

Pyrit a markasit obsahující thallium z Hradiště u Kadaně **Pyrit und Markasit mit Thalliumgehalt von Hradiště bei Kadaň**

Předkládaná práce pojednává o výsledcích mineralogicko-chemického studia pyritu a markasitu, obsahujících thallium, z fluorit-barytového ložiska Hradiště u Kadaně. Oba disulfidy železa reprezentují nejmladší žilné minerály fluorit-křemen-barytových žil a patří — podle názoru V. S a t r a n a (1958) meso- až epitermální fázi rudního procesu. Podle schématu V. H a n u š e (1954, a) lze vyjádřit zhruba sukcesi na těchto žilách: fluorit I — křemen — fluorit II — baryt — pyrit (+ markasit).

Kvantitativní spektrální analýza (J. L i t o m i s k ý, 1956; J. L i t o m i s k ý, O. P a u k n e r, v tisku) dvou vzorků podala tyto výsledky:

pyrit (+ malá příměs markasitu) 0,015% Tl
markasit (+ malá příměs pyritu) 0,033% Tl.

Z kvantitativní spektrální analýzy vyplývá, že hlavním nositelem Tl se jeví markasitové partie, i když nelze zcela vyloučit částečnou vazbu tohoto prvku v pyritu.

Jelikož ani opticky, ani rentgenograficky nebyl identifikován žádný z uvedených Tl minerálů, je celkem možnost dvojího výkladu vazby Tl v markasitu a pyritu:

1. Tl je vázáno na submikroskopické inkluse některého Tl-minerálu, jehož množství je pod hranicí citlivosti použité rtg. metody (Gunier de Wolffova komůrka).

2. Podle druhého výkladu by mohlo být Tl vázáno v mřížce markasitu a pyritu ve formě pevného roztoku buď substitučního nebo interstitického.

Ústav nerostných surovin, Kutná Hora

Einleitung

Die Lokalität Hradiště bei Kadaň (tschechische Seite des Erzgebirges) ist seit einigen Jahren als eine Flusspat- und Schwerspat-Lagerstätte bekannt. Neben Fluss- und Schwerspat nehmen die Pyrit- und Markasit-Aggregate, die durch Thalliumnebengehalt charakterisiert werden, an der Zusammensetzung der Gangerze Anteil (F. K u p k a, Z d. T r d l i č k a, 1954). Da der Tl-Gehalt im Pyrit und namentlich im Markasit aus dem geochemischen Standpunkte von Interesse ist, legen wir unsere Arbeit, die das Laboratoriumsstudium der Tl-Bindung in diesen Sulphiden behandelt, vor.

Die Hradiště-Lagerstätte wurde von V. Hanuš (1954, a) und V. L. Sattran (1958) geologisch studiert. Auf Grund der Erforschungen des zweiten genannten Autors dringen die Flusspat-Pyrit-Gänge, sowie Flusspat-Schwerspat-Gänge die hellen, feinkörnigen, muskovitischen Metatektite in der Richtung N – S (0–20°, mit abwechselndem Einfallen 75–90° gegen O und W) durch. Der Gang mit den beschriebenen Sulphiden wird auf dem linken Ufer des Hradiště-Baches situiert; nach V. L. Sattran (1958) gehört er zur meso- bis epithermalen Phase des Vererzungsprozesses. Auf der Zusammensetzung der Gänge haben folgende Mineralien Anteil: **Flusspat** (violett, farblos, grünlich), **Schwerspat** (rot), **Quarz** und **Pyrit** mit **Markasit** (J. Vtělenský, 1954. F. Kupka, Z. d. Trdlička, 1954. J. Svoboda, 1956. V. L. Sattran, 1958). Die Mineralsukzession dieses Ganges kann man folgenderweise ausdrücken (V. Hanuš, 1954, b): Flusspat I – Quarz – Flusspat II – Schwerspat – Pyrit (+ Markasit).

Beschreibung des Pyrits und Markasits

Der Pyrit-Markasit-Aggregat, der bisher für Pyrit gehalten wurde, bildet drusenförmige Gebilde, die entweder die Flusspatwürfel überziehen, oder die negativen Abdrücke der Schwerspat-Aggregate und der Flusspat-Kristalle erfüllen. Dadurch entstehen die Perimorphosen beider Sulphide nach Flusspat, event. auch nach Schwerspat. Die würfelförmigen Pyrit-Kristalle haben die Grösse von einigen Millimetern, wobei ihre Menge über dem seltenen Markasit (von der Grösse der Kristalle bis 1 mm) in der Regel überwiegt.

