryštaliniku sú tieto minerály ešte zriedkavejšie. Andorit a freieslebenit na základe mikroskopických pozorovaní z polymetalického zrudnenia Pod Babou pri obci Pernek (Malé Karpaty) opísal Cambel (1960). Neskôr pri skúmaní tých istých vzoriek Cambel a Krištín (1977) identifikovali iba bournonit. Spomínané sulfosoli so striebrom sa nepotvrdili. Najnovší výskum na tejto lokalite (Luptáková, 2007) potvrdil prítomnosť bournonitu a minerálov Ag ako stephanitu a freibergitu, ale nepotvrdil uvedené Ag-Pb-Sb sulfosoli.

Najnovšie andorit identifikovali Ozdín a Bálintová (2004) na Sb zrudnení Chyžné-Herichová. Nachádza sa na rozhraní veporickej a gemerickej tektonickej jednotky, kde vystupuje spolu s antimonitom a inými Pb-Sb sulfosolami. Andorit bol identifikovaný aj ako inklúzie a drobné kryštálky v antimonite na ložisku Sb Dúbrava v Nízkyh Tatrách (Ozdín – os. informácia, 2008).

Podobne ako na výskytoch v Západných Karpatoch je andorit veľmi zriedkavá sulfosol na rovnakých typoch

mineralizácií v celom karpatskom orogénnom systéme. Okrem dvoch doložených výskytov na Slovensku (Zlatá Baňa – Kovalenker et al., 1988; Chyžné – Ozdín a Bálintová, 2004) bol andorit identifikovaný iba na epitermálnych drahokovových žilách v rumunských neovulkanických pohoriach Baia Sprie, Dealu Cruii a Herja (Szakáll, ed., 2002). Vôbec po prvýkrát bol andorit identifikovaný na lokalite Baia Sprie (Krenner, 1893). Pri detailnom výskume mineralógie antimonitovej mineralizácie gemerika sa nám podarilo identifikovať andorit na lokalitách Zlatá Idka a Dobšiná-Hlboká dolka (halda Steingeräush). Cieľom tohto príspevku je priblížiť jeho chemické zloženie, jeho vystupovanie v mineralizácii, ako aj porovnanie jeho chemického zloženia s inými výskytmi v Západných Karpatoch a vo svete.

Geologická situácia a mineralógia

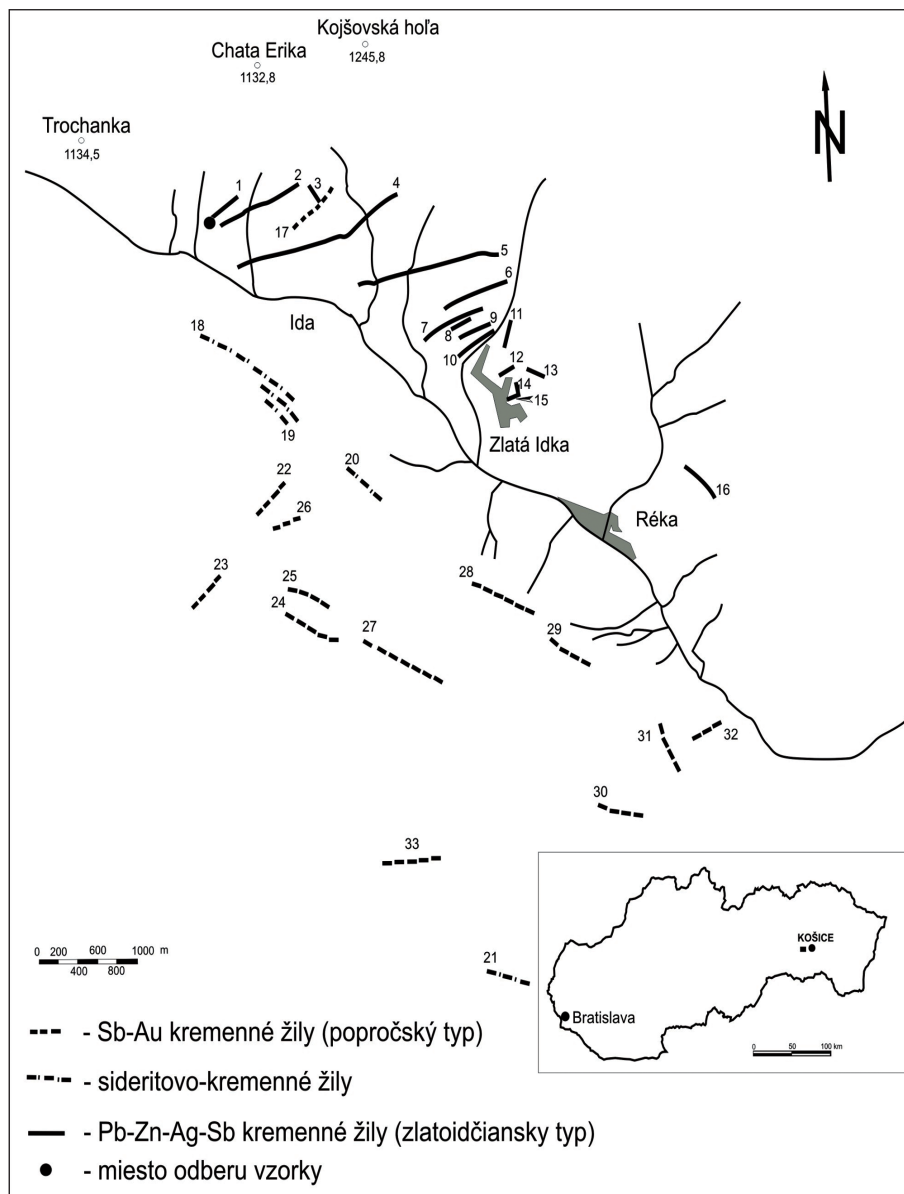
Oblasť Zlatej Idky so žilami Ag-Au-Sb považujú Grecula et al. (1995) za najvýchodnejší segment centrálného antimonitového pruhu (obr. 1). Nachádza sa na svahoch juhovýchodne od obce Zlatá Idka. Zrudnenie vystupuje v kyslých metapyroklastikách staršieho paleozoika. Dianiška (1983) považuje okolité horniny zrudnenia za metasomatické porfyroidy, ktoré vznikli premenou pôvodných fylitov vplyvom intrúzie granitu za súčasného intenzívneho prínosu Si, K, Na a B. V týchto metasomaticky premenených horninách sa koncentruje prevažná časť Sb-Ag zrudnenia, pričom žily smerom do okolitých fylitov a granitov vyznievajú. Granitové teleso, ako aj hydrotermálne žily boli podľa archívnych údajov intenzívne porušené mladšou tektonikou. Zlatoidčianske rudné žily sú podľa Rozložníka (1972) a Rozložníka a Slavkovského (1980) súčasťou tzv. severného Sb pruhu

s osobitným postavením. Sú to väčšinou krátke (stovky m) kremenné žily, ktoré sa bezprostredne viažu na nadložie granitového telesa. Smerom do granitu a vzdialenejších častí rýchlo vyznievajú. Dĺžka celého rudného poľa je približne 9 km a šírka 1 km (Grecula et al., 1995). Podľa archívnych údajov (Rozložník, 1912; Grecula et al., 1995 a citácie v tejto publikácii) žily dosahujú dĺžku maximálne 1 km, pričom prevažná časť žíl je dlhá 200 až 400 m. Sú vyvinuté do hĺbky maximálne 350 m. Smer väčšiny žíl je okolo 70°, pričom sklon a hrúbka sa mení. Hrúbka žíl je od 0,5 do 4 m. Rudné telesá sú silne tektonizované.

