

Krutovit a sprievodné minerály z lokality Dobšiná-Teliatko (Slovenská republika)

Krutovite and associated minerals from the Dobšiná-Teliatko occurrence (Slovak Republic)

MARTIN ŠTEVKO^{*1}), JIŘÍ SEJKORA²), JIŘÍ LITOCHEB²), IVO MACEK²) A PETER BAČÍK¹)

¹) *Katedra mineralógie a petrológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, Slovenská republika; *e-mail: stevko@fns.uniba.sk*

²) *Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice*

ŠTEVKO M., SEJKORA J., LITOCHEB J., MACEK I., BAČÍK P. (2013) Krutovit a sprievodné minerály z lokality Dobšiná-Teliatko (Slovenská republika). *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha) 21, 1, 1-14. ISSN 1211-0329.*

Abstract

An interesting hydrothermal ore mineralization with krutovite has been found in the abandoned serpentinite-a-sbestos quarry near Dobšiná, Slovak Republic. It is represented by a lenticular nearly subhorizontal vein which is up to 15 cm thick and more than 2 m long and was developed on the contact between the serpentinite breccias and limestones. Quartz and calcite are the main gangue minerals. The most abundant ore mineral is nickeline which is associated with krutovite and galena. Primary ore minerals are often replaced by aggregates of bright green supergene Ni-silicates and mimetite. Krutovite forms metallic, greyish-white individual grains and botryoidal aggregates up to 5 mm in quartz-Ni-silicate mass or microscopic zones in aggregates of older nickeline. Its refined unit-cell parameters are: $a = 5.8131(8) \text{ \AA}$ and $V = 196.43(9) \text{ \AA}^3$. The chemical composition of krutovite from Dobšiná is close to the end member formula and only minor amounts of Cu (up to 0.009 *apfu*), Hg (up to 0.002 *apfu*), Sb (up to 0.004 *apfu*), S (up to 0.047 *apfu*) and Se (up to 0.014 *apfu*) were detected. Nickeline occurs as metallic, copper-red irregular grains and aggregates up to 2 cm or veinlets up to 8 cm long and 1 cm thick which are embed in quartz-calcite gangue and are often heavily replaced by supergene green Ni-silicates. Its refined unit-cell parameters are: $a = 3.6177(2) \text{ \AA}$, $c = 5.0404(3) \text{ \AA}$ and $V = 57.129(8) \text{ \AA}^3$ and it shows mostly uniform chemical composition with only low contents of Se (up to 0.005 *apfu*) and S (up to 0.048 *apfu*). Rarely also microscopic aggregates of unusual S-rich nickeline (up to 0.217 *apfu* S) or Ni-deficient disordered nickeline were observed together with krutovite. These phases may represent nickeline with the submicroscopic (under the 0.1 μm) inclusions of krutovite or products of diffusion of krutovite to the older nickeline during the replacement. Galena is common mineral in studied association and it forms irregular aggregates or veinlets up to 1 cm. It is often strongly replaced by mimetite or anglesite so its relationship to the nickeline and krutovite is unclear. The chemical composition of galena from Dobšiná is rather simple and only minor amounts of Sb, As, Bi and Se were detected.

Key words: *krutovite, nickeline, galena, chemical composition, X-ray powder data, Dobšiná, Western Carpathians, Slovak Republic*

Obdrženo: 3. června 2013; přijato: 15. července 2013

Úvod

Krutovit je zriedkavou, kubickou polymorfnou modifikáciou NiAs_2 . Prvýkrát bol opísaný zo žily Geschieber na hydrotermálnom Ag+As+Co+Ni+Bi+U ložisku Jáchymov v Českej republike. Vyskytuje sa tu v asociácii s nikel-skutteruditom, löllingitom, chalkopyritom, pyritom, sfaleritom a tennantitom (Vinogradova et al. 1976; Ondruš et al. 2003). Ďalšou lokalitou krutovitu je žilné Ni-Co ložisko Khovu-Aksy v Rusku, kde bol zistený v asociácii spolu s nikelínom, nikelskutteruditom, breithauptitom, löllingitom, rammelsbergitom, pararammelsbergitom a striebrom (Vinogradova et al. 1978). Spiridonov a Čvileva (1996) potvrdili na vzorkách z U-Mo ložiska Manybay v Kazachstane existenciu kompletného tuhého roztoku medzi krutovitom a gersdorffitom. Krutovit bol identifikovaný aj na Ag-Co ložisku Bou Azzer v Maroku (Vinogradova et al. 1999; Gervilla et al. 2012), Co-Cu ložisku Iškinino (Zaikov, Melekestseva 2006; Nimis et al. 2008), karbonátových žilách Norilského rudného poľa (Gritsenko, Spiridonov 2006),

Ag-U-Ni ložisku Belorechenskoye v Rusku (Pekov et al. 2010) a na lokalite Grand-Praz pri Ayer vo Švajčiarsku (Ansermet, Meisser 2012).

Na území Slovenskej republiky bol krutovit doteraz identifikovaný vo forme mikroskopických agregátov asociácii spolu s gersdorffitom na sideritových žilách s Ni-Co mineralizáciou v Dobšinej (Chovan 1995; Chovan, Ozdín 2003) a v asociácii s galenitom, arzenopyritom a tetradritom na lokalite Vyšná Boca-Bruchatý grúnik v Nízkych Tatrách (Ozdín, Chovan 1999).

Tento príspevok je venovaný mineralogickej charakteristike krutovitu a asociujúcich sulfidických minerálov, ktoré boli zistené v kremeňovo-karbonátovej žile v opustenom serpentinitovom lome na lokalite Dobšiná-Teliatko.

Charakteristika lokality

Študovaná asociácia rudných minerálov bola zistená v opustenom povrchovom lome na azbest, ktorý sa nachádza priamo nad mestom Dobšiná, na južnom svahu



Obr. 1 Miesto s výskytom kremeňovo-karbonátovej žily s rudnou mineralizáciou (na obrázku vyznačené bielou elipsou). Foto M. Števkó, 2010.



Obr. 2 Pohľad na čiastočne odkrytú kremeňovo-karbonátovú žilu s nápadnými zhlukmi supergénnych sýtozelených Ni-silikátov, ktoré obsahujú relikty pôvodnej sulfidickej mineralizácie. Foto M. Števkó, 2010.



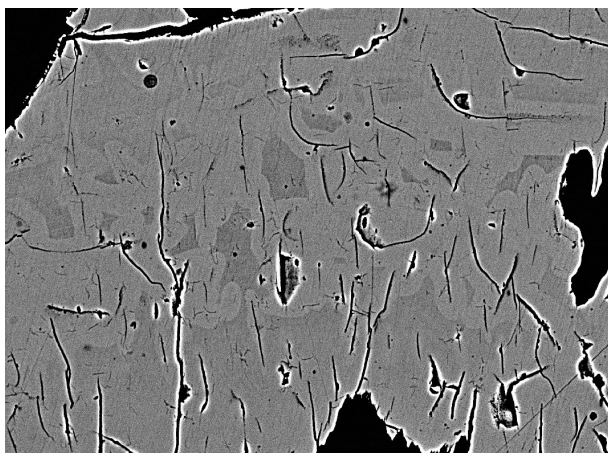
Obr. 3 Nepravidelné až kolomorfné agregáty krutovítu (sivobiele) v kremeni, intenzívne zatláčané masou supergénnych Ni-silikátov. Šírka záberu je 12 mm. Foto M. Števkó.

pahorku známeho ako Teliatko (Kálbi). Ťažba v lome bola ukončená v roku 1998 a v roku 2010 bola značná časť lomu zrekultivovaná a prebudovaná na slnečnú fotovoltaickú elektrárňu.

Lomom bolo odkryté šošovkovité teleso intenzívne serpentinizovaných ultrabázických hornín, ktoré má v pôdoryse oválny tvar, rozmery 700 x 500 m a hrúbku max. 45 m. Teleso serpentinitov je výrazne tektonicky porušené a rozdelené do viacerých šošoviek (Hovorka et al. 1985). Serpentinizované harzburgitové peridotity majú tmavozelenú, sivozelenú až žltozelenú farbu a sú dominantne zložené z antigoritu, lizarditu, chryzotilu a chloritu s reliktnami magmatického olivínu, ortopyroxénu, klinopyroxénu, Cr-spinelov a magnetitu. V puklinách serpentinitov sú časté žilky chryzotilového azbestu a agregáty andraditu (Fediuková et al. 1976; Rojkovič et al. 1978; Hovorka et al. 1980, 1985; Mikuš, Spišiak 2007; Putiš et al. 2012). Z rudných minerálov bol v serpentinitoch zistený awaruit, heazlewoodit, millerit a pentlandit (Kantor 1955). V jadrách serpentinizovaných až rodingitizovaných harzburgitov boli identifikované aj perovskit, Ti-andradit a pyrofanit, ktorých vznik súvisí s procesom serpentinizácie (Putiš et al. 2012). Bezprostredné okolie serpentinitovej šošovky tvoria sericitické a karbonátovo-sericitické fylity, mramory, metakonglomeráty, modré bridlice, tektonické brekcie, slienité vápence a bunkovité dolomity, ktoré spolu s vlastným telesom predstavujú jurskú tektonickú melanz Meliatskej tektonickej jednotky resp. príkrovu Bôrky nasunuté na paleozoické formácie Gemerika (Kamenický 1957; Zlocha, Hovorka 1971; Jaroš et al. 1981; Hovorka et al. 1985; Mello et al. 2000; Ivan 2002; Ivan, Méres 2009; Putiš et al. 2012).

