

Prvý výskyt kobaltpentlanditu na Slovensku (Ca-Mg skarn, Vysoká-Zlatno)

First occurrence of cobaltpentlandite in the Slovak Republic (Ca-Mg skarn, Vysoká-Zlatno)

DANIEL OZDÍN^{1)*}, PAVEL UHER¹⁾ A PETER KODĚRA²⁾

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

²⁾ Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

OZDÍN D., UHER P., KODĚRA P. (2013) Prvý výskyt kobaltpentlanditu na Slovensku (Ca-Mg skarn, Vysoká-Zlatno). *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha) 21, 2, 234-239. ISSN 1211-0329.*

Abstract

In this paper we describe the first occurrence of cobaltpentlandite in Slovak Republic. Cobaltpentlandite was found in borehole the R-1 in depth 677 m in Ca-Mg skarn at the Cu-Au skarn-porphiry deposit Vysoká-Zlatno. One grain of cobaltpentlandite forms euhedral crystal up to 0.014 mm in size and it is chemically homogenous. It occurs in assemblage with pyrrhotite, magnetite, monticellite, calcite, anhydrite, minerals of ellestadite and garnet group (andradite, kerimasite), anhydrite, perovskite and valleriite. Average of seven precise microprobe analyses gave empirical formula $(\text{Co}_{5.71}\text{Fe}_{1.77}\text{Ni}_{1.62}\text{Cu}_{0.01})_{29.11}\text{S}_{7.89}$. Cobaltpentlandite contains up to 13.02 wt. % Fe, 12.65 wt. % Ni and 0.16 wt. % Cu. Its chemical composition is characteristic by dominantly positive correlation of Fe and Ni and by negative correlation (Fe, Ni)Co₋₁. Presence of opposite correlation is questionable. Origin of cobaltpentlandite is related to adjacent Fe-dominant phases, pyrrhotite and magnetite, which formed in Ca-Mg skarn during younger hydrothermal sulphide stage together with galena and sphalerite.

Key words: cobaltpentlandite, electron microprobe, skarn-porphiry deposit, Vysoká-Zlatno, Štiavnické vrchy Mts., Slovakia

Obdrženo: 29. 10. 2013; přijato: 25. 11. 2013

Úvod

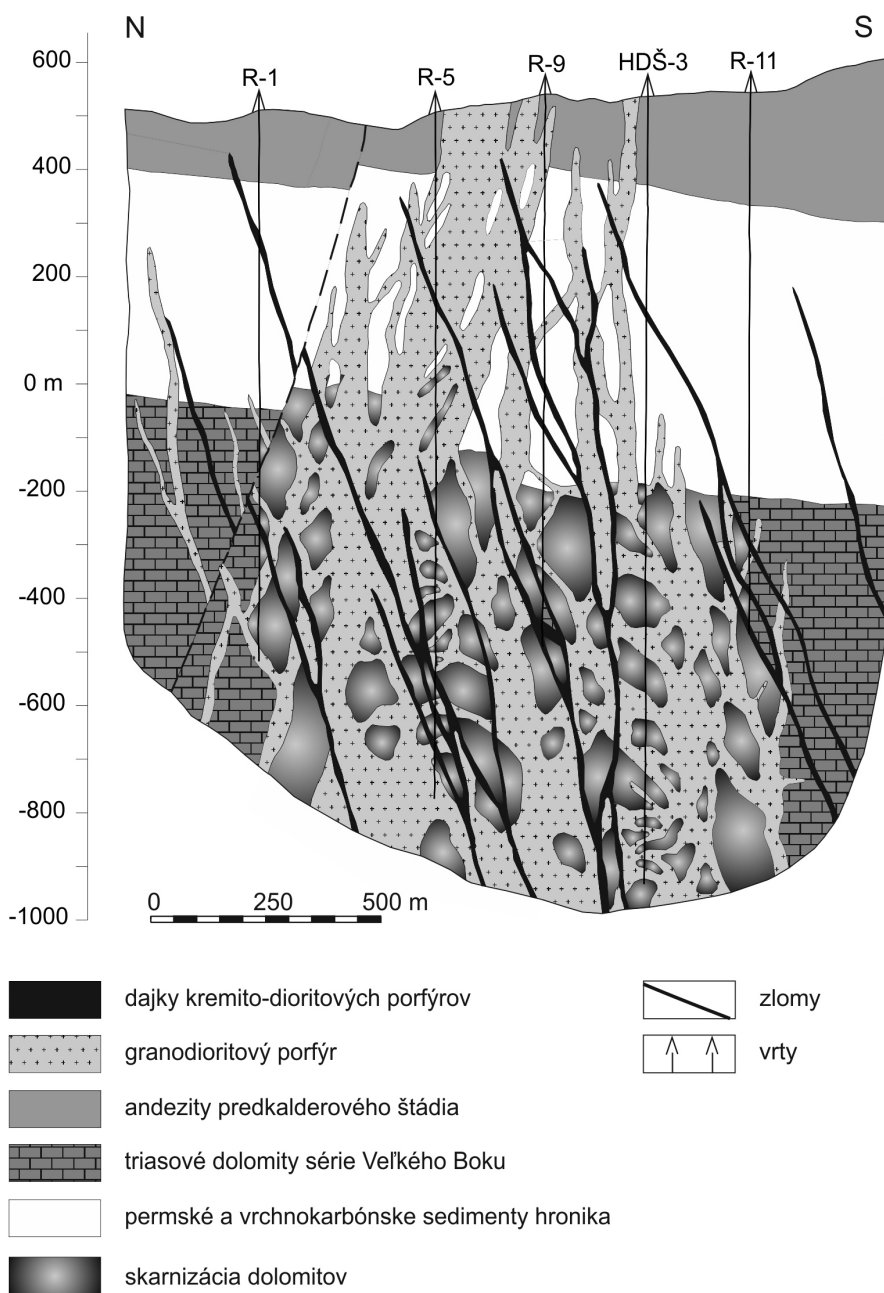
V Štiavnických vrchoch približne 10 km juhozápadne od Banskej Štiavnice sa nachádza obec Vysoká, od ktorej 1.2 km severozápadne je známy výskyt porfýrovo-skarnovej mineralizácie. Ložisko bolo objavené Rozložníkom a Zábranským (1971) počas vrtného prieskumu. Rozsiahlejší geologicko-ložiskový prieskum sa tu robil v 70-tych a začiatkom 80-tych rokov 20. storočia, keď tu bolo zafinované porfýrové Cu±Mo, Au ložisko a vypočítané zásoby (Zábranský 1976; Burian et al. 1980; Burian, Smolka 1982). Novšie tu robili mineralogicko-genetický výskum najmä Kúšik (1992), Marsina et al. (1993) a Lexa et al. (1999) a v posledných rokoch aj Koděra et al. (2010). Ložisková akumulácia porfýrového Cu±Mo, Au typu bola objavená v rámci geologického prieskumu v hĺbke od cca 700 m. Ložisko má zásoby 66 mil. ton rudy pri kovnatosti 0.34 % Cu alebo 13.4 mil. ton rudy pri kovnatosti 0.52 % Cu (Burian et al. 1980; Burian, Smolka 1982; Koděra et al. 2010).

