

JÁN BABČAN\*

## ZUR GEOCHEMIE DES SELENS DES SLOWAKISCHEN TEILS DER WESTKARPATEN

**Zusammenfassung:** In vorliegender Arbeit wird die Auswertung der Erkundung der Sulfide, besonders des Pyrits aus der Westkarpatenregion, in bezug auf den Selengehalt, gegeben. Am zahlreichsten sind die durchgeführten Analysen in den syngenetischen Pyritvererzungen aus dem Bereich Mníšek und Smolník, aber es werden auch Übersichtstabellen über die Selengehalte in den Pyriten anderer Lagerstättentypen der Westkarpaten vorgelegt. In der Arbeit ist auch die Methode der Analyse von Sulfiden auf Selen angeführt.

Die Daten über die Selengehalte in den Sulfiden des slowakischen Teils der Westkarpaten sind bisher sehr sporadisch und die wenigen, die vorhanden sind, verlangen die Revision, wie auf das z. B. O. Fušán und J. Kantor (1953) im Zusammenhang mit der Zitierung der älteren Selenbestimmungen im Material der Lagerstätte Alžbeta in Bystrý Potok in Zips-Gömörer Erzgebirge hinweisen. Im allgemeinen kann man diesen Mangel der Daten durch die Schwierigkeiten bei der Selenanalytik erklären, die sich praktisch bis in die kürzliche Vergangenheit erwiesen.

Nach der Aussarbeitung der schnellen und genügend präzisen Methode der Selenbestimmung in verschiedenen Mineralrohstoffen traten wir zur systematischen Untersuchung des Selengehaltes in den tschechoslowakischen Sulfiden heran. Bisher haben wir zwar zur Disposition mehrere Daten über die Selengehalte in den Sulfiden aus den slowakischen Karpatlagerstätten gehabt, aber dieses Material erlaubt uns bisher keine Schlußfolgerungen mit dem Regionalcharakter auszusprechen. Das Ziel dieser Arbeit ist eine mehr oder weniger statistische Übersicht der Resultate mit dem, daß die Schlußfolgerungen später ausgesprochen werden.

### Forschungsmethodik

Selen gehört unter den typischen Spurenelementen mit allen Problemen der Elementenforschung dieser Kategorie. Ein wichtigstes Problem dieser Art ist die Analytik des Selens. Die Bestimmungsweisen des Selens, die bisher in der Literatur zitiert worden sind, verlangen zu große Materialmenge, praktisch nicht weniger als 5 Gramm. Die Vorbereitung dieser reinen Materialmenge ist manchmal nicht zu lösen und darum ist bisher die Selengeochemie relativ ungenügend ausgearbeitet.

Im Institut für Mineralrohstoffe in Kutná Hora haben wir eine einfache Methode der Selenbestimmung ausgearbeitet, die bei der Einwaage 1 g der Probe noch 0.0003 % Se zu bestimmen erlaubt.

Der Tatbestand der neuen Selenbestimmungsweise beruht auf die Materialzersetzung. Für die Zersetzung gebraucht man sogenannte Sintermethode (S. Ju. Fajberg 1953), die bei der Schwefelbestimmung benutzt wird. Bei dieser Methode wird die Probe mit dem Gemisch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{MgO}$  durchmischt und im Muffelofen bei 700—750 °C gebackt. Nach der Abkühlung wird die gesinterte Masse mit Wasser ausgelaugt und Selen aus der Lösung durch die Reduktion als Metall ausgeschieden. Der ausgeschiedene Metall wird nach der Lösung durch zweckmäßige Weise (kolorimetrisch, titrimetrisch oder gravimetrisch) bestimmt — in Zusammenhang mit Selengehalt in der Lösung.

Die Arbeitsvorschrift: Auf den Boden des Porzellanstieglers gibt man 0,5 cm mächtige

\* Ing. J. Babčan CSc., Institut für Mineralrohstoffe, Kutná Hora, Hloušeká 279.

