

Prvé poznatky o prítomnosti prvkov skupiny Pt v sideritovo-polysulfidickej mineralizácii Striebornej žily v Rožňave

Tibor Sasvári¹ a Euboslav Maťo²

First knowledges about presence of PGE in siderite-polysulphidic mineralization of the Strieborná vein in Rožňava

Vein-type of epigenetic siderite-polysulphidic mineralization of the Strieborná vein was formed during multiphase tectonic-deformation and mineralizing events. Mineralized subvertical fault structures with high-grade polysulphidic ores – mainly tetrahedrite occur between megaboudins of siderite vein filling. There are two generations of tetrahedrite (I., II.) with gold and Au-Hg-Ag alloy. The samples of siderite-polysulphidic ores from 8th level of the Strieborná vein have been analyzed on Au – Ag content.

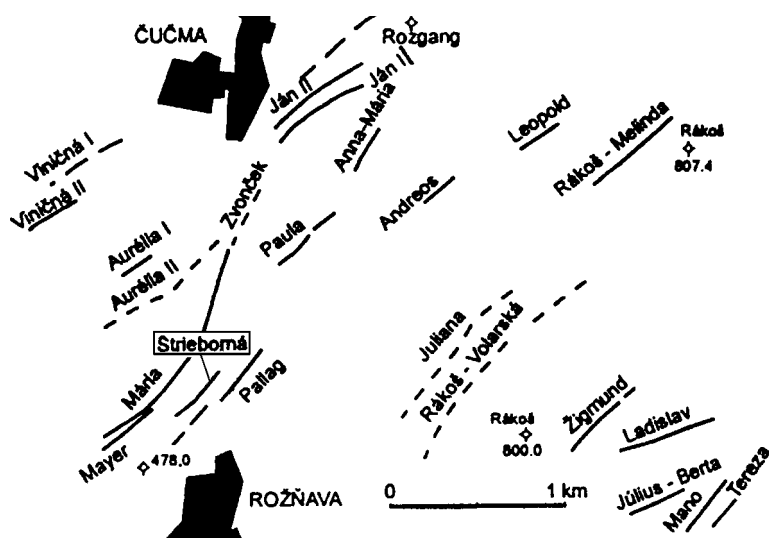
The chance analysis of the flotation tetrahedrite concentrate from siderite-polysulphidic ores of the Strieborná vein have indicated content of PGE. New data about PGE (Pt - 0.0162 ppm, Ru - 0.0024 ppm, Rh - 0.0404 ppm a Pd - 0.0021 ppm) was performed also by the control analysis; low and very variable PGE content in siderite-polysulphidic ores from 8th level was found by the next research. The platinum and Rh are the most significant PGE for the extended flotation treatment, there is low Pt enrichment of the tetrahedrite concentrate (K), and higher values of Pt there are positively in flotation scrap, respectively.

The questions – origin and source of PGE and process of PGE enrichment to flotation tetrahedrite concentrate are at level of the consideration in present, inclusive questions about possibilities of PGE content in mineral phases and host rocks (e.g. dark shales).

Key words: PGE, quartz-siderite-polysulphide mineralization, Strieborná vein, Rožňava.

Úvod

Rožňavské rudné pole, tvorí pruh v dĺžke 12 km a šírke 4 km. Toto územie smerom na sever ohraničuje litologické rozhranie porfyroidov s podložnými fylitmi a smerom na juh rožňavské zlomové pásmo. Juho-



východná časť Tureckej, Kalvárie a Rozgangu v smere S až SV je súčasťou Transgemickej strižnej zóny (Grecula et al., 1995), v ktorej vystupujú priemyselne významné hydrotermálne žily Mária a Strieborná.

Kremeňovo-sideritovo-sulfidické hydrotermálne zrudnené žily (obr.1) sú vyvinuté medzi foliačnými plochami regionálnej kliváže AS₂ (Sasvári, Jančura a Maťo, 1996).

Obr.1. Mapa rudných žíl rudného poľa Mária baňa (Grecula et al., 1995, upravené).

Fig.1. Map of the Mária baňa orefield with location of the main ore structures (Grecula et al., 1995, modified).

