

Primárny nízkotermálny delafossit (CuFeO_2) z odkaliska Slovinky (Slovensko)

Primary low-temperature delafossite (CuFeO_2) from mine tailing Slovinky (Slovakia)

GABRIELA KUČEROVÁ*, DANIEL OZDÍN A BRONISLAVA LALINSKÁ-VOLEKOVÁ

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4, Slovenská republika; *e-mail: kucerova.gabriela@gmail.com

KUČEROVÁ G., OZDÍN D., LALINSKÁ-VOLEKOVÁ B. (2013) Primárny nízkotermálny delafossit (CuFeO_2) z odkaliska Slovinky (Slovensko). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 21, 1, 78-83. ISSN 1211-0329.*

Abstract

Delafossite was found in the upper parts of the mine tailing Slovinky. Micro Raman spectroscopy, electron microprobe analysis (EMPA) and X-ray microdiffraction were used for identification of delafossite. The Raman spectrum of delafossite measured at 532 nm is characterized by two main bands at 351 cm^{-1} and 689 cm^{-1} . The average empirical formula of delafossite is ($n = 7$): $\text{Cu}_{1.00}\text{Fe}_{1.01}\text{O}_{1.99}$. Lattice parameters of delafossite refined by the Rietveld method were acquired by Le Bail decomposition and are following: $a = 3.038(1)\text{ \AA}$, $b = 17.167(6)\text{ \AA}$ and $V = 137.27(7)\text{ \AA}^3$. Based on its texture, chemical composition and micro Raman data, delafossite probably comes from the primary quartz-siderite-sulphide mineralization. Delafossite occurs as compact grains or relics in goethite and malachite or in the form of botryoidal aggregates together with goethite and malachite. We suppose that delafossite has undergone an oxidation process and forms goethite and malachite in the environment of the mine tailing. From the primary minerals the most common ones are siderite, quartz, pyrite and chalcopyrite, less common ones are gypsum, muscovite, arsenopyrite and tetrahedrite. The most frequent supergene mineral is goethite, less common ones are malachite and cuprite. Covellite in the form of blue coating on chalcopyrite was observed scarce.

Key words: delafossite, micro Raman spectroscopy, EMPA, X-ray microdiffraction, mine tailing, Slovinky, Slovak Republic

Obdrženo: 17. května 2013; přijato: 21. června 2013

Úvod

Delafossit $\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}\text{O}_2$ patrí medzi zriedkavé minerály a vyskytuje sa väčšinou ako sekundárny minerál Cu ložísk. Najčastejšie sa nachádza v hlbších úrovniach oxidačných zón spolu s chalkopyritom, kupritom, malachitom, meďou, tenoritom, goethitom a hematitom, zriedkavejšie je primárny. Delafossit je trigonálny minerál so všeobecným kryštalochemickým vzorcom ABO_2 , kde v pozícii A sú najmä katióny Cu^+ , Ag^+ , Pd^+ a Pt^+ a pre B pozíciu sú typické katióny Fe^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} , In^{3+} , Co^{3+} . Katión v pozícii A je lineárne koordinovaný s dvomi aniónmi kyslíka a B katión je lokalizovaný v zdeformovanom oktaédri BO_6 , ktorý je zdieľaný rohmi.

Delafossit bol prvýkrát opísaný z lokality Nižnij Tagil na Urale v Rusku (Friedel 1873). Na Slovensku bol delafossit opísaný na niekoľkých lokalitách Slovenského rudohoria, kde sa vyskytuje zriedkavo. Prvý zistený výskyt delafossitu je uvádzaný z Rožňavy-Mária bane (Varček 1959). Tvorí čierno sfarbené nátekovité, kôrovité a radiálne agregáty s kolomorfnou štruktúrou, ktoré narastajú na limonit, sprevádzaný reliktami tetraedritu, malachitom, kupritom a meďou. Identifikovaný bol na základe optických vlastností, spektrálnej analýzy a na základe reakcie s rôznymi činidlami. Bol to prvý výskyt tohto minerálu v bývalom Československu. Neskôr ho ako ojedinele sa vyskytujúci minerál v asociácii s tenoritom, kupritom a melanteritom uvádza z Medzeva, z ložiska Lucia baňa Makovický (1968) a z Gelnice-Perlovej doliny a Cechov

ho opisuje Háber (1980). Na Slovensku z prostredia odkalísk zatiaľ nebol identifikovaný. Zo svetových nálezísk boli novšie opísané delafossitu a mcconellitu (CuCrO_2) podobné fázy v struskách v Tsumebskej oblasti v Namíbií (Ettler et al. 2009), ale tiež v Cu bohatej struske v Španielsku (Sáez et al. 2003). Delafossit bol tiež identifikovaný z odkaliska nachádzajúceho sa v severozápadnej časti Montany v USA (Mason 2011).