Počas predchádzajúcich mineralogických výskumov tu bolo v skarnovej mineralizácii objavených desiatky minerálov a preto má skarn pri Zlatne z mineralogického hľadiska výnimočné postavenie medzi skarnami na Slovensku (Ďuďa, Ozdín, 2012; Marsina et al. 1993; Koděra et al. 1986 - 1990). Dodnes je to mineralogicky najbohatší skarn na Slovensku, s množstvom minerálnych asociácií a vzácných minerálov. Rudná mineralizácia porfýrových polôh je

reprezentovaná najmä pyrotitom, pyritom a chalkopyritom s malou prímiesou molybdenitu a zlata. Medzi vzácnymi minerálmi sa tu nachádzajú aj boráty (napr. ludwigit; Marsina et al. 1993). Posledné roky prebieha postupný podrobný mineralogický výskum, ktorého výsledkom sú publikované podrobné články často o zriedkavých mineráloch. Tak len v poslednom období boli publikované z tohto ložiska monticellit, clintonit, hydroxylelestadit a fluórellestadit (Koděra et al. 2009), perovskit (Uher et al. 2011), granáty (andradit a kerimasit; Uher et al. 2012). V tomto príspevku opisujeme prvý nález na Slovensku kobaltpentlanditu (Co₉S₈), ktorý sme našli na tomto ložisku.

Geologická charakteristika

Ložisko skarnovo-porfýrových Cu ± Mo, Au rúd Vysoká-Zlatno je situované v západnej časti štiavnického stratovulkánu. Ložisko je viazané na členitú intrúziu granodioritového porfýru prenikajúcu do hornín predvulkanického podložja a spodnej časti štiavnického vulkanického komplexu (obr. 1). Ložisko má tvar subhorizontálnej šošovky hrúbky 60 - 200 m v hĺbke 700 - 1000 m. Materská intrúzia tvorená biotit-amfibolickým granodioritovým porfýrom miocénneho veku s povrchovým prierezom cca 1400 x 400 m je orientovaná v smere SZ - JV. Intrúzia má v povrchových úrovniach charakter dajkového roja vandezitoch, avšak zhruba od úrovne podložja vulkanických hornín intrúzia prechádza do štoky, ktorý v apikálnej čas-



Obr. 1 Geologický rez Cu-Au skarno-porfýrovým ložiskom Vysoká-Zlatno (podľa Marsinu et al. 1993).

ti obsahuje množstvo blokov rozpadajúceho sa podložia. Mechanizmus vzniku granodioritovej intrúzie zodpovedá kombinácii injekcie a stopingu (Lexa et al. 1999). Zóna vápenato-horečnatých skarnov sa nachádza na kontakte granodioritového porfýru a s veporickými stredno až vrchnotriasovými dolomitmi skupiny Veľkého Boku (Koděra et al. 2010). Okrem prechodných vápenato-horečnatých skarnov sa tu nachádzajú aj Ca-skarny a Mg-skarny.