Mikroskopisch wird der sogenannte Pyrit fast in jedem Falle vom körnigen Pyrit-Markasit-Aggregate gebildet. Die Vertretung einzelner Sulphide in dem Aggregat ist sehr variabel. Die am meisten rundlichen Pyritkörner werden oft ganz allotriomorph beschränkt; dagegen bildet Markasit gedehnte, säulenförmige oder ganz unregelmässige, örtlich lamellar verzwilligte Körner, die durch ausdrucksvolle Anisotropie (mit Farbeffekten) charakterisiert werden. Beide Mineralien kann man auf Grund des verschiedenen Polierverhaltens und der abweichenden Farbe in Anschliffen gut unterscheiden: Markasit poliert sich besser und ist heller als Pyrit. Die Korngrösse beim Pyrit schwankt in der Regel in 0,X mm, die Markasitkörner sind erheblich kleiner (von 0,0X bis zu 0,X mm). Die gedehnten Markasitkörner gruppieren sich oft in den radial-strahligen Aggregaten, die durch Umwachsung der Kristallisationszentren entstanden sind. Feinkörnige Markasit-Aggregate werden von Pyrit umgeben und stellenweise von demselben gedrängt. Daraus kann man entnehmen, dass Pyrit relativ jünger als Markasit ist, wenn auch beide Mineralien zum demselben Mineralisationsstadium offensichtlich gehören. Pyrit und Markasit wachsen die Schwerspat-, Flusspat- und Quarz-Körner um und dringen diese Mineralien durch. Beim Ätzen mit HNO₃ 1:1 (1 Minute) ist der Zonenbau beider Sulphide und intensive Gasentwicklung zu beobachten.

Diskussion des Chemismus beider Fe-Disulphide

Nach den Resultaten der qualitativen Spektralanalyse*) des Pyrits und des Gemisches von Pyrit mit Markasit wurde — ausser anderen Elementen — auch Thallium in Spuren- bis Nebengehalten festgestellt. Für unsere Diskussion verwenden wir teils diese Ergebnisse (Tabelle 1), teils die Ergebnisse der quantitativen Spektralanalyse dieses Materials (J. Litomiský, 1956. J. Litomiský, O. Paukner, im Druck).

TABELLE 1.
Qualitative Spektralanalyse des Pyrits und Markasits

	Ag	Al	As	Ba	Be	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Si	Sr	Ti	Tl	Zn
<i>Pyrit</i>	?	●	●	●	•	●	•	•	■	○	•	•	•	•	•	●	•	•	○	•
<i>Pyrit + Markasit</i>	?	○	●	○		○	•	•	■	○	•	•	•	•	•	●	•	•	○	•

Ranggruppen der festgestellten Elemente:

■ $X\%$	● $0, X\%$	◐ $< 0,0 X\%$
◑ $X\%$	○ $0,0 X\%$	◓ <i>problematisch</i>

Bemerkungen zur Tabelle 1.: Negative Elemente in beiden Proben: Au, B, Bi, Cd, Co, F, Ga, Ge, Hg, In, K, Li, Na, Nb, P, Sc, Sn, Ta, Te, U, V, W, Y, Yb, Zr

Bei der Diskussion des Chemismus beider Fe-Disulphide muss man zuerst die ausgesprochenen anisomineralen Elemente (im J. H. Bernard's Sinne, 1957) ausschliessen. Diese durch die Spektralanalyse festgestellten Elemente werden im Flussspat, eventual im Schwerspat, Quarz und in den gesteinsbildenden Mineralien, die mit Pyrit und Markasit in Verbindung stehen, gebunden. Es handelt sich um folgende Elemente: Al, Ba, Be, Ca, Cr, Mg, Sr, Si, Ti und teils Mn und Zn. Manche von den oben-erwähnten Elementen sowie weitere Elemente — Cu, Pb, Sb und teils Mn und Zn — gehören wahrscheinlich den submikroskopischen sulphidischen Inklusionen im Pyrit und Markasit, sowie im Flussspat und Schwerspat zu. Es ist nicht ausgeschlossen, dass einige von den obengenannten anisomineralen Elementen auf den Block- oder Gitterdislokationsgrenzen beider Disulphide situiert sein könnten. Für die isomineralen Elemente kann man in beiden Sulphiden nur As, vielleicht Mo (Z. Michalek, 1958) und Ni, halten.

*) Die Spektralanalyse wurde vom Arbeitskollektiv des spektrographischen Laboratoriums im ÚNS Kutná Hora durchgeführt. Bedingungsangaben: Quarzspektrograph Zeiss Q 24, wechselndes Bogenspektrum 8 A, Generator ABR 3, Graphitelektroden CKD Stalin-grad Praha, Elektrodenabstand 3 mm, Hartmann's Blende T 10-5, Kamerablende 1:15, diaphragmatische Blende 3.2; Spaltöffnung 0,003 mm, Exposition 30 Sek., Arbeitsabschnitt des Spektrums 2250-5000 Å, Photomaterial Foma super-ortho 9x24 cm. Die Proben wurden mit und ohne Graphitpulver analysiert.

Wie schon früher bemerkt wurde, schwankt — nach den Ergebnissen der qualitativen Spektralanalyse — die Tl-Konzentration in den Grenzen von 0,0X % bis < 0,0X %. Die quantitative Spektralanalyse gab folgende Werte (J. Litomiský, 1956):

Pyrit (+ geringe Markasitmenge) 0,015 % Tl
Markasit (+ geringe Pyritmenge) 0,033 % Tl.

Aus der quantitativen Spektralanalyse kann man entnehmen, dass die Markasitpartien als Tl-Hauptträger zu betrachten sind. Doch scheint es wahrscheinlich zu sein, dass ein gewisser Tl-Anteil an Pyrit gebunden werden könnte.

Den geochemischen Erfahrungen nach ist Tl in Feldspaten und in anderen K-, Ca- oder Rb-Silikaten, wegen der grossen Tl-Affinität zu diesen Elementen, verbreitet (K. Rankama, Th. G. Sahama, 1952; V. M. Goldschmidt, 1958). In sulphidischen Mineralien zeigt Tl eine Affinität nicht nur zum Schwefel und Selen (K. Rankama, Th. G. Sahama, 1952), sondern auch namentlich zum Blei (siehe vorhergehende Autoren und weiter zum Beispiel: I. Oftedal, 1940. C. Haránczyk, 1958). Es gibt eine Reihe von sulphidischen Tl-Mineralien, wie Lorandit ($Tl_2S \cdot As_2S_3$), Crookesit [$(Cu, Tl, Ag)_2Se$], Vrbait ($Tl_2S \cdot 2 As_2S_3 \cdot Sb_2S_3$), Hutschinsonit [$(Pb, Tl)S \cdot Ag_2S \cdot 5 As_2S_3$], Berzelianit [$(Cu, Tl)_2Se$] und in der letzten Zeit auch Tl-Jordanit [$(Pb, Tl)_{14}As_6S_{23}$] (C. Haránczyk, 1958). Ausserdem wird ein kleiner Tl-Gehalt in Galeniten und Pyriten angegeben (D. M. Shaw, 1952. K. Rankama, Th. G. Sahama, 1952. V. M. Goldschmidt, 1958. Ch. Palache, H. Berman, C. Frondel, 1951. A. V. Plečko, 1959. T. V. Ivanickij, N. D. Gvaramadze, 1960). In den letzten Jahren wurde Tl im Markasit festgestellt, doch fehlt allerdings eine Diskussion seiner Bindung im Kristallgitter (D. M. Shaw, 1952. A. V. Plečko, 1959. T. V. Ivanickij, N. D. Gvaramadze, 1960).

Im Laufe des Studiums wurde von uns kein aus den obenerwähnten Tl-Mineralien weder optisch noch röntgenographisch*) identifiziert. So kann man zwei Möglichkeiten der Tl-Bindung in beiden Suphiden interpretieren:

1. Thallium gehört zum Chemismus der submikroskopischen Inklusionen mancher Tl-Mineralien, deren Menge in der Probe unter der Empfindlichkeitsgrenze gebrauchter Röntgenmethode liegt.

2. Nach der zweiten Alternation kann Thallium in Markasit- und Pyritgitter in Form der substitutionellen oder interstitialen Festlösung gebunden werden.

Institut für Mineralrohstoffe, Kutná Hora

*) Röntgenographisch wurden zwei Pyritproben mit relativ verschiedenem Markasitgehalt analysiert. Die Röntgenaufnahmen wurden im Laboratorium des ÚÚG Praha gemacht. Bedingungenangaben: Kamera nach Guinier de Wolff, Fe $K_{\alpha_{1,2}}$, 30 kV, 20 mA, Exposition 22 Stunden.

LITERATUR

- Bernard J. H. (1957): O isomorfním zastupování prvků ve skupině tetraedritu. Rozpr. ČSAV, Jhg. 67, No. 3.
- Goldschmidt V. M. (1958): Geochemistry. Oxford.
- Hanuš V. (1954) a: Zpráva o geologickém mapování Hradiště u Kadaně. Zprávy o geologických výzkumech v r. 1953, pp. 15–17.
- Hanuš V. (1954) b: Zpráva o výzkumu baryt-fluoritového ložiska Hradiště u Kadaně. Geofond, Praha. (Unveröffentlicher Bericht).
- Haránczyk C. (1958): Thallium jordanit. Bull. Acad. polon. sci., Sér. sci. chim. géol. et géogr., Bd. 6, No. 3, pp. 201–208.
- Ivanickij T. V., Gvaramadze N. D. (1960): K voprosu soděržanija někotorych rassejannyh elementov v glavnejšich sul'fidach svincogo — cinkovyh i polimetalličeskich městorožđenij Gruzii. Geochimija, No. 2, pp. 139–148.
- Kupka F., Trdlička Z. d. (1954): Pyrit obsahující thallium z Hradiště u Kadaně. ÚNS Kutná Hora. (Unveröffentlicher Bericht.)
- Litomiský J. (1956): Vývoj kvantitativní spektrální analysy. ÚVR Kutná Hora. (Unveröffentlicher Bericht.)
- Litomiský J., Paukner O. (im Druck): Kvantitativní stanovení thallia v pyritu metodou spektrochemickou. Čas. pro mineralogii a geologii.
- Michałek Z. (1960): Nickel and Cobalt in Pyrites and Markasites. Bull. Acad. polon. sci., Sér. sci. chim., géol. et géogr., Bd. 8, No. 1, pp. 1–5.
- Oftedal I. (1940): Untersuchungen über die Nebenbestandteile von Erzmineralien norwegischer zinkblendeführender Vorkommen. Skr. Norsk. Videnskaps — Akad. Oslo, I. Mat. — naturw. Klasse, No. 8.
- Palache Ch., Berman H., Frondel C. (1946): The system of Mineralogy of J. D. Dana and E. S. Dana, Bd. I. New York. (Russische Übersetzung, Moskau, 1951.)
- Plecko A. V. (1959): Tallijsoděržaščiye sul'fidnyje miněraly Tadžikistana. Zap. Tadž. otd. vses. min. obšč., Bd. 1, pp. 41–45.
- Rankama K., Sahama Th. G. (1952): Geochemistry. Chicago.
- Sattran Vl. (1958): Fluoritové ložisko Hradiště u Kadaně. Čas. pro min. a geol., No. 3, pp. 216–217.
- Shaw D. M. (1952): The Geochemistry of Thallium. Geochim. et Cosmochim. Acta, Bd. 2, No. 2.
- Svoboda J. (1956): Mineralogicko-petrografický rozbor vzorků z lokality Hradiště. ÚVR Kutná Hora. (Unveröffentlicher Bericht.)
- Vtělenský J. (1954): Zpráva o petrografickém a mineralogickém rozboru rud a hornin z lokality Hradiště u Kadaně. ÚVR Kutná Hora. (Unveröffentlicher Bericht.)

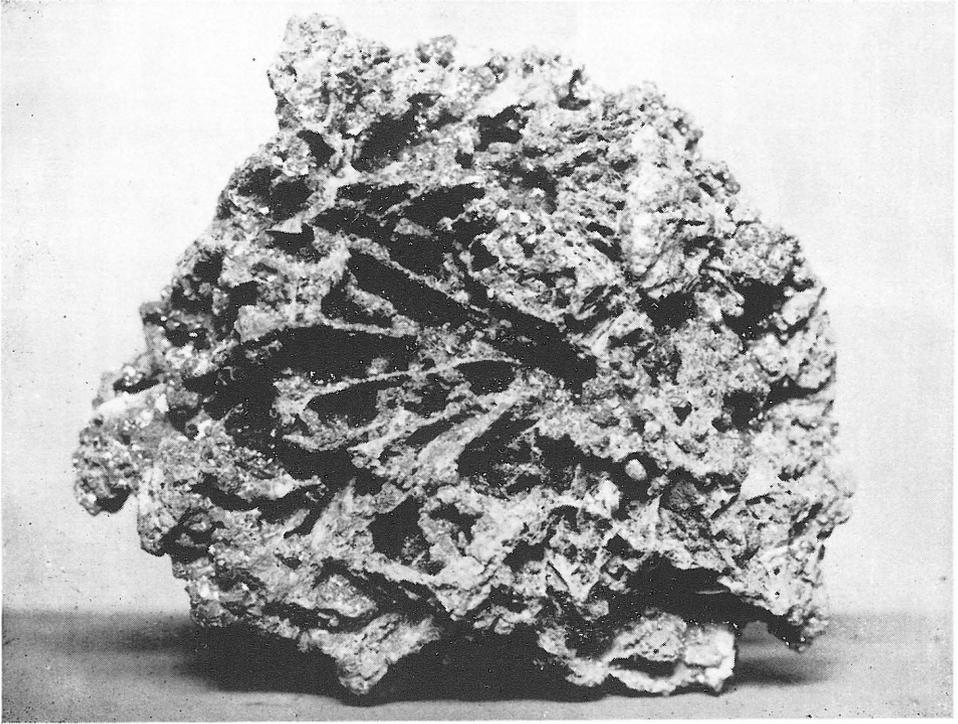


Abb. 1. Pyrit- und Markasit-Perimorphosen nach Flusspat. Makrophoto (ein Drittel der natürlichen Grösse) Photo L. Pilarč

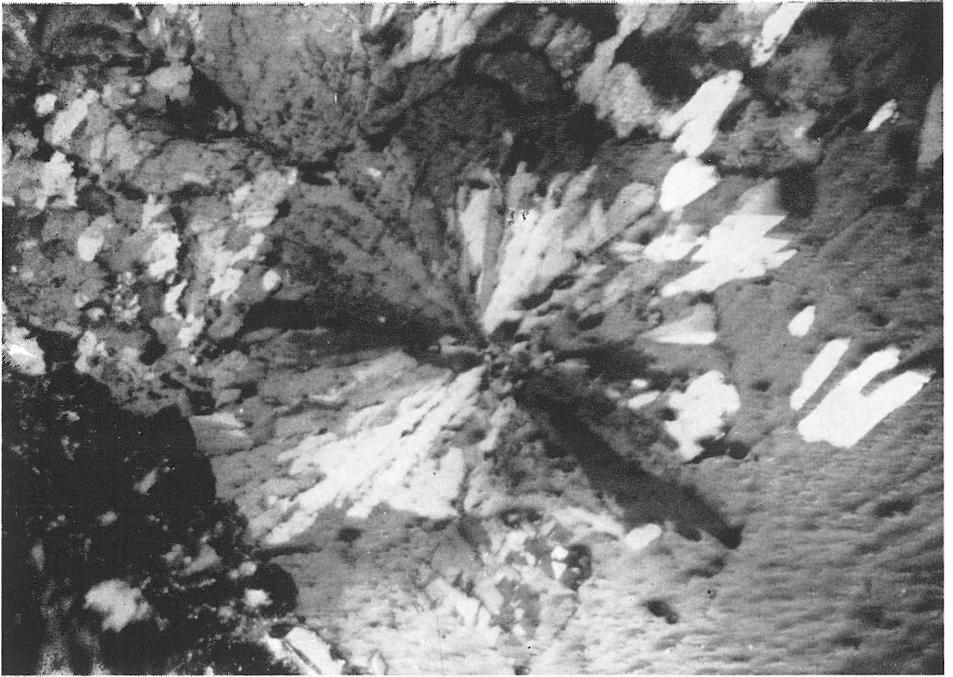


Abb. 2. Pyrit umwächst die radialstrahligen Markasit-Aggregate. Mikrophoto, gekreuzte Nicols, Vergr. 60 mal.

SBORNÍK NÁRODNÍHO MUZEA V PRAZE — ACTA MUSEI NATIONALIS PRAGAE

XVIII, 1962/B (přírodovědný), No. 3

Redaktor: Dr. JIŘÍ KOUŘIMSKÝ

K. C e j p: Příspěvek k mykofloře hlenek Čech, zejména západních. — Beitrag zur Mykoflora der Schleimpilze, namentlich Westböhmens

Z d. T r d l i č k a - F r. K u p k a: Pyrit a markasit obsahující thallium z Hradiště u Kadaně — Pyrit und Markasit mit Thalliumgehalt von Hradiště bei Kadaň

V říjnu 1962 vydalo svým nákladem v počtu 800 výtisků Národní muzeum v Praze

Cena brožovaného výtisku 3,70 Kčs

A-02*21604