

Vivianit v K-metasomaticky alterovanom pyroxenickom andezite na lokalite Kremnica—Šturec (štôľňa Andrej)

LUBOSLAV MAŤO*, SLAVOMÍR ŠTUBŇA**, DUŠAN JANČULA***, JOZEF ŠAFÁRIK**

* Geologický ústav SAV, oddelenie nerastných surovín, Horná 15, 974 01 Banská Bystrica

** Rudné bane, n. p., závod Kremnica, Geologicko-meračské oddelenie, ul. J. Horvátha, 967 01 Kremnica

*** Centrálné laboratórium — rtg mikroanalyzátor ČHTF SVŠT, Jánska 1, 812 37 Bratislava

Doručené 14. 2. 1986

Вивианит в К-метасоматически изменённом андезите на месторождении Кремница-Штурец (штольня Андрей), Средняя Словакия

В тесной кровле Шрэменовой жилы в интенсивно адуляризованном, кварцевом и серицитизированном пироксеническом андезите с амфиболом в пёстрой ассоциации минералов — кварц, адуляр, серицит, пирит, лимонит находятся карбонаты железосфосфорито-вивианита — $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, которые возникали в течении гипогенных и также гипергенных процессах изменений.

Vivianite in K-metasomatic altered pyroxene andesite on the Kremnica — Šturec locality (the Andrej gallery), Central Slovakia

A Fe-phosphate named vivianite — $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, which was formed during the hypergene alteration, but prevailing during the supergene alteration, has been identified in the variegated mineral association — quartz, adular, sericite, pyrite, limonite and carbonates, in the immediate hanging of the Schrämen vein, in intensive adularized, silicified and sericitized pyroxene andesite with amphibole.

Lokalitu Kremnica — Šturec s Au-Ag mineralizáciou buduje formácia Zlatej studne [Konečný et al., 1983]. Jedná sa o reliktu rozsiahleho stratovulkánu propylitizovaných a metasomaticky premenených pyroxenických andezitov s amfibolom bádenského veku [zistený aj v štôľni Andrej] patriaci k 1. skupine starších andezitov [Fiala, 1959]. V jednotlivých úsekoch štôľne je hydrotermálne-metasoma-

ticky premenený: adularizovaný, silicifikovaný, sericitizovaný, chloritizovaný, karbonatizovaný, pyritizovaný, limonitizovaný a argilitizovaný [Mafo — Štubňa, 1984]. V bezprostrednom nadloží Schrämenovej žily sa okrem kremeňa, aduláru, sericitu, pyritu, limonitu, dolomitu, kalcitu a sideritu podarilo identifikovať aj vivianit — $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$.