Minerálna výplň zlatoidcianských žíl sa líši minimálne. Varček (1973) zaradil žily Anton a Jozef do kremeňovo-sideritových, žily František, Štefan a Bertalan ku kremeňovo-sulfidickým s antimonitom a ostatné ku kremeňovo-sulfidickým žilám s dominantným zastúpením jamesonitu. Rozložník (1912) ich zaradil k prechodnému typu medzi sideritovo-

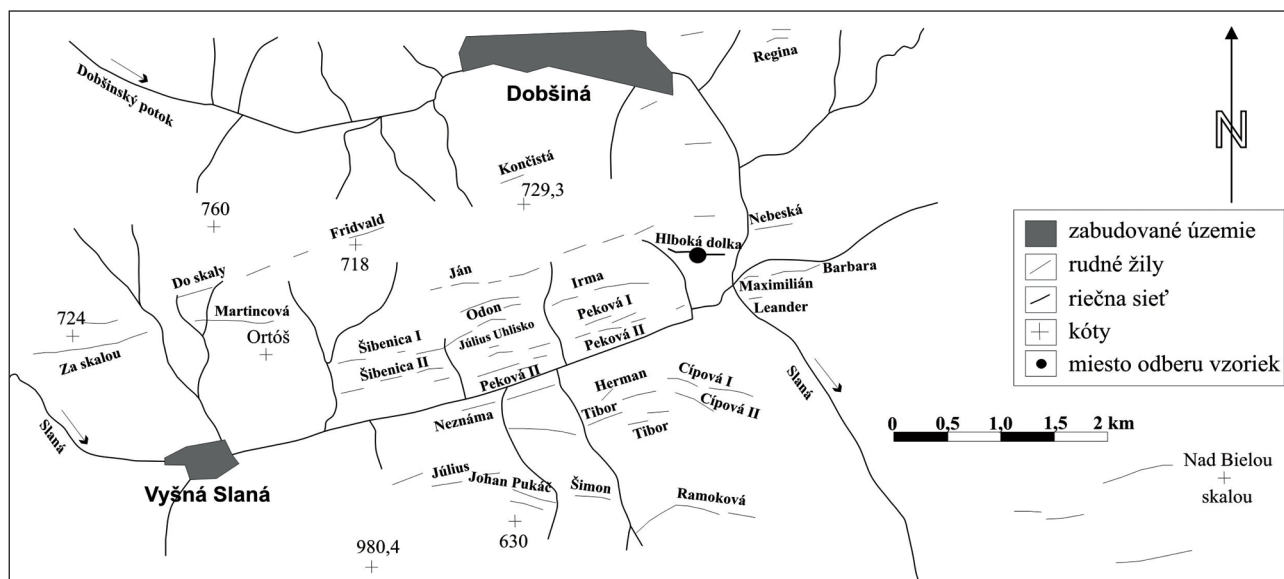
-sulfidickým a antimonitovým a rozdelil ich na Ag a Au-Sb žily. Lauko (2006) považuje žilnú výplň zlatoidcianských žíl za polymetalickú, pričom ju stotožňuje s treťou etapou (kremeňovo-sulfidickou, druhou periódou, mladšou sub-periódou; podľa Varčeka, 1973) sideritovej mineralizácie. Na ne sa neskôr na niektorých žilách naložila mladšia antimonitová mineralizácia.

Mineralizácia je zložená najmä z kremeňa, jamesonitu, sideritu a antimonitu, v malom množstve vystupuje sfalerit, chalkopyrit, tetraedrit, arzenopyrit a pyrit. V menšej miere až akcesoricky sa tu nachádza stephanit, zlato, ankerit, löllingit, pyrotit, markazit, galenit, kobellit, berthierit, kobaltit, bournonit, covellit, chalkostibit, bizmutit, pyrargyrit, akantit, magnetit, alabandit, dyskrazit, turmalín, chlorit, albit, dolomit a kalcit (Rozložník, 1978, 1979; Varček, 1979; Koděra et al., 1990; Grecula et al., 1995). Lauko okrem týchto minerálov identifikoval aj andorit, antimón, aurostibit,



Obr. 1. Zjednodušená skica rudných žíl v okolí Zlatej Idky (Rozložník, 1972; Grecula et al., 1995, upravené). 1 – Matej, 2 – Štefan, 3 – Orban, 4 – Bertalan, 5 – Trojičná, 6 – Jozef, 7 – František-Jozef, 8 – Alžbeta, 9 – žila uklonená na juh, 10 – Nová žila, 11 – Všetechsvätých, 12 – Fridrich, 13 – Ján, 14 – Peck, 15 – Tekla, 16 – Katalin, 17 – František, 18 – Zdar Boh, 19 – Mikuláš, 20 – Popova lúka, 21 – Rudník, 22 – Jalová, 23 – Lazy, 24 – Anna, 25 – Filip-Jakub, 26 – Jozef-Barbora, 27 – Agneška, 28 – Kobylanka, 29 – Holička, 30 – Zlatník, 31 – Ferdinand, 32 – Liborius, 33 – Borovičná hôrka.

Fig. 1. Simplified sketch of the ore veins in the surrounding of village Zlatá Idka (Rozložník, 1972; Grecula et al., 1995, modified). The ore veins are named in Slovak explanation.



Obr. 2. Zjednodušená skica s vyznačením rudných žíl v rajóne Rejdová – Vyšná Slaná – Dobšiná (Grecula et al., 1995, upravené).

Fig. 2. Simplified sketch of the ore veins in the Rejdová – Vyšná Slaná – Dobšiná area (Grecula et al., 1995, modified).

nisbit, freibergit, rutil, ullmannit, oxid Sb, AuAgSb sulfid, fluorit, barit, muskovit, xenotím-(Y) a zirkón. Peterec (1988) zistil, že Ag sa viaže na tetraedrit s obsahom od 13,86 do 18,34 hm. %, a nie na jamesonit, ako predpokladal Rozložník (1912) a autori, ktorých cituje. Petercove výsledky potvrdil aj Lauko (2006). Okrem Ag tetraedritu identifikoval aj freibergit a rôzne zóny v tetraedrite a freibergite bohaté na Ag vzniknuté rozkladom tetraedritu.

Oblasť žily Tiefengründel (Hlboká dolka) v Dobšinej zaradujú Grecula et al. (1995) medzi menšie indicie Sb zrudnenia v Spišsko-gemerskom rudohorí. Zrudnenie sa nachádza na pravej strane Dobšinského potoka na juh od železničnej stanice Dobšiná (obr. 2). Zrudnenie vystupuje v metamorfovaných horninách gelnickej skupiny. Bezprostredné rudonosné prostredie tvoria silne prekremenené porfyroidy (Halahyková, 1961). Žila má smer V – Z až SV – JZ so sklonom na J. Jej dĺžka nepresahuje 750 m a hrúbka od 1 do 1,2 m. Antimonitová mineralizácia vytvára hniezda a menšie žilky v siderite a ankerite (Rozložník, 1959; Bartalský et al., 1973). Rozložník (1959) definuje žilu ako polymetalickú, s prítomnosťou antimonitu. Rozložník (1959) a Grecula et al. (1995) uvádzajú takúto minerálnu paragenézu: siderit, tetraedrit, chalkopyrit, chalkostibit, Bi sulfosol, antimonit, jamesonit, pyrit, ankerit, kremeň a chlorit. Okrem týchto minerálov Andrusovová-Vlčeková a Chovan (1991) uvádzajú bournonit, Bi a členy chalkostibitovo-empлектitovej série, ako aj „horobetsuit“. Najnovšie Valášková (2007) identifikovala na lokalite ešte aikinit, andorit, antimón, galenit, gersdorffit, krupkait, zinkenit a Ag-Hg amalgám. Minerály ako aikinit, krupkait, gersdorffit a Ag-Hg amalgám priraduje ku vzorkám zo sideritovej mineralizácie pochádzajúcim zo žily Ján. Je to preto, lebo na haldách sa miešajú vzorky z oboch mineralizácií a vzorky z antimonitovej mineralizácie na haldách v blízkosti žily Ján sú veľmi podradné. Vo väčšej miere ich možno nájsť iba na lokalite Steingeräush, kde nevystupujú vzorky sideritovej mineralizácie.

