

Termoelektrické napätie a mikrotvrdosť pyritu a markazitu z ložiska Kremnica—Šturec

ONDREJ ĎURŽA¹, LUBOSLAV MAŤO²

¹ Katedra geochémie PF UK Bratislava, Mlynská dolina, pavilón G, 842 15 Bratislava

² Geologický ústav CGV SAV, oddelenie nerastných surovín, Horná 15, 974 01 Banská Bystrica

(Doručené 6. 4. 1988, revidovaná verzia doručená 6. 7. 1988)

Thermoelectric power and microhardness of pyrite and marcasite from the Kremnica—Šturec deposit

Results of thermoelectric power measurements and data on microhardness of pyrite and marcasite from the Kremnica—Šturec deposit proved the possibility to use them as indicators for the determination of zones with probably higher gold content of pyrite. These data may accelerate and effectivize the exploration of gold-bearing pyrite zones.

Úvod

V poslednom čase sa zvýšil záujem vedcov o štúdium elektrofyzikálnych vlastností sulfidických minerálov drahokovových a polymetalických ložísk. Tieto vlastnosti poskytujú informácie o fyzikálno-chemických podmienkach vzniku minerálov týchto ložísk a neraz umožňujú určiť mineralogicko-fyzikálne vyhľadávacie kritériá. Údaje o termoelektrickom napätí sulfidov, charakter zmeny termoelektrických vlastností na hraniciach ložiskovej oblasti alebo jednotlivých rudných telies sa využívajú na vydelenie generácií minerálov, objasnenie vertikálnej a horizontálnej zonálnosti, vydelenie bohatých zón zrudnenia.

Geologické pomery a priestorové vymedzenie študovanej oblasti

Ložisko Kremnica—Šturec s drahokovovou mineralizáciou sa nachádza v severozápadnej časti kremnického rudného poľa. Ide o východy kremenných zlatonosných žíl Schrämen a Hlavná na východnom svahu hrebeňa Schullersberg. Oblasť Šturca tvorí zlatostudniarska vulkanická formácia propylitizovaných pyroxenických andezitov. Geochemicko-petrografický výskum tejto oblasti vykonal Maťo a Štubňa (1986).

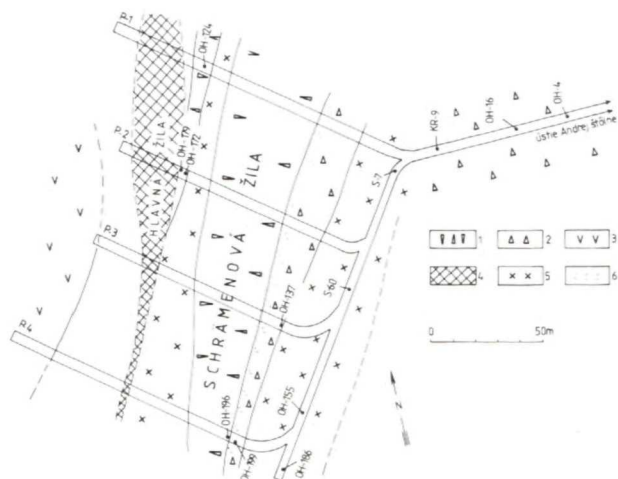
Študovaná oblasť (obr. 1) v úrovni štôlnie Andrej (654 m n. m.) predstavuje vrchnú časť vo vertikálnom priereze ložiska. Úvodná časť banského diela (štôlnie Andrej), ktorá je situovaná v podpovrchovej úrovni

horského masívu (asi 40 m), predstavuje nadložie žilného systému. Štôlnia Andrej je razená západným smerom, skoro kolmo na žilné štruktúry, a jej stočením na juh sa vytvorili podmienky na razenie prekopov na mocnosť žíl.

