

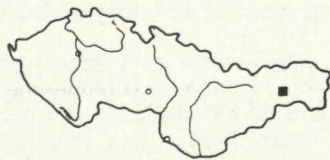
## Niektoré Ni—Co-minerály z ložiska Rudňany (žila Zlatník)

(3 tab., 9 obr. v texte)

JÁN HURNÝ — JOZEF KRIŠTÍN\*

### Некоторые никель-кобальтовые минералы на месторождении Рудняны (Спишско-гемерске рудогорье)

Никель-кобальтовые минералы относятся к очень редким минералам в сидерит-кварц-баритовых жилах с медистыми сульфидами. Изучением шлифов в отражающих лучах вместе с методом электронного микроанализа были определены следующие минералы: герсдорффит мышьяковистый, железистый, кобальт-железистый, мышьяк-кобальтистый, кобальтин никель-железистый, мышьяк-никель-железистый, арсенопирит никелевый, уллманнит и брайтгаиптит. В заключении работы приведены условия и последовательность образования этих минералов.



### Some Ni—Co minerals from the Rudňany deposit (Zlatník vein — Spišsko-gemerské rudohorie Mts.)

Nickeliferous as well as cobalt containing minerals belong amongst rare ones on veins of the siderite — quartz — barite formation with copper sulfides. By microscopic investigations of polished sections using local electron microprobe analysis, the following minerals have been revealed: As-gersdorffite, (Co, Fe)-gersdorffite, (As, Co)-gersdorffite, (Ni, Fe)-cobaltite, (As, Ni, Fe)-cobaltite, Ni-arsenopyrite, ullmannite and breithauptite. Finally, succession and conditions of origin of these minerals are discussed.

Ložisko Rudňany leží v severnej časti Spišsko-gemerského rudohoria a v tejto oblasti patrí medzi najvýznamnejšie mineralizované žilné systémy.

Výskyt Ni—Co-minerálov je tu známy už dávnejšie. J. H. Bernard (1954, 1961) opísal gersdorffit z kryštálických agregátov a idiomorfných zrn Hrubej žily. Úzke lemy na okraji gersdorffitu bez bližšieho určenia pokladá za skutte-rudit—chloantit. Neskoršie sa v súvislosti s intenzívnym rozšírením geologicko-

\* RNDr. Ján Hurný, Geologický prieskum, 051 80 Spišská Nová Ves,  
RNDr. Jozef Krištín, Fakultné pracovisko rtg mikroanalýzy pri ChTF SVTŠ,  
Jánska 1, 801 00 Bratislava.

prieskumných prác urobili aj nové mineralogické objavy. Opísaný je kobaltín (L. Drnzíková 1964, 1972, 1973, L. Drnzíková — K. Mandáková 1968), gersdorffit (L. Drnzíková 1973, L. Drnzíková — K. Mandáková 1970), Ni-minerál (?) bez presnejšej identifikácie (L. Drnzíková 1964, 1973, L. Drnzíková — K. Mandáková 1970) a problematický korynit (L. Drnzíková 1973). Údaje, okrem gersdorffitu, ktorý identifikovala rtg analýza, sú určené opticky a nie sú charakterizované detailnejšie.

Výskyt Ni—Co-minerálov sa okrem toho zaznamenal aj v mladších kalciticko-sulfidických žilách. Tie neboli predmetom nášho štúdia.

Skúmanú časť žily Zlatník možno zaradiť medzi žily sideritovo-kremeňovej formácie s Cu-sulfidmi až medzi žily sideritovo-barytovo-kremeňovej formácie s Cu-sulfidmi. Hlavnými minerálmi sú siderit, kremeň a baryt. Vedľajšími minerálmi sú Fe-dolomit, pyrit, chalkopyrit, hematit, magnetit a tetraedrit. V akcesorických množstvách sa vyskytuje cinabarit, arzenopyrit, gersdorffit, (Pb, Cu, Bi, Sb)-sulfosol, turmalín, chlorit, rutil, fuchsit, sericit, kobaltín, ullmannit, breithauptit, sfalerit, galenit, bizmutín, rýdze Au, rýdzi Bi.

Minerály charakterizujeme na základe štúdia nábrusov v odrazenom svetle, rtg analýz, lokálnej elektrónovej mikroanalýzy a merania mikrotvrdoosti.

Rtg analýzy sa vykonali na Mikromete II s rtg goniometrom metódou Bragg—Brentano za týchto podmienok: žiarenie Cu  $K_{\alpha}$ ; filter Ni; štrbiny 5,10, rýchlosť  $1^{\circ}/1'$ ; napätie 30 kV; intenzita 10 mA. Vzorky exponoval B. Zamiška.

Mikrotvrdosť sme merali mikrotvrdomerom mhp 160 osadenom na mikroskope NU-2. Použili sme 100 g závažie. Meranie predstavuje priemer 12—15 odtlačkov Vickersovej pyramidy.

Použiť pri štúdiu Ni—Co-minerálov metódu elektrónovej mikroanalýzy sme pokladali za nevyhnutné na stanovenie chemického zloženia v mikrometrových oblastiach a v rozlične poprerastaných agregátoch. Nevyhnutnosť použiť túto metódu zvýraznilo aj to, že Ni-minerály často vystupovali ako chemicky nehomogénne. Pripadné chyby pri stanovovaní chemického zloženia bolo treba eliminovať maximálnou fokusáciou elektrónového lúča a čo možno najnižšou intenzitou prúdu tak, aby rtg žiarenie nepreniklo do okolitých minerálnych fáz. Meranie na jednom zrne sme robili na 3—10 bodoch. V miestach, kde sa zistilo výrazne nehomogénne zloženie, vychádzal výpočet z jedného meraného bodu. Kvantitatívnu analýzu Ni—Co-minerálov sme urobili na prístroji JXA-5 A, Jeol. V programe SONDA 03 sa na výpočet hmotnostných obsahov zobraли do ohľadu korekcie na absorpciu podľa R. Theisena (1965), atómové číslo podľa P. Duncumb — S. J. B. Reeda (1968) a na fluorescenciu charakteristickým žiarením podľa B. D. Wittryho (1962). Na výpočet sa použil počítač Siemens. Porovnávacími etalónmi boli:

Sb—Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>  
Ni—čistý Ni  
Fe—FeS<sub>2</sub>

As—čisté As, resp. FeAsS  
Co—čistý Co  
S—FeS<sub>2</sub>

### Sulfoarzenidy

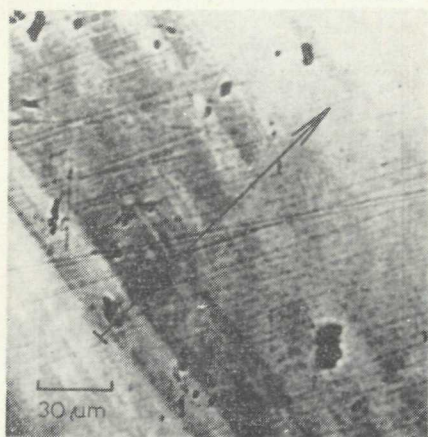
Sulfoarzenidy Ni—Co, ktoré sme zaznamenali, zahŕňajú minerály zo skupiny gersdorffitu, kobaltínu a arzenopyritu. Relatívne najviac sú zastúpené rozličné



variety gersdorffitu, pri ktorých sa oproti ideálnemu zloženiu  $\text{NiAsS}$  výrazne uplatnilo izomorfne zastúpenie niklu železom a kobaltom a síry arzénom. Kobaltín je prechodným členom trinárneho systému  $\text{CoAsS}$ — $\text{NiAsS}$ — $\text{FeAsS}$ . Arzenopyrit zastupuje netypická varieta so zvýšeným obsahom Ni.

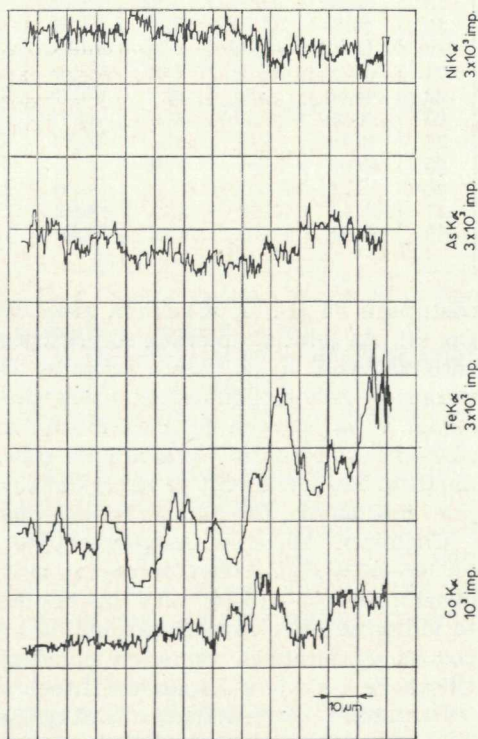
Sledovaním chemického zloženia sulfoarzenidov (tab. 1) sme zistili nasledujúce variety, ktoré okrem toho patria do troch časovo odlišných generácií minerálov.