Štruktúrnotektonický a mineralizačný vývoj

Vývoj štruktúrno – tektonických udalostí rožňavského rudného poľa zahŕňa deformačné štádiá VD₁ hercýnskeho a AD₁ – AD₃ (AD₄) alpínskeho orogénu. Prepracovanosť ložiskových štruktúr je viacnásobná. Obdobie mineralizácie, vzniknuté v jednotlivých deformačných fázach, označujeme súhrnne symbolom D_{min}, ktorý na žile Strieborná reprezentuje niekoľko navzájom spätých tektonických subštádií a mineralizačných periód (Sasvári a Maťo, 1998):

- D_{min}¹ - metasomatický siderit;
- D_{min}² - žilné štruktúry vyplnené kremeňom I. (Q₁);
- D_{min}³ - budovanie a intrafoliačné vrásnenie štruktúr s kremeňom II. (Q₂);
- D_{min}⁴ - formovanie hydrotermálneho žilného sideritu I;

¹ Prof. Ing. Tibor Sasvári, CSc. Katedra geológie a mineralógie Technickej univerzity v Košiciach, 043 84 Košice, Park Komenského 15

² RNDr. Euboslav Maťo, CSc. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra – regionálne centrum, 974 01 Banská Bystrica, Kynceľovská 10 (Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 10.2.2001)

- D_{min}^5 - budinovanie sideritových žíl a intrafoliačné vrásnenie tenších sideritových žiliek;
 D_{min}^6 - vznik rebríkovitých žíl vyplnených kremeňom III. (Q_3) v siderite I. a budinovanie sideritovo – kremeňových žíl;
 D_{min}^7 - tektonická reaktivácia hlavnej žily a vylučovanie kremeňa IV. (Q_4);
 D_{min}^8 - budinovanie hrubších štruktúr s kremeňovo - sideritovou výplňou;
 D_{min}^9 - **otváranie subvertikálnych štruktúr na styku sideritu I. - kremeňa III.-IV. Ich mineralizácia tetraedritom, alterácia tektonicky prepracovaných zón,**
 D_{min}^{10} - **reaktivácia subvertikálnych štruktúr, ich mineralizácia mladším tetraedritom,**
 D_{min}^{11} - rejuvenilizácia štruktúr a hypergénna alterácia.

Poznatky prezentované v článku z makroskopických a mikroskopických štúdií pozorovaní výplne Striebornej žily, spolu so štruktúrnou analýzou zrudnených systémov, textúrami zrudnenia a mikroštruktúrnymi vzťahmi minerálov v paragenetických asociáciách, indikuje polyfázový proces formovania epigenetickej hydrotermálnej mineralizácie. Mineralizácia je členená do hlavných etáp a subetáp: kremeňová I a II, sideritová, kremeňovo-sulfidická (kremeňovo-pyritová, kremeňovo-sulfidická), sideritovo-kremeňová, supergénna. Postupnosť precipitácie minerálov počas uvedených mineralizačných a tektonicko-deformačných udalostí, vyplýva z komplexného zhodnotenia paragenetických asociácií, mikroštruktúrnych vzťahov minerálnych fáz a štruktúrnej analýzy mineralizovaných štruktúr.

Názory na genézu žilnej epigenetickej hydrotermálnej mineralizácie sú doposiaľ odlišné. Alpínsky vek a granitoidný zdroj žilnej mineralizácie preferovali Varček (1962, 1985), Rozložník (1965, 1985). Naproti tomu Ilavský et al., (1979) a Ilavský (1986) akceptovali variský vek - zdroj a genézu žilnej epigenetickej hydrotermálnej mineralizácie spájali s granitoidným plutonizmom orogénneho štádia. Ilavský a Satran (1976) preferovali bázický vulkanizmus ako zdroj sideritovej stratiformnej mineralizácie. Avšak Ivan a Hovorka (1980) preferujú ultrabázický zdroj pre žilné hydrotermálne zrudnenie.

Grecula (1982) prezentoval metamorfný model genézy žilnej hydrotermálnej mineralizácie v gemeriku, pričom generovanie kremeňovo-sideritovej, kremeňovo-sideritovo-sulfidickej, kremeňovo-sulfidickej a antiminitovej Au mineralizácie spája s variskou metamorfózou. Zdroj a generovanie hydrotermálnych fluíd determinovali litologické sekvencie s termodynamickými podmienkami blízkymi amfibolitovej fácii. Z nich sa vylučovali prvky, ktoré cirkulovali do prostredia s nižším stupňom metamorfózy - fácie zelených bridlíc. V zelených bridliciach cirkulujúce prvky precipitovali v systéme vrásovo-prešmykových štruktúr. Súčasne s generovaním metamorfných fluíd bolo významné aj konvekčné prúdenie fluíd. V dôsledku toho sa mineralizované fluída vylučovali vo vrchnejšej úrovni kôry s početnými fraktúrami a vytvárali mineralizované štruktúry - rudné žily. Viacnásobná konvekčná cirkulácia hydroterm indikuje polyfázový proces mineralizácie.

