

Sulfidická Ni-Co-Fe mineralizácia v ultramafických horninách Západných Karpát

IGOR ROJKOVIČ*, VLADIMÍR ANATOLEVIČ BORONICHIN**

* Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 814 73 Bratislava

** IGEM AN SSSR, Staromonetnyj pereulok 35, Moskva

(12 obr. a 5 tab. v texte)

Doručené 27. 7. 1981

Никель-кобальт-железная минерализация в ультрамафических породах Западных Карпат

В зависимости на химическом составе ультрамафических пород происходит образование различных ассоциаций рудных минералов. Отдельные ассоциации рудных минералов представлены минералами с типичным химическим составом или структурной модификацией. Для ультрамафических массивов с повышенным содержанием железа и титана типичными являются гексагональные пирротины, железистые пентландиты, виолариты и халькопириты. Породы с повышенным содержанием магния и никеля в отличие от предыдущих типичными являются никель содержащие пентландиты, миллериты, никель содержащие виолариты, сиегениты и моноклинные пирротины.

Sulphidic nickel—cobalt—iron ores in ultramafic rocks of the Western Carpathians

Depending on the composition of ultramafic rocks, different associations of sulphidic ores are present. Single associations contain ore minerals with typical composition or structural modification. In ultramafics characterized by higher amounts of iron and titanium, hexagonal pyrrhotite, Fe-pentlandite, violarite and chalcopyrite are the typical ores. Ultramafic varieties richer in magnesium and nickel contain characteristic assemblage of Ni-pentlandite, millerite, Ni-violarite, siegenite and monoclin pyrrhotite.

Ultramafické masívy Západných Karpát patria do gablo-peridotitovej alebo peridotitovej (lerzolitovo-harzburgitovej) formácie,

pričom prvé sa vyskytujú severne a druhé južne od muránskeho zlomového systému (Hovorka, 1978). Rozdielna geologická

pozícia a z toho vyplývajúce rozdielne mineralogické a chemické zloženie ultramafických telies Západných Karpát podmienili aj vytvorenie odlišných asociácií rudných minerálov. Telesá gabroperidotitovej formácie charakterizuje asociácia ilmenit a pyrotín a sprevádza ich magnetit, pentlandit a chalkopyrit. Chemické zloženie hornín týchto telies s vyšším obsahom Fe a Ti zodpovedá niklonosným ultramafickým horninám (Rojkovič — Hovorka, 1979). Telesá peridotitovej formácie charakterizuje prítomnosť chromitu (chrómspinelu) a milleritu, ktoré sprevádza magnetit a pentlandit. Chemické zloženie hornín druhého typu s vyšším obsahom Mg a Ni zodpovedá chrómonosným ultramafickým horninám.

Rozdielnosť asociácií rudných minerálov podnietila bádanie sulfidických, najmä hojnejšie vystupujúcich minerálov, ako je pyrotín, pentlandit, millerit, pyrit, violarit a siegenit, z hľadiska zmien ich chemického zloženia. V rámci výskumu rudnej mineralizácie v ultramafických masívoch Západných Karpát sa zistili sulfidické minerály na väčšine lokalít v rozličných geologicko-stratigrafických jednotkách Západných Karpát (obr. 1).

J. Kantor (1955) v serpentinitoch východnej časti Slovenského rudohoria zistil zo sulfidov heazlewoodit, millerit, pentlandit a pyrit. Pentlandit z ultramafického telesa pri Hodkovciach analyzoval J. Hurný et al. (1978). Z kontaktu ultramafického telesa s triasovými sedimentmi pri Dankovej opísal M. Háber — D. Hovorka (1981) okrem Pb—Zn—Cu sulfidov pyrotín a pyrit.

Cieľom našej práce je doplniť charakteristiku asociácií rudných minerálov ultramafických hornín Západných Karpát (Rojkovič — Hovorka, 1979) a distribúcie minerálov skupiny spinelu (Rojkovič et al., 1978) charakteristikou distribúcie Ni—Co—Fe sulfidov a variabilnosti ich

chemického zloženia.

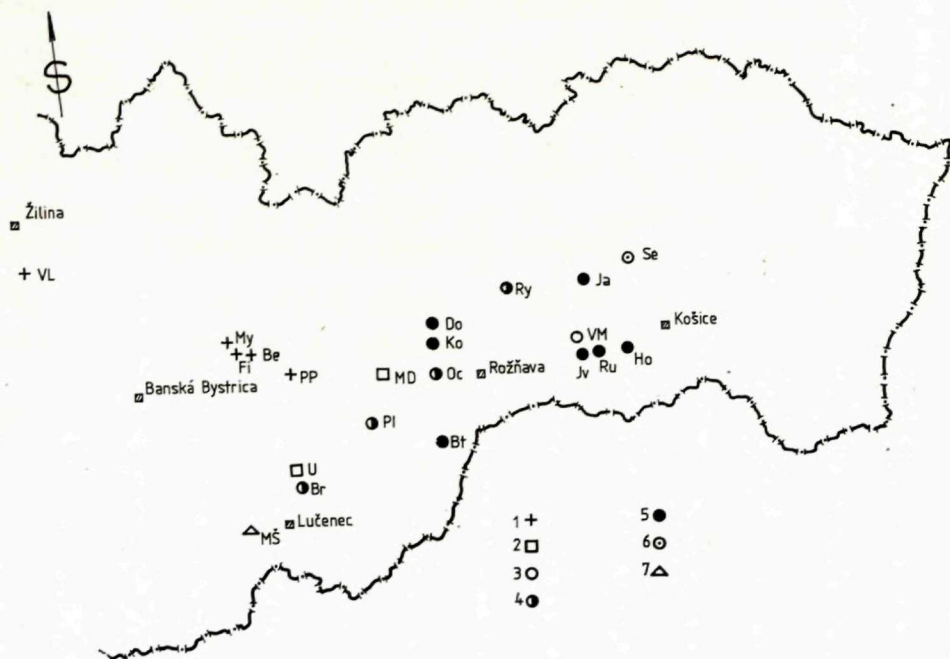
Analýzy chemického zloženia minerálov urobil V. A. Boronichin na rtg mikroanalýzátore Cameca MS-46 za nasledujúcich podmienok: napätie 25 kV, prúd 50 nanoampérov. Ako štandardy sa použil FeS (troilit) pre línie $\text{FeK}_{\alpha 1}$ a $\text{SK}_{\alpha 1}$, kovový Ni a Co pre línie $\text{NiK}_{\alpha 1}$ a $\text{CoK}_{\alpha 1}$. Výpočet koncentrácií sa vykonal podľa programu PUMA (Boronichin — Cepin, 1980), ktorý zhŕňa korekcie na „mŕtvy čas“, atómové číslo, absorpciu a charakteristickú fluorescenciu.

Pyrotín FeS v prírode vystupuje v piatich typoch, ktoré podľa N. Morimotu et al. (1975) majú nasledujúce chemické zloženie a štruktúru:

troilit	FeS
hexagonálny prechodný	$\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$
hexagonálny prechodný	$\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$
hexagonálny prechodný	Fe_9S_{10}
monoklinický	Fe_7S_8
FeS	2C50 atóm. % Fe
$\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$	6C47,83 atóm. % Fe
$\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$	11C
Fe_9S_{10}	5C47,37 atóm. % Fe
Fe_7S_8	4C46,67 atóm. % Fe

V bádaných vzorkách je pyrotín najhojnejší na lokalite Pohronska Polhora a menej je zastúpený v Mýte pod Ďumbierom, kde tvorí makroskopicky pozorovateľné niekoľko mm veľké agregáty. Väčšinou je zriedkavý a drobné rozptýlené zrná sú pozorovateľné iba mikroskopicky. Alotriomorfne zrná tvoria agregáty veľké až niekoľko mm. Na lokalite Ploské bolo možno pozorovať aj dvojčatné lamely pyrotínu, pravdepodobne tlakového pôvodu. Naopak sa na lokalite Veľká Lúka vytvorili lamely v dôsledku rozpadu tuhého roztohu. Možno pozorovať jeho štiepatelnosť zvýraznenú zatláčajúcim goethitom.

