

Potvrdenie identifikácie niektorých akcesorických Ni-minerálov zo sideritových ložísk Spišsko-gemerského rudohoria pomocou elektrónkovej mikrosondy

CYRIL VARČEK

Identification de quelques minéraux accessoires du nickel se trouvant aux gisements de sidérite des Monts métallifères du Spiš du Gemer (Spišsko-Gemerské rudohorie) confirmée par la sonde électronique.

Par l'étude de la distribution des éléments dans les minéraux par la sonde électronique, qui se trouvent aux filons de sidérite à Rožňava, on a complété et constaté l'identification précédente des minéraux accessoires du nickel — pentlandite, violarite et nickel antimonial (ullmannite), constatés par l'auteur de cet article.

Pri svojich predchádzajúcich výskumoch paragenetických pomerov početných rudných ložísk v širokej oblasti Rožňavy, Nižnej Slanej, Drnavy a Medzeva v r. 1955 až 1965 zistil som značnú rozšírenosť viacerých minerálov niklu, pravda, väčšinou len v akcesorických množstvách. Išlo o početné nové výskyty z tejto oblasti už známych minerálov, gersdorfitu a milleritu a prvýkrát zistené výskyty pentlanditu, violaritu, siegenitu, bravoitu a ulmanitu v paragenéze sideritových ložísk Spišsko-gemerského rudohoria. Vo väčšine prípadov sa tieto minerály vyskytovali len v takých malých mikroskopických zrníčkach, že sa dali určiť iba ich optické vlastnosti a veľmi ťažko sa dalo niekedy urobiť diagnostické leptanie a mikrochemické kvalitatívne skúšky. Takmer nikdy sa nedalo vyseparovať ani malé množstvo čistého materiálu pre spektrálne a röntgenometrické analýzy, čo sťažovalo, alebo znemožňovalo jednoznačnú identifikáciu.

V r. 1969 sa mi naskytla možnosť preskúmať niektoré z uvedených minerálov pomocou mikrosondy (typ JEOL — JXA — 3A) na Mineralogicko-petrografickom ústave Technickej univerzity v Clausthale/Zellerfelde. Za láskavú ochotu si dovoľujem poďakovať vedúcemu ústavu univ. prof. H. Borchertovi a vedeckému asistentovi Dr. Hermannovi Giesovi.

Pentlandit

Prvé, najhojnejšie a najcharakteristickejšie výskyty pentlanditu som zistil vo vzorkoch pyrotínu, odobraných na XI. horizonte žily Bernardi v Rožňave (C. Varček 1959, 1961). Mikroskopicky sa v pyrotíne pozorovali hojné, typické plameňové, vretenovité a vločkovité odmiešania, ba aj drobné kryštalické zhluky minerálu odpovedajúceho výzorom pentlanditu. Bolo to prekvapujúce zistenie pre takýto typ ložísk (mezotermálna sideritová žila s menším množstvom sulfidov).

Minerál má svetlokrémovú farbu, typickú pre pentlandit, je izotrópny, tvrdosť má podľa reliéfu trochu vyššiu ako pyrotín, zreteľne vyššiu ako chalkopyrit. U väčších zrníčok pozorovať odlučnosť podľa (111). Pri diagnostickom leptaní

nereagoval so žiadnym zo šiestich štandardných činidiel, len s HNO_3 slabo zhnedol od okrajov zŕn (postihnutých premenou). Spektrálnymi analýzami tohto pyrotínu sa zistil vedľa Fe i obsah Ni nad 1 % a kvantitatívnou chemickou analýzou sa zistil obsah Ni v množstve 3,9 %, čo svedčilo o prítomnosti pentlanditu.

V citovaných prácach som vyslovil predpoklad, že hoci je pyrotín-pentlanditová asociácia na sideritových žilách veľmi prekvapujúca, môže sa tu aj častejšie vyskytovať. Nikel je relatívne dosť hojným prvkom na početných ložiskách a v prípade, že sa na danom ložisku slabo uplatnil arzén, vytvoril nikel sírniky (Ni-pyrotín, pentlandit, millerit, Ni-lineit, bravoit) resp. na žilách s hojnejším uplatnením Sb mohol vzniknúť antimónový analogon gersdorfitu, t. j. ulmanit. Tento názor sa potvrdil, keď som zistil pentlandit a ďalšie z uvedených Ni-minerálov aj na blízkej žile Sadlovská, potom na žile Irma pri Drnave a na ložisku Nižná Slaná (C. Varček 1959, 1963).