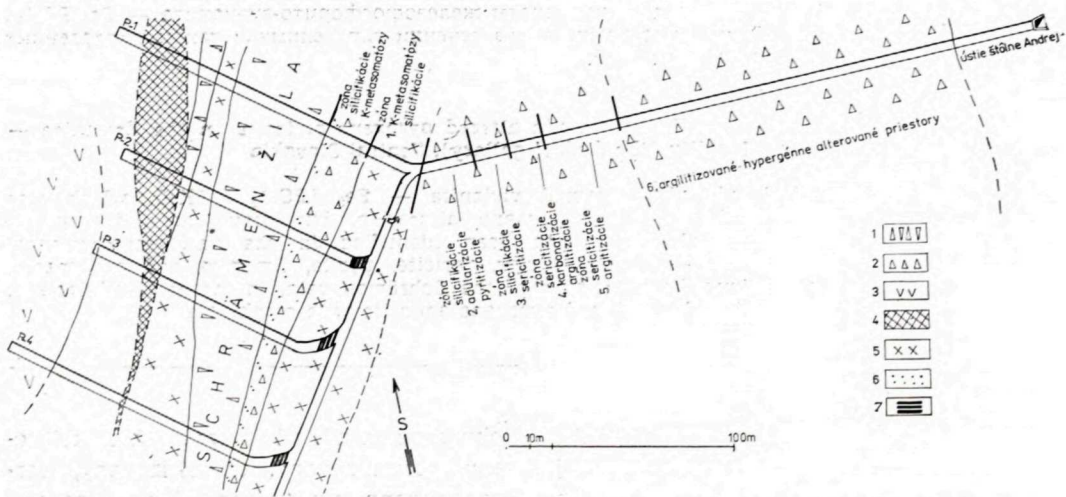
Pyroxenický andezit s akcesorickým am-

fibolom je svetlosivý, miestami silne vybielený. Zemitý rozpad a strata textúrnych znakov horniny sú dôsledkom intenzívnej premeny andezitu. Ojedinele sa andezit zachoval tak, že môžeme čiastočne identifikovať porfyrické výrastlice pyroxénu a plagioklasu. Plagioklasu zastupuje andezín až bytownit. Akcesoricky sú prítomné čadičové amfiboly. Výrastlice pyroxénov v tomto type andezitu opísal Fiala (1959) a Böhmer (1966) ako hyperstén, diopsid a augit. Základná hmota obsahuje mikrolity živcov, menej pyroxén, jemne dispergovaný magnetit a pyrit, vulkanické sklo a minerály, ktoré vznikli pri premeny andezitu. Z akcesorických minerálov sa tu vyskytuje krátkostĺpkovitý apatit a zriedkavejšie zirkón vo forme krátkych prizmatických zrn.

Okoložilné alterované priestory v úvodných častiach prekopov P_2 — P_3 — P_4 sú

prestúpené väčším množstvom tenkých (asi 1 cm) žiliek s kremeňom, karbonátmi a pyritom. Okrem mineralizovaných žiliek pozorujeme tiež veľa pukliniek, trhliniek a dutiniek. Štruktúry, v ktorých sa koncentruje prevažne limonit (vo forme nátekov), kaolinit a illit, sú zvyčajne dobre priepustné a prestupujúca povrchová voda spôsobuje v ich okolí aj v súčasnosti intenzívnu hypergennu alteráciu.

V zóne draselnej metasomatózy (obr. 1) sa v rozsahu asi 10 — 15 m v mineralizovaných žilkách s mocnosťou do 1 cm s 2 — 3 mm kryštálkami kremeňa, adularu, pyritu a karbonátov nachádza aj vivianit. Najčastejšie vytvára zhluky — agregáty makroskopicky viditeľných kryštálikov s veľkosťou maximálne 3 mm, ojedinele tiež samostatne vystupujúce perleťové tmavomodré kryštáliky. Drobné monoklinické kryštáliky sú prizmatické, tenkostĺpkovi-



Obr. 1. Okoložilné alterované horniny Schrämenovej a Hlavnej žily v úrovni štôlne Andrej. 1 — kremenná žilovina, 2 — andezitová breccia, 3 — mylonitová zóna, 4 — vyťažená kremenná žilovina Hlavnej žily, 5 — pyroxenický andezit s amfibolom, 6 — intenzívna silicifikácia, 7 — úseky prekopu s lokalizovaným vivianitom

Fig. 1. Surrounding altered rocks of the Schrämen and Hlavná veins respectively at the level of the Andrej gallery. 1 — quartz veinstuff, 2 — andesite breccia, 3 — mylonite zone, 4 — exploited quartz veinstuff of the Hlavná vein, 5 — pyroxene andesite with amphibole, 6 — intensive silicification, 7 — sections of the crosscut with localized vivianite

TAB. 1

Priemerné chemické zloženie pyroxenického andezitu zo zóny intenzívnej
K metasomatózy z prekopov P_2 — P_3 a S s lokalizovaným vivianitom
a priemerný obsah stopových prvkov
Average chemical composition of pyroxene andesite from the zone of intensive
K metasomatism from the P_3 — P_2 and S crosscuts with localized vivianite
and average contents of trace elements

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	str. ž.	H ₂ O +	Súčet
S*	58,30	0,66	14,77	4,82	2,74	1,60	0,91	0,09	7,56	0,39	0,69	0,31	4,87	2,21	100,08
P ₂ **	61,53	0,62	13,45	5,66	1,16	0,91	0,60	0,05	8,14	0,05	0,41	0,21	4,59	3,35	100,73
P ₃ **	63,80	0,66	13,63	4,82	0,78	0,80	0,33	0,31	6,74	0,05	0,43	0,21	4,55	3,61	100,42