V študovanej vzorke Ca-Mg skarnu možno rozlíšiť vysokoteplotnú, kontaktne-metamorfnú minerálnu asociáciu tvorenú monticellitom, perovskitom, spinelom, andraditom, kerimasitom, vesuvianitom a ďalšími minerálmi. V mladšom, nižšie teplotnom štádiu vznikol magnetit, clintonit, klinochlór, kalcit, anhydrit, hydroxylellestadit, fluórellestadit, brucit, hydrotalkit, vallerit, pyrotit, sfalerit a chalkopyrit (Marsina et al. 1993; Koděra et al. 2009, 2010; Uher et al. 2011, 2012). V okolí intrúzie sú horniny

intenzívne premenené. Premeny majú charakteristickú zonálnosť, kde v interných častiach prevláda aktinolitizácia, K-metasomatóza, albitizácia a epidotizácia. V externej časti je charakteristická rozsiahla fylická zóna s asociáciou kremeň-muskovit-pyrit, zóna argilitizácie a najexternejšia zóna propylitizácie (Marsina et al. 1995).

Metodika

Na výskum bol použitý leštený výbrus z vrtu R-1A na lokalite Zlatno, v katastri obce Vysoká (širšie okolie Banskej Štiavnice). Hĺbka vzorky z vrtu bola 677 m.

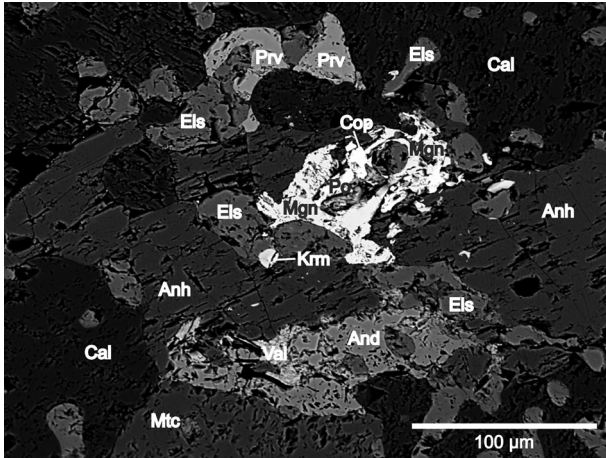
Minerály boli analyzované pomocou elektrónovej mikroskopy Cameca SX100 (Štátny geologický ústav Dionýza Štúra v Bratislave). Pri vyhotovení bodových vlnovo-disperzných elektrónových mikroanalýz boli použité nasledovné meracie podmienky: urýchľovacie napätie 20 kV, merací prúd 20 nA, priemer elektrónového lúča 1 μ m, čas merania prvku na píku bol 10 s (Fe, Co, Ni, Cu, S), 60 s (Sb, Au) a 240 s (As). Na meranie koncentrácie jednotlivých prvkov boli použité nasledovné prírodné a syntetické štandardy a ich spektrálne čiary: chalkopyrit (Cu K α , Fe K α , S K α), synt. Co (Co K α), synt. Ni (Ni K α), Sb (Sb L β), Au (Au L α) a arzenopyrit (As L β). Štandardná odchýlka pri prvkoch s nízkou koncentráciou bola: Cu ~0.04 a Sb ~0.03 hm. %. Obsahy As a Au boli pod detekčným limitom a mimo rozsahu štandardnej odchýlky, preto v tabuľke analýz nie sú uvedené. Pri žiadnom z meraných prvkov nebola použitá žiadna korekcia vyplývajúca z prekryvu spektrálnych čiar prvkov.

Obrázok rtg. distribúcie prvkov bol vyhotovený na zistenie rozšírenia kobaltpentlanditu vo vzorke a bol vyhotovený na základe koncentrácie pulzov Co, pri použití spektrálnej čiary K α , urýchľovacieho napätia 20 kV a prúdu 20 nA.

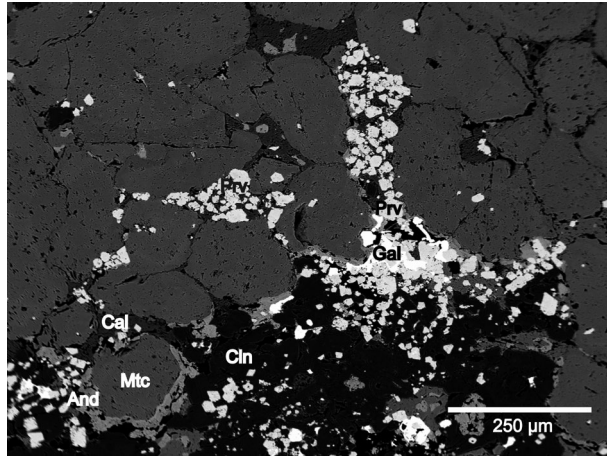
Obrázky v spätno rozptýlených elektrónoch (BSE) boli zosnímané pri urýchľovacom napätí 15 kV a prúde 20 nA.

Výsledky

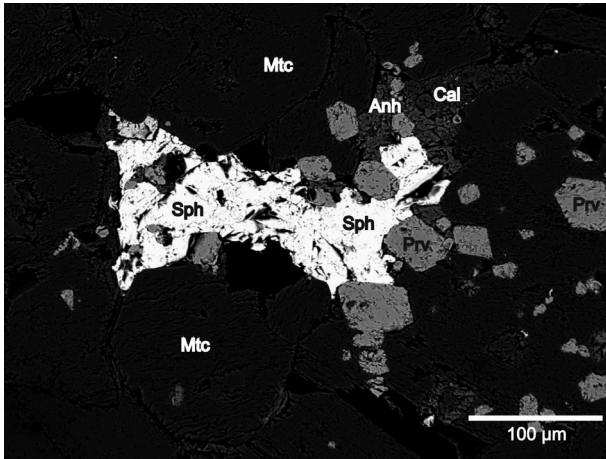
Kobaltpentlandit bol identifikovaný v časti skarno-vej mineralizácie na lokalite Zlatno s dominantným zastúpením najmä kalcitu a monticellitu, menej anhydritu v asociácii s minerálmi skupiny ellestaditu, pyrotitom, magnetitom, perovskitom, chemicky zonálnymi granátmi (andraditom a kerimasitom) a valleritom (obr. 2). Minerálnu asociáciu dotvárajú galenit a sfalerit (obr. 3, 4) a pomerne hojný fylosilikát clintonit.



