

Bizmutín a tetradymit na Sb ložisku Dúbrava

MARTIN CHOVAN*, JOZEF MICHÁLEK**

* Katedra mineralógie a petrológie PF UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

** Geologický prieskum, n. p., geologická oblasť, Kyncelová 10, 974 01 Banská Bystrica

Doručené 13. 10. 1987

Висмутин и тетрадимит сурьмяного месторождения Дубрава, Средняя Словакия

В кварцево-пиритовых жилах со шеелитом на месторождении Дубрава в Низких Татрах был обнаружен висмутин и тетрадимит. Висмутин встречается отдельно в кварце или вместе с тетрадимитом, халькоститом и халькопиритом. Тетрадимит представляют мелкие инклюзии в висмутине. Описана сульфидная минерализация моложе чем кварц, пирит и шеелит, которые в жилах встречаются чаще. Висмутин (Bi 79,7—82,2, S 17,2—18,6 гм %) и тетрадимит (Bi 59,1—61,4, Te 33,9—34,8, S 4,2—4,6 гм %) определены оптически и измерениями при использовании электронного микроанализа, рентгенометрически и измерениями микротвёрдости. Распространение висмутовых минералов не значительное, но они выразительно дополняют минеральную ассоциацию шеелитовой минерализации.

Bismutite and tetradymite on the Dúbrava Sb deposit, Middle Slovakia

The occurrence of bismutite and tetradymite has been ascertained on the Dúbrava deposit in the Low Tatras, on the quartz-pyrite vein with scheelite. Bismutite is present separately in quartz or along with tetrahedrite, chalcostibite and chalcopyrite. Tetradymite forms small inclusions in bismutite. Described sulphide mineralization is younger than quartz, pyrite and scheelite, which occur more frequently on veins. Bismutite (Bi 79.7—82.2, S 17.2—18.6 wght. %) and tetradymite (Bi 59.1—61.4, Te 33.9—34.8, S 4.2—4.6 wght. %) have been identified optically, using electron microprobe analyser, X-ray apparatus and by measurements of microhardness. The occurrence of Bi-minerals is rare, but they significantly supplement the mineral assemblage of scheelite mineralization.

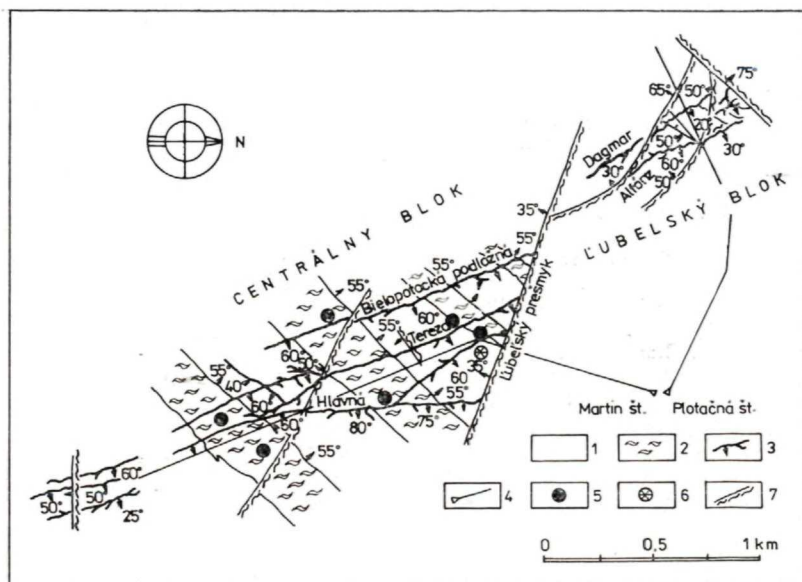
Pri štúdiu kremenno-pyritových žíl so scheelitom sme na antimonitovom ložisku Dúbrava v Nízkych Tatrách zistili výskyt bizmutínu s mikroskopickými inklúziami tetradymitu. Na prítomnosť drobných in-