V intervale od 40 m po 267 m od ústia prechádza štôlnia Andrej cez intenzívne alterované andezitové brekcie. Tento rozsiahly úsek explozívnych vulkanických brekcií tvorí monomiktný materiál (hyperstenický andezit). Silne pórovité fragmenty (veľkosť od 1 cm do 1 m) takmer úplne vybieleného andezitu tmelí tmavosivý, zvyčajne intenzívne pyritizovaný materiál, ktorý má v podstate rovnaké zloženie ako materiál fragmentov.

Okoložilné časti v nadloží Schrämenovej žily od 267 m tvorí kompaktný svetlosivý pyroxenický andezit, ktorý je zvyčajne postihnutý intenzívnou draselnou metasomatózou. Tento asi 20 m mocný úsek intenzívne alterovaného andezitu prestupuje množstvo rôznych mocných mineralizovaných žíl, puklín a trhlín s kremeňom, karbonátmi a pyritom. Tieto štruktúry, v ktorých sa koncentruje tiež limonit a markazit, sú zvyčajne dobre priepustné a v ich okolí sa uplatňuje intenzívna hypergénna alterácia (obr. 1).

Bezprostredne v nadloží Schrämenovej žily sú prítomné asi 10 m mocné polohy hydrotermálnych brekcií, ktoré sú intenzívne premenené (prekremenené a argilitizované) a bohatšie zrudnené. Medzižilné zóny Schrämenovej a Hlavnej žily sú z intenzívne alterovaného pyroxenického andezitu. Podložie žilného systému tvorí asi 5 m mocná mylonitová zóna, za



Obr. 1. Lokalizácia vzoriek v okolí žily Schrämen a Hlavnej žily v úrovni štôlne Andrej. 1 — kremenná žilovina, 2 — andezitové brekcie, 3 — mylonitová zóna, 4 — vyčistená kremenná žilovina, 5 — pyroxenický andezit, 6 — intenzívna silifikácia.

Fig. 1. Sample localization along the Schrämen and Main veins on the level of Andrej adit, Kremnica — Šturec deposit. 1 — quartz gangue, 2 — andesite breccia, 3 — mylonite zone, 4 — exhausted quartz gangue, 5 — pyroxene andesite, 6 — silicified belt.

ktorou nasleduje intenzívne argilitizovaný pyroxenický andezit.

Monotónnu žilnú výplň tvorí kremeň, adulár a zhluky sulfidov 2. prínosovej periódy s menším podielom karbonátov. V nej je rozptýlené Au, sulfidy a sulfosoli Ag, sulfidy Cu, Pb, Zn s pyritom a iné minerály submikroskopickej a mikroskopickej veľkosti.

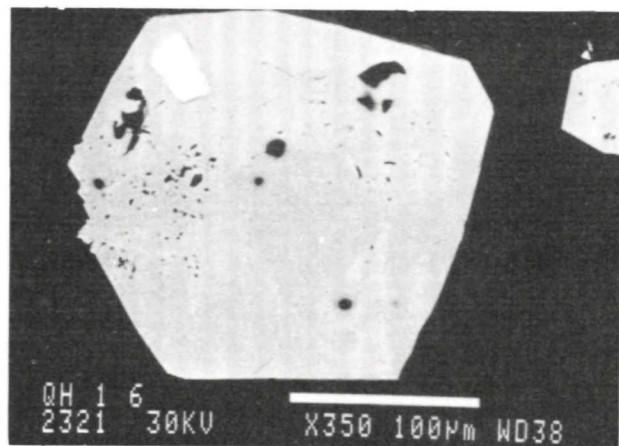
Študovali sme aj vzorky z blízkosti vrtov KVŠ-1, KVŠ-3, resp. KVŠ-11. Sú lokalizované 350 m na JZ, 400 m na V, resp. 350 m na Z od Kremnických Baní (štôlne Ľudovik). Vzorky sa odobrali z kremeňovo-karbonátových žíl (priemerná mocnosť 50 cm) z premeneného pyroxenického andezitu z hĺbkových úrovní 400—900 m.