Výskyt hydrotermálnych kremeňovo-chalcedónovo-karbonátových žíl s mikroskopickou sulfidickou mineralizáciou (pyrit, chalkopyrit, galenit, nikelin) uvádza z azbestového lomu prvýkrát Duďa (1990). Duďa a Peterec (1992) identifikovali v žilách so sulfidickou mineralizáciou aj supergénne minerály (mimetit, anglesit, georgiadésit?), ktoré vznikli dekompozíciou galenitu. Blížšej charakteristike SiO_2 fáz z hydrotermálnych žíl v serpentinitoch sa venovali Ózdín a Štefko (2010).

Študované vzorky s krutovitom, galenitom a nikelinom boli odobrané (MŠ) z kremeňovo-kalcitovej žily s bohatou sulfidickou a supergennou mineralizáciou, ktorá bola odkrytá v roku 2010 pri rekultivácii a terénnych úpravách v severovýchodnej, vrcholovej časti lomu (obr. 1). Šošovkovitá, takmer subhorizontálne uložená žila s priemernou mocnosťou 7 cm (max. až 15 cm) a dĺžkou ~ 2 m bola vy-



Obr. 4 Ostro ohraničené inklúzie Sb-bohatšieho krutovitu (tmavšie) v homogénnom krutovite (svetlejší), Dobšiná. Šírka obrázku 200 μm , BSE foto J. Sejkora.

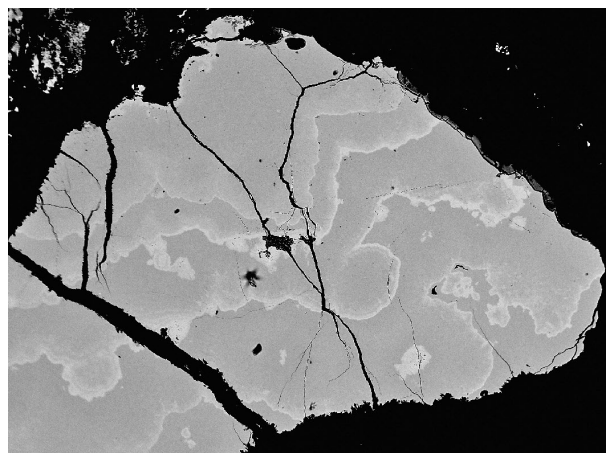
vinutá na kontakte serpentinitových brekcií a sivočiernych až čiernych vápencov (obr. 2). Vplyvom intenzívnych supergenných procesov boli pôvodné rudné minerály, najmä nikelin a krutovit intenzívne zatlačené sýtozelenými až smaragdovozelenými masívnymi agregátmi bližšie neidentifikovaných supergenných Ni-silikátov. Hojný bol výskyt bielych, žltých, oranžových až červených kryštalických agregátov a kôr mimetit, ktoré sa vyskytovali nie len v zvetranej žilovine ale aj v puklinách podložných vápencov v asociácii spolu s aragonitom.

Metodika výskumu

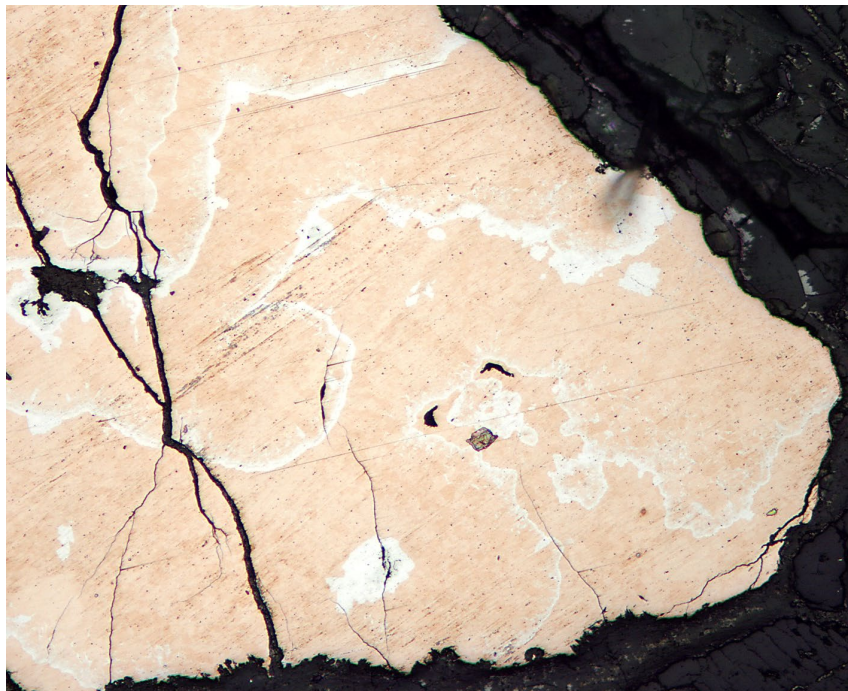
Nábrusy študovaných vzoriek boli pre výskum v odrazenom svetle a následné chemické analýzy pripravené štandardným leštením pomocou diamantovej suspenzie. Optické vlastnosti minerálov v odrazenom svetle boli študované pomocou mikroskopu Nikon Eclipse ME600 (Národné muzeum, Praha).

Chemické zloženie minerálnych fáz bolo kvantitatívne študované pomocou elektrónového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Národné muzeum, Praha, analytik I. Macek a J. Sejkora) za podmienok: WD analýza, 25 kV, 20 nA, priemer elektrónového lúča 0.7 μm , použité štandardy: Ag (AgLa), Bi (BiM β), Co (CoK α), CuFeS $_2$ (CuK α), FeS $_2$ (FeK α , SK α), HgTe (HgM β), NiAs (NiK α , AsL β), PbS (PbM α), PbSe (SeL β) a Sb $_2$ S $_3$ (SbLa). Obsahy vyššie uvedených prvkov, ktoré nie sú zahrnuté v tabuľkách, boli kvantitatívne analyzované, ale zistené obsahy boli pod detekčným limitom (cca 0.01 - 0.04 hm. % pre jednotlivé prvky). Získané údaje boli korigované za použitia softvéru PAP (Pouchou, Pichoir 1985). Celkovo bolo zmeraných viac ako 400 jednotlivých bodových analýz.

Röntgenové práškové difrakčné údaje krutovitu a nikelinu boli získané pomocou práškového difraktometra Bruker D8 Advance (Katedra mineralógie a petrológie, PriF UK, Bratislava) s polovodičovým pozíčne citlivým detektorom LynxEye s využitím CuK α žiarenia za nasledovných podmienok: napätie 40 kV, prúd 40 mA, krok 0.01° 2 θ , čas 3 s/krok. Pripravené práškové preparáty boli pre zníženie pozadia záznamu nanosené v acetónovej suspenzii na nosiče zhotovené z monokryštálu Si. Získané difrakčné údaje boli vyhodnotené pomocou softvéru Bruker DIFFRAC^{plus} EVA. Mriežkové parametre študovaných fáz boli vypočítané a spresnené Rietveldovou metódou pomocou programu Bruker DIFFRAC^{plus} TOPAS s využitím profilovej funkcie Pearson VII.



Obr. 5 Krutovit (svetlejší) pozdĺž hraníc kolomorfných agregátov zatláča starší nikelin (tmavší), Dobšiná. Šírka obrázku 1.8 mm, BSE foto J. Sejkora.



Obr. 6 Krutovit (svetlosivý) zatláča starší nikelín (oranžový) pozdĺž hraníc kolomorfných agregátov, Dobšiná. Šírka obrázku 1.1 mm, foto v odrazenom svetle (1 nikol) J. Sejkora.



Obr. 7 Krutovit (svetlosivý) preniká do nikelínu (oranžový) pozdĺž hranice kolomorfných agregátov a vo forme mikroskopických až submikroskopických zŕn preniká aj do okolného nikelínu, Dobšiná. Šírka obrázku 200 μm , foto v odrazenom svetle (čiastočne skrížené nikoly) J. Sejkora.

Mineralogická charakteristika rudných fáz

Krutovit

Krutovit bol zistený relatívne vzácné v podobe až 5 mm veľkých, sivobielych zrnitých až kolomorfných agregátov s kovovým leskom (obr. 3), ktoré sú zarastené v podobe reliktov priamo v masívnych agregátoch supergenných sytozelených až smaragdovozelených Nisilikátov alebo na ich kontakte s kremeňom. V BSE obraze je krutovit prevažne homogénny bez náznaku akejkoľvek zonality a len úplne výnimočne (dve zrná) boli v krutovite zistené ostro ohraničené inklúzie s veľkosťou do 50 μm tvorené Sb-bohatším krutovitom (obr. 4). Zriedkavejšie krutovit tvorí súčasť niektorých agregátov nikelínu, pričom krutovit zreteľne zatláča starší nikelín po hraniciach kolomorfných agregátov (obr. 5 - 6) a difunduje do okolného nikelínu ve forme mikroskopických až submikroskopických zŕn (obr. 7). V odrazenom svetle má krutovit bielu až bielosivú farbu, vysokú odraznosť a je izotropný.

Röntgenové práškové údaje homogenných zŕn krutovitu z Dobšinej (tab. 1) sú v dobrej zhode s údajmi publikovanými pre túto minerálnu fázu ako aj s teoretickým záznamom, ktorý bol vypočítaný zo štruktúrnych dát, ktoré publikoval Munson (1968) pre synteticky pripravený kubický polymorf NiAs_2 . Spresnené mriežkové parametre krutovitu z Dobšinej sú v tabuľke 2 porovnané s publikovanými údajmi pro tento minerálny druh.