klúzií bizmutínu v pyrite kremenno-scheelitovej žily v štôlni Rakytová prvý raz upozornil Čillík et al. (1979). V Západných Karpatoch je bizmutín zriedkavý, známy hlavne z kremenno-sulfidických žíl v Spiš-

sko-gemerskom rudohorí (Rudňany, Mlynky, Nandráž, Železník, Medzev, Dobšiná, Brdárka, Gelnica, Jasov, Poproč), z polymetalických žíl v Hodruši, v asociácii s U minerálmi v Hnilci, z výskytov U mineralizácie v perme pri Novoveskej Hute a z okolia Východnej a Liptovskej Tepličky. Vždy sa vyskytuje vo veľmi malých množstvách a často je nedostatočne určený. Najznámejší výskyt tetradymitu je z lokality Župkov pri Žarnovici, zriedkavejší je v hydrotermálnej mineralizácii pri Kokave nad Rimavicou. Zistil sa aj v náplavoch na Vihorlate v asociácii s Mo, Bi a Sn minerálmi (Koděra et al., 1986). Bizmutín spolu s tetradymitom a telurobizmutitom sa zistili na kremenko-scheelitových žilách v Kyslej pri Jasení (Beňka, Suchý, 1983).

Geologicko-ložisková charakteristika

Dúbravský Sb žilník je situovaný v severnej časti Ľubierskeho kryštalinika na západných svahoch doliny Križianka. V okolitých granitoidných horninách prevláda biotitický granodiorit prašivského typu (cca 70 % plochy), menej sú zastúpené granity, aplity a pegmatity. Magmatity predstavujú relikty kryštalinického plášťa a vystupujú vo forme telies s výraznou anizotropiou stavby. Látková inhomogenita horninového prostredia, ako to potvrdili rozsiahle pozorovania z celého ložiska, má spolu so štruktúrno-tektonickými procesmi významný vplyv na pozíciu, rozsah, kvalitu a charakter zrudnenia. Dominantnou štruktúrnou jednotkou dúb-ravského rudného poľa je hlavný rudný



Obr. 1. Štruktúrno-ložisková schéma ložiska Dúbrava. 1 — granitoidy, 2 — migmatity, 3 — kremenko-antimonitové žily, 4 — banské diela, 5 — výskyt scheelitovej mineralizácie, 6 — makroskopický výskyt bizmutínu, 7 — tektonické poruchy.

Fig. 1. Structural scheme of the Dúbrava deposit. 1 — granitoides, 2 — migmatites, 3 — quartz-antimonite veins, 4 — mining works, 5 — occurrences of scheelite mineralization, 6 — macroscopic occurrence of bismutite, 7 — tectonic faults.

ťah, ktorý je reprezentovaný systémom žilných štruktúr dvoch smerov: SSZ—JJV a SV—JZ. Hlavný rudný ťah je priečnym zlomom rozčlenený do dvoch blokov — centrálneho a ľubetského (obr. 1).