	Ba	Pb	Sn	Ag	Cu	V	Ni	Co	Zr	Cr	Sr
S*	1017	31,4	13,4	3	94,2	186,7	11,9	18,9	189,7	42,7	143,3
P ₂ **	713	19,4	11,8	4,1	61,1	194,5	11,4	19,3	165,3	31,4	185,8
P ₃ **	912	24,0	12,6	3,9	87,5	162,3	9,9	19,1	176,3	27,9	133,1

Analýzovali: Ursíniová, Menichová, GP, n. p., Spišská Nová Ves, Laborat. str. Turčianske Teplice, Paulíniová, GÚ SAV Banská Bystrica, *priemerný obsah zo 6 analýz, ** priemerný obsah z 5 analýz.

té, ale ojedinele aj tabuľkovité. Sú veľmi tesne späté s deštruovaným podkladom — pyroxenickým andezitom. Popri kryštalických formách sa vivianit vyskytuje v asociácii s kaolinitom, illitom, sericitom a limonitom vo forme jemných zemitých povlakov — mikrokryštalických agregátov v tenkých puklinách a dutinkách. Vytvára lúčovito-steblovité až vláknité agregáty mikroskopickej veľkosti. Aj jemný zemitý povlak vivianitu je tmavomodrý.

Optické konštanty vivianitu sú takmer zhodné s tabuľkovými, majú výrazný pleochroizmus v smere $N\alpha$ — indigovo-modrý, výbornú štiepateľnosť podľa (010), v niektorých rezoch rovnobežné zhasňanie, $c/\gamma = 20^\circ$, $N\alpha = 1,580$, $N\gamma = 1,635$ (4), dvojlom = 0,055, uhol optických osí (+)2V = 68°, veľmi nízku tvrdosť — okolo 1,5 amernú hmotnosť = 2,59 — 2,63 ± 0,04.

Rtg mikroanalýzátor (JEOL JXA 50A) overil chemické zloženie vivianitu, resp.

semikvantitatívne zloženie a plošnú distribúciu prvkov vo viacerých zrnách (v nábrusoch) z vyseparovanej minerálnej frakcie. Obsah zložiek kolíše v úzkom rozpätí (tab. 3): FeO a P₂O₅ boi vyšší ako v teoretickom vzorci (FeO = 42,96 %, P₂O₅ = 28,31 %, H₂O = 28,73 %), ale pomer FeO/P₂O₅ = 1,6 je v podstate zhodný s hodnotou v teoretickom vzorci (1,52). Hodnoty obsahu meraných zložiek necharakterizujú zloženie vivianitu jednoznačne, pretože z hodnôt sumárneho FeO nie je zrejmé, v akom pomere sú v štruktúre vivianitu zastúpené ióny Fe²⁺ a Fe³⁺.

V prírode sú známe čiastočne okysličené formy so zhodným obsahom FeO a Fe₂O₃ — beta-kerčenit Fe₄Fe₄(OH)₄ — (PO₄)₆ · 21 H₂O, s prevládajúcim obsahom Fe₂O₃ — alfa-kerčenit Fe₂Fe₆(OH)₆ — (PO₄)₆ · 18 H₂O a okysličená forma bez FeO — oxikerčenit — Fe₈(OH)₈(PO₄)₆ · 17 H₂O alebo bosforit — Fe₉(OH)₉(PO₄)₆ · 21 H₂O (Kostov, 1971).



Obr. 2. Povrchový scan vivianitu. Zv. 300x.