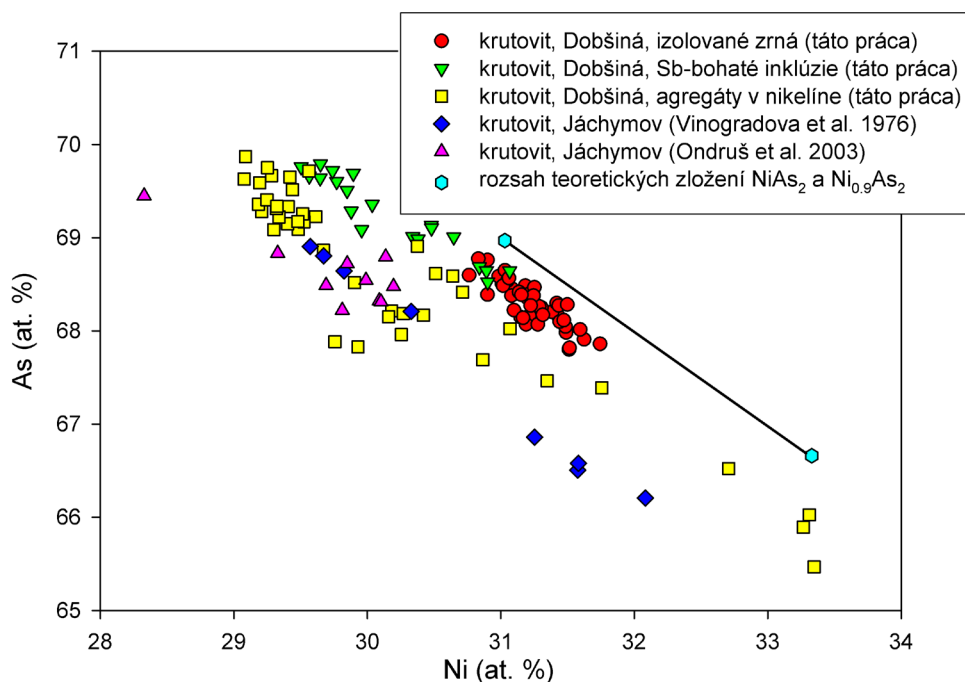
Chemické zloženie krutovitu z Dobšinej (obr. 8) zodpovedá idealizovanému vzorcu $\text{Ni}_{1-x}\text{As}_2$ publikovanému pre tento minerálny druh; Vinogradova et al. (1976) uvádzajú pre krutovit z Jáchymova hodnoty x v rozsahu 0 až 0.10; z analýz Ondruša et al. (2003) vyplýva rozsah 0.07 - 0.13. Homogénne zrná krutovitu z Dobšinej (tab. 3) v porovnaní s krutovitom z Jáchymovu neobsahujú Co a Fe a obsahy Cu sú tiež zreteľne nižšie (obr. 9). Hodnoty x vzorca $\text{Ni}_{1-x}\text{As}_2$ sa pohybujú v rozmedzí 0.06 - 0.10. Zistené obsahy S sú veľmi nízke a zodpovedajú údajom pre krutovit z Jáchymova (obr. 10). Pozoruhodné sú nepravidelné minoritné obsahy Hg (do 0.19 hm. %) a Se (do 0.53 hm. %). Vzácne, mikroskopické inklúzie Sb-bohatšej fázy (tab. 4) sa od homogénneho

Tabuľka 1 Röntgenové práškové údaje krutovitu z Dobšinej

h	k	l	$d_{\text{obs.}}$	$l_{\text{obs.}}$	$d_{\text{tab.}}$	$l_{\text{tab.}}$
0	0	2	2.9066	22	2.8850	35
0	2	1	2.5997	100	2.5804	100
2	1	1	2.3732	76	2.3556	81
0	2	2	2.0552	15	2.0400	18
3	1	1	1.7527	57	1.7397	69
2	2	2	1.6781	13	1.6657	6
3	0	2	1.6123	63	1.6003	27
2	3	1	1.5536	58	1.5421	25
3	2	1	1.5536	58	1.5421	15

Tabuľka 2 Mriežkové parametre krutovitu z Dobšinej (indexované v kubickej priestorovej grupe Pa3) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

lokality	citácia	a (Å)	V (Å ³)
Dobšiná	táto práca	5.8131(8)	196.43(9)
syntetický	Munson (1968)	5.77	192.1
Jáchymov, ČR - vzorka 1	Vinogradova et al. (1976)	5.794	194.5071
Jáchymov, ČR - vzorka 2	Vinogradova et al. (1976)	5.786	193.7025
Jáchymov, ČR - vzorka 336	Ondruš et al. (2003)	5.794	194.5071
Jáchymov, ČR - vzorka JA-62	Ondruš et al. (2003)	5.7983(1)	194.9405

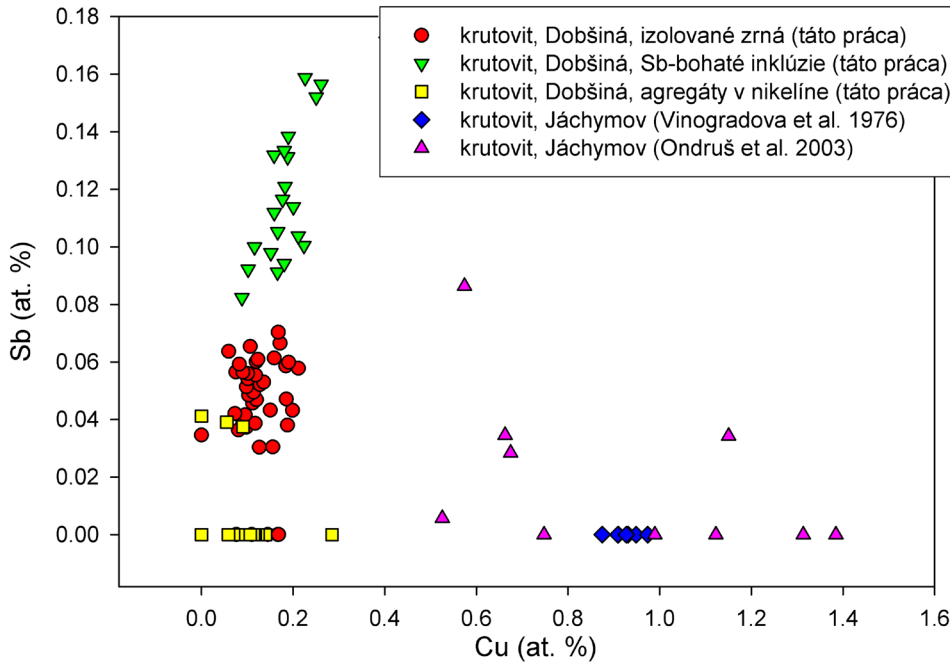
**Obr. 8** Ni vs. As (at. %) graf krutovitu z Dobšinej v porovnaní s údajmi publikovanými pre krutovit z Jáchymova.**Tabuľka 3** Reprezentatívne chemické analýzy izolovaných homogénnych zrn krutovitu z Dobšinej (hm. %)

Ag	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb	0.00	0.10	0.00	0.00	0.11	0.00	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	26.49	26.51	26.40	26.37	26.41	26.52	25.99	26.02	26.19	26.15	26.20	25.99	25.88	25.80
Hg	0.17	0.00	0.06	0.00	0.19	0.00	0.00	0.15	0.10	0.00	0.00	0.05	0.07	0.00
Cu	0.12	0.12	0.14	0.15	0.15	0.13	0.11	0.19	0.17	0.07	0.09	0.11	0.11	0.07
Sb	0.09	0.05	0.05	0.00	0.12	0.00	0.08	0.10	0.08	0.10	0.07	0.10	0.11	0.00
Bi	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As	72.58	73.02	72.81	72.98	73.38	73.56	72.37	72.61	73.22	73.11	73.42	72.74	73.66	72.88
Se	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.27	0.22	0.00	0.00	0.00	0.35	0.00	0.53
S	0.098	0.095	0.072	0.108	0.077	0.054	0.09	0.078	0.081	0.066	0.088	0.079	0.084	0.072
total	99.55	100.17	99.65	99.60	100.44	100.32	99.20	99.37	99.84	99.49	99.86	99.41	99.91	99.35
Ag	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.928	0.923	0.922	0.919	0.915	0.918	0.910	0.909	0.910	0.910	0.908	0.905	0.893	0.895
Hg	0.002	0.000	0.001	0.000	0.002	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000
Cu	0.004	0.004	0.005	0.005	0.005	0.004	0.003	0.006	0.005	0.002	0.003	0.003	0.004	0.002
Σ Me	0.933	0.929	0.927	0.924	0.923	0.922	0.917	0.917	0.916	0.912	0.911	0.908	0.898	0.898
x	0.067	0.071	0.073	0.076	0.077	0.078	0.083	0.083	0.084	0.088	0.089	0.092	0.102	0.102
Sb	0.002	0.001	0.001	0.000	0.002	0.000	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002	0.000
Bi	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
As	1.992	1.992	1.991	1.993	1.993	1.996	1.986	1.988	1.993	1.994	1.993	1.984	1.993	1.982
Se	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.007	0.006	0.000	0.000	0.000	0.009	0.000	0.014
S	0.006	0.006	0.005	0.007	0.005	0.003	0.006	0.005	0.005	0.004	0.006	0.005	0.005	0.005
Σ An	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000

Koefficienty empirického vzorca vypočítané na bázu Sb+Bi+As+Se+S = 2 apfu.

krutovitu odlišujú vyššími obsahmi Sb (do 0.27 hm. %) a súčasne nižšími obsahmi Ni a vyššími obsahmi As (obr. 8 - 9). Hodnoty x vzorca $Ni_{1-x}As_2$ sa pre Sb-krutovit pohybujú v rozmedzí 0.09 - 0.15. Zistené obsahy S sú veľmi nízke a sú v zhode s údajmi publikovanými pre krutovit z Jáchymova (obr. 10). Pre krutovit, ktorý sa vyskytuje v

agregátoch nikelínu (tab. 5) sú v porovnaní s ostatnými typmi charakteristické mierne zvýšené obsahy Co (0.05 - 0.38 hm. %) a zreteľne zvýšené obsahy S (obr. 10). Hodnoty x idealizovaného vzorca $Ni_{1-x}As_2$ sa pohybujú v rozsahu -0.02 až +0.17.