Charakteristika rudných minerálov

Pyrit je z hľadiska kvantitatívneho zastúpenia hlavným rudným minerálom v skúmanej oblasti. Zvýšený podiel pyritu (vo forme impregnácií a žíl) sa vyskytuje najmä v úvodných úsekoch štôlne Andrej, ale aj v blízkosti žily Schrämen. Často sa vyskytuje v idiomorfných, resp. hypidiomorfných obmedzených zrnách, ale pozorovali sa aj kolomorfné formy. Idiomorfné zrná tvoria najčastejšie hexaédre, menej pentagonálne dodekaédre. Pyrit je rozptýlený v okolitej hornine, alebo sa vyskytuje v kremennej žilnej výplni, prípadne je prítomný v tenkých žilkách, ktoré vyplňajú dislokácie. Okrajové časti pyritu sú často korodované a vyplňa ich kremeň. Niektoré zrná pyritu sú zonálne a obsahujú zlatinky.

Dost' rozšíreným minerálom je aj markazit. Tvorí nepravidelné radiálne lúčovité útvary, ktoré sa sústreďujú vo forme žíl v kmeni. Vyskytuje sa najmä v asociácii s pyritom, na okraji ktorého vytvára lúčovité lemy. Uprostred markazitu sme často pozorovali bližšie neurčený minerál železa, ktorý tvorí drobné útvary sivej farby so slabou anizotropiou. Väčší výskyt markazitu, najmä v južnejšej časti žilného systému, pravdepodobne poukazuje na uplatnenie sa markazitovej prínosovej periódy.

V študovanej oblasti sa spolu s pyritom a markazitom zistilo aj menšie zastúpenie arzenopyritu. S pyritom sa zvyčajne vyskytuje aj tetraedrit a zdá sa, že zatláča pyrit. Tetraedrit sa zriedkavejšie vyskytuje aj s markazitom. Okrem uvedených minerálov sa pozoroval aj chalkopyrit, hematit, magnetit a limonit. Výskyt zlatínok je pomerne zriedkavý. Samostatné zlatinky sa identifikovali v kmeni (elektrum) a v pyrite (tiež elektrum). V porovnaní s uvedenými minerálmi majú zlatinky veľmi vysokú odrazivosť, ich tvar je nepravidelný a povrch ryhovaný (obr. 2).



Obr. 2. Zlatinky nepravidelných tvarov v zrnách pyritu (svetlejšie zóny v pyrite obsahujú zvýšené koncentrácie As).

Fig. 2. Native gold in particles of irregular shape in pyrite (bright zones in pyrite contain higher amounts of arsenic).

Termoelektrické napätie

Prístroj na meranie koeficienta termoelektrického napätia (α) a metodiku merania opisuje Ďurža (1981) a Gajdoš a Ďurža (1981). Problematikou merania koeficienta termoelektrického napätia pyritu sa zaoberá práca Ďurža a Chovan (1981).

Hodnoty koeficienta termoelektrického napätia pyritu a markazitu z Kremnice sa menia v širokom intervale hodnôt (−300 až +500 $\mu\text{V}/\text{deg}$). Z tab. 1 vidíme, že skúmané pyrity majú tri typy vodivosti: typ n , typ $p-n$ a typ p .

Podľa výsledkov práce Žerebcova a kol. (1978)

zlatonosný môže byť pyrit s typom vodivosti p . Autori stanovili empirickú závislosť na vypočítanie koeficientu produktivity (K_p) pre zlatosulfidické zóny

$$K_p = \frac{n}{N} 100 \%,$$

kde K_p = koeficient produktivity, ktorý určuje percento meraní termoelektrického napätia, charakterizujúce pyrit zlatoproduktívnej asociácie, n = počet meraní termoelektrického napätia s hodnotou $\alpha \geq 220 \mu\text{V/deg}$, N = počet meraní termoelektrického napätia na vzorke. Podľa ich poznatkov anomálne zmeny elektrofyzikálnych vlastností pyritov s $K_p \geq 60 \%$ zodpovedajú zlatosulfidickým zónam.