Schicht der Sintermischung  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{MgO}$  (1 : 1 bis 3 : 2), dann fügt man das Gemisch gut durchgemischter Probe (bis 1 g Sulfidmaterial) mit der 6-maligen Menge der Sintermischung  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{MgO}$  zu. Das Gemisch überschichtet man noch mit 0,5 cm mächtiger Schicht von reiner Sintermischung.

Den Tiegel mit der Probe und mit der Sintermischung legt man in einen kalten elektrischen Muffelofen ein und durch langsame Erwärmung wird die Temperatur bis an 700–750 °C erhöht, bei der werden die Proben während 3 Stunden belassen. Nach der Abkühlung wird der Tiegelinhalt durch Wasser mit etwa  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2–3 %) ausgelaugt. Bei dieser Prozedur geht Schwefel in die Lösung wie Sulfat und Selen wie Selenit ( $\text{SeO}_3$ ) oder Selenat ( $\text{SeO}_4$ ) über. Die Lösung wird abfiltriert und der Niederschlag wird gründlich durch 2–3 %-ige Lösung  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  durchgewaschen.

Im Filtrat wird nach Ansäuern und Erwärmung der Lösung fast bis zum Sieden mit Hydraziniumsulfat und Zinnchlorür elementarer Selen reduziert und gefällt. Die Lösung wird auf dem Wasserbad binnen 9 St. belassen, der elementare Metall wird abfiltriert, durch verdünnte Salzsäure (1 + 10) gewaschen und direkt am Filter in heißer konzentrierten Chlorwasserstoffsäure mit konz. Salpetersäure (auf 1 ml konz.  $\text{HCl}$  gibt man 1 Tropfen konz.  $\text{HNO}_3$  zu) gelöst. Im Filtrat wird Selen kolorimetrisch bestimmt. Wir haben die Färbung der Lösung mit Kolloidselen in Gegenwart von Gelatine gemessen.

Selen haben wir fast in allen Fällen in den monomineralen Proben bestimmt, nur in einigen Fällen haben wir für die Selenbestimmung die Industriekonzentrate von Sulfidmineralen oder natürlichen Erzmineralmischungen benutzt.

### *Übersicht der Resultate*

Die Untersuchung des Selengehaltes der Sulfidminerale des slowakischen Karpatteiles haben wir bisher hauptsächlich auf die Lagerstätten des Zips-Gömörer-Erzgebirges vermessen. Aus den anderen Gebieten haben wir mehr oder weniger einzelne Proben mit der Orientierungsvermessung und mit dem Ziel die zufälligen Industrielagerstätten zu begrenzen verfolgt.

Am ausführlichsten wurde vorläufig das Selenvorkommen in Pyrit-Chalkopyrit-Lagerstätte Smolník und in manchen weiteren Lagerstätten in der Nähe von Smolník studiert.

Die Genese der Lagerstätte Smolník ist nicht mit der Endgültigkeit aufgelöst. J. Ilavský und I. Čilík (1959) und J. Ilavský und J. Mrozek (1960) halten diese Lagerstätte für exhalation-sedimentärisch. Nach J. Mrozek (1959) kann man auf der Lagerstätte zwei Typen der Vererzung unterscheiden: Die Körper von Kompaktpyrit und die Impregnationserzen mit Pyrit und Chalkopyrit (sogenannte Glimmen). Außerdem kann man auf der Lagerstätte nach der Erzstruktur und Textur einige Subtypen unterscheiden. Der wichtigste Erzmineral der Lagerstätte ist Pyrit, quantitativ untergeordnet ist Chalkopyrit. Die weiteren sulfidischen Minerale — Arsenopyrit, Galenit, Sphalerit, Tetraedrit und Pyrrhotin können wir als akzesorische halten.

Nach unserer Forschung bewegt sich das Selengehalt in Pyrit aus Smolník im Bereich 0 bis 600 g/t (301 Proben), im Durchschnitt enthält Pyrit 41,3 g/t Se. Im Chalkopyrit schwankt der Selengehalt von 4 bis 512 g/t (insgesamt 56 Proben), im Durchschnitt ist Selengehalt 60,7 g/t. Der maximale Selengehalt im Pyrit und Chalkopyrit aus Smolník gehört zu den größten Selengehalten in diesen Mineralen der ganzen ČSSR. Aus den weiteren Mineralen wurde der Selengehalt im Galenit (440 bis 1160 g/t — 4 Proben), Sphalerit (198 bis 940 g/t — 2 Proben) bestimmt.