Zistenie prvkov skupiny Pt - PGE

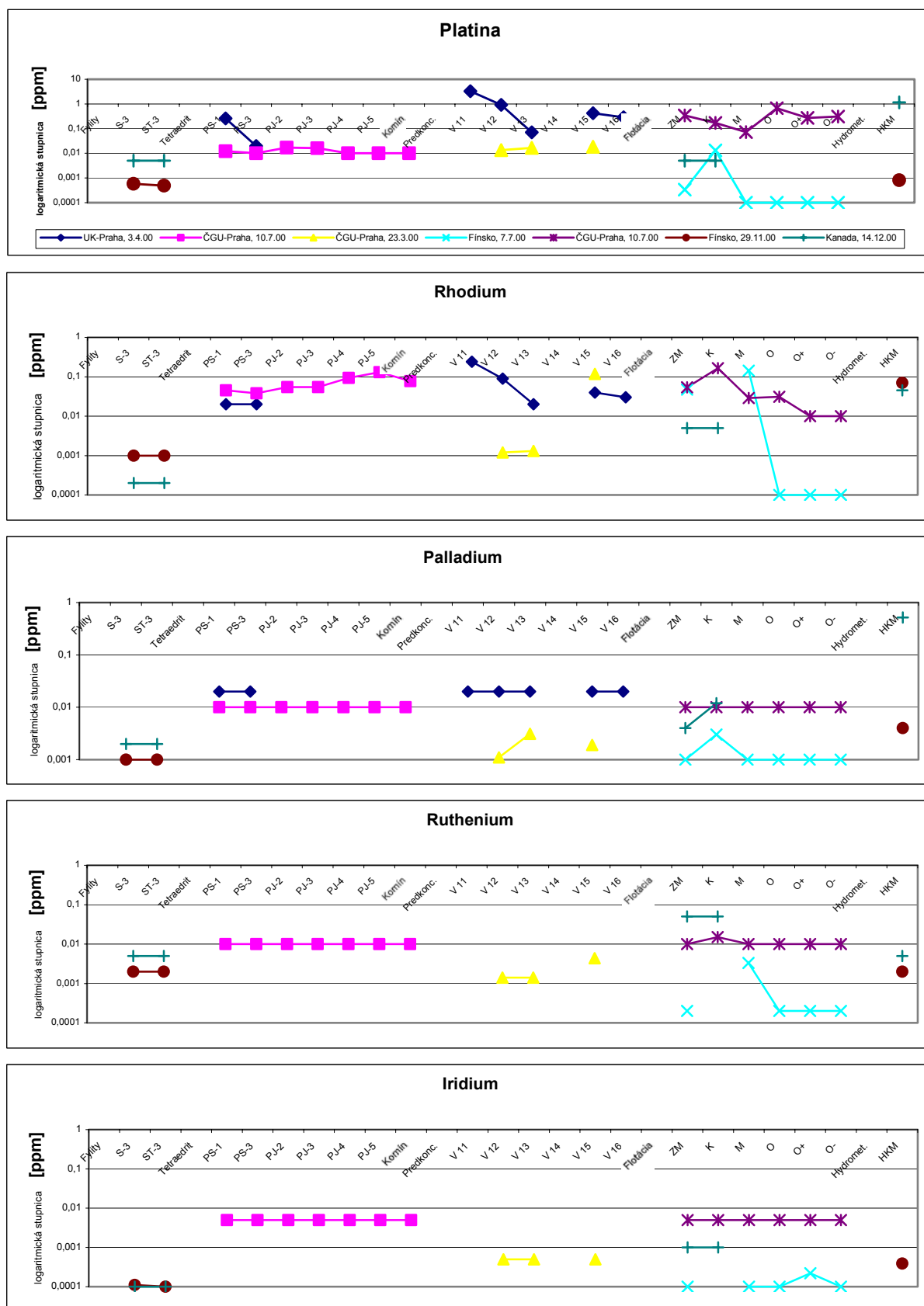
Subvertikálne mineralizované štruktúry s vysokou koncentráciou polysulfidického zrudnenia sa vyskytujú v priestore medzi megabudinovými štruktúrami sideritového žilného telesa žily Strieborná. Tieto obsahujú tetraedrit dvoch generácií (z 8., 9. a 13. obzoru), v ktorom bolo identifikované Au s vysokou rýdzosťou a Au-Hg-Ag intrametallická zliatina (Maťo et al., 1997). Obsah Au a Ag bol sledovaný v bodových vzorkách z 8. obzoru.