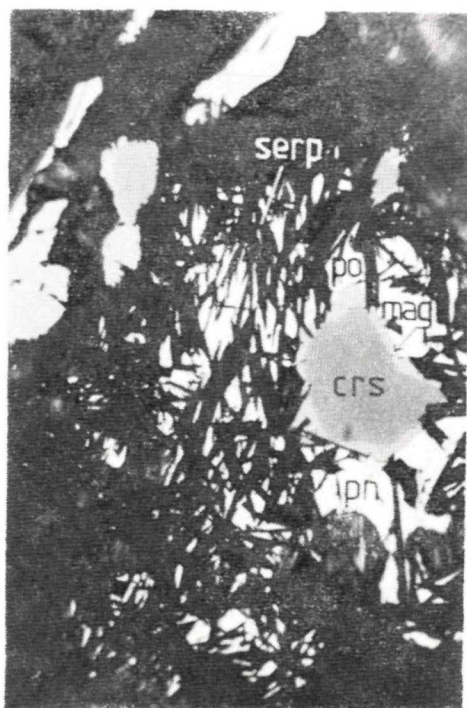
Je poprasteraný inými minerálmi, najmä pentlanditom a chalkopyritom. Pentlandit v ňom tvorí odmiešaviny a častý je na hranici jednotlivých zŕn pyrotínu. Uzatvára magnetit, ilmenit a chrómspinel, často



Obr. 1. Lokalizácia ultramafických masívov gabro-peridotitovej (1) a peridotitovej formácie (2—7) s bádanou mineralizáciou (podľa Hovorku, 1978). 1 — v amfibolických peridotitoch a antigoritických serpentinitoch v jadrových vrchoch a severo-veporických zónach — Beňuš (Be), Filipovo pri Brezne (Fi), Mýto pod Ďumbierom (My), Pohronská Polhora (PP) a Veľká Lúka (VL); 2—4 — v antigoritických serpentinitoch v horninách: 2 — kohútkeho kryštalinika — Muránska Dlhá Lúka (MD) a Uhorské (U); 3 — staršieho paleozoika gemerika — Vyšný Medzev (VM); 4 — karbónu gemerika — Breznica (Br), Ochtná (Oc), Ploské (Pl) a Rudňany (Ry); 5 — v chrysotilovo-lizarditových serpentinitoch v triase východnej časti Slovenského rudohoria — Bretka (Bt), Dobšiná (Do), Hodkovce (Ho), Jaklovce (Ja), Jasov (Jv), Kobeliarovo (Ko) a Rudník (Ru); 6 — v slabso serpentinizovanom dunitovo-harzburgitovo-lherzolitovom telese v paleogéne pri Sedliciach (Se); 7 — v xenolitoch spinelových peridotitov v mladokenozoických alkalických olivínových bazaltoch pri Maškovci (Mš).

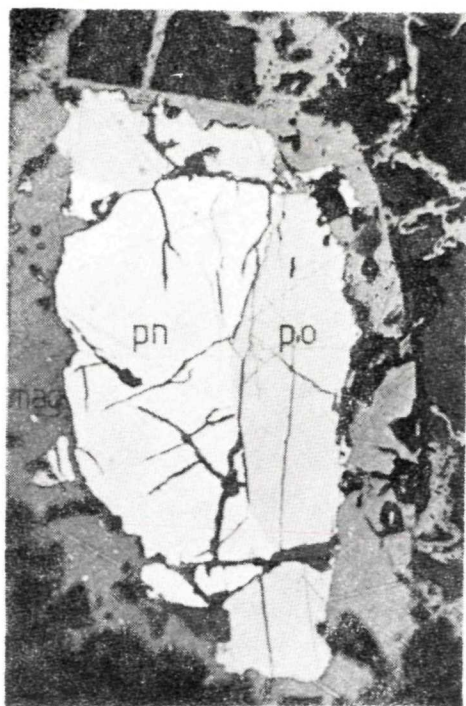
Fig. 1. Localization of ultramafic bodies of the gabbro-peridotite (1) and peridotite (2) formation containing the investigated ores (according to Hovorka 1978). 1 — hornblende peridotite and antigorite serpentinite bodies of the "Core Mountains" and in the North Veporic zone. Localities: Be — Beňuš, Fi — Filipovo near Brezno town, My — Mýto pod Ďumbierom, PP — Pohronská Polhora, VL — Veľká Lúka, 2—4 — antigorite serpentinite bodies: 2 — in the crystalline of the Kohút zone, localities: MD — Muránska Dlhá Lúka, U — Uhorské, 3 — in Early Paleozoic lithologies of the Gemeric unit: VM — Vyšný Medzev, 4 — in the Carboniferous of the Gemeric unit: Br — Breznica, Oc — Ochtná, Pl — Ploské, Ry — Rudňany, 5 — in chrysotile-lizardite serpentinite bodies emplaced into Triassic rocks in the eastern part of the Spišsko-gemeriské rudohorie Mts.: Bt — Bretka, Do — Dobšiná, Ho — Hodkovce, Ja — Jaklovce, Jv — Jasov, Ko — Kobeliarovo, Ru — Rudník, 6 — in slightly serpentinized dunite-harzburgite-lherzolite body within Paleogene beds: Se — Sedlice, 7 — in xenoliths of spinel peridotite in Late Cenozoic alkali olivine basalt: Mš — Maškovce.

aj s magnetitovými lemmami (obr. 2). Magnetit pretínajú žilky pyrotínu, často spolu s chalkopyritom. Spolu s pentlanditom aj v žilkách magnetitu v hornine. Pozorovateľné sú aj drobné uzavreniny pyrotínu v magnetite a magnetitové žilky a lemy na pyrotíne (obr. 3). V ilmenite možno pozorovať jeho drobné nepravidelné, ako aj pretiahnuté a paralelne orientované zrná. Drobné nepravidelne obmedzené uzavreniny pyrotínu v úzkej paragenéze s milleritom sa zistili v pyritoch na



Obr. 2. Chrómspinel (crs) s magnetitovým lemom (mag) uzavretý v monoklinickom pyrotíne (po), ktorý je poprerastaný pentlanditom (pn) a šupinkami serpentínových minerálov (serp). Mýto pod Ďumbierom, vzorka My-4, zväčš. 440 $\times$, 1 nikol

Fig. 2. Chrome spinel (crs) with magnetite (mag) rim enclosed by monoclinic pyrrhotite (po) the latter intergrowing with pentlandite (pn) and flakes of serpentine mineral (serp). Mýto pod Ďumbierom locality, sample My-4, magn. $\times 440$, parallel nicols



Obr. 3. Hexagonálny pyrotín (po) s pentlanditom (pn) lemuje magnetit (mag). Veľká Lúka, vzorka VL-2, zväčš. 440 $\times$, 1 nikol

Fig. 3. Hexagonal pyrrhotite (po) with pentlandite (pn) rimming magnetite (mag). Veľká Lúka locality, sample VL-2, magn. $\times 440$, parallel nicols

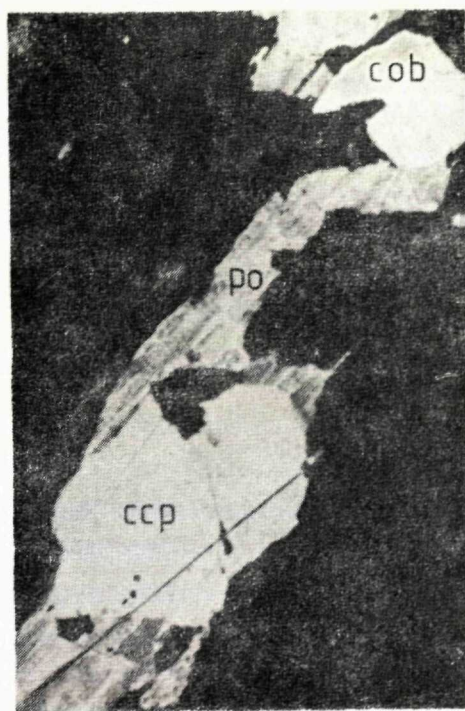
lokalite Jaklovce. Je poprerastaný aj kobaltínom (obr. 4). Často vyplňa aj medzizrnové priestory horninotvorných, včítane serpentínových minerálov.