Zreteľné zvýšenie koncentrácie Au v pyritoch typu vodivosti p má nepriamy charakter a je spôsobené väzbou Au a As v pyrite. Popova (1978) to vysvetľuje tým, že arzén je prítomný vo forme As^{3-} , ktorý zamieňa S^{2-} , a je akceptórnou prímiesou, t. j. určuje dierový typ vodivosti pyritu.

Nepodarilo sa nám získať analýzy všetkých meraných vzoriek, k dispozícii sme mali len tie, ktoré uvádza tab. 2, preto nemôžeme výsledky merania mikrotvrdosti a termoelektrického napätia korelovať s ich chemickým zložením. Napriek tomu analýzy naznačujú trend, ktorý súhlasí s vyššie uvedeným poznatkom, t. j. že s rastom koncentrácie arzenu v pyritoch sa zvyšuje hodnota K_p a tiež kladné

hodnoty termoelektrického napätia. Tieto zistenia súhlasia aj s poznatkami Žerebcova a kol. (1978) uvedenými vyššie (tab. 2).

Böhmer (1966) konštatuje, že pyrit je najrozšírenejším minerálom v kremnickom ložisku, ale je jemnozrnný. Tento poznatok sa potvrdil aj v študovanej oblasti. Preto sa nám podarilo vybrať len niekoľko vzoriek pyritu so zrnami dostatočne veľkými na meranie termoelektrického napätia. Z takéhoto množstva vzoriek (17) nemožno robiť ďalekosiahle závery, ale na základe výsledkov z literatúry (Popova, 1974, 1978; Samarcov, Ovsjanikov, 1978; Korobejnikov, Pšeničkin, 1985 atď.), ako aj našich predchádzajúcich výsledkov (Ďurža, Ďuďa, 1981; Ďurža, 1984; Jarkovský a kol., 1984) možno meraný súbor podľa hodnôt mikrotvrdosti, koeficienta produktivity a koeficienta termoelektrického napätia rozdeliť na tri podsúbory (obr. 3).

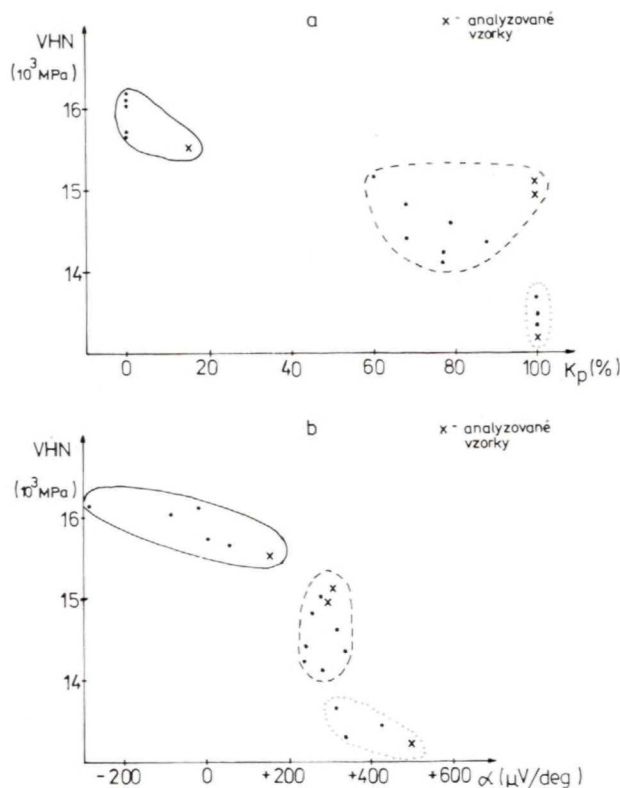
Prvý podsúbor tvoria pyrity s vodivosťou typu n , p - n a p s nízkymi hodnotami koeficienta termoelektrického napätia (-295 až $+158 \mu\text{V/deg}$) s vysokou mikrotvrdosťou (15 536 až 16 133 MPa) a s nízkym koeficientom produktivity (0 až 15 %). Tento pyrit by nemal obsahovať zlato. Analyzovaná vzorka obsahuje len 0,13 ppm zlata.