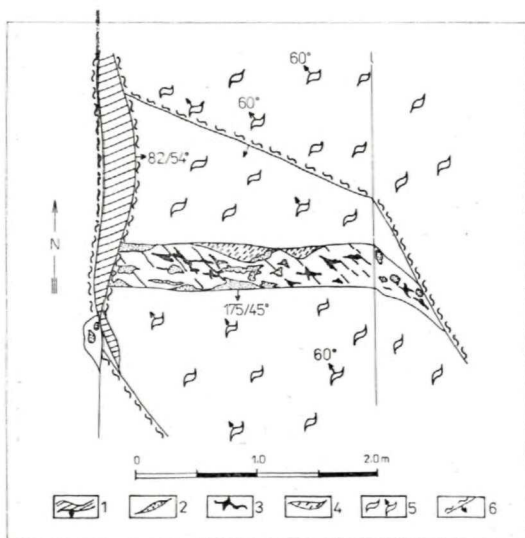
Uvedené bloky sa navzájom odlišujú nielen priestorovou pozíciou, ale hlavne vývojom mineralizácie, litológiou horninového prostredia a zastúpením minerálnych asociácií viazaných na známe rudné telesá žilného a žilnikového typu. Centrálny blok je charakterizovaný úplnou prevahou žil nad žilníkmi, výrazným zastúpením migmatitov, relatívne nižším stupňom tektonického porušenia hlavného rudného ťahu. Len v tomto bloku sa vyskytujú aj kremenno-scheelitové žily viazané výhradne na migmatity. Ľubetský blok je typický vývojom žilnikových telies zrudnenia, veľmi zriedkavým výskytom migmatitov a vysokým stupňom tektonického porušenia hlavného rudného ťahu. Nezistila sa tu prítomnosť scheelitovej mineralizácie.

Mineralogicko-paragenetická charakteristika

Mineralizácia na ložisku vznikala v dvoch samostatných mineralizačných etapách. V staršej vznikali vysokotermálne kremenno-pyritové (niekedy so scheelitom) žily, ktorých zastúpenie v ložisku je malé. V mladšej etape vznikala stredne až nízkotermálna hlavná sulfidická mineralizácia v štyroch mineralizačných periódach: pyritovej, antimonitovej, tetraedritovej a barytovej (Chovan, 1979). Staršie kremenno-pyritové žily sa vyskytujú v migmatitoch aj granitoidoch. Žily majú rovnaký generálny smer V—Z, sklon na juh, krátku smernú dĺžku a malé mocnosti (niekoľko cm, zriedkavo dm). Vytvárajú nevelké šošovkovité telesá. Ak sa žily vyskytujú v migmatitoch, často je v nich prítomný scheelit, ktorý sa vyskytuje aj vo forme impregnácií v migmatitoch.

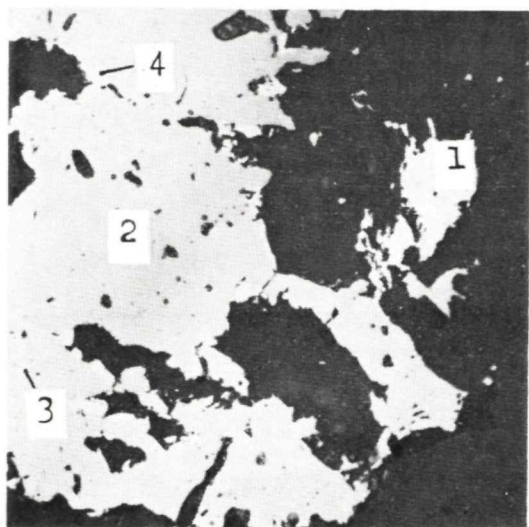
Ložiskovo-mineralogická pozícia Bi minerálov

Najhojnejší výskyt makroskopického bizmutínu s inklúziami tetradymitu sa zistil v štolni Martin v rudnom revíre Dechtárka (obr. 1) a viaže sa na 0,1—0,3 m mocnú kremenno-pyritovú žilu smeru V—Z ($175^\circ/45^\circ$) vyvinutú v migmatitoch (obr. 2). Žila je vplyvom mladšej tektoniky segmentovaná do úsekov dĺžky 0,1—2,1 m. Túto žilu presekáva mladšia kremenno-antimonitová žila Tereza, ktorá patrí medzi hlavné antimonitové žily smeru S—J ($82^\circ/54^\circ$) s priemernou mocnosťou 0,84 m. Opísaný výskyt je veľmi charakteristický a obdobné vzťahy sa zistili na viacerých miestach ložiska.