Aus den Resultaten folgt klar aus, daß Chalkopyrit wesentlich höhere Selengehalte als Pyrit zeigt. Das Verhältnis S : Se im Chalkopyrit ist im Durchschnitt 3 mal höher als im Pyrit.

Tabelle 1. Selengehalt im Pyrit aus Smolník

Horizont	Durchschnittlicher Selengehalt g/t	Proben- anzahl	Gefundener Gehalt	
			der niedrigste	der höchste
Ignác-Mier	267,8	9	30	600
Karitas	45,6	67	5	98
I.	33,8	74	5	189
II.	33,8	91	0	172
IV.	19,1	20	7	30
V.	26,3	7	5	60
Bohrung G-35	24,5	33	6	40

Tabelle 2. Selengehalt im Chalkopyrit aus Smolník

Horizont	Durchschnittlicher Selengehalt g/t	Proben- anzahl	Gefundener Gehalt	
			der niedrigste	der höchste
Ignác-Mier	27,5	3	11	44
Karitas	68,5	10	9	101
I.	77,8	25	5	512
II.	28,3	11	4	85
IV.	46,6	8	20	109

Die vertikale Selendislokation im Pyrit auf der Lagerstätte Smolník demonstriert die Tabelle 1. In der Richtung in die Tiefe verniedrigt sich im Pyrit der Selengehalt. Die Gesetzmäßigkeiten beim Chalkopyrit sind gewissermaßen abweichend (Tab. 2). Beim Pyrit wurde die teilweise Abhängigkeit des Selengehalts auf der Kristallform bemerkt. Die größten Selenkonzentrationen hat Pyrit mit unregelmäßiger Form, die niedrigeren Gehalte sind in den Kuben und die niedrigsten in Pentagonal-dodekaedern. Nach der Größe der Kristallindividuen weisen die höchsten Gehalte die kleinsten Körnchen des Pyrits aus. Nach dem Charakter der Erzen wurden die höchsten Selengehalte in Kompakterzen, die niedrigsten in Erzen des Impregnationstypes (sogenannte Glimmen) festgestellt.

Der Lagerstätte Smolník ist genetisch die polymetallische Lagerstätte Bystrý Potok nahe. Das Haldenmaterial dieser Lagerstätte wurde ausführlich durch O. Fušán und J. Kantor (1953) studiert. Sie stellten zwei Typen der Vererzung fest — kompakte Pyriterzen und die Polymetallerzen mit Pyrit verschiedenen Generationen. Pyrrhotin, Sphalerit, Galenit, Tetraedrit, Chalkopyrit und Sulphosalzen.

Nach den älteren Analysen (zit. O. Fušán und J. Kantor 1953) wurde in einem Polymetallerz dieser Lagerstätte 0 bis 1,76 ‰ Se festgestellt. In der neueren Analyse (l. c.) wird der Selengehalt nur in Spuren angegeben. Die zitierten Autoren zeigten auf die wahrscheinliche Ungenauigkeit in den älteren Analysen mit extrem hohen Selengehalt an. Freilich auch die neueste Analyse, die die Autoren anführen, ist wahrscheinlich nicht genau, weil namentlich das Polymetallerz hauptsächlich mehr Selen enthält, wie es Autor dieser Arbeit festgestellt hat.

Bei 4 Pyritproben (ohne ausführliches Studium der Generationen) aus dem Haldmaterial der Alßbeta-Lagerstätte in Bystrý Potok haben wir 16 bis 102 g/t Se festgestellt, bei dem durchschnittlichen Gehalt 48 g/t. Chalkopyrit enthält relativ wenig Selen — 15 bis 29 g/t (2 Proben), dafür weist Galenit die höchsten Gehalte aus — 13 bis 420 g/t (3 Proben), im Durchschnitt 155 g/t. Zwei Analysen von Sphalerit haben die Resultate 15 bis 24 g/t Se, im Durchschnitt 19 g/t geboten.