Druhý podsúbor tvorí pyrit s vodivosťou typu p a koeficientom produktivity nad 60 %, čo by podľa vyššie uvedených poznatkov Žerebcova a kol. (1978)

TAB. 1
Elektrické charakteristiky a mikrotvrdosť pyritov a markazitov
Electric parameters and microhardness of pyrite and marcasite

Minerál	Č. vz.	α $\mu\text{V/deg}$	Vodivosť typu n (%)	K_p (%)	VHN MPa	Poznámka
Pyrit	KVŠ-1	+ 253,5	0	68	14 835	KKŽ
		— 85,8	51	0	16 044	KKŽ
	KVŠ-3/11	+ 52,8	30	0	15 655	KKŽ
		— 295,5	100	0	16 118	KKŽ
	KVŠ-3/A	+ 337,1	0	88	14 357	KKŽ
	KVŠ-11/A	+ 237,0	0	77	14 229	KKŽ
		— 20,1	53	0	16 133	KKŽ
	S-7	+ 240,0	0	68	14 410	KŽ
		+ 1,6	33	0	15 706	KŽ
	S-60	+ 284,1	0	77	14 134	KŽ
Markazit	OH-4	+ 158,4	0	15	15 536	KŽA
		+ 314,8	0	100	13 679	KŽA
	OH-16	+ 503,6	0	100	13 203	KŽA
Pyrit	OH-124	+ 315,1	0	79	14 616	KŽ
Markazit	OH-137	+ 424,9	0	100	13 463	KŽ
Pyrit	OH-155	+ 250,2	0	60	15 187	KŽ
	OH-172	+ 301,0 ?	0	100		KŽ
	OH-179	+ 203,7 ?	0	0		KŽ
	OH-186	+ 278,6 ?	0	100		KŽ
	OH-196	+ 296,5	0	100	14 958	KŽ
	OH-199/1	+ 308,4	0	100	15 119	KŽ
	OH-199/1	+ 308,4	0	100	15 119	KŽ
Markazit	KR-9	+ 339,8	0	100	13 333	KŽA

KKŽ — kremeňovo-karbonatické žilky v premennom pyroxenickom andezite, KŽA — kremenné žilky v premennom andezite, KŽ — kremenná žila.



Obr. 3. Rozdelenie meraného súboru na podsúbory. a — na základe vzájomného vzťahu mikrotvrdosť — koeficient produktivity, b — na základe vzájomného vzťahu mikrotvrdosť — koeficient termoelektrického napätia.

Fig. 3. Distribution of the measured sample population into partial groups. a — according to the ratio of microhardness and productivity coefficient, b — according to the ratio of microhardness and thermoelectric power.

mal byť pyrit so zvýšeným obsahom zlata. Tento predpoklad potvrdzujú hodnoty obsahu Au v dosiaľ analyzovaných vzorkách. Najvyššie hodnoty obsahu zlata (9,4 až 1030 ppm) sú vo vzorkách z tohto podsúboru. Aj nižšie hodnoty mikrotvrdosť potvrdzujú tento predpoklad (14 134—15 185 MPa). Hodnoty koeficienta termoelektrického napätia sa menia v pomerne malom intervale (+237 až +337 $\mu\text{V/deg}$).

Tretí podsúbor tvoria vzorky markazitu typu *p* s koeficientom termoelektrického napätia od +314 do +503 $\mu\text{V/deg}$ a s mikrotvrdosťou od 13 202 do 13 679 MPa. Analyzovaná vzorka obsahuje 3,5 ppm zlata. Vychádzajúc z podobnosti kryštálovej štruktúry markazitu a pyritu, možno očakávať, že aj ich elektrická štruktúra bude podobná (Shuey, 1979; obr. 3).