Na mikrosonde som skúmal nábrus pyrotínu s väčšími vločkovitými odmiešatinami pentlanditu zo žily Bernardi. Výsledky zobrazujú fotografie na tabuľke č. 1. Na obrazoch elektrónovej odrazovosti (BEI = backscattered electron image) sú vločky pentlanditu svetlejšie než okolný pyrotín. Ďalšie fotografie zobrazujú rozloženie prvkov a vidieť z nich jasne, že nikel je sústredený do pentlanditu, kým okolný pyrotín má len malú prímes Ni a železo je v pentlandite tiež podstatne zastúpené, ale trochu menej než v pyrotíne. Iné prvky, napr. kobalt, nie sú zreteľnejšie zastúpené, čo sa zistilo, okrem mikrosondy, aj skôr pomocou spektrálnej analýzy. Nemôže preto ísť napr. o Co-pentlandit zistený pred nedávnom vo Fínsku, ale je tu prítomný normálny pentlandit.

Millerit a violarit

Vo viacerých prípadoch pozorovať, že pentlandit tu podľahol neskoršej premene v iný Ni-Fe minerál (C. Varček 1961). Premena začína od okrajov odmiešatin pentlanditu a niekedy ich postihuje v celom rozsahu. U väčších zŕn postupuje podľa plôch odľučnosti, čím sa táto silne zvýrazní. Produkt premeny je tmavší, ružovofialovej farby, izotropný, niekedy pozorovať jeho veľmi jemnozrnú agregátnu štruktúru. Takáto premena je bežne známa z likvidmagmatických ložísk typu Sudbury. P. Ramdohr (1955) uvádza, že ide prevažne o minerál bravoit, iní autori, napr. C. E. Michener — A. B. Yates (1944) uvádzajú, že produktom premeny je jemná zmes bravoitu a violaritu. A. D. Genkin (1959) dokázal, že vo väčšine prípadov to nie je bravoit, ale violarit. Na vzorkoch zo Spišsko-gemerského rudohoria som tento minerál tiež identifikoval ako violarit, aj keď nevyklúčujem možnú prímes jemnučkých zrníček bravoitu.

Pri diagnostickom leptaní reaguje tento minerál dosť intenzívne s HNO_3 1:1, hnedne a tmavne, bez uvoľňovania bublínok. Na nábrusoch po dlhšom styku so vzduchom nabieha do tmava.

K asociácii týchto akcesorických Ni-minerálov patrí ešte siegenit, millerit a kryštallický bravoit. Okrem žily Bernardi som tieto minerály zistil aj na žile Sadlovská, kde sa pozorovali jednak makroskopické vláskovité zhluky milleritu v drúzovej dutine sideritu a tiež drobné mikroskopické zrnká Ni-lineitu (siegenitu) prerastané typickými orientovanými lamelkami milleritu. Ďalšie zistené akcesorické výskyty týchto minerálov sú na žile Irma pri Drnave a na ložisku Manó v Nižnej Slanej.

Uvedené minerály sa pre nepatrné rozmery dali približne určiť len na základe optických vlastností a veľmi ťažko uskutočniteľných mikrochemických skúšok. Overenie ich identifikácie pomocou mikrosondy je preto dôležité.

Obrazy rozloženia základných prvkov som vykonal na nábruse zo žily Bernardi. V pyrite susediacom s pyrotínom (obsahujúcom hojne pentlandit) sú tenké trhlínky, vyplnené chalkopyritom, milleritom a fialovkastým Ni-minerálom lineitového výzoru (violaritom?). Časť žilky vidieť na obraze elektrónovej odrazivosti (Tab. 2, obr. 1). Okolný pyrit je na fotografii tmavý, žilka je tvorená svetlejším milleritom a tmavším lineitovým minerálom. Z ďalších obrazov vidieť, že oba tieto minerály obsahujú podstatné množstvo niklu, lineitový minerál má okrem toho aj hodne železa. Kobalt nie je hojne zastúpený, trochu je ho v lineitovom mineráli, avšak menej než v okolnom pyrite (to značí, že ide len o vedľajšiu prímes).