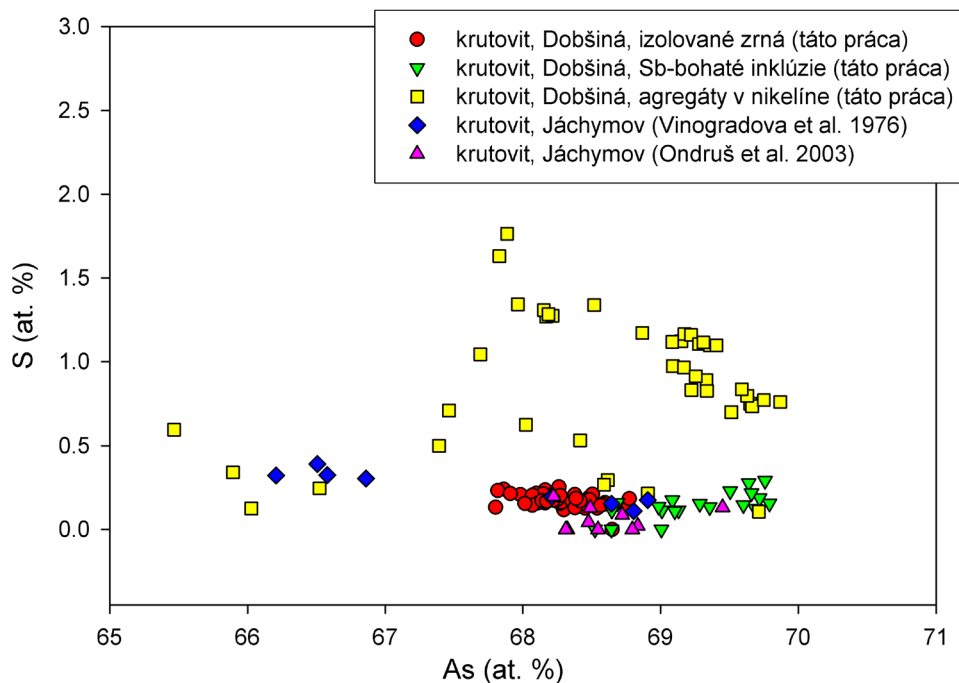


Obr. 9 Cu vs. Sb (at. %) graf pre krutovit; zrejme sú výrazne nižšie obsahy Cu vo všetkých typoch krutovitu z Dobšinej v porovnaní s publikovanými údajmi z Jáchymova.

Tabuľka 4 Reprezentatívne chemické analýzy Sb-bohatších inklúzií krutovitu z Dobšinej (hm. %)

Ag	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00
Pb	0.10	0.13	0.09	0.10	0.12	0.00	0.06	0.08	0.14	0.13	0.00	0.09	0.07	0.07
Ni	26.01	25.94	25.93	25.83	25.64	25.52	25.34	25.09	24.83	24.98	24.93	24.73	24.76	24.55
Hg	0.00	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00
Cu	0.14	0.16	0.11	0.08	0.09	0.17	0.18	0.15	0.19	0.16	0.14	0.23	0.16	0.24
Sb	0.17	0.16	0.17	0.14	0.16	0.21	0.20	0.16	0.18	0.20	0.23	0.26	0.23	0.27
Bi	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As	73.33	73.56	73.38	73.40	73.67	73.83	73.44	73.93	73.78	73.93	74.17	74.15	74.37	74.06
Se	0.00	0.00	0.30	0.12	0.12	0.00	0.16	0.21	0.00	0.39	0.00	0.00	0.00	0.00
S	0.00	0.05	0.00	0.07	0.00	0.05	0.06	0.06	0.10	0.07	0.06	0.13	0.07	0.13
total	99.75	100.08	100.15	99.75	99.80	99.77	99.50	99.68	99.36	99.86	99.52	99.59	99.79	99.32
Ag	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
Pb	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001
Ni	0.904	0.897	0.897	0.893	0.886	0.879	0.876	0.861	0.855	0.855	0.855	0.846	0.846	0.840
Hg	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
Cu	0.004	0.005	0.003	0.003	0.003	0.005	0.006	0.005	0.006	0.005	0.005	0.007	0.005	0.007
Σ Me	0.909	0.903	0.903	0.897	0.890	0.884	0.883	0.867	0.863	0.861	0.859	0.854	0.854	0.849
x	0.091	0.097	0.097	0.103	0.110	0.116	0.117	0.133	0.137	0.139	0.141	0.146	0.146	0.151
Sb	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.004	0.004	0.004
Bi	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
As	1.997	1.993	1.989	1.990	1.994	1.993	1.989	1.988	1.990	1.982	1.993	1.988	1.992	1.987
Se	0.000	0.000	0.008	0.003	0.003	0.000	0.004	0.005	0.000	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000
S	0.000	0.003	0.000	0.005	0.000	0.003	0.004	0.004	0.007	0.004	0.004	0.008	0.004	0.008
Σ An	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000

Koeficienty empirického vzorca vypočítané na bázu Sb+Bi+As+Se+S = 2 apfu.

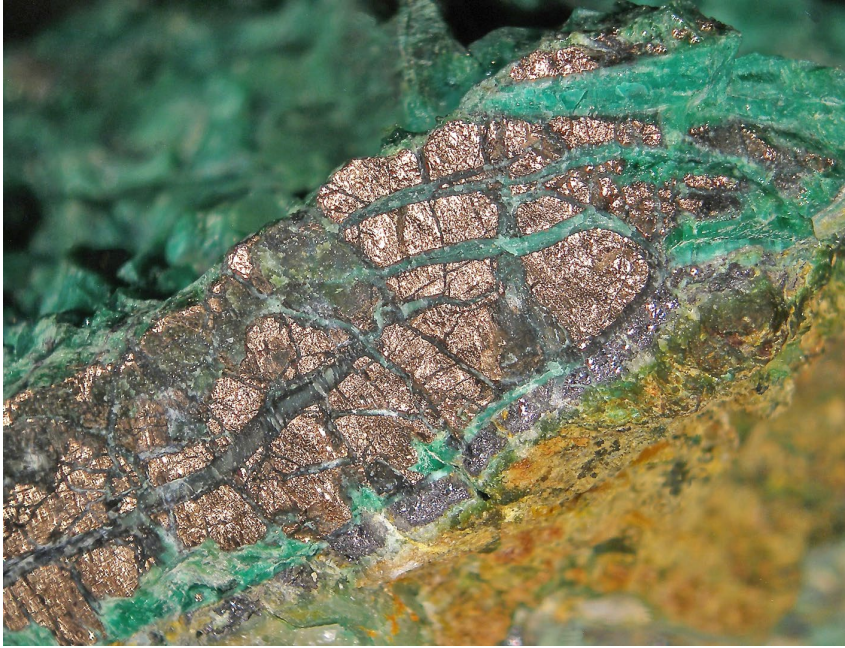


Obr. 10 As vs. S (at. %) graf krotovitu z Dobšinej v porovnaní s údajmi publikovanými pre krotovit z Jáchymova.

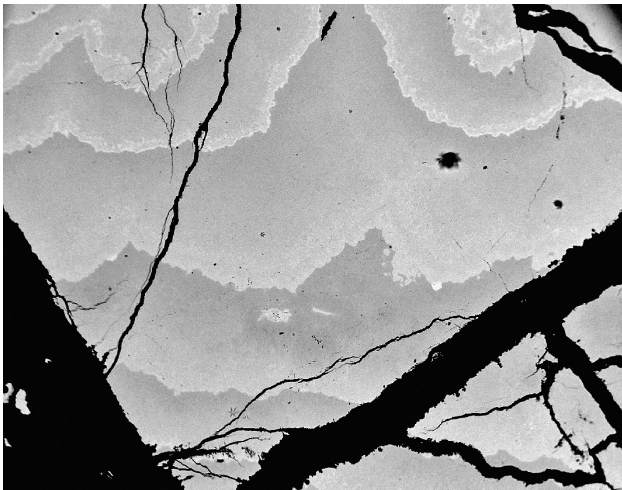
Tabuľka 5 Reprezentatívne chemické analýzy agregátov krotovitu v nikeline z Dobšinej (hm. %)

Ag	0.00	0.00	0.00	0.05	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00
Pb	0.05	0.06	0.12	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.08	0.00	0.00	0.00
Ni	28.22	28.18	26.69	26.16	25.59	25.40	25.12	25.21	24.84	24.65	24.62	24.60	24.51	24.27
Co	0.38	0.18	0.14	0.09	0.09	0.07	0.05	0.09	0.09	0.10	0.10	0.09	0.09	0.10
Hg	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.09
Cu	0.00	0.26	0.09	0.09	0.10	0.00	0.06	0.00	0.05	0.05	0.07	0.06	0.07	0.00
Sb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Bi	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00
As	71.39	71.23	73.31	73.22	74.10	73.26	72.65	73.73	74.10	74.28	74.07	74.22	74.57	74.41
Se	0.00	0.00	0.16	0.20	0.27	0.29	0.54	0.16	0.10	0.11	0.18	0.40	0.00	0.16
S	0.06	0.16	0.33	0.48	0.10	0.60	0.75	0.62	0.38	0.32	0.41	0.38	0.35	0.35
total	100.10	100.07	100.98	100.30	100.39	99.70	99.23	99.81	99.78	99.76	99.52	99.74	99.67	99.38
Ag	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000
Pb	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000
Ni	1.007	1.005	0.918	0.896	0.876	0.865	0.856	0.854	0.843	0.837	0.836	0.832	0.830	0.822
Co	0.012	0.006	0.004	0.003	0.003	0.002	0.001	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
Hg	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001
Cu	0.000	0.009	0.003	0.003	0.003	0.000	0.002	0.000	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.000
Σ Me	1.020	1.020	0.928	0.902	0.883	0.867	0.860	0.857	0.848	0.844	0.842	0.836	0.836	0.826
x	-0.020	-0.020	0.072	0.098	0.117	0.133	0.140	0.143	0.152	0.156	0.158	0.164	0.164	0.174
Sb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Bi	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
As	1.996	1.990	1.975	1.965	1.987	1.954	1.940	1.958	1.971	1.977	1.970	1.967	1.978	1.974
Se	0.000	0.000	0.004	0.005	0.007	0.007	0.014	0.004	0.002	0.003	0.005	0.010	0.000	0.004
S	0.004	0.010	0.021	0.030	0.006	0.038	0.047	0.038	0.024	0.020	0.025	0.023	0.022	0.022
Σ An	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000