Pod vplyvom oxidácie prechádza najprv zrejme na „medziprodukt“ podobného charakteru, ako uvádza P. Ramdohr (1975), ktorý bolo možno pozorovať napríklad na lokalite Pohronská Polhora a Muránska Dlhá Lúka. Pre medziprodukt je charakteristická strata ružovkastohnedého nádychu farby, strata typického dvojdrazu a naopak silná anizotropia, podobná markazitu. Rtg mikroanalyzátor potvrdil chemické zloženie zodpovedajúce pyrotínu. Ide zrejme o počiatočné štádium

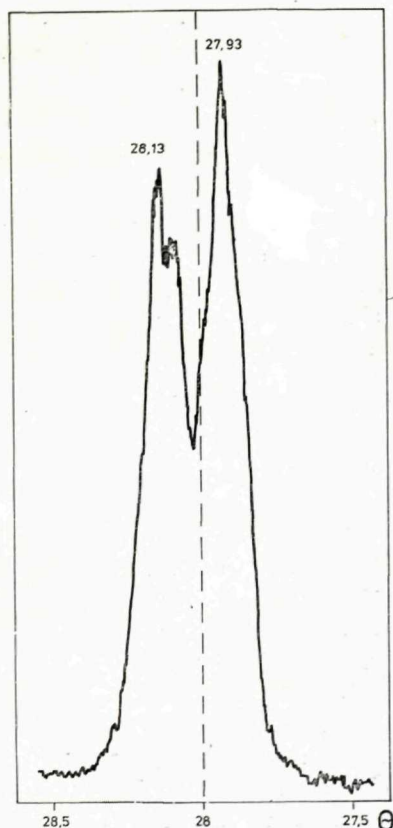
premeny pyrotínu na markazit. V konečnom štádiu premeny je „medziprodukt“ a markazit s pyritom zatlačený goethitom, ktorý je posledným produktom jeho premeny.

Odlíšiť štruktúrnú modifikáciu pyrotínu pomocou röntgendifrakčnej analýzy bolo možno len na lokalite Pohronská Polhora, kde sú horniny hojne impregnované pyrotínom (obr. 5). Rtg difrakcia zistila vrcholy hexagonálneho d (102) a monoklinického pyrotínu d (202) a d (20—2). Rozptýlený charakter mikroskopických zŕn pyrotínu si na odlíšenie štruktúrnej modifikácie vyžiadala použiť magnetickú

suspenziu podľa M. A. Grabovského — O. N. Žerdenka (1964). V dôsledku feromagnetických vlastností monoklinického pyrotínu sa vytvorili štruktúry magnetických domén. Podľa C. E. G. Benneta et al. (1972) je zdvojitie odrazom toho, že na



Obr. 4. Žilka monoklinického pyrotínu pokrytého magnetitovou emulziou (po) s chalkopyritom (ccp) a kobaltínom (cob). Breznička, vzorka Br-3, zväčš. 440 $\times$, 1 nikol
Fig. 4. Monoclinical pyrrhotite veinlet covered by magnetite emulsion (po) with chalcopyrite (ccp) and cobaltite (cob). Breznička locality, sample Br-3, magn. $\times 440$, parallel nicols

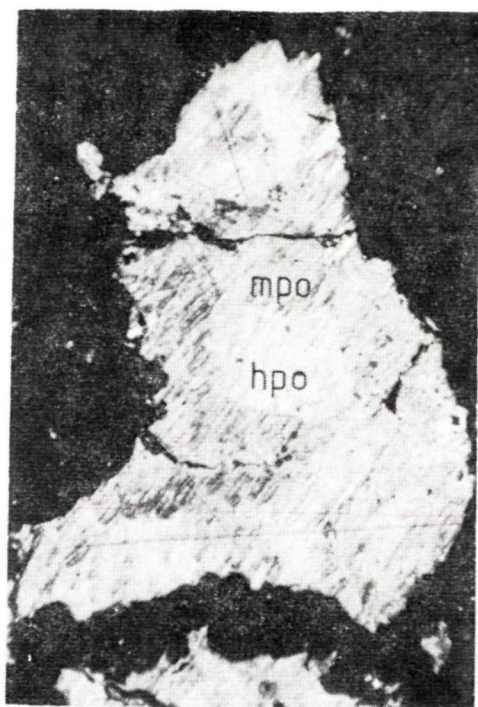


Obr. 5. Röntgen-difrakčný záznam zmesi hexagonálneho a monoklinického pyrotínu. Spoločný vrchol (102) hexagonálneho a (202) monoklinického pyrotínu pri θ 27,93 je preto vyšší ako vrchol (20—2) monoklinického pyrotínu pri θ 28,13. Pohronská Polhora, vzorka PP-4.

Fig. 5. X-ray diffraction record of hexagonal and monoclinical pyrrhotite mixture. The common (102) peak of the hexagonal pyrrhotite with the (202) peak of the monoclinical pyrrhotite at $\theta = 27.93$ is higher than the (20—2) peak of monoclinical pyrrhotite at $\theta = 28.13$. Pohronská Polhora locality, sample PP-4

síru bohatšia fáza sa mohla odmiešať ako submikroskopický prerast, azda pomocou spinoidálneho mechanizmu, čím vznikli pozorované optické a magnetické doménové štruktúry a zodpovedajúce magnetické zvrtné javy. Hexagonálny pyrotín sa na základe jeho antiferomagnetických vlastností zistil na lokalite Veľká Lúka, Filipovo a Pohronská Polhora. Vystupuje v úzkej paragenéze s pentlanditom a chalkopyritom a lemuje ho mladší magnetit, vzniknutosť už počas procesov serpentinizácie. Aj rtg difrakcia potvrdila, že monoklinický pyrotín lokality Pohronská Polhora je hojne poprerastaný hexagonálnym pyrotínom. Ale pomocou magnetických domén možno odlíšiť hranice ich prerastania, ako aj zatlačanie a pretínanie hexagonálneho pyrotínu monoklinickým (obr. 6). Na ostatných lokalitách sa zistil iba monoklinický pyrotín. Lemuje magnetit, vyplňa medzizrnné priestory serpentínových minerálov a okrem pentlanditu, chalkopyritu, kobaltínu, violaritu a bravoitu ho sprevádzajú aj iné minerály typické pre procesy serpentinizácie a mladších hydroteriem.

Chemické zloženie pyrotínu je potvrdené vyšším obsahom Fe v hexagonálnom a nižším v monoklinickom pyrotíne (tab. 1, obr. 7). V analyzovaných hexagonálnych pyrotínoch kolíšu atómové percentá Fe od 49,9 do 47,4 a v monoklinickom 46,6—44,1. Nižší obsah Fe v niektorých monoklinických pyrotínoch mohli spôsobiť ich malé rozmery a prerasty s inými sulfidmi. Obsah Co je veľmi jednotvárny (0,1 atómového % vo všetkých vzorkách), ale obsah Ni vykazuje značnú variabilitu, a to od 0,1 do 2,45 hmotnostných percent (tab. 1). Podľa N. N. Šiškina et al. (1974a) obsah Ni vzrastá od troilitu k hexagonálnemu pyrotínu a najvyšší obsah Ni má monoklinický pyrotín. V študovaných vzorkách je priemerný obsah Ni v hexagonálnom pyrotíne 0,1 a v monoklinickom 1,1 atómových percent. Aj napriek malému počtu

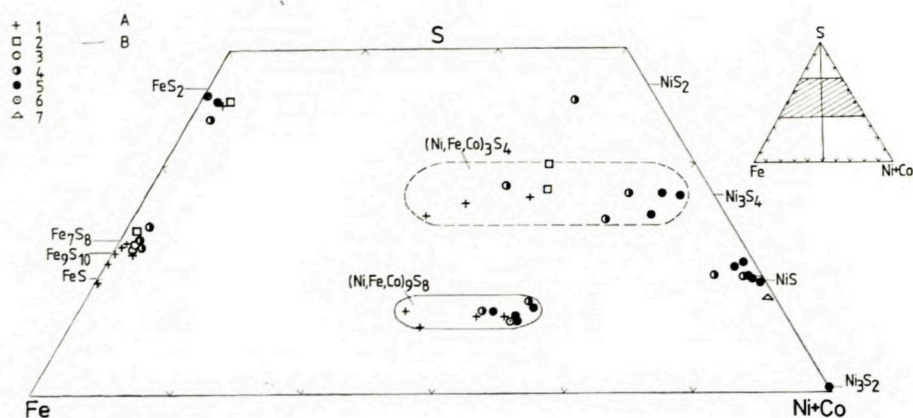


Obr. 6. Prerastanie sa monoklinického pyrotínu (mpo — pokrytého magnetitovou emulziou) s hexagonálnym pyrotínom (hpo — bez emulzie). Pohronská Polhora, vzorka PP-2, zväčš. 80×, 1 nikol

Fig. 6. Intergrowth of monoclinical pyrrhotite (mpo — covered by magnetite emulsions) and hexagonal pyrrhotite (hpo — without emulsion). Pohronská Polhora locality, sample PP-2, magn. $\times 80$, parallel nicols

