

Skorodit z Sb ložiska Pezinok

PAVEL UHER

Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 814 73 Bratislava

(Doručené 6. 11. 1989, revidovaná verzia doručená 22. 2. 1990)

Scorodite from the Pezinok antimony ore deposit, Western Slovakia

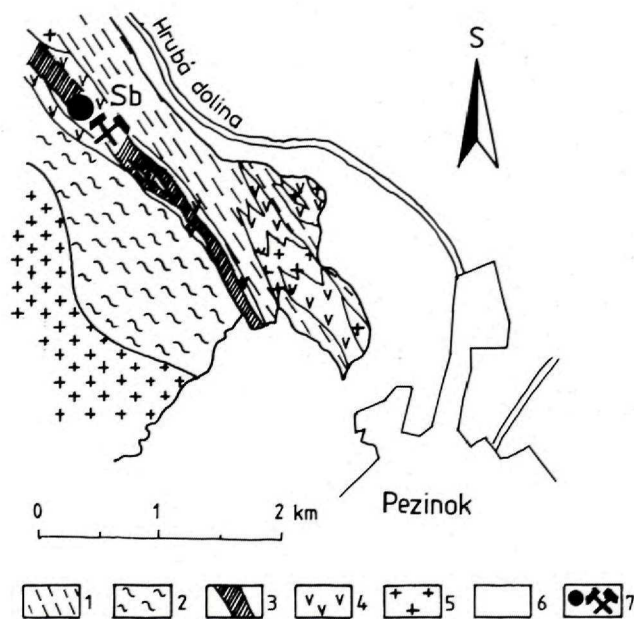
Scorodite, $\text{Fe}^{3+}(\text{AsO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, has been identified in sample from the Pezinok antimony ore deposit. The mineral is identified in X-ray diffraction record, by electron microprobe analysis, using SEM micrographs, DTA, TGA as well as DTG records. Scorodite occurs as pale green fine coating on arsenopyrite or as thin veinlets and compact masses in quartz gangue. The mineral originated as secondary oxidation product of arsenopyrite.

Úvod

Pri prehliadke opustenej povrchovej dobývky na Sb ložisku Pezinok pod Kolárskym vrchom (obr. 1) sa v sutine sz. časti jamy a na svahu nad severným okrajom dobývky našiel neznámy svetlozelený sekundárny minerál, identifikovaný ako skorodit $\text{Fe}^{3+}(\text{AsO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Na Slovensku sa skorodit uvádza z viacerých lokalít: z Lubietovej a Dobšinej (Tóth, 1882), Rožňavy (Zimányi, 1905), Nižnej Slanej (Abonyi et al., 1963), Štôsu (Varček, 1973), Dúbravy (Chovan, 1979) a Zlatej Bane (Đuđa a Kaličiak, 1979). Za jednoznačne mineralogicky potvrdené skorodity však možno považovať len nálezy Zimányiho (1905) a Đuđu a Kaličiaka (1979), skúmané kryštalograficky, resp. pomocou rtg difrakcie a spektrálnej analýzy. V ostatných prípadoch ide len o zmienky o výskyte skoroditu, mineralogicky presne neurčené. V tejto súvislosti nie je bez zaujímavosti, že dokonca na samotnej lokalite Pezinok-Kolársky vrch sa v štôlni Budúcnosť zistili sekundárne olivovo-zelené povlaky v puklinách čiernych bridlíc i granitoidných hornín, predbežne pokladané za zmes ílových minerálov so skoroditom, po ich mineralogickom určení (rtg difrakcia, spektrálna analýza) sa však ukázalo, že je to arzénonosný chapmanit $\text{SbFe}_2[\text{OH}/(\text{SiO}_4)_2]$ (Polák, 1983). Z toho dôvodu možno skorodit opisovaný v tomto článku pokladať za novozistený minerál pre túto lokalitu.

