

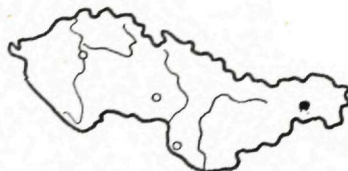
Violarit zo žily Mäsiarka pri Gelnickej Hute (Spišsko-gemerské rudohorie)

(4 obr. a 3 tab. v texte)

MILAN HÁBER*

Виоларит в жиле „Мэсярка“
при Гелницкой Гуте
(Спишско-Гемерске-Рудогорие)

В работе приведена идентификация виоларита, который возник в результате гидротермальных процессов оруденения при образовании жилы „Мэсярка“ при Гелницкой Гуте. Кристаллохимический образец виоларита ($\text{Ni } 1.3 \text{ Fe } 1.43$) 2.74 S_4 константа решётки $9.458 \pm 0.003 \text{ нм}$, отражение $R_{470\text{нм}} = 38.3 \%$, $R_{546\text{нм}} = 42.3 \%$, $R_{650\text{нм}} = 48.2 \%$ и микротвёрдость $\text{VHN}_{100} = 3208\text{—}3958 \text{ МПа}$ ($325\text{—}401 \text{ кг. мм}^{-2}$) всё это подтверждает оптическую идентификацию виолариту.



Violarite from the Mäsiarka vein near Gelnická Huta settlement,
Spišsko-gemerské rudohorie Mts. (Eastern Slovakia)

Violarite has been ascertained to occur in microscopic grains on the Mäsiarka hydrothermal vein near the Gelnická Huta settlement. Optical properties are typical ones for the violarite (greyish-white colour with violet tint, reflectivity near to the one of the pyrrhotite and optical anisotropy). Ascertained parametric data (lattice constant $9.458 \pm 0.003 \text{ nm}$; reflectivity $R_{470\text{nm}} = 38.3 \text{ p. c.}$, $R_{546\text{nm}} = 42.3 \text{ p. c.}$, $R_{589\text{nm}} = 44.1 \text{ p. c.}$ and $R_{650\text{nm}} = 48.2 \text{ p. c.}$; microhardness VHN_{100} between 3,208 and 3,958 MPa) unanimously point to its optical identification. The electron microprobe analysis ascertained 27.5 p. c. of iron, 26.4 p. c. of nickel, 0.1 p. c. of cobalt and 44.1 p. c. of sulphur content in the mineral. Accordingly, the crystallochemical formula of the violarite is $(\text{Fe}_{1.43} \text{ Ni}_{1.31})_{2.74} \text{ S}_4$. The violarite occurs together with gersdorffite, chalcopyrite, pyrite-marcasite in a quartz — carbonate gangue. It is the first identification of violarite in the area.

Pri štúdiu rudného materiálu zo žily Mäsiarka pri Gelnickej Hute v Spišsko-gemerskom rudohorí sa v mladších žilkách vyplnených kremeňom, Fe-dolomitom, chalkopyritom, pyritom, markazitom a pyrotínom našiel aj minerál

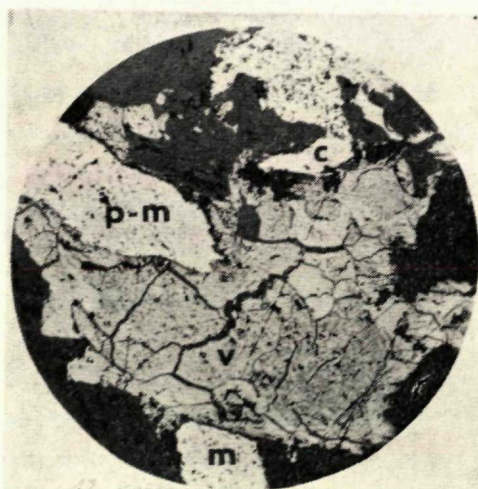
* RNDr. Milan Háber, CSc., Katedra nerastných surovín PF UK, Žiškova 3, 801 00 Bratislava.

s podobnými optickými vlastnosťami, ako majú minerály skupiny linneitu. Žilôčky pretínajú staršiu sideritovo-gersdorffitovú mineralizáciu (M. Háber 1971). Chemicky a röntgenometricky sa minerál identifikoval ako violarit.

Vyskytuje sa len v mikroskopických zrníčkach nepravidelného tvaru, vo väčšine prípadov pretiahnutého v smere žilky kremeňa s Fe-dolomitom a chalkopyritom (obr. 1) vo veľkosti do 0,8 mm. Často vytvára agregát kolomorfného charakteru, pričom na okraji agregátu zrn badať náznaky vzniku kryštálikov oktaedrického habitu (obr. 2). Leptaním sa zvýraznila „chuchvalcovitá“ stavba agregátu a okrajová zóna pokročilejšej rekryštalizácie.