Weil die älteren und auch die neueren Analysen, die O. F u s á n und J. K a n t o r zitierten, die sich auf das Polymetallerz bezogen haben, haben wir einige Mineralgemische analysiert. Die Resultate gibt die Tabelle 3. Die Beschreibung der Proben ist nach dem sinkenden Gehalt der einzelnen Bestandteile gewählt.

Tabelle 3. Selengehalt im Polymetallerz der Lagerstätte Alßbeta

No-Probe	Die Beschreibung der Probe	Selengehalt g/t
162	Pyrit-Galenit-Sphalerit-Erz	85
163	Pyrit-Galenit-Sphalerit-Erz	36
164	Pyrit-Galenit-Erz	23
165	Pyrit-Chalkopyrit-Erz	22

Aus weiterer Lagerstätte in der Nähe Smolník — Fichtenhübel — studierten wir den Selengehalt in den Sulfiden aus den Sideritadern dieser Lagerstätte. Von den Sulfiden sind da nach dem Studium Z. T r d l i č k a und F. K u p k a (1957) Arsenopyrit, Chalkopyrit, Pyrit, Pyrrhotin, Tetraedrit, akzessorisch noch Kobellit, Jamesonit und Sphalerit vertreten. Im Kobellit wurde 751 g/t Se und im Gemisch Jamesonit und Kobellit 201 g/t Selen gefunden.

Auch die weiteren Minerale aus der Lagerstätte Fichtenhübel zeigen relativ höhere Selengehalte. Im Arsenopyrit haben wir 14 bis 29 g/t Se (2 Proben), im Chalkopyrit 19 bis 29 (5 Proben), im Pyrit 24 bis 66 (5 Proben), im Pyrrhotin 30 bis 44 (3 Proben) und im Tetraedrit 54 bis 82 g/t Se (2 Proben) festgestellt. Das Selengehalt im Tetraedrit aus dieser Lagerstätte gehört unter die höchsten Gehalte in Tetraedriten des ganzen Teils der slowakischen Karpaten.

Aus dem Südtail des Zips-Gömörer-Erzgebirges wurde noch gewissermaßen ausführlich der Selengehalt der Sulfiden der Lagerstätte Mária bei Rožňava verfolgt. Nach F. N o v á k (1959) kommen in den Sideritgängen aus Sulfiden hauptsächlich Tetraedrit vor. Stellenweise ist er in untergeordneter Menge durch Pyrit, Chalkopyrit und Arsenopyrit begleitet. Akzessorisch wurde noch Gersdorffit, Pyrrhotin, Sphalerit, Bournonit und Markasit festgestellt.

Das Material aus der Lagerstätte Mária gehört zum Material das an Selengehalt sehr arm ist. In keinem Mineral überschritt der Selengehalt 22 g/t. Im Tetraedrit stellten wir 13 bis 21 g/t (2 Proben), im Pyrit 9 bis 22 (2 Proben) und in Chalkopyrit 9 g/t Se fest.

Aus den anderen Teilen des slowakischen Erzgebirges wurden nur einzelne Vorkommen verfolgt, welche man hinsichtlich zur bedeutenden Schwankung des Selengehaltes in den Sulfiden nur für Orientierungsdaten halten kann. So im Antimonit aus Čučma wurde 23 g/t, im Chalkopyrit aus Heľmanovce 64, aus Rudňany 20, in der Mischung Chloantit und Smaltin 23 und in Pyrit, gleich aus Rudňany, 23 g/t Se gefunden.

Aus dem Erzgebiet der Niederen Tatra und Hohen Fatra wurde die Aufmerksamkeit vor allem dem Tetraedrit gewidmet. Es ist interessant, daß der Selengehalt in den Tetraedriten aus verschiedenen Lokalitäten sich beiläufig gleicht. Tetraedrit aus Drnovo enthielt 44, aus Špania Dolina 42 und aus Trangoška 51 g/t Se. Als weitere Minerale wurden Jamesonit aus Lomnista mit 51 g/t Se, Antimonit aus Malé Železnô (25 g/t) und ein Antimonitkonzentrat (mit ca 58 % Sb) aus Dúbrava mit 18 g/t Se verfolgt.