Antimónové ložisko Pezinok-Kolársky vrch je situované v prvej produktívnej zóne pezinoko-perneckého kryštálinika (Cambel, 1959). Produktívnu zónu tvorí pestrý komplex hercýnsky metamorfovaných staropaleozoických hornín (metabázika a ich pyroklastiká, čierne bridlice so zvýšeným obsahom pyritu), ktoré sú najmä na SZ od ložiska prerázané granitoidnými horninami. Po oboch stranách produktívnej zóny vystupujú metapelity – metapsamity (biotitické fylity, svorové ruly až pararuly). Na ložisku sa okrem exploatovaného epigenetického Sb zrudnenia vyskytuje metamorfované pyritovo-pyroti-



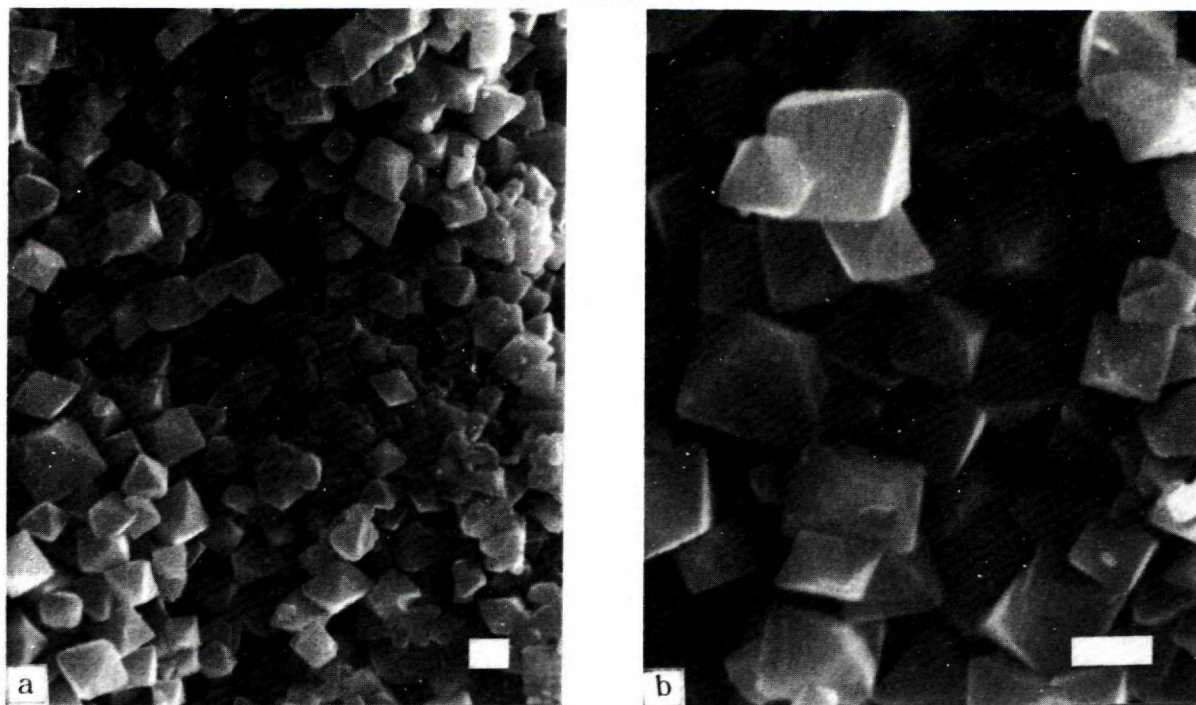
Obr. 1. Lokalizácia náleziska skoroditu na Sb ložisku Pezinok. 1 – biotitické fylity, 2 – svorové ruly a pararuly, 3 – aktinolitické a čierne bridlice produktívnej zóny, 4 – amfibolity, pyroklastické amfibolity, 5 – granitoidné horniny, 6 – terciér, kvartér vcelku, 7 – lokalita skoroditu (upravené podľa mapy Mahefa a Cambela, 1972).

Fig. 1. Localization of scorodite occurrence in the Pezinok antimony ore deposit. 1 – biotite phyllite, 2 – mica-schist and paragneiss, 3 – actinolite and black shale of the ore-bearing zone, 4 – amphibolite and amphibole metapyroclastics, 5 – granitoids, 6 – Cenozoic to Quaternary cover, undivided, 7 – scorodite occurrence (geological background from Mahel and Cambel's maps, 1972).