Metodika

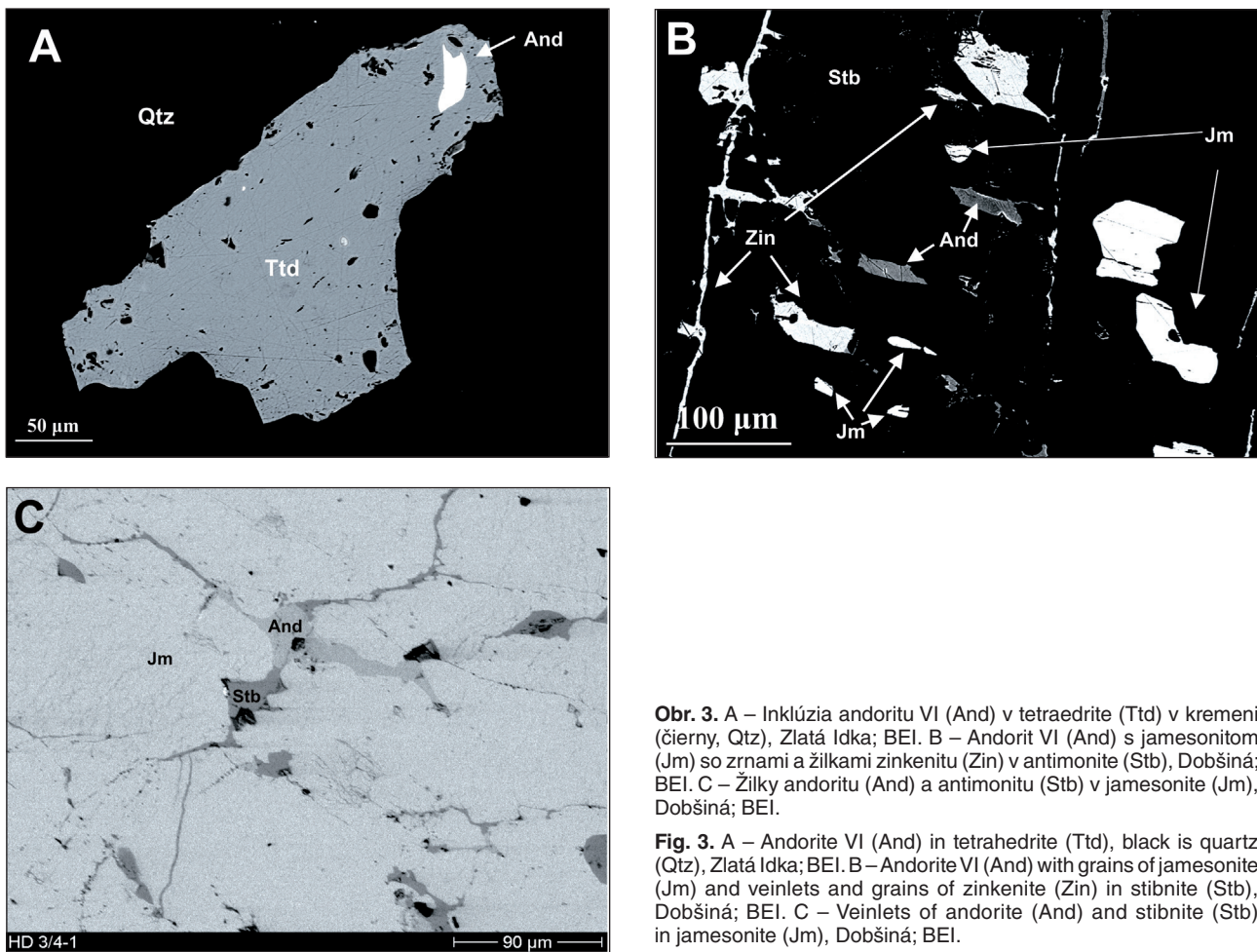
Vzorky na výskum sa odobrali iba z haldového materiálu z oboch lokalít v rokoch 2004 a 2006. Na lokalite Zlatá Idka sa andorit našiel na haldách najzápadnejšej žily Matej (48,765 s. š., 20,964 v. d.) (obr. 1). Na lokalite Dobšiná-Tiefengründel sa andorit našiel na halde žily Hlboká dolka na východných svahoch kopca (lokalita Steingeräush) asi 250 m vo svahu od vodnej nádrže Dobšinská Maša (obr. 2).

Bodové elektrónové mikroanalýzy andoritu sa vyhotovili na prístroji Cameca SX 100 (Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava) za týchto podmienok: urýchľovacie napätie 20 kV, vzorkový prúd 20 nA, priemer el. lúča 2 – 5 μm . Použili sa tieto štandardy a spektrálne čiary: CuFeS₂ (CuK α , FeK α , SK α), PbS (PbM α), Ag (AgL α), Cd (CdL α), ZnS (ZnK α), Bi₂Se₃ (BiL α), Sb₂S₃ (SbL β), HgS (HgL α), FeAsS (AsK β) a NaCl (ClK α) pri použití korekcií na prekryv čiar Cd a Ag. Snímky BSE sa vyhotovili pri rovnakých podmienkach na tom istom elektrónovom mikroanalýzátore.

Číslo homológu (N) a molárne percento andoritovej zložky – % and – (Ag + Sb \leftrightarrow 2Pb, „andoritová“ substitúcia) sa počítali na základe vzorcov $N = -1 + 1/(Sb_i + Pb_i/2 - 1/2)$ a mol. % and = $1 - (2Sb_i - Pb_i - 1)/6(Pb_i/2 + Sb_i - 5/6)$, kde iniciálne pomery Pb_i a Sb_i sa vypočítajú ako pomer obsahu jednotlivého prvku a všetkých kationov, Pb = (Pb + Zn + Hg + Cd) a Sb = (Sb + Bi + As) (Makovicky a Karup-Møller, 1977; Moëlo et al., 1984).

Výsledky

Andorit sa našiel ako súčasť výplne hydrotermálnych žíl s antimonitovou alebo polymetalickou mineralizáciou hneď na dvoch lokalitách v Spišsko-gemerskom rudohorí. Na lokalite Zlatá Idka sa našiel iba na žile Matej ako ojedinelé inklúzie v striebromonosnom tetraedrite (obr. 3A) vo vzorkách spolu



Obr. 3. A – Inklúzia andoritu VI (And) v tetraedrite (Ttd) v kremeni (čierny, Qtz), Zlatá Idka; BEI. B – Andorit VI (And) s jamesonitom (Jm) so zrnami a žilkami zinkenitu (Zin) v antimonite (Stb), Dobšiná; BEI. C – Žilky andoritu (And) a antimonitu (Stb) v jamesonite (Jm), Dobšiná; BEI.