Obr. 2 Paragenéza kobaltpentlanditu (Cop) s pyrotitom (Po), magnetitom (Mgn), kalcitom (Cal), minerálnymi ellestaditovej skupiny (Els), perovskitom (Prv), anhydritom (Anh), andraditom (And), kerimasitom (Krm), monticellitom (Mtc) a valleritom (Val) zo skarnu na ložisku Vysoká-Zlatno. BEI, foto D. Ozdín.



Obr. 3 Žilka galenitu (Gal) pretínajúca agregát perovskitu (Prv) vnikajúci po puklinách spolu s kalcitom (Cal) do monticellitu (Mtc) v asociácii s andraditom (And) a clintonitom (Cln). BEI, foto D. Ozdín.

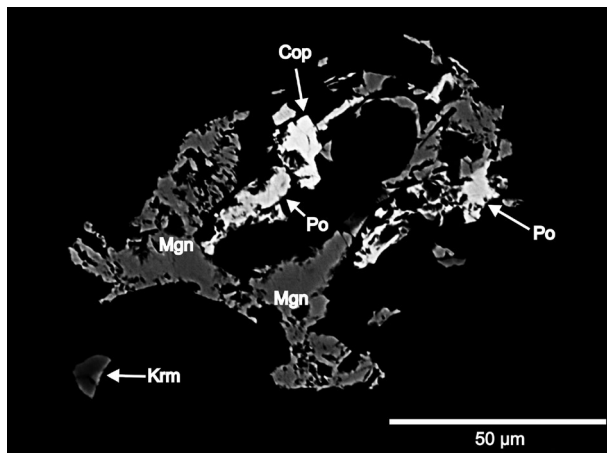


Obr. 4 Agregát sfaleritu (Sph) v asociácii s perovskitom (Prv), kalcitom (Cal) a anhydritom (Anh) v monticellitom (Mtc). BEI, foto D. Ozdín.



Obr. 5 Rtg. kompozičná mapa Co (Ka). Svetlý zhluk poukazuje na prítomnosť kobaltpentlanditu. Foto D. Ozdín.

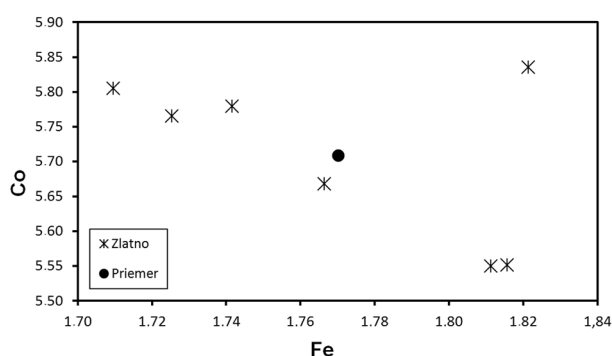
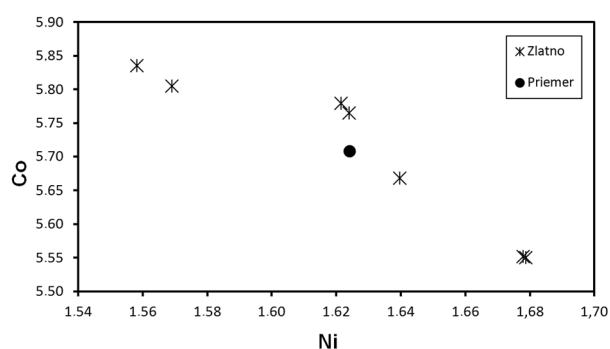
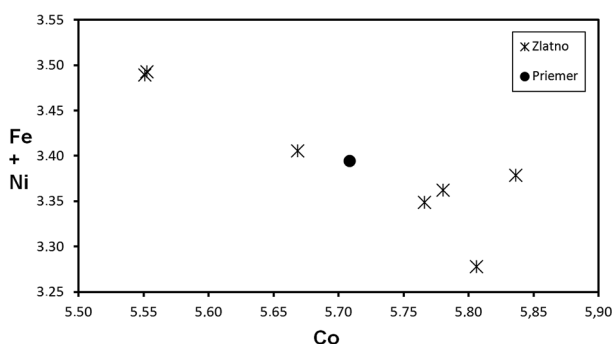
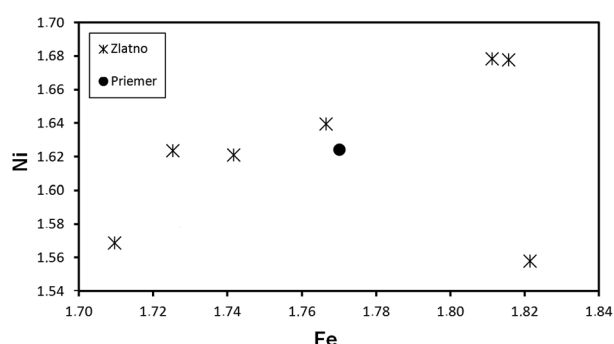
Kobaltpentlandit bol nájdený v podobe jediného idiomorfneho kryštálu veľkosti 11 x 14 μm (obr. 5), ktorý je dobre viditeľný len na mape rtg. distribúcie prvkov (kobaltu). Obrázok v spätne rozptýlených elektrónoch (BSE, obr. 6) poukazuje na prítomnosť viacerých hypidiomorfných zŕn, čo je spôsobené ťažkou odlišiteľnosťou kobaltpentlanditu od pyrotitu v BSE. Kobaltpentlandit je chemicky homogénny, na čo poukazujú aj mikrosondové analýzy (tab. 1). Pomer kobaltu k Ni+Fe je stabilný a pohybuje sa okolo 1 : 1.67. Obsah niklu a železa je v kobaltpentlandite takmer rovnaký, ale vždy je o niečo vyššia koncentrácia Fe. Rozdiel obsahu Fe a Ni sa pohybuje v rozmedzí 0.11 - 0.26 apfu. Obsahy medi a antimónu sú v kobaltpentlandite veľmi nízke (Cu do 0.16 hm. % a Sb do 0.3 hm. %) a najmä v prípade Cu indikujú nízku koncentráciu medi v zdrojovom fluide, na čo poukazuje aj absencia chalkopyritu alebo inej fázy Cu vo vzorke. Pomer katiónov ku aniónom v kobaltpentlandite zo Zlatna sa pohybuje v rozmedzí od 1.14 - 1.19, priemerne 1.155 (ideálny pomer v Co_9S_8 je 1.125). Ako ukazujú obrázky 7 - 10, chemické zloženie kobaltpentlanditu má domi-