Geologicko-ložisková a mineralogická charakteristika

Slovinky sa nachádzajú v severnej časti Spišsko-gemerského rudohoria (SGR), približne 21.6 km vjv. od Spišskej Novej Vsi. Oblasť Sloviniek patrí spolu s Gelnicou k najvýznamnejším ložiskovým oblastiam v SGR a je charakteristická najväčšou akumuláciou Cu rúd žilného kremeňovo-sideritovo-sulfidického typu. Nachádzajú sa tu dve významné žilné štruktúry reprezentované Hrubou a Zlatou žilou. Žily sa nachádzajú v kojšovskom príkrove v prostredí zelených fylitov a metaryolitov, resp. na ich rozhraní. Súvrstvie čiernych fylitov často sprevádzajú vrásovo-prešmykové zóny, najmä v hlbších častiach. Kyslé metapyroklastiká majú prevahu vo vrchnejších častiach. Tektonický štýl stavby je vrásovo-prešmykový (Grecula et al. 1995). Minerálna výplň žíl je pestrá, lokálne prevláda kremeňovo-sulfidická mineralizácia nad sideritovou. Zo sulfidov a sulfosolí je častý chalkopyrit, tetraedrit, arsenopyrit a pyrit, zriedkavý je galenit, sfalerit, bornit, bournou-

nit, jamesonit, tennantit, antimonit, Bi sulfosoli, kobaltit a z prvkov sa vyskytuje zlato (Regásek 1967, 1968; Antal 1986). Vo vrchnej časti žíl sa vzácné nachádza aj barit (Regásek 1967, 1968). Siderit sa na všetkých žilách vyznačuje zvýšeným obsahom MgO (9 - 19 %), ankerit je reprezentovaný varietou Fe dolomitom, na všetkých žilách je tiež zastúpený turmalín spolu s albitom, rutilom, chloritom a muskovitom (var. sericitom). Striebronosný tetradrit s inklúziami zlata je častejší pri povrchu v západnej časti Hrubej žily (Piovarcsy, Badárová 1987; Antal 1986). Odlíšnú kremeňovú výplň má Zelená žila s hojným turmalínom, arzenopyritom a Ni-minerálmi (Drnčíková 1973). Delafossit zo Sloviniek doteraz v primárnych rudách nebol známy.

Baníctvo v Slovinčkách bolo pravdepodobne vysoko rozvinuté už v 13. storočí (Grecula et al. 1995). Najskôr sa ťažili tetradritové rudy s Ag a Au, neskôr Cu rudy a od roku 1885 železné rudy (Koděra et al. 1986 - 1990). Počas prvej svetovej vojny začalo baníctvo v Slovinčkách upadať a vyťažené rudy sa v rokoch 1920 - 1922 skladovali už iba na haldách. V roku 1925 sa opäť začala ťažiť Cu ruda. Pomocou aglomerácie a elektrolýzy sa z Cu koncentrátov získavalo aj Au a Ag. Koncom roku 1944 bola ťažba zastavená a obnovila sa až v roku 1950. Od roku 1950 do roku 1993 sa vyťažilo 100 000 t Cu rudy. Posledná tona rudy sa vyťažila v júni 1993 (Grecula et al. 1995). Odpad po ťažbe Cu rudy spracováanej drvením a následnou flotáciou bol deponovaný na odkalisko. Odkalisko v Slovinčkách (obr. 1) predstavuje údolné odkalisko, ktoré sa začalo stavať v roku 1967 a jeho životnosť bola plánovaná do roku 2000. Výška hrádzového systému bola v roku 1992 na úrovni 542 m n. m., s výškou hrádzu 113 m. V júni 1993 došlo k uzavretiu ložiska Sloviniky a od tej doby sa v miestnej úpravni spracúvala len struska z Kovohút Krompachy. V súčasnosti tvorí tmavá struska najvrchnejšie horizonty odkaliska s mocnosťou cca 5 - 6 m. Pod struskou sa nachádzajú flotačné kaly z úpravy siderit-sulfidických rúd. Súčasný objem uložených hmôt na odkalisku je 4.7×10^6 t. Hodnoty pH sa v odkalisku pohybujú v rozpätí od 8.4 do 10.5, pre vymeniteľné pH stanovené 1M KCl od 8.0 do 9.6 (Šottník et al. 2011).