Obr. 2. Geologická dokumentácia stropu chodby HS-2/s, štôlna Martin. 1 — kremenno-antimonitová žila, 2 — zhľuky pyritu v kremennej žile, 3 — bizmutín, 4 — ílovité minerály, 5 — migmatity s vyznačenou hodnotou foliácie, 6 — dislokácie.

Fig. 2. Geological documentation of the back of HS-2/s gate, the Martin adit. 1 — quartz-antimonite vein, 2 — pyrite accumulations in quartz vein, 3 — bismutite, 4 — clay minerals, 5 — migmatites with marked value of foliation, 6 — dislocations.

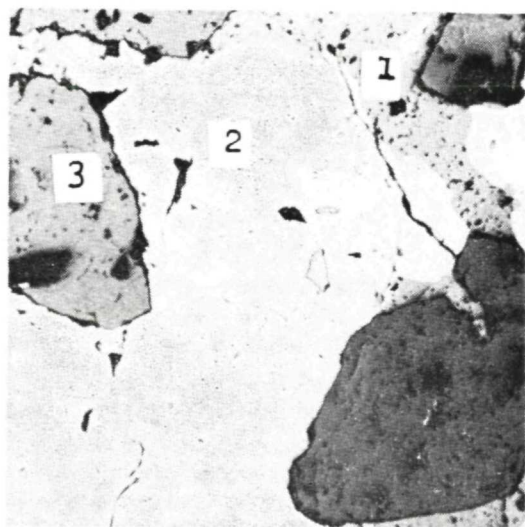


Obr. 3. Bizmutín (biely, 1) vystupuje spolu s tetraedritom (sivý, 2) s inklúziami chalkostibitu (stredne sivý, 3) a s lemmami chalkopyritu (bielosivý, 4) po okrajoch zŕn. Čierny je kremeň. Nábrus, zv. 130 $\times$.

Fig. 3. Bismutite (white, 1) occurs along with tetrahedrite (grey, 2) with inclusions of chalcocite (medium grey, 3) and with hems of chalcopyrite (white-grey, 4) along the borders of grains. Quartz is black. Polished section, magn. $\times 130$.

Hlavnou výplňou starších, kremenno-pyritových žíl je mliečnobiely kremeň, miestami sivý až priehľadný, značne rozpukaný. Zrná kremeňa majú alotriomorfné obmedzenie bez náznaku idiomorfizmu, undulózne zhášajú. Po okrajoch zŕn sa niekedy vyskytuje rekryštalizovaný kremeň. Štúdiom obsahu stopových prvkov (Chovan, 1979) sa ukázalo, že kremeň z tohto typu žíl je chudobný na prvky viazané na sulfidy, zvýšený je iba obsah bizmutu. Z ďalších nerudných minerálov je prítomný biotit, muskovit, chlority, sericitizované živce, rutil. Pyrit tvorí okolo 10 cm veľké zhluky alotriomorfných zŕn, je silne katalazovaný. Na základe štúdia typomorfných vlastností pyritu (morfológia kryštálov, obsah stopových prvkov, termoelek-

trické napätie, typ vodivosti, mikrotvrdosť) sa zistila významná odlišnosť pyritu staršej (scheelitovej) etapy mineralizácie oproti pyritu mladšej, sulfidickej etapy (Đurža, Chovan, 1981, 1983). Hematit iba ojedinele vytvára väčšie akumulácie. V žile sa zistili zriedkavé zrná scheelitu vo forme impregnácií v kmeni. Bizmutín sa vyskytuje v kmeni, alebo vniká medzi katalazované zrná pyritu, tetradymit tvorí mikroskopické inklúzie v bizmutíne. Niekedy je bizmutín prerastený tetraedritom, v ktorom sú drobné inklúzie chalkostibitu. Na okrajoch je lemovaný chalkopyritom (obr. 3). Tetraedritový agregát je v žilách najmladší, vniká medzi zrná pyritu a zatlača korodované hypidiomorfné kryštály scheelitu (obr. 4). Zlato vo forme drobných zlatiniek sa zistilo v kmeni. Schéma sukcesie minerálov na kremenno-pyritových žilách je v tab. 1.