Aus dem Gebiet der jungen Vulkanite haben wir uns mit den Mineralen aus der Lagerstätte Banská Štiavnica befaßt, wo wir uns hauptsächlich auf das Galenit eingestellt haben. Insgesamt wurden 11 Proben Galenit (ohne nähere Lokalisation in der Lagerstätte) mit dem Gehalt 8 bis 185 g/t Se analysiert. Aus den weiteren Mineralen wurden Chalkopyrit (75 g/t), Pyrit (20 g/t) und Sphalerit, der kein Selen enthält, verfolgt. Aus dem vulkanischen Gebiet wurde noch Antimonit aus Kremnica mit dem Gehalt 26 g/t Se analysiert.

Aus der geochemischen Hunsicht ist der relativ hohe Selengehalt im Pyrit aus der Talk-Magnesit-Lagerstätte Samo bei Hnúšťa sehr interessant. In diesem Pyrit wurde 80 g/t Se gefunden.

Wenn noch nicht bisher solche Menge der Experimentalresultate vorhanden ist, was schon früher gesagt wurde, um wir über Selen geochemische Schlußfolgerungen in Zusammenhang mit Regionalcharakter aussprechen zu können, doch ist es möglich auf Grund gewonnenen Ergebnissen wenigstens eine Erhöhung des Selengehalts in den Hauptsulfiden von Lagerstätten „smolnisches Types“ im Sinne der Theorie nach J. Ilavský (1962) zu konstatieren. Die Vererzung dieses Types ist für die Lagerstätte Smolník und Alžbeta charakteristisch. Gerade auf diesen Lagerstätten weisen die Hauptsulfidminerale (Pyrit, Chalkopyrit, Galenit) die höchsten Selengehalte aus. Das bestätigt auch der ausnahmsweise Charakter der Genesis dieser Lagerstätte und die Ansichten von J. Ilavský. Der große Selengehalt im Kobellit aus Fichtenhübel kann man nicht mit dem Se-Gehalt in Sulfiden der Lagerstätte Smolník und Alžbeta vergleichen, hauptsächlich darum, weil sich im Fall des Kobellits von Fichtenhübel um einen akzessorischen Mineral handelt, in welchem zur enormen Selenkonzentration ankommt. Z. B. Kobellit aus der schwedischen Lagerstätte Skellefte Distrikts enthält 4 bis 6 % Se (S. Bergenfelt 1953).

Auf den anderen Lokalitäten der Selengehalt solche markante Konzentrationen weist nicht aus und die Schlußfolgerungen können wir bis nach der Anhäufung weiterer Resultate aussprechen.

### *Schlußfolgerungen*

In der Vergangenheit wurden die Selenvorkommen auf dem Gebiet der Slowakei sehr vereinzelt registriert und außerdem verlangen sie die Revision, deshalb wir sie praktisch nicht in Betracht nehmen können. Erst in den letzten 2 Jahren wurde mit dem systematischen Studium des Selengehaltes der Sulfidminerale begonnen. Das bisherige Experimentalmaterial erlaubt aber vorläufig keine allgemeinen Schlußfolgerungen des Regionalcharakters auszusprechen.

Ausführlich wurde die Selengeochemie auf der Pyrit-Chalkopyrit-Lagerstätte Smolník in Zips-Gömörer-Erzgebirge verfolgt. Der Selengehalt im Pyrit bewegte sich im Bereich von 0 bis 600 g/t, im Chalkopyrit von 4 bis 512, im Galenit von 440 bis 1160, im Sphalerit von 198 bis 940 g/t Se. Im Kobellit aus der Lagerstätte Fichtenhübel wurde 751 g/t Se gefunden. Auch die weiteren Minerale aus dieser Lagerstätte weisen erhöhte Selengehalte (Arsenopyrit — 14 bis 29, Chalkopyrit — 19 bis 29, Pyrit — 24 bis 66,



Pyrrhotin — 30 bis 44. Tetraedrit 54 bis 82 g/t Se) aus. Aus dem gömören Teil des Erzgebirges wurde noch das Material aus der Lagerstätte Mária bei Rožňava (Chalkopyrit — 9, Pyrit 9 bis 22, Tetraedrit 13 bis 21 g/t Se) verfolgt. Im Pyrit aus Talk-Magnesit-Lagerstätte Samo haben wir 80 g/t Se gefunden.