V odrazenom svetle v nábrusoch má violarit sivobielu farbu s výrazným fialovým odtieňom. Odrasnosť je blízka odrasnosti pyrotínu. Jej absolútne hodnoty pre jednotlivé vlnové dĺžky sa merali na prístroji fy Leitz Mikroskop-Photometer MPV monochromatickým filtrom Veril S-200 pomocou štandardu silicon (NPL. N. 2539.40). Merala sa na piatich zrnách violaritu (tab. 1). Zo stredných hodnôt odrasnosti sa na obr. 3 uvádza spektrálna disperzná

krivka odrasnosti, ktorá má podobne ako všetky „farebné minerály“ (napr. nikelín, pyrotín, pentlandit, bornit

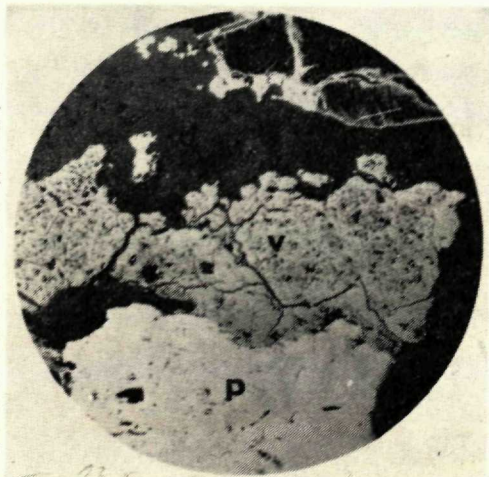


Obr. 1. Violarit (v) s chalkopyritom (c) a pyritom (p) v dolomitovej žilke prenikajúcej cez kataklázovaný gersdorffit. Nábrus leptaný HNO_3 (1:1). Gelnická Huta, zväčšenie 136 $\times$. Foto L. Osvald

Fig. 1. Violarite (v), chalcopyrite (c) and pyrite (p) in a quartz veinlet piercing cataclased gersdorffite. Polished specimen, etched by diluted nitric acid (1:1). Gelnická Huta locality, magn. 136. Photo by L. Osvald

Obr. 2. Kolomorfný violarit s chalkopyritom (ch) a pyritovo-markazitovým agregátom (p-m) v kremeňovo-karbonátovej žilovine. Na okraji kolomorfného agregátu violaritu možno pozorovať vznik idiomorfného oktaedrického obmedzenia. Gelnická Huta, žila Mäsiarka, nábrus, zv. 136 $\times$. Foto Osvald

Fig. 2. Colomorphous violarite with chalcopyrite (ch) and pyrite — marcasite aggregate (p-m) in quartz — carbonate gangue. Beginning automorphous octahedric shape may be observed on the border of colomorphous violarite aggregate. Gelnická Huta locality, Mäsiarka vein, polished specimen, magn. 136. Photo by L. Osvald



Vlnová dĺžka	$R_{\min}$	$R_{\max}$	R_{str}
470 n. m.	37,8	38,6	38,3
546	41,7	43,2	42,3
589	43,7	44,6	44,1
650	47,4	48,7	48,2

a i.) progresívne stúpajúcu tendenciu so zväčšujúcou sa vlnovou dĺžkou (L. N. Vjaľsov 1973).

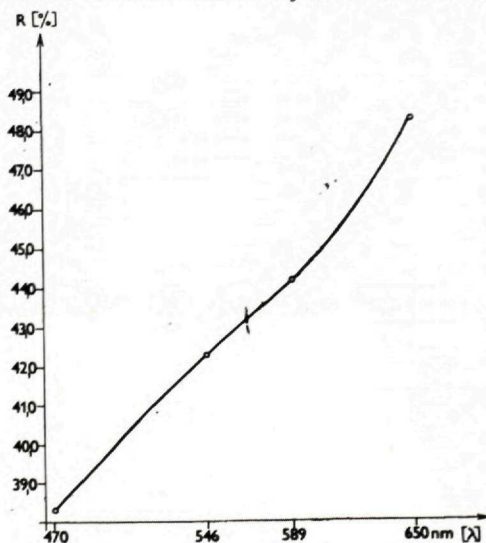
Skúmaný minerál je izotropný. V chuchvalcovitom agregáte sú zrníčka slabo anizotropné. Podobnú vlastnosť violaritu uvádza F. V. Čuchrov et al. (1960) a vysvetľujú ju rozličnou optickou orientáciou jeho zŕn v agregáte.