*As-gersdorffit* je najrozšírenejším minerálom skupiny. Vytvára kryštalické agregáty s výraznými účinkami kataklázy. Patri do najstaršej generácie gersdorffitu (I) a jeho vznik je spätý so vznikom hlavnej masy sideritu, resp. ešte predtým. Väčšinou ho možno pozorovať makroskopicky, keď vytvára zrná a závalky veľké až niekoľko centimetrov. Je bielej farby, má vysokú odrazivosť a je izotropný. Má výraznú zonálnu stavbu (obr. 1), čo sa prejavuje striedaním svetlejších a tmavších pásov nerovnakej hrúbky (tmavšie pásiky obsahujú vyššiu koncentráciu Fe). Zonálna stavba gersdorffitu sa pokladá za jeho charakteristickú črtu a zaznamenal ju rad autorov (P. Ramdohr 1962, C. Varček 1963, H. Gies 1971, G. Halahyová — Andrusovová 1972, M. Háber 1976). Dokázalo sa, že to spôsobil premenlivý obsah Fe, Co, ktoré izomorfne



Obr. 1. Obráz kompozície (odrazené elektróny) zonálnej stavby *As-gersdorffitu* z miesta, kde sa robila líniová analýza pomocou zapisovača (obr. 2). Foto J. Krištín

Fig. 1. Back-scattered electron image (composition) of zonality of *As-gersdorffite* in area of stepscan analysis (Fig. 2). Foto J. Krištín



Obr. 2. Líniová analýza  $\text{Ni K}\alpha$ ,  $\text{Co K}\alpha$ ,  $\text{As K}\alpha$  pomocou zapisovača znázorňujúca nehomogénnosť gersdorffitu a variabilnosť zloženia v rámci jednotlivých zón

Fig. 2. Electron microprobe stepscan analysis of Ni, Co, Fe, As. It shows inhomogeneity and variable composition in the individual zones.



| P. č. | Hmotnostné % |       |       |       |       |        | Minerál               |
|-------|--------------|-------|-------|-------|-------|--------|-----------------------|
|       | As           | Ni    | Co    | Fe    | S     | Suma   |                       |
| 1     | 47,02        | 20,85 | 1,04  | 10,58 | 19,07 | 98,56  | Fe-gersdorffit        |
| 2     | 45,80        | 19,56 | 1,69  | 10,75 | 18,71 | 96,51  | Fe-gersdorffit        |
| 3     | 45,85        | 20,75 | 0,65  | 13,58 | 18,32 | 99,15  | Fe-gersdorffit        |
| 4     | 47,79        | 24,14 | st.   | 11,33 | 20,18 | 103,44 | Fe-gersdorffit        |
| 5     | 47,08        | 23,72 | 1,62  | 10,12 | 20,67 | 103,21 | Fe-gersdorffit        |
| 6     | 46,84        | 23,64 | 1,50  | 10,04 | 20,61 | 102,63 | Fe-gersdorffit        |
| 7     | 46,91        | 23,67 | 1,60  | 10,08 | 20,51 | 102,77 | Fe-gersdorffit        |
| 8     | 46,77        | 23,67 | 1,67  | 10,28 | 20,48 | 102,87 | Fe-gersdorffit        |
| 9     | 42,85        | 15,79 | 12,14 | 10,47 | 18,81 | 100,06 | (Co, Fe)-gersdorffit  |
| 10    | 50,41        | 17,46 | 13,13 | 2,98  | 15,43 | 99,41  | (As, Co)-gersdorffit  |
| 11    | 50,36        | 13,45 | 17,11 | 3,62  | 16,09 | 100,63 | (As, Ni, Fe)-kobaltín |
| 12    | 45,18        | 10,50 | 16,31 | 6,88  | 18,96 | 97,83  | (Ni, Fe)-kobaltín     |
| 13    | 43,56        | 11,04 | 16,92 | 8,06  | 19,58 | 99,16  | (Ni, Fe)-kobaltín     |
| 14    | 43,92        | 11,42 | 14,08 | 7,60  | 19,44 | 96,46  | (Ni, Fe)-kobaltín     |
| 15    | 62,23        | 28,21 | 1,42  | 1,84  | 8,45  | 102,15 | As-gersdorffit        |
| 16    | 61,64        | 27,99 | 1,44  | 1,83  | 8,39  | 101,29 | As-gersdorffit        |
| 17    | 62,90        | 27,65 | 1,40  | 1,86  | 8,76  | 102,57 | As-gersdorffit        |
| 18    | 62,12        | 28,05 | 1,42  | 1,86  | 8,16  | 101,39 | As-gersdorffit        |
| 19    | 60,53        | 27,25 | 1,49  | 1,28  | 6,56  | 97,11  | As-gersdorffit        |
| 20    | 60,77        | 27,35 | 1,50  | 1,32  | 6,66  | 97,60  | As-gersdorffit        |
| 21    | 60,69        | 27,59 | 1,49  | 1,35  | 7,45  | 98,57  | As-gersdorffit        |
| 22    | 46,58        | 5,95  | st.   | 27,20 | 21,66 | 101,39 | Ni-arzenopyrit        |
| 23    | 46,89        | 6,33  | st.   | 26,47 | 21,22 | 100,91 | Ni-arzenopyrit        |
| 24    | 46,19        | 6,82  | st.   | 25,94 | 21,43 | 100,38 | Ni-arzenopyrit        |
| 25    | 49,08        | 29,91 | 0,99  | 0,30  | 13,44 | 93,72  | As-gersdorffit        |
| 26    | 48,93        | 30,65 | 0,98  | 0,36  | 13,36 | 94,28  | As-gersdorffit        |
| 27    | 48,53        | 28,62 | 1,91  | 0,92  | 13,98 | 93,96  | As-gersdorffit        |
| 28    | 48,00        | 31,10 | 0,98  | 0,29  | 14,42 | 94,79  | As-gersdorffit        |

zastupujú Ni (D. D. Klemm 1965, H. Gies 1971). Koncentračné krivky Fe, Co, Ni, As (obr. 2), merané naprieč zonálnej stavby gersdorffitu, dokumentujú túto závislosť aj v našom prípade. Gersdorffit sa okrem toho vyznačuje aj výraznou nehomogénnosťou, ktorá do istej miery ovplyvňovala presnosť merania. V okrajových častiach možno na styku s chalkopyritom a tetraeditom zaznamenať štruktúry prerastania (obr. 3) zložené z As-gersdorffitu a Fe-gersdorffitu. As-gersdorffit je rekryštalizovaný, čo spôsobilo zánik zonálnej stavby, jeho prečistenie, čím sa stal homogénnym.

Chemické zloženie As-gersdorffitu sa vyznačuje vysokým obsahom As (48,00—62,90 %). Arzén izomorfne zastupuje síru, čo sa prejavuje znížením jej obsahu na 6,59—13,36 %. V trojuholníkovom diagrame (Ni, Co, Fe)—As—S je to viditeľné na výraznom posune od vrcholu S (obr. 9). Miesivosť arzenu so sírou sa v meraných vzorkách pohybuje v rozmedzí  $\text{NiAs}_{1,17}\text{S}_{0,82}$ — $\text{NiAs}_{1,58}\text{S}_{0,40}$ . Obsah Fe a Co je v As-gersdorffitoch vcelku veľmi nízky.

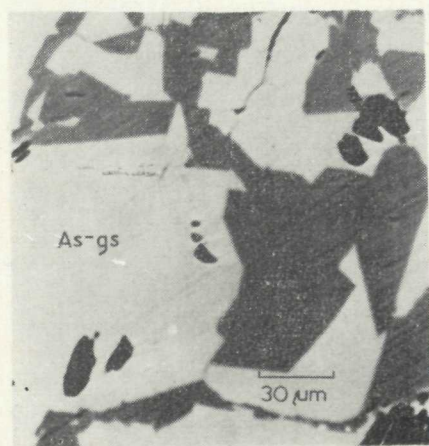
Parametre elementárnej mriežky As-gersdorffitu vypočítané z rtg difrakčných čiar sú  $a_0 = 0,5694\text{—}0,5699 \pm 0,0001\text{—}0,0013$  nm. Je zaujímavé, že ide o zníženú hodnotu  $a_0$ , hoci podľa experimentálnych údajov (R. A. Yund 1962, D. D. Klemm 1965) je pre As-gersdorffit  $a_0$  vyššie (do 0,57318 nm). J. H. Bernard (1954) vypočítal pre gersdorffit z Rudnian  $a_0 = 0,5696$  nm, čo je v zhode s našim údajom. Keďže chemizmus doložila len spektrálna analýza, ťažko po-