Auch auf der Lagerstätte Alžbeta in Bystrý Potok in der Nähe von Smolník wurden relativ hohe Selengehalte in den Sulfiden (Chalkopyrit — 15 bis 29, Pyrit — 16 bis 102, Galenit — 13 bis 420, Sphalerit — 15 bis 24 g/t Se) gefunden.

Aus den anderen Teilen des Erzgebirges wurden bisher einige Minerale verfolgt: Antimonit (aus Čučma — 23 g/t Se), Chalkopyrit (Helemanovce — 64, Rudňany — 20 g/t Se), Chloantit-Smaltin (Dobšiná — 23 g/t Se), Pyrit (Rudňany — 23 g/t Se).

Aus dem Erzgebiet der Niederen Tatra und Hohen Fatra wurde die Aufmerksamkeit vor allem dem Tetraedrit (Drnovo — 44, Špania Dolina — 42, Trangoška — 51 g/t Se) gewidmet. Aus den anderen Mineralen haben wir Jamesonit aus Lomnista (51 g/t) und Antimonit aus Malé Železnô (25 g/t Se) analysiert.

Aus dem Gebiet der jungen Vulkanite studierten wir das Selenvorkommen im Antimonit aus Kremnica (26 g/t). Aus Banská Štiavnica analysierten wir Galenit (8 bis 185 g/t), Chalkopyrit (75 g/t), Pyrit (20 g/t) und Sphalerit (0 g/t Se).

Aus dem bisherigen Studium kann man nur die Schlußfolgerung über die erhöhte Selenkonzentration in den Hauptsulfiden der Lagerstätten des „smolnischen Types“ mit bisher nicht verläßlich erklärender Genesis aussprechen. In diese Gruppe gehört die Pyrit-Chalkopyrit-Lagerstätte Smolník und die Polymetall-Lagerstätte Alžbeta in Bystrý Potok.

#### SCHRIFTTUM

Bergenfelt S., 1953: Om förekomsten av selen i skelleftefältets sulfid malmer. Geolog. fören Stockholm Förh. 75, Stockholm. — Fajnb erg S. Ju., 1953: Analiz rud cvetnych metallov. Gos. nauč. technič. izd. lit. po černej i cvetnoj metallurgii, Moskva. — Fusán O., Kantor J., 1953: Chalkografické pozorovanie na sulfidickom ložisku „Alžbeta“ v Bystrom potoku. Geol. sborn. Slov. akad. vied 4, 3—4, Bratislava. — Ilavský J., 1962: Metalogenetický vývoj gemerid a jeho problémy. Geologické práce 61, Bratislava. — Ilavský J., Čilič I., 1959: Náčrt metalogenézy Západných Karpát. Geol. práce k 15. výročiu SNP a oslobod. ČSR, Bratislava. — Ilavský J., Mrozek J., 1960: Gotlandské (?) dolomity a ich vzťah k pyritovému zrudneniu v Smolníku. Geol. práce, Zprávy 20, Bratislava. — Mrozek J., 1950: Výpočet zásob závodu Smolník. ŽB Spišská Nová Ves. — Novák F., 1959: Tetraedrit z ložiska Mária u Rožňavy. Geol. práce 56, Bratislava. — Pavlova V. N., Vasiljeva N. G., Kašlinskaja S. E., 1961: Otdelenie i opredelenie malych količestv tellura. Zavod. lab. 27. — Trdlička Z., Kupka F., 1957: Kobellit a ryzi vismut z lokality Fichtenhübel na Slovensku. Sborník k osmdesátinám akademika F. Slavíka, Praha.

Zur Veröffentlichung empfohlen von B. Campbell.