Fig. 3. A – Andorite VI (And) in tetrahedrite (Ttd), black is quartz (Qtz), Zlatá Idka; BEI. B – Andorite VI (And) with grains of jamesonite (Jm) and veinlets and grains of zinkenite (Zin) in stibnite (Stb), Dobšiná; BEI. C – Veinlets of andorite (And) and stibnite (Stb) in jamesonite (Jm), Dobšiná; BEI.

s antimonitom, jamesonitom, arzenopyritom, pyritom, sfaleritom, chalkopyritom, kremeňom a karbonátmi. Andorit je chemicky homogénny a veľkosť inklúzií v homogénnom tetraedrite sa pohybuje maximálne do 30 µm. Na lokalite Dobšiná-Tiefengründel tvorí inklúzie do 50 µm spolu so zinkenitom a jamesonitom v antimonite (obr. 3B), prípadne žilky s dĺžkou

do 100 µm a hrúbkou do 20 µm spolu s antimonitom vnikajúce do jamesonitu (obr. 3C). V odrazenom svetle je svetlosivý, so slabou anizotropiou, bez dvojdráza, ťažko odlišiteľný od okolitých sulfosolí. Odraznosť má podobnú ako jamesonit.

Pre chemické zloženie andoritu z oboch lokalít je charakteristický najmä zvýšený obsah Cu (0,54 – 0,77 hm. %

Tab. 1
Elektrónové mikroanalýzy andoritu VI s vypočítaným číslom homologu N a mol. % substitúcie (Dobšiná – HD, Zlatá Idka – ZI)
Electron microprobe analyses of andorite VI with calculated N and mol.% of substitution (Dobšiná – HD, Zlatá Idka – ZI)

Vzorka	Ag	S	Cu	Cl	Sb	Bi	Fe	Hg	Cd	Pb	Zn	Spolu	N	mol. %
HD-3/5-5	11,12	21,73	0,73	0,03	42,09	0,25	0,10	0,00	0,16	23,07	n. a.	99,28	3,78	104,18
HD-3/5-5	11,15	21,34	0,77	0,03	41,73	0,36	0,09	0,47	0,18	22,85	n. a.	98,97	4,03	99,41
HD-3/5-5	11,41	21,98	0,71	0,04	41,32	0,00	0,04	0,29	0,23	23,45	n. a.	99,46	4,13	97,81
HD-3/5-2	11,45	21,53	0,54	0,02	41,84	0,57	0,03	0,00	0,20	23,53	n. a.	99,71	3,98	100,07
HD-3/5-2	11,64	21,88	0,61	0,05	41,72	0,38	0,03	0,00	0,22	23,79	n. a.	100,31	4,11	98,40
HD-3/5-2	11,60	21,83	0,54	0,05	41,75	0,00	0,03	0,03	0,21	23,13	n. a.	99,16	4,05	99,72
HD-3/4-2	11,55	21,61	0,58	0,04	42,72	0,17	0,00	0,00	0,27	22,74	n. a.	99,69	3,93	102,45
HD-3/4-2	11,41	21,57	0,63	0,02	41,97	0,13	0,04	0,03	0,20	23,39	n. a.	99,38	4,02	99,71
ZI 1/5	11,06	22,38	2,25*	0,05	43,04	0,00	0,30	n. a.	0,24	21,45	0,04	100,81	4,59	98,82
ZI 1/5	11,04	22,17	2,14*	0,04	43,37	0,21	0,28	n. a.	0,25	21,30	0,07	100,86	4,46	100,23
ZI 1/5	11,14	22,23	2,13*	0,03	43,44	0,00	0,30	n. a.	0,26	21,19	0,08	100,80	4,49	99,98
ZI 1/5	11,13	22,37	2,21*	0,04	42,72	0,21	0,25	n. a.	0,23	21,64	0,09	100,91	4,62	98,53

Vysvetlivky: * čiastočná inkorporácia z tetraedritu/Abbreviations: * partial incorporations from tetrahedrite
n. a. – neanalyzované/non-analysed

Tab. 2
Kryštalochemické vzorce andoritu VI
Crystallochemical formula of andorite VI

Vzorka	HD-3/5-5	HD-3/5-5	HD-3/5-5	HD-3/5-2	HD-3/5-2	HD-3/5-2	HD-3/4-2	HD-3/4-2	Priemer	ZI 1/5	ZI 1/5	ZI 1/5	ZI 1/5	Priemer
Ag	0,89	0,90	0,92	0,92	0,93	0,94	0,92	0,92	0,92	0,85	0,85	0,85	0,86	0,85
Cu	0,10	0,10	0,10	0,07	0,08	0,07	0,08	0,09	0,09	0,29	0,28	0,28	0,29	0,28
M ⁺	0,99	1,00	1,02	0,99	1,01	1,01	1,00	1,00	1,01	1,14	1,13	1,13	1,15	1,14
Pb	0,97	0,96	0,99	0,98	0,99	0,97	0,95	0,98	0,97	0,86	0,85	0,85	0,87	0,86
Fe	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,05	0,04	0,05	0,04	0,04
Hg	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cd	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
M ²⁺	0,99	1,01	1,02	1,00	1,01	1,00	0,97	1,00	1,00	0,93	0,92	0,92	0,93	0,92
Sb	3,00	2,98	2,96	2,98	2,96	2,99	3,02	2,99	2,98	2,93	2,95	2,95	2,91	2,93
Bi	0,01	0,01	0,00	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
M ³⁺	3,01	2,99	2,96	3,00	2,97	2,99	3,03	3,00	2,99	2,93	2,96	2,95	2,92	2,94
S	5,73	5,78	5,95	5,82	5,89	5,94	5,81	5,83	5,84	5,79	5,72	5,73	5,79	5,76
Cl	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
A ⁻	5,74	5,79	5,96	5,82	5,90	5,95	5,82	5,84	5,85	5,80	5,73	5,74	5,80	5,77

v Hlbokej dolke a až 2,13 – 2,25 hm. % v Zlatej Idke) a nízky obsah prímies Cd, Fe a Bi (tab. 1). Substitúcia medzi spôsobuje nižší obsah Ag v kryštalochemickom vzorci (tab. 2) oproti teoretickému zloženiu. Vstupovanie Cu do štruktúry andoritu potvrdzujú aj kryštalochemické vzorce andoritu, kde hodnota Ag + Cu sa blíži k teoretickej hodnote pre andorit VI. Tento predpoklad potvrdilo aj porovnanie obsahu Cu a Ag (obr. 4) najmä pri vzorkách z Hlbokej dolky, ktoré ležia na línii spájajúcej členy AgPbSb₃S₆ a CuPbSb₃S₆. Analýzy zo Zlatej Idky sa od ideálneho trendu odkláňajú. Z toho možno predpokladať heterogénny pôvod časti medi v analýzach. Spôsobuje to pozícia malých inklúzií andoritu v tetraedrite. Tento predpoklad potvrdzuje aj obsah Fe vo vzorke zo Zlatej Idky a v neposlednom rade aj hodnoty Ag + Cu okolo 1,14. Tento výsledok prevyšuje teoretickú hodnotu 1 pre andorit VI. Obsah ostatných meraných prvkov (Hg, As, Zn a sčasti Fe) je zanedbateľný. Kadmium dosahuje priemernú hodnotu 0,24 hm. %, bizmut 0,11 hm. %, maximálne 0,57 hm. %. Nízky obsah Cl (v rozmedzí 0,03 až 0,05 hm. %) je pochybný, keďže štandardná odchýlka pri meraní Cl dosahuje 0,08 hm. %.