Metodika

V odkalisku boli realizované 2 vrty (obr. 1). Vrt SLO-1 bol odvrtný do hĺbky 19 m a odobraných bolo 19 vzoriek a z vrtu SLO-2 (hĺbka 20 m) bolo odobraných 20 vzoriek. Vzorky boli z vrtu odobrané tak, že pri každej vizuálnej zmene odkaliskového materiálu, bolo odobraná vzorka na výskum. Vo vrchnej časti odkaliska, kde bol realizovaný vrt SLO-1 sa nachádza struskový materiál, ale vo vrte SLO-2 sa nenachádza. Vzorky s delafossitom sa nachádzali len vo vrte SLO-2, ktorý sa nachádza v časti odkaliska bez vrchnej vrstvy so struskou.

Vzorky odkaliskových materiálov boli homogenizované a dve tretiny z každej vzorky boli spracované na ľahkú



Obr. 1 Schematická mapa Sloviniek s vyznačeným odkaliskom a miestami odberu vzoriek (vrty SLO-1 a SLO-2).

a ťažkú frakciu úpravou v bromoforme. Z niektorých neupravených vzoriek boli vyseparované zrná pod binokulárnou lupou. Z ťažkej frakcie a vyseparovaných zrn boli vyhotovené leštené výbrusy. Výbrusy boli následne študované v polarizačnom mikroskope.

Chemické zloženie minerálov bolo merané na prístroji Cameca SX100 (ŠGÚDŠ, Bratislava) pri nasledujúcich podmienkach: vzorkový prúd 20 nA; napätie 20 kV, priemer lúča 2 - 4 μ m a s použitím nasledovných štandardov: CuFeS₂ - CuK α , FeK α , SK α , forsterit - MgK α , Al₂O₃ - AlK α , SiO₂ - SiK α ; Ag - AgL α , GaP - PK α ; wollastonit - CaK α ; Mn - MnK α ; Co - CoK α ; Ni - NiK α ; ZnS - ZnK α ; Sb - SbL β ; GaAs - AsL α ; TiO₂ - TiK α ; Cr - CrK α .

Delafossit bol identifikovaný s použitím mikro Ramanovej spektroskopie v Geologickom ústave SAV v Banskej Bystrici, na prístroji LabRAM-HR 800 (Horiba Jobin-Yvon), verzia UV-VIS-NIR, vybavený optickým mikroskopom Olympus BX51 s dlhofokusovými objektívmi 5, 10, 50, 100x a UV 40x (pracovná vzdialenosť 3.4 mm), spektrometrom typu Czerny-Turner s ohniskovou vzdialenosťou 800 mm, s difrakčnou mriežkou (600 grooves-mm⁻¹, 1800 gr-mm⁻¹ a 3600 gr-mm⁻¹) a termoelektricky chladeným detektorom CCD (1024 x 256 pixelov). Spektrá boli excitované pri vlnovej dĺžke 532 nm / 300 mW (frequency-doubled Nd-YAG). Laserový lúč bol fokusovaný na vzorku pri 100 násobnom zväčšení, čo predstavuje veľkosť približne 1 μ m. Spektrálny rozsah je 200 - 1050 nm. Ramanove spektrum bolo upravené pomocou softvéru LabSpec 5 (Horiba Jobin-Yvon).

Mikrodifrakčné (μ -rtg.) záznamy boli vyhotovené na synchrotróne - Synchrotron Radiation Laboratory for Environmental Studies (SUL-X, Angströmquelle Karlsruhe, Nemecko) so synchrotrónovým radiačným zdrojom ANKA. Si (111) kryštálový pár s fixným lúčovým výstupom