Na základe týchto údajov je jednoznačne potvrdená identifikácia milleritu (tá inak bola jasná už aj z mikroskopických pozorovaní — typická žltá farba, silná anizotropia, tvrdosť a pod.) a okolný izotropný minerál fialovkastej farby má skutočne chemizmus odpovedajúci predpokladanému violaritu. Obsahuje podstatné množstvo Ni a Fe a vedľajšiu prímes Co. Aby sa vylúčila zámena s niektorým ďalším podobným minerálom, urobila sa na mikrosonde kontrola prítomnosti Cu, As, Sb a Bi, ktorá vyšla negatívne.

Táto minerálna asociácia vznikla zrejme počas prínosu roztokov bohatších na síru a ich pôsobením na staršiu pyrotín — pentlanditovú asociáciu.

Ulmanit a gersdorfit

Zo Spišsko-gemerského rudohoria boli už dávno známe viaceré výskyty sulfoarzenidov a arzenidov niklu (napr. Dobšiná, Rožňava, Prakovce, Čučma a i.). Väčšinou išlo o gersdorfit a menej hojný chloantit. Pri svojich výskumoch paragenetických pomerov rudných žíl v južnej časti Spišsko-gemerského rudohoria som zistil akcesorické výskyty bielych izotropných minerálov niklu na niekoľkých desiatkach siderit-sulfidických žíl a podobne aj ďalší autori v iných častiach tejto rudnej oblasti.

Na týchto početných výskytoch sa popri zrejmom gersdorfite, alebo aj samostatne, pozoroval ďalší Ni-minerál trochu odlišných vlastností. Z mikroskopických pozorovaní vychádzalo, že to môže byť najskôr ulmanit, dovtedy zo Spišsko-gemerského rudohoria ani z Československa neznámy. Jednoznačnej identifikácii bránila skutočnosť, že sa vyskytoval v nepatrných množstvách, nedovoľujúcich separáciu čistého materiálu pre chemické alebo röntgenometrické analýzy. Časté intímne prerastanie s gersdorfitom, tetraeditom a inými minerálmi sťažovalo aj použitie spektrálnych analýz alebo mikrochemických skúšok, pretože nebolo jasné, z ktorého minerálu prvky pochádzajú. Nakoniec, veľké ťažkosti spôsobovalo, že vlastnosti týchto dvoch podobných minerálov sa v mineralogických príručkách popisujú veľmi rozdielne, často celkom naopak. Napr. aj v najdôkladnejšej príručke rudnej mikroskopie od P. R a n m d o h r a (1955) a aj u niektorých ďalších autorov sa uvádza, že ulmanit má oproti gersdorfitu v nábrusoch vyšší reliéf a je tvrdší. V našich prípadoch mal však predpokladaný ulmanit vždy oproti gersdorfitu nižší reliéf a aj meranie mikrotvrdosti dokázalo, že je naozaj mäkkší.

Nepozorovali sa u neho zväčša tak zreteľné prejavy štiepatelnosti a tendencie

k idiomorfnému vývoju ako u gersdorfitu a neprejavovala sa u neho nikdy zonálna stavba. Oproti gersdorfitu sa zreteľne intenzívnejšie leptá s HNO_3 a v roztočku sa mi potom podarilo v početných prípadoch mikrochemickou skúškou určiť popri Ni ako hlavný prvok aj Sb (s HCL, KJ a CsCl), čo bolo hlavné kritérium jeho identifikácie ako ulmanitu. Správnosť určenia sa potvrdila aj röntgenograficky vo vzorku gersdorfitu s prímiesou tohoto minerálu zo žily Bernardi, u ktorého sa prejavila aj väčšina hlavných línií ulmanitu (C. Varček 1959). Čoskoro potom našiel a identifikoval väčšie zrná ulmanitu zo žily Sadlovská v Rožňave aj F. Novák (1960) a autor tiež jednoznačne identifikoval ulmanit mikroskopicky, spektrálnou i röntgenografickou analýzou z ložiska Nižná Slaná (C. Varček 1963).