Fig. 2. The surface scan of vivianite, magn. x300

Stupeň oxidácie vivianitu môže byť rôzny. Dormann — Poullen (1980) a Ťustrie-re et al. (1981), ktorí rozlišujú monoklinickú modifikáciu — vivianit a triklinickú — metavivianit, dospeli štúdiom pomocou Mössbauerovej spektroskopie k poznatkom, že metavivianit predstavuje okysličenú formu a vzniká pri oxidácii iónov Fe^{2+} na Fe^{3+} v štruktúre vivianitu. McCammon — Burns (1980) konštatujú, že pomer Fe_B^{2+} a Fe_A^{2+} [kde Fe_A^{2+} je Fe v izolovaných a Fe_B^{2+} je Fe v spárených oktaédroch štruktúry] sa zvyšuje už v atmosferických podmienkach. Zvyšovanie uvedeného pomeru je dôkazom, že pri oxidácii Fe v spárených oktaédroch sú stále iba iónové páry Fe_B^{2+} — Fe_B^{3+} (približne 35 — 50 % iónových párov), čo spôsobuje „prednostnejšiu“ oxidáciu Fe^{2+} v izolovaných oktaédroch (Fe_A^{2+} — Fe_A^{3+}). Podľa uvedených autorov proces oxidácie Fe^{2+} iónov vo vivianite ovplyvňujú H_2O ligandy a ich premena na OH^- ióny. Stratou štruktúrnej vody sa naruša štruktúra vivianitu, ktorý sa v dôsledku zmeny iónov Fe_B^{2+} na Fe_B^{3+} v spárených oktaédroch mení na jemný prášok tmavomodrej farby. Strata H_2O vo vivianite sa podľa Kulczyckého — Parafi-

niuka (1978) začína pri teplote nad 40°C , podľa Hendersona et al. (1984) v intervale 67 — 317°C , najintenzívnejšia dehydratácia je v intervale 120 — 140°C , pri teplote nad 600°C sa končí a štruktúra vivianitu sa celkom naruší.

Je pravdepodobné, že nami študovaný vivianit je viac oxidovaný, lebo má veľmi výrazný pleochroizmus a vyšší index lomu.

Kvalitatívnou spektrálnou analýzou vyseparovanej frakcie vivianitu sa okrem Fe

TAB. 2

Hodnoty záznamu z rtg difrakcie vivianitu z lokality Kremnica — Šturec
Values of the record from the X-ray diffraction of vivianite from the Kremnica — Šturec locality

$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 3 — 70 ASTM		$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Kremnica-Šturec	
d / I		d / I	
8,00	27	8,02	33
6,80	100	6,76	100
4,91	40	4,95	22
4,50	13	4,57	11
4,32	4		
4,09	13	4,10	5
3,84	40	3,88	20
3,65	5		
3,33	3	3,36	3
3,20	53	3,22	76
2,97	67	2,98	55
2,71	67	2,78	15
2,64	8	2,71	61
2,52	33	2,65	18
2,42	40	2,60	16
2,31	27	2,54	48
2,23	20	2,43	19
2,19	20	2,32	46
2,07	23	2,23	32
2,01	8	2,19	34
1,96	8	2,08	24
1,92	33	2,01	10
1,89	20	1,93	17
1,82	11	1,90	13
1,78	13	1,86	17
1,67	40		

Analýzoval: Ševc, GÚ PF UK Bratislava. DRON UM — 1, Co/Fe, clony 2/1/2, 30 KV / 30 mA, poč. impul. 10^3 , T-5

TAB. 3

*Chemické zloženie vivianitu
stanovené rtg mikroanalýzátorm
Chemical composition of vivianite
fixed by X-ray microanalysis*

Vzor- ka	FeO	P ₂ O ₅	MnO	Súčet
1/1	50,58	33,54	0,19	84,31
1/2	50,71	33,81	0,04	84,56
2/1	51,58	33,56	0,30	85,44
2/2	50,75	33,23	0,25	84,22
3/1	50,11	34,48	0,25	84,84
3/2	51,86	34,89	0,23	86,98
4/1	53,19	33,71	0,21	87,11
4/2	52,57	33,70	0,20	86,47