Obr. 4. Tetraedrit (sivý, 1) vniká medzi zrná pyritu (biely, 2) a zatlača korodované hypidiomorfné kryštály scheelitu (tmavosivý, 3). Nábrus, zv. 120 $\times$.

Fig. 4. Tetrahedrite (grey, 1) penetrates into grains of pyrite (white, 2) and replaced corroded hypidiomorphic crystals of scheelite (dark grey, 3). Polished section, magn. $\times 120$.

TAB. 1
 Sukcesná schéma mineralizácie
 na kremenko-pyritových žilách
 Succession scheme of mineralization
 on quartz-pyrite veins

Kremeň			
Biotit			
Muskovit			
Chlority			
Zlato	---		
Scheelit			
Pyrit			
Pyrotin			
Ni-sulfid (?)			
Argentit (?)			
Hematit			
Fe-dolomit			
Tetraedrit			
Bizmutín			
Tetradymit			
Chalkopyrit			
Chalkostibit			

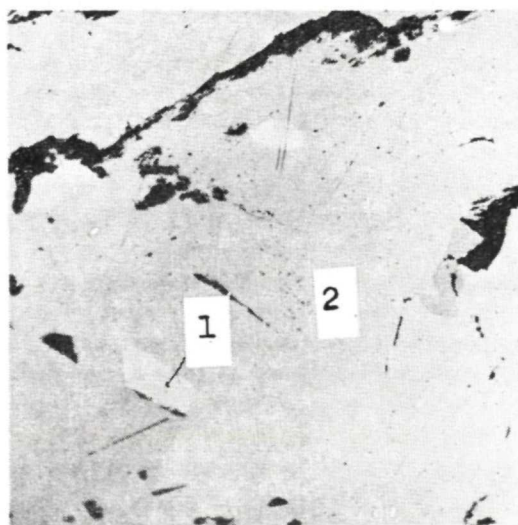


Obr. 5. Hypidiomorfne obmedzené kryštály bizmutínu v kremeni. Nábrus, zv. 20×.

Fig. 5. Hypidiomorphic crystals of bismutite in quartz. Polished section, magn. $\times 20$.

Bizmutové minerály

Bizmutín je zriedkavý, vystupuje v kremeni ako samostatný ocelovosivý minerál, kde vytvára zhluky kryštálov veľkosti do 1 cm. Niekedy ho prerastá tetraedrit. Nepravidelne obmedzené kryštalické agregáty sú tvorené alotriomorfnými, zubovite do seba vrastajúcimi jedincami, drobné ihličkovité kryštály bývajú hypidiomorfne obmedzené (obr. 5). V odrazenom svetle má bielu farbu, odraznosť ako galenit, jasný dvojodraz, výraznú anizotropiu, málo jasné farebné efekty anizotropie sivých farieb. Diagnostické leptanie so štandardnými činidlami ukázalo tieto reakcie: S HNO_3 slabo kypí, černie, ostáva drsný povrch, s HgCl_2 vzniká svetlohnedý povlak. S ostatnými činidlami bola reakcia negatívna. Diagnostika minerálu sa potvrdila kvalitatívnou aj kvantitatívnou elektrónovou mikroanalýzou (Jeol Super Probe 733, analytik Krištín) a röntgeno-



Obr. 6. Idiomorfne a hypidiomorfne zrná tetradymitu (sivobiele, 1) v bizmutíne (sivý, 2). Čierny je kremeň. Nábrus, zv. 130×.

Fig. 6. Idiomorphic and hypidiomorphic grains of tetradymite (white-grey, 1) in bismutite (grey, 2). Quartz is black. Polished section, magn. $\times 130$.