H. Gies (1965, 1968) podrobne minerograficky študoval gersdorfit a ulmanit vyskytujúce sa spolu na obdobných sideritových ložiskách v oblasti Siegerlachu. Aj on zistil u ulmanitu podobné rozdielnosti vlastností oproti gersdorfitu ako u mnohým študovaných vzorkov. Poukázal tiež na vhodnosť použitia leptania parami brómu, ktoré intenzívne pôsobí na ulmanit, zatiaľ čo gersdorfit zostane prakticky nenaleptaný (teda tiež opačný výsledok než sa udáva vo viacerých príručkách). Tento autor vykonal aj štúdium rozloženia prvkov pomocou mikrosondy, čím možno pochopiteľne jednoznačne odlišiť oba minerály aj pri úzkom vzájomnom prerastaní (napr. v tzv. korynitoch).

Podobné štúdium som urobil na nábruse zo žily Bernardi v Rožňave, v ktorom vystupujú oba minerály v bezprostrednom susedstve. Nepravidelný agregát ulmanitu tu obrastá kryštalograficky obmedzený gersdorfit.

Na fotografii zobrazujúcej BEI (Tab. č. 3, obr. 1) je gersdorfit v ľavej dolnej časti (idiomorfný, so štiepnymi puklinkami podľa kocky), ulmanit je v pravej hornej polovici (svetlejší, nepravidelného vývoja, s uzavreninami sideritu a chalkopyritu — tmavé fliacky). Z obrazov rozloženia prvkov vidieť, že oba minerály sú rovnako bohaté na Ni, ale kým prvý má podstatný obsah As, u druhého je to zase Sb. Železo je, okrem uzavrením sideritu a chalkopyritu, prítomné v malom množstve aj v gersdorfite, kým v ulmanite sú len stopy Fe. Kobalt je v podobe vedľajšej prímеси v oboch mineráloch. (U niektorých prvkov, najmä Ni, skresľuje rozloženie silný defokusačný efekt).

Ako som už vyššie uviedol, ulmanit zväčša tvorí len drobné zrnká a lemy v spoločnosti chalkopyritu, tetraedritu, pyrotínu a iných minerálov. Dosť často pritom pozorovať prípady vzájomného myrmekitického prerastania. Veľmi pekný prípad intímneho prerastania som zistil v nábruse zo žily Aurélia, z III. horizontu bane Mária. Biely izotropný Ni-minerál tu tvorí myrmekitický agregát s pyrotínom a chalkopyritom. Okrem toho sú v ňom ešte nepatrné zrníčka sfaleritu, rýdzeho bismútu a rýdzeho antimónu(?). Zo spôsobu vystupovania tohto agregátu vyplýva, že vznikol najpravdepodobnejšie rozpadom tetraedritu, samozrejme za prínosu prevažnej časti niklu a železa, ktoré tetraedrit obsahoval len v nepatrnom množstve. Podobný prípad rozpadu tetraedritu opísal P. Ramdohr (1950) z ložiska Broken Hill v Austrálii. Vzniknutý myrmekitický agregát tu tvorí gudmundit, pyrotín, chalkopyrit, podradnejšie aj sfalerit a akcesoricky rýdzi antimón.

V opísanom agregáte zo žily Aurélia nebolo možno pre veľmi nepatrné rozmery zŕn (len niekoľko mikrónov) urobiť presnejšiu identifikáciu bieleho Ni-minerálu bežnými metódami. Použil som preto k tomu účelu tiež mikrosundu. Výsledok ukazujú fotografie na tabuľke č. 4.

Na fotografiách BEI vidieť charakter' prerastania sa Ni-minerálu (svetlý) s pyrotínom a chalkopyritom (tmavé až čierne). Z ďalších obrazov vidieť, že zrnká bieleho minerálu obsahujú podstatné množstvo niklu a antimónu, skúška na As bola negatívna. To potvrdzuje, že ide o ulmanit. Fe je viazané na medzery medzi ulmanitom, ktoré vyplňa pyrotín a chalkopyrit, kým v ulmanite je len stopová prímes železa.