Niektoré vzorky nie sú uvedené na obrázku, pretože nebolo možné zmerať ich mikrotvrdosť. Ako ukázalo mikroskopické štúdium, v týchto vzorkách pyritu (v tab. I označené otáznikom) sa vyskytujú drobné uzavreniny iných minerálnych fáz (kremeň, markazit, hematit, karbonáty). Z toho vyplýva, že aj

TAB. 2

Chemické analýzy (AAS) pyritov a markazitov (v ppm)
Chemical composition (AAS) of pyrite and marcasite (in ppm)

Minerál	Č. vz.	Au	Ag	Sb	As	Nerozp. zvyšok %
Pyrit	OH-4	0,13	10	17	367	21,84
Markazit	OH-16	3,5	34	57	1 027	4,19
Pyrit	OH-186	1 030	2 418	496	644	18,12
Pyrit	OH-196	110	407	36	708	6,69
Pyrit	OH-199/1	9,4	233	333	2 476	7,29

namerané hodnoty termoelektrického napätia na týchto vzorkách nezodpovedajú hodnotám elektrických charakteristík skúmaného pyritu, ale pyritu znečisteného vyššie uvedenými minerálmi.

Záver

1. Študovaný súbor tvorili dva minerály — pyrit a markazit, ktoré sa navzájom líšili v skúmaných fyzikálnych vlastnostiach.

2. Pyrity môžeme rozdeliť podľa hodnôt mikrotvrdosť, koeficienta produktivity a koeficienta termoelektrického napätia na dve skupiny: a) pyrity s nízkym obsahom zlata, b) pyrity so zvýšeným obsahom zlata.

Takéto delenie potvrdili aj chemické analýzy.

Literatúra

- Böhmer, M. 1966: Ložiskové a paragenetické pomery zlatonosných žíl centrálnej časti kremnického rudného poľa. *Acta Geol. Geogr.*, 11, 7—123.
- Đurža, O. 1981: Elektrické vlastnosti sulfidických minerálov v závislosti na ich chemizme. *Manuskript — Geofond Bratislava*, 111 s.
- Đurža, O. 1984: Termoelektrické napätie pyritov zo zlatosulfidických zón. In: *Zborník referátov z konferencie „Komplexní výzkum a využití Ag-Au surovin“*. Ústí nad Labem. Dům techniky ČSVTS, 12—13.
- Đurža, O., Ďuďa, R. 1981: Termoelektrické napätie pyritu z ložiska Zlatá Baňa. *Miner. slov.*, 13, 443—449.
- Đurža, O., Chovan, M. 1981: Termoelektrické napätie pyritu z ložiska Dúbrava. *Miner. slov.*, 13, 185—190.
- Gajdoš, V., Đurža, O. 1981: Merný elektrický odpor, koeficient usmernenia a diferenciálne termoelektrické napätie niektorých rudných minerálov. *Miner. slov.*, 13, 263—268.
- Jarkovský, J., Kněsl, J., Ďuďa, R., Đurža, O., Forgáč, J. 1984: Geochemische und elektrophysikalische Charakteristik von Pyrit aus Neovulkaniten von Kremnické Bane und Zlatá Baňa mit Hinsicht auf den Goldgehalt. *Geol. Zbor. Geol. carpath.*, 35, 6, 741—761.
- Korobejnikov, A. F., Pšeničkin, A. Ja. 1985: Geochemické jevy osobnosti pirita zolotorudných mestoroždenij. *Geochimija*, 1, 93—104.
- Maťo, E., Štubňa, S. 1986: Alterácia hornín v okolí žily Schrämen a Hlavnej žily v ložisku Kremnica—Šturec. *Miner. slov.*, 18, 435—450.

- Popova, E. V. 1974: O termoelektričeskich svojstvach rudnykh mineralov. *Vest. Leningr. Univ., Ser. Geol. Geogr.*, 6, 60—68.
- Popova, E. V. 1978: Opyt izučeniya termoelektričeskich svojstv pirita na zoloto-serebrjanom mestoroždeniji Severo-Vostoka SSSR. *Vest. Leningr. Univ.*, 6, 84—88.
- Samarcev, I. T., Ovsjanikov, I. I. 1978: O vertikalnoj zonalnosti

- zolorudnykh mestoroždenij Srednogo Urala. *Zap. Vses. mineral. Obšč.*, 107, 5, 610—615.
- Shuey, R. T. 1979: Poluprovodnikovye rudnyje mineraly. *Leninograd, Nedra*, 287 s.
- Žerebcov, Ju. D. a kol. 1978: O vozmožnosti ocenki zon sulfidnoj mineralizacii na zoloto po elektrofizičeskim svojstvam piritov. *Izv. Akad. Nauk. Kaz. SSR, Ser. Geol.*, 3, 44—50.