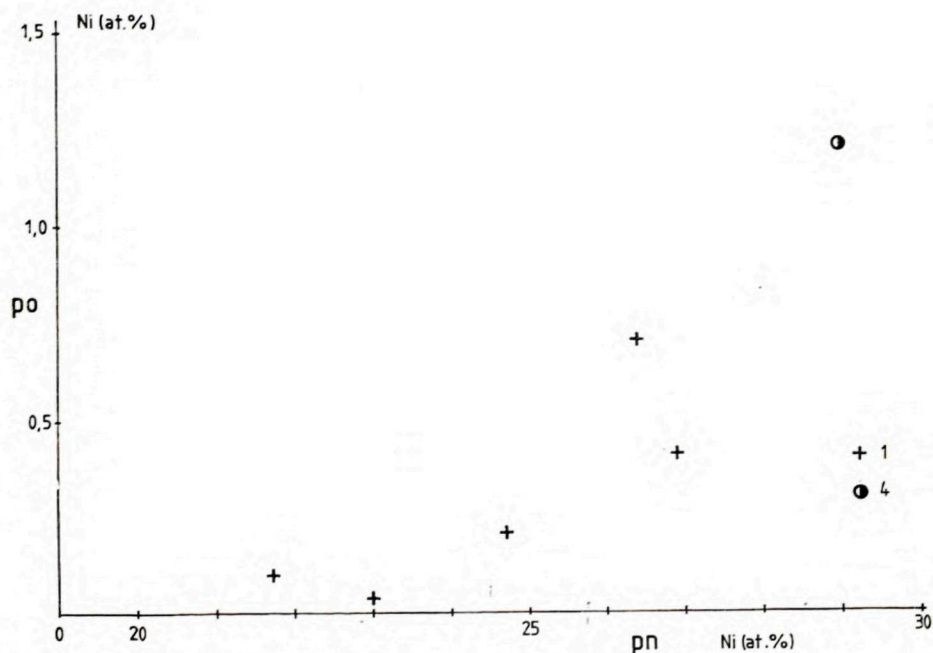
analýz možno v našich vzorkách pozorovať vzájomnú pozitívnu koreláciu obsahu Ni v spoločne vystupujúcom pyrotíne a pentlandite (obr. 8).

Zmena kryštalickej štruktúry pyrotínu sa zvyčajne považuje za funkciu teploty (Desborough — Carpenter, 1965, Yund — Hall, 1969) a predpokladá sa, že monoklinický pyrotín bohatší na síru vzniká pri teplote pod 260—325 °C a hexagonálny nad touto teplotou. Podľa A. P. Lichačeva et al. (1972) vylúčenie pyrotínových fáz nekontrolovala teplota, ale zloženie systému.



Obr. 7. Chemické zloženie analyzovaných Ni—Co—Fe sulfidov. Ohraničenie analyzovaných minerálov: A — skupiny linneitu, B — pentlanditu; 1—7 — lokality ako na obr. 1

Fig. 7. Chemical composition of Nickel—cobalt—iron sulphides analyzed. Limits of mineral groups: A — linnéite, B — pentlandite, 1—7 — localities as in fig. 1



Obr. 8. Korelačný diagram obsahu Ni (v atómových percentách) v spoločne vystupujúcom pentlandite (pn) a pyrotine (po) 1, 4 — lokality ako na obr. 1

Fig. 8. Correlation plot of nickel content in atomic per cents in associating pentlandite (pn) and pyrrhotite (po), 1, 4 — localities as in fig. 1

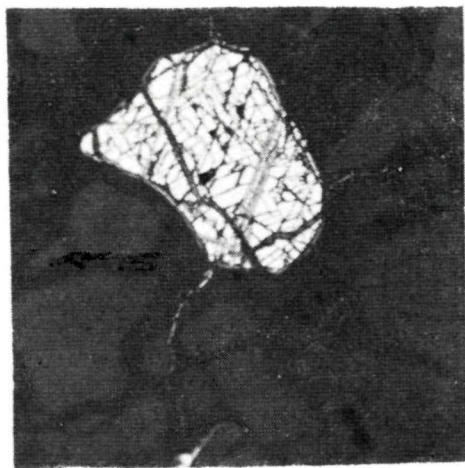
Chemické zloženie pyrotínu
Chemical composition of pyrrhotite

Tab. 1

[illegible]

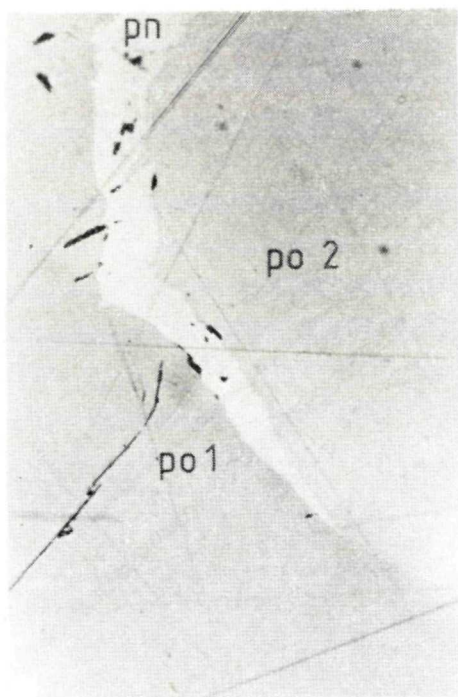
V prostredí s nedostatkom síry kryštalizoval len hexagonálny pyrotín a v systéme bohatom na síru monoklinický.

Pentlandit (Ni, Fe, Co) $_{98}\text{S}_8$ je v bádaných horninách zriedkavým a iba mikroskopicky pozorovateľným minerálom. V serpentinitoch gabro-peridotovej formácie (Veľká Lúka, Pohronská Polhora, Mýto pod Dumbierom) vystupuje pentlandit v paragenéze s pyrotínom a chalkopyritom. V serpentinitoch peridotitovej formácie (Hodkovce, Jaklovce) vystupuje samostatne, prípadne ho zatláča millerit a v asociácii s ním sú častejšie chromity a chrómspiny. Pentlandit, ktorý je v hornine samostatne rozptýlený, tvorí idiomorfne a zaoblené zrná s výraznou štiepaťnosťou (obr. 9). V paragenéze s pyrotínom tvorí hranaté alebo zaoblené zrná, avšak väčšinou možno pozorovať štruktúry, ktoré sú výsledkom odmiešania tuhého roztoku. Prispôbuje sa v nich skôr vykryštalizovanému pyrotínu. Zrná vystupujú často na rozhraní pyrotínových zŕn (obr. 10). Pri



Obr. 9. Pentlandit (biely) je pozdĺž štiepaťnosti zatláčaný goethitom (sivý). Hodkovce, vzorka Ho-3, zväčš. 440 $\times$, 1 nikol

Fig. 9. Pentlandite (white) replaced along cleavage by goethite (grey). Hodkovce locality, sample Ho-3, magn. $\times 440$, parallel nicols

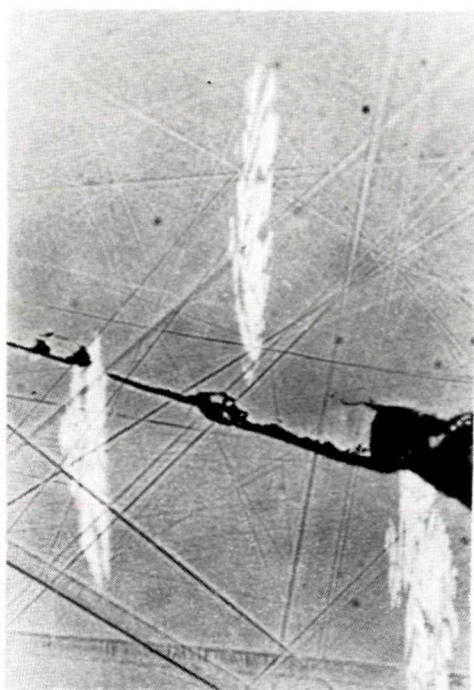


Obr. 10. Pentlandit (pn) vystupuje na rozhraní pyrotínových zŕn (po 1 a po 2) odlišných v dôsledku dvojodrazu (svetlosivý a tmavosivý). Pohronská Polhora, vzorka PP-14, zväčš. 160 $\times$, 1 nikol

Fig. 10. Pentlandite (pn) in interstices of pyrrhotite grains distinguished by double reflection (lighter and darker). Pohronská Polhora locality, sample PP-14, magn. $\times 160$, parallel nicols

odmiešani využíva pentlandit aj oslabené miesta pyrotínu, najmä bazálnu štiepaťnosť a drobné trhlinky, čo v mikroskope možno vidieť ako paralelné a plameňovité odmiešanky (obr. 11). Veľkosť zŕn sa pohybuje od 0,01 do 0,1 mm. Spolu s pyrotínom je uzavretý v magnetite, ale uzatvára aj magnetit. Vystupuje aj v žilkách serpentínových minerálov a magnetitu v horninách. Viditeľné je jeho zatláčanie violaritom, bravoitom, milleritom a goethitom pozdĺž štiepaťnosti aj od okraja. Pretínajú ho žilky chalkopyritu.