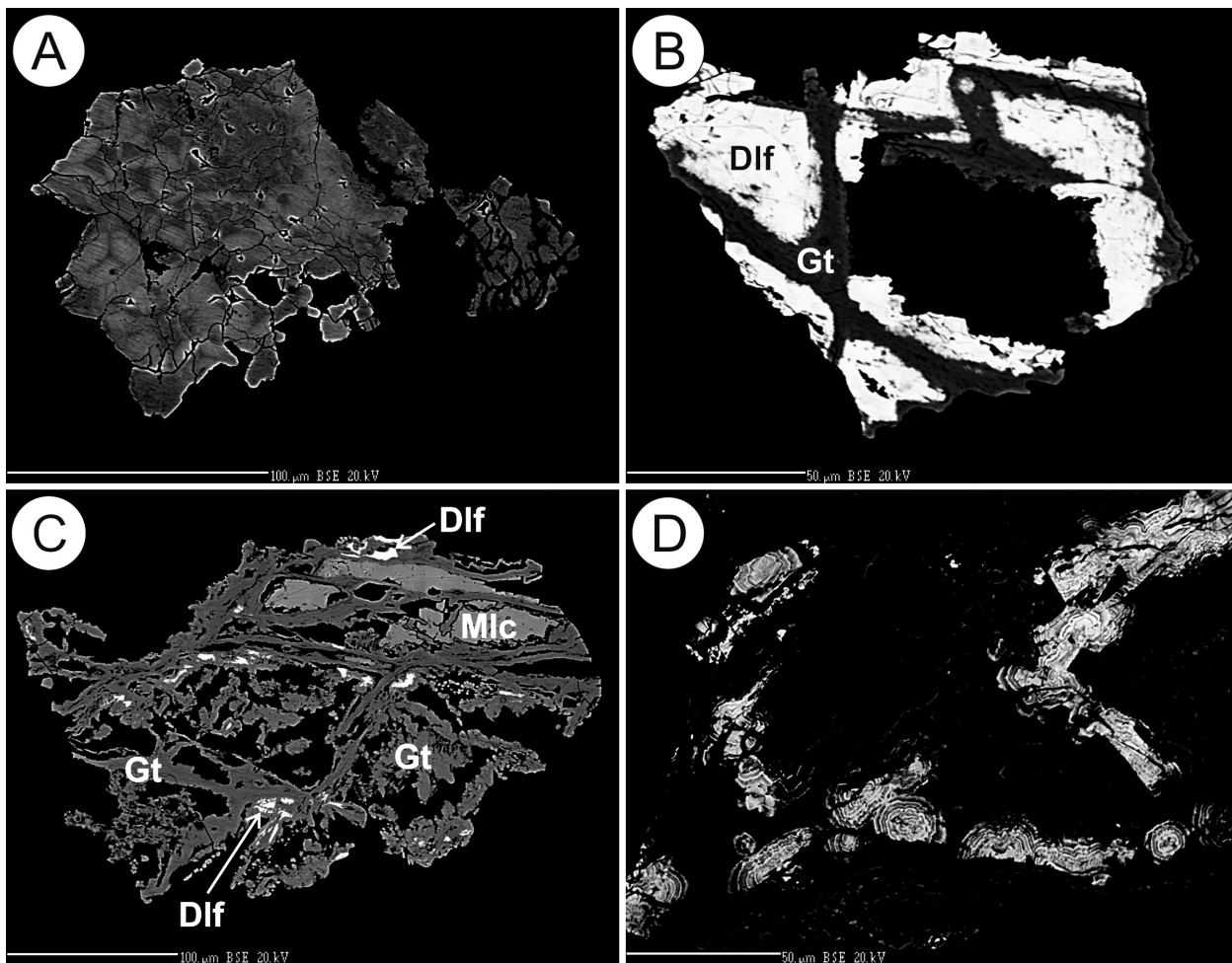
bol použitý ako monochromátor. Röntgenový lúč bol zameraný na vybrané zrno, a potom ohraničený výrezom umiestneným pri strednom zaostrení na približne 50 x 50 μm a následne fokusovaný so zrkadlovým párom Kirkpatrick-Baez na približne 30 x 30 μm . Mikrodifrakčné údaje boli získané v transmisnom móde (režime) s Photonic Science CCD detektorom. Ako kalibrant na overovanie vlnovej dĺžky a na spresňovanie vzdialeností meraných vzoriek bol použitý LaB_6 . Súbor $\mu\text{-rtg.}$ záznamov predstavoval 2D Debye Scherrerove kruhy, ktoré boli v programe Fit2D (Hammersley et al. 1996) prevedené na dvojrozmerné záznamy a tie na jednorozmerné. V programe Bruker DIFFRAC^{plus} EVA (Bruker 2010a) na vyhodnocovanie rtg. záznamov bolo určené približné zloženie rtg. záznamov a následne boli jednorozmerné (1D rtg.) záznamy spresňované pomocou Rietveldovej metódy v programe TOPAS (Bruker 2010b) na katedre mineralógie a petrológie (Prif UK, Bratislava).

Výsledky a interpretácia

Delafossit bol identifikovaný iba z vrtn SLO-2 z hĺbkových horizontov 0 - 1.0 m a 3.0 - 4.0 m. Veľkosť zŕn delafossitu sa pohybuje v rozmedzí od 0.12 do 0.3 mm. Pozorované zrná delafossitu sú kompaktné (obr. 2A, B) alebo vytvárajú reliktu v goethite spolu s malachitom (obr. 2C),

alebo sa vyskytuje vo forme žiliek doprevádzaný nátekovitým goethitom a radiálnymi agregátmi malachitu. Žilkám podobný delafossit je pri detailnejšom pohľade zložený z nátekovitých alebo botryoidálnych agregátov (obr. 2D). Niekedy kompaktné zrná sú po okrajoch a v puklinách zatláčané goethitom. Na obrázku 2A je zobrazená falošná chemická zonálnosť delafossitu, ktorá je spôsobená pravdepodobne leštením vzorky. Mikrosondové analýzy delafossitu obidvoch zón na obrázku 2A vykazujú rovnaké chemické zloženie. Na obrázku 2A vľavo dole je pravdepodobne rez zrnom delafossitu kolmým na os z, na ktorom je možno zreteľne pozorovať trigonálnu sústavu. Žiadne zvyšky po primárnych mineráloch t. j. chalkopyrite a tetraedrite neboli v meraných delafossitoch zistené.