| Kryštalochemický vzorec                                                                              | Ni + Co<br>As + S | Mikrotvrdosť VMH <sub>100</sub> |         |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|---------------------------------|---------|
|                                                                                                      |                   | rozsah                          | priemer |
| (Ni <sub>0,60</sub> Co <sub>0,03</sub> Fe <sub>0,32</sub> ) 0,95As <sub>1,05</sub> S <sub>1,00</sub> | 0,46              | 493—560                         | 514,7   |
| (Ni <sub>0,57</sub> Co <sub>0,05</sub> Fe <sub>0,33</sub> ) 0,95As <sub>1,05</sub> S <sub>1,00</sub> | 0,46              |                                 |         |
| (Ni <sub>0,59</sub> Co <sub>0,02</sub> Fe <sub>0,41</sub> ) 1,02As <sub>1,03</sub> S <sub>0,96</sub> | 0,51              |                                 |         |
| (Ni <sub>0,65</sub> Co <sub>0,00</sub> Fe <sub>0,32</sub> ) 0,97As <sub>1,01</sub> S <sub>1,00</sub> | 0,48              |                                 |         |
| (Ni <sub>0,64</sub> Co <sub>0,04</sub> Fe <sub>0,29</sub> ) 0,97As <sub>1,00</sub> S <sub>1,03</sub> | 0,47              | 493—525                         | 516,4   |
| (Ni <sub>0,64</sub> Co <sub>0,04</sub> Fe <sub>0,29</sub> ) 0,97As <sub>1,00</sub> S <sub>1,03</sub> | 0,47              |                                 |         |
| (Ni <sub>0,64</sub> Co <sub>0,04</sub> Fe <sub>0,29</sub> ) 0,97As <sub>1,00</sub> S <sub>1,03</sub> | 0,47              |                                 |         |
| (Ni <sub>0,64</sub> Co <sub>0,05</sub> Fe <sub>0,29</sub> ) 0,98As <sub>1,00</sub> S <sub>1,02</sub> | 0,48              |                                 |         |
| (Ni <sub>0,44</sub> Co <sub>0,34</sub> Fe <sub>0,31</sub> ) 1,00As <sub>0,94</sub> S <sub>0,97</sub> | 0,57              | 548—612                         | 588,2   |
| (Ni <sub>0,51</sub> Co <sub>0,38</sub> Fe <sub>0,09</sub> ) 0,98As <sub>1,16</sub> S <sub>0,83</sub> | 0,49              |                                 |         |
| (Ni <sub>0,39</sub> Co <sub>0,49</sub> Fe <sub>0,11</sub> ) 0,99As <sub>1,14</sub> S <sub>0,85</sub> | 0,49              |                                 |         |
| (Ni <sub>0,30</sub> Co <sub>0,47</sub> Fe <sub>0,21</sub> ) 0,98As <sub>1,02</sub> S <sub>1,00</sub> | 0,48              |                                 |         |
| (Ni <sub>0,31</sub> Co <sub>0,47</sub> Fe <sub>0,24</sub> ) 1,02As <sub>0,96</sub> S <sub>1,01</sub> | 0,51              | 673—724                         | 699,4   |
| (Ni <sub>0,33</sub> Co <sub>0,41</sub> Fe <sub>0,23</sub> ) 0,97As <sub>1,00</sub> S <sub>1,03</sub> | 0,47              |                                 |         |
| (Ni <sub>0,88</sub> Co <sub>0,04</sub> Fe <sub>0,06</sub> ) 0,98As <sub>1,53</sub> S <sub>0,48</sub> | 0,48              |                                 |         |
| (Ni <sub>0,88</sub> Co <sub>0,04</sub> Fe <sub>0,06</sub> ) 0,08As <sub>1,52</sub> S <sub>0,48</sub> | 0,49              |                                 |         |
| (Ni <sub>0,86</sub> Co <sub>0,04</sub> Fe <sub>0,06</sub> ) 0,96As <sub>1,53</sub> S <sub>0,49</sub> | 0,47              | 642—707                         | 671,9   |
| (Ni <sub>0,88</sub> Co <sub>0,04</sub> Fe <sub>0,06</sub> ) 0,98As <sub>1,53</sub> S <sub>0,47</sub> | 0,49              |                                 |         |
| (Ni <sub>0,91</sub> Co <sub>0,04</sub> Fe <sub>0,04</sub> ) 0,99As <sub>1,58</sub> S <sub>0,40</sub> | 0,50              |                                 |         |
| (Ni <sub>0,91</sub> Co <sub>0,05</sub> Fe <sub>0,04</sub> ) 1,00As <sub>1,58</sub> S <sub>0,40</sub> | 0,50              |                                 |         |
| (Ni <sub>0,90</sub> Co <sub>0,04</sub> Fe <sub>0,04</sub> ) 0,98As <sub>1,55</sub> S <sub>0,44</sub> | 0,49              | 920—1033                        | 956,4   |
| (Ni <sub>0,16</sub> Co <sub>0,00</sub> Fe <sub>0,77</sub> ) 0,93As <sub>0,98</sub> S <sub>1,07</sub> | 0,45              |                                 |         |
| (Ni <sub>0,17</sub> Co <sub>0,00</sub> Fe <sub>0,76</sub> ) 0,93As <sub>1,00</sub> S <sub>1,06</sub> | 0,45              |                                 |         |
| (Ni <sub>0,18</sub> Co <sub>0,00</sub> Fe <sub>0,74</sub> ) 0,92As <sub>0,98</sub> S <sub>1,07</sub> | 0,44              |                                 |         |
| (Ni <sub>0,95</sub> Co <sub>0,03</sub> Fe <sub>0,01</sub> ) 0,99As <sub>1,22</sub> S <sub>0,78</sub> | 0,49              | 673—707                         | 690,8   |
| (Ni <sub>0,97</sub> Co <sub>0,03</sub> Fe <sub>0,01</sub> ) 1,01As <sub>1,21</sub> S <sub>0,77</sub> | 0,51              |                                 |         |
| (Ni <sub>0,90</sub> Co <sub>0,06</sub> Fe <sub>0,03</sub> ) 0,99As <sub>1,20</sub> S <sub>0,80</sub> | 0,50              |                                 |         |
| Ni <sub>0,97</sub> Co <sub>0,03</sub> Fe <sub>0,01</sub> ) 1,01As <sub>1,17</sub> S <sub>0,82</sub>  | 0,51              |                                 |         |

vedaf, či ide o gersdorffit alebo As-gersdorffit. Podľa analýzy štruktúr možno usudzovať, že ide podobne ako v našom prípade o As-gersdorffit.

Namerané hodnoty mikrotvrdosti VMH<sub>100</sub> sa pohybujú od 67,9—699,4 kg/mm<sup>2</sup>. Sú to najvyššie hodnoty mikrotvrdosti gersdorffitov, ktoré sme skúmali.



Fe-gersdorffit je druhou najzastúpanejšou varietou gersdorffitu. Tvorí alebo idiomorfne jedince mnohouholníkového obmedzenia, alebo skeletové agregáty. Časté sú polyminerálne zrasty s (Ni, Fe)-kobaltinom (obr. 4). Ojedinele možno zaznamenať aj štruktúry prerastania vo forme zrastov (As-gers-

Obr. 3. Obráz kompozície (odrazené elektróny) zrastov As-gersdorffitu a Fe-gersdorffitu. Foto J. Krištín

Fig. 3. Back-scattered electron image (composition) of As-gersdorffite and Fe-gersdorffite intergrowth. Foto J. Krištín



dorffitu s Fe-gersdorffitom (obr. 3) na okraji veľkých agregátov As-gersdorffitu a chalkopyritu, resp. tetraedritu. Najčastejšie sa vyskytuje v chalkopyrite a tetraedrite, ojedinele v kremeni. Časovo aj priestorovo asociuje s arzenopyritom, Ni-arzenopyritom a (Ni, Fe)-kobaltínom. Zodpovedá strednej generácii gersdorffitu (II). Jeho vznik súvisí so vznikom chalkopyritu a tetraedritu a ich pôsobením na As-gersdorffit.

Výraznejšiu variáciu chemického zloženia sme pri ňom nezaznamenali. Jednotlivé zrná sú homogénne. Výrazné je zvýšenie obsahu Fe (10,04—13,58 ‰). Obsah Co je vcelku nízky (0,65—1,69 ‰). Je prechodným členom medzi gersdorffitom a arzenopyritom, čo sa v diagrame prejavuje posunom vyneséných bodov smerom k arzenopyritu (obr. 8).

Pri sledovaní v odrazenom svetle pri skrížených nikoloch možno pozorovať slabú optickú anizotropiu, ktorá je zreteľnejšia na hranici zŕn. Javy anizotropie sa v kubických mineráloch zaznamenali už skôr (P. Ramdohr 1962, D. D. Klemm 1962) a vysvetľovali sa znížením symetrie kryštálovej štruktúry (P. Bayliss — N. C. Stephenson 1968, P. Bayliss 1969).

Namerané hodnoty mikrotvrdosti  $VMH_{100}$  sú najnižšie z meraných gersdorffitov a pohybujú sa od 514,7—516,4 kg/mm<sup>2</sup>. Podľa zvýšeného obsahu Fe by sa skôr očakávalo ich zvýšenie.

(Co, Fe)-gersdorffit, (As, Co)-gersdorffit a gersdorffit vytvárajú drobné žilky (obr. 5) v As-gersdorffite a Fe-gersdorffite. Sú zastúpené nepatrne a tvoria medzi sebou pozvoľný prechod až do (As, Ni, Fe)-kobaltínu. Tvoria aj nepravidelne obmedzené agregáty obkolesujúce (Fe, Co)-gersdorffit (obr. 6) v siderite. Z plošnej distribúcie a líniových profilov je zreteľná výrazná nehomogénnosť zŕn a žiliek, a tým aj premenlivosť chemizmu. Uvádzame ich spolu, pretože ide o pozvoľný prechod medzi fázami. V diagrame Ni—Co—Fe (obr. 8) sú vynesené v centrálnej časti. Prechodné typy gersdorffitu sú zriedkavé a sú o nich len ojedinelé zmienky (D. D. Klemm — T. Weiser 1965, I. S. Oen et al. 1971, J. Minčeva — Stefanova 1975). Mnohí autori ich v zmysle experimentálnych údajov D. D. Klemma (1965) pokladajú za vysokoteplotné. Gersdorffity podobného zloženia a štruktúrnej pozície zo sideritových žíl Siegerlandu opísal H. Gies (1971) ako „neskorú fázu“. Opticky sú bielej farby, s nižšou odrazivosťou, ako má As-gersdorffit, pričom možno pozorovať slabú anizotropiu. Zodpovedajú najmladšej generácii gersdorffitu (III). Namerané hodnoty mikrotvrdosti  $VMH_{100}$  sú v priemere 588,2 kg/mm<sup>2</sup>. Predstavujú stredné hodnoty meraných gersdorffitov.