TAB. 2

Elektrónová mikroanalýza bizmutínu
Electron microanalysis of bismutite

Čís. vz.	280	255	280	255
	hm. ‰	hm. ‰	prepočet na 3 at.	
Pb	0,837	1,300	0,021	0,033
S	18,594	17,159	3,000	3,000
Cu	0,283	0,348	0,023	0,028
Sb	0,381	0,546	0,016	0,022
Bi	82,228	79,689	2,036	2,133
Te	0,013	0,037	0,001	0,005
Spolu	102,336	99,082		

Analyzoval Krištín.

TAB. 3

Rtg práškové difrakčné údaje bizmutínu
X-ray powder diffraction data of bismutite

Por. čís.	1		2	
	I	d (Å)	I	d (Å)
1.	3	5,608	20	5,654
2.	2	5,027	20	5,040
3.	3	3,968	40	3,967
4.	10	3,561	100	3,569
5.	1	3,245	16	3,253
6.	6	3,112	80	3,118
7.	4	2,803	50	2,812
8.	1	2,711	30	2,717
9.	0,5	2,630	18	2,631
10.	5	2,521	40	2,521
11.	2	2,460	10	2,456
12.	3	2,304	20	2,305
13.	1	2,253	30	2,258
14.	2	2,094	10	2,096
15.	3	1,989	18	1,990
16.	6	1,950	40	1,953
17.	1	1,883	25	1,884
18.	2	1,854	16	1,853
19.	2	1,737	35	1,738
20.	0,5	1,702	12	1,703
21.	0,5	1,681	4	1,680
22.	0,5	1,554	8	1,552
23.	2	1,480	18	1,4809

1 — údaje z ložiska Dúbrava, 2 — etalónové údaje podľa Selected powder... (1974). Analyzované na prístroji Mikrometa II (žiarenie CuK, filter Ni, 10 mA, 3 OKV) v GP Spišská Nová Ves, analytik Hricová.

TAB. 4

Elektrónová mikroanalýza tetradymitu
Electron microanalysis of tetradymite

Čís. vz.	280	255	280	255
	hm. ‰	hm. ‰	prepočet na 3 at. Te + S	
Pb	0,000	0,290	0,000	0,007
S	4,660	4,175	1,044	0,985
Cu	0,019	0,025	0,002	0,003
Sb	0,395	0,139	0,023	0,007
Bi	61,371	59,131	2,109	2,145
Te	34,765	33,932	1,956	2,016
Spolu	101,210	97,694		

Analyzoval Krištín.

metricky. Výsledky kvantitatívnej elektrónovej mikroanalýzy sú v tab. 2.

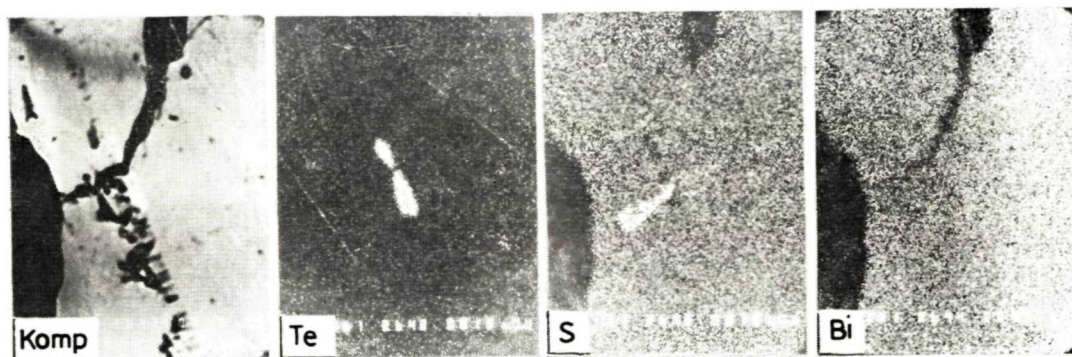
Získané údaje röntgenometrickej analýzy (tab. 3) dobre zodpovedajú etalónovému röntgenogramu bizmutínu (Selected powder..., 1974).