Chemické zloženie delafossitu je uvedené v tabuľke 1. Priemerný empirický vzorec delafossitu zo Slovinciek prepočítaný na 2 kationy je $\text{Cu}_{1.00}\text{Fe}_{1.01}\text{O}_{1.99}$ a je takmer totožný s teoretickým vzorcom delafossitu. Priemerný empirický vzorec je totožný s vypočítanými vzorcami z jednotlivých analýz. Nízke obsahy S (do 0.26 at. %) v delafossite pochádzajú z pôvodného roztoku, z ktorého tento minerál precipitoval a nie sú reliktom po oxidácii sulfidov Cu a Fe. Sekundárne oxidy Fe napr. goethit má obvyčajne nulové alebo nule blízke obsahy S, zvýšené obsahy S majú goethity vyskytujúce sa spolu so sulfidmi (pyritom a chalkopyritom) (Kučerová nepubl.). Veľmi níz-



Obr. 2 A - falošná chemická zonálnosť delafossitu spôsobená pravdepodobne pri príprave (leštení) vzorky; B - kompaktný delafossit (Dif) zatláčaný po puklinách goethitom (Gt); C - reliktu delafossitu (Dif) v goethite (Gt) a malachite (Mlc); D - detailný pohľad na agregáty botryoidálneho delafossitu (sivý) v zmesi goethitu s malachitom (obidva čierne). BSE foto D. Ozdín.

ke stopové množstvá Mn poukazujú na vznik z primárneho nízko-teplotného hydrotermálneho roztoku, pretože Mn je bežná súčasť povrchových vôd, do ktorých sa na sideritových ložiskách dostáva zvetrávaním sideritu spolu s Fe a vznikajú z neho rôzne oxidy a hydroxidy obohatené o Mn.

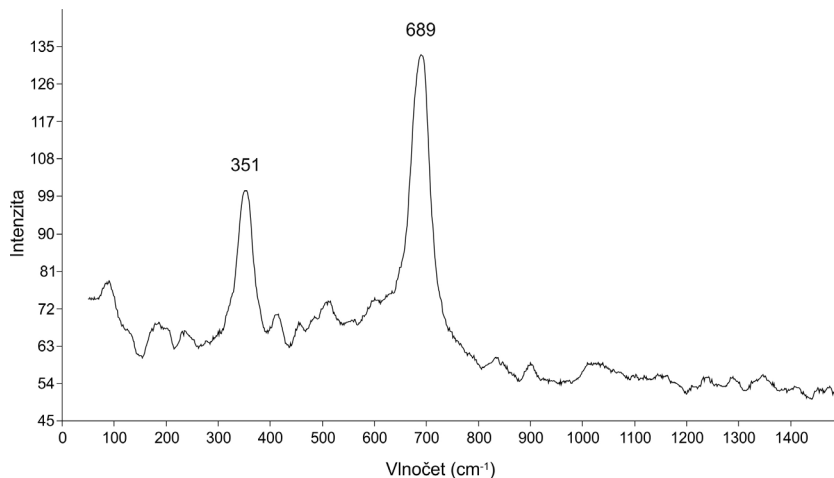
Podľa literárnych údajov (Elkhouni et al. 2013) Ramanove spektrum delafossitu môže mať celkovo 12 vibračných pásov ($\Gamma = A_{1g} + E_g + 3A_{2u} + 3E_u$), avšak len dva sú ramanovsky aktívne so symetriou E_g a A_{1g} . Ramanove spektrum delafossitu zo Slovínok (obr. 3) merané pri vlnovej dĺžke 532 nm je charakteristické 2 hlavnými pásmi pri 351 cm^{-1} (E_g) a 689 cm^{-1} (A_{1g}). Vibračný pás pri 351 cm^{-1} zodpovedá vibrácii Fe-O väzieb, reprezentujúcich vibrácie pozdĺž kryštalografickej osi a. Vibračný pás pri 689 cm^{-1} prislúcha vibráciám Cu-O väzieb pozdĺž kryštalografickej osi c. Pomerne jednoduché Ramanove spektrum delafossitu je veľmi dobrým diagnostickým znakom pre tento minerál a aj poloha a tvar vibračných pásov v Ramanových spektrách delafossitu zo Slovínok je charakteristické pre typický delafossit bez prímiesí. Ako ukazujú práce o Ramanových spektrách napr. izoštruktúrneho mcconnellitu CuCrO_2 (napr. Aktas et al. 2012) alebo syntetického CuAlO_2 (Lan et al. 2011) substitučné prvky posúvajú vibračné pásy smerom k vyšším hodnotám vlnočtu najmä v prípade E_g vibrácií. Experimentálne práce (napr. Aktas et al. 2012) poukazujú na to, že ak delafossit vzniká pri vyšších teplotách jeho Ramanovské píky sú nižšie a čiastočne aj zaoblenejšie a sú pri nižších hodnotách vlnočtov. Delafossit zo Slovínok má pomerne zreteľné vysoké pomerne ostré vibračné pásy, čo poukazuje na jeho nízku teplotu vzniku, ale aj na čiastočnú štruktúrnú neusporiadanosť, ktorá je výsledkom mierne zaoblených vibračných pásov.