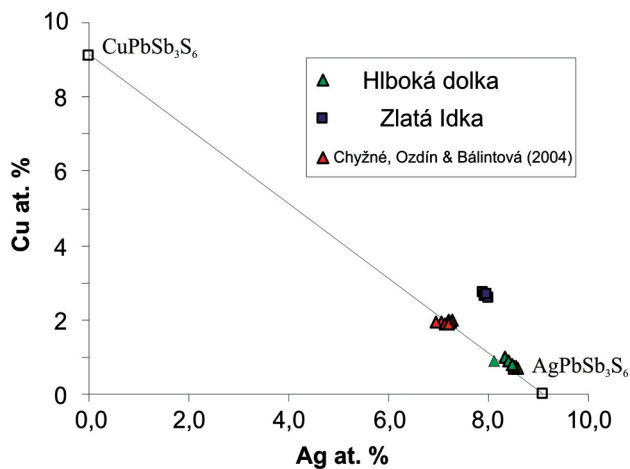
Vypočítané číslo lillianitového homologu N sa pohybuje v rozmedzí od 3,78 do 4,13 v prípade vzoriek z Hlbokej dolky a od 4,46 do 4,62 v prípade vzorky zo Zlatej Idky (tab. 1). Hodnoty korelujú s teoretickou hodnotou 4, typickou pre Sb členy lillianitovej homologickej série – séria andorit – fizélyit. Hodnoty N zo Zlatej Idky sú oproti teoretickej hodnote mierne zvýšené. Spôsobuje to vysoká hodnota Cu, pričom časť Cu v analýzach pochádza z tetraedritu a ovplyvňuje vypočítané hodnoty N. Na základe všeobecného vzorca pre lillianitovú homologickú sériu publikovaného Makovickým a Karupom-Møllerom (1977) sme odvodili mol. % andoritovej substitúcie. Vypočítané hodnoty od 97,81 do 104,18 v prípade Hlbokej dolky a od 98,53 do 100,23 v prípade Zlatej Idky dovoľujú priradiť analýzy k najhornejšie sa vyskytujúcej andoritu VI, „senandoritu“, a nie k iným známym členom (87,5 až 93,75 andorit IV, od 106,25 „nakaséit“, do 112,5 presubstituovaný andorit). Kryštalochemické vzorce andoritu sú uvedené v tab. 2.

Diskusia

Minerály andoritovej skupiny sú v prírode zriedkavé a tvoria široký rozptyl substitúcie Ag + Sb ↔ 2Pb. Pováčšine ide o drobné inklúzie alebo zrnká uzatvorené v rozličných sulfidických mineráloch. To vylučuje použitie iných analytických metód na odlišenie konkrétnych členov andoritovo-fizélyitovej série. Preto sa dajú analýzy andoritov porovnať iba z hľadiska ich chemického zloženia.

Pri porovnávaní chemického zloženia natrafíme na množstvo problémov. Najväčší problém predstavujú analýzy z archívnych údajov z 50. až 60. rokov minulého storočia. Boli vyhotovené prevažne chemickou, mokrou cestou, pričom sa nevytlúčili heterogénne prímiesi iných minerálov, prípadne autori stanovili malý počet prvkov a obmedzili sa iba na hlavné prvky. V neposlednom rade problémy vystupujú aj pri mineralogickom opise študovaných fáz. Niekedy nie je možné zistiť, či ide o homogénne zrná, či o komplikované prerastania viacerých fáz. Problémom je aj malé množstvo publikovaných údajov.

Charakteristickou črtou analýz andoritu je obsah Cu. Obsah Cu (od 2,13 do 2,25 hm. %) zistený v Zlatej Idke je najvyšší obsah Cu nameraný v prírode. Štúdium substitúcie Ag vs. Cu (obr. 4) však spochybňuje pravdivosť týchto hodnôt, pretože analýzy sa odkláňajú od ideálnej línie substitúcie. Vysoký obsah Cu zistený mikrosondovými analýzami uvádzajú Ozdín a Bálintová (2004) z Chyžného (od 1,26 do 1,62 hm. %), Kovalenker et al. (1988) zo Zlatej Bane (1,26 hm. %) a Moëlo et al. (1989) z viacerých francúzskych lokalít (od 0,93 do 1,11 hm. %) a z lokality Colquechaca z Bolívie (1,06 hm. %). Hodnoty, ktoré uvádza Warren (1947) z lokality Omineka v Kanade (1,45 hm. %) a Stelzner (1894) z lokality Oruro v Bolívii (1,35 hm. %), sú získané chemickou cestou. Preto im neprikladáme väčšiu váhu. Na druhej strane, obsah Cu (0,5 až 0,73 hm. %) z lokality Hlboká dolka sa výrazne nelíši od iných publikovaných mikrosondových analýz andoritov zo sveta. Podobné hodnoty publikovali Moëlo et al. (1989) z viacerých lokalít v Bolívii (Oruro, San José, Potosí, prov. Inca – od



Obr. 4. Graf závislosti Cu verzus Ag v andorite VI.

Fig. 4. Correlation of Cu versus Ag content in andorite VI.

0,5 do 0,7 hm. %) a z Baia Sprie v Rumunsku (od 0,4 do 0,55 hm. %), Mozgova et al. (1983) z lokality Nikolaevskoe v Rusku (0,50 hm. %) a Černický v bývalej Juhoslávii (0,72 hm. %) a Sejkora et al. (2002) z lokality Poličany v Čechách (0,50 hm. %). Porovnanie obsahu Cu v andoritoch z Karpát a Českého masívu je v tab. 3.

Andority z gemerika majú v analýzach zvýšenú koncentráciu Cd (od 0,16 do 0,27 hm. %). V literatúre sa udáva zvýšený obsah Cd v andorite VI z Chyžného (od 0,31 do 0,48 hm. %; Ozdín a Bálintová, 2004), v andorite IV z Orura v Bolívii (0,31 hm. %) a v andorite VI z Chazelles – Le Ceyroux vo Francúzsku (0,64 hm. %; Moëlo et al., 1989). Moëlo et al. (1989) uvádzajú vysoké hodnoty Cd (1,6 hm. %)

aj z minerálov fizélyitovej subsérie z lokality Oruro v Bolívii. Väčšina autorov kadmium vo svojich vzorkách nemeria vzhľadom na problémy s prekryvom čiar Ag a Cd v analýze. To môže viesť k chybným hodnotám obsahu Cd v analýze. Obsah chlóru (0,02 až 0,04 hm. %) v andorite z Chyžného (Ozdín a Bálintová, 2004) je veľmi podobný obsahu nameranému v Zlatej Idke a Hlbokej dolke. Autori poukazujú na hodnoty vyššie ako štandardná odchýlka (0,008 hm. %) v ich prípade. Analýzy uvedené v tejto práci so štandardnou odchýlkou 0,08 hm. % vyhotovené na tom istom prístroji poukazujú na malú dôveryhodnosť nameraných hodnôt obsahu chlóru. Chlór veľmi ľahko vstupuje do štruktúr paličkových Pb-Sb sulfosolí. To sa dokázalo pri dadsonite (Makovický et al., 2006) či pellouxite (Palvadeau et al., 2004). Obsah Cl maximálne 0,06 hm. % v lillianite z Vulcana uvádzajú Borodayev et al. (2001), pričom obsah Cl vysvetľujú vysokou aktivitou chlóru vo fumarolách. Pinto et al. (2006) štúdiom kryštálovej štruktúry lillianitu z tej istej lokality obsah Cl neuvádzajú. Nie je však vylúčené, že pri špecifických podmienkach pri vysokej aktivite chlóru môže chlór vstupovať do štruktúr lillianitovej homologickej série, i keď v obmedzenom množstve.