Na základe tohto štúdia, urobeného na mikrosonde, možno považovať predchádzajúce autorovo určenie uvedených akcesorických minerálov niklu za jednoznačne potvrdené. Prítomnosť týchto minerálov nielen zaujímavým spôsobom rozširuje paragenézu sideritových ložísk Spišsko-gemerského rudohoria, ale zároveň poskytuje aj cenné informácie o geochemickom vývoji hydrotermálnych pochodov, ako to autor rozviedol v svojich predchádzajúcich prácach.

Doručené: 21. 6. 1971

K tlači doporučil: dr. Grecula, CSc.

Katedra nerastných surovín Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského Bratislava, Jiráskova 12.

LITERATÚRA

- GENKIN A. D., 1959: O violarite iz medno-nikeljevych sulfidnykh mestorozhdenij. Izvest. Akad. nauk ZSSR, ser. geol., No 2.
- GIES H., 1965: Das Auftreten und die Verbreitung der Elemente Kobalt und Nickel auf den Erzgängen des Siegerland-Wieder-Spateisensteinbezirks. Dissert. Arbeit, Clausthal-Zellerfeld.
- GIES H., 1968: Zur Paragenese von Gersdorffit und Ullmannit — ein Vergleich von mikroskopischen und Mikrosonde — Untersuchungen. Freiberg. Forschungshefte, C 230, Mineralogie — Lagerstättenlehre.
- MICHENER C. E., YATES A. B., 1944: Oxidation of primary nickel sulphides. Econ. Geology, 39.
- NOVÁK F., 1960: Ullmannit (NiSbS) ze Sadlovského žíly u Rožnavy. Věst. Ústřed. úst. geol., 35. Praha.
- RAMDOHR P., 1950: Die Lagerstätte von Broken Hill in New South Wales. Heidelberg. Beiträge zur Miner. u. Petr., Bd. 2, H. 4.
- RAMDOHR P., 1955: Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Berlin.
- VARČEK C., 1959: Metalogenetické pomery okolia Rožnavy v Spišsko-gemerskom rudohorí. Kandid. dizert. práca, Prírodoved. fak. UK, Bratislava.
- VARČEK C., 1959: Paragenetické pomery rudných výskytov na južných svahoch Pipítky. Ru-kopis, archív GÜDŠ, Bratislava.
- VARČEK C., 1961: Paragenetické pomery žily Bernardi pri Rožnave. Acta geol. et geogr. Univ. Com., Geologica, Nr 4, Bratislava.
- VARČEK C., 1963: Ni — minerály z Nižnej Slanej. Acta geol. et geogr. Univ. Com., Geologica, Nr. 8, Bratislava.

Identification of Some Accessory Nickel Minerals Occuring on the Siderite Deposits of the Spišsko-Gemerské Rudohorie Mts. by Electron-Probe Microanalyser

CYRIL VARČEK

In the course of preceding researches of the paragenetic conditions of relation the siderite deposits in the Spišsko-Gemerské Rudohorie Mts. (Rožnava, Drnava, Nižná Slaná etc.) by the author of this paper, various nickel minerals of wide distribution were discovered. Besides minerals e. g. gersdorffite and millerite, being already known in this area, accessory occurrences of some other ones, as ullmannite, siegenite, pentlandite, violarite and bravoite were there found. In the writer's earlier papers (C. Varček 1959, 1961, 1963) these minerals, because of their negligible amounts, were identified only on the basis of microscopic study, eventually of quali-

tative microchemical tests carried out on polished sections. Such an identification, however, may prove to be ambiguous.

In the present paper, the results of studies of some minerals mentioned above obtained by electron-microprobe study are described. The observed elemental distributions proved the correct identification of pentlandite in pyrrhotite (Tab. 1), of violarite and millerite (Tab. 2) as well as of ullmannite beside gersdorffite (Tab. 3), resp. in myrmekite aggregate with pyrrhotite, chalcopryrite and other minerals (Tab. 4) occurring on the siderite — sulphide veins in Rožňava.

Identification of these minerals extends the interesting paragenesis on the siderite deposits situated in the Spišsko-Gemerské Rudohorie Mts., but at the same time the presence of those gives valuable informations about the geochemical development of hydrothermal processes in this area.