Obr. 6 Kryštál kobaltpentlanditu (Cop) v asociácii s pyrotitom (Po), magnetitom (Mgn) a kerimasitom (Krm). BEI, foto D. Ozdín.

Tabuľka 1 Bodové elektrónové mikroanalýzy (v hm. %) a vypočítané empirické vzorce kobaltpentlanditu z lokality Vysoká-Zlatno

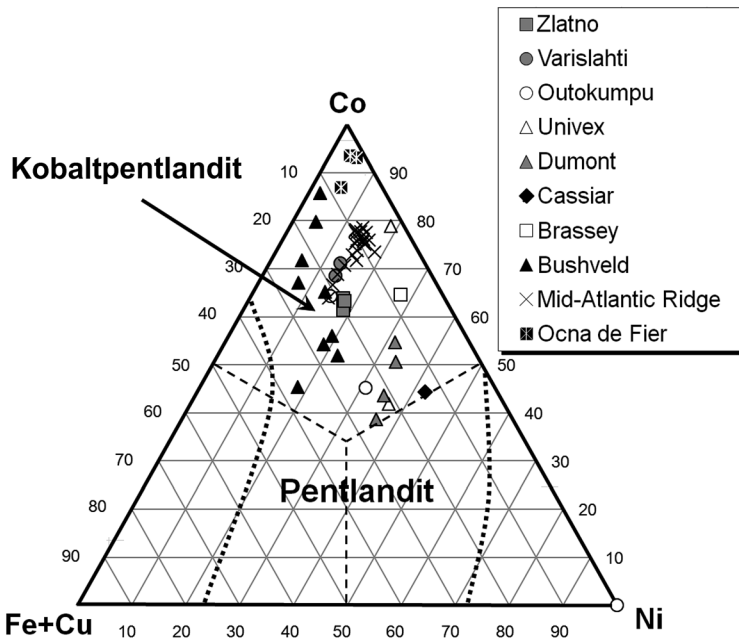
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | Priemer |
|-------------------------------------------|-------|--------|--------|-------|--------|-------|-------|---------|
| Co | 43.36 | 42.67 | 42.03 | 43.63 | 41.98 | 42.89 | 42.72 | 42.75 |
| Fe | 12.38 | 12.60 | 13.02 | 12.18 | 12.98 | 12.69 | 12.11 | 12.57 |
| Ni | 12.11 | 12.29 | 12.65 | 11.74 | 12.65 | 11.41 | 11.98 | 12.12 |
| Cu | 0.03 | 0.05 | 0.05 | 0.06 | 0.07 | 0.16 | 0.06 | 0.07 |
| Sb | 0.03 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| S | 32.05 | 32.43 | 32.73 | 32.33 | 32.72 | 31.04 | 31.75 | 32.15 |
| Suma | 99.96 | 100.05 | 100.49 | 99.97 | 100.40 | 98.21 | 98.65 | 99.68 |
| empirické vzorce prepočítané na 17 atómov | | | | | | | | |
| Co | 5.78 | 5.67 | 5.55 | 5.81 | 5.55 | 5.84 | 5.77 | 5.71 |
| Fe | 1.74 | 1.77 | 1.82 | 1.71 | 1.81 | 1.82 | 1.73 | 1.77 |
| Ni | 1.62 | 1.64 | 1.68 | 1.57 | 1.68 | 1.56 | 1.62 | 1.62 |
| Cu | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 |
| Sb | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| S | 7.85 | 7.92 | 7.95 | 7.91 | 7.95 | 7.76 | 7.88 | 7.89 |
| kat./an. | 1.165 | 1.147 | 1.139 | 1.150 | 1.138 | 1.190 | 1.158 | 1.155 |
| Co/(Fe+Ni) | 1.719 | 1.664 | 1.589 | 1.771 | 1.590 | 1.727 | 1.722 | 1.682 |
| Fe/Ni | 1.074 | 1.077 | 1.082 | 1.090 | 1.079 | 1.169 | 1.062 | 1.090 |