Andorit z gemerických výskytov antimonitovej mineralizácie možno na základe vypočítaného mol. % andoritovej molekuly priradiť k rombickému andoritu VI – „senandoritu“. Presné hranice medzi jednotlivými, štruktúrne odlišnými členmi andoritovej série nie sú doteraz známe. Podobná situácia je aj v homológovi N = 4 lillianitovej homologickej série, dominantnom z hľadiska obsahu bizmutu. Hranica medzi rombickým lillianitom (0 %) a monoklinickým gustavitom (100 %) (Makovický a Karup-Møller, 1977) nie je známa. Analýzy gustavitu sa však koncentrujú pri vysokom % substitúcie, obvykle viac ako 80 % (Makovický

Tab. 3
Vybrané mikrosondové analýzy andoritu VI
Selected electron microprobe analyses of andorite VI

	Hlboká dolka	Zlatá Idka	Chyžné	Zlatá Baňa	Třebsko	Poličany	Baia Sprie	Teor. zlož.
Priemer	8	4	8	1	2	7	8	
Pb	23,24	21,39	23,29	24,00	24,28	23,10	23,21	23,74
Fe			0,12		0,16	0,72	0,32	
Zn		0,07	0,02			0,06		
Cd	0,21	0,24	0,38					
Ag	11,42	11,09	9,78	10,26	11,14	11,87	11,36	12,36
Cu	0,64	2,18	1,57	1,26	0,35	0,50	0,49	
Sb	41,89	43,14	41,92	41,50	41,18	41,90	42,44	41,86
Bi	0,23	0,11	0,11			0,15		
As	0,16		0,12			0,22		
Sn								
S	21,68	22,29	22,11	22,20	22,14	22,87	22,45	22,04
Cl	0,03	0,04	0,04					
Spolu	99,66	100,85	99,46	99,22	99,24	101,39	100,06	100,00
% and. mol.	100,22	99,39	98,69	98,77	97,65	96,15	99,27	100,00
	A	A	B	C	D	E	F	J

A – táto práca, B – Ozdín a Bálintová (2004), C – Kovalenker et al. (1988), D – Kašpar et al. (1983), E – Sejkora et al. (2002), F – Moëlo et al. (1989), J – teoretické zloženie počítané zo vzorca $AgPbBi_3S_6$

A – this work, B – Ozdín and Bálintová (2004), C – Kovalenker et al. (1988), D – Kašpar et al. (1983), E – Sejkora et al. (2002), F – Moëlo et al. (1989), J – theoretical composition calculated from the $AgPbBi_3S_6$

a Karup-Møller, 1977; Moëlo et al., 1987). Pršek (2008) a Pršek a Chovan (2001) uvádzajú lillianit zo sideritovej mineralizácie z Bacúcha (Západné Karpaty) v rozpätí od 10 do 60 mol. % člena AgBi a gustavit v rozpätí 90 – 98 mol. % člena AgBi. Moëlo et al. (2008) uvádzajú veľmi blízke chemické zloženie oboch andorítov (andoritu IV a andoritu VI), ale zreteľne definované, bez prítomnosti tuhých roztokov, ktoré často pozorujeme v podobných epitaxických prerastaniach. Predpokladajú dva homeotypické členy so zreteľnými superštruktúrami (4c a 6c) a vylučujú dve polymorfne modifikácie toho istého minerálu. Ozdín a Bálintová (2004) sa na základe chemického zloženia pokúsili vyčleniť hranice jednotlivých členov andoritovej série za predpokladu, že analýzy z jednej lokality, ktoré ležia v blízkosti seba, považujú za jeden člen. Vyčlenili tieto hranice: $And_{87,5}$ od ? do 90,85 mol. %, $And_{93,75}$ od 91,93 do 95,68 mol. %, And_{100} od 96,42 do 102,18 mol. %, $And_{106,25}$ od 102,63 do 108,34 mol. % a $And_{112,5}$ od 108,34 do ? mol. %. V medzerách medzi jednotlivými členmi sa neuvádzajú žiadne analýzy. Naproti tomu, Moëlo et al. (1984, 1989) navrhujú hranice pre And_{100} od 102 do 110 mol. % a pre $And_{93,75}$ hranice od 94 do 99 mol. %, pričom podľa Ozdína a Bálintovej (2004) zhrnuli tri členy do dvoch. Hranice vyčlenené Ozdínom a Bálintovou (2004) sa zhodujú s analýzami syntetických členov, s výnimkou $And_{96,1}$ (Mozgova et al., 1983). Analýzy andorítov, ktoré sme skúmali my, spadajú do intervalu pre And_{100} (obr. 5). Ležia v intervale, ktorý preň stanovili Ozdín a Bálintová (2004). Na základe difrakčných údajov možno povedať, že definované parametre základnej bunky v prírodných aj

syntetických andorítov majú približne rovnaké parametre a_0 a b_0 , ale líšia sa parametrom c_0 (Nuffield, 1945; Donnay a Donnay, 1954; Mozgova et al., 1983; Moëlo et al., 2008). Pri rozhodovaní a určovaní hraníc všetkých členov andoritovej série je potrebné preveriť všetky jednotlivé členy pomocou monokryštálových röntgenových údajov alebo údajov z EBSD.