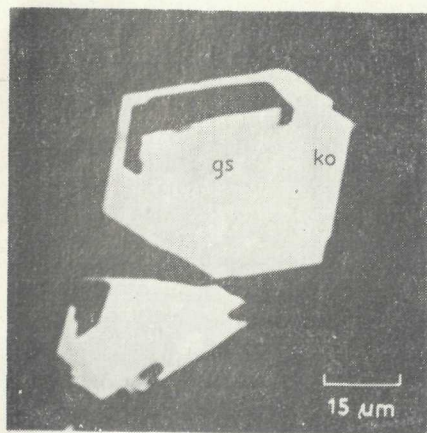
(Ni, Fe)-kobaltín je pomerne zriedkavý minerál a vyskytuje sa v asociácii s Fe-gersdorffitom. Tvorí zrná a lemy (obr. 4) okolo Fe-gersdorffitu, príp. skeletové agregáty. Široká izomorfia Co, Ni, Fe sa prejavuje zvýšeným obsahom Ni (10,50—11,42 ‰) a Fe (6,88—8,06 ‰). V diagrame Ni—Co—Fe (obr. 8) sú vynesené v centrálnej časti.

Oproti gersdorffitu sa vyznačuje bielou farbou s krémovým odtieňom. Pri

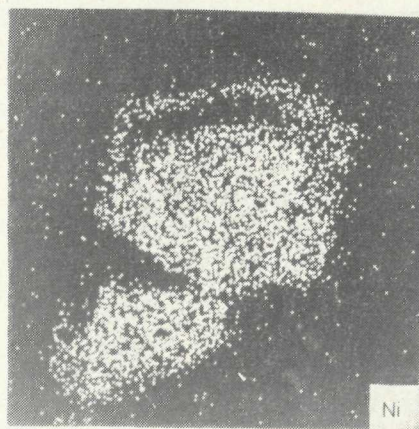
Obr. 4. Polyminerálne zrasty Fe-gersdorffitu a (Ni, Fe)-kobaltínu v chalkopyrite. a — Kompozícia, b — Ni  $K_{\alpha}$ , c — Co  $K_{\alpha}$ , d — Fe  $K_{\alpha}$ , e — As  $K_{\alpha}$ , f — S  $K_{\alpha}$ . Foto J. Krištín

Fig. 4. Fe-gersdorffite and (Ni, Fe)-cobaltite polymineral intergrowth in chalkopyrite. a) Composition, b) Distribution Ni  $K_{\alpha}$ , c) Distribution Co  $K_{\alpha}$ , d) Distribution Fe  $K_{\alpha}$ , e) Distribution As  $K_{\alpha}$ , f) Distribution S  $K_{\alpha}$ . Foto J. Krištín

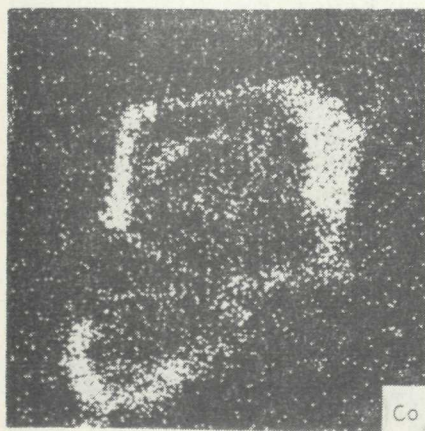




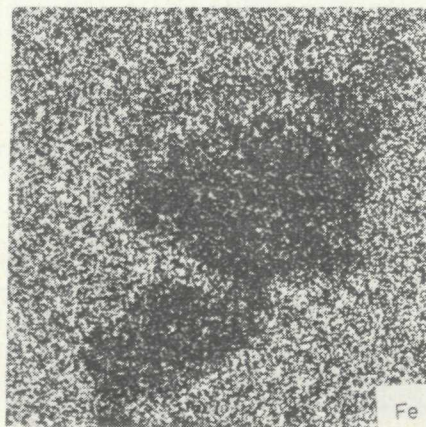
a



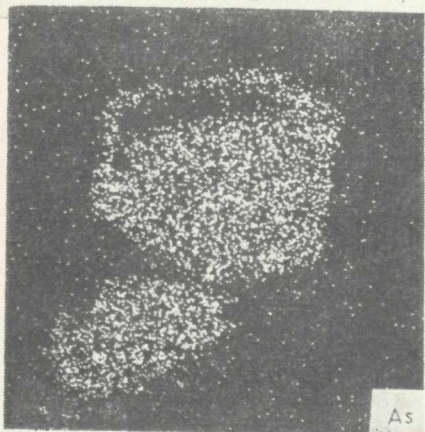
b



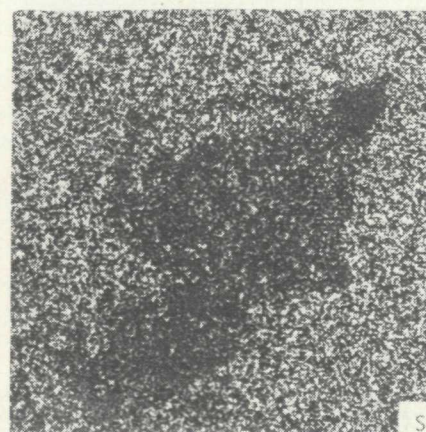
c



d



e



f



skrižených nikoloch vidieť slabú anizotropiu. Podľa štruktúrnej pozície sa zdá, že ide o minerál, ktorý J. H. Bernard (1954, 1961) bez bližšieho určenia opísal ako skutterudit—chloantit.

(As, Ni, Fe)-kobaltín úzko asociuje s tretou generáciou gersdorffitu a vytvára len niektoré prechodné úseky v drobných žilkách. Optická charakteristika, ako aj hodnoty mikrotvrdosti sú zhodné s údajmi pre (Co, Fe)-gersdorffit, (As, Co)-gersdorffit a gersdorffit.

Ni-arzenopyrit sme zaznamenali v asociácii s arzenopyritom a Fe-gersdorffitom v tetraedrite a chalkopyrite. Väčšinou ide o zrná idiomorfného obmedzenia, veľkosti 20—80  $\mu\text{m}$ . Mikroskopicky sa odlišuje ťažko, len podľa morfológie zrn (kosoštvorcové a obdĺžnikové prierezy). V odrazenom svetle je biely so zelenkavým odtieňom a má vysokú odrazivosť. Pri skrižených nikoloch je slabó anizotropný. Zaznamenali sme ho pri sledovaní chemizmu vo vybratých zrnách. Oproti arzenopyritu má nepatrne zvýšený obsah Co (0,68—1,39 %) a anomálne zvýšený obsah Ni (5,95—6,82 %). Aj keď ide len o ojedinelé zrná, je to zaujímavý údaj, pretože takéto zvýšenie obsahu Ni v arzenopyrite sa doteraz nezistilo. Na možnosť takého vysokého izomorfného zastúpenia poukazuje zistenie Ni-löllingitu (I. S. Oen et al. 1971). Hodnoty mikrotvrdosti VMH<sub>100</sub> zrn Ni-arzenopyritu dosahujú v priemere 956,4 kg/mm<sup>2</sup>. Oproti hodnotám mikrotvrdosti pre arzenopyrit pozorovať mierne zníženie.

### Sulfoantimonidy a antimonidy

Ullmannit (NiSbS) sme zistili mikroskopicky v agregátoch s breithauptitom v chalkopyrite a tetraedrite. Obkolesuje idiomorfné zrná gersdorffitu. Ojedinele možno pozorovať drobné zrnká ullmannitu aj v (Pb, Cu, Bi, Sb)-sulfosoli a bizmutíne. Obsahuje drobné inklúzie rýdzeho Au. Vo väčších nahromadeninách vidieť myrmekitické prerastanie s breithauptitom. Tieto štruktúry poukazujú na možný výsledok rozpadu pevných roztokov.

V odrazenom svetle je biely a má vysokú odrazivosť. Je izotropný a oproti breithauptitu a gersdorffitu má klesajúci reliéf. Obmedzenie zrn je nepravidelné a na ich plochách možno pozorovať trojuholníkové vyštiepeniny. Zrná dosahujú veľkosť 50—150  $\mu\text{m}$ , ojedinele aj viac.

Zloženie ullmannitu sme určili pomocou elektrónovej mikrosondy (tab. 2). Aj keď výsledky majú len orientačný charakter, je to prvé potvrdenie jeho prítomnosti v rudnianskych žilách. Plošné rozmiestnenie Ni, Sb, S ullmannitovo-breithauptitového agregátu v tetraedrite je na obr. 7.