Identifikácia bola doplnená meraním mikrotvrdosti na prístroji Reichert MeF, kde sme získali hodnoty VHN₅₀ v rozmedzí 70,3—210 kg/mm².

Tetradymit vystupuje vo forme hypidiomorfných tabuľkovitých kryštálov veľkosti do 40 μm a vytvára inklúzie v bizmutíne (obr. 6, 7). V odrazenom svetle je biely, má vyššiu odraznosť ako bizmutín, výraznú anizotropiu, slabý dvojodraz. Identifikácia tetradymitu bola potvrdená kvantitatívnou elektrónovou mikroanalýzou, výsledky sú v tab. 4.

Záver

Bizmutín s inklúziami tetradymitu sa zistil v kremenno-pyritových žilách so scheelitom, ktoré sú lokalizované v migmatitoch. Výskyty bizmutínu a scheelitu sú známe iba v centrálnom bloku ložiska. Ostatné Bi minerály — horobetsuit, Pb-Sb-Bi sulfosoli — opísané z tohto lo-



Obr. 7. Distribúcia prvkov v bizmutíne a tetradymite zistená elektrónovou mikroanalýzou. Zv. 860 $\times$. 2641 — kompozícia, 2642 — distribúcia Te, 2643 — distribúcia S, 2644 — distribúcia Bi.

Fig. 7. Distribution of elements in bismutite and tetradymite ascertained by electron microprobe analyser. Magn. $\times 860$. 2641 — composition, 2642 — distribution of Te, 2643 — distribution of S, 2644 — distribution of Bi.

žiska vznikali v tretej — tetraedritovej perióde mineralizácie.

Bizmutín a tetradymit vytvárajú spolu s tetraedritom, chalkopyritom a chalkostibitom minerálnu paragenézu mladšiu ako kremeň, scheelit a pyrit a v kremenno-pyritových žilách sú najmladšie.

Bizmutín a tetradymit, prípadne ďalšie Bi minerály sú v kryštaliniku tatroveporika zriedkavé, ale významne dopĺňajú asociáciu minerálov scheelitovej mineralizácie. Bizmutín, tetradymit a telurobizmutit sa vyskytuje v kremenno-scheelitových žilách v Jasení-Kyslej (Ilavský et al., 1980; Beňka, Suchý, 1983), bližšie neurčené sekundárne minerály Bi (russellit?, pucherit?, russeweltit?) sa zistili v šlichoch zo scheelitovej anomálie pri Čiernom Balogu (Chovan, 1971). Mineralogicko-geochemickými vyhľadávacími prácami v tatroveporiku sa zistilo, že Bi je sprievodný prvok scheelitovej mineralizácie v sekundárnej geochemickej aureole rozptylu (Hvoždara, 1985). Opísaný výskyt v ložisku Dúbrava umožňuje lepšie pochopiť paragenetický význam minerálov bizmutu aj na niektorých iných výskytoch v Západných Karpatoch.