Miesto č. 1 zväčšené 600×

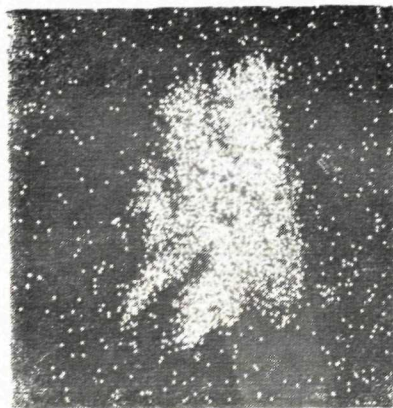


Obr. 1a: BEI, 2 x 10 sec.

Miesto č. 2, zväčšenie 600 x



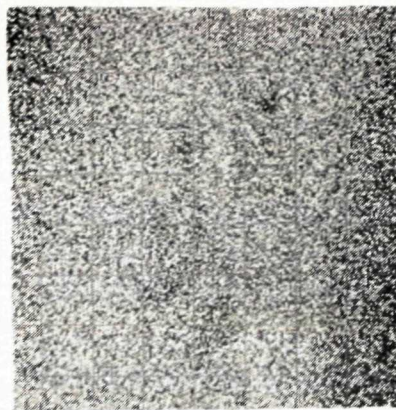
Obr. 2a: BEI, 2 x 10 sec.



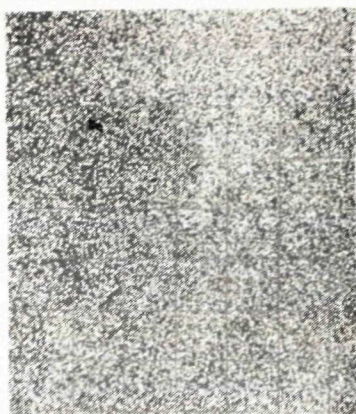
Obr. 1b: NiK α , 2 x 10 sec.



Obr. 2b: NiK α , 2 x 10 sec.



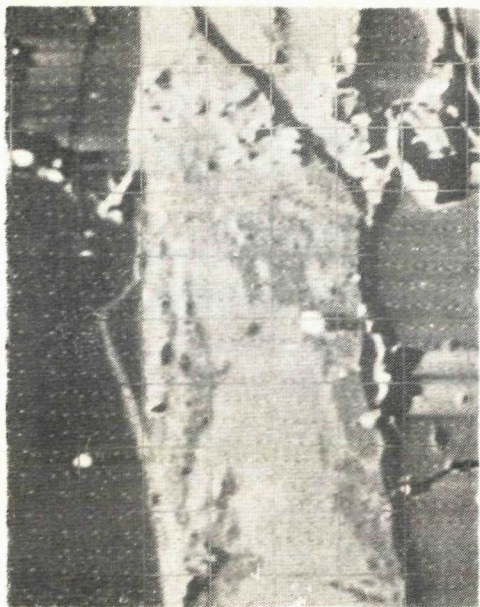
Obr. 1c: FeK α , 2 x 5 sec.



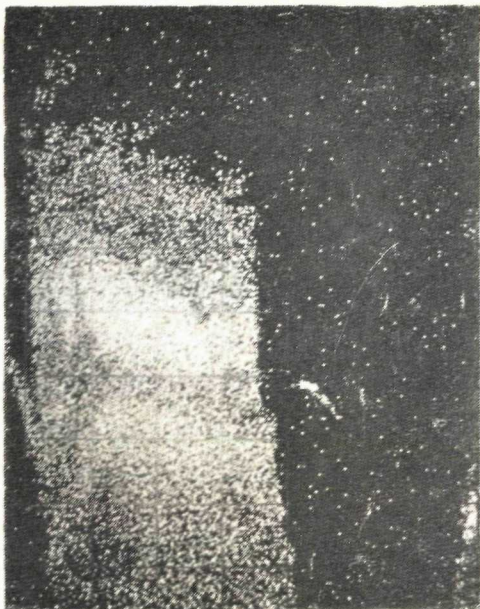
Obr. 2c: FeK α , 1 x 10 sec.