Analýzoval: Navrátil, ÚGG ČSAV Praha (JEOL JXA 50A). (Označenie vzorky napr. 1/1 = zrno č. 1/okraj zrna, 1/2 = zrno č. 1/stred zrna)

a P zistil aj Mg, Mn, Ca, Al, K, Si. Rtg mikroanalýzátorm overil rovnomernú distribúciu Fe, P a čiastočne aj Mg, ale Ca, Si a Mn sa distribuuujú nerovnomerne a koncentrujú sa vo forme prímiesí predovšetkým v drobných minerálnych inhomogenitách (obr. 2), ktoré sa dajú miestami hojne pozorovať (tiež mikroskopicky). Hodnoty koncentrácie Mg, Mn, Ca, Al, K a Si sú minimálne: MnO $\bar{x}$ = 0,24, MgO $\bar{x}$ = 0,21, CaO $\bar{x}$ = 0,08, K₂O $\bar{x}$ = 0,12 (priemerný obsah vo váhových % sa vypočítal z 20 meraní).

Identifikácia vivianitu rtg difrakčnou analýzou zodpovedá tabuľkovým údajom vivianitu v ASTM 3 — 70 (tab. 2).

Diskusia a záver

Vivianit najčastejšie vzniká pôsobením roztokov s kyselinou fosforečnou na zlúčeniny Fe²⁺, predovšetkým na pyrit, py-

rotín a siderit. V sedimentoch obohatených hydroxidmi Fe je pomerne častý vivianit diagenetického pôvodu (Hearn et al., 1983; Henderson et al., 1984). Ďalej sa vivianit vyskytuje v oxidačných zónach kýzových ložísk v dutinkách žíl spolu s pyritom, arzenopyritom a sideritom (Mas-soda et al., 1981). Aj v niektorých ložiskách zlata v zónach metasomatických premien sa uplatňuje fosfatizácia, ktorá už v počiatočných štádiách alterácie, resp. v štádiu obohatenia hornín o P₂O₅ spôsobuje lokálne nahromadenie fosforečnanov — predovšetkým apatitu, ale aj vivianitu (Boyle, 1979).

Zaujímavé a veľmi zjavné sú vzájomné vzťahy: vivianit, adulár a kremeň sú navzájom úzko prerastené, resp. pyrit a karbonáty bývajú lemované vivianitom v tenkých žilkách a v základnej hmote metasomaticky premeneného pyroxenického andezitu. Adulár a kremeň, ktoré sú výrazne zastúpené v K metasomatizovanom andezite, vznikali v dôsledku jeho intenzívnej hydrotermálno-metasomatickej premeny. Vivianit, ktorý je prítomný spolu s uvedenými minerálmi v žilkách a v základnej hmote zmeneného andezitu, má zrejme tiež hypogénny pôvod a pravdepodobne tiež vzniká v procesoch metasomatickej alterácie v prostredí obohatenom alkáliami. Metasomatizujúce roztoky (i napriek celkovo nízkemu obsahu P₂O₅ v okolítom andezite) boli zrejme v lokalizovaných úsekoch nadložia mierne obohatené o fosfor, ktorý sa pravdepodobne uvoľnil pri alterácii andezitu — premenou pôvodných minerálov, napr. i hojnejšieho apatitu.

Nízky obsah P₂O₅ (0,21 — 0,31 %; tab. 1) nenasvedčuje, žeby sa v okolítom andezite uplatnila intenzívna fosfatizácia (a žeby bol počas nej vznikol vivianit), ako to v analogických oblastiach uvádza Boyle (1979).

Na vznik vivianitu v podmienkach hypergénneho zvetrávania poukazuje pozícia

študovanej oblasti — úseky prekopov s vivianitom predstavujú podpovrchovú zónu, v ktorej sa uplatnila intenzívna argilitizácia [kaolinizácia] a limonitizácia andezitu. Vivianit v asociácii s kaolinitom, illitom, sericitom a limonitom vzniká premenou sulfidov pôsobením prestupujúcej povrchovej vody.