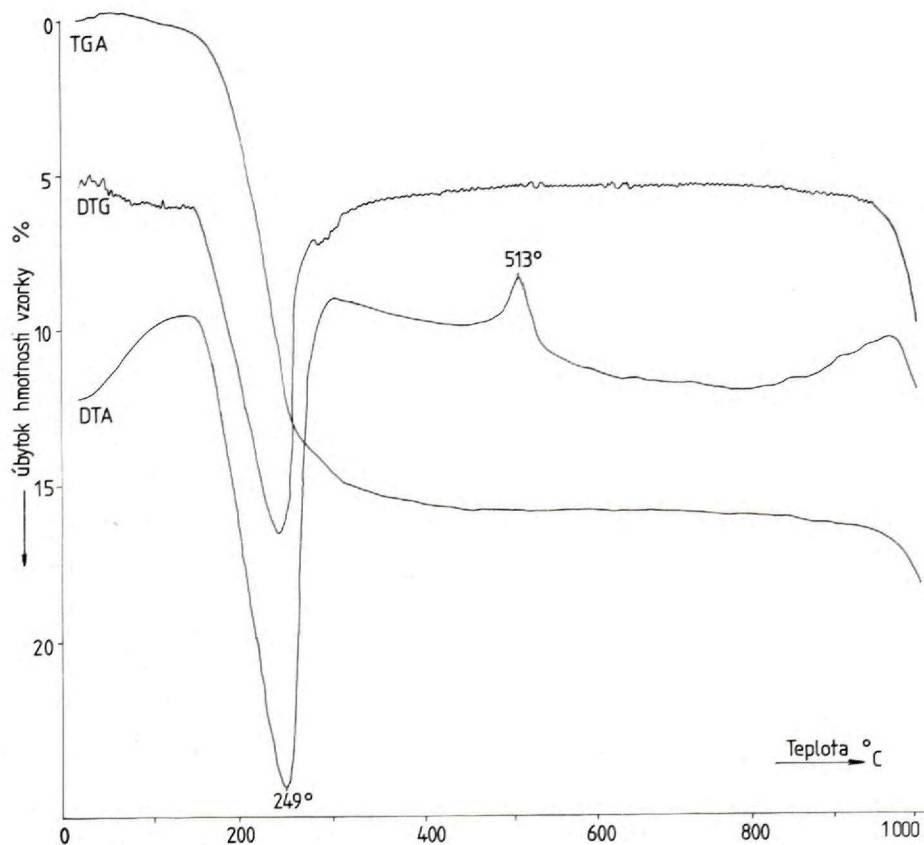
nové zrudnenie exhalčno-sedimentárneho charakteru, viazané predovšetkým na horniny so zvýšeným obsahom organického uhlíka (Cambel, 1.c.).

Metódy štúdia

Na identifikáciu skoroditu sa použili tieto metódy:



Obr. 2. Morfológia krystalických povlakov skoroditu na arsenopyrite z Pezinka. Dĺžka bielej úsečky v pravom dolnom rohu zodpovedá 1 μm , SEM.
 Fig. 2. Morphology of scorodite crystalline coatings on arsenopyrite from Pezinok. White bar for scale represents 1 μm , SEM micrograph.



Obr. 3. DTA, TGA a DTG krivky skoroditu z Pezinka.
 Fig. 3. DTA, TGA and DTG record of scorodite from Pezinok.

Rtg difrakčná prášková analýza na prístroji firmy Philips s parametrami: Cu antikatóda, napätie 40 kV, prúd 15 mA, clony 1–0,2–1, 400 imp./s., rýchlosť posunu goniometra 1°/min, rozsah meraného 2θ : 4–71°. Analytik Toman, Geologický ústav SAV Bratislava.

Diferenčná termická analýza (DTA), termogravimetrická analýza (TGA) a diferenčná termogravimetria (DTG) na derivatografe Q 1 500 D firmy MOM: navážka 200 mg, teplotný interval 20–1 000 °C. Analyzovala Kubranová, Ústav anorganickej chémie SAV Bratislava.

Kvantitatívna elektrónová mikroanalýza na prístroji EDAX PV 9 100 firmy Philips: urýchľovacie napätie 15 kV, priemer lúča 3 μ m, korekcia ZAF. Analyzoval Siman, Centrálné laboratórium elektrónovej mikroskopy, GÚDŠ Bratislava.

Elektrónový rastrovací mikroskop (SEM) typ Tesla BS 300: urýchľovacie napätie 26 kV. Obsluha Holický, Geologický ústav SAV Bratislava.