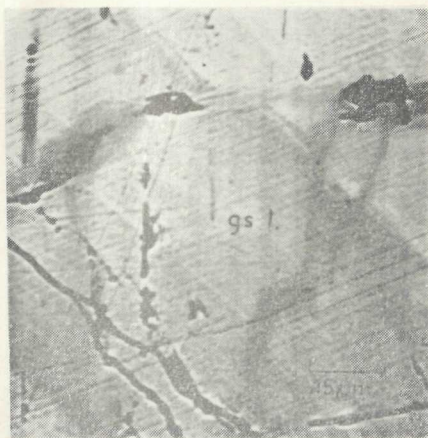
Breithauptit (NiSb) bol zaznamenaný mikroskopicky vo forme nepravidelných zrníček uprostred ullmannitu alebo v jeho tesnej blízkosti. Tvorí zrná veľkosti 3—6  $\mu\text{m}$ . V miestach väčšieho nahromadenia tvorí myrmekitické zrasty s ullmannitom.

Obr. 5. Žilky (Co, Fe)-gersdorffitu a (Ni, Fe)-kobaltínu v As-gersdorffite. Viditeľná je zonálna stavba As-gersdorffitu.

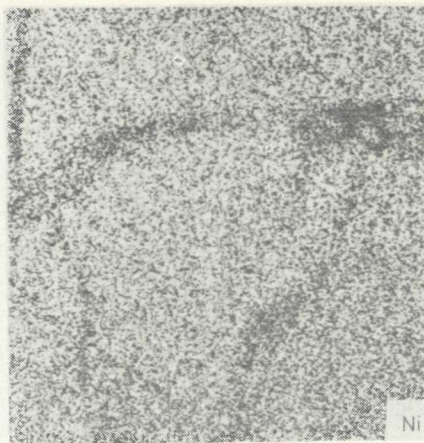
a — Kompozícia, b — Ni K $\alpha$ , c — Co K $\alpha$ , d — Fe K $\alpha$ , e — As K $\alpha$ , f — S K $\alpha$ . Foto J. Krištín

Fig. 5. (Co, Fe)-gersdorffite and (Ni, Fe)-cobaltite veinlets in As-gersdorffite. Zonality of As-gersdorffite is evident. a) Composition, b) Distribution Ni K $\alpha$ , c) Distribution Co K $\alpha$ , d) Distribution Fe K $\alpha$ , e) Distribution As K $\alpha$ , f) Distribution S K $\alpha$ . Foto J. Krištín





a



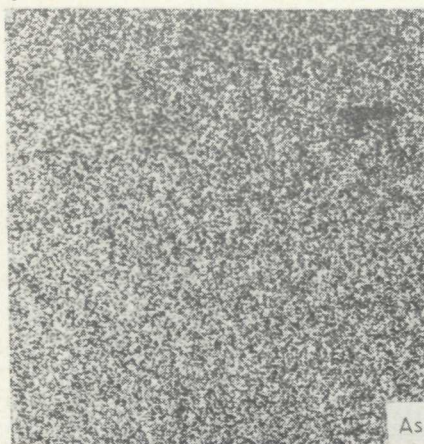
b



c



d

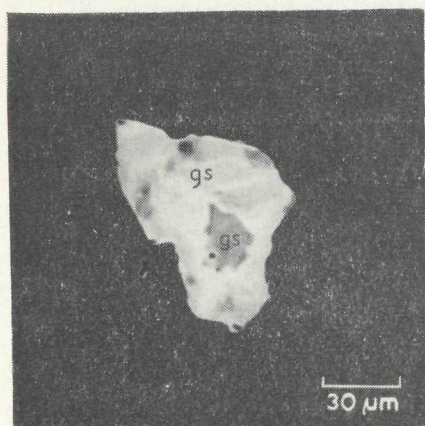


e

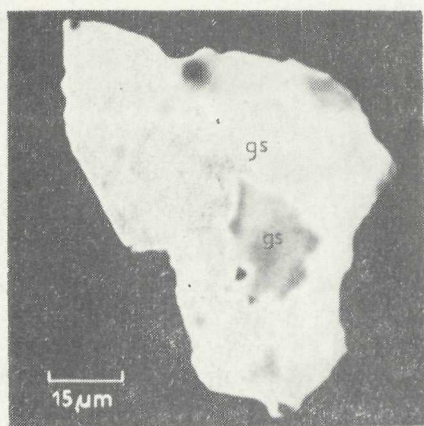


f

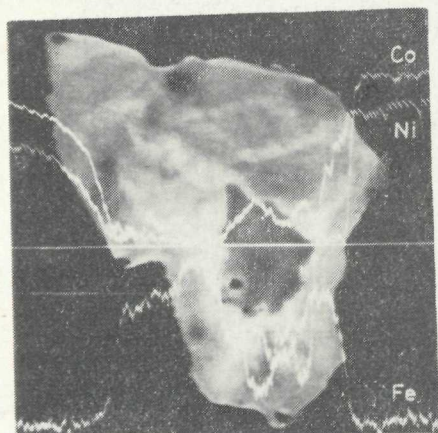




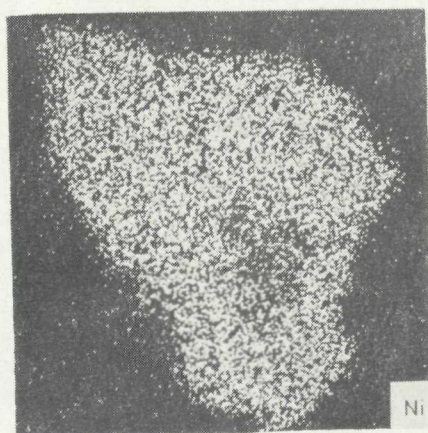
a



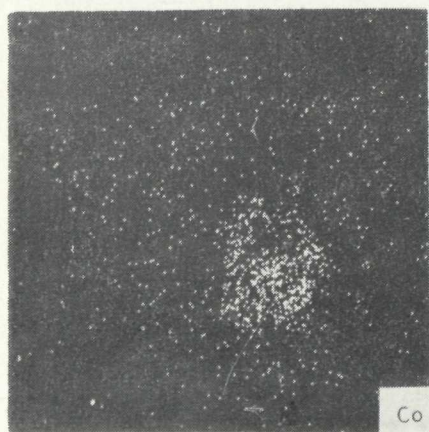
a



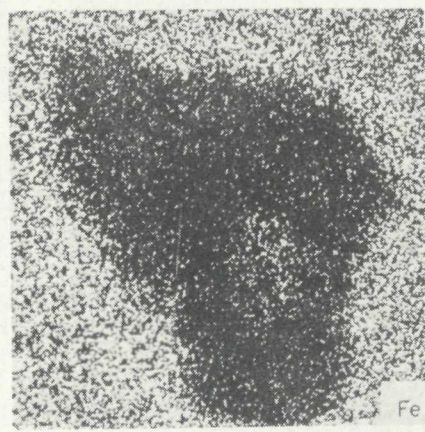
b



c

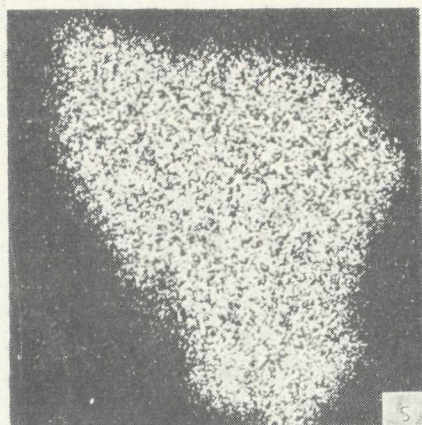
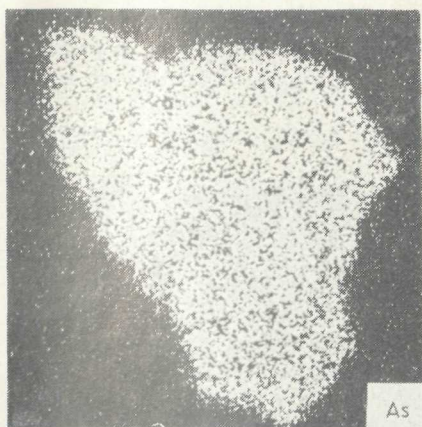


d



e





f

g

Obr. 6. Zrno (Fe, Co)-gersdorffitu je korodované a obkolesené gersdorffitom (III). Výrazná je nehomogénosť zŕn, čo je viditeľné najmä na líniových profiloch.

a — Kompozícia, b — líniové profile Ni, Co, Fe, c — Ni  $K_{\alpha}$ , d — Co  $K_{\alpha}$ , e — Fe  $K_{\alpha}$ , f — As  $K_{\alpha}$ , g — S  $K_{\alpha}$ . Foto J. Krištín

Fig. 6. (Fe, Co)-gersdorffite grain is corroded and rimmed by gersdorffite (III). Inhomogeneity of grains is distinct, that shows line profiles of Ni, Co, Fe. a) Composition, b) Line profiles of Ni, Co, Fe, c) Distribution Ni  $K_{\alpha}$ , d) Distribution Co  $K_{\alpha}$ , e) Distribution Fe  $K_{\alpha}$ , f) Distribution As  $K_{\alpha}$ , g) Distribution S  $K_{\alpha}$ . Foto J. Krištín

V odrazenom svetle je svetloružový a má výrazný dvojodraz. Má vysokú odrazivosť a pri skrížených nikoloch je anizotropný. V imerznom oleji je zvýraznená ružová farba s fialovým odtieňom a dvojodraz je oranžový.