Rtg. mikrodifrakčný záznam predstavuje zmes goethitu (98 %) a delafossitu (2 %). Záznam delafossitu s goethitom bol spresnený s použitím Le Bailovej dekompozície (Le Bail et al. 1988) na získanie presnejších údajov. Difrakčný záznam delafossitu je uvedený v tabuľke 2, kde sú už vyselektované hodnoty d a l s pôvodne zmesného záznamu pomocou programu TOPAS (Bruker 2010b). Mriežkové parametre delafossitu sú uvedené v tabuľke 3 a sú porovnávané s publikovanými údajmi.

Najbežnejší produkt zvetrávania primárnych minerálov (sideritu, pyritu,

Tabuľka 1 Reprezentatívne elektrónové mikroanalýzy delafossitu (v hm. %) z vrty SLO-2 z odkaliska pri Slovinkách

	1	2	3	4	5	6	7
Cu_2O	46.13	47.10	46.98	47.61	46.93	47.50	46.15
Ag_2O	0.00	0.00	0.04	0.01	0.01		
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00
MgO	0.03	0.05	0.01	0.07	0.08	0.03	0.02
ZnO	0.03	0.04	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CoO	0.07	0.05	0.04	0.07	0.05	0.03	0.06
PbO						0.03	0.01
Fe_2O_3	51.20	51.84	51.80	52.38	53.00	53.52	52.44
Mn_2O_3	0.17	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	0.17
Al_2O_3	0.00	0.09	0.25	0.09	0.01	0.00	0.01
Cr_2O_3	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01
SiO_2	0.02	0.03	0.10	0.08	0.03	0.00	0.10
TiO_2	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00		
Sb_2O_5	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02
As_2O_5	0.06	0.07	0.05	0.00	0.05	0.00	0.00
P_2O_5	0.09	0.11	0.08	0.09	0.12	0.22	0.22
SO_3	0.55	0.16	0.15	0.13	0.03	0.08	0.35
suma	98.39	99.53	99.58	100.57	100.42	101.48	99.62



Obr. 3 Mikro Ramanove spektrum delafossitu.

Tabuľka 2 Difrakčný záznam delafossitu z rtg mikrodifrakcie fitovanej pomocou Le Bailovej dekompozície

h	k	l	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs.}} (\%)$	$d_{\text{tab.}} (\text{Å})$	$I_{\text{tab.}} (\%)$
0	0	3	5.7228	0.3	5.7367	1.3
0	0	6	2.8614	10.2	2.8683	25.4
1	0	1	2.6011	2.8	2.6033	8.6
0	1	2	2.5159	81.3	2.5183	100.0
1	0	4	2.2434	38.7	2.2462	35.3
0	1	5	2.0886	2.8	2.0916	2.0
0	0	9	1.9076	1.5	1.9122	0.9
1	0	7	1.7942	1.8	1.7972	0.1
0	1	8	1.6631	54.4	1.6661	21.6
1	1	0	1.5193	100.0	1.5205	18.7
1	1	3	1.4684	7.0	1.4698	0.2
1	0	10	1.4379	13.1	1.4407	14.3
0	0	12	1.4307	12.8	1.4342	3.6