**Obr. 7** Závislosť Fe a Co (apfu) v kobaltpentlandite z lokality Vysoká-Zlatno.**Obr. 8** Závislosť Ni a Co (apfu) v kobaltpentlandite z lokality Vysoká-Zlatno.**Obr. 9** Dva substitučné trendy v kobaltpentlandite z lokality Vysoká-Zlatno.**Obr. 10** Pozitívna korelácia Ni a Fe (apfu) v kobaltpentlandite z lokality Vysoká-Zlatno.

nantné substitúcie $\text{Fe} \rightarrow \text{Co}$ a $\text{Ni} \rightarrow \text{Co}$ resp. $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Co}_{-1}$ ($\text{Fe} + \text{Ni}$) $\rightarrow \text{Co}$, na čo poukazujú negatívne korelácie medzi týmito prvkami. Pozitívnu koreláciu má len Ni a Fe. Na obrázkach 7, 10 a najmä 9 možno vidieť, že časť analýz pravdepodobne môže mať opačný trend v substitúciách, avšak pre nedostatok analýz nemožno jednoznačne tento substitučný trend preukázať (pozitívna korelácia Fe a Co a negatívna Fe a Ni). Priemerný empirický vzorec kobaltpentlanditu prepočítaný na 17 atómov je $(\text{Co}_{5.71}\text{Fe}_{1.77}\text{Ni}_{1.62}\text{Cu}_{0.01})_{\Sigma 9.11}\text{S}_{7.89}$.

Pyrotit je základným sulfidom v asociácii s kobaltpentlanditom. Jeho zloženie podľa elektrónovej mikroanalýzy je (v hm. %): Fe 63.09, Co 0.17, Cu 0.05, S 36.59, Σ 99.91. Jeho empirický vzorec je $(\text{Fe}_{0.993}\text{Co}_{0.003}\text{Cu}_{0.001})_{\Sigma 0.997}\text{S}_{1.003}$ dobre zodpovedá teoretickému vzorcu pyrotitu Fe_{1-x}S .

Pyrotit, kobaltpentlandit a pravdepodobne aj magnetit vznikali súčasne ako súčasť mladšieho sulfidického štádia vývoja skarnu, ktorého súčasťou bol zo sulfidov aj galenit a sfalerit.



Obr. 11 Trojuholníkový diagram Co-(Fe+Cu)-Ni kobaltpentlanditu zo skarnu Vysoká-Zlatno v porovnaní s vybranými lokalitami viazanými na bázické a ultrabázické horniny: Varislahti, Outokumpu (Kuovo et al. 1959), Univex, Dumont, Cassiar (Harris, Nickel 1972), Brassey (Riley 1977), Bushveld (Merkle, von Gruenewald 1986), Stredoatlantický chrbát, Mid-Atlantic Ridge (Mozgova et al. 1996) a skarn pri Ocna de Fier (Cook, Ciobanu 2001). Prerušované krivky označujú limit pevného roztoku pentlandit - kobaltpentlandit (Knop, Ibrahim 1961).

Diskusia a záver

Kobaltpentlandit patrí k zriedkavým minerálom, vyskytujúcim sa väčšinou akcesoricky spolu s pyrotitom, carrollitom, siegenitom, sulfidmi Cu (chalkozín, covellit, chalkopyrit) a pyritom na ložiskách a výskytoch rôzneho genetického typu (Bernard, Rost eds. 1992; Ralph, Chau 1993 - 2013). Častejšie sa vyskytuje v masívnych Fe-Ni-Co rudách spätých s prekambrikými bázickými až ultrabázickými komplexami napr. na ložiskách Outokumpu a Varislahti vo Fínsku (Kuovo et al. 1959), v oblasti Cobalt-Gowganda v Kanade (Petruk et al. 1969), Bushveldskom komplexe v Juhoafrickej republike (Merkle, von Gruenewaldt 1986), ale tiež Cu-Ni-Co rudách viazaných na metagabrá v doline Vâlsan v Rumusku (Udubaşa et al. 1988) a inde (Harris, Nickel 1972; Lindahl 1973; Riley 1977). V asociácii s Cu-sulfidmi bol Cu-bohatý kobaltpentlandit opísaný zo serpentinizovaných ultrabázických hornín ako produkt recentných hydrotermálnych výverov na Stredoatlantickom rifte (Mozgova et al. 1996; Borodaev et al. 2007).