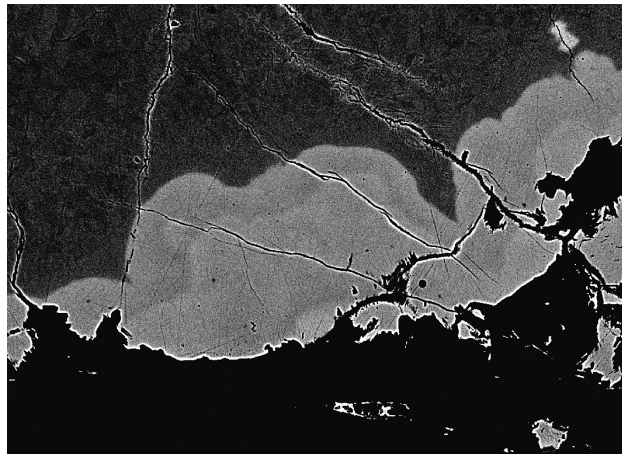
Koeficienty empirického vzorca vypočítané na bázu Sb+Bi+As+Se+S = 2 apfu.



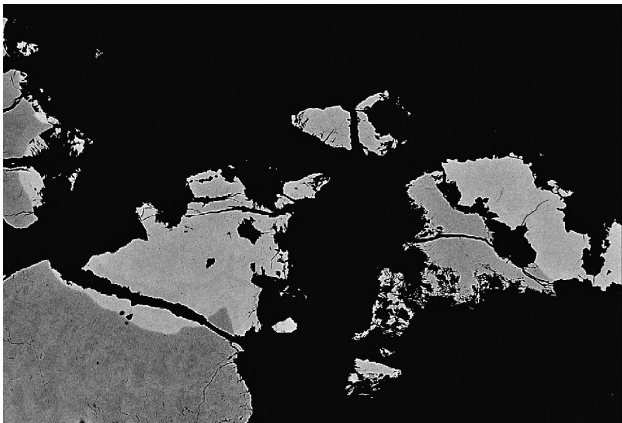
Obr. 11 Agregáty nikelínu v asociácii spolu s galenitom a supergennými Ni-silikátmi. Šírka záberu je 20 mm. Foto M. Števkó.



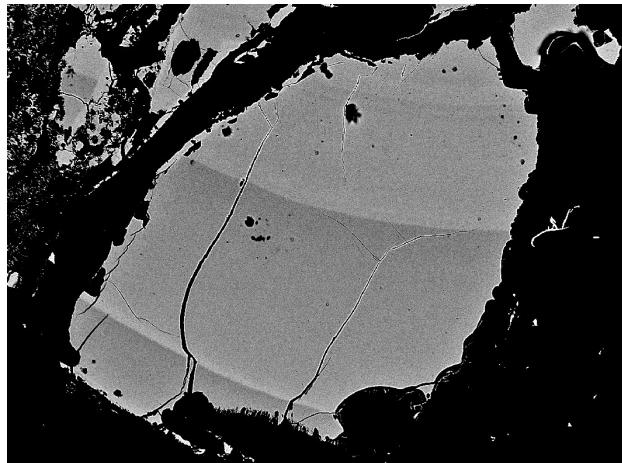
Obr. 12 Zonálne agregáty nikelínu (rôzne odtiene sivej) s úzkymi zónami krutovitu (biele) pozdĺž hraníc kolomorfnych agregátov, Dobšiná. Šírka obrázku 2.2 mm, BSE foto J. Sejkora.



Obr. 13 Mierne koncentricky zonálny agregát nikelínu-A (rôzne odtiene sivej) na okraji agregátu nikelínu (tmavý), Dobšiná. Šírka obrázku 300 μ m, BSE foto J. Sejkora.



Obr. 14 Nepravidelné agregáty nikelínu-A (svetlosivé) na okraji agregátu nikelínu (tmavosivý), Dobšiná. Šírka obrázku 500 μ m, BSE foto J. Sejkora.



Obr. 15 Zonálny agregát nikelínu-B (rôzne odtiene sivej), v spodnej časti agregátu je vyvinutá úzka zóna krutovitu (nejsvetlejší), Dobšiná. Šírka obrázku 700 μ m, BSE foto J. Sejkora.

Nikelín

Nikelín je najhojnejším rudným minerálom v žilnej výplni. Vytvára nepravidelné zrná, zhluky a kolomorfné agregáty do 2 cm alebo až 8 cm dlhé žilky o mocnosti do 1 cm s typickou medenočervenou farbou a kovovým leskom (obr. 11), ktoré v asociácii spolu s galenitom a krutovitom zarastajú do kremeňovo-kalcitovej žiloviny. Agregáty a žilky nikelínu sú intenzívne zatláčané sytozelenými až smaragdovozelenými, masívnymi až vláknitými agregátmi Ni-silikátov, pričom na povrchu a v puklinách nikelínu vznikajú čierne povlaky.

V BSE obraze je prevažná väčšina nikelínu homogénna bez pozorovateľnej zonality; len v prípade niekoľkých agregátov, ktoré sa zrastajú s mladším krutovitom (obr. 5) boli zistené zóny s čiastočne odlišným chemickým

Tabuľka 6 Röntgenové práškové údaje nikelínu z Dobšinej

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> _{obs.}	<i>d</i> _{tab.}	<i>I</i> _{tab.}
0	1	0	3.1331	4	3.1353	13
0	1	1	2.6609	68	2.6617	100
0	1	2	1.9637	100	1.9633	92
1	1	0	1.8089	69	1.8102	66
0	2	1	1.4959	25	1.4968	15
0	1	3	1.4806	28	1.4800	15

Tabuľka 7 Mriežkové parametre nikelínu z Dobšinej (indexácia v hexagonálnej priestorovej grupe *P6₃/mcm*) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

lokality	citácia	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)
Dobšiná	táto práca	3.6177(2)	5.0404(3)	57.129(8)
Jáchymov, ČR - vzorka J-781	Ondruš et al. (2003)	3.6165(1)	5.0412(1)	57.094
Jáchymov, ČR - vzorka J-782	Ondruš et al. (2003)	3.61710(6)	5.0396(1)	57.095
Jáchymov, ČR - vzorka J-842	Ondruš et al. (2003)	3.6186(2)	5.0360(2)	57.102
Yellowknife, Kanada	RRUFF ID: R060121	3.62033(7)	5.0363(1)	57.166(2)
Moose Horn mine, Kanada	RRUFF ID: R060906	3.62673(4)	5.03914(6)	57.401(1)

Tabuľka 8 Reprezentatívne chemické analýzy homogénneho nikelínu z Dobšinej (hm. %)

Ni	43.06	43.78	43.94	43.75	44.01	44.14	44.12	44.16	44.55	44.47	44.06	44.37	44.56	44.42
Hg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.12	0.12	0.08	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sb	0.21	0.08	0.15	0.09	0.22	0.11	0.06	0.09	0.10	0.09	0.14	0.16	0.08	0.17
As	55.28	53.33	53.90	54.87	54.84	54.12	54.51	54.07	54.32	53.88	53.49	54.06	53.09	53.85
Se	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.15	0.00	0.12	0.11	0.13	0.29	0.15	0.19	0.10
S	0.07	1.15	0.77	0.17	0.00	0.29	0.17	0.30	0.21	0.30	0.14	0.08	0.41	0.00
total	98.61	98.34	98.76	98.89	99.21	98.92	98.98	98.81	99.35	98.88	98.11	98.81	98.33	98.55
Ni	0.994	0.998	1.003	1.005	1.010	1.012	1.012	1.012	1.017	1.018	1.019	1.019	1.023	1.024
Hg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Σ Me	0.994	0.998	1.003	1.005	1.010	1.012	1.012	1.013	1.017	1.018	1.019	1.019	1.023	1.024
Sb	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.002
As	1.000	0.953	0.964	0.987	0.986	0.972	0.980	0.971	0.971	0.966	0.969	0.973	0.955	0.973
Se	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.003	0.000	0.002	0.002	0.002	0.005	0.003	0.003	0.002
S	0.003	0.048	0.032	0.007	0.000	0.012	0.007	0.013	0.009	0.012	0.006	0.003	0.017	0.000
Σ An	1.006	1.002	0.997	0.995	0.990	0.988	0.988	0.987	0.983	0.982	0.981	0.981	0.977	0.976
<i>kat/an</i>	0.989	0.997	1.005	1.009	1.021	1.025	1.025	1.026	1.035	1.036	1.038	1.039	1.048	1.049

Koeficienty empirického vzorca vypočítané na bázu 2 apfu.

zložením (Ni/As nestechiometria, As - S izomorfia - obr. 12). Lokálna boli na okraji niektorých nikelín/krutovitých agregátov pozorované nepravidelné až pretiahnuté zrná Ni-deficientného nikelínu (ďalej označený ako nikelín-A) s veľkosťou do 100 - 250 μm (obr. 13 - 14). V zrastoch s krutovitom boli lokálne pozorované aj zonálne agregáty ešte výraznejšie Ni-deficientného nikelínu (ďalej označený ako nikelín-B) s veľkosťou do 600 μm (obr. 15). V odrazenom svetle sú všetky typy nikelínu zreteľne pleochroické (v žltoružových až svetlohnedých odtieňoch) a vykazujú výraznú anizotropiu medzi žltozeleným až ružovohnedým odtieňom. Nikelín-A a -B vykazujú v porovnaní s klasickým nikelínom menej intenzívne farby a mierne vyššiu odraznosť.