Z fyzikálnych vlastností sa zisťovala tvrdosť violaritu. Na piatich zrnách sa VHN, meraná na prístroji PMT-3 100 p závažím a pri 10 s expozícii, pohybuje od 3208 MPa (325 kp. mm⁻²) do 3958 MPa (401 kp. mm⁻²) a stredná jej hodnota dosahuje hodnotu 3504 MPa (355 kp. mm⁻²). V literatúre F. M. Nakhla (1956) uvádza hodnotu 167.5 kp. mm⁻², S. I. Lebedeva (1963) 458 kp. mm⁻², B. B. Young — A. P. Millman (1964) 241—373 kp. mm⁻² a E. A. J. Burke (1966—1967) hodnoty 306—327 kp. mm⁻².

Pri leptaní štandardnými činidlami nepatrne reagovala len HNO₃ (1:1), pričom sa zvýraznila chuchvalcovitá stavba agregátu zŕn violaritu.

Röntgenometricky sa Debye-Scherrerovou metódou analyzovalo niekoľko zrníčok violaritu vyseparovaných pomocou diamantovej mikrovŕtačky. Porovnaním hodnôt difrakčných línii a ich intenzít možno zistiť, že analyzované

zrníčka sú zmesou violaritu a sideritu (?), pričom absolútnu prevahu v zmesi má violarit, ktorý preukazuje veľmi dobrú zhodu v hodnotách hlavných i vedľajších difrakčných línii. Podmienky analýzy: Komôrka Philips s priemerom 114 mm, antikatóda Cu, filter Ni, clona 1 mm, napätie 40 kV, intenzita 24 mA, expozícia 5,5 hod.



Obr. 3. Spektrálna krivka odrážnosti violaritu z Gelnickej Huty

Fig. 3. Spectral curve of violarite reflectivity values. Gelnická Huta locality

Vypočítaná mriežková konštanta a_0 skúmaného violaritu ($9,458 \pm 0,003 \cdot 10^{-10}$ m) je v dobrej zhode s údajom Harcourta (in V. I. Michejev 1957) — $9,484 \cdot 10^{-10}$ m, hoci bližšiu hodnotu a_0 má iný minerál zo skupiny linneitu — carrollitu ($9,458 \cdot 10^{-10}$ m).

Laserovou spektrálnou mikroanalýzou sa v podstatnom množstve zistilo železo a nikel, v podradnom množstve horčík a v stopových množstvách As, Co, Sb, Cu, S a Al. Už na základe podstatného množstva Ni a Fe možno predpokladať prítomnosť violaritu.

Kvantitatívnu elektrónovú mikroanalýzu violaritu urobil P. Maaskant (Instituut voor Aardwetenschappen, Vrije Universiteit, Amsterdam) na mikrosonde typu Geoscan. Ako štandardy sa použili Fe-kov —15 kV), Co-kov (25 kV), Ni-kov (25 kV), As-kov (25 kV), antimonit a pyrit z Elby pre S (15 kV). Analytické údaje sa korigovali na atómové číslo, pozadie a mŕtvy čas počítača. Prepočet sa vykonal podľa programu kódu KE-22, ktorý publikoval B. Spinger (1967). Zistené chemické zloženie minerálu spolu s teoretickým zložením a chemickým zložením violaritu z ložiska Julian (Kalifornia) a Vermilion, Sudbury v Kanade (Ch. Palache et al. 1951) sú v tab. 2.

Na výpočet kryštalochemického vzorca violaritu sa použil prepočet na 4 atómy síry podľa vzorca violaritu H. Strunza (1966) — $(\text{Ni}, \text{Fe})_3\text{S}_4$, v ktorom sa Ni a Fe vzájomne izomorfne zastupujú $(\text{Ni}_{1,31} \text{Fe}_{1,43})_{2,74}\text{S}_4$

Chemické zloženie violaritu (váh. %) Tab. 2

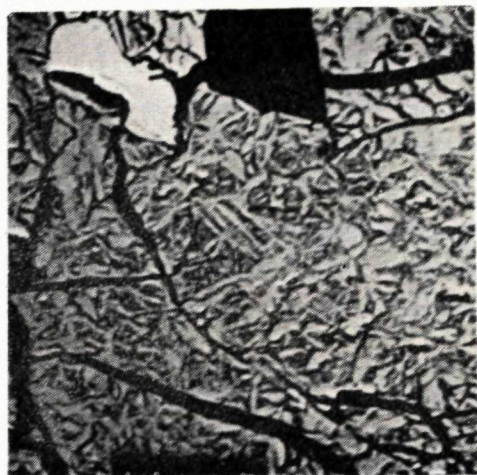
Prvok	1	2	3	4
Fe	18,52	27,50	19,33	15,47
Ni	38,94	26,40	33,94	43,18
Co	—	0,10	2,50	—
Cu	—	—	1,05	—
S	42,54	44,10	42,17	41,35
ner. zv.	—	—	1,31	—
Suma	100,0	98,10	100,30	100,0