Zriedkavejšie sa kobaltpentlandit vyskytuje aj v skarnoch, napr. v magnetitovom skarne spolu so sulfidickou Cu-Fe-(Zn-Pb) mineralizáciou na ložisku Långban vo Švédsku, kde kobaltpentlandit vystupuje v serpentinizovaných skarnoch v asociácii s chalkozínom, bornitom, sfaleritom, galenitom a magnetitom (Nysten 1986). V Cu-skarnovom ložisku Tunaberg (Švédsko) bol zistený kobaltpentlandit v asociácii s chalkopyritom, bornitom, sfaleritom, galenitom a početnými minerálmi Se a Te (Dobbe 1991). V skarnoch oblasti Ocna de Fier - Dognacea v Rumusku vystupuje kobaltpentlandit v podobe inklúzií, pravdepodob-

ne exsolvčného pôvodu v bornite a chalkopyrite (Cook, Ciobanu 2001). Nami opísaný kobaltpentlandit zo Ca-Mg skarnu Vysoká-Zlatno sa vyskytuje v asociácii najmä z pyrotitom a magnetitom a ďalšími najmä silikátmi a je to druhý výskyt v skarnoch v rámci celého karpatského oblúka.

Kryštalochemicky kobaltpentlandit tvorí kompletný tuhý roztok pentlandit $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ - kobaltpentlandit $(\text{Co,Fe,Ni})_9\text{S}_8$ (Knop, Ibrahim 1961; Kojonen 1976; Kaneda et al. 1986; Kitakaze, Sugaki 2004). Podľa experimentálnych prác vzniká pri nízkej fugacite síry ($< -8 \log a_{\text{S}_2}$) a pri teplotách v rozmedzí $\sim 300 - 700^\circ\text{C}$ (Craig et al. 1979). Títo autori uvádzajú, že maximálna inkorporácia Cu do kobaltpentlanditu bola 2.3 hm. % pri teplote 400°C za prítomnosti sulfidov medi. Vzhľadom na to, že vo vzorkách zo Zlatna nebol prítomný žiadny sulfid medi, odvodzovať teplotu vzniku od inkorporácie medi do štruktúry kobaltpentlanditu nie je možné. Nízku fugacitu potvrdzujú aj vzorky zo Zlatna, kde vo vzorke s kobaltpentlanditom je s výnimkou pyrotitu minimum sulfidov a naopak vysokú fugacitu kyslíka dokazuje prítomnosť množstva oxidických fáz, ale tiež prítomného valeriitu.

Chemické zloženie kobaltpentlanditu z ložiska Vysoká-Zlatno, vyjadrené pomocou trojuholníkového diagramu Co-(Fe+Cu)-Ni (obr. 11), je podobné viacerým ostatným výskytom tohto minerálu, pričom sa nelíši od kobaltpentlanditu z ultramafických hornín, najmä z oblasti Varislahti (Kuovo 1959) a Bushveld (Merkle, von Gruenewaldt 1986). Kobaltpentlandity zo Stredoatlantického chrbta majú tiež podobný pomer Co : (Fe+Cu) : Ni, ale vyznačujú sa relatívne vysokými obsahmi Cu (Mozgova et al. 1996; Borodaev et al. 2007) v porovnaní s ostatnými genetickými typmi. Naopak kobaltpentlandit zo skarnu Ocna de Fier ukazuje zloženie blízke Co_9S_8 , s nízkym obsahom Fe, Cu a Ni (Cook, Ciobanu 2001). Podobné chemické zloženie má však aj kobaltpentlandit z Ni-Co ložiska Cobalt v Kanade (Petruk et al. 1969). Ukazuje sa teda, že zloženie kobaltpentlanditu nie je závislé na genetickom type, ale najmä na lokálnej koncentrácii kationov v zdrojovom fluide a ďalších podmienkach vzniku.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmlúv č. APVV VVCE-0033-07 a APVV-0537-10. Tiež ďakujú neznámym recenzentom za kritické posúdenie manuskriptu.

Literatúra

- Bernard J. H., Rost R. (eds.) 1992 Encyklopedický prehľad minerálov. 1-704, Academia, Praha.
- Borodaev Yu. S., Bryzgalov I. A., Mozgova N. N., Uspenskaya T. Yu. (2007) Pentlandite and Co-enriched pentlandite as characteristic minerals of modern hydrothermal sulfide mounds hosted by serpentized ultramafic rocks (Mid-Atlantic Ridge). *Moscow Univ. Geol. Bull.* 62, 85-97.
- Burian J., Smolka J. (1982) Geologická stavba med'nato-porfýrového ložiska Zlatno. *Miner. Slov.* 14, 517-538.