Práškový difrakčný záznam homogénneho nikelínu z Dobšinej (tab. 6) ako aj jeho spresnené mriežkové parametre (tab. 7) sa veľmi dobre zhodujú s údajmi publikovanými pre túto minerálnu fázu.

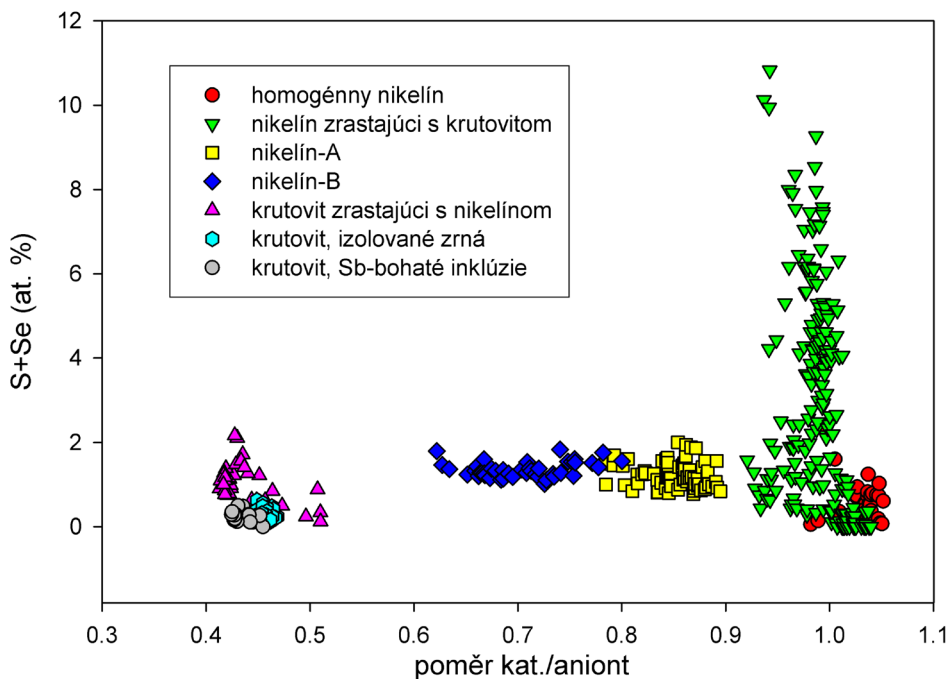
Pre všetky typy študovaného nikelínu z Dobšinej je charakteristická absencia Fe a iba lokálne zistené minimálne obsahy Co, ktoré neprevyšujú 0.12 hm. %. Chemické zloženie prevládajúceho homogénneho nikelínu (tab. 8) je relatívne jednoduché a blíži sa ideálnemu vzorcu NiAs (obr. 16). Pomer *kat/an* (katióny/anióny) sa pohybuje v rozsahu 0.98 - 1.05, zistené obsahy S neprevyšujú 1.15 hm. % (obr. 17), zaujímavé sú lokálne zvýšené obsahy Se (do 0.29 hm. %). Pre zonálne agregáty nikelínu,

ktoré sa zrastajú s krutovitom (tab. 9) je charakteristická výrazná As - S izomorfia (obr. 16 - 17); zistené boli obsahy S až do 5.53 hm. %. Takéto vysoké obsahy S sú pre nikelín neobvyklé, napr. Ondruš et al. (2003) uvádzajú pre nikelín z Jáchymova obsahy S len do 1.59 hm. %; Gritsenko, Spiridonov (2005) zistili v Norilskom rudnom poli obsahy max. do 2.19 hm. % S. Vyššie obsahy S v nikelíne (do 7.95 hm. %) sú známe len z lokality Atrevida v Španielsku (Parviainen et al. 2008). Pomer kat/an sa v tomto type nikelínu z Dobšinej pohybuje v rozmedzí 0.92 - 1.04, lokálne boli zistené aj minoritné obsahy Se (do 0.52 hm. %).

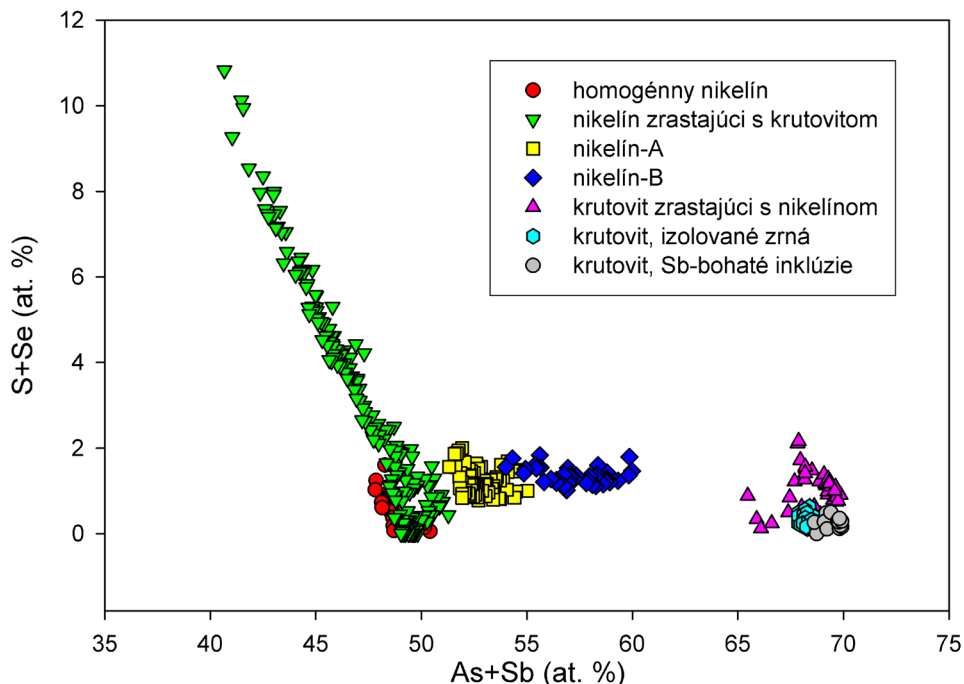
Chemické zloženie nikelínu-A (tab. 10) je neobvyklé (obr. 16 - 17); pomer kat/an sa v rozsahu 0.78 - 0.92 dost odlišuje od ideálnej stechiometrie nikelínu. Vzhľadom k tomu, že na rozdiel od iných Ni(Co)-arzenidov v prípa-

de nikelínu nie je známa významnejšia nestechiometria typu Ni/As, bola v BSE obraze (obr. 13 - 14) za rôznych zväčšení a nastavenia jasú/kontrastu a pod. detailne sledovaná možnosť prítomnosti mikroskopických inklúzií krutovitu, avšak bez výsledku. Detailné štúdium nábrusu v odrazenom svetle (obr. 18 - 19) viedlo k identickému výsledku, navyiac je zrejmé, že časť jednotlivých monokryštalických zŕn prechádza hraniciou medzi nikelínom a nikelínom-A. Pre nikelín-B je rozsah deficitu Ni ešte výraznejší (obr. 16 - 17), pomer kat/an sa pohybuje v rozmedzí 0.62 - 0.80 (tab. 11). Ani v prípade nikelínu-B, ktorý vystupuje v zrastoch s krutovitom, nebola v BSE obraze (rozlíšenie cca 1 - 5 μm) a ani pomocou rudnej mikroskopie (rozlíšenie cca 0.1 - 1 μm) zistená prítomnosť pozorovateľných zŕn krutovitu alebo iného Ni-arzenidu.

V systéme Ni-As nie je známa žiadna fáza s chemi-



Obr. 16 Graf pomeru katióny/anióny vs. S+Se (at. %) pre nikelín a krutovit z Dobšinej.



Obr. 17 Graf pomeru As+Sb vs. S+Se (at. %) pre nikelín a krutovit z Dobšinej.

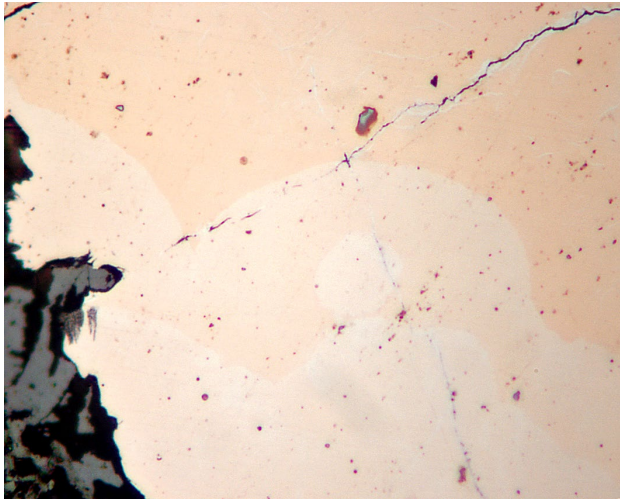
Tabuľka 9 Reprezentatívne chemické analýzy nikelinu zrastajúceho s krutovitom z Dobšinej (hm. %)