Tabulka č. 2

Millerit a violarit na žilke v pyrite. Rožňava, ž. Bernardi, XI. obzor, zváčš. 300 x



Obr. 1: BEI, 2 x 10 sec.



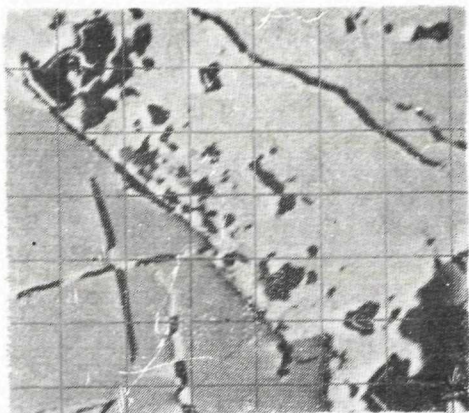
Obr. 2: NiK α , 1 x 60 sec.



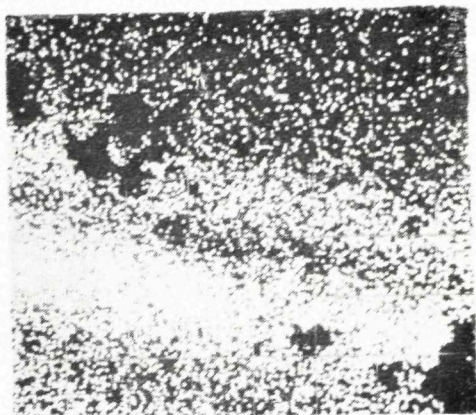
Obr. 3: FeK α , 4 x 5 sec



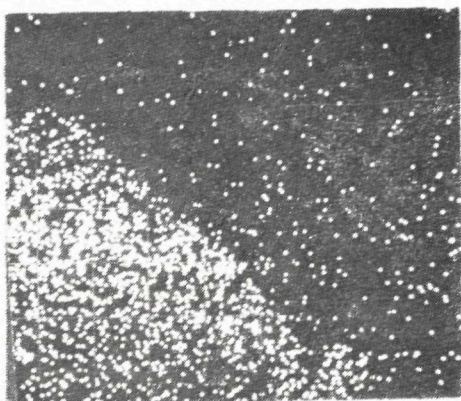
Obr. 4: CoK α , 2 x 60 sec.



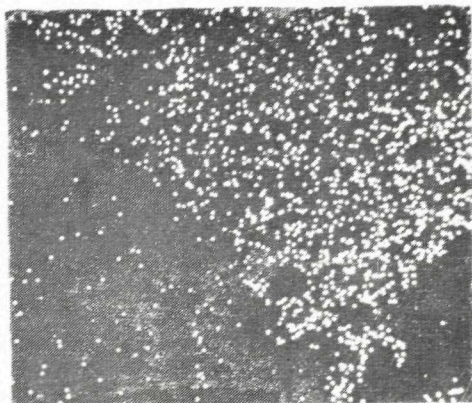
Obr. 1: BEI, 1 x 60 sec.



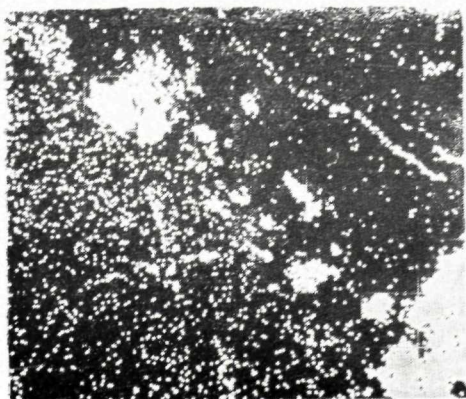
Obr. 2: NiK α , 2 x 10 sec.



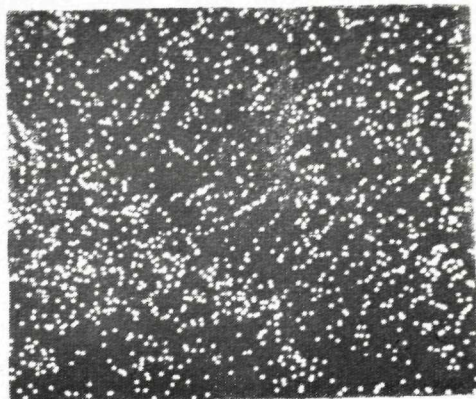
Obr. 3: AsK α , 1 x 60 sec.