Zloženie breithauptitu sme určili pomocou elektrónovej mikrosondy. V tab. 3

#### Chemické zloženie ullmannitu

Tab. 2

| P. č. | Hmotnostné % |      |       |       |       |
|-------|--------------|------|-------|-------|-------|
|       | Sb           | As   | Ni    | S     | Suma  |
| 1.    | 51,10        | 0,96 | 28,21 | 14,56 | 94,83 |
| 2.    | 53,88        | 1,01 | 29,75 | 15,36 | 93,75 |
| 3.    | 51,17        | 1,38 | 28,89 | 13,23 | 94,67 |

#### Chemické zloženie breithauptitu

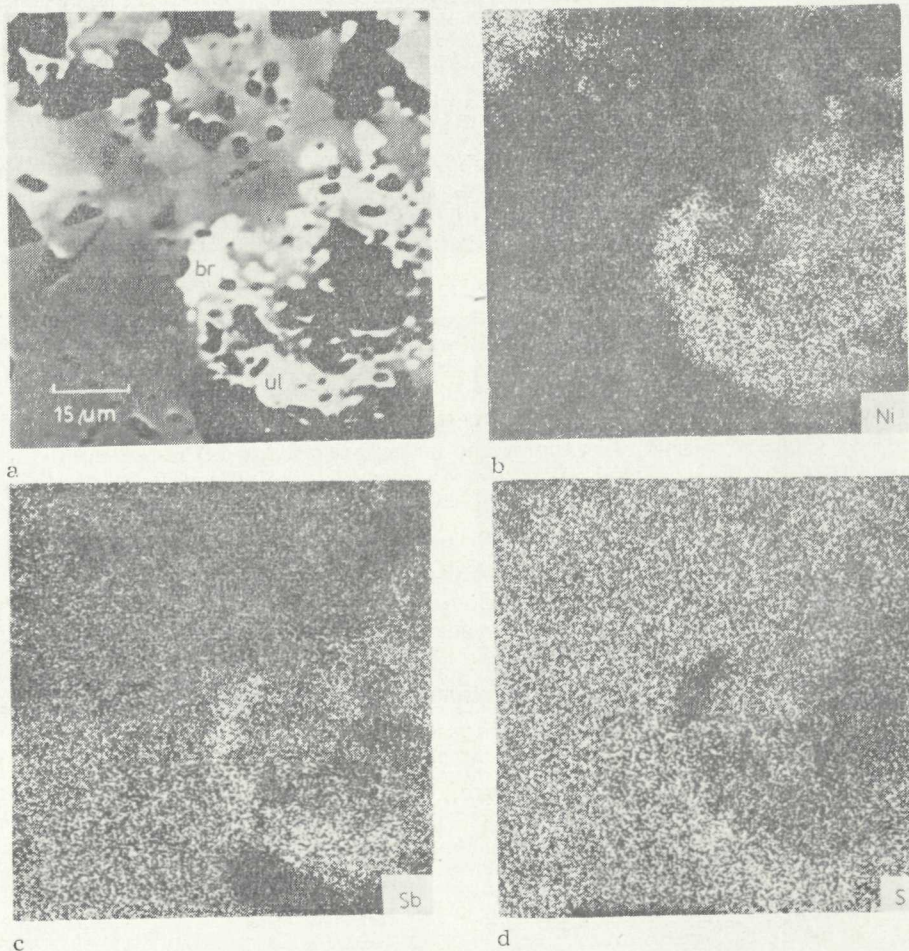
Tab. 3

| P. č. | Hmotnostné % |       |        | Kryštalochemický vzorec               |
|-------|--------------|-------|--------|---------------------------------------|
|       | Sb           | Ni    | Suma   |                                       |
| 1.    | 65,44        | 32,42 | 97,86  | Ni <sub>1,01</sub> Sb <sub>0,99</sub> |
| 2.    | 65,75        | 32,81 | 98,56  | Ni <sub>1,01</sub> Sb <sub>0,99</sub> |
| 3.    | 67,25        | 32,80 | 100,05 | Ni <sub>1,00</sub> Sb <sub>1,00</sub> |
| 4.    | 65,31        | 32,09 | 97,40  | Ni <sub>1,00</sub> Sb <sub>1,00</sub> |
| 5.    | 65,95        | 31,16 | 97,11  | Ni <sub>1,01</sub> Sb <sub>0,99</sub> |



sú výsledky bodových mikroanalýz s vypočítanými kryštalochemickými vzorcami. Okrem hlavných zložiek Ni, Sb sme prímеси iných prvkov vo výraznejších množstvách nezistili. Plošné rozmiestnenie Ni, Sb, S ullmannitovo-breithauptitového agregátu v tetraedrite je na obr. 7.

Minerál sa zistil na ložisku Rudňany a súčasne je prvým nálezom v ČSSR.



Obr. 7. Breithauptit spolu s ullmannitom v tetraedrite.

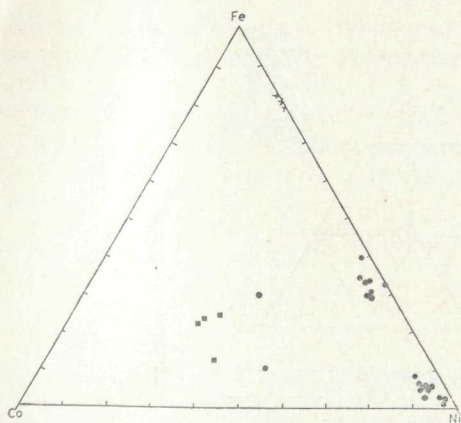
a — Kompozícia, b — Ni  $K\alpha$ , c — Sb  $L\alpha$ , d — S  $K\alpha$ . Foto J. Krištín

Fig. 7. Breithauptite and ullmannite in tetrahedrite. a) Composition, b) Distribution Ni  $K\alpha$ , c) Distribution Sb  $K\alpha$ , d) Distribution S  $K\alpha$ . Foto J. Krištín

### Niektoré poznámky k chemizmu a vzniku Ni—Co-minerálov

Ako vidieť z tab. 1, zloženie sulfoarzenidov Ni—Co kolíše medzi jednotlivými varietami, ako aj medzi ich generáciami. Najvýraznejšie sú rozdiely v obsahu As a S. Vzájomnú miesivosť arzenu a síry možno vysvetliť na prí-





Obr. 8. Chemické zloženie sulfoarzenidov vyjadrené v trojuholníkovom diagrame Ni—Co—Fe. Pozn.: krúžok — gersdorffit, štvorec — kobaltín, križik — Ni-arzenopyrit

Fig. 8. Chemical composition of sulphoarsenides plotted in an triangle Ni—Co—Fe plot. Explanations of symbols: circles — gersdorffite, squares — cobaltite, crosses — Ni-arsenopyrite

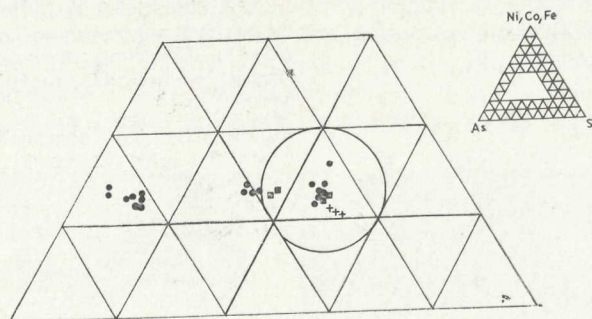
klade systému Ni—As—S (R. A. Yund 1962). Experimenty dokázali vysokú miesivosť v rozsahu od  $\text{NiAs}_{1,77}\text{S}_{0,23}$  do  $\text{NiAs}_{0,77}\text{S}_{1,23}$ .

As-gersdorffity z Rudnianskej majú miesivosť v rozsahu  $\text{NiAs}_{1,17}\text{S}_{0,82}$  až  $\text{NiAs}_{1,58}\text{S}_{0,40}$ , čo je zrejmé aj z diagramu (Ni, Co, Fe)—As—S (obr. 9). Preukázalo sa to na rade prírodných gersdorffitov (D. D. Klemm 1965, W. Petruk et al. 1971, I. Rojkovič 1971, P. A. Vinogradova et al. 1974).

Veľká premenlivosť a kolísanie obsahu sa prejavuje v zastúpení Ni, Co, Fe. As-gersdorffit má v podstate stechiometrické zastúpenie Ni a obsah Co, Fe je nízky. Viditeľné zmeny sú v prípade Fe-gersdorffitu, (Co, Fe)-gersdorffitu, (As, Co)-gersdorffitu, (As, Co)-gersdorffitu, (Ni, Fe)-kobaltínu a Ni-arzenopyritu, ktoré sú prechodnými členmi trinárneho systému  $\text{NiAsS—CoAsS—FeAsS}$ . Teploty vzniku v tomto systéme experimentálne sledoval D. D. Klemm (1965), ktorý v závislosti od chemického zloženia stanovil teplotu vzniku minerálnych fáz. Pri korelácii meraných Ni—Co-sulfoarzenidov s týmito údajmi sa napr. javí vznik As-gersdorffitu pri teplote 300 °C, Fe-gersdorffitu, (As, Co)-gersdorffitu pri teplote 400—500 °C, (Co, Fe)-gersdorffitu, (Ni, Fe)-kobaltínu pri teplote 500—600 °C a Ni-arzenopyritu dokonca nad 650 °C. Porovnaním teplôt vzniku jednotlivých variet s ich časovou pozíciou sú evidentné veľmi výrazné rozdiely pre minerálne fázy vznikajúce v tom istom časovom intervale. Prechodné typy Ni—Co-sulfoarzenidov sa podľa uvedených experimentálnych údajov pokladajú za vysokoteplotné, vznikajúce za vyššej teploty, ako je pri hydrotermálnych procesoch. Po zhodnotení týchto údajov sme dospeli k náhľadu, že teploty vzniku v syntetických systémoch majú len obmedzené použitie a v našom prípade nie sú aplikovateľné. Prírodné systémy totiž nevznikajú izolovane, ale sú súčasťou minerálnych paragenéz a ich tvorbu ovplyvňuje podstatne viac faktorov.