Tabuľka 3 Mriežkové parametre delafossitu

lokality	a [Å]	c [Å]	V [Å ³]	citácia
Slovinky (Slovensko)	3.038(1)	17.167(6)	137.27(7)	táto práca
Bisbee, Arizona (USA)	3.028	17.094	135.73	Wyckoff (1963)
syntetický	3,0351	17,166	136,94	Shannon et al. (1971)
syntetický	3.0351(1)	17.1691(3)	136,97	Mugnier et al. (2006)
syntetický A-400	3.0352(1)	17.1702(2)	136,99	Mugnier et al. (2006)
syntetický A-450	3.0354(1)	17.1728(2)	137,03	Mugnier et al. (2006)
syntetický A-480	3.0359(1)	17.1785(3)	137,12	Mugnier et al. (2006)
syntetický A-500	3.0352(1)	17.1781(3)	137,05	Mugnier et al. (2006)
syntetický A-520	3.0345(1)	17.1778(4)	136,98	Mugnier et al. (2006)
syntetický A-550	3.0339(1)	17.1783(7)	136,93	Mugnier et al. (2006)

chalkopyritu) v odkalisku je goethit, zriedkavejší je malachit a kuprit. Tieto minerálne fázy boli identifikované na základe rtg. mikrodifrakcie a potvrdené aj elektrónovou mikroanalýzou. V goethite sme namerali zvýšené obsahy rôznych prímiesí (Mg, Si, Mn, Cu, Sb, As). Malachit sa vyskytuje v podobe samostatných zŕn v asociácii s chalkopyritom, kupritom alebo obaľuje zrná iných minerálov (napr. meď, pyrit, chalkopyrit a kremeň). Covellit bol pozorovaný zriedkavo vo forme agregátov zatláčajúcich chalkopyrit. Covellit sa vytvára v prvých štádiách zvetrávania chalkopyritu. Detailnejší opis ostatných sekundárnych minerálov je súčasťou práce Kučerová et al. (2013).

Záver

Delafossit bol identifikovaný z odkaliska Slovinky z vrtu SLO-2 ako zriedkavý minerál a potvrdený elektrónovou mikroanalýzou, mikro Ramanovou spektroskopiou a rtg. mikrodifrakciou. Pozorované delafossity sú kompaktné alebo s botryoidálnou textúrou alebo sa vyskytujú ako relikt v goethite a malachite. Na základe textúry, chemického zloženia a interpretácie mikro Ramanových spektier delafossitu predpokladáme, že ide o nízkotermálny minerál z primárnej mineralizácie Cu rúd žilného sideritovo-kremeňovo-sulfidického typu. V prostredí odkaliska dochádza k oxidácii delafossitu, z ktorého vzniká goethit a malachit. Ramanove spektrum delafossitu merané pri vlnovej dĺžke 532 nm je charakteristické 2 hlavnými pásmi pri 351 cm⁻¹ a 689 cm⁻¹, ktoré zodpovedajú Fe-O resp. Cu-O vibráciám a pomocou ktorých sa dá delafossit veľmi dobre identifikovať. Priemerný empirický vzorec delafossitu zo Sloviniek je veľmi blízky ideálnemu vzorcu pre delafossit.

PodĎakovanie

Veľká vďaka patrí Mgr. Petrovi Bačíkovi, PhD. za pomoc pri Rietveldovom spresňovaní v programe Topas. Táto práca vznikla vďaka podpore grantu APVV-0344-11, APVV-0663-10, APVV VVCE-0033-07.