Náhodné laboratórne analýzy tetraedritového flotačného koncentráta zo sideritovo-polysulfidického zrudnenia Striebornej žily v roku 1999 indikovali prítomnosť prvkov skupiny Pt - PGE. Kontrolné analýzy (vyhodnotené v roku 2000 laboratóriami Českého geologického ústavu v Prahe) potvrdili prítomnosť Pt (0,0162 ppm), Ru (0,0024 ppm), Rh (0,0404 ppm) a Pd (0,0021 ppm) na troch vzorkách s tetraedritovou mineralizáciou z 8. obzoru žily Strieborná. Nízky obsah PGE v sideritovo-polysulfidickom zrudnení z 8. obzoru sa potvrdil aj ďalším výskumom (Sasvári a Maťo, 2000). Vzorky pre výskum boli rozdelené do štyroch skupín (obr.2):

- prvá reprezentuje tetraedritové žily prerastané sideritom, kremeňom a polysulfidickou mineralizáciou (označené PS-1, PS-3, PJ-2, PJ-3, PJ-4, PJ-5 a komín),
- druhá zahŕňa, tzv. predkoncentrát, zbavený väčšej časti sideritu (vzorky označené V-11, V-12, V-13, V-14, V-15 a V-16),
- tretia obsahuje súhrn všetkých vzoriek, spracovaných flotačnou úpravou s produktami: zmiešané melivo (ZM), flotačný koncentrát (K), medziprodukt (M), flotačný odpad (O), členený na odpad nad 20 mikrometrov (O^+) a odpad pod 20 mikrometrov (O^-),
- štvrtá reprezentuje hydrometalurgický koncentrát (HMK), spracovaný na poloprevádzkovej hydrometalurgickej linke (v Rudňanoch) pre spracovanie flotačného koncentráta z rožňavskej žily Strieborná.

Vzorky vyššie uvedených štyroch skupín boli pripravené v laboratóriách:

- Geotechnického ústavu SAV v Košiciach,
- Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra - regionálne centrum Košice, oddelenie Aplikovanej technológie nerastných surovín Košice,
- Geoanalytických laboratóriách Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra v Spišskej Novej Vsi.



Obr.2. Analytické výsledky obsahov kovov Pt-skupiny v sérii vzoriek aj technologických produktov, z 8. obzoru žily Strieborná.
Fig.2. Content of the PGE in the selected sample collection of ores of the Strieborná vein.

Analýzy PGE boli vykonané laboratóriách:

- ICP MS Univerzity Karlovej v Prahe, v Ústavu geochemie, mineralógie a nerastných zdrojov,
- Českého geologického ústavu v Prahe

a v certifikovaných laboratóriách:

- Geological Survey of Finland, Chemistry laboratory,
- Activation Laboratories Ltd., Ontario, Canada.

Analýzy PGE obsahujú prvky: Pt, Rh, Ir, Pd a Ru (obr.2). Obsah jednotlivých prvkov sa výrazne mení. Z pohľadu spracovania flotačného koncentrátu sú zaujímavé len prvky Pt a Rh. Výsledky poukazujú na odlišnú upraviteľnosť pri flotačnej úprave. Kým prvok Rh a do istej miery aj Ru je dobre flotovateľný do koncentrátu K, Pt sa chová úplne odlišne. Pri danej flotačnej technológii sa Pt málo koncentruje do koncentrátu K, ale podstatná časť prepadá do flotačného odpadu. Znamená to, že pri doteraz používanej flotačnej úprave s veľkou pravdepodobnosťou dochádza k nabohateniu existujúcich produktov flotačného odpadu platinou.

Analýzy tetraedritu, resp. polysulfidického zrudnenia pomocou mikrosondy nepoukazujú na prítomnosť prvkov skupiny Pt (napr. vo forme mikroinklúzií, resp. izomorfného obsahu) v žiadnej doposiaľ známej minerálnej fáze v polysulfidickom zrudnení Striebornej žily.