Ni—Co-minerály vznikali počas dlhého intervalu tvorby a vývoja žíl. Podľa sledovania ich distribúcie v priestore možno konštatovať, že ich výskyt je podmienený prítomnosťou hornín bazického charakteru v blízkom okolí žily. Najväčšia časť gersdorffitu (As-gersdorffit) patrí medzi najstaršie žilné minerály. Podľa štruktúrnej pozície sa dá usudzovať, že vznikol pred sideritom, resp. spolu s ním počas sideritovej etapy mineralizácie. Za zdroj Ni, Co možno pokladať horniny bazického charakteru. Vysoký obsah As v gersdorffite I svedčí o vysokom parciálnom tlaku As pri jeho vzniku. Jeho zonálny charakter a nehomogénnosť je odrazom premenlivosti podmienok pri vzniku (v hlavnej miere zloženie roztokov, rýchlosť a teplota kryštalizácie). Po jeho vzniku sa uplat-





Obr. 9. Chemické zloženie sulfoarzenidov vyjadrené v trojuholníkovom diagrame (Ni, Co, Fe)—As—S. Pozn.: krúžok — gersdorffit, štvorec — kobaltín, krížik — Ni-arzenopyrit

Fig. 9. Chemical composition of sulphoarsenides plotted in a triangle (Ni, Co, Fe) — As — S plot. Explanations of symbols: circles — gersdorffite, squares — cobaltite, crosses — Ni-arsenopyrite

ňuje intermineralizačná tektonika a vzniknuté kataklastické pukliny vyhojujú siderit, kremeň, príp. aj Cu-sulfidy.

Druhý časový interval vzniku Ni—Co-minerálov prebiehal počas kremeňovo-sulfidickej etapy mineralizácie, pri vzniku Cu-sulfidov. Ich pôsobením nastala v okrajových častiach rekryštalizácia As-gersdorffitu, čím sa stratila jeho zonálna stavba a stal sa homogénnym. Spolu s novovzniknutým Fe-gersdorffitom vytvára štruktúry prerastania. Okrem rekryštalizácie nastáva tu zatlačanie, a tým aj mobilizácia časti prvkov (Ni, Co), ktoré spolu s novoprinesenými prvkami viedli k vzniku Fe-gersdorffitu, (Ni, Co)-kobaltínu a Ni-arzenopyritu. Pomer As/S v týchto mineráloch je blízky, čo svedčí o zvýšenom partiálnom tlaku S pri ich vzniku. Pôsobiacie roztoky boli obohatené aj o Sb, a tak v niektorých prípadoch vznikol následne po vzniku idiomorfných zŕn gersdorffitu, kobaltínu a arzenopyritu aj ullmannit a breithauptit.

Záverečný interval vzniku Ni—Co-minerálov prebiehal po tektonickom pôsobení za vzniku mikrotrhliniek v predchádzajúcich generáciách minerálov. Jeho bližšie časové postavenie sa nám nepodarilo objasniť. Predstavujú neskorú fázu vzniku, kde mala široké uplatnenie mobilizácia starších zložiek, lebo len tak možno vysvetliť nehomogénnosť a variabilnosť zloženia v rámci jednotlivých úsekov žíl. Ide pravdepodobne o osobitné podmienky kryštalizácie zlúčenín premenlivého zloženia.

### Záver

Ni—Co-minerály, ktoré sme pri našom štúdiu sledovali, sú súčasťou hydrotermálnych žíl sideritovo-kremeňovej a sideritovo-kremeňovo-barytovej formácie s Cu-sulfidmi. Kvantitatívne nepredstavujú výraznejšie koncentrácie. Vďaka zvolenej metodike sa nám podarilo sledovať javy zonálnosti minerálov, variabilnosť chemizmu a zistiť tu doteraz neznáme minerály. Podobne sme



sledovali javy izomorfie v trinárnom systéme NiAsS—CoAsS—FeAsS. Takto sme odlišili As-gersdorffit, Fe-gersdorffit, (Co, Fe)-gersdorffit, (As, Co)-gersdorffit, (Ni, Fe) — kobaltín a Ni-arzenopyrit. Identifikovaný ullmannit bol prvýkrát potvrdený v ložisku Rudňany a breithauptit je prvým nálezom v ČSSR. Na základe analýzy štruktúr a premenlivého chemického zloženia Ni—Co-minerálov sme uviedli predstavu o ich možnom vzniku a vývoji v žilách.

Doručené 20. 7. 1977.

Odporučil C. Varček

## LITERATÚRA

- Bayliss, P. 1969: X-ray data, optical anisotropism, and thermal stability of cobaltite, gersdorffite, and ullmannite. *Mineral. Mag.* (London), vol. 37, pp. 26—33.
- Bayliss, P. — Stephenson, N. C. 1968: The crystal structure of gersdorffite (III), a distorted and disordered pyrite structure. *Mineral. Mag.* (London), vol. 36, pp. 940—947.
- Bernard, J. H. 1954: Gersdorffit z Rudňan. *Sbor. Ústř. úst. geol., odd. geol., sv. 21, 2. díl, s. 805—812.*
- Bernard, J. H. 1961: Mineralogie und Geochemie der Siderit—Schwerspat—Gänge mit Sulfiden im Gebiet von Rudňany (Tchechoslowakei). *Geol. práce, Zoš. 58* (Bratislava), 222 s.
- Drnzíková, L. 1964: Predbežné mineralogické štúdium rudnej výplne žíl západného pokračovania ložiska Rudňany. In: J. Popreňak — J. Kotras 1964: *Správa a výpočet zásob z okolia šachty Rudňany-západ, Fe, so stavom 1. XI. 1964. Manuskript — GP Spišská Nová Ves. 70 s.*
- Drnzíková, L. 1972: Mineralogické, paragenetické a geochemické pomery na západnom krídle rudnianskeho rajónu. In: V. Závíš — J. Hudáček — P. Valko 1972: *Záverečná správa a výpočet zásob Rudňany-západ II, PP (Fe, Hg), stav k 1. V. 1972. Manuskript — archív GP Spišská Nová Ves. 115 s.*
- Drnzíková, L. 1973: Mineralogicko-paragenetické a geochemické pomery na východnom krídle rudnianskeho rudného rajónu. In: J. Hudáček — L. Drnzíková — V. Závíš — P. Valko 1973: *Záverečná správa a výpočet zásob Rudňany-sever VP, komplexné Fe (Cu, Hg, BaSO<sub>4</sub>) rudy, stav k 1. 1. 1973. Manuskript — GP Spišská Nová Ves. 114 s.*
- Drnzíková, L. — Mandáková, K. 1968: Predbežná mineralogicko-petrografická správa z lokality Rudňany-západ. In: V. Závíš — P. Valko 1968: *Správa a výpočet zásob Rudňany-západ, Fe, Hg, so stavom 1. VII. 1968. Manuskript — GP, Spišská Nová Ves. 67 s.*
- Drnzíková, L. — Mandáková, K. 1970: Mineralogicko-petrografické štúdium Zlatníckej žily. In: J. Hudáček — P. Valko 1970: *Záverečná správa a výpočet zásob Zlatník PP (Fe, BaSO<sub>4</sub>), so stavom 1. II. 1970. Manuskript — GP Spišská Nová Ves. 150 s.*
- Duncumb, P. — Reed, S. J. B. 1968: Proceedings of seminar on quantitative electron probe microanalysis. *Nat. Bur. Spec. Publ. 298*, 133 p.
- Gies, H. 1971: Speziele Untersuchung einiger Ni—Co-Mineralen mit der Elektronenstrahlmikrosonde. In: *Zbor. Sympózium o metodach stanovenia nízkych koncentrácií prvkov v nerastných surovinách. Smolenice 1969. Bratislava, Univerzita Komenského, s. 323—344.*
- Háber, M. 1976: „Zonaler“ Gersdorffit aus Gelnická Huta, Geol. zbor. *Geologica carpath.* (Bratislava), 27, 1, pp. 193—201.
- Halachyová-Andrusovová, G. 1972: Reflectivity of gersdorffite from Dobšiná. *Geol. zbor. Geologica carpath.* (Bratislava), 1, 23, pp. 55—61.
- Klemm, D. D. 1962: Anisotropieeffekte bei kubischen Erzmineralien. *Neu. Jb. Mineral., Abh., Bd. 97, 3, s. 337—356.*