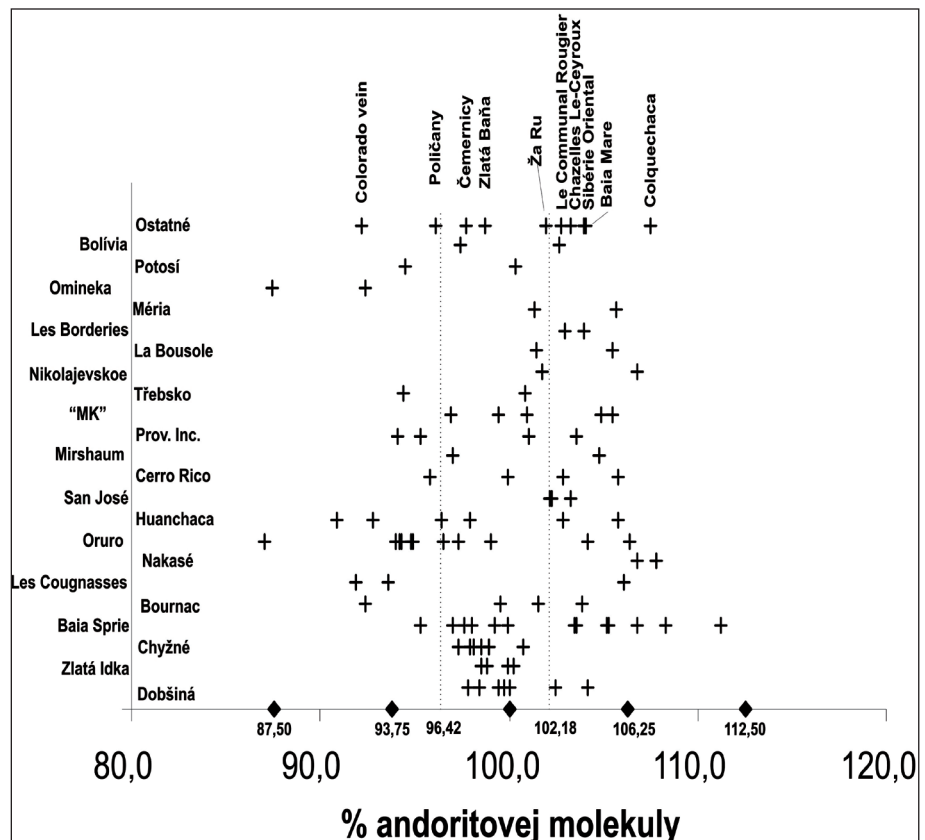
Záver

Na lokalitách antimonitovej mineralizácie v gemeriku sa nám podarilo identifikovať Pb-Sb sulfosol so striebrom – andorit. Táto sulfosol je na mineralizáciách v Západných Karpatoch vzácna. Andorit vystupuje v asociácii s inými Pb-Sb sulfosolmi (jamesonitom, zinkenitom), antimonitom a tetradritom v kremeň. Je chemicky homogénny a má zvýšený obsah Cu (2,15 hm. % v Zlatej Idke a 0,63 hm. % v Hlbokej dolke) a Cd (0,24 hm. % v Zlatej Idke a 0,20 hm. % v Hlbokej dolke). Priemerná hodnota vypočítaného čísla lillianitového homológu N je 4,54 na Zlatej Idke a 4,00 v Hlbokej dolke. Andorit v Zlatej Idke obsahuje priemerne 99,39 mol. % a v Hlbokej dolke 100,22 mol. % koncového člena AgSb. Obidva andority to zaraďuje k čľenu série And_{100} , ktorý je opísaný ako andorit VI (senandorit).

Podakovanie. Autori sú vďační za pomoc v teréne prof. Martinovi Chovanovi. Práca sa financovala z grantu MŠ SR VEGA 1/4048/07 *P-T-X podmienky vzniku a vek hydrotermálnych antimonitových mineralizácií tatrika Západných Karpát.* Za vyhotovenie elektrónových mikroanalýz a podnetné pripomienky, ktoré pomohli skvalitniť rukopis, autori ďakujú D. Ozdínovi.

Obr. 5. Grafická projekcia % substitúcie x andorítov zo svetových lokalít: Zlatá Idka, Hlboká dolka – táto práca, Chyžné (Ozdín a Bálintová, 2004), Zlatá Baňa (Kovalenker et al., 1988), Poličany (Sejkora et al., 2002), Třebosko (Kašpar et al., 1983), Baia Sprie (Svešnikov in Moëlo et al., 1989; Krenner, 1982; Mozgova et al., 1983; Moëlo et al., 1989), Oruro (Stelzner, 1984; Mozgova et al., 1983; Moëlo et al., 1989), Omineka (Warren in Moëlo et al., 1989), Potosí (Borodayev in Moëlo et al., 1989), Mirshaum (Birch in Moëlo et al., 1989), Cernernicy, Nikolaevskoe, Bolívia (Mozgova et al., 1983), Sibérie Oriental, Bournac, Ža Ru, Chazelles Le Ceyroux, La Bousole, Nakasé, Les Cougnasses, Les Bordéries, Méria, Nakasé, Huanchaca, Colorado Vein, Baia Sprie, San José, Cerro Rico, Colquechaca, Provincia Inca, „MK“ (Moëlo et al., 1989).

Fig. 5. Graphic projection of the value x (% of substitution) of andorites from various world localities. Names of localities and references are stated in Slovak explanation.