Záver

V poslednom desaťročí bola zistená a podrobne rozpracovaná koncentrácia platiny v horninách so zvýšeným obsahom C_{org} . Prítomnosť platiny a paládia so zlatom a striebrom v bridliciach obohatených o C_{org} je známa v ložisku Lubin-západné Polkowice v Poľsku. Ide o klasické polymetalické Pb-Zn-Cu ložisko, situované v perm-ských sedimentárnych horninách. Zvýšený obsah platiny je preukázaný len analyticky. Platina netvorí vlastné minerálne fázy ani inklúzie v iných mineráloch v zrudnení, ale vytvára samostatné organometalické akumulácie s niklom v bridliciach. Zlato vystupuje v rýdzom stave, prípadne tvorí zliatinky-elektrum. Palládium je prítomné vo forme rýdzeho kovu, resp. je v minerálnej fáze Pd_2AsO_4 , Pd_3As_5 alebo tvorí minerál sobolevskit. Priemerný obsah Au - 3,95 ppm, Ag - 6 ppm, Pt - 0,19 ppm a Pd - 0,42 ppm. Zvýšený obsah bol dosiahnutý v gravitačnom koncentráte, kde obsah Au > 50 ppm a Pt > 0,8 ppm (Kucha a Przybylowicz, 1999).

Riešenie otázok pôvodu prvkov skupiny Pt, ako aj formy s nakoncentrovania do tetraedritového koncentrátu je v súčasnosti len v rovine možných úvah. Úvahy o pôvode smerujú napríklad k hydrotermálnym roztokom, ktoré by boli zdrojovo viazané na telesá ultramafitov. Ich prítomnosť v blízkosti rožňavského rudného poľa však nebola doposiaľ preukázaná. Na druhej strane uvažuje sa aj o význame obsahu PGE v čiernych bridliciach, ktoré vystupujú aj na 8. obzore žily Strieborná (Kondela a Slavkovský, 2000). Analýzy čiernych bridlíc z 8. aj 10. obzoru s obsahom uhlíka TC = 1,04 - 2,4 % a TOC = 0,48-0,93 % potvrdili nízky obsah Pt = 49 – 59 ppb.

Analýzy indikujú veľkú variabilitu obsahu PGE, čo si žiada preveriť ich prítomnosť v mineráloch žilnej výplne a okolitých horninách. Ďalšie overenie a potvrdenie prítomnosti PGE v zrudnení Striebornej žily si žiada systematický výskum s podstatne väčším súborom analýz sulfidickej a drahokovovej mineralizácie, vrátane súvrstvi čiernych bridlíc, s možnosťou rozšírenia výskumu do širšieho regiónu, napr. do oblasti strižnej zóny smeru SZ-JV medzi Rožňavou, Nižnou Slanou a Dobšinou.

Výsledky publikované v príspevku, boli získané riešením vedeckotechnického projektu MŠ SR, č. VTP/320/2000.

Literatúra

- GRECULA, P. et al.: Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria. Zv. 1, *Geocomplex*, 1995, 834 s.
- KONDELA, J. and SLAVKOVSKÝ, J.: Structural and geochemical aspects of the Rožňava-Strieborná vein deposit. *Mineralia Slovaca*, 32 (2000), pp. 193-196.
- KUCHA, H., and PRZYBYLOWICZ, W.: Noble metals in organic matter and clay organic matrices, Kupferschiefer, Poland. *Economic Geology*, 1999, v. 94, p. 1137-1162.
- MAŤO, E. a SASVÁRI, T.: Zlatonosný tetraedrit zo Striebornej žily (baňa Mária, Rožňava). *Mineralia Slovaca*, 29 (1997), s. 237-239.
- SASVÁRI, T., JANČURA, M. a MAŤO, E.: Geologicko-štruktúrne a mineralizačné predpoklady obnovenia ťažby na žile Strieborná v rožňavskom rudnom poli. *Acta Montanistica Slovaca*, 1/1996, Košice, s.1-12.
- SASVÁRI, T. a MAŤO, E.: Charakteristika rožňavského rudného poľa vo vzťahu k štruktúrne-tektonickej analýze a mineralizácii, na príklade ložiskových pomerov žily Strieborná. *Monografia časopisu Acta Montanistica Slovaca*, roč.3, 1/1998, s. 33-117.
- SASVÁRI, T. a MAŤO, E.: Distribúcia striebra, zlata a platinovej skupiny vo vzťahu k mineralogickým a štruktúrne-tektonickým podmienkam Striebornej žily bane Mária v Rožňave. *Hodnotiaca správa vedeckotechnického projektu MŠ SR*, Košice 2000, č. VTP/320/2000.