Analyzované pentlandity vykazujú veľ-



Obr. 11. Plameňovité odmiešaniiny pentlanditu (biele) sú umiestnené pozdĺž pukliny v pyrotíne (sivý). Pohronska Polhora, vzorka PP-2, zväčš. 1050 $\times$, 1 nikol
Fig. 11. Flame-shaped pentlandite admixtures (white) localized along a fissure within pyrrhotite (grey). Pohronska Polhora locality, sample PP-2, magn. $\times 1050$, parallel nicols

kú variabilnosť chemického zloženia, najmä v pomere Ni : Fe (tab. 2). N. N. Šiškin et al. (1974b) rozčleňujú pentlandity podľa chemického zloženia na nízkokobaltové (Co v M zložke nepresahuje 10 atómových %) a vysokokobaltové (nad 10). Nízkokobaltové sa delia podľa pomeru Ni : Fe na Fe pentlandity (s pomerom Ni : Fe pod 0,90), vlastné pentlandity (0,90—1,30) a Ni pentlandity (nad 1,30). V našich analýzach vykazujú vyšší obsah Co pentlandity z Mýta pod Ďumbierom a zo Sedlíc, ale 10 atómových % nedosahujú. Preto ak sa zoberie do úvahy rozčlenenie N. N. Šiškina et al. (1974b), možno všetky analyzované pentlandity pokladať za nízkokobal-

tové. Podľa tohto delenia zodpovedajú nízkokobaltovým pentlanditom aj pentlandity z Hodkoviec (Hurný et al., 1978). Na základe pomeru Ni : Fe možno odlišiť všetky tri skupiny nízkokobaltových pentlanditov N. N. Šiškina et al. (l. c.): Fe pentlandity na lokalite Veľká Lúka a Filipovo, vlastné pentlandity v Pohronskej Polhore, Mýte pod Ďumbierom a Sedliciach a Ni pentlandity na lokalite Ochtná, Dobšiná, Hodkovce, Jaklovce a Rudník (tab. 2, obr. 7). V bádaných horninách vystupujú Fe pentlandity výlučne s hexagonálnym pyrotínom, ktorý sprevádza chalkopyrit a Ni pentlandity s monoklinickým pyrotínom alebo milleritom, príp. awaruitom a heazlewooditom. Vlastné pentlandity s prechodným pomerom Ni : Fe vystupujú v paragenéze s prerastmi hexagonálneho a monoklinického pyrotínu (Pohronska Polhora) alebo s monoklinickým pyrotínom (Breznička, Mýto pod Ďumbierom, Sedlice). Pentlandit v paragenéze s monoklinickým pyrotínom je bohatší na nikel a má vyšší pomer Ni : Fe ako v paragenéze s hexagonálnym pyrotínom. Ako sme už uviedli, obsah Ni v pentlandite vykazuje pozitívnu koreláciu s obsahom Ni v pyrotíne (obr. 8).

Podiel kovovej zložky a síry vo vzorci sa od stechiometricky udávaného pomeru $M : S = 9 : 8$ odchyľuje. Podľa R. W. Shewmana — L. A. Clarka (1970) a D. C. Harrisa — E. H. Nickela (1972) je podiel kovovej zložky vyšší ako udávaný stechiometrický pomer. Na rozdiel od týchto autorov V. Rajamani — C. T. Prewitt (1973) uvádzajú pokles pomeru $M : S$ so zvyšujúcim sa obsahom Ni v prírodných pentlanditoch a podľa toho pre Ni pentlandity platí vzorec $M_{9-x}S_8$, ale pre Fe pentlandity $M_{9+x}S_8$. V našich analýzach s pozitívnymi aj negatívnymi odchýlkami od pomeru $9 : 8$ sme túto závislosť zrejme pre nedostatočnú presnosť analýzy nespozorovali.

Chemické zloženie pentlanditu
Chemical composition of pentlandite

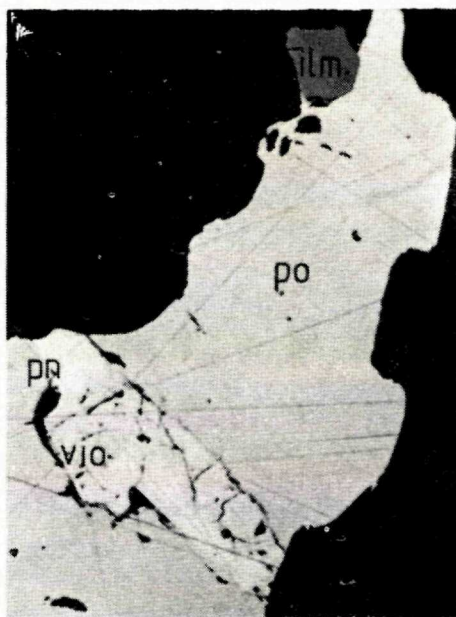
Tab. 2

vzorka		1/Fi-6	1/Mý-4	1/PP-2	1/VL-2	4/Br-18	4/Oc-1	5/Do-6	5/Ho-6	5/Ja-8	5/Ru-3	6/Se-3
hmotnostné percentá	Fe	34,33	26,04	28,08	33,85	27,44	22,36	25,06	26,60	25,20	23,42	25,60
	Co	2,89	7,32	4,50	1,98	2,09	1,26	0,77	0,50	1,50	0,58	7,20
	Ni	30,30	33,47	34,41	31,63	37,36	41,15	41,40	39,90	40,70	41,14	35,10
	S	33,97	32,35	32,61	32,09	33,12	33,21	32,90	33,30	32,30	32,99	32,80
	Súčet	101,49	99,18	99,60	99,55	100,01	97,98	100,13	100,30	99,70	98,13	100,70
atómové percentá	Fe	27,5	21,6	23,1	27,8	22,4	18,5	20,5	21,6	20,9	19,4	20,9
	Co	2,2	5,8	3,5	1,6	1,6	1,0	0,6	0,4	1,2	0,5	5,6
	Ni	23,0	26,4	26,9	24,7	29,0	32,5	32,1	30,9	32,0	32,5	26,9
	Fe + Co + Ni	52,7	53,8	53,5	54,1	53,0	52,0	53,2	52,9	54,1	52,4	53,4
	S	47,3	46,8	46,6	45,9	47,1	48,0	46,8	47,1	46,4	47,7	46,6
	Súčet	100,0	100,6	100,1	100,0	100,1	100,0	100,0	100,0	100,5	100,1	100,0
vzorec	Fe + Co + Ni	8,913	9,196	9,185	9,429	9,003	8,667	9,095	9,000	9,326	8,789	9,167
	S	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Ni : Fe		0,87	1,22	1,16	0,88	1,29	1,76	1,56	1,43	1,53	1,67	1,29

Minerály linneitovej skupiny (Co , Ni , Fe) $_3\text{S}_4$ v sledovaných vzorkách svojím zložením najviac zodpovedajú violaritu a siegenitu.

Violarit FeNi_2S_4 vystupuje len zriedkavo a je pozorovateľný iba mikroskopicky. Prevažne hladké nepravidelne obmedzené zrná sú veľké približne 0,05–0,1 mm. Tvorí žilky až úplné pseudomorfózy po zatlačení pentlanditu (obr. 12). Violarit vzniká na úkor pentlanditu vďaka ľahkosti premeny štruktúry pentlanditu na štruktúru violaritu (Misra — Fleet, 1974). Na lokalite Pohronská Polhora a Ploské vystupuje spolu s bravoitom ako produkt hypergénnej premeny pentlanditu, pričom možno pozorovať porézanosť a štruktúry vysychania v dôsledku redukcie objemu pri premene pentlanditu na violarit. Drobné hladké zrná sú rozptýlené aj v hornine a uzavreté v magnetite a millerite. V metasomaticky premenených horninách listvenitového charakteru na ložisku Rudňany sa zistil v úzkej paragenéze s milleritom, gersdorffitom, kobaltinom a chalkopyritom, ktorým je poprerastaný.