Thermoelectric power and microhardness of pyrite and marcasite from the Kremnica—Šturec deposit, Middle Slovakia

Higher contents of gold have been detected in pyrite displaying p-type of conductivity where the productivity coefficient of gold is higher than 60 %. This is caused by the gold and arsenic content bound in pyrite grains.

According to the values of thermoelectric power measured on pyrite and marcasite, type of electric conductivity and data on microhardness, the investigated samples from the Kremnica—Šturec deposit may be subdivided into

three groups: 1. pyrite with low gold content, 2. pyrite with higher gold content, 3. marcasite.

Results of thermoelectric power measurements together with data on the microhardness allow to assume these data as indicative for the determination of zones with higher contents of gold in pyrite. This might contribute to the knowledge of gold-bearing sulphidic ores in the Kremnica—Šturec deposit.

ZO ŽIVOTA SGS

M. Mišík: **Pročské zlepenice a ich zdrojová oblasť — neopieninská kordiléra** (Bratislava 24. 11. 1988)

Pročské zlepenice východného sektoru bradlového pásma patria ilerdu, miestami až spodnému eocénu. Dominujú v nich karbonatické obliaky, prítomné sú aj kyslé a bázické efuzíva a granity kriedového veku. Z triasu dominujú plytkovodné vápence (wettersteinské typy však chýbajú); zriedkavé sú pelagické fácie s konodontmi (schreyeralmský vápenec ilýru, karn, norik), konodonty sa vyznačujú pre Karpaty neobvykle nízkym stupňom tepelného postihnutia (Mock). Juru zastupujú obvyklé fácie krinoidových vápencov, flekenmergel, červené vápence dogeru pripomínajú czorsztyńskú jednotku. Bloky mikroonkolitových vápencov s *Globochaete* a *Saccocoma* sú spoločné s vysokotatranskou jednotkou a s exotikami západnej časti bradlového pásma. Vrchný titón je v plytkovodnej fáci (Crassicolaria + Tubiphytes), známej iba z exotík Vonkajších Karpát. Oproti západnému sektoru bradlového pásma tu v exotických obliakoch chýba plytkovodný malm s *Conicospirillina*

a *Clypeina jurassica*. Špecialitou je plytkovodný berias s *Protopenneroplis trochangelata*. Len časť obliakov urgónskych vápencov obsahuje hojné spinely. Prekvapuje prítomnosť obliakov s pyroklastickou prímесou, a to v strednom liase so *Spiriferina cf. obtusa*, v oxforde, spodnom beriasie a najmä vo vrchnom beriasie s *Calpionellopsis simplex*, ako aj v baréme — apte. Alb je pelagický, cenoman plytkovodný s *Orbitolina concava*. Vrchný kampán — mástricht sú v plytkovodnom vývoji s *Pseudosiderolites* vidali, ojedinele aj v červených slieňoch s globotrunkánami. Vynorenie na rozhraní krieda — paleogén dokumentujú obliaky kalkrusty s *Microcodium* (pedogenetický produkt) so sutinovými úlomkami vrchnotitónskych a triasových vápencov. Obliaky paleocénnych bioheriem sú takmer na všetkých lokalitách. Najmladšie horniny predstavujú bloky spodnoeocénnych vápencov s *Nummulites aquitanicus* (Köhler). Uvedená asociácia hornín odzrkadľuje zloženie neopieninskej kordiléry (zošupinovatenej vynorenej zóny), ktorá sa nachádzala pravdepodobne pri vnútornom okraji bradlového pásma.