1 — teoretické zloženie violaritu, 2 — violarit, Gelnická Huta, 3 — violarit, ložisko Julian, Kalifornia (Ch. Palache et al. 1951), 4 — violarit, ložisko Vermilion, Sudbury (Ch. Palache et al. 1951), prepočet na 100 %

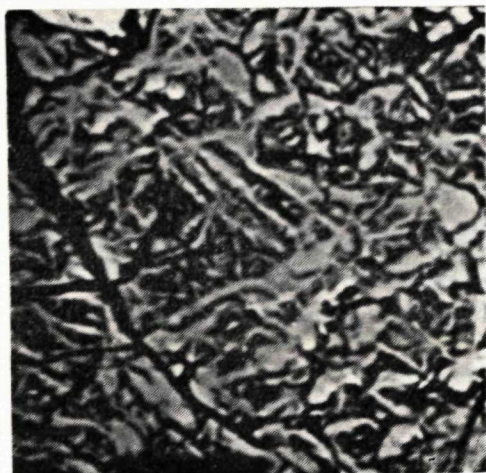
Na obrázkoch plošnej distribúcie (obr. 4a—e), získaných pomocou mikrosondy typu Jeol JXA-5A (J. Krištín, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Bratislava), vidieť jednak kolomorfný charakter študovaných zŕn, jednak homogenosť v chemickom zložení violaritu.

Obr. 4. a — kompozícia, zv. 600×, violarit — chalkopyrit, b — kompozícia, zv. 1200×, violarit — chalkopyrit, c — $\text{Ni}_{K\alpha}$, zv. 1200×; d — $\text{Fe}_{K\alpha}$, zv. 1200×, e — $\text{Cu}_{K\alpha}$, zv. 1200×; f — $\text{K}_{K\alpha}$, zv. 1200×. Foto J. Krištín

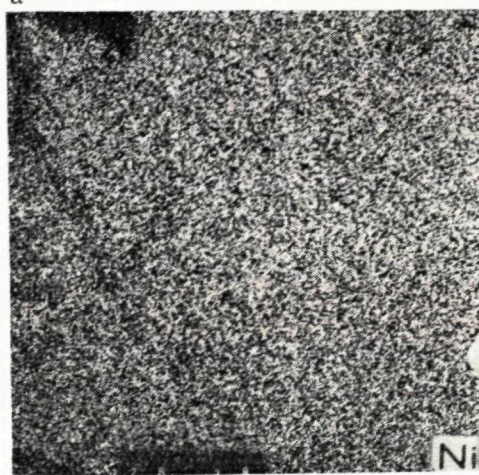
Fig. 4. Electron microprobe images of the violarite, Gelnická Huta locality. Explanations: a — composition, magn. 600, violarite — chalkopyrite, b — composition, magn. 1,200, violarite — chalkopyrite, c — $\text{Ni}_{K\alpha}$ magn. 1,200, d — $\text{Fe}_{K\alpha}$ magn. 1,200, e — $\text{Cu}_{K\alpha}$ magn. 1,200, f — $\text{S}_{K\alpha}$ magn. 1,200. Photo by J. Krištín