Analýzy violaritov vykazujú vyšší obsah kobaltu, ktorý nepresahuje 10 atómových percent, najmä na lokalitách Uhorské a Pohronská Polhora (tab. 3). Pomer $\text{Ni} : \text{Fe}$ má obdobný trend ako pri pentlanditoch, ktorých premenou violarity vznikli. Najnižší pomer $\text{Ni} : \text{Fe}$ je vo violaritoch na lokalitách prvej skupiny; t. j. v Pohronskej Polhore a Beňuši (obr. 7). Najvyšší pomer sa zistil na lokalite Ochtiná a Rudňany, kde violarity vystupujú v paragenéze s milleritom a sú obohatené Ni do takej miery, že sú na prechode k polydymitu. Je to v súlade so zisteniami J. R. Craiga (1971) a D. J. Vaughana et al. (1971) o neprerušenom rade $\text{FeNi}_2\text{S}_4 - \text{Ni}_3\text{S}_4$ a s vystupovaním Ni violaritu v paragenéze s milleritom (Hudson — Groves, 1974). Nízke súčty v analýzach violaritu z Pohronskej Polhory a Ploského odrážajú po-



Obr. 12. Pyrotín (po) poprerastaný pentlanditom (Pn) a ilmenitom (ilm). Violarit (vio) zatláča pentlandit. Pohronská Polhora, vzorka PP-2, zväčš. 440 $\times$, 1 nikol

Fig. 12. Pyrrhotite intergrowing (po) with pentlandite (pn) and ilmenite (ilm). Violarite (vio) replaces pentlandite. Pohronská Polhora locality, sample PP-2, magn. $\times 440$, parallel nicols

réznu štruktúru violaritu, ktorá je, na rozdiel od hladkých violaritov hypogénneho pôvodu, pre hypergénny vznik tohto minerálu typická (Nickel, 1973, Hudson — Groves, 1974).

Siegenit CoNi_2S_4 sa zistil na lokalite Danková, Jaklovce a Jásov ako zrná veľké 0,01–0,05 mm a rozptýlené v hornine v asociácii s pentlanditom a milleritom. Pentlandit vystupujúci v asociácii so siegenitom má charakter Ni pentlanditu. Chemické zloženie analyzovaných siegenitov s mierne vyšším Fe dobre zodpovedá vzorcu CoNi_2S_4 , ktorý navrhol J. Minčeva-Stefanova — I. Kostov (1976) pre vlastný siegenit (tab. 3). Obohatenie s Fe

Chemické zloženie minerálov skupiny linneitu
Chemical composition of minerals of the linnéite group

Tab. 3

violarit										siegenit		
vzorka		1/Be-1	1/PP-2		2/MD-1	2/U-3	4/Oc-7	4/Pl-1	4 Ry-228	5/Da-6	5/Ja-3	5/Jv-1
hmotnostné percentá	Fe	29,47	17,18	24,11	15,83	14,92	11,78	19,09	8,5	4,77	6,8	3,37
	Co	0,76	6,26	5,30	4,48	13,78	2,53	0,04	3,2	18,71	17,9	23,84
	Ni	28,98	30,74	27,24	36,03	26,86	45,03	33,68	46,1	33,02	32,9	31,28
	S	41,09	40,18	41,49	42,22	46,25	40,63	40,67	42,9	42,16	39,9	42,71
	Súčet	100,30	95,05	98,13	98,56	101,81	99,97	93,88	100,7	98,66	97,5	101,19
atómové percentá	Fe	22,8	14,1	18,9	12,4	11,1	9,2	15,7	6,5	3,7	5,4	2,6
	Co	0,6	4,8	3,9	3,3	9,7	1,9	0,1	2,3	13,9	13,6	17,3
	Ni	21,3	23,9	20,4	26,8	19,1	33,5	26,3	33,7	24,7	25,2	22,9
	Fe + Co + Ni	44,7	42,8	43,2	42,5	39,9	44,6	42,1	42,5	42,3	44,2	42,8
	S	55,3	57,2	56,8	57,5	60,1	55,4	58,0	57,4	57,7	55,8	57,2
	Súčet	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,1	99,9	100,0	100,0	100,0
vzorec	Fe	1,649	0,986	1,331	0,863	0,739	0,664	1,083	0,453	0,256	0,387	0,182
	Co	0,043	0,336	0,275	0,230	0,646	0,137	0,007	0,160	0,964	0,975	1,210
	Ni	1,541	1,671	1,437	1,864	1,271	2,419	1,814	2,348	1,712	1,806	1,601
	Fe + Co + Ni	3,233	2,993	3,043	2,957	2,654	3,220	2,900	2,961	2,932	3,168	2,993
	S	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Ni : Fe		0,93	1,70	1,08	2,16	1,72	3,64	1,68	5,18	6,68	4,67	8,81

* Analýza J. Krištína prevzatá z práce P. Ivana — I. Rojkoviča (1977)

zodpovedá trendu tuhého roztoku siegenitu k violaritu (Vaughan et al., 1971).

Millerit β -NiS sa zistil len mikroskopicky v telesách ultramafických hornín v mezozoiku a v karbóne gemerika, ako aj v xenolitoch spinelových peridotitov vystupujúcich v mladokenozoických alkalických olivinických bazaltoch pri Maškovej (lokality skupín 4, 5 a 7). Vystupuje v podobe rozptýlených pretiahnutých a nepravidelne obmedzených zŕn (veľkých 0,05–0,1 mm) a ihličkovitých kryštálov a ich agregátov. Zatláča a uzatvára Ni pentlandit a violarit. Uzatvára magnetit, je popraskaný chalkopyritom a uzavretý v pyrite. Chemické zloženie je na rozdiel od spomenutých minerálov pomerne stále (tab. 4). Obsah Co je výrazne vyšší v millerite v telesách vystupujúcich v mezozoiku gemerika (0,5–2,1 atómových %) proti karbónu gemerika (0,1–0,2 atómových %). Obsah Fe kolíše v rozmedzí 0–1,5 atómových percent, iba na lokalite Ochtná dosahuje 3,9 atómového percenta.

Heazlewoodit Ni_3S_2 je iba ojedinelý na lokalite Jaklovce a Ochtná. Tvorí alotriomorfne (veľké 0,03–0,05 mm) zrná rozptýlené v hornine prerastene pentlanditom a uzavreté v magnetite. Heazlewoodit z Jaklovca má takéto chemické zloženie (v hmotnostných %): Ni 72,3, S 26,9. Z toho vyplýva vzorec $\text{Ni}_{2,963}\text{S}_2$. Analýzu tohto minerálu vykonal J. Krištín na rtg mikroanalýzátore Jeol-JXA-5A.

Pyrit FeS_2 je zriedkavo rozptýlený v horninách, príp. tvorí hustejšie impregnácie. Najhojnejší a makroskopicky pozorovateľný je najmä na lokalite Jaklovce a Slovenská skala pri Jelšave. Väčšinou je prítomný ako idiomorfne 0,5–2 mm veľké zrná a agregáty idiomorfnych a hypidiomorfnych zŕn veľké až 1 cm. Býva aj kataklazovaný. Drobné jemnozrnné agregáty zatláčajú spolu s markazitom pyrotín. Hojnejší je v serpentínových žilkách. Uza-

tvára drobné zrná milleritu, pyrotínu a chalkopyritu. Je uzavretý v chalkopyrite a magnetite. Zatláča ho goethit, pričom zatláčanie prebehlo často až do takej miery, že v goethitových pseudomorfózach tvorí pyrit už len relikt.

Z malého počtu analýz vychodí vyšší obsah Ni (do 2,5 %) na lokalite Pohronská Polhora a Uhorské, kde je pyrit hlavne produktom premeny pyrotínu (tab. 5). Obsah Co je vyšší v pyrite z lokality Jaklovce, Kobeliarovo a Ochtná (0,9–1,7 hmotnostných %). Pyrit je tu väčšinou idiomorfny a vystupuje vo forme žíliiek alebo hustých impregnácií.

Bravoit $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{S}_2$ sa zistil iba veľmi zriedka a v úzkej paragenéze s violaritom a pentlanditom na lokalite Pohronská Polhora, Ploské a Sedlice. Tvorí nepravidelne obmedzené zrná a žilky s violaritom v pentlandite, ktorý zatláčajú. Má charakteristickú hnedastofialovú farbu, ale jeho prerastanie violaritom je také jemnozrnné, že odlíšiť jednotlivé fázy je ťažké nielen mikroskopicky, ale aj rtg mikroanalýzátorm. Analýzu navyše sťažuje poréznoť violarito-bravoitových agregátov, vzniknúcich ako výsledok premeny pentlanditu. Analyzovaný $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{S}_2$ minerál z Ploského s 82 percentami Ni v kovovom podiele presahuje limit 80 percent, ktorý D. J. Vaughan (1969) uvádza ako konečné členy disulfidov. $\text{Fe}-\text{Co}-\text{Ni}$ minerál je svojím chemickým zložením blízko vaesitu NiS_2 (tab. 5, obr. 7).