Výsledky štúdia

Skorodit sa na lokalite Pezinok našiel v dvoch podobách:

1. Jemné (0,0X–0,X mm) povlaky na „liatom“ arzenopyrite, tvoriacom až niekoľko cm hrubé polohy spolu s pyritom v čiernom kmeni I (sensu Cambel, 1959). Povlaky s plochou do 10 cm² sú makroskopicky zdanlivo celistvé, ale zo štúdia pomocou SEM vyplýva, že ide o jemnokryštalické povlaky tvorené veľkým množstvom idiomorfných, rombicky dipyramidálnych kryštálov s veľkosťou iba 1–2 μ m (obr. 2a, b). Spolu so skoroditom sa vyskytujú aj jemné povlaky limonitu.

2. Celistvé svetlozelené masy veľkosti 1–5 cm a 0,X–1 mm výplň puklín v čiernom kmeni I s rozptýleným idiomorfným arzenopyritom (s priemernou veľkosťou zrn 0,2–0,5 mm). Arzenopyrit je v nábrusoch hojne zatláčaný skoroditom, miestami temer úplne premenený na skoroditovú masu, len s drobnými relikmi pôvodného arzenopyritu. Veľká časť skoroditu je však už viacmenej premigrovaná a vystupuje v podobe spomínaných výplní puklín a nepravidelných mäs v čiernom kmeni (kremeň I; Cambel, l.c.).

V jednom prípade bola na masívnom svetlozelenom skorodite s trieskovitým lomom pozorovaná koncentricky zonálna textúra v podobe niekoľkých tenkých (do 1 mm) pásikov tmavozelenej farby. Ak má takýto celistvý a pekne sfarbený skorodit dobre vyvinutú koncentrickú kresbu, môže sa využívať aj ako ozdobný kameň, napr. na ložisku Tsumeb v Namíbii (Gübelin, 1976).

Rtg difrakčná analýza (tab. 1) jasne potvrdila identitu minerálu s tabelovaným skoroditom, pričom sa hodnoty d podľa Michejeva (1957) a iných autorov (Kostov, 1971; Kühn et al., 1972) lepšie zhodujú s nameranými než hodnoty d podľa JCPDS (Berry ed., 1974).

Na zázname krivky DTA (obr. 3) vidno hlboký exotermický efekt s maximom pri $t = 249$ °C, ktorý zodpovedá strate kryštálovej vody. Pre skorodit je typický aj

slabší exotermický efekt pri 513 °C (porovnaj Kostov, 1971). Na základe krivky TGA činí celkový pokles hmotnosti vzorky do 950 °C 15,8 %, čo dobre zodpovedá teoretickému podielu H₂O v skorodite (teoreticky 15,5 hmot. % H₂O). Ďalší, menej výrazný pokles TG krivky v intervale 950–1 000 °C (o ďalších 1,9 %) už zrejme súvisí s tepelným rozkladom bezvodého Fe(AsO₄).

Chemické zloženie skoroditu (tab. 2) potvrdili aj bo-

TAB. 1

Rtg-difrakčný záznam skoroditu z Pezinka v porovnaní s tabelovanými údajmi. Hodnoty sú v 10⁻¹⁰ m
X-ray diffraction record of scorodite from Pezinok compared with labelled data. Values in 10⁻¹⁰ m

Skorodit z Pezinka		Skorodit podľa Michejeva (1957)		
d _{mer}	I _{mer}	d _{tab}	I _{tab}	hkl
5,567	10	5,56	10	111
4,972	4	(4,95)	6	002 β ; 201 β
4,439	10	4,44	10	002; 201
4,055	3	4,06	5	121; 102
3,774	3	3,78	5	112
		(3,50)	5	031 β
3,322	8	3,36	5	030; 202
3,163	8	3,16	10	031
3,043	6	3,05	8	311
2,988	4	2,98	6	131
		2,84	4	013; 320; 103
2,741	1	2,75	4	113; 231
2,668	3	2,67	5	321; 032
2,574	5	2,58	9	203; 132; 400
2,448	4	2,50	6	040; 213; 410
2,309	2	2,31	4	331
2,252	1			
2,233	1			
2,183	1	2,18	4	133; 104; 412
2,140	1	2,13	4	114
2,115	1	2,11	4	332
		2,04	4	422; 024
2,003	2	2,00	5	
1,831	1	1,836	4	
1,814	1			
1,787	1	1,797	4	
1,754	1	1,753	4	
1,663	2	1,664	6	
		1,655	4	
1,583	1			
1,537	1	1,538	4	
1,512	1	1,513	4	
1,472	1	1,473	5	
1,399	1	1,401	4	
1,370	1			