Literatúra

- Böhm, M. 1966: Ložiskové a paragenetické pomery zlatonosných žíl centrálnej časti Kremnického rudného poľa. *Acta geol. geogr. Univ. Comen., Geol.*, 11, 5 — 125.
- Boyle, R. W. 1979: The geochemistry of gold and its deposits [together with a chapter on geochemical prospecting for the element]. *Geol. Surv. Bull. (Washington)*, 280, 492.
- Dormann, J. L. — Poullen, J. F. 1980: Etude par spectroscopie Mössbauer de vivianites oxydées naturelles. *Bull. Minéral. (Paris)*, 103, 6, 633 — 639.
- Fiala, F. 1959: Několik geochemických poznámek o kyselých diferenciattech neovulkanitů v Kremnických horách. *Geol. Práce, Zoš.*, 54, 7 — 62.
- Hearn, P. P. — Parkhurst, D. L. — Calender, E. 1983: Authigenic vivianite in Potomac river sediments: control by ferric hydroxides. *J. sed. Petrology (Tulsa)*, 53, 1, 163 — 178.
- Henderson, G. S. — Black, P. M. — Rodges, K. A. — Rankin, P. G. 1984: New data on New Zealand vivianite and metavivianite. *N. Z. J. Geol. Geophys. (Wellington)*, 27, 3, 367 — 378.
- Konečný, V. — Lexa, J. — Pländerová, E. 1983: Stratigrafické členenie neovulkanitov stredného Slovenska. *Záp. Karpaty, Sér. Geol.*, 9, 204.
- Kostov, I. 1971: Mineralogia. *Nauki o Zemle. Moskva, Izd. Mir*, 584 s.
- Kulczycki, A. — Parafiniuk, J. 1978: Vivianite from the middle jurassic fossiliferous concretions of Lukow, Polish Lowland. *Acta geol. pol.*, 28, 2, 235 — 240.
- McCammon, C. A. — Burns, R. G. 1980: The oxidation mechanism of vivianite as studied by Mössbauer spectroscopy. *Amer. Mineralogist.*, 65, 3 — 4, 361 — 366.
- Messoda, E. L. — Jebrak, M. — Laccommie, A. 1981: Presence de vivianite a la mine du Jbel Aouam, Maroc central. *Not. Mém. Serv. geol. (Rabat)*, 42, 308, 257.
- Oustriere, P. — Pillard, F. — Lettermann, M. — Poullen, J. F. 1981: Étude de la phosphatogenese a fer ferreux et fer ferrique, le cas des vivianites d'Anloua (Cameroon). *Resume princ. result. sci. et tech. rev. geol. nat., Burn. rech. geol. et min. (Paris) s. a.*, 95.

Vivianite in K-metasomatic altered pyroxene andesite on the Kremnica—Šturec locality (the Andrej gallery), Central Slovakia

Detailed geological investigation of the Au-Ag mineralization on the Kremnica — Šturec locality, on the vein system I. of the Schrämen and Hlavná veins respectively, has made accessible by new spaces in the subsurface parts of the mountain massif. At the elevation of 654 m above sea-level, in which the Andrej gallery is driven perpendicular to the vein structures, there is pyroxene andesite with accessory amphibole, which is hydrothermally-metasomatic altered: adularized, silicified, sericitized, chloritized, carbonatized, pyritized, limonitized and argillitized. Vivianite — $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ — has been identified in the immediate hanging of the Schrämen vein, in the variegated association of minerals as follows: adular, quartz, pyrite, limonite, carbonates — dolomite, calcite, siderite.

Vivianite is present along with small crystals

of quartz, adular, pyrite and carbonate in the zone of K-metasomatism within the extent of about 10 — 15 m, in mineralized veinlets, which are thick to 1 cm. It forms aggregates of macroscopic visible small crystals of prismatic shape, with the size to 3 mm and with the dark blue colour. It also occurs in the association with clay minerals and limonite in form of earthy coats in thin joints and vesicles.

Vivianite on the Šturec locality was probably formed during both supergene processes — by penetrating of meteoric water which caused pyrite alteration — and hypogene processes, which had a character of hydrothermally-metasomatic alteration of pyroxene andesites in medium enriched by alkalies (by the effect of solutions with phosphoric acid on sulphides of Fe^{2+} — especially pyrite).