Markazit FeS_2 je zriedkavý. Tvorí 0,005–0,02 mm veľké pretiahnuté zrná a agregáty veľké až 1 mm. Vystupuje rozptýlený v hornine a v úzkej asociácii s pyrotínom, ktorý zatláča spolu s pyritom. Prechod je pozvoľný ako pri pyrotíne. Uzatvára magnetit a ilmenit. Zatláča ho goethit, posledný produkt oxidácie pyrotínu.

Chemické zloženie milleritu
Chemical composition of millerite

Tab. 4

vzorka		4/Oc-7	*4/Ry-228	5/Bt-6	5/Do-6	5/Jv-1		5/Ru-3	7/Mš-3
hmotnostné percentá	Fe	4,90	1,3	0,00	1,41	1,37	1,24	1,67	0,66
	Co	0,10	0,2	2,77	0,66	2,23	2,02	0,59	0,54
	Ni	60,43	61,3	61,85	62,94	61,71	60,33	60,82	61,52
	S	36,26	34,8	35,34	35,67	36,08	36,73	36,00	35,15
	Súčet	101,69	97,6	99,96	100,68	101,39	100,31	99,08	97,87
atómové percentá	Fe	3,9	1,1	0,0	1,1	1,1	1,0	1,4	0,6
	Co	0,1	0,1	2,1	0,5	1,7	1,5	0,5	0,4
	Ni	45,7	48,4	47,8	48,3	46,9	46,1	47,1	50,6
	Fe + Co + Ni	49,7	49,6	49,9	49,9	49,7	48,6	49,0	51,6
	S	50,3	50,3	50,0	50,1	50,2	51,4	51,1	48,4
	Súčet	100,0	99,9	99,9	100,0	99,9	100,0	100,1	100,0
vzorec	Fe + Co + Ni	0,989	0,986	0,998	0,996	0,990	0,945	0,959	1,065
	S	1	1	1	1	1	1	1	1

* Analýza J. Krištína prevzatá z práce P. Ivana — I. Rojkoviča (1977)

Chemické zloženie pyritu a vaesitu
Chemical composition of pyrite and vaesite

Tab. 5

		pyrit					vaesit
vzorka		1/PP-2	2/U-3	4/Oc-7	5/Ko-1	5/Ja-16	4/Pl-1
hmotnostné percentá	Fe	45,56	45,94	48,02	46,34	46,3	8,29
	Co	0,14	0,45	1,64	1,72	0,9	—
	Ni	1,82	2,47	0,24	0,07	—	40,22
	S	51,26	52,96	50,95	52,43	53,1	50,59
	Súčet	98,78	101,82	100,85	100,56	100,3	99,10
atómové percentá	Fe	33,3	32,6	34,7	33,3	33,2	6,1
	Co	0,1	0,3	1,1	1,2	0,6	—
	Ni	1,3	1,7	0,2	0,1	—	28,4
	Fe + Co + Ni	34,7	34,6	36,0	34,6	33,8	34,5
	S	65,3	65,4	64,0	65,5	66,2	65,5
	Súčet	100,0	100,0	100,0	100,1	100,0	100,0
vzorec	Fe + Co + Ni	1,066	1,060	1,124	1,055	1,020	1,052
	S	2	2	2	2	2	2

Závery

1. Rozdielna geologická pozícia a z toho vychádzajúce rozdielne mineralogické a chemické zloženie ultramafických telies Západných Karpát viedlo aj k vytvoreniu odlišných asociácií rudných minerálov. Asociácie sú z rudných minerálov s ty-

pickým chemickým zložením, príp. štruktúrnou modifikáciou.

2. Pre niklonosné ultramafické masívy s vyšším obsahom železa a titánu je typický hexagonálny pyrotín, Fe pentlandit, violarit a chalkopyrit. Táto mineralizácia je najhojnejšia na lokalite Pohronská Polhora.

3. Pre chrómonosné ultramafické masívy s vyšším obsahom horčíka a niklu je typický Ni pentlandit, millerit, Ni violarit, siegenit a monoklinický pyrotín. Ide o veľmi chudobnú rudnú mineralizáciu.

4. Asociácia rudných minerálov sa v podstate vytvorila v troch etapách: magmatickej, pneumatolyticko-hydrotermálnej (serpentinizácia) a hypergénnej. V magmatickej vykryštalizoval pentlandit, pyrotín a chalkopyrit. Počas serpentinizácie sa staršie sulfidy remobilizovali a možno aj predpokladať prínos síry a jej zlučovanie sa s niklom a železom uvoľnenými pri autometamorfnej premene pôvodných silikátov. Tak okrem pyrotínu, pentlanditu, chalkopyritu a magnetitu vznikol najmä millerit, violarit, siegenit, heazlewoodit, awaruit, pyrit, markazit, bravoit, gersdorffit, kobaltín a nikelín. Počas hypergénného procesu okrem goethitu a covellínu vznikla aj časť violaritu a bravoitu.

Recenzoval M. Háber

LITERATÚRA

- Bennett, C. E. G. — Graham, J. — Thornberg, M. R. 1972: New observations on natural pyrrhotites, Part I, mineralogical techniques. *Amer. Mineralogist*, 57, pp. 445—462.
- Boronichin, V. A. — Cepin, A. I. 1980: Programma universalnaja dla rasčeta popravok i statističeskoj obrabotki rezul'tatov tekuščich izmerenij pri količestvennom rentgenovskom mikroanalize („PUMA“). In: *Apparatura i metody rentgenovskogo analiza*. Vyp. 23. Leningrad, Mašinostrojenije.
- Craig, J. R. 1971: Violarite stability relations. *Amer. Mineralogist*, 56, pp. 1303—1311.
- Desborough, G. A. — Carpenter, R. H. 1965: Phase relation of pyrrhotite. *Econ. Geol. (Lancaster, Pa)*, 60, pp. 1431—1450.
- Grabovskij, M. A. — Žerdenko, N. O. 1964: Domennaja struktura pirrotinov različnogo genezisa. *Geol. rud. Mestorož. (Moskva)*, No. 3, s. 90—97.
- Harris, D. C. — Nickel, E. H. 1972: Pentlandite compositions and associations in some mineral deposits. *Canad. Mineralogist*, 11, pp. 861—878.
- Háber, M. — Hovorka, D. 1981: Ore mineralization on the contact of an Alpine-type ultramafic body (Danková, Spišsko-gemerské rudohorie Mts., West Carpathians). *Geol. zbor. Geologica carpath. (Bratislava)*, 32, s. 91—111.
- Hovorka, D. 1978: Geochemistry of the West Carpathian alpinotype ultramafic rocks. *Nauka o Zemi, sér. Geol.*, No. 12, 153 s.
- Hudson, D. R. — Groves, D. I. 1974: The composition of violarite coexisting with vaesite, pyrite, and millerite. *Econ. Geol. (Lancaster, Pa)*, 69, pp. 1335—1340.
- Hurný, J. — Krištin, J. — Zlocha, J. 1978: Charakteristika chrómspinelov a pentlanditu z ultrabázického telesa pri Hodkovciach. *Mineralia slov.* 9, s. 23—35.
- Ivan, P. — Rojkovič, I. 1977: Ku genéze hornín s fuchsitom na ložisku Rudňany. In: *Ložiskotvorné procesy Západných Karpát*. Bratislava, s. 107—111.
- Kantor, J. 1955: Rudné minerály spišsko-gemerských serpentinitov (awaruit, heazlewoodit atď.). *Geol. zbor. Slov. akad. vied*, vied, s. 302—318.
- Lichačev, A. P. — Koževnikova, L. I. — Čuvikina, N. G. 1972: Ob usloviach obrazovania pyrotinov. *Zap. Vsesojuz. miner. Obšč.*, 101 s.
- Minačev-Stefanova, J. — Kostov, I. 1976: On Siegenite and the „Miscibility“ between Linnaeite and Polydymite. *Geochem. mineral. and petrol. (Sofia)*, 4, pp. 35—56.
- Misra, K. C. — Fleet, M. E. 1974: Chemical composition and stability of violarite. *Econ. Geol. (Lancaster, Pa)*, 69, pp. 391—403.
- Morimoto, N. — Gyobu, A. — Mukaiyama, H. — Izawa, E. 1975: Crystallography and Stability of Pyrrhotites. *Econ. Geol. (Lancaster, Pa.)*, 70, pp. 824—833.
- Nickel, E. H. 1973: Violarite — a key mineral in the supergene alteration of nickel sulfide ores. *Aust. Inst. Metallurgy Conf. Series (Papers)*, No. 2, pp. 111—116.
- Rajamani, V. — Prewitt, C. T. 1973: Crystal chemistry of natural pentlandites. *Canad. Mineralogist*, 12, pp. 178—187.
- Ramdohr, P. 1975: Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Berlin, Akademie-Verlag. 1277 s.
- Rojkovič, I. — Hovorka, D. — Krištin, J. 1978: Spinel group minerals in the West Carpathian ultrabasic rocks. *Geol.*

- zbor. *Geologica carpath. (Bratislava)*, 29, pp. 253—274.
- Rojkovič, I. — Hovorka, D. 1979: Relation of ore mineralization to geochemistry of the West Carpathian ultramafic massifs. *Geol. zbor. Geologica carpath. (Bratislava)*, 30, pp. 449—462.
- Shewman, R. W. — Clark, L. A. 1970: Pentlandite phase relation in the Fe—Ni—S system and notes on the monosulfide solid solution. *Can. J. Earth Sci.*, 7, pp. 67—85.
- Šiškin, N. N. — Mitenkov, G. A. — Michalova, V. A. — Rudaševskij, N. S. — Sidorov, A. F. 1974a: Elementy primesi — nikel, kobalt i meď v pirrotine splošnych rud mestoroždenij Talnachskogo rudnogo uzla. *Geochemija (Moskva)*, 1, s. 95—104.
- Šiškin, N. N. — Karpenkov, A. M. — Kulagov, E. A. — Mitenkov, G. A. 1974b: O klasifikacii mineralov gruppy pentlandita. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 217, No. 1, s. 194—197.
- Vaughan, D. J. 1969: Zonal variation in bravoite. *Amer. Mineralogist*, 54, pp. 1075—1083.
- Vaughan, D. J. — Burns, V. M. 1971: Geochemistry and bonding of thiospinel minerals. *Geochim. cosmochim. Acta (London)*, 35, pp. 365—381.
- Yund, R. A. — Hall, H. T. 1969: Hexagonal and Monoclinic Pyrrhotites. *Econ. Geol. (Lancaster, Pa.)*, 64, pp. 420—423.

Sulphidic nickel—cobalt—iron ores in ultramafic rocks of the Western Carpathians

IGOR ROJKOVIČ — VLADIMIR ANATOLYEVICH BORONIKHIN

Various geological position and different mineralogical and chemical composition of ultramafics in the Western Carpathians resulted also in variable assemblages of ore minerals originating within single occurrences (fig. 1). Bodies of the gabbro-peridotite formation are characterized by the ilmenite-pyrrhotite assemblage with minor magnetite, pentlandite and chalcopyrite. The chemical composition of these rock varieties with higher iron and titanium contents corresponds to nickeliferous ultramafite (Rojkovič — Hovorka 1979). Bodies of the peridotite formation contain chromite (chrome spinel) and millerite with minor magnetite and pentlandite. Chemical composition of these rocks with higher Mg, Ni and Cr correspond to chromiferous ultramafite.

Pyrrhotite is most wide-spreaded at the Pohronská Polhora locality occurring here in aggregates observable already by naked eye. It encloses magnetite, ilmenite and chrome spinel the last mineral rimmed frequently by magnetite (fig. 2). Otherwise, tiny inclusions of pyrrhotite in magnetite or magnetite rims and in pyrrhotite can be observed (fig. 3). The structural modification of pyrrhotite was determined using X-ray diffraction and mag-

netic suspension (figs. 4—6). Hexagonal pyrrhotite occurs at the localities Veľká Lúka, Filipovo and Pohronská Polhora. At the last locality, hexagonal and monoclinical modifications of pyrrhotite are intergrowing. Only monoclinical pyrrhotite is present in other localities. The chemical composition of hexagonal pyrrhotite is characterized well by its higher iron content (fig. 7, tab. 1). The nickel content is strongly variable with an average of 0.1 atomic per cent in the hexagonal modification and 1.1 atomic per cent in the monoclinical variety. Despite the low number of samples analyzed the positive correlation of nickel contents with the amount of pyrrhotite and pentlandite present in the rock appears clearly (fig. 8).

Pentlandite in serpentinite samples of the gabbro-peridotite formation occurs in paragenesis with pyrrhotite and chalcopyrite. To the contrary, in serpentinite of the peridotite formation, there occurs only pentlandite (fig. 9) being replaced occasionally by millerite. If associating with pyrrhotite, pentlandite creates mostly admixture textures originated from solid solutions. Fe pentlandite occurs here mostly along interstices (fig. 10) or utilizing weakened sites of the host

pyrrhotite as basal cleavage or fine fissures in which parallel or flame-shaped pentlandite segregations occur (fig. 11). Analyzed pentlandite grains reveal strongly variable chemical composition expressed mainly by the nickel/iron ratio (fig. 7, tab. 2). Fe pentlandite associates exclusively with hexagonal pyrrhotite and subordinated chalcopyrite. In the case of Ni-pentlandite, the assemblage is monoclinical pyrrhotite or millerite at places with awaruite and hazlewoodite. Pentlandite with intermediate values of the nickel/iron ratio occurs in association with both monoclinical and hexagonal pyrrhotite (Pohronská Polhora locality) or solely with monoclinical pyrrhotite (Breznička, Mýto pod Dumbierom and Sedlice localities).

Minerals of the linnéite group cover mostly the compositional range of violarite and siegenite in the investigated samples. Violarite creates veinlets or complete pseudomorphoses after pentlandite (fig. 12). The nickel/iron ratio reveals here the same trend as in host pentlandite from which violarite originated (fig. 7, tab. 3). Siegenite was identified in samples from Danková, Jaklovce and Jasov localities associating with pentlandite and millerite. The chemical composition with slightly higher iron content is near to CoNi_2S_4 (tab. 3).

Millerite was found in ultramafic bodies emplaced into Mesozoic and Carboniferous lithologies of the Gemeric unit but also in xenoliths of spineliferous peridotite found in Late Cenozoic alkali olivine basalt at Maškova. Millerite with constantaneous chemical composition replaces and encloses Ni-pentlandite and violarite. The cobalt content in bodies emplaced in Mesozoic sequences is clearly higher (0.5–2.1 atomic per cent) than in ultramafics present within the Carboniferous of the Gemeric unit (0.1–0.2 atomic per cent).

Disseminated hazlewoodite occurs at Jaklovce and Ochtná. It intergrows with pentlandite being enclosed together in magnetite.

Pyrite is frequent at Jaklovce and Slovenská Skala near Jelšava localities namely in serpentine veinlets. The few analyses point to higher nickel content (up to 2.5 %) at Pohronská Polhora and Uhorské localities where pyrite is the product of pyrrhotite alteration (tab. 5). The cobalt content is

higher in pyrite from Jaklovce Kobeliarovo and Dobšiná localities (0.9–1.7 weight per cent). Pyrite is here of mainly authomorphous shape creating veinlets or dense impregnations.

Bravoite was identified in samples from Pohronská Polhora, Ploské and Sedlice in close association with, and replacing, violarite and pentlandite. The analyzed $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{S}_2$ mineral from Ploské is near, from the compositional point of view, to vaesite (NiS_2 , fig. 7, tab. 5).

Marcasite associates closely with pyrrhotite replacing it together with pyrite. In turn marcasite is replaced by goethite which is the latest oxidation product of pyrrhotite.

Conclusions

Nickeliferous ultramafic bodies with higher iron and titanium content are characterized by the presence of hexagonal pyrrhotite, Fe-pentlandite, violarite and chalcopyrite. This association is most wide-spread at Pohronská Polhora. Peculiar sulphidic minerals of chromiferous ultramafic bodies with higher magnesium and nickel content are Ni-pentlandite, millerite, Ni-violarite, siegenite and monoclinical pyrrhotite. The ore mineralization is very poor in all places investigated. Ore minerals generated during three stages: magmatic, pneumatholitic to hydrothermal (serpentinization) and hypergenous. Ore minerals of the magmatic stage are pentlandite, pyrrhotite and chalcopyrite. Older sulphides became mobilized during serpentinization when also the enrichment by sulphur and its transport into newly generating minerals of nickel and iron may be supposed the latters being released by authometamorphic alterations of original silicates. Besides pyrrhotite, pentlandite, chalcopyrite and magnetite, such origin is preferred namely for millerite, violarite, siegenite, hazlewoodite, awaruite, pyrite, marcasite, bravoite, gersdorffite, cobaltite and niccolite. Besides goethite and covellite, also part of violarite and bravoite originated during hypergenous processes.

Preložil I. Varga