TAB. 2

Chemické zloženie skoroditu
Chemical composition of scorodite

	1	2	3	4	Teor.
As ₂ O ₅	58,90	57,78	58,30	57,33	59,00
Fe ₂ O ₃	41,10	42,22	41,70	42,67	41,00
(Fe : As) _{at}	1,00 : 1	1,05 : 1	1,03 : 1	1,07 : 1	1 : 1

dové mikroanalýzy na prístroji EDAX (suma oxidov je prepočítavaná vždy na 100 % bez ohľadu na prítomnosť H_2O v mineráli). Antimón, ktorý sa vo zvýšenej miere izomorfne i heterogénne viaže na arzenopyrit (0,X–9,17 % Sb; Dadák, 1983; Andráš et al., 1988) nebol v skorodite zistený.

Diskusia a záver

Skorodit patrí medzi typické sekundárne minerály, zašúpené najmä v oxidačnej zóne rudných ložísk. Preto aj na ložisku Pezinok, podobne ako inde, možno tvorbu skoroditu spájať s oxidáciou primárneho arzenopyritu v hypergénnych podmienkach. Časť skoroditu vznikala in situ priamo na úkor primárneho arzenopyritu a vystupuje v podobe jemnokryštalických povlakov, kým druhá časť migrovala v podobe roztoku na malú vzdialenosť a vyplnila trhliny v čiernom hydrotermálnom kremeň v podobe žiliek a celistvých mäs.

Literatúra

- Abonyi, A., Beňo, J. a Furiel, T. 1963: Geologické pomery metasomatického ložiska sideritu v Nížnej Slanej. *Geol. Práce, Zpr.*, 29, 57–67.
- András, P., Caño, F., Nagy, G. a Ďurža, O. 1988: Gold-bearing arsenopyrite of the Pezinok antimonite deposit. *Geol. Zbor. Geol. carpath.*, 39, 87–98.
- Berry, L. G. (ed.) 1974: Selected powder diffraction data for minerals. Philadelphia, JCPDS.
- Cambel, B. 1959: Hydrotermálne ložiská v Malých Karpatoch, mineralogia a geochemia ich rúd. *Acta geol. geogr. Univ. Comen.*, Geol., 3, 338 s.
- Dadák, V. 1983: Antimonem bohatý arzenopyrit z ložiska Pezinok v Malých Karpatoch. *Čas. Mineral. Geol.*, 28, 89–92.
- Ďuďa, R. a Kaličiak, M. 1979: Asociácia sekundárnych minerálov na antimonitovom ložisku Zlatá Baňa. *Zbor. Východoslov. Múz., Prír. Vedy*, 20, 9–19.
- Gübelin, E. 1976: Scorodite – a new gemstone from Tsumeb, southwestern Africa. *Gems and Gemology*, 15, 130–136.
- Chovan, M. 1979: Mineralógia antimonitového ložiska Dúbrava. *Manuskript – Geofond Bratislava*, 156 s.
- Kostov, I. 1971: Mineralogija. *Moskva, Mir*, 584 s.
- Kühn, P., Scharm, B., Kocian, J. a Gebouský, J. 1972: Ein Vorkommen von Pharmakosiderit und Skorodit in den Konglomeraten der Staré Sedlo – Schichten der Umgebung von Sokolov. *Čas. Mineral. Geol.*, 17, 163–169.
- Mahel, M. a Cambel, B. 1972: Geologická mapa Malých Karpát, 1 : 50 000. *Bratislava, GÚDŠ*.
- Michejev, V. I. 1957: Rengenometričeskij opredelitel mineralov. *Moskva, Gostgeoltechizdat*, 868 s.
- Polák, M. 1983: Chapmanit z Pezinka. *Mineralia slov.*, 15, 565–566.
- Tóth, M. 1882: Magyarország ásványai különös tekintettel termőhelyeik megállapítására. *Budapest*, 509 s.
- Varčák, C. 1973: Paragenetické a geochemické pomery hydrotermálnych ložísk Spišsko-gemerského rudohoria. In: *Geologicko-ložisková štúdia SGR*, 3 – Ložisková časť. *Manuskript – Geofond Bratislava*, 122 s.
- Zimányi, K. 1905: Adatok Gömör és Abaúj – Torna vármegyéek ásványtani ismeretéhez. *Földt. Közl.*, 35, 491–495.