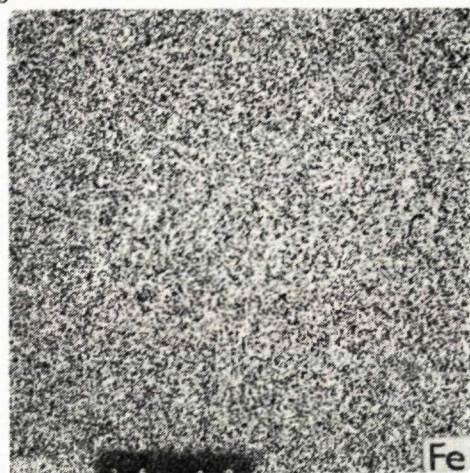
a



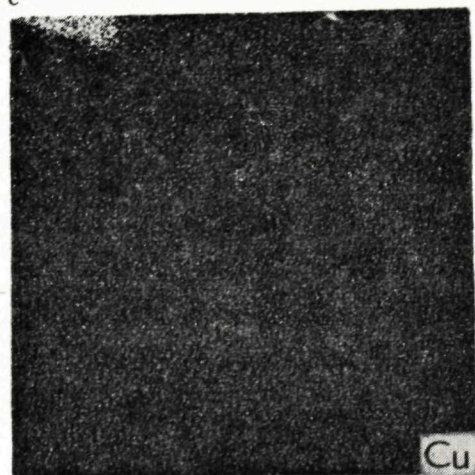
b



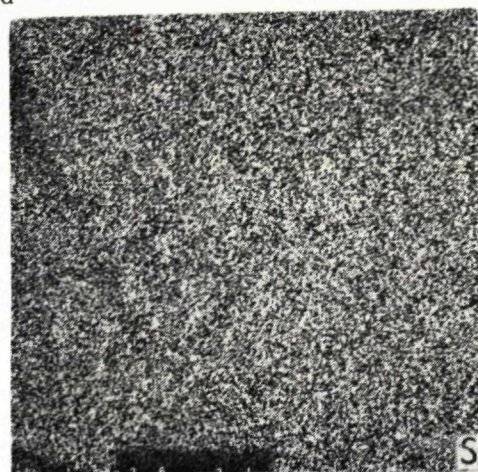
c



d



e



f

tislava), vidieť jednak kolomorfný charakter študovaných zŕn, jednak homogenosť v chemickom zložení violaritu.

Z analýzy a kryštalochemického zloženia vidieť, že izomorfný pomer Fe a Ni je skoro 1 : 1 (1,09). Takýto pomer býva medzi železom a niklom, ale iba pri prebytku síry v bravoite $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})\text{S}_2$. Röntgenometrická analýza a veľkosť mriežkovej konštanty a_0 , ako aj optické vlastnosti študovaného minerálu však možnosť prítomnosti bravoitu vylučujú. Chemickým zložením zasa možno vylúčiť aj prítomnosť iných minerálov zo skupiny linneitu, ktoré majú podobné optické vlastnosti, niekedy aj identické röntgenogramy a veľkosti ich mriežkových konštánt sú si podobné, ale chemickým zložením sa od seba veľmi odlišujú (tab. 3).

Tab. 3

Minerál	Vzorec	$a_0(10^{-10}\text{m})$
linneit	Co_3S_4	9,440
polydymit	Ni_3S_4	9,456
carrollit	CuCo_2S_4	9,548
siegenit	$(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$	9,470
violarit	$(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{S}_4$	9,484
violarit, Gel.	$(\text{Fe}_{1,43}\text{Ni}_{1,31})_{2,74}\text{S}_4$	9,458
bravoit	$(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})\text{S}_2$	5,500
pentlandit	$(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$	10,021

Na základe uvedených výsledkov možno skúmaný minerál jednoznačne identifikovať ako violarit.

Pretože sa študovaný violarit vyskytuje v mladších žilkách v asociácii s kremnom, Fe-dolomitom a mladšou sulfidickou mineralizáciou bez pentlanditu, milleritu, bravoitu v sideritovo-gersdorffitovej staršej minerálnej výplni, pokladáme ho za normálny člen sulfidickej mineralizácie. Vznikol ako jeden z mladších minerálov sulfidickej etapy mineralizácie na žile a pri jeho vzniku sa uplatnili koloidné roztoky so zvýšeným obsahom Ni, Fe a S, pričom nemôžno vylúčiť ako zdroj Ni staršiu gersdorffitovú mineralizáciu.

Doručené 23. XI. 1978

Odporučil C. Varček

LITERATÚRA

- Burke, E. A. J. 1966—1967: Results of Vickers hardness measurements on ore minerals, achieved in different laboratories since 1956. 2nd summary. Manuscript — Vrije Universiteit Amsterdam. 12 p.
- Čuchrov, F. V. — Bonštedt-Kupletskaja, E. M. 1960: Mineralyspravočnik. Tom I. Moskva, Izd. AN SSSR. 616 s.
- Lebedeva, S. I. 1963: Opredelenije mikrotverdsti mineralov. Moskva, Izd. AN SSSR. 122 s.
- Nakhla, F. M. 1956: The hardness of metallic minerals in polished sections. Econ. Geol., 51, p. 811—827.
- Palache, Ch. — Berman, H. — Frondel, C. 1951: Dana's system of Mineralogy I. New York — London. 607 p.
- Strunz, H. 1966: Mineralogische Tabellen. 4. Auflage. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig K.—G. 560 S.
- Springer, B. 1967: Die Berechnung von Korrekturen für die quantitative Elektronenstrahl-Mikroanalyse. Fortschr. Mineral. (Berlin), 45, 1, S. 103—124.