Literatúra

- Beňka, J., Suchý, Š. 1983: Mineralogická charakteristika volfrámového zrudnenia v Kyslej pri Jasení. In: *Scheelitovo-zlatonosné zrudnenie v N. Tatrách*. Bratislava, GÚDŠ, 71—85.
- Čillík, I., Hvoždara, P., Michálek, J. 1979: Scheelit v antimonitovom ložisku Dúbrava v Nízkych Tatrách. *Miner. slov.*, 11, 311—326.
- Đurža, O., Chovan, M. 1981: Termoelektrické napätie pyritu z ložiska Dúbrava. *Miner. slov.*, 13, 185—190.
- Đurža, O., Chovan, M. 1983: Fyzikálne a chemické vlastnosti pyritu z Sb ložiska Dúbrava. *Geol. Průzk.*, 4, 105—107.
- Hvoždara, P. 1985: Výsledky šlichevej prospekcie vo veporidnom kryštaliniku. In: *Akcesorické minerály*. Bratislava, GÚDŠ, 125—131.
- Chovan, M. 1971: Ťažké minerály z oblasti masivu Hrončok (veporidy). *Geol. Práce, Spr.*, 56, 143—161.
- Chovan, M. 1979: Mineralógia antimonitového ložiska Dúbrava. [Kand. dizertačná práca.] Manuscript — Geofond Bratislava, 156 s.
- Ilavský, J. et al. 1980: Ložiská scheelit-zlatonosnej formácie pri Jasení (Nízke Tatry). In: *Hornická Příbram ve věde a techn., sek. geol.*, 165—177.
- Koděra, M. et al. 1986: Topografická mineralógia Slovenska, I. Bratislava, Veda, 577 s.
- Selected powder diffraction data for minerals, 1974: Data book. Philadelphia, 833 s.

Bismutite and tetradymite on the Dúbrava Sb deposit, Middle Slovakia

The Dúbrava antimonite deposit is situated in the northern part of the Ďumbier crystalline complex in the Low Tatras Mts. Variscan granitoides with interbeds of migmatites, which represent relicts of crystalline complex, are surrounding rocks. The main lode is represented by a system of vein structures with the N—S general strike. The deposit is divided by the transverse fault into two blocks — central block and the Lubeľská block respectively (Fig. 1).

The mineralization originated during two stages. During the first, older stage, quartz-pyrite veins were formed. Scheelite and new ascertained bismutite and tetradymite are present on these veins, if they occur in migmatites. Sulphide mineralization, originated during the second stage in four periods: pyrite, antimonite, tetrahedrite and baryte period respectively.

The most abundant occurrence of macroscopic visible bismutite is bound on quartz-pyrite vein of the E—W strike, which is cut by younger quartz-antimonite vein of the N—S strike (Fig. 2). Bismutite forms crystalline aggregates of 1 cm size in quartz or penetrates between kataclased grains of pyrite. Sometimes bismutite intergrowth with tetrahedrite, in which small inclusions of chalcocite occur. Bismutite is skirted by chalcopyrite (Fig. 3). Tetradymite forms inclusions in bismutite. These inclusions reach 4 μ m size (Fig. 6, 7). The succession on quartz-pyrite veins is the following: quartz, biotite, musco-

vite, chlorites, sericitized feldspars, scheelite, pyrite, pyrrhotite, Ni-sulphide (?), chalcopyrite I, argentite, haematite — tetrahedrite, bismutite, tetradymite, chalcopyrite II, chalcocite. The position of gold in this succession is not known. Bismutite has been identified optically in reflected light, by electron microprobe analyser (Tab. 2), by X-ray apparatus (Tab. 3), the values of microhardness are between 70,3—210,0 kg/mm². Tetradymite has been identified optically in reflected light and by electron microprobe analyser (Tab. 4).

The occurrences of bismutite and tetradymite on quartz-pyrite veins with scheelite are known only from the central block of the deposit. Other Bi-minerals — horobetsuite, Bi-jamesonite — kobellite are more abundant and they originated during younger stage in the tetrahedrite mineralization period. Bismutite and tetradymite, or other Bi-minerals, are rare in the crystalline complex of Tatrovporicum of the West Carpathians, but they supplement significantly the mineral assemblage of scheelite mineralization. Bismutite, tetradymite and tellurobismutite occur on quartz-scheelite veins in the Kyslá-Jasenie area (Ilavský et al., 1980; Beňka and Suchý, 1983), secondary Bi-minerals have been ascertained in heavy-mineral concentrates from scheelite anomaly near Čierny Balog (Chovan, 1971), Bi is a concurrent element of the scheelite mineralization in secondary geochemical halo (Hvoždara, 1985).