Literatúra

- Aktas O., Truong K. D., Otani T., Balakrishnan G., Clouter M. J., Kimura T., Quirion G. (2012) Raman scattering study of delafossite magnetoelectric multiferroic compounds: CuFeO₂ and CuCrO₂. *J. Phys., Condensed Matter* 24, 3, 036003.
- Antal B. (1986) Štruktúro-paragenetický výskum Gelnickej žily. *MS, PriF UK Bratislava*, 52 s.
- Bruker (2010a) DIFFRACplus EVA. - <http://www.bruker-axs.com/eva.html>
- Bruker (2010b) DIFFRACplus TOPAS. - <http://www.bruker-axs.de/topas.html>
- Drnzíková L. (1973) Mineralogická charakteristika mineralizácie rudných žíl severného okraja SGR v širšom okolí Sloviniek. *MS, Archív ŠGÚDŠ Bratislava*.
- Elkhouni T., Amami M., Strobel P., Salah A. B. (2013) Structural and Magnetic Properties of Substituted Delafossite-Type Oxides CuCr_{1-x}Sc_xO₂. *World J. Condensed Matter Phys.* 3, 1, 1-8.
- Ettler V., Johan Z., Kříbek B., Nolte H. (2009) Mineralogy of primary phases in slags and mattes from the Tsumeb smelter (Namibia). *Communs Geol. Surv. Namibia* 14, 3-14.
- Friedel C. (1873) Sur une combinaison naturelle des oxydes de fer et de cuivre, et sur la reproduction de l'atacamite. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de L'Académie des Sciences* 77, 211-214.
- Grecula P., Abonyi A., Abonyiová M., Antáš J., Bartalský B., Bartalský J., Dianiška I., Drnzík E., Ďuďa R., Gargulák M., Gazdačko Ľ., Hudáček J., Kobulský J., Lörincz L., Macko J., Návesňák D., Németh Z., Novotný L., Radvanec M., Rojkovič I., Rozložník L., Rozložník O., Varček C., Zlocha J. (1995) Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria. Zväzok 1. 1-834, *Geokomplex, Bratislava*.
- Háber M. (1980) Mineralogisch-geochemische und paragenetische Erforschung hydrothermaler Gänge im Gebiet zwischen Prakovce und Kojšov (Spišsko-gemerské rudohorie). *Západ. Karpaty, Sér. Mineral., Petrogr. Geochém., Metalogen.* 7, 7-131.
- Hammersley A. P., Svensson S. O., Hanfland M., Fitch A. N., Hausermann D. (1996) Two dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. *High Press. Res.* 14, 235-248.
- Koděra M., Andrusovová-Vlčeková G., Belešová O., Briatková D., Dávidová Š., Fejdiová V., Hurai V., Chovan M., Nelišerová E., Ženiš P. (1986 - 1990) Topografická mineralógia Slovenska 1-3. 1-1572, *Veda, Bratislava*.
- Kučerová G., Voleková B., Radková-Borčinová A., Majzlan J., Chovan M., Michňová J., Klimko T., Bačík P., Steininger R., Göttlicher J. (2013) Weathering products of Fe-Cu minerals in mine tailings Markušovce, Slovinky and in dump Poráč (Slovakia) (*in prep*).
- Lan W., Pan J. Q., Zhu C. Q., Wang G. Q., Su Q., Liu X. Q., Xie E. Q., Yan H. (2011) Role of oxygen in structural properties of annealed CuAlO₂ films. *J. Crystal Growth* 314, 1, 370-373.

- Le Bail A., Duroy H., Fourquet J. L. (1988) Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction. *Mat. Res. Bull.* 23, 447-452.
- Makovický E. (1968) Textúry limonitov z ložiska Hummel a Lucia baňa v okolí Medzeva, Spišsko-gemerské rudohorie. *Acta Geol. Geogr. Univ. Comen.*, Geol. 13, 151-163.
- Mason S. (2011) Evaluation of Mine Water Treatment by Monitored Natural Attenuation at the Troy Mine, NW Montana. *Prístup* 5. 5. 2013 na adrese http://www.mtech.edu/mwtp/conference/2011_presentations/Scott%20Mason.pdf
- Mugnier E., Barnabé A., Tailhades P. (2006) Synthesis and characterization of $\text{CuFeO}_{2+\delta}$ delafossite powders. *Solid state Ionics* 177, 5-6, 607-612.
- Piovarcsy K., Badárová I. (1987) Nové geologické výsledky z geologicko-prieskumných prác na slovinskej Hrubej žile západne od jamy Dorotea. *Geol. Průzk.* 29, 295-298.
- Regásek F. (1967) Mineralogicko-chemické štúdium slovinského chalkopyritu. *MS, Archív ŠGÚDŠ Bratislava.*
- Regásek F. (1968) Mineralógia a geochémia tetraedritu z ložiska Slovinky v Spišsko-gemerskom rudohorí. *Sbor. geol. Vied, Západ. Karpaty* 9, 7-48.
- Sáez R., Nocete F., Nieto J. M., Capitán M. A., Rovira S. (2003) The extractive metallurgy of copper from Cabezo Juré, Huelva, Spain: chemical and mineralogical study of slags dated to the third millenium B. C. *Can. Mineral.* 41, 627-638.
- Shannon R. D., Rogers D. B., Prewitt Ch. T. (1971) Chemistry of noble metal oxides. I. Syntheses and properties of ABO_2 delafossite compounds. *Inorg. Chem.* 10, 4, 713-718.
- Šottník P., Vozár J., Jurkovič L., Petrák M., Tóth R., Tomaškovičová S. (2011) Hodnotenie kvality materiálu odkaliska Slovinky s ohľadom na potenciálnu potrebu jeho sanácie. In: *Sanační technologie XIV*, 182-184, *Uherské Hradiště.*
- Varček C. (1959) Paragenetické pomery žily Mária v Rožňave. *Geol. Práce, Zoš.* 55, 181-213.
- Wyckoff R. W. G. (1963) *Crystal Structures* 2. 291-293, *John Wiley and Sons, New York.*