Ag	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.07	0.00	0.06
Pb	0.09	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00	0.08	0.09	0.17	0.09	0.27	0.30
Ni	43.87	44.27	43.80	44.50	44.11	43.48	42.07	44.41	45.02	45.20	45.05	45.05	44.91	45.23
Co	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.06	0.06	0.05	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00
Hg	0.07	0.00	0.00	0.00	0.08	0.08	0.08	0.00	0.07	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.05	0.07	0.00
Sb	0.34	0.49	0.13	0.41	0.16	0.18	0.11	0.00	0.20	0.20	0.13	0.13	0.07	0.08
Bi	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00
As	54.96	54.06	54.99	53.91	55.74	55.17	56.66	54.42	52.05	51.96	50.77	50.44	49.23	48.46
Se	0.00	0.00	0.10	0.52	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.42	0.00	0.00
S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18	0.61	0.76	1.02	1.99	2.49	3.52	3.81	5.05	5.53
total	99.38	98.91	99.02	99.34	100.32	99.58	99.91	100.07	99.42	100.16	99.71	100.11	99.59	99.66
Ag	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001
Pb	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002
Ni	1.006	1.019	1.007	1.019	0.999	0.988	0.956	0.997	1.005	0.997	0.985	0.978	0.967	0.968
Co	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
Hg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000
Σ Me	1.008	1.019	1.007	1.019	1.001	0.990	0.959	0.998	1.006	0.999	0.988	0.982	0.970	0.970
Sb	0.004	0.005	0.001	0.005	0.002	0.002	0.001	0.000	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001
Bi	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
As	0.988	0.975	0.990	0.968	0.990	0.983	1.009	0.958	0.911	0.898	0.870	0.858	0.830	0.812
Se	0.000	0.000	0.002	0.009	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.007	0.000	0.000
S	0.000	0.000	0.000	0.000	0.008	0.025	0.032	0.042	0.081	0.101	0.141	0.152	0.199	0.217
Σ An	0.992	0.981	0.993	0.981	0.999	1.010	1.041	1.002	0.994	1.001	1.012	1.018	1.030	1.030
<i>kat/an</i>	1.017	1.040	1.013	1.039	1.002	0.980	0.921	0.997	1.012	0.997	0.976	0.964	0.942	0.942

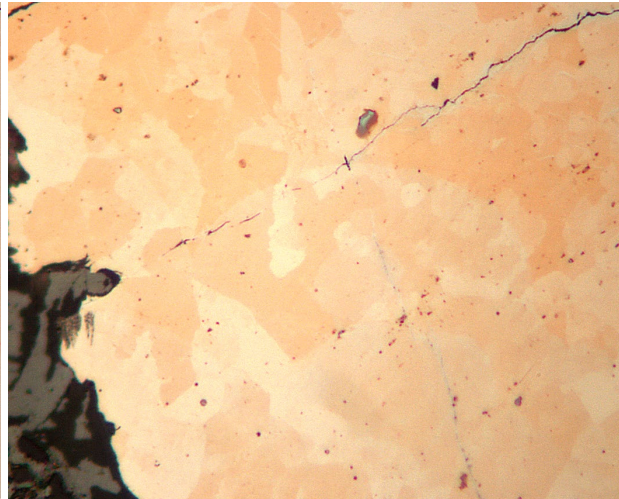
Koefficienty empirického vzorca vypočítané na bázu 2 *apfu*.**Tabuľka 10** Reprezentatívne chemické analýzy nikelinu-A z Dobšinej (hm. %)

Pb	0.00	0.08	0.00	0.07	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00
Ni	38.15	38.59	38.96	39.41	39.90	39.64	40.07	40.53	40.15	40.30	40.36	40.87	40.81	41.41
Co	0.10	0.09	0.05	0.10	0.05	0.09	0.08	0.07	0.09	0.10	0.08	0.09	0.08	0.07
Hg	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00
As	60.54	60.41	60.02	59.22	59.01	58.64	59.27	58.71	58.30	58.29	58.08	57.61	57.76	58.24
Se	0.09	0.21	0.42	0.10	0.00	0.41	0.19	0.00	0.29	0.30	0.23	0.20	0.29	0.20
S	0.67	0.72	0.60	0.49	0.75	0.42	0.47	0.70	0.39	0.43	0.45	0.66	0.51	0.43
total	99.55	100.10	100.13	99.38	99.70	99.19	100.23	100.01	99.22	99.42	99.20	99.42	99.59	100.35
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
Ni	0.877	0.882	0.891	0.907	0.911	0.914	0.915	0.922	0.924	0.926	0.929	0.935	0.934	0.941
Co	0.002	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001
Hg	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
Σ Me	0.879	0.884	0.892	0.910	0.912	0.916	0.917	0.924	0.926	0.928	0.930	0.936	0.938	0.942
As	1.091	1.082	1.075	1.068	1.056	1.059	1.060	1.047	1.052	1.049	1.047	1.032	1.036	1.037
Se	0.002	0.004	0.007	0.002	0.000	0.007	0.003	0.000	0.005	0.005	0.004	0.003	0.005	0.003
S	0.028	0.030	0.025	0.020	0.031	0.018	0.020	0.029	0.017	0.018	0.019	0.028	0.021	0.018
Σ An	1.121	1.116	1.108	1.090	1.088	1.084	1.083	1.076	1.074	1.072	1.070	1.064	1.062	1.058
<i>kat/an</i>	0.785	0.793	0.806	0.834	0.839	0.845	0.847	0.859	0.863	0.865	0.869	0.880	0.883	0.890

Koefficienty empirického vzorca vypočítané na bázu 2 *apfu*.



Obr. 18 Kolomorfné agregáty nikelínu-A (svetlejšie) zas-tajú do nikelínu (tmavší), detail z obrázku 13, Dobšiná. Šírka obrázku 100 μm , foto v odrazenom svetle (bez nikolu) J. Sejkora.



Obr. 19 Identický záber ako na obrázku 18, anizotropiou zdôraznené monokryštalické zrná minimálne čiastočne prechádzajúce hranicou medzi agregátmi nikelín/nikelín-A, Dobšiná. Šírka obrázku 100 μm , foto v odrazenom svetle (čiastočne skrížené nikoly) J. Sejkora.

Tabuľka 11 Reprezentatívne chemické analýzy nikelínu-B z Dobšinej (hm. %)

Ag	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.08	0.05	0.07	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00
Ni	32.90	33.20	33.82	34.32	34.69	35.66	35.69	35.60	36.30	36.62	37.29	37.16	37.94	38.68
Co	0.05	0.05	0.00	0.06	0.00	0.00	0.05	0.05	0.06	0.00	0.06	0.00	0.05	0.00
Cu	0.08	0.06	0.06	0.07	0.05	0.00	0.00	0.07	0.06	0.06	0.00	0.00	0.06	0.06
Sb	0.00	0.07	0.09	0.00	0.07	0.09	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07
Bi	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.00	0.08	0.00	0.15	0.00	0.18	0.00	0.15	0.00
As	65.87	66.09	64.95	64.65	64.12	63.16	62.61	62.58	61.90	61.17	61.58	61.12	60.12	60.00
Se	0.46	0.11	0.00	0.16	0.17	0.08	0.26	0.38	0.13	0.49	0.00	0.18	0.35	0.00
S	0.66	0.65	0.58	0.54	0.58	0.61	0.62	0.50	0.51	0.66	0.73	0.69	0.69	0.74
total	100.09	100.22	99.49	99.79	99.78	99.69	99.48	99.22	99.17	99.00	99.84	99.19	99.44	99.55
Ag	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.763	0.769	0.788	0.796	0.805	0.825	0.828	0.828	0.844	0.850	0.857	0.859	0.875	0.888
Co	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000
Cu	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001
Σ Me	0.767	0.771	0.789	0.799	0.806	0.826	0.830	0.831	0.847	0.851	0.859	0.860	0.878	0.889
Sb	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Bi	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000
As	1.197	1.199	1.185	1.176	1.165	1.146	1.138	1.141	1.128	1.112	1.110	1.108	1.086	1.079
Se	0.008	0.002	0.000	0.003	0.003	0.001	0.004	0.007	0.002	0.009	0.000	0.003	0.006	0.000
S	0.028	0.027	0.025	0.023	0.025	0.026	0.026	0.021	0.022	0.028	0.031	0.029	0.029	0.031
Σ An	1.233	1.229	1.211	1.201	1.194	1.174	1.170	1.169	1.153	1.149	1.141	1.140	1.122	1.111
kat/an	0.622	0.627	0.651	0.665	0.675	0.704	0.709	0.711	0.735	0.741	0.752	0.755	0.782	0.800

Koeficienty empirického vzorca vypočítané na bázu 2 apfu.

kým zložením medzi krutovitom a nikelínom a rozsah Ni/As nestechiometrie nikelínu je v porovnaní s inými Ni-arsenidmi všeobecne veľmi malý. Preto predpokladáme, že fázy nikelín-A a -B, ktoré boli zistené v študovaných vzorkách z Dobšinej predstavujú nikelín so submikrosko-

pickými (pod 0.1 μm) agregátmi krutovitu alebo môže íť o výsledok difúzie As-bohatších fluid do nikelínu v súvislosti s procesom postupného zatlačania nikelínu krutovitom (viz obr. 7).

Galenit

Galenit patrí v študovanej minerálnej asociácii k hojným minerálom. Vyskytuje sa v podobe až 1 cm veľkých, nepravidelných agregátov a žiliek s olovenosivou farbou, výrazným kovovým leskom a charakteristickou štiepaťnosťou (obr. 11) v asociácii spolu s nikelínom alebo samostatne ako relikt v v masívnych agregátoch supergénnych sýtozelených až smaragdovozelených Ni-silikátov. Často je intenzívne zatlačaný supergénnym anglesitom a mimetitom, preto ani nie je možné stanoviť jeho genetický vzťah k nikelínu a krutovitu.

Chemické zloženie galenitu (tab. 12) je relatívne jednoduché, zistené boli len minoritné obsahy Sb, Bi, As a Se; napriek výskytu v asociácii s nikelínom a krutovitom študovaný galenit neobsahuje Ni.