- Klemm, D. D. 1965: Synthesen und Analysen in den Dreiecksdiagrammen FeAsS—CoAsS—NiAsS und FeS<sub>2</sub>—CoS<sub>2</sub>. Neu. Jb. Mineral., Abh., Bd. 103, 3, s. 205—255.
- Klemm, D. D. — Weiser, T. 1965: Hochtemperierte Glanzkobalt — Gersdorffit (Mischkristalle von Outokumpu) Finland. Neu. Jb. Mineral., Mh., Bd. 8, s. 236—241.
- Minčeva-Stefanova, J. 1975: Nikelov kobaltin, kuprozigenit, nikelov karolit i kobaltov gersdorffit ot stratiformnte polimetalni nachodišča v Zapadna Stara planina. Geochim. mineral. i petrolog. (Sofia), 4, s. 31—52.
- Oen, I. S. — Burke, E. A. J. — Kieft, C. — Westerhof, A. B. 1971: Ni-arsenides, Ni-rich loellingite and (Fe, Co) rich gersdorffite in Cr—Ni-ores from Malaga Province, Spain. Neu. Jb. Mineral., Abh., Bd. 115, 2, s. 123—139.
- Petruck, W. — Harris, D. C. — Stewart, J. M. 1971: Characteristics of the arsenides, sulphoarsenides and antimonides. Canad. Mineralogist, 11, pp. 150—186.
- Ramdohr, P. 1962: Rudnyje mineraly i ich srastanija. Moskva, Izd. Inostr. literatura. 1132 s.
- Rojkovič, I. 1971: Cobalt—Nickel arsenides and sulphoarsenides of some U—Co—Ni—Bi—Ag veins at Great Bear Lake, Canada. Geol. zbor. Geologica carpath. (Bratislava), 22, 1, pp. 79—96.
- Theisen, R. 1965: Quantitative electron microprobe analysis. Berlin, Springer—Verlag, pop. 7.
- Varček, C. 1963: Ni-minerály v Nižnej Slanej. Acta geol. geogr. Univ. Comen., Geol., 8, s. 39—60.
- Vinogradova, P. A. — Jeremin, N. I. — Krutov, G. A. 1974: Gersdorffit iz mestoroždenija rajona Bu—Azzer (Maroko). Vest. Mosk. Univ., ser. Geol., No. 5, s. 73—79.
- Wittry, B. D. 1962: Quantitative electron microprobe. Univ. South California eng. Centre Rep. pp. 84—204.
- Yund, R. A. 1962: The system Ni—As—S: Phase relations and mineralogical significance. Amer. J. Sci. 260, 10, pp. 761—782.

## Some Ni-Co minerals from the Rudňany deposit (Zlatník vein)

JÁN HURNÝ — JOZEF KRISTÍN

Rudňany deposit lies in the northern part of the Spišsko-gemerské rudohorie Mountains (Eastern Slovakia) and belongs to the most important mineralised vein system. The area of the Rudňany is built by the Rakovec Group (sericite—chlorite and chlorite phyllites alternating with diabases, diabase tuffs and tuffites), Carboniferous rocks (Bind — Rudňany conglomerates, passing into sandstones and sandy shales and graphitic shales with layers of effusive diabases and their tuffs), Permian rocks (sandstones, sandy shales and variegated shales) and Triassic rocks (Werfenian shales and sandstones and Middle Triassic limestone — dolomite formation). The ore veins are developed on fault lines, striking roughly E—W. The most known veins are Droždiak vein, Hrubá vein and Zlatník vein respectively.

Occurrence of Ni—Co minerals in the Rudňany deposit was first reported by J. H. Bernard (1954, 1931). He has been described gersdorffite in the



Hrubá vein. Later cobaltite, gersdorffite, some Ni-mineral (?) and problematic corynrite (?) by L. Drnžíková (1964, 1972, 1973) and L. Drnžíková — K. Mandáková (1970) have been described in this area.

The Zlatník vein belongs to the veins of the siderite — quartz and siderite — quartz — barite formation with Cu sulphides. The main vein minerals are siderite, quartz and barite. Fe-dolomite, pyrite, chalkopyrite, hematite, magnetite and tetrahedrite are present as secondary minerals. In accessory amounts cinnabar, arsenopyrite, gersdorffite, (Pb, Cu, Bi, Sb)-sulphosalts, tourmaline, chlorite, rutile, fuchsite, sericite, cobaltite, ullmannite, breithauptite, sphalerite, galenite, bismutite, native Au and native Bi occur.

In the Zlatník vein, Ni—Co minerals are present as accessory ones. They are grouped as sulphoarsenides and antimonides. Characteristic of these minerals were described by studying polished sections. The methods of study included ore microscopy, electron microprobe analyses, X-ray diffraction and microhardness determination.

### Sulphoarsenides

As-gersdorffite is the most abundant Ni-Co mineral and forms massive aggregates and irregular grains (several centimeters). These are very intensively cataclased. This mineral appears to be white and distinctly zonal. Zonality is shown by alteration of thin bands of various width differing in colour shade (Fig. 1). The results of step scan analyses for Fe, Co, Ni, As (Fig. 2) have compositional variations. On the periphery of grains along contact with chalcopyrite and tetrahedrite is intergrown with Fe-gersdorffite (Fig. 3). As-gersdorffite is recrystallized and hence its composition and zonality has been homogenized. Electron microprobe analyses show that As-gersdorffite contains large amounts of arsenic apparently substituting for sulphur (Table 1). The compositional dates are presented in an (Ni, Co, Fe) — As — S plot (Fig. 9). The cell parameter of As-gersdorffite on the basis of diffraction data is  $a_0 = 0,5694 - 0,5699 \pm 0,0001 - 0,0013$  nm.

Fe-gersdorffite generally forms euhedral and skeletal crystals. It occurs in chalcopyrite, tetrahedrite and quartz and is associated with arsenopyrite, Ni-arsenopyrite and (Ni, Fe)-cobaltite. In some cases is rimmed by (Ni, Fe)-cobaltite and forms intergrowth with As-gersdorffite (Fig. 3). Electron microprobe analyses indicate higher Fe contents (10,04—13,58 %). Fe-gersdorffite has weak optical anisotropism.

(Co, Fe)-gersdorffite, (As, Co)-gersdorffite and gersdorffite form thin veinlets (Fig. 5) and grains (Fig. 6) and are present only in minute amounts. They show high compositional variations, inhomogeneity and weak optical anisotropism.

(Ni, Fe)-cobaltite is rare mineral and forms grains and rims around Fe-gersdorffite. Electron microprobe analyses show higher Ni (10,50—11,42 %) and Fe (6,88—8,06 %) contents.

(As, Ni, Fe)-cobaltite forms thin veinlets and is continuously passing into (Co, Fe)-gersdorffite, (As, Co)-gersdorffite and gersdorffite.

Ni-arsenopyrite is associated with arsenopyrite, Fe-gersdorffite and (Ni, Fe)-cobaltite in chalcopyrite and tetrahedrite. It forms euhedral crystals. Electron microprobe analyses indicate higher Ni contents (5,95—6,82 %).



Ullmannite was identified by electron microprobe analyses (Table 2) combined with ore microscopy. It is intimately associated with breithauptite (Fig. 7).

Breithauptite is associated with ullmannite as some irregular grains (3–6  $\mu\text{m}$ ), or intimately intergrowth (Fig. 7). Electron microprobe analyses (Table 3) confirm its identification. It is the first finding of this mineral in the ČSSR.

Ni—Co sulphoarsenides have variable composition and textural features within individual phases that reflect the conditions of generation and changes in composition of hydrothermal fluids. In the first time interval As-gersdorffite was formed together with siderite, or sometimes before it. The basic rocks occurring around the vein are considered to be probably the source of these Ni—Co compounds. In the second time interval (during quartz-sulphide stage of mineralization) As-gersdorffite was recrystallized together with Fe-gersdorffite, (Ni, Fe)-cobaltite, Ni-arsenopyrite formation from mobilised elements. In this time interval ullmannite and breithauptite were also formed. During the final time interval, after tectonic activity (Co, Fe)-gersdorffite, (As, Co)-gersdorffite, gersdorffite and (As, Ni, Fe)-cobaltite were formed as irregular veinlets and cracks in the older sulphoarsenides.

The identified Ni—Co minerals occur in a minor amounts in hydrothermal veins. Thanks to the methods of study we observed zonal phenomena of minerals, compositional variations and new minerals. The substitution of S by As was confirmed with reference to the system Ni—As—S (R. A. Yund 1962). Cobalt and iron readily substitute for nickel (D. D. Klemm 1965) in mixed crystals of the system of NiAsS—CoAsS—FeAsS. Experimentally determined temperatures of system (D. D. Klemm 1965) in our case have only restricted application.

*Preložil J. Hurný*

## ZO ŽIVOTA SPOLOČNOSTI

Marie Palivcová: **Význam petrografických struktur krystalických hornin pro geochemii**

(Prednesené na zasadnutí SGS Bratislava 30. 11. 1977)

Byl zdůrazněn význam horninových struktur jako klasifikačního a petrogenetického kritéria. Na stručném přehledu historie strukturního výzku krystalických hornin byla prokázána nerovnoměrnost vývoje strukturního a látkového výzkumu a prodiskutovány její příčiny. Na příkladě Sanderovy klasifikace struktur byly ukázány rozdíly mezi dvěma velkými skupinami struktur krystalických hornin (statické a kinetické struktury); dosavadní výzkum se soustředil především na výzkum kinetických struktur. Je pokládáno za účelné rozlišovat pojmy strukturně-petrografický a petro-tektonický výzkum hornin.

Podrobněji bylo projednáno o reakčních (a reakčním podobných) strukturách v užším a širším slova smyslu, o jejich členění a genetických interpretacích. Na vybraných příkladech byla zdůrazněna nutnost strukturněpetrografického výzkumu při geochemickém studiu minerálů a hornin.