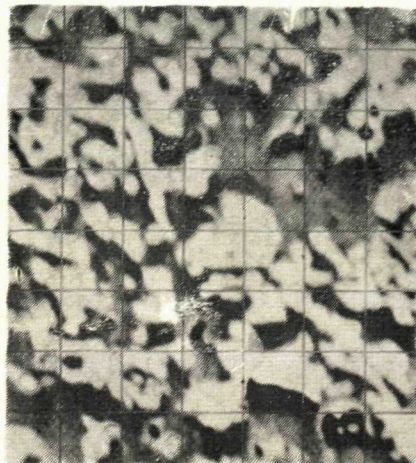
Obr. 4: SbK α , 1 x 60 sec.



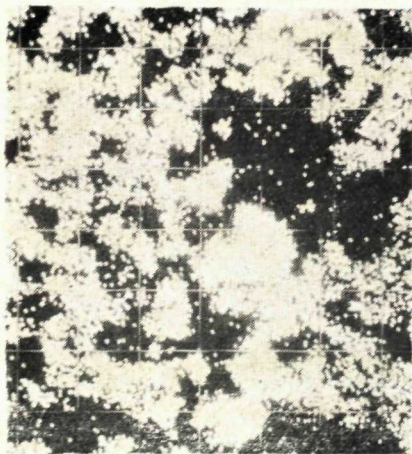
Obr. 5: FeK α 2 x 10 sec.



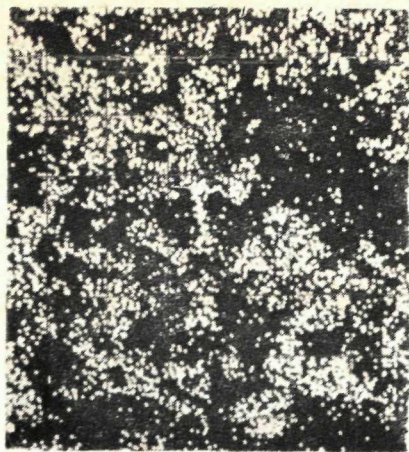
Obr. 6: CoK α , 2 x 60 sec.



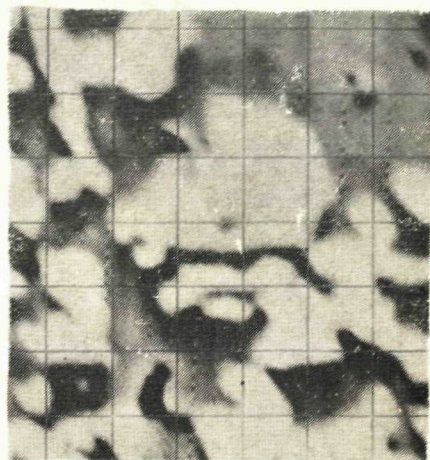
Obr. 1: BEI, 2 x 10 sec



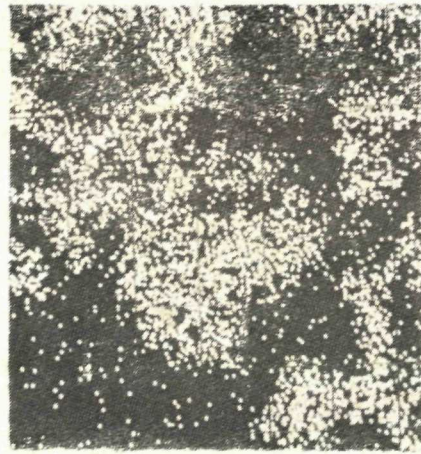
Obr. 2: NIK α , 1 x 60 sec



Obr. 3: SbK α , 3 x 60 sec



Obr. 4: BEI, 2 x 10 sec



Obr. 5: SbK α , 3 x 60 sec

Horný rad — zväčšenie 600 $\times$
Dolný rad — zväčšenie 1200 $\times$