Literatúra

- ANDRUSOVÁ-VLČEKOVÁ, G. & CHOVAN, M., 1991: Izoštruktúrne fázy Cu-Sb-Bi sulfosolí (chalkostibit-empleitit). In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, roč. 23, s. 369.
- BARTALSKÝ, B., ed., 1973: Geologicko-ložisková štúdia Spišsko-gemerského rudohoria. *Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra*.
- BORODAYEV, YU. S., GARAVELLI, A., GARBARINO, C., GRILLO, S. M., MOZGOVA, N. N., USPENSKAYA, YU., T. & VURRO, F., 2001: Rare sulfosalts from Vulcano, Aeolian Islands, Italy. IV. Lillianite. In: *Canad. Mineralogist (Ottawa)*, 39, pp. 1 383 – 1 396.
- CAMBEL, B., 1960: Hydrotermálne ložiská v Malých Karpatoch, mineralizácia a geochemia rúd. In: *Acta geol. geogr. Univ. Comen. (Bratislava)*, 3, 234 s.
- CAMBEL, B. & KRIŠTÍN, J., 1977: Contribution to mineralogy of Malé Karpaty ores. In: *Geol. Zbor. Geol. carpath. (Bratislava)*, Vol. 28, No. 1, pp. 121 – 135.
- DIANIŠKA, I., 1983: Endo- a exo- kontaktné pomagmatické premeny granitoidov východnej časti Spišsko-gemerského rudohoria. [Kandidátska dizertačná práca.] *Manuskript. Spišská Nová Ves, archív GP*, 231 s.
- DONNAY, J. D. H. & DONNAY, G., 1954: Synthetic intergrowth in the andorite series. In: *Amer. Mineralogist (Washington)*, Vol. 39, No. 1, pp. 161 – 171.
- GRECULA, P., ed., 1995: Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria. Zv. 1. *Miner. Slov. – Monogr., Bratislava, Geocomplex*, 829 s.
- HALAHYJOVÁ, G., 1961: Mineralogické a paragenetické pomery rudných ložísk v okolí Dobšinej. *Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra*, 330 s.
- JELEŇ, S., HÁBER, M. & ROJKOVIČOVÁ, L., 1999: Mineralogická charakteristika zlata drahokmových asociácií v štiavnicko-hodrušskom rudnom rajóne. In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, roč. 31, s. 253 – 256.
- KAŠPAR, P., MRÁZEK, Z. & ŘÍDKOŠIL, T., 1983: Andorite, fizelyite and miargyrite: a decomposition of a natural solid solution? In: *Neu. Jb. Mineral., Abh. (Stuttgart)*, roč. 147, č. 1, s. 47 – 57.
- KODÉRA, M., ed., 1990: Topografická mineralógia Slovenska. III. *Bratislava, Slov. Akad. Vied*, s. 1 105 – 1 590.
- KOVALENKER, V. A., JELEŇ, S., GENKIN, A. D., DUDA, R., SANDOMIRSKAJA, S., MALOV, V. S. & KOTULÁK, P., 1988: Metallic minerals of productive assemblages of the Zlatá Baňa deposit (Eastern Slovakia); specialities of the chemical composition. In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, Vol. 20, No. 6, pp. 481 – 498.
- KRENNER, J. A., 1893: Andorit új hazai eziistérc. In: *Math Termés. Tud. Ért.*, 11, pp. 119 – 122.
- LAUKO, L., 2006: Rudné mineralizácie v okolí Zlatej Idky. [Diplomová práca.] *Manuskript. Bratislava, archív KMaP, PriF UK*, 95 s.
- LUPTÁKOVÁ, J., 2007: Hydrotermálna Pb-Zn mineralizácia v tatickej tektonickej jednotke Západných Karpát. [Kandidátska dizertačná práca.] *Manuskript. Bratislava, archív KMaP PriF UK*, 201 s.
- MAKOVICKÝ, E. & KARUP-MØLLER, S., 1977: Chemistry and crystallography of the lillianite homologous series. Part I. General properties and definitions. In: *Neu. Jb. Mineral., Abh. (Stuttgart)*, 130, pp. 264 – 287.
- MAKOVICKÝ, E., TOPA, D. & MUMME, W. G., 2006: The crystal structure of dadsonite. *Canad. Mineralogist (Ottawa)*, 44, pp. 1 499 – 1 512.
- MOÉLO, Y., MAKOVICKÝ, E. & KARUP-MØLLER, S., 1984: New data on the minerals of the andorite series. In: *Neu. Jb. Mineral., Mh. (Stuttgart)*, 4, pp. 175 – 182.
- MOÉLO, Y., MARCOUX, E., MAKOVICKÝ, E., KARUP-MØLLER, S. & LEGENDRE, O., 1987: Homologues de la lillianite (gustavite, vikingite, heyrovskiyite riche en Ag et Bi) de l'indice a W-As-(Pb, Bi, Ag) de La Roche-Baluc (Loire Atlantique, France). In: *Bull. Minéral. (Paris)*, 110, pp. 43 – 64.
- MOÉLO, Y., MAKOVICKÝ, E. & KARUP-MØLLER, S., 1989: Sulfures complexes plombo-argentiferes: minéralogie et cristalochimie de la série andorite-fizelyite. *Documents du BRGM*, 167, pp. 1 – 107.
- MOÉLO, Y., MAKOVICKÝ, E., MOZGOVA, N. N., JAMBOR, J. L., COOK, N., PRING, A., PAAR, W., NICKEL, E., GRAESER, S., KARUP-MØLLER, S., BALIČ-ZUNIČ, T., VURRO, F., TOPA, D., BINDI, L., BENTE, K. & SHIMIZU, M., 2008: Sulfosalt systematics: a review. Report of the sulfosalt sub-committee of the IMA Commission on Ore Mineralogy. In: *Eur. J. Mineral.*, 20, pp. 7 – 46.
- MOZGOVA, N. N., BORTNIKOV, N. S., ORGANOVA, N. I., CEPIN, A. I., KUZMINA, O. V. & NEKRASOV, I. J., 1983: Novye dannye o gomologičeskoj serii andorita. In: *Miner. Ž. (Kijev)*, 5, s. 17 – 33.
- NUFFIELD, E. W., 1945: Studies of mineral sulfosalts: X-Andorite, ramdohrite, fizelyite. In: *Trans. Roy. Soc. Canada, Sec. IV. (Ottawa)*, Vol. 34, No. 1, pp. 41 – 51.
- OZDÍN, D. & BÁLINTOVÁ, T., 2004: Nový nález andoritu (PbAgSb₃S₆) na lokalite Chyžné (Slovensko). In: *Bull. Mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz.*, 12, s. 147 – 152.
- PALVADEAU, P., MEERSCHAUT, A., ORLANDI, P. & MOÉLO, Y., 2004: Lead-antimony sulfosalts from Tuscany (Italy). VII. Crystal structure of pellouxite, ~ (Cu,Ag)₂Pb₂₁Sb₂₃S₅₅ClO, an expanded monoclinic derivative of Ba₁₂Bi₂₄S₄₈ hexagonal sub-type (zinkenite group). In: *Eur. J. Mineral.*, 16, pp. 845 – 855.
- PETEREC, D., 1988: Väzba Ag na zlatoidských žilách. *Manuskript. Spišská Nová Ves, archív Geol. priesk.*
- PINTO, D., BALIČ-ZUNIČ, T., GARAVELLI, A., MAKOVICKÝ, E. & VURRO, F., 2006: Comparative crystal-study of Ag-free lillianite and galenobismutite from Vulcano, Aeolian Islands, Italy. In: *Canad. Mineralogist (Ottawa)*, Vol. 44, No. 1, pp. 159 – 175.
- PRŠEK, J., 2008: Chemické zloženie a kryštalochémia Bi sulfosolí z hydrotermálnych mineralizácií kryštalinika Západných Karpát. *Bratislava, Št. Geol. Úst. D. Štúra*, 108 s.
- PRŠEK, J. & CHOVAN, M., 2001: Hydrothermal Carbonate and Sulfide Mineralization in the Late Paleozoic Phyllites (Bacúch, Nízke Tatry Mts.). In: *Geolines*, 13, pp. 27 – 34.
- ROZLOZNIK, P., 1912: Die montangeologischen Verhältnisse von Aranyida. In: *Mitt. Jb. Ung. geol. Anst. (Budapest)*, Vol. 19, No. 6, pp. 263 – 402.
- ROZLOŽNÍK, L., 1972: Tektonika zlatoidskeho rudného revíru. In: *Zbor. Banická ved. konferencia, geol., Košice*, s. 29 – 45.
- ROZLOŽNÍK, L. & SLAVKOVSKÝ, J., 1980: Niektoré štruktúrne vlastnosti ložísk antimonitových rúd v Spišsko-gemerskom rudohorí. In: *Ilavský, J. (ed.): Antimónové rudy Československa*, s. 115 – 126.
- ROZLOŽNÍK, O., 1959: Geologické a paragenetické pomery rudných ložísk v južnom okolí Dobšinej. [Diplomová práca.] *Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra*, 83 s.
- ROZLOŽNÍK, O., 1978: Perspektívy overenia zásob Sb-rúd v oblasti rudného rajónu Zlatá Idka-Poproč. In: *Zbor. Referátov z konferencie Antimónové rudy Československa, 1980*, s. 141 – 147.
- ROZLOŽNÍK, O., 1979: Mineralogicko-paragenetická charakteristika ložísk širšej oblasti Zlatej Idky a ich perspektíva. In: *Banicko-geologické sympóziu Zlatá Idka. Dom techniky*, s. 30 – 42.
- SEJKORA, J., LITOHLEB, J. & ZEMEK, V., 2002: Pôhľad k chemickému zloženiu rudných minerálov južnej časti kutnohorského rudného revíru. In: *Bull. Mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz.*, 10, s. 283 – 289.
- STELZNER, A. W., 1894: Bemerkungen über Zinckenite von Oruro in Bolivia. In: *Zeitsch. Kristallogr., Min.*, Vol. 24, No. 1, pp. 125 – 127.
- SZAKÁLL, S., ed., 2002: Minerals of the Carpathians. *Praha, Granit*, pp. 479.
- VALÁŠKOVÁ, M., 2007: Sb mineralizácia Spišsko-gemerského rudohoria (Dobšiná-Tiefengründel, Čučma). [Diplomová práca.] *Manuskript. Bratislava, archív KMaP, PriF UK*, 102 s.
- VARČEK, C., 1973: Paragenetické a geochemické pomery hydrotermálnych ložísk v Spišsko-gemerskom rudohorí. In: *Bartalský, J. et al. (eds.): Geologicko-ložisková štúdia Spišsko-gemerského rudohoria. Kniha VII. Bratislava, archív PriF UK*, 122 s.
- VARČEK, C., 1979: Metodický prístup k mineralogickému výskumu opustených ložísk a rudných rajónov (s aplikáciou na oblasť Zlatej Idky). In: *Banicko-geologické sympóziu, sek. Geol., Zlatá Idka. Košice*, s. 125 – 134.
- WARREN, H. V., 1947: New occurrence of antimony and tellurium minerals in Western Canada. In: *Univ. Toronto Studies, Geol. Ser.*, Vol. 51, No. 1, pp. 71 – 78.

Rukopis doručený 27.3. 2009

Rukopis akceptovaný r. r. 30. 6. 2009

Revidovaná verzia doručená 1. 4. 2009