- Burian J., Smolka J., Januš J., Valko P. (1980) Závěrečná správa a výpočet zásob - Zlatno, VP. MS, Archív ŠGÚDŠ, Bratislava.
- Cook N. J., Ciobanu C. L. (2001) Paragenesis of Cu-Fe ores from Ocna de Fier-Dognecea (Romania), typical fluid plume mineralization in a proximal skarn setting. *Mineral. Mag.* 65, 351-372.
- Craig J. R., Vaughan D. J., Higgins J. B. (1979) Phase relations in the Cu-Co-S system and mineral associations of the carrollite (CuCo_2S_4)-linnaeite (Co_3S_4) series. *Econ. Geol.* 74, 657-671.
- Dobbe R. T. M. (1991) Tellurides, selenides and associated minerals in the Tunaberg copper deposits, SE Bergslagen, Central Sweden. *Mineral. Petrol.* 44, 89-106.
- Đuda R., Ozdín D. (2012) Minerály Slovenska. 1-480, Granit, Praha.
- Harris D. C., Nickel E. H. (1972) Pentlandite composition and associations in some mineral deposits. *Can. Mineral.* 11, 861-878.
- Kaneda H., Takenouchi S., Shoji T. (1986) Stability of pentlandite in the Fe-Ni-Co-S system. *Mineral. Deposita* 21, 169-180.
- Kitakaze A., Sugaki A. (2004) The phase relations between $\text{Fe}_{4.5}\text{Ni}_{4.5}\text{S}_8$ and Co_9S_8 in the system Fe-Ni-Co-S at temperatures from 400° to 1100 °C. *Can. Mineral.* 42, 17-42.
- Knop O., Ibrahim M. A. (1961) Chalkogenides of the transition elements. II. Existence of the π phase in the the M_9S_8 section of the system Fe-Co-Ni-S. *Can. J. Chem.* 39, 297-317.
- 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. 1-1592, Veda, Bratislava.
- Koděra P., Lexa J., Fallick A. E. (2010) Formation of the Vysoká-Zlatno Cu-Au skarn-porphry deposit, Slovakia. *Mineral. Deposita* 45, 817-843.
- Koděra P., Uher P., Ozdín D., Kollárová V., Lexa J. (2009) Monticellit, clintonit a hydroxyllellstadit-fluorellstadit: vzácné skarnové minerály na Cu-Au porfýrovo-skar-novom ložisku Vysoká - Zlatno (štiavnický stratovulkán). *Miner. Slov.* 41, 169-178.
- Kojonen K. (1976) Experiments on synthetic pentlandite. In: *Ore Mineral Systems. Neu. Jb. Mineral., Abh.* 126, 133-135.
- Kouvo O., Huhma M., Vuorelainen Y. (1959) A natural cobalt analogue of pentlandite. *Am. Mineral.* 44, 897-900.
- Kúšik R. (1992) Mineralógia a genéza Cu-porfýrového ložiska Zlatno v Štiavnických vrchoch. *Miner. Slov.* 24, 69-82.
- Lexa J., Štohl J., Konečný V. (1999) Banská Štiavnica ore district: Relationship among metallogenetic processes and geological evolution of the central volcanic zone. *Mineral. Deposita* 34, 639-654.
- Lindah I. (1973) Cobalt pentlandite from Kongsfjell, Nordland and Birtavarre, Northern Troms. *Norges Geol. Unders.* 294, 9-19.
- Marsina K., Lexa J., Konečný V., Žáková E., Hojstričová V., Konečný P., Káčer Š., Orlický O. (1993) Geochemický model Cu-porfýrových zrudnení v centrálnej zóne štiavnického stratovulkánu. MS, Archív ŠGÚDŠ, Bratislava.
- Merkle R. K. W., von Gruenewaldt G. (1986) Compositional variations of Co-rich pentlandite: relation to the evolution of the upper zone of the western Bushveld Complex, South Africa. *Can. Mineral.* 24, 529-546.
- Mozgova N. N., Krasnov S. G., Batuyev B. N., Borodav Y. S., Efimov A. V., Markov V. F., Stepanova T. V. (1996) The first report of cobalt pentlandite from a Mid-Atlantic Ridge hydrothermal deposit. *Can. Mineral.* 34, 23-28.
- Nysten P. (1986) Textural relations of betechtinite and cobalt pentlandite from Långban, Sweden. *Geol. Fören. Stockholms Förh.* 108, 135-138.
- Petruk W., Harris D. C., Steward J. M. (1969) Langisite, a new mineral and the rare minerals cobalt pentlandite, siegenite, parkerite and bravoite from the Langis Mine, Cobalt-Gowganda area, Ontario. *Can. Mineral.* 9, 597-616.
- Ralph J., Chau I. (1993 - 2013) Mindat.org. *Pristup* 22. Októbra 2013 na adrese <http://www.mindat.org/min-1097.html>
- Riley J. E. (1977) The pentlandite group $(\text{Fe,Ni,Co})_9\text{S}_8$: New data and an appraisal of structure-composition relationships. *Mineral. Mag.* 41, 345-349.
- Rozložník L., Zábranský F. (1971) O výskytu žilnikovo-impregnačného zrudnenia medzi obcami Banská Hodruša, Vysoká a Uhliská. *Miner. Slov.* 10, 85-94.
- Udubaşa G., Hârtopan P., Hârtopan I., Gheucă I., Dinică I. (1988) The metamorphosed copper-nickel mineralizations from Vâlsan Valley, Făgăraş Mts. *Dări Seamă, Inst. Geol. Geofiz.*, 72-73, 283-312.
- Uher P., Koděra P., Ozdín D. (2012) Kerimasit $\text{Ca}_3\text{Zr}_2(\text{Fe}^{3+}_2\text{Si})\text{O}_{12}$ - vzácný granát z Ca-Mg skarnovo-porfýrového ložiska Vysoká-Zlatno, štiavnický stratovulkán (stredné Slovensko). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 20, 1, 59-62.
- Uher P., Koděra P., Vaculovič T. (2011) Perovskite from Ca-Mg skarn-porphry deposit Vysoká-Zlatno, Štiavnica stratovolcano, Slovakia. *Miner. Slov.* 43, 247-254.
- Zábranský F. (1976) Žilnikovo-impregnačné zrudnenie Cu - lokalita Zlatno. MS, *Habilitačná práca. Archív Katedry geológie a mineralógie, TU Košice.*