

Ni-Sb mineralizace z rudního revíru Michalovy Hory (Česká republika)

Ni-Sb mineralization from the Michalovy Hory ore district (Czech Republic)

JIŘÍ SEJKORA^{1)*}, STANISLAV KOPECKÝ²⁾, PETR PAULIŠ^{1,3)} A STANISLAV KOPECKÝ JUN.²⁾

¹⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice;

*e-mail: jiri_sejkora@nm.cz

²⁾Žižkov II/1294, 580 01 Havlíčkův Brod

³⁾Smíškova 564, 284 01 Kutná Hora;

SEJKORA J., KOPECKÝ S., PAULIŠ P., KOPECKÝ S. JUN. (2015) Ni-Sb mineralizace z rudního revíru Michalovy Hory (Česká republika). *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha) 23, 2, 129-146. ISSN 1211-0329.*

Abstract

An interesting hydrothermal Ni-Sb mineralization has been found in the dumps of the Jan Křtitel Gallery near Michalovy Hory, western Bohemia, Czech Republic. Breithauptite forms metallic fine-crystalline aggregates up to several cm in size with pinkish or reddish tint. It is hexagonal, space group $P6_3/mmc$ and its refined unit-cell parameters are: a 3.9251(2), c 5.1364(2) Å and V 68.531(7) Å³. The chemical composition of breithauptite is close to ideal formula, only minor amounts of Bi (up to 0.02 *apfu*) and As (up to 0.12 *apfu*) were detected. Its empirical formula (mean of 45 point analyses) is $Ni_{0.97}(Sb_{0.97}As_{0.09})_{\Sigma 1.04}$. The most abundant arsenide in the studied association is nickeline. It occurs as metallic fine-crystalline aggregates up to several cm in size. Occasionally, nickeline aggregates weighing up to 1.5 kg were found. It shows chemical composition with Sb contents in the range 0.02 - 0.28 *apfu*. Rarely also microscopic aggregates of unusual Sb-rich nickeline (0.30 - 0.46 *apfu*) were observed together with breithauptite and rammelsbergite. Gersdorffite was found as microscopic aggregates in association with older rammelsbergite. Beside dominant Ni (0.47 - 0.68 *apfu*) it contains also Co (0.26 - 0.38 *apfu*) and Fe (0.07 - 0.17 *apfu*). Nickelskutterudite forms metallic light grey grains up to several cm in size, together with younger stephanite. Its chemical composition corresponds to the empirical formula $(Ni_{0.69}Fe_{0.27}Co_{0.03}Cu_{0.02})_{\Sigma 1.01}(As_{2.93}S_{0.06}Sb_{0.01})_{\Sigma 3.00}$. Rammelsbergite appears in four associations: as rims of breithauptite or nickeline, as aggregates with relics of native bismuth or aggregates with rims of younger gersdorffite. Chemical composition of individual types of rammelsbergite varies especially in Ni/Co and As/Sb/S ratios. Millerite was found as metallic golden crystalline aggregates in fissures of breithauptite or rarely also as acicular crystals up to 2 mm in length. Its chemical composition can be expressed by the empirical formula $Ni_{1.00}(S_{0.99}Sb_{0.01})_{\Sigma 1.00}$. Violarite was observed as fillings of cavities up to 500 µm in size in breithauptite aggregates, its empirical formula is $Fe_{0.96}Ni_{2.03}(S_{3.98}Sb_{0.02}As_{0.01})_{\Sigma 4.01}$. Younger sulphidic mineralization is represented by aggregates of tetrahedrite (empirical formula $(Cu_{9.78}Ag_{0.22})_{\Sigma 10.00}(Fe_{1.31}Zn_{0.51}Co_{0.04})_{\Sigma 1.86}(Sb_{3.92}As_{0.52})_{\Sigma 4.44}S_{12.70}$) and microscopic aggregates of galena ($Pb_{0.95}Cu_{0.08})_{\Sigma 1.03}S_{0.98}$ and stephanite ($Ag_{5.04}Cd_{0.01})_{\Sigma 5.05}(Sb_{0.90}As_{0.13})_{\Sigma 1.03}S_{3.93}$. The crystallization sequence of studied mineral phases is following: breithauptite, nickeline, bismuth → Sb-rich nickeline → rammelsbergite → gersdorffite → nickelskutterudite → millerite, violarite, tetrahedrite → stephanite, galena.

Key words: breithauptite, millerite, violarite, powder X-ray diffraction data, unit-cell parameters, chemical composition, Michalovy Hory, Czech Republic

Obdrženo: 20. 10. 2015; přijato: 17. 12. 2015

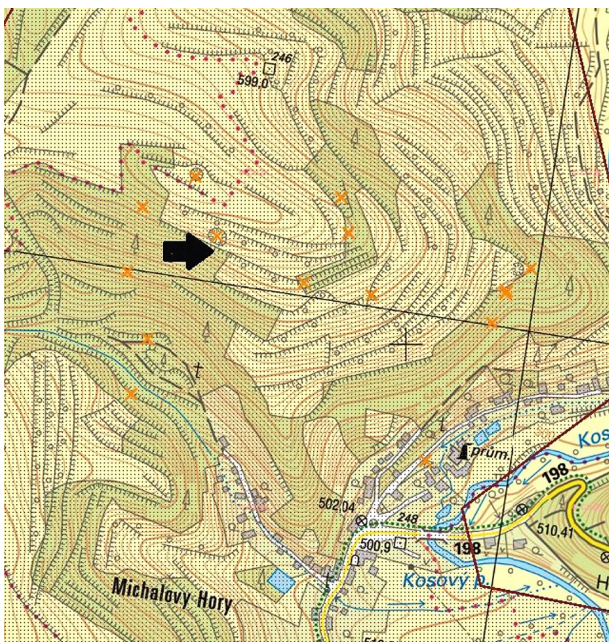
Úvod

Rudní obvod Michalovy Hory (německy Michelsberg) se nachází v oblasti mezi obcemi Dolní Kramolín, Chodová Planá, Výškov a Michalovy Hory, jv. od Mariánských Lázní (západní Čechy, Česká republika). Počátky těžby stříbrných rud jsou nejisté, první písemné údaje o těžbě pocházejí až z roku 1505. Větší rozvoj těžby stříbrných rud byl však zaznamenán až na konci 16. století. K další kulminaci baňských aktivit došlo v závěru 17. století, kdy byla založena štolá Jana Křtitele (1690). V roce 1721 se pracovalo na dole Nové štěstí s radostí (Werk Neu Glück mit Freuden) a v tomto období též vznikly pozoruhodné dědičné stoly Zikmund, Barbora a především 3 km dlouhá štolá Rakouský dům, která vedla od Dolního Kramolína

do šachty Štěstí. V 19. století byly uskutečněny nové pokusy o těžbu Ag, Pb, Ni a Co rud, ta však byla roku 1887 zastavena (Andrie 1997). Poslední etapa intenzivnějšího dolování byla zahájena v roce 1906 na dole Austria u Chodové Plané, kde se pracovalo do roku 1910. V letech 1911 - 1924 byl opět otevřen důl Neu Glück společností Deutsch-Böhmischen Erzbergbau AG. V roce 1935 byly na tomto 80 m hlubokém dole veškeré práce ukončeny. V letech 1937 - 1939 byl na žilách jv. od Kramolína pokusně těžen baryt. V poválečném období, v letech 1953 - 1959 tu probíhaly průzkumné práce na uranové rudy (Jáchymovské doly) ve štolách Rakouský dům, Štěpán Šlik, Sv. Jan Křtitel, Malá a Velká Barbora, Jakub, Minerálka a Michal s negativním výsledkem (Fiala, Mrázek 1977).

Charakteristika lokality

Oblast Michalových Hor je součástí západní části tello-pelsko-barrandienské oblasti Českého masivu. Převládají zde mezozonálně metamorfované sedimentární horniny mladoproterozoického stáří (biotitické až dvojslídne ruly někdy s granátem a sillimanitem, kvarcitické pararuly, granátické amfibolity až gabra, jemně zrnité amfibolity s epidotem a krystalické vápence), v severní části se silným podílem bazických intruzív, efuzív a jejich tufů, obsažených v mariánskolázeňském metabazitovém tělese. Komplex hornin je zvrásněn a směry břidličnatosti jsou většinou směru SV - JZ. Pro lokalizaci zrudnění je rozhodující zlomová tektonika. Podél západního okraje území probíhá nejdůležitější struktura - mariánskolázeňský zlom směru S - J, zpeřený několika zlomy směru SZ - JV, tvořících k JV hrástřovou stavbu. Rudní žíly jsou seskupeny do několika žilných uzlů, zejména v pokleslých krátech této hrástřové stavby, a většinou se zlomy směru SZ - JV souvisejí (Fiala, Mrázek 1977). Zdejší mineralizace na žilách směrů SZ - JV a S - J je velmi komplexní a nebyla moderně mineralogicky zpracována. Na karbonátových žilách s křemenem se v minulosti těžily Ag, Ni a Co rudy. Z niklových rud byl nejhodnější nikelin v ledvinitých agregátech lemovaných rammelsbergitem. Z dalších arsenidů se objevoval skutterudit, nejisté jsou gersdorffit a kobaltin. Ze stříbrných nerostů se v minulosti vyskytovaly především drátkovité agregáty ryzího stříbra, proustit, pyrargyrit a patrně i stefanit (Kratochvíl 1958). Známé jsou i velké zrnité agregáty narůžovělého bismutu. Nově byly na haldě štoly Sv. Michala zjištěny až 20 mm velké zrnité agregáty tennantitu (Pauliš 1990). Zvětráním primárních rud vznikají v haldovém materiálu práškovité agregáty a povlaky růžového erytrinu a světle zeleného annabergitu. Na haldě štoly Sv. Michal byly též zjištěny světle růžové jehličkovité krystaly a povlaky köttigitu (Pauliš 1993). Spolu s navětralými ledvinitými agregáty tmavohnědého sfaleritu se hojně objevují křídové bílé povlaky a kůry hydrozinkitu a v dutinách navětraleho galenitu šedobílé povlaky a drobné krystaly cerusitu. Větráním chalkopyritu vzniká nejčastěji zelený malachit, vzácnější je modrý azu-



Obr. 1 Mapa sz. okolí Michalových Hor s vyznačením studované lokality; podle podkladu České geologické služby - Geofundu.

rit. Hnědočerné povlaky a slabé kůry jsou pravděpodobně tvořené todorokitem. Nově byla na nevelkém zašlém odvalu Grubenwall 42 (150 m jv. od Dolního Kramolína) zjištěna supergenní mineralizace s linaritem v asociaci s malachitem a azuritem (Pauliš et al. 2012).

V rudním revíru Michalovy Hory lze na základě topografické situace, ložiskové geologie a mineralogie jednotlivých žil vyčlenit tři základní celky (žilné uzly), které jsou popsány v následujícím textu.

Žilný uzel mezi Vyškovem a Dolním Kramolínem je tvořen asi 20 žilami, téměř výlučně s Ag-Pb-Zn zrudněním v křemenné žilovině. Hlavními důlními díly byly Nová jáma (Deutsch-Böhmische Erzbergbau AG), Staré štěstí s radostí, Štěpán, Sadová jáma, Mladé Sasko a Svatá Anna. K mineralogicky nejzajímavějším patří halda dolu Staré štěstí s radostí, kde lze objevit křemennou žilovinu se zrnitým chalkopyritem, pyritem a vzácně s pyrhotinem. V drobných dutinách se objevuje i růžový ankerit a dolomit se zrny galenitu a sfaleritu. Stříbrnosný galenit někdy vytváří až 1 cm velké krychlové krystaly. Vzácně se v žilovině objevují i Ag-rudy - pyrargyrit, argentit a ryzí stříbro (Fiala, Mrázek 1977).

Žilný uzel východně od Chodové Plané byl tvořen dvěma rudními žilami a několika odžilkami s Cu-Pb-Zn zrudněním v křemen-karbonátové žilovině, které byly těženy dolem Austria a štolami Sv. Ondřej, Sv. Tomáš a Sv. Antonín. V žilovině se objevují zrnité agregáty galenitu a pyritu, v menší míře sfaleritu. Z izolovaných žil jsou nejvýznamnější žíla 42 ve svahu j. od Dolního Kramolína, která obsahuje hlavně Ni-Co minerály v křemenné žilovině. Jihozápadně od Dolního Kramolína se nachází žíla Wolfram, která byla tvořena křemennou žilovinou s malachitem (Fiala, Mrázek 1977). Gramblička (2015) objevil nově 1.5 km východně od Chodové Plané křemennou žilovinu se zrnitými agregáty a krystaly galenitu (do 15 mm) a sfaleritu (do 5 mm), které provázejí chalkopyrit, Co-Ni arsenidy, Ag-minerály (akantit apod.) s produkty supergenní přeměny; v publikované práci ale nejsou uvedena bližší analytická data.

V žilném uzlu Michalovy Hory bylo předmětem těžby 12 žil převážně s Ni-Co, méně Ag-Pb-Zn zrudněním, v barytové a karbonátové žilovině. Tyto žíly byly těženy štolami Sv. Michal, Jan Křtitel, Velká a Malá Barbora a Jakub. Starší výplň žil byla tvořena růžovým barytem a karbonáty. Na haldě štoly Sv. Michal byly zjištěny Ni-Co rudy (nikelin, skutterudit a niklskutterudit). Nikelin tvoří masivní a dendritické agregáty až 10 mm velké, srůstající se skutteruditem a niklskutteruditem. V minulosti se zde vyskytovaly i drátkovité agregáty ryzího stříbra a ušlechtilé stříbrné rudy (pyrargyrit, proustit, stefanit a argentit). Sporadicky byl antimonit (Fiala, Mrázek 1977). Nově studovaná Ni-Sb mineralizace, která je námětem této práce, pochází právě z tohoto žilného uzlu.

Metodika výzkumu

Povrchová morfologie vzorků byla sledována v dopadajícím světle pomocí optického mikroskopu Nikon SMZ25 s digitální kamerou D-Ri1. Nábrusy studovaných vzorků byly pro výzkum v odraženém světle a následně chemické analýzy připraveny standardním leštěním pomocí diamantové suspenze. Optické vlastnosti v odraženém světle byly studovány pomocí mikroskopu Nikon Eclipse ME600.

Rentgenová prášková difrakční data breithauptitu byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití CuK α záření (40 kV, 40 mA). Práškový preparát byl nanesen v aceto-

nové suspenzi na nosič zhotovený z monokrystalu křemíku a následně pak byla pořízena difrakční data ve step-scanning režimu (krok 0.01° , načítací čas 8 s/krok detektoru, celkový čas experimentu cca 15 hod.). Data byla vyhodnocena pomocí softwaru ZDS pro DOS (Ondruš 1993) za použití profilové funkce Pearson VII a indexována na základě teoretického záznamu vypočteného programem Lazy Pulverix (Yvon et al. 1977) z publikovaných krystalových strukturních dat. Parametry základní cely pak byly zpřesněny pomocí programu Burnhama (1962). Rentgenová prášková data pro fázovou analýzu (identifikace zastoupených minerálních fází) byla získána na identickém difraktometru za podmínek: step-scanning režim, krok 0.02° , načítací čas 1 s/krok detektoru, celkový čas experimentu cca 40 min.; získaná data byla porovnána s publikovanými údaji pro jednotlivé zastoupené minerální fáze.

Chemické složení bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha, analytik J. Sejkora) za podmínek: vlnové disperzní analýza, napětí 25 kV, proud 20 nA, průměr svazku 2 μm (pro stefanit: proud 5 nA, průměr svazku 10 μm), použité standardy: Ag (AgLa), Bi (BiM β), CdTe (CdLa), Co (CoKa), CuFeS₂ (CuKa), FeS₂ (FeKa, SKa), HgTe (HgMa), Mn (MnKa), NaCl (ClKa), NiAs (AsLa), Ni (NiKa), PbS (PbMa), PbSe (SeLa), PbTe (TeLa), Sb₂S₃ (SbLa) a ZnS (ZnKa). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0.03 - 0.08 hm. % pro jednotlivé prvky). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985). Celkem bylo změřeno přes 300 jednotlivých bodových analýz.

Charakteristika zjištěné mineralizace

Studovaná Ni-Sb mineralizace byla zjištěna v haldovém materiálu na pokraji lesa (obr. 1) v bezprostředním okolí propadlého ústí jámy (obr. 2) na štole Jan Křtítel (GPS souřadnice: $49^\circ 54' 15.130''\text{N}$, $12^\circ 46' 42.795''\text{E}$), které se nachází cca 500 m sz. od centra obce Michalovy Hory (západní Čechy, Česká republika). Na mapě ČGS „Vlivy důlní činnosti“ je označena pořadovým číslem 29030. Z již dříve popisovaných minerálů zde byly zjištěny výskyty chalkopyritu a pyritu v křemenné žilovině (zrnité agregáty a nedokonalé krystaly), galenit (celistvé agregáty až 6 cm velké) v dolomitové žilovině, kolomorfní sfalerit ve vzorcích až 12×10 cm velkých, dále drobné plíškovité agregáty akantitu a jeho nedokonale vyvinuté krystaly do 1 cm, plíškové agregáty stříbra milimetrových rozměrů, pyrargyrit jako zrna a dokonalé krystaly o velikosti do 3 mm v dolomitu, kulovité a dendritické agregáty nikelinu, ojediněle o hmotnosti až 1.5 kg. V současné době (2015) je popisované místo nálezu značně postiženo následky intenzivní činnosti nezodpovědných sběratelů (obr. 3).



Obr. 2 Propadlé ústí jámy na štole Jan Křtítel, Michalovy Hory; foto S. Kopecký 2014.



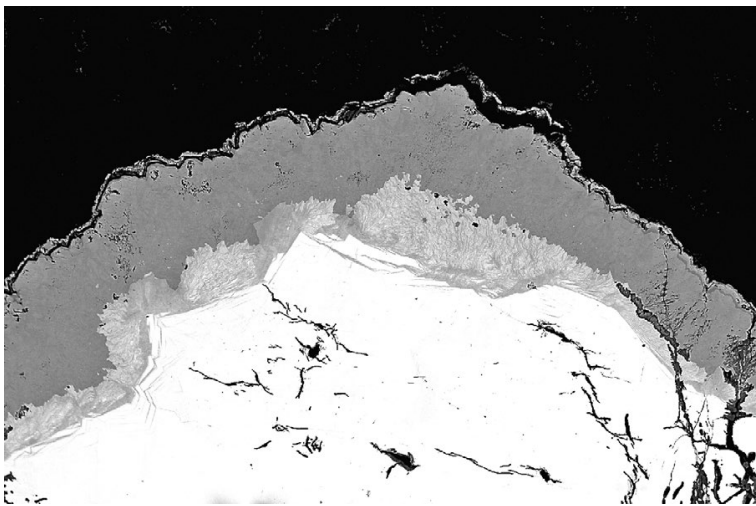
Obr. 3 Haldy v okolí propadlého ústí jámy na štole Jan Křtítel postižené intenzivní aktivitou sběratelů, Michalovy Hory; foto S. Kopecký 2014.



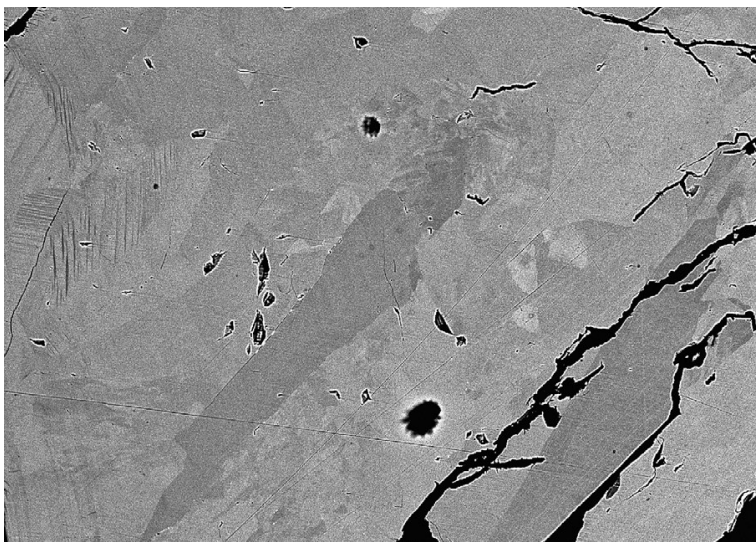
Obr. 4 Červenavé agregáty breithauptitu s charakteristickými lemy šedého rammelsbergitu v karbonátové žilovině, Michalovy Hory, šířka obrázky 16 mm, foto J. Sejkora.



Obr. 5 Červenavý agregát breithauptitu lemovaný šedým rammelsbergitem v karbonátové žilovině, Michalovy Hory, šířka obrázku 3.5 mm, foto J. Sejkora.



Obr. 6 Zonální agregáty Sb-bohatého nikelinu vyvinuté mezi breithauptitem (bílý) a rammelsbergitem (tmavě šedý), šířka záběru 800 μm , BSE foto J. Sejkora.



Obr. 7 Zonalita breithauptitu vyvolaná obsahy As a Bi, šířka záběru 500 μm , BSE foto J. Sejkora.

Breithauptit

Breithauptit byl zjištěn na několika vzorcích v podobě drobně krystalických agregátů o velikosti do několika cm (obr. 4), které se od hojnějšího nikelinu makroskopicky odlišují narůžovělým, načervenalým až nafialovělým odstínem. Agregáty breithauptitu jsou lemovány agregáty rammelsbergitu (obr. 4 - 5), v některých případech jsou mezi breithauptitem a rammelsbergitem vyvinuty mikroskopické zonální agregáty Sb-bohatého nikelinu (obr. 6). V trhlinách a dutinách breithauptit/rammelsbergitových agregátů byly zjištěny krystalické agregáty mladšího milleritu a violaritu.

Rentgenová prášková data studovaného breithauptitu (tab. 1) velmi dobře odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury (Wyckoff 1963); zpřesněné parametry jeho základní cely jsou v tabulce 2 porovnány s publikovanými údaji.

Při studiu chemického složení breithauptitu z Michalových Hor (tab. 3) byly vedle dominantního Ni a Sb stanoveny minoritní obsahy Bi a As, které vyvolávají zonalitu pozorovanou v BSE obraze (obr. 7). Obsahy Bi (do 0.02 *apfu*) negativně korelují s obsahy Sb+As (obr. 8); zjištěné obsahy As (do 0.12 *apfu*) jsou na obrázku 9 porovnány s publikovanými údaji pro tuto minerální fázi. Empirický vzorec studovaného breithauptitu (průměr 45 bodových analýz) je možno na bázi 2 *apfu* uvést jako $\text{Ni}_{0.97}(\text{Sb}_{0.97}\text{As}_{0.09})_{\Sigma 1.04}$.

Tabulka 1 Rentgenová prášková data breithauptitu z Michalových Hor

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs.}	<i>l</i> _{obs.}	<i>d</i> _{calc.}
1	0	1	2.8338	100	2.8347
0	0	2	2.5683	5	2.5682
1	0	2	2.0490	55	2.0491
1	1	0	1.9625	30	1.9625
2	0	1	1.6135	13	1.6136
1	1	2	1.5595	5	1.5594
1	0	3	1.5291	13	1.5291
2	0	2	1.4175	10	1.4173
0	0	4	1.2841	3	1.2841

Tabulka 2 Parametry základní cely breithauptitu (pro hexagonální prostorovou grupu $P6_3/mmc$)

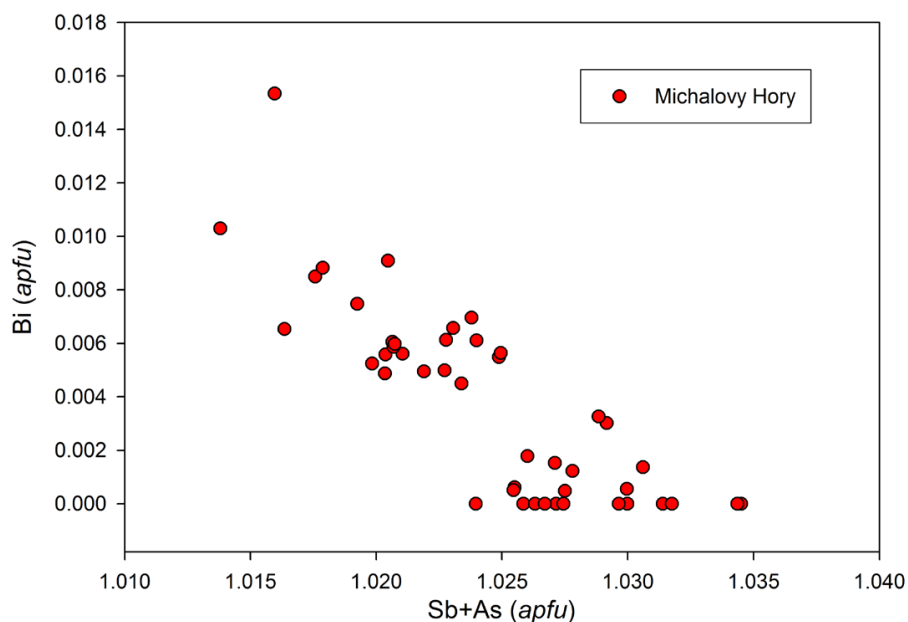
	<i>a</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>V</i> [Å ³]
tato práce	3.9251(2)	5.1364(2)	68.531(7)
Wyckoff (1963)	3.92	5.11	69.10
Alsen (1925)	3.928	5.120	68.41
Anthony et al. (1990)	3.946	5.148	69.42

Tabulka 3 Chemické složení breithauptitu z Michalových Hor (hm. %)

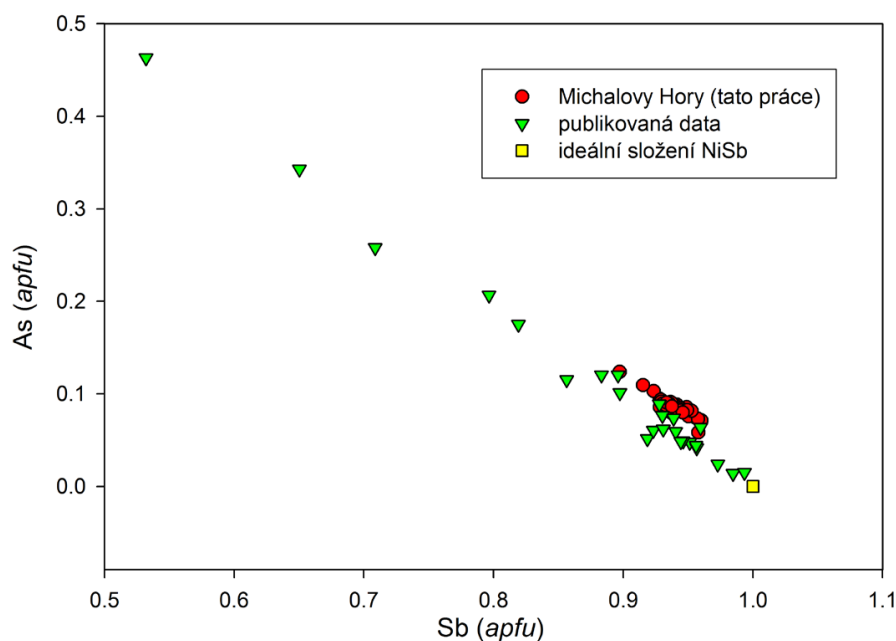
	mean	rozmezí	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ni	32.05	31.39 - 32.61	31.39	31.83	31.95	32.16	32.23	31.99	32.20	32.06	32.61	32.28
Sb	64.26	61.70 - 65.46	64.36	64.88	63.78	64.70	64.86	63.10	64.54	63.59	64.68	61.70
Bi	0.45	0.00 - 1.77	1.77	0.00	0.99	0.00	0.00	1.20	0.00	0.71	0.00	0.66
As	3.58	2.41 - 5.24	2.41	3.20	3.36	3.41	3.47	3.58	3.70	3.76	3.86	5.24
total	100.34		99.93	99.91	100.08	100.27	100.56	99.87	100.44	100.12	101.15	99.87
Ni	0.972		0.969	0.970	0.974	0.974	0.973	0.976	0.973	0.973	0.976	0.973
Sb	0.939		0.958	0.954	0.937	0.945	0.945	0.928	0.940	0.931	0.933	0.897
Bi	0.004		0.015	0.000	0.008	0.000	0.000	0.010	0.000	0.006	0.000	0.006
As	0.085		0.058	0.076	0.080	0.081	0.082	0.086	0.088	0.090	0.091	0.124
Sb+Bi+As	1.028		1.031	1.030	1.026	1.026	1.027	1.024	1.027	1.027	1.024	1.027

mean a rozmezí pro 45 bodových analýz; 1 - 10 reprezentativní bodové analýzy; přepočten na bázi 2 apfu.

Obr. 8 Graf obsahů Bi vs. Sb+As (apfu) v breithauptitu z Michalových Hor.



Obr. 9 Graf obsahů Sb vs. As (apfu) v breithauptitu; publikovaná data podle prací Petruk et al. (1971), Anthony et al. (1990) a Gritsenko, Spiridonov (2005).

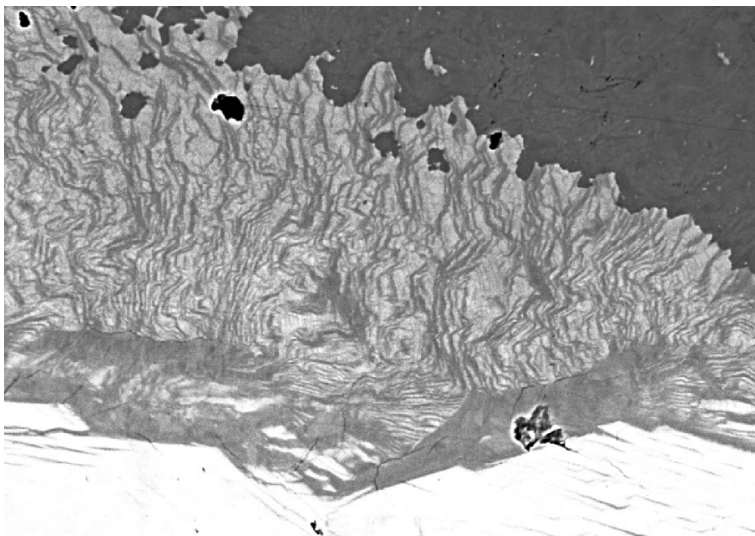




Obr. 10 Agregáty nikelinu s lemy šedavého rammelsbergitu v karbonátové žilovině, Michalovy Hory, šířka obrázku 20 mm, foto J. Sejkora.



Obr. 11 Agregáty nikelinu s lemy šedavého rammelsbergitu v karbonátové žilovině, Michalovy Hory, šířka obrázku 7 mm, foto J. Sejkora.

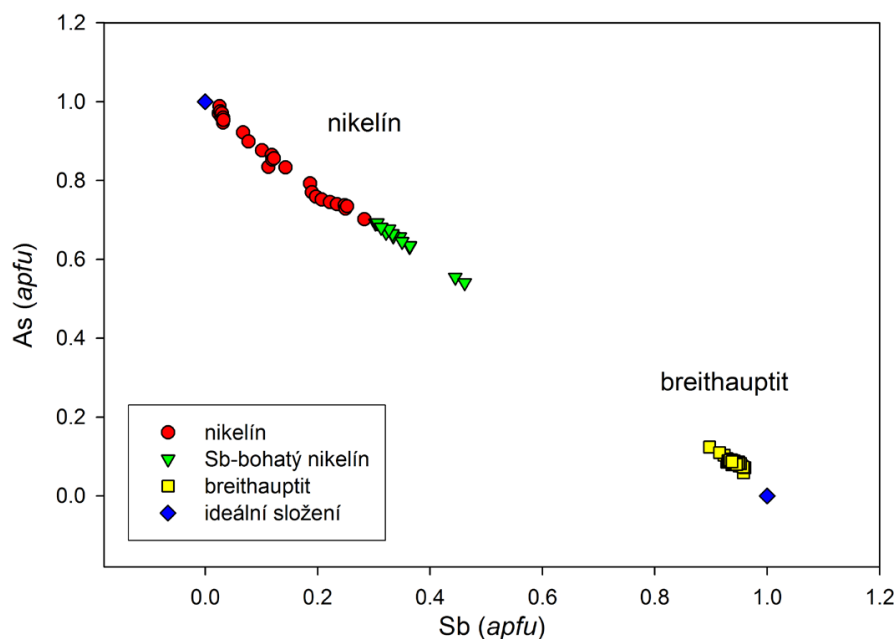


Nikelín

Nikelín je ve studované asociaci nejhojnějším arsenidem, vytváří drobně krystalické kulovité a dendritické agregáty obvykle o velikosti do několika cm (obr. 10). Ojedinele byly zjištěny i jeho větší agregáty o hmotnosti až 1.5 kg. Agregáty nikelinu jsou obvykle obrůstány mladším rammelsbergitem (obr. 11). Mikroskopicky byly také zjištěny agregáty Sb-bohatého nikelinu vyvinuté mezi starším breithauptitem a mladším nikelinem (obr. 6), které v BSE obraze vykazují výraznou zonalitu (obr. 12).

Při podrobném studiu chemického složení byly rozlišeny dva typy nikelinu (obr. 13). Prvním je Sb-bohatý nikelin (tab. 4) s významnějšími obsahy Sb v rozmezí 0.30 - 0.46 *apfu* a minoritním zastoupením Bi a Co do 0.01 *apfu*. Daleko hojnějším a objemově zcela převažujícím je druhý typ typ nikelinu (tab. 5), pro který byly zjištěny obsahy Sb v rozmezí 0.02 - 0.28 *apfu* (obr. 14). Existence nepřerušovaného pevného roztoku mezi nikelinem a breithauptitem je v literatuře uváděna pro synteticky připravené systémy (Hewitt 1948) i pro přírodní vzorky (Gritsenko, Spiridonov 2005). Jak vyplývá z obrázku 15, minoritní obsahy S (do 0.05 *apfu*, 1.24 hm. %) byly zjištěny jen v druhém typu nikelinu; Sb-bohatý nikelin a breithauptit neobsahují S ani v minimálním množství. Obsahy S v nikelinu se obvykle pohybují do 1 - 2 hm. % (do 1.59 hm. %, Jáchymov - Ondruš et al. 2003; do 2.19 hm. %, Norilsk - Gritsenko, Spiridonov 2005), vyšší obsahy jsou vzácné - 5.53 hm. % ve vzorcích z Dobšíně (Števo et al. 2013) nebo 7.95 hm. % z lokality Ardevida ve Španělsku (Parviainen et al. 2008). V převažujícím typu nikelinu byly také zjištěny minoritní obsahy Co v rozmezí 0.02 - 0.11 *apfu*; vyšší obsahy Co jsou zřetelně vázány zejména na nikelin (obr. 16), Sb-bohatý nikelin obsahuje pouze kolem 0.01 *apfu* Co a v breithauptitu jsou obsahy Co pod mezí detekce. Tato zjištění jsou v souladu s pozorováním Gritsenka a Spiridonova (2005), kteří v materiálu z Norilsku zjistili, že breithauptit je na rozdíl od koexistujících agregátů nikelinu výrazně chudší S a Co.

Obr. 12 Výrazná zonalita Sb-bohatého nikelinu mezi starším breithauptitem (bílý) a mladším rammelsbergitem (takřka černý) šířka záběru 140 μm , BSE foto J. Sejkora.



Obr. 13 Graf obsahů Sb vs. As (apfu) pro minerály v izomorfní řadě nikelín - breithauptit z Michalových Hor.

Tabulka 4 Chemické složení Sb-bohatého nikelínu z Michalových Hor (hm. %)

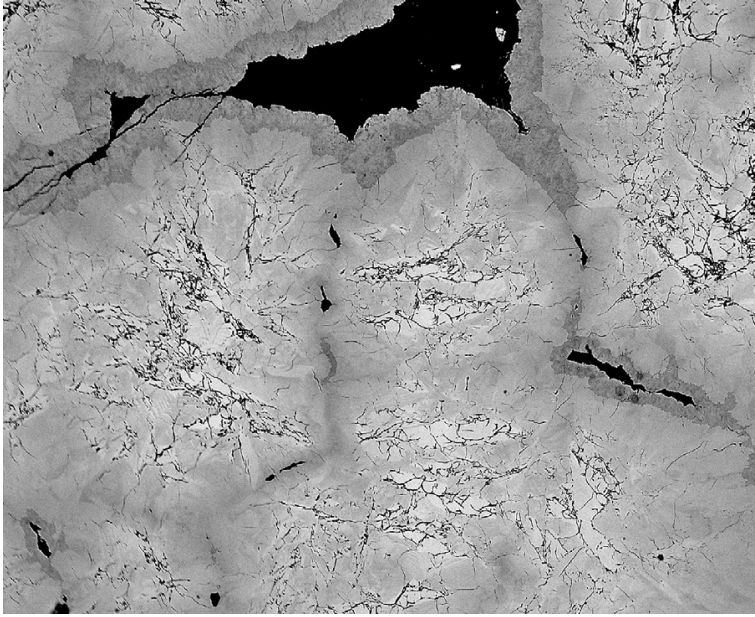
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ni	38.60	39.00	39.64	39.37	39.09	39.02	38.23	38.59	37.25	37.28	38.34	38.09	38.22	39.18
Co	0.22	0.26	0.28	0.25	0.29	0.29	0.28	0.20	0.25	0.25	0.29	0.19	0.23	0.29
Sb	27.94	27.08	24.95	26.30	24.86	24.92	26.70	29.19	34.63	36.03	26.30	28.93	27.85	25.44
Bi	0.07	0.19	0.23	0.72	0.00	0.12	0.92	0.35	0.35	0.22	0.10	0.31	0.46	0.00
As	32.66	32.85	35.10	33.62	34.73	34.69	32.84	31.20	26.58	25.96	33.49	31.02	31.60	34.09
S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
total	99.49	99.38	100.20	100.26	98.96	99.04	98.96	99.52	99.05	99.73	98.52	98.54	98.36	99.01
Ni	0.991	0.999	0.997	0.999	0.995	0.994	0.988	0.997	0.992	0.990	0.989	0.994	0.996	0.999
Co	0.005	0.006	0.006	0.006	0.007	0.007	0.007	0.005	0.006	0.006	0.007	0.005	0.006	0.007
Σ	0.996	1.005	1.004	1.005	1.002	1.001	0.995	1.002	0.998	0.996	0.996	0.999	1.001	1.006
Sb	0.346	0.334	0.303	0.322	0.305	0.306	0.333	0.364	0.445	0.462	0.327	0.364	0.350	0.313
Bi	0.001	0.001	0.002	0.005	0.000	0.001	0.007	0.003	0.003	0.002	0.001	0.002	0.003	0.000
As	0.657	0.659	0.692	0.668	0.693	0.692	0.665	0.632	0.555	0.540	0.677	0.635	0.645	0.681
S	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Σ	1.004	0.995	0.996	0.995	0.998	0.999	1.005	0.998	1.002	1.004	1.004	1.001	0.999	0.994

1 - 14 reprezentativní bodové analýzy; přepočteno na bázi 2 apfu.

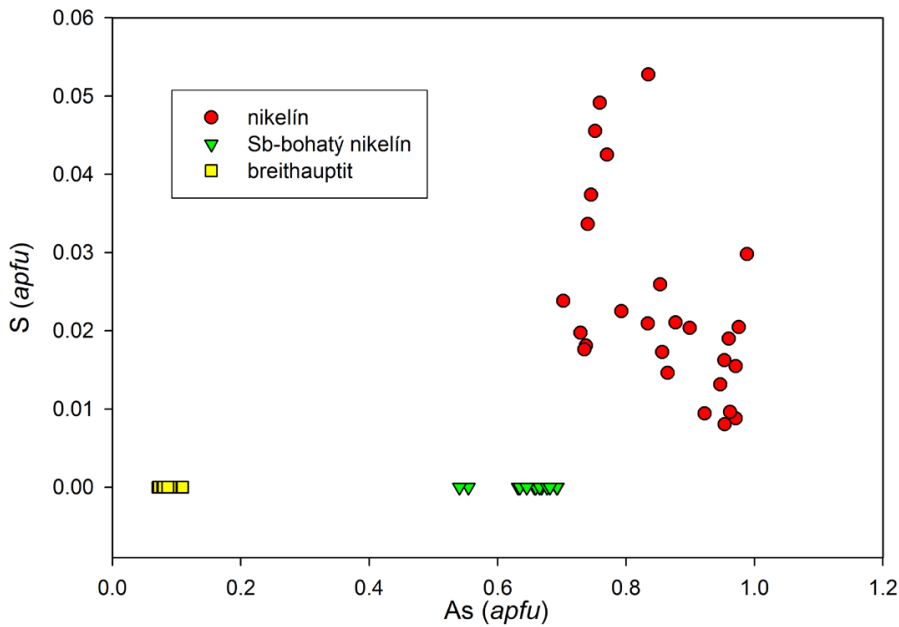
Tabulka 5 Chemické složení nikelínu z Michalových Hor (hm. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ni	42.41	40.28	41.96	42.82	42.45	38.26	40.38	39.15	39.19	39.16	39.41	38.69	39.39	38.76
Co	1.26	1.27	1.12	0.99	1.18	5.09	2.72	3.50	3.11	2.49	1.97	1.66	1.27	1.05
Sb	2.15	2.28	2.66	2.85	2.88	5.98	9.97	10.64	12.39	16.33	17.78	19.71	20.96	23.57
Bi	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As	54.12	54.64	54.10	52.38	52.62	50.50	45.66	46.07	44.61	40.86	39.72	38.31	37.68	35.93
S	0.21	0.71	0.37	0.31	0.19	0.22	1.24	0.40	0.48	0.97	1.03	0.75	0.44	0.52
total	100.15	99.17	100.20	99.35	99.32	100.05	99.97	99.76	99.77	99.81	99.91	99.11	99.73	99.83
Ni	0.971	0.930	0.961	0.987	0.981	0.892	0.942	0.928	0.935	0.942	0.952	0.954	0.973	0.967
Co	0.027	0.027	0.024	0.021	0.025	0.110	0.059	0.077	0.069	0.055	0.044	0.038	0.029	0.024
Σ	0.997	0.957	0.984	1.009	1.007	1.001	1.001	1.005	1.003	0.998	0.996	0.992	1.002	0.991
Sb	0.024	0.025	0.029	0.032	0.032	0.067	0.112	0.122	0.142	0.190	0.207	0.234	0.250	0.283
Bi	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
As	0.970	0.988	0.971	0.947	0.953	0.922	0.834	0.856	0.834	0.770	0.752	0.740	0.729	0.702
S	0.009	0.030	0.015	0.013	0.008	0.009	0.053	0.017	0.021	0.043	0.046	0.034	0.020	0.024
Σ	1.003	1.043	1.016	0.991	0.993	0.999	0.999	0.995	0.997	1.002	1.004	1.008	0.998	1.009

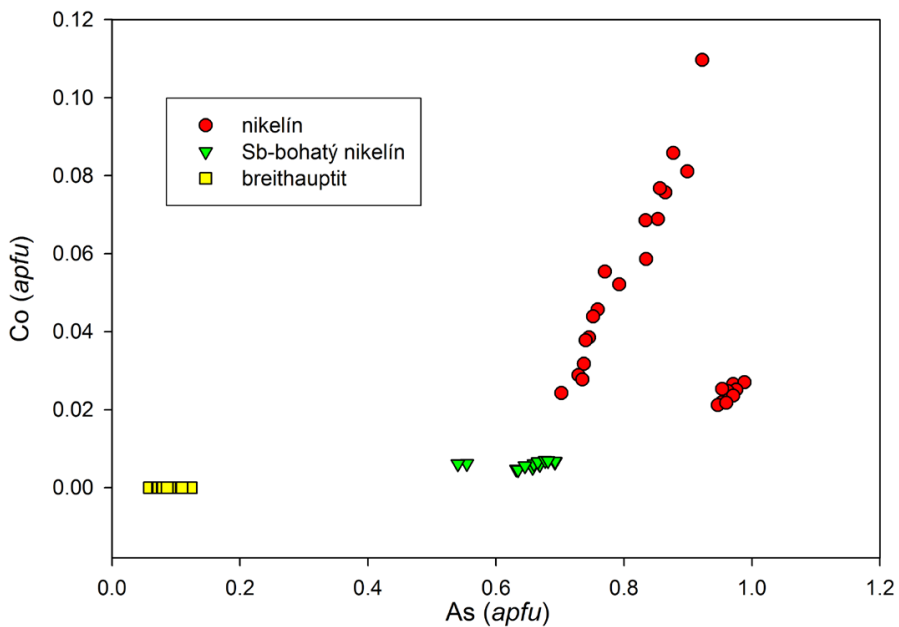
1 - 14 reprezentativní bodové analýzy; přepočteno na bázi 2 apfu.



Obr. 14 Zonální agregáty nikelinu (světější centra jsou bohatší Sb) obrůstané krystalickým lemem rammelsbergitu (tmavě šedý), šířka záběru 1000 μm , BSE foto J. Sejkora.



Obr. 15 Graf obsahů As vs. S (apfu) pro minerály v izomorfní řadě nikelin - breithauptit z Michalových Hor (tato práce).

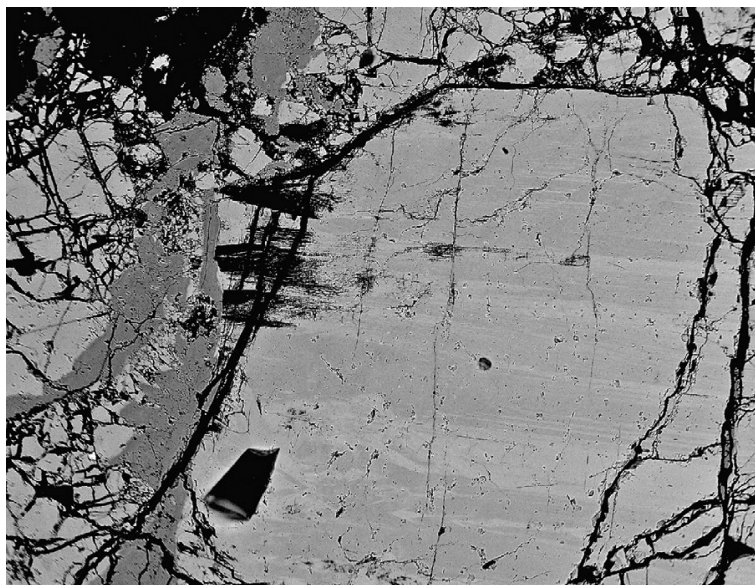


Obr. 16 Graf obsahů As vs. Co (apfu) pro minerály v izomorfní řadě nikelin - breithauptit z Michalových Hor.

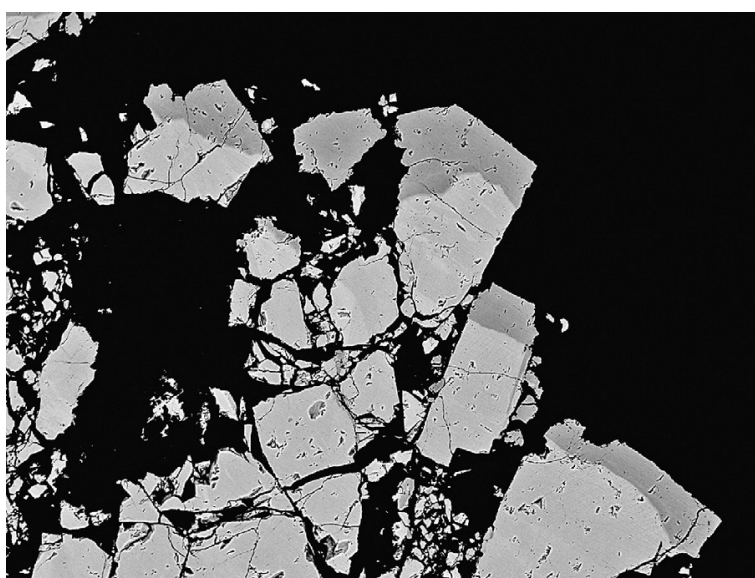
Gersdorffit

Gersdorffit byl ve studované asociaci zjištěn relativně vzácněji, na některých vzorcích vytváří mikroskopické agregáty tmelící starší rammelsbergit (obr. 17) nebo narůstající na okraje zrn rammelsbergitu (obr. 18).

Pro chemické složení gersdorffitu z Michalových Hor (tab. 6) je vedle dominantního obsahu Ni (0.47 - 0.68 *apfu*) charakteristické uplatnění obsahů Co v rozmezí 0.26 - 0.38 *apfu* doprovázené minoritním zastoupením Fe v rozsahu 0.07 - 0.17 *apfu* (obr. 19); obdobné obsahy Co a Fe jsou pro tento minerál obvyklé (např. Jáchymov, Ondruš et al. 2003). Obsahy As a S pro gersdorffit z Michalových Hor se mírně odchyľují od ideální hodnoty 1:1, jejich vzájemná negativní korelace (obr. 20) nasvědčuje existenci alespoň částečné AsS_1 izomorfie; při studiu vzorků z Jáchymova Ondruš et al. (2003) zjistili výrazně vyšší rozsah poměru As/S, který v některých případech i komplikuje možnost rozlišení gersdorffitu a rammelsbergitu jen na základě EPMA dat.



Obr. 17 Gersdorffit (tmavě šedý) tmelící a zatlačující starší zonální agregáty rammelsbergitu (světleji šedé), šířka záběru 1400 μm , BSE foto J. Sejkora.

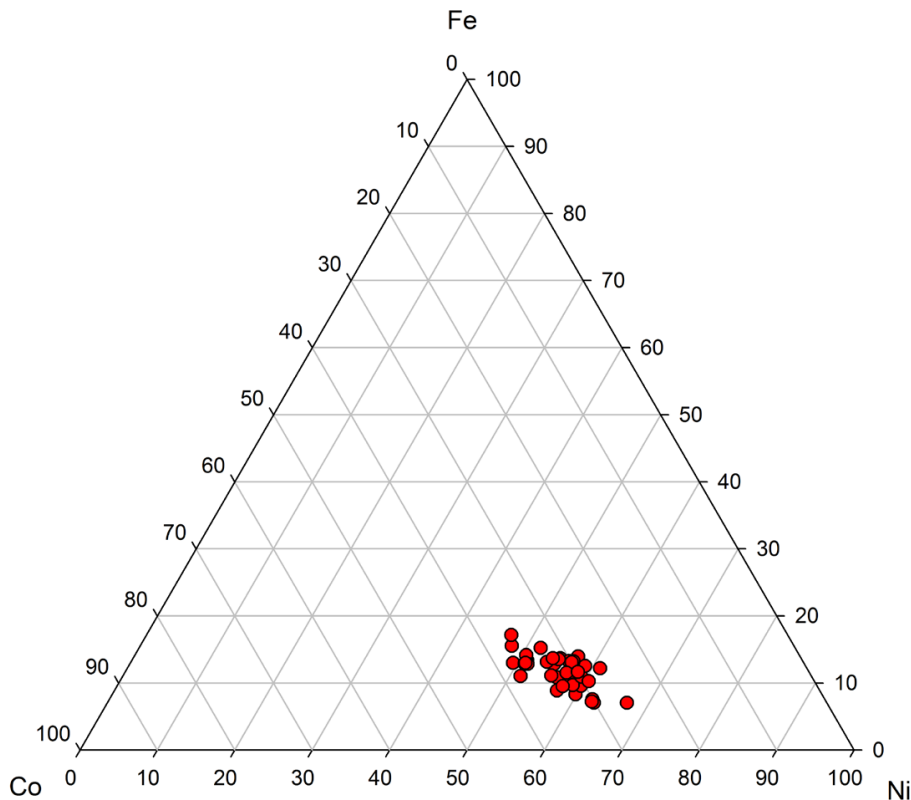


Obr. 18 Agregáty gersdorffitu (tmavě šedý) narůstající na krajích zrn staršího rammelsbergitu (světle šedý), šířka záběru 900 μm , BSE foto J. Sejkora.

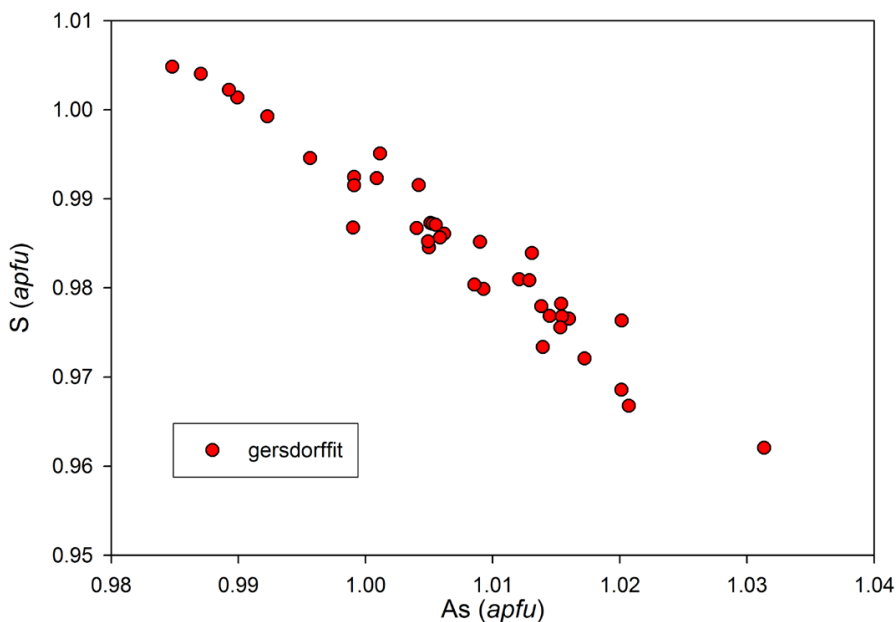
Tabulka 6 Chemické složení gersdorffitu z Michalových Hor (hm. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fe	4.09	4.67	3.89	3.66	2.53	4.47	2.44	3.24	4.55	4.27	3.18	4.76	5.23	4.33
Ni	21.60	20.19	20.54	20.95	22.04	20.03	22.14	20.65	19.49	19.26	20.26	17.90	16.99	17.40
Co	10.23	10.93	11.35	11.38	11.49	11.59	11.61	11.99	12.01	12.30	12.53	13.52	13.97	14.29
Bi	0.55	0.46	0.40	0.35	0.46	0.41	0.43	0.45	0.44	0.48	0.53	0.30	0.59	0.41
As	45.58	45.42	45.25	44.96	44.09	45.42	45.25	46.10	45.58	45.37	44.97	45.02	44.65	45.42
S	18.78	18.70	18.51	18.87	19.25	18.66	19.02	18.40	18.74	18.44	19.13	19.10	19.24	18.73
total	100.84	100.36	99.95	100.17	99.86	100.58	100.89	100.83	100.81	100.11	100.61	100.60	100.67	100.57
Fe	0.122	0.140	0.117	0.110	0.076	0.134	0.073	0.097	0.136	0.129	0.095	0.142	0.156	0.130
Ni	0.614	0.576	0.589	0.597	0.628	0.571	0.628	0.589	0.554	0.553	0.576	0.508	0.482	0.496
Co	0.269	0.288	0.301	0.300	0.303	0.305	0.304	0.316	0.315	0.326	0.329	0.355	0.366	0.377
Σ	1.004	1.004	1.007	1.007	1.007	1.009	1.004	1.003	1.006	1.007	1.000	1.004	1.004	1.003
Bi	0.004	0.004	0.003	0.003	0.004	0.003	0.003	0.004	0.004	0.004	0.004	0.002	0.005	0.003
As	1.014	1.015	1.017	1.005	0.985	1.014	1.005	1.031	1.015	1.020	1.001	1.001	0.992	1.015
S	0.977	0.977	0.972	0.985	1.005	0.973	0.987	0.962	0.976	0.969	0.995	0.992	0.999	0.978
Σ	1.996	1.996	1.993	1.993	1.993	1.991	1.996	1.997	1.994	1.993	2.000	1.996	1.996	1.997

1 - 14 reprezentativní bodové analýzy; přepočteno na bázi 3 *apfu*.



Obr. 19 Ternární graf Ni-Fe-Co (apfu) pro gersdorffit z Michalových Hor.



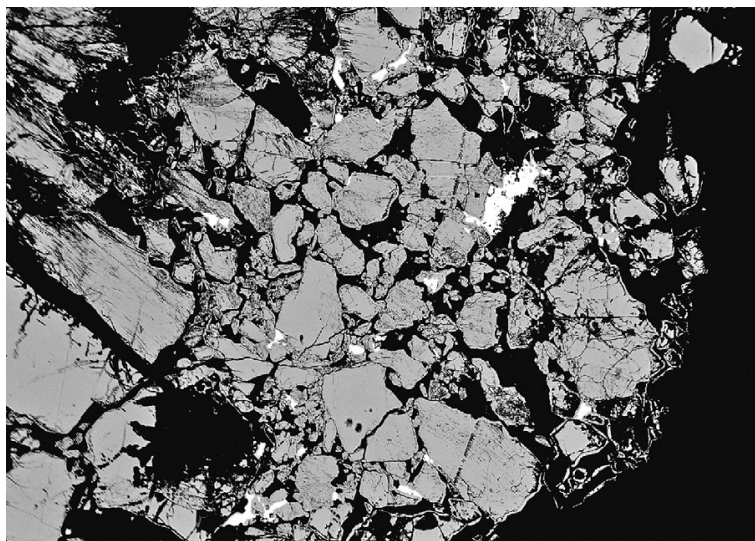
Obr. 20 Graf obsahů As vs. S (apfu) pro gersdorffit z Michalových Hor.

Niklskutterudit

Niklskutterudit byl ve studované asociaci zjištěn jako až několik cm velká supergenně alterovaná zrna světle šedé barvy a kovového lesku. Lokálně byly zjištěny mezi některými zrny niklskutteruditu a jako výplně drobných trhlin agregáty zřetelně mladšího stefanitu (obr. 21).

Podle BSE obrazu jsou zrna niklskutteruditu chemicky homogenní; jeho chemické složení (tab. 7) velmi dobře odpovídá ideální stechiometrii $(\text{Ni,Fe,Co}\dots)(\text{As,S})_3$, možný deficit v aniontové části vzorce uváděný pro tento minerál (Anthony et al. 1990) nebyl zjištěn. V kationtové části vzorce je dominantní Ni (obr. 22), který je poměrně

výrazně substituován Fe v rozmezí 0.25 - 0.30 apfu; zjištěné obsahy Co (do 0.05 apfu) a Cu (do 0.02 apfu) jsou jen minoritní. Obdobně zvýšené obsahy Fe byly zjištěny i pro některé vzorky niklskutteruditu z jáchymovského rudního revíru (do 0.35 apfu - Ondruš et al. 2003). V aniontové části vzorce byly vedle dominantního As zjištěny i minoritní obsahy S v rozmezí 0.05 - 0.07 apfu a Sb (do 0.01 apfu). Empirický vzorec studovaného niklskutteruditu (průměr 12 bodových analýz) je možno na bázi 4 apfu uvést jako $(\text{Ni}_{0.69}\text{Fe}_{0.27}\text{Co}_{0.03}\text{Cu}_{0.02})_{\Sigma 1.01}(\text{As}_{2.93}\text{S}_{0.06}\text{Sb}_{0.01})_{\Sigma 3.00}$.

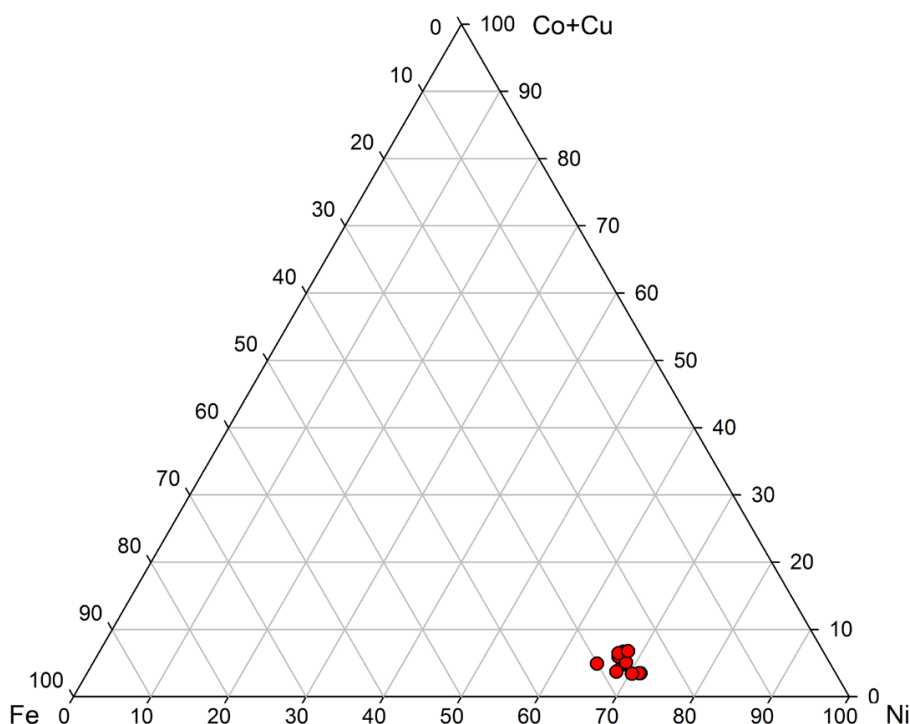


Obr. 21 Mladší stefanit (bílý) vytvářející agregáty mezi zrný staršího niklskutteruditu (tmavě šedý), Michalovy Hory; šířka obrázku 2 mm, BSE foto J. Sejkora.

Tabulka 7 Chemické složení niklskutteruditu z Michalových Hor (hm. %)

	mean	rozmezí	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Fe	5.27	4.99 - 6.00	5.07	5.11	5.33	5.31	4.99	5.23	5.28	5.05	5.61	5.02	5.26	6.00
Ni	14.30	13.65 - 14.89	14.12	14.07	14.29	14.02	14.88	14.37	14.03	14.89	14.27	14.29	14.78	13.65
Co	0.73	0.39 - 1.15	1.09	1.08	0.61	0.92	0.40	0.70	1.04	0.39	0.39	1.15	0.41	0.61
Cu	0.42	0.36 - 0.51	0.35	0.42	0.47	0.42	0.38	0.45	0.42	0.40	0.45	0.38	0.36	0.51
Sb	0.25	0.12 - 0.35	0.24	0.25	0.35	0.20	0.23	0.31	0.23	0.20	0.31	0.21	0.12	0.33
As	77.71	77.40 - 78.18	77.65	77.48	77.65	77.73	77.80	77.68	77.71	77.89	77.61	77.78	78.18	77.40
S	0.69	0.57 - 0.76	0.73	0.72	0.71	0.63	0.61	0.76	0.74	0.63	0.72	0.74	0.57	0.68
total	99.37		99.25	99.13	99.41	99.21	99.30	99.49	99.45	99.44	99.35	99.58	99.69	99.18
Fe	0.266		0.257	0.259	0.269	0.269	0.253	0.264	0.267	0.255	0.283	0.253	0.265	0.304
Ni	0.688		0.680	0.678	0.687	0.676	0.717	0.690	0.674	0.716	0.686	0.686	0.709	0.657
Co	0.033		0.049	0.048	0.027	0.041	0.018	0.031	0.046	0.017	0.017	0.051	0.018	0.027
Cu	0.018		0.016	0.019	0.021	0.018	0.017	0.020	0.019	0.018	0.020	0.017	0.016	0.023
Σ	1.005		1.001	1.004	1.004	1.004	1.004	1.004	1.005	1.006	1.006	1.006	1.009	1.011
Sb	0.006		0.005	0.006	0.008	0.005	0.005	0.007	0.005	0.005	0.007	0.005	0.003	0.008
As	2.928		2.930	2.927	2.925	2.936	2.937	2.922	2.925	2.935	2.923	2.923	2.938	2.922
S	0.060		0.064	0.064	0.063	0.055	0.054	0.067	0.065	0.055	0.064	0.065	0.050	0.060
Σ	2.995		2.999	2.996	2.996	2.996	2.996	2.996	2.995	2.994	2.994	2.994	2.991	2.989

mean a rozmezí pro 12 bodových analýz; přepočteno na bázi 4 apfu.



Obr. 22 Ternární graf Ni-(Co+Cu)-Fe (apfu) pro niklskutterudit z Michalových Hor.

Rammelsbergit/safflorit

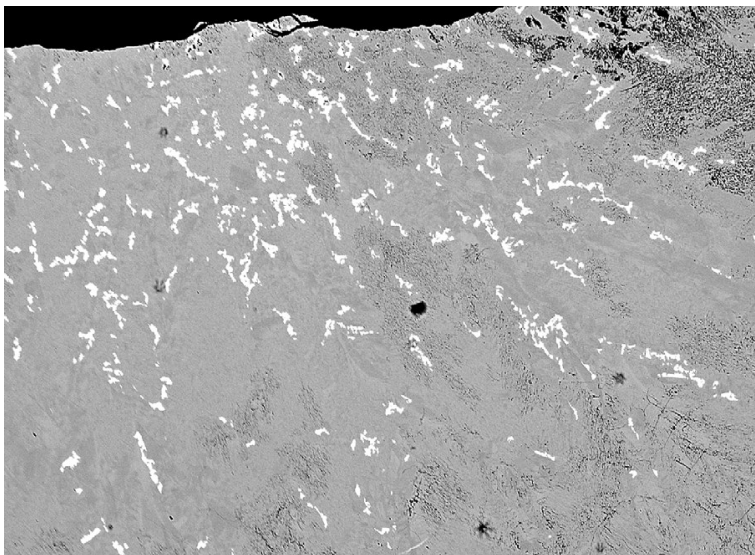
Rammelsbergit byl ve studovaném materiálu zjištěn v několika asociacích. V asociaci s breithauptitem vytváří kovově šedé až několik mm silné lemy kolem staršího breithauptitu (obr. 5), případně Sb-bohatého nikelinu (obr. 6), na které někdy narůstají agregáty mladšího milleritu a violaritu. Na několika vzorcích byly zjištěny až několik mm velké supergenně alterované agregáty rammelsbergitu zatlačující nepravidelná až protáhlá zrna ryzího bismutu o velikosti do 2 - 5 μm (obr. 23). V další asociaci vystupuje jako až několik mm silné lemy kolem staršího nikelinu (obr. 11, 14), někdy v doprovodu mladších agregátů tetraedritu. Posledním zjištěným typem rammelsbergitu jsou až několik mm velké agregáty zatlačované gersdorffitem (obr. 17) nebo zrna s lemy mladšího gersdorffitu (obr. 18).

Ve všech popisovaných asociacích byla pomocí rentgenové práškové difrakční analýzy potvrzena ve směsích s dalšími fázemi přítomnost rammelsbergitu a nepřítom-

nost dalších polymorfních modifikací NiAs_2 - minerálů kruvovitu a pararammelsbergitu.

Zastoupení kationtů v jednotlivých typech studovaného rammelsbergitu (tab. 8 - 9) se zřetelně odlišuje (obr. 24). Vzorky z asociace s breithauptitem vykazují nejširší rozmezí NiCo_1 izomorfie, obsahy Co se pohybují v rozmezí 0.03 - 0.42 *apfu*, dvě bodové analýzy s 0.49 a 0.54 *apfu* Co již spadají až do pole saffloritu (obr. 24). Pro rammelsbergit v asociaci s ryzím Bi byly zjištěny obsahy Co v širokém rozmezí 0.01 - 0.37 *apfu*, vzorky z asociace s nikelinem pak vykazují 0.24 - 0.38 *apfu* Co. Pozoruhodný je Ni-bohatý rammelsbergit z asociace s gersdorffitem, kde byly zjištěny jen minoritní obsahy Co v rozmezí 0.03 - 0.05 *apfu*; přitom koexistující gersdorffit je zřetelně Co-bohatší (0.26-0.38 *apfu*).

Rammelsbergit z jednotlivých asociací se také relativně výrazně liší obsahem S substituující As v aniontu (obr. 25). Sírou nejchudší jsou vzorky z asociace s ryzím bismutem (do 0.09 *apfu*) a breithauptitem (do 0.24 *apfu*);



Obr. 23 Agregáty rammelsbergitu (šedý) s hojnými zrny staršího ryzího bismutu (bílý), Michalovy Hory; šířka obrázku 700 μm , BSE foto J. Sejkora.

Tabulka 8 Chemické složení rammelsbergitu z Michalových Hor (hm. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fe	0.38	0.77	2.00	2.41	0.16	0.00	0.00	1.54	2.06	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	21.85	17.57	12.41	10.13	25.13	26.91	26.85	15.87	17.02	26.50	26.86	26.87	27.08	27.25
Co	6.17	9.96	15.24	16.79	2.76	1.20	1.03	9.69	8.46	1.26	0.19	0.53	0.90	0.28
Cu	0.14	0.25	0.29	0.25	0.07	0.00	0.00	0.81	0.61	0.08	0.01	0.01	0.04	0.00
Sb	0.99	1.25	1.28	1.58	3.24	6.89	7.57	0.26	0.57	3.78	11.16	8.34	2.79	6.29
Bi	0.18	0.25	0.21	0.42	1.10	0.14	0.25	0.14	0.26	0.24	0.07	0.30	0.00	0.00
As	68.98	68.77	64.70	63.91	66.03	62.14	61.81	70.07	68.57	66.49	59.14	61.33	67.80	64.26
S	0.59	0.92	3.68	3.78	0.74	1.56	1.44	0.45	0.90	0.52	0.91	1.28	0.31	0.80
total	99.27	99.74	99.81	99.27	99.23	98.83	98.96	98.81	98.44	99.00	98.32	98.65	98.91	98.87
Fe	0.014	0.029	0.073	0.088	0.006	0.000	0.000	0.058	0.078	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.783	0.627	0.428	0.352	0.910	0.973	0.975	0.573	0.613	0.960	1.002	0.984	0.979	0.993
Co	0.204	0.328	0.486	0.539	0.092	0.040	0.035	0.323	0.282	0.042	0.006	0.018	0.030	0.009
Cu	0.005	0.008	0.009	0.008	0.002	0.000	0.000	0.027	0.020	0.003	0.000	0.000	0.001	0.000
Σ	1.006	0.992	0.995	0.988	1.010	1.013	1.010	0.981	0.993	1.010	1.008	1.003	1.010	1.002
Sb	0.017	0.021	0.021	0.026	0.057	0.120	0.133	0.005	0.010	0.066	0.201	0.147	0.049	0.110
Bi	0.002	0.003	0.002	0.004	0.011	0.001	0.003	0.001	0.003	0.002	0.001	0.003	0.000	0.000
As	1.937	1.923	1.749	1.741	1.873	1.762	1.759	1.983	1.935	1.888	1.728	1.761	1.921	1.834
S	0.038	0.060	0.232	0.241	0.049	0.103	0.096	0.030	0.059	0.034	0.062	0.086	0.020	0.053
Σ	1.994	2.008	2.005	2.012	1.990	1.987	1.990	2.019	2.007	1.990	1.992	1.997	1.990	1.998

Reprezentativní bodové analýzy rammelsbergitu v asociaci s breithauptitem (1-7) a ryzím Bi (8-14); přepočítáno na bázi 3 *apfu*.

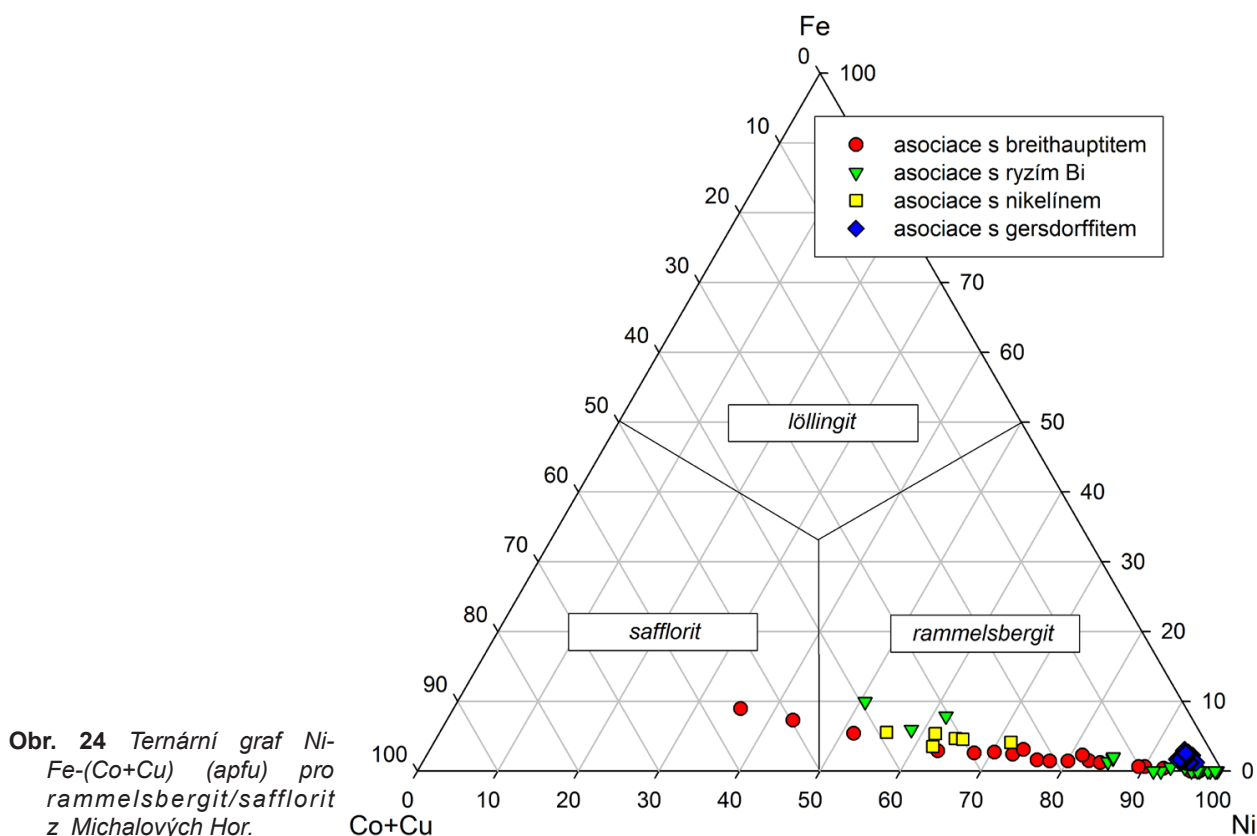
vzorky z asociace s nikelinem vykazují obsahy S v rozmezí 0.25 - 0.42 *apfu*. Zonální rammelsbergit vystupující v asociaci s gersdorffitem má obsahy S v rozmezí 0.44 - 0.69 *apfu*. Vzhledem k tomu, že jeho agregáty mají podle BSE obrazu (obr. 17 - 18) zřetelné hranice vůči koexistujícímu gersdorffitu a v obsazích S mezi oběma fázemi existuje zřetelný rozdíl (obr. 25), lze usuzovat, že tento typ náleží S-bohatému rammelsbergitu a nikoliv As-bohatému gersdorffitu. Obdobné překrytí polí chemického

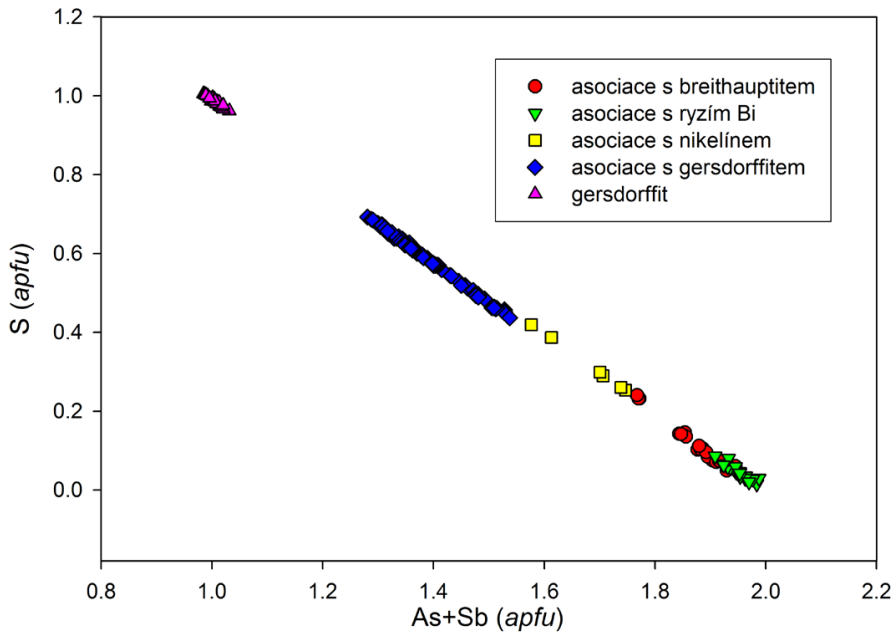
složení těchto dvou minerálních fází popisují na základě studia vzorků z jáchymovského rudního revíru Ondruš et al. (2003). V aniontu byly vedle AsS_4 izomorfie zjištěny i obsahy Sb (obr. 26), v rammelsbergitu z asociace s ryzím Bi až do 0.21 *apfu* a z asociace s breithauptitem do 0.13 *apfu*. Naopak rammelsbergit srůstající s gersdorffitem Sb neobsahuje a v asociaci s nikelinem bylo zjištěno maximálně 0.04 *apfu* Sb.

Tabulka 9 Chemické složení rammelsbergitu z Michalových Hor (hm. %)

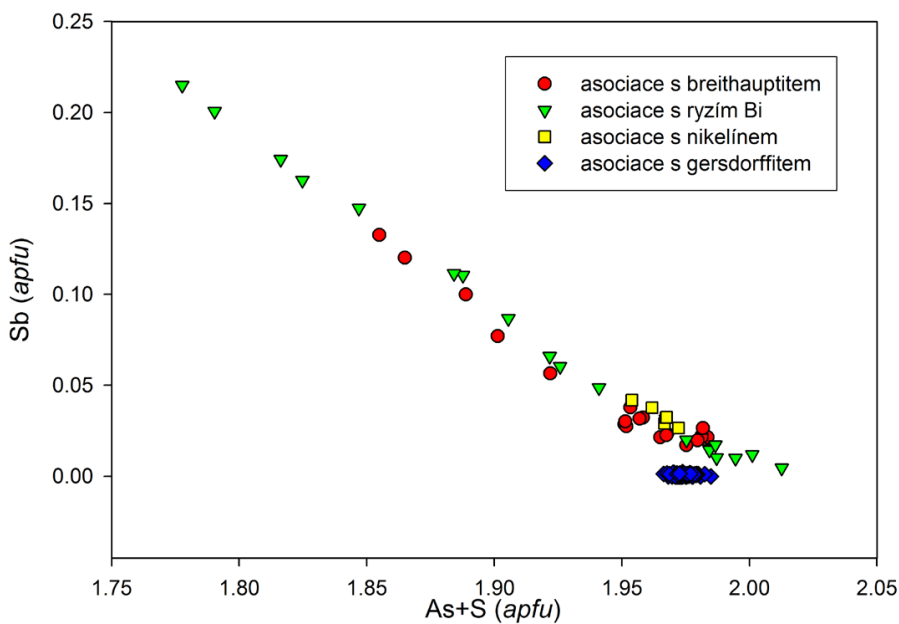
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fe	1.00	1.29	1.13	1.48	1.26	1.58	0.37	0.39	0.39	0.55	0.70	0.72	0.78	0.94
Ni	18.79	18.85	20.67	18.00	19.12	16.56	31.26	29.85	29.75	30.21	31.74	31.64	31.36	31.34
Co	11.10	9.60	7.48	10.34	9.35	12.42	0.94	1.27	1.36	1.57	1.02	1.00	1.15	1.21
Cu	0.07	0.15	0.09	0.09	0.12	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sb	2.61	1.75	2.26	1.95	1.60	2.01	0.05	0.00	0.06	0.07	0.08	0.09	0.15	0.10
Bi	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.62	0.72	0.65	0.41	0.60	0.44	0.55	0.54
As	58.83	62.26	62.87	62.13	63.69	60.20	55.39	59.40	60.44	56.98	53.45	53.99	55.12	54.86
S	6.87	4.60	3.98	4.76	4.14	6.31	10.76	7.73	7.36	9.87	12.39	12.07	11.57	11.90
total	99.28	98.49	98.46	98.75	99.29	99.23	99.39	99.36	100.00	99.66	99.98	99.94	100.68	100.88
Fe	0.035	0.047	0.041	0.053	0.045	0.056	0.012	0.013	0.013	0.018	0.023	0.023	0.025	0.030
Ni	0.625	0.648	0.717	0.617	0.656	0.555	0.979	0.970	0.965	0.953	0.970	0.970	0.962	0.955
Co	0.341	0.305	0.240	0.327	0.296	0.385	0.027	0.038	0.041	0.046	0.029	0.028	0.033	0.034
Cu	0.002	0.005	0.003	0.003	0.004	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Σ	1.004	1.004	1.000	1.001	1.001	1.000	1.018	1.021	1.020	1.017	1.021	1.021	1.019	1.020
Sb	0.042	0.029	0.038	0.032	0.026	0.032	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001
Bi	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.007	0.006	0.004	0.005	0.004	0.005	0.005
As	1.535	1.677	1.709	1.668	1.712	1.581	1.359	1.512	1.537	1.408	1.280	1.297	1.324	1.310
S	0.419	0.289	0.253	0.299	0.260	0.387	0.617	0.460	0.437	0.570	0.693	0.677	0.649	0.664
Σ	1.996	1.996	2.000	1.999	1.999	2.000	1.982	1.979	1.980	1.983	1.979	1.979	1.981	1.980

Reprezentativní bodové analýzy rammelsbergitu v asociaci s nikelinem (1-6) a gersdorffitem (7-14); přepočten na bázi 3 *apfu*.

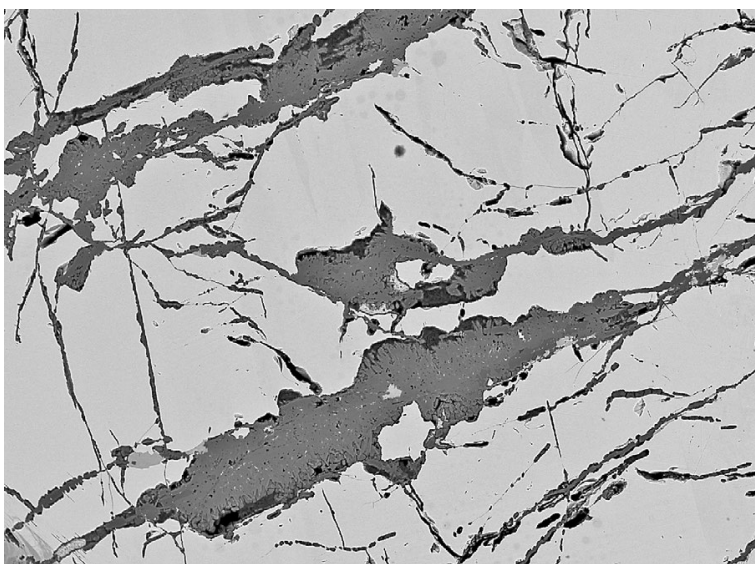




Obr. 25 Graf obsahů (As+Sb) vs. S (apfu) pro rammelsbergit z jednotlivých asociací a gersdorffit z Michalových Hor.



Obr. 26 Graf obsahů (As+S) vs. Sb (apfu) pro rammelsbergit z jednotlivých asociací; Michalovy Hory.



Millerit

Millerit byl zjištěn jako krystalické výplně trhlin ve starším breithