

PANTÓ GÁBOR dr.:

SZFALERIT-KALKOPIRIT RENDSZEREK A TOROIAGAI MIHÁLY-TELÉR (BORSABÁNYA) ÉRCÉBŐL

Azt mondhatjuk, kivételszámba megy az a hidrotermális lelőhely, amelyen szfalerit és kalkopirit előfordul és egymásban alkotott rendszereik meg ne jelennének. A kutatók le is írták ezeket és keletkezésüket is értelmezték. Különböző szerzők véleménye szerint a szfalerit-kalkopirit rendszerek kialakulása ötféle okra vezethető vissza :

1. Szételegyedés [Schneiderhöhn (17), Ramdohr (18), Schwartz (22), Seifert (24, 25), Niggli (12)].
2. Egyidejű kiválás [Seifert (25), Schneiderhöhn (19), Schwartz (22)].
3. Kiszorítás [Lindgren (10), Ramdohr (18), Schneiderhöhn (19), Schwartz (22)].
4. Átkristályosodás [Ramdohr (18), Schwartz (22)].
5. Kolloid jelenségek [Ramdohr (14)].

Mivel ezek a folyamatok azonos szerkezeti formákat hozhatnak létre, Lindgren elnevezésével pseudo-eutectic textures, a megfigyelt rendszerek létrejöttét nem sikerült egyértelműen magyarázni. Az egyes szerzők különálló megfigyelésekre épített megoldásai között következetlenségek és ellentmondások adódnak. A szöveti kép aprólékos megfigyelésével igyekeztem a szfalerit-kalkopirit rendszerek megvizsgált példáin a keletkezés kérdésének megoldásához támpontokat gyűjteni.

A Borsabányától északra emelkedő Toroiaga-hegy epitermális ércelőfordulásának vizsgálata során akadtam érdekes szfalerit-kalkopirit rendszerekre (13). Mintáim a Mihály-telér ércéből kerültek ki, mely a Stefánia-telér fekéüga. A ϕ 1004-nél a Secu-völgybe torkolló Murgu-völgyből 1400 m magasságban rövid csapásirányú táróval

tárták fel ezt a holokristályos- porfiros dácit-fillithatáron húzódo, 40 cm vastag, 105°, 70° helyzetű érctelért.

A szalagos szerkezetű telér ércei gyakoriságuk sorrendjében : pirit, szfalerit, kalkopirit, galenit, arzenopirit, tetraedrit, bournonit. Telérkitöltés túlnyomórészt kalcitos.

Az 1·5–2 cm szemnagyságot elérő világosbarna színű szfaleritben igen gyakoriak a kalkopiritzárványok. A szöveti képből is azon-



1. ábra. — Fig. 1.

Szételegyedési és összenövési kalkopiritrendszer szfaleritben. (Fehér: szfalerit, fekete: kalkopirit)
Sphalerite-chalcopyrite intergrowths due to unmixing and recrystallization. (White: sphalerite, black: chalcopyrite)

nal kitűnik, hogy kétféle, független és össze nem téveszthető szfalerit-kalkopirit rendszerrel állunk szemben (1. ábra.).

a) A szfaleritszemekben egyenlőtlen sűrűn elhintve, $\frac{1}{2}$ –3 μ nagyságrendű, cseppalakú kalkopiritfoltok jelennek meg. A »cseppek« jellegzetes ovoidok, izometrikusak vagy kevésbé nyúltak, körvonaluk mindig ívelt, egyenletes. A »kalkopiritcseppek« néhol felhőszerűen sűrűsödnek össze, máshol igen megritkulnak. Egyes zónákban az apró, másokban a nagyobb »cseppek« jutnak túlsúlyba, de pontosabb

szabályszerűséget megjelenésük semilyen tekintetben sem árul el. A kalkopiritfoltok területe a szfalerit szem felületére vonatkoztatva sehol sem lépi túl az 5%-ot.

b) Ritkábban, kristálytani irányok határolta sávokban jelenik meg a másik szfalerit-kalkopirit rendszer. A sávok szélessége 5–100 μ között változik, hosszúsága több mm-t is elér. Itt már határozott, irányított összenövésről állunk szemben. A kalkopirit lemezei a legtöbb metszetben egymásra pont 90°-kal állnak, a rendszer területének 40%-át kitevő, közel állandó sűrűséggel. A lemezek igen finomak, vastagságuk 20–200 $\mu\mu$ között változik, hosszúságuk $\frac{1}{2}$ –5 μ -t ér el. Mindkét végükön fokozatosan vékonyodnak el, így metszeteik lencseszerűek. A lemezek irányítottsága a rendszer sávjain belül csíkonként, egymáshoz 45°-kal tér el a szfalerit (111) szerinti ikerlemezeinek megfelelően. Minden második csíkban azonban a lemezek helyzete egyező. (Tábla 1. kép.)

A szfalerit-kalkopirit rendszer sávjában találunk kalkopirit-szemeket is, melyek nagyságrendje igen tág, 1–2 μ -tól (a környezet »kalkopiritcseppjei«-nek nagyságától) 100 μ -ig. A szemek körvonala azonban a »csepektől« élesen elütő, jellegzetes rezorbcíós szegély. A megfigyelés legalsó határáig öblös, rágott a kalkopirit-szigetek partvonala, sőt néhol szfaleritbeltengereket zárnak körül. Egyes helyeken azonban valóságos rojtos szegélyt figyelhetünk meg, melynél a rojt szálai pontosan a szomszédos rendszer kalkopiritlemezeinek irányába esnek. (Tábla 2., 3. kép.)

Ezeket a megfigyeléseket igyekezzünk most már a szfalerit-kalkopiritrendszerek kialakulására talált magyarázatokkal összeegyeztetni. Természetes, hogy különféle folyamatokkal kell számolnunk az első és második rendszer esetében.

a) Az először ismertett rendszer igen gyakori vendége a szulfidos ércelődéseknek, megjelenése szinte független az ércesedés típusától, keletkezési hőmérsékletétől, átlagösszetételétől. A szfaleritben fellépő »kalkopiritcseppek« mennyisége általában 5% körül ingadozik legtöbb helyen (18, 11, 27).

Legkézenfekvőbb ezeket szételegyedési (Entmischung, unmixing, ségregation) rendszereknek tartanunk. A kristályfizikai kutatások alátámasztják a szételegyedés feltételezését. A szfalerit és kalkopirit kristályrácsa azonos típusú, úgyhogy az ionrádiuszok közeli egyezése (Zn : 1.33 Å, Fe : 1.26 Å, Cu : 1.30 Å) lehetővé teszi, hogy a fémek egymást helyettesíthessék. A szfalerit-kalkopirit izomorfia azonban

nem egyszerű, »szabályos« jelenség. A szabályellenesség ott kezdődik, hogy a kalkopirit maga is elegykristály, FeS és CuS elegye, melyről **Borchert** klasszikus vizsgálatai alapján tudjuk, hogy a Cu-Fe-S rendszereknek csak bizonyos összetétel és hőmérséklet-szakaszon stabilis terméke (1). A szfalerit pedig külön-külön, eltérő százalékokban oldja a kalkopirit komponenseit (3). A szfalerit-kalkopirit elegykristály azonban szabályellenes azért is, mert nem alkalmazható rá az ideális elegykristályokra érvényes **Retger f.** szabály. Ez azt követeli meg, hogy az elegykristály rácsállandói a komponensekéből (azok százalékanak megfelelően) számítottakkal egyezzenek. Szfalerit-kalkopirit elegykristályoknál a számítottnál nagyobb a térfogat, tehát a rács fellazult, vagyis az oldott anyag egy része »anomálishan« épülhetett be a rácsba. Szfaleritnél jobban oldja a kalkopiritet a wurtzit, mely magasabb hőmérsékleten stabilis változata.

A kalkopirit oldódása szfaleritben és az oldódás termális változása tehát több független tényező összejártszása, melyekből valószínű az oldódás jelentős növekedése a hőmérsék emelkedésekor. Kísérleti adat csupán annyi áll rendelkezésemre, hogy az oldékony-ság a hőmérséklettel nő, 350° felett »meglehetősen nagy«, de pontos meghatározásról nincs tudomásom (2).

Ha a természetes szfalerit-kalkopiritrendszerekben végbement szételegyedés folyamatát akarjuk rekonstruálni, vagy a szételegyedés kritikus hőmérsékletét igyekszünk behatárolni, komoly nehézségekbe ütközünk. Legegyszerűbb a folyamat fordítottját megvalósítani, vagyis homogénné válásig hevíteni a rendszert. **Burger** kísérleteiben azt találta, hogy ez kalkopiritzárványos szfaleriteken $350-400^\circ$ között következik be — lassú lehűtés esetén pedig a zárványok újra fellépnek (2). **Seifert** hasonló kísérletek kritikai vizsgálata során kiemeli, hogy az így meghatározott homogenizálódási hőmérsékletet egyáltalán nem lehet a szételegyedés kritikus hőmérsékleteként kivetíteni (24). A homogénné válás erősen késleltetett folyamat, így ha a kísérleti eredményeket a hevítési idő ordinátájára visszük fel, olyan görbét kapunk, mely csak asszimptotikusan közelíti meg a végtelen hosszú idő alatt beálló homogenizálódás hőmérsékletét. Ez kézenfekvő, ha a homogénné válás, ill. szételegyedés kinetikáját vizsgáljuk. Néhánynapos kísérleteknél is jelentősen túl kell hevítelnünk a rendszert, hogy a szételegyedési testecskék eloszlása szilárd halmazállapotban diffúzió útján végbemehessen. Hidrotermális oldatból kivált szulfidoknál a teljesen szilárd fázis kialakulását már az anyakristály nagyobb oldóképességének megfelelő magasabb hő-

mérsékleten fel kell tételeznünk. Igen lassú lehülést, az időfaktor jelentős közreműködését kell feltételeznünk, hogy a hőmérséklet-esséssel metastabilitássá váló homogén rendszerben a szételegyedési testecskek megjelenését az alacsony hidrotermák hőmérsékletén megmagyarázhassuk. Szételegyedési rendszerek megjelennek ugyanis 200° alatt keletkezett telérekben is. Összetevőiből szételegyedési rendszert előállítani még nem sikerült. Sch w a r t z úgy számol be az intézetében 200° – 600° hőhatárok között végzett kísérletekről, mint amelyek semmiben sem igazolták a szfalerit-kalkopirit szételegyedést (23).

Kísérleti bizonyítékok nélkül is ragaszkodnunk kell a »kalkopiritcseppek« esetében a szételegyedés magyarázathoz, mert a szöveti képet másképpen értelmezni nem tudjuk. Szételegyedés mellett szólnak a több helyről leírt kalkopirit és pirrotincseppeket vegyesen tartalmazó szfaleritek. R a m d o h r olyan szételegyedési rendszert mutat be Kupferbergről (Szilézia), melynél a »kalkopiritcseppek« magjában pirrotin van (18. p. 109. Abb. 45). Az anyakristály tehát kikülönítette magából a szulfidokat, melyekre túltelítetté vált. Összefüggés látszik a lehülés gyorsasága, illetőleg későbbi felmelegedések és a cseppek nagysága és elhelyezkedése között (előrehaladottabb diffúzió), amint azt L e g r a y e a grönlandi kriolitpegmatitból (9), C l a r pedig Schneebergről kimutatta (4). Szételegyedésre utal a rendszerek összetétele is. A »kalkopiritcseppek« mennyisége kb. állandó nagyságrendű, annyi, amennyire nézve az anyakristály a szételegyedés hőmérsékletére lehülve túltelítetté vált. Nagyobb mértékű lehet a túltelítődés, ha wurtzit az első kiválás és ez a lehülés során alakul csak át szfaleritté. R a m d o h r ezt hidrotermálisnál magasabb hőmérsékletről írja le (15).

b) A szételegyedési rendszerrel szemben irányított összenövésről van szó a második rendszer esetében. Az összenövés rácsszerkezeti hátterét Gruner és Gross kellőképpen tisztázták (7, 6). A szfalerit és kalkopirit megfelelő rácsaiban az (100) (hexaéder, ill. bázis + II. r. prizma) és (111) (tetraeder, ill. biszfenoid) lapokkal párhuzamosan tisztán kén-, illetőleg fématomokból álló rácscikok váltakoznak egymással. Az összenövés ezekben az irányokban történik, úgy, hogy egy kénsík mindkét ásvány rácának közös elemeként szerepel. A közel egyező rácsméretek ezt lehetővé teszik.

A megfigyelt orientációk alapján a kalkopiritlemezek a szfalerit tetraederlapjai szerint helyezkednek el. Ez egyéb rácsszerkezeti kutatásokkal is összhangban van (111), ugyanis a szfalerit leglazább

rácscíkja (8), 880^o-ra hevítéskor a szfalerit úgy alakul át wurtzittá, hogy az (111) síkok távolodnak el egymástól a wurtzit (0001) szerinti rétegrácsának megfelelően.

1. Ez igazolná lemezes szfalerit-kalkopiritrendszerek szételegyedés útján való keletkezését. Szükségképen az (111) lapok mentén ütközik legkisebb akadályba a diffúzió, indokolt tehát, hogy az elkülönülő új fázis eszerint helyezkedjék el. R a m d o h r (18), N i g g l i (12), S c h w a r t z (22) szételegyedésre vezet vissza több irányított-lemezes szfalerit-kalkopiritrendszert. A toroiagai lemezes rendszerre ezt a magyarázatot, első sorban összetétele miatt nem tartom alkalmazhatónak.*

2. Egyidejű kiválás lenne a második magyarázat. Ha a fejlődő szfaleritkristályt körülvevő oldat kalkopiritre is telítetté válik, megfelelő adszorpciós jelenségek összejátszása mellett elképzelhető, hogy a kristály egy kénsíktól kezdve kalkopiritként nő tovább (25). Mihelyt az oldat kalkopiritre telítetlenné válik, ismét a szfalerit juthat uralomra. Ez a magyarázat a szfalerit-kalkopirit lemezek összenövésének mechanizmusát esetleg megvilágíthatja, de a rendszer elsődleges kiválására nem alkalmazható. A mikroszkópi képből a kalkopiritlemezek nem tekinthetők a szfalerit kristály különböző fejlődési szakaszain keletkezett kalkopiritburkok átmeteszeteinek. A szfaleritszem körvonala és a kalkopiritlemezek elhelyezkedése között összefüggés nincs. Nehéz lenne amúgyis az érchozó oldatban olyan sokszori, szabályos ritmusú koncentrációingadozást feltelezni, mely a rendszert ily módon létrehozhatta volna.

3. A lemezes szfalerit-kalkopiritrendszerben található kalkopiritfoltok körvonala az első kiválás után lezajlott másodlagos folyamatok fontosságára vet fényt. Kézenfekvő lenne kiszorításra (Verdrängung, replacement) gondolnunk. Egyes kalkopiritszemek rojtoságát lehetne egyedül kiszorítási szerkezetként értelmezni. Ezek azonban nagyon szűk térre korlátozott jelenségek és a kalkopiritlemezek megjelenése egyáltalán nem szorítkozik a kalkopiritfoltok udvarára, úgyhogy a rendszer előidézőjének a kiszorítást sem tartjuk.

* Sajnos, a kézirat lezárása után szereztem csak tudomást S z t r ó k a y K. »A nagybányai Kereszthegy ércásványai« c. munkájáról (Magy. Tud. Akad. Math. és Term.-tud. Értesítője 62.291—321. 1943.), melyben sok tekintetben hasonló, egyes vonásokban azonban elütő szfalerit-kalkopiritrendszereket ír le. Ezek tehát a Kárpátmedence ércesedéseiben nem egyedülállóak, lehet, hogy gyakoriak. A rendszerek létrejöttét illetően Sztrókay megállapításaival egyetértek. Rácszerkezeti tulajdonságok alapján azonban (110)-t összenövési síkként felfogni nem látszik indokoltnak.

4. Indokoltabbnak látszik a rendszer létrejöttét átkristályosodási, átépítődési (Umlagerung) jelenségekkel magyarázni. A mikroszkópi megfigyelésekből az olvasható ki, hogy a rendszeren a kalkopiritanyag átépítődésével stabilisabb állapotra irányuló változások mentek végbe. A kalkopiritfoltok kétségtelen rezorbcója azt árulja el, hogy a rendszer kalkopirit lemezeinek anyaga ezekből oldódott ki. Ezt támasztja alá az a megfigyelés is, hogy a rezorbción szegélyű kalkopiritfoltok a rendszer legtöbb részén elmaradhatatlanok, sőt rezorbción szegélyűek a rendszeren kívül, de annak közelében található kalkopirit szemek is. Rojtos kalkopirit szemek keletkezése pedig magyarázható úgy, hogy a lemezes rendszer kialakulásakor a szomszédos lemezek egybeolvadtak a kalkopiritfolttal.

Ilyen nagyszabású átépítődés lezajlásához ismét diffúzió lehetőségét kell feltételeznünk. Ezt elősegíthette a keletkezés utáni felmelegedés, amit S c h n e i d e r h ö h n meggondolásai alapján hidrotermális telérekben rejuvenáció nélkül is feltételezhetünk (20). A kisebb önálló kalkopirit szemek feloldódását termodinamikailag a gyűjtőkristályosodás (Sammelkristallisation) elvével indokolhatjuk, ha a lemezes rendszert, mint anomális elegykristályt egy szfaleritkristálynak tartjuk. Az összetétel állandóságát azonban még ez sem indokolja. Miért szállítódott a környező szemekből is kalkopirit a rendszer zónájába, hogy ott a kb. 40% kalkopirit — 60% szfalerit arány meg legyen, vagy a rendszerben lévő kalkopiritfoltok további oldódásával miért nem keletkeztek kalkopiritben dúsabb rendszerek?

Szfalerit-kalkopirit eutektikumra nem találtam adatot az irodalomban, a hidrotermális telérek keletkezéséről kialakult képpel különben sem egyeztethető össze, hogy a rendszert a két érc olvadékából vezessük le. Az eutektikus összetételnek szilárd állapotban, anomális elegykristályként való megvalósulása vezethet-e energia-minimumra? Ezeket a kérdéseket az ércmikroszkóp mellett megválaszolni nem lehet, itt a fizikus, kémikus segítsége szükséges. R a m d o h r hasonló »hálószerű« rendszert figyelt meg kalkopiritborniton a hühnerbergi bazalt érczárványaiban (15). Szerkezetét pontosabban nem írja le, csak kis nagyítású fényképet közöl róla, keletkezését általánosságban »Umlagerung«-gal magyarázza. B o r c h e r t kalkopiritin-kalkopiriten végzett hevítési kísérletei azt mutatják, hogy ha adott hőfokon a két fázis egymás mellett nem stabilis, mérhető sebességgel »bevándorol« (Einwanderung) egyik a másikba pseudo-eutektikus szerkezetet hozva létre (1). Hasonló ter-

mészetű jelenséggel számolhatunk a lemezes szfalerit-kalkopirit rendszerek kialakulásánál.

5. Kolloidjelenségekkel könnyen magyarázható a szfaleritgélben kalkopiritdúsabb héjgak kialakulása, melyből kristályosodáskor a kalkopiritfelesleg külön szilárd fázisként válik ki. Koncentrikus kalkopiritlemezes zónákat, mint gélstruktúrák nyomait írja le R a m d o h r Rammelsbergről (14). A toroiagai érc lemezes rendszereinek sávjai nem koncentrikusak, kristálytani irányokkal határoltak. Gélstruktúráknak nem tarthatók.

ÖSSZEFOGLALÁS.

Cseppalakú kalkopiritzárványokat tartalmazó szfaleritek keletkezése szételegyedéssel magyarázható. Nincs kizárva, hogy lemezes rendszerek is keletkezettek így, jelen vizsgálati anyag azonban erre nem utal. Szételegyedés útján létrejött rendszerek csak annyi kalkopiritet tartalmaznak, amennyire a szfalerit-anyakristály a szételegyedés hőmérsékletén túltelítetté vált : < 5%.

A zónákban megjelenő lemezes szfalerit-kalkopiritrendszer kalkopiritlemezei a szfalerit (111) szerint rendeződnek. Szfalerit-kalkopirit arány kb. 60 : 40. A rendszerben és környékén levő kalkopirit-szemek rezorbciós szegélyűek, így a kalkopiritlemezek átkristályosodás során azok rovására keletkezettek.

Bármilyen kísérlet a szfalerit-kalkopiritrendszerek geológiai hőmérőként való alkalmazására kétes értékűnek látszik. A rendszereket létrehozó jelenségeket pontosan még nem ismerjük, de valószínű, hogy távoli hőmérséklethatárok között léphettek fel.