Tabuľka 12 Chemické zloženie galenitu z Dobšinej (hm. %)

	mean	1	2	3
Pb	87.76	87.98	87.50	87.78
Sb	0.12	0.37	0.00	0.00
Bi	0.06	0.06	0.11	0.00
As	0.16	0.07	0.14	0.28
Se	0.02	0.00	0.00	0.06
S	13.46	13.44	13.28	13.67
total	101.58	101.92	101.03	101.79
Pb	1.000	1.001	1.007	0.992
Sb	0.002	0.007	0.000	0.000
Bi	0.001	0.001	0.001	0.000
Σ Me	1.003	1.009	1.008	0.992
As	0.005	0.002	0.004	0.009
Se	0.001	0.000	0.000	0.002
S	0.991	0.989	0.987	0.998
Σ An	0.997	0.991	0.992	1.008

Koeficienty empirického vzorca vypočítané na bázu 2 apfu.

Záver

V opustenom serpentinitovom lome na lokalite Dobšiná-Teliatko bola zistená žilná hydrotermálna mineralizácia s krutovitom, nikelínom a galenitom, ktorá sa geologickou pozíciou a najmä parageneticky (dominantné zastúpenie nikelínu, hojný výskyt galenitu, absencia sideritu a iných karbonátov s obsahom Fe) výrazne odlišuje od klasických Ni-Co žíl v oblasti Dobšinej. Študovaný krutovit má stabilné chemické zloženie blízke teoretickému vzorcu $Ni_{1-x}As_2$ a len lokálne boli zistené zvýšené obsahy Sb, Se a Hg. Chemické zloženie nikelínu je prevažne jednoduché a fázy s vyšším obsahom As (nikelín-A a -B) reprezentujú najpravdepodobnejšie mikrozrasty nikelínu s geneticky mladším krutovitom, ktorý nikelín často zatlačá.

Pod'akovanie

Predložená práca vznikla za finančnej podpory Ministerstva kultúry ČR v rámci inštitucionálneho financovania dlhodobého koncepčného rozvoja výskumnej organizácie Národní muzeum (DKRVO 2013/02, 00023272) a Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV VVCE-0033-07.

Literatúra

- Ansermet S., Meisser N. (2012) Mines et minéraux du Valais- II. Anniviers et Tourtemagne. 1-374, *Ressolis, Bussigny*.
- Đuđa R. (1990) Nikelín z Dobšinej (azbestový lom). *Miner. Slov.* 22, 5, 474.
- Đuđa R., Peterec D. (1992) Vzácné sekundárne minerály oliva z Dobšinej. *Zbor. Východoslov. Múz. v Košiciach, Prír. Vedy* 32-33, 193-199.
- Fediuková E., Hovorka D., Greguš J. (1976) Compositional zoning of andradite from serpentinite at Dobšiná (West Carpathians). *Věst. Ústř. Úst. geol.* 51, 339-345.
- Gervilla F., Fanlo I., Colás V., Subías I. (2012) Mineral compositions and phase relations of Ni-Co-Fe arsenide ores from the Aghbar mine, Bou Azzer, Morocco. *Can. Mineral.* 50, 2, 447-470.
- Gritsenko J. D., Spiridonov E. M. (2005) Minerals of the nickeline-breithauptite series from metamorphogenic -hydrothermal veins of the Norilsk ore field. *New data on Minerals* 40, 51-64.
- Gritsenko J. D., Spiridonov E. M. (2006) Sulfoarsenidy i sulfoantimonidy nikelja, kobalta, železa i krutovit metamorfozenno-gidrotermalnych karbonatnych žil Noril'skogo rudnovo polja. *New data on Minerals* 41, 46-55.
- Hovorka D., Dubíková K., Gerthofferová H., Šamajová E., Turan J. (1980) Serpentine-group minerals of the Western Carpathians ultramafics. I.- Bodies of the Gemeride Mesozoic. *Miner. Slov.* 12, 6, 481-505.
- Hovorka D., Ivan P., Jaroš J., Kratochvíl M., Reichwalder P., Rojkovič I., Spišiak J., Turanová L. (1985) Ultramafic rocks of the Western Carpathians, Czechoslovakia. 1-258, *Geol. úst. D. Štúra, Bratislava*.
- Chovan M. (1995) Zonálne arzenidy Ni, Co a Fe z Dobšinej v gemeriku Západných Karpát. In: *Struktury a textury minerálů, Banský Studenec*, 83-85.
- Chovan M., Ozdín D. (2003) Chemical composition of Ni, Co and Fe sulphoarsenides and arsenides in siderite veins in the Western Carpathians (Slovakia). *Acta Min.-Petr., Abstract Series* 1, 19.
- Ivan P. (2002) Relics of the Meliata Ocean crust: Geodynamic implications of mineralogical, petrological and geochemical proxies. *Geol. Carpath.* 53, 4, 245-256.
- Ivan P., Méres Š. (2009) Enkláva metamorfitu fácie modrých bridlic v dobšinskom serpentinitovom lome -dôkaz spojitosti ultrabázického telesa s hačavskou formáciou príkrovu Bôrky. *Miner. Slov.* 41, 4, 407-418.
- Jaroš J., Kratochvíl M., Zlocha J. (1981) Drobnostruktúrna analýza vnútornej stavby serpentinitových telies v Spišsko-gemerskom rudohorí. *Miner. Slov.* 13, 6, 527-548.
- Kamenický J. (1957) Serpentinity, diabázy a glaukofanitické horniny triasu Spišsko-gemerského rudohoria. *Geol. Práce, Zoš.* 45, 5-108.
- Kantor J. (1955) Rudné minerály spišsko-gemerských serpentinitov (awaruit, heazlewoodit atď.). *Geol. Sbor. Slov. Akad. Vied* 6, 3-4, 302-318.
- Mello J., Filo I., Havrila M., Ivan P., Ivanička J., Madarás J., Németh Z., Polák M., Pristaš J., Vozár J., Vozárová A., Liščák P., Kubeš P., Scherer S., Siránová Z., Szalaiová V., Žáková E. (2000) Vysvetlivky ku geologickej mape Slovenského raja, Galmusu a Hornádskej kotliny 1: 50 000. *ŠGÚDŠ, Bratislava*, 1-303.

- Mikuš T., Spišiak J. (2007) Chemical composition and alteration of Cr-spinels from Meliata and Penninic serpentized peridotites (Western Carpathians and Eastern Alps). *Geol. Quart.* 51, 3, 257-270.
- Munson R. A. (1968) The synthesis of iridium disulfide and nickel diarsenide having the pyrite structure. *Inorg. Chem.* 7, 2, 389-390.
- Nimis P., Zaykov V. V., Omenetto P., Melekestseva I. Y., Tesalina S. G., Orgeval J. J. (2008) Peculiarities of some mafic-ultramafic- and ultramafic-hosted massive sulfide deposits from the main Uralian Fault Zone, southern Urals. *Ore Geol. Rev.* 33, 1, 49-69.
- Ondruš P., Veselovský F., Gabašová A., Hloušek J., Šrein V., Vavřín I., Skála R., Sejkora J., Drábek M. (2003) Primary minerals of the Jáchymov ore district. *J. Czech Geol. Soc.* 48, 3-4, 19-147.
- Ozdín D., Chovan M. (1999) New mineralogical and paragenetic knowledge about siderite veins in the vicinity of Vyšná Boca, Nízke Tatry Mts. *Slovak Geol. Mag.* 5, 4, 255-271.
- Ozdín D., Števkó M. (2010) Unikátny výskyt achátov v serpentizovaných peridotitoch v Dobšinej. *Minerál* 18, 4, 331-335.
- Parviainen A., Gervilla F., Melgarejo J. C., Johanson B. (2008) Low-temperature, platinum-group element-bearing Ni arsenide assemblage from the Atrevida mine (Catalonian Coastal Ranges, NE Spain). *N. Jb. Mineral. Abh.* 181, 1, 33-49.
- Pekov I. V., Levitskiy V. V., Krivovichev V. G. (2010) Mineralogy of the Belorechenskoye deposit (Northern Caucasus, Russia). *Mineralogical Almanac* 15, 2, 1-96.
- Pouchou J. L., Pichoir F. (1985) "PAP" ($\rho\rho Z$) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis* (J. T. Armstrong, ed.). San Francisco Press, San Francisco, 104-106.
- Putiš M., Koppa M., Snárska B., Koller F., Uher P. (2012) The blueschist-associated perovskite-andradite-bearing serpentized harzburgite from Dobšiná (the Meliata Unit), Slovakia. *J. Geosci.* 57, 4, 221-240.
- Rojkovič I., Hovorka D., Krištín J. (1978) Spinel group minerals in the West Carpathians ultrabasic rocks. *Geol. Zbor. Geol. Carpath.* 29, 2, 253-274.
- Spiridonov E. M., Čvileva T. N. (1996) On the boundary between gersdorffite NiAsS and krutovite NiAs₂. *Dokl. Earth Sci. Sect.* 344, 7, 119-123.
- Vinogradova R. A., Budashevskiy N. S., Budko I. A., Boček L. I., Kašpar P., Paděra K. (1976) Krutovit - novyj kubičeskij diarsenid nikelja. *Zap. Vses. mineral. Obshch.* 105, 1, 59-71.
- Vinogradova R. A., Budashevskiy N. S., Budko I. A., Boček L. I. (1978) First krutovite find in the USSR. *Dokl. Earth Sci. Sect.* 230, 1, 148-150.
- Vinogradova R. A., Kononkova N. N., Boček L. I., Obraztsov B. V., Azizi S. M. R., Maacha L. (1999) A find of Se-bearing krutovite in arsenic-cobalt ores from the Bou Azzer mining district, Morocco. *Dokl. Earth Sci. Sect.* 365, 2, 181-183.
- Zaikov V. V., Melekestseva I. Y. (2006) The Ishkinino Co-Cu Massive Sulfide Deposit Hosted in Ultramafic Rocks of the Main Ural Fault Zone, the Southern Urals. *Geol. Ore Deposit* 48, 3, 151-174.
- Zlocha J., Hovorka D. (1971) Chryzotilový azbest v Západných Karpatoch. *Miner. Slov.* 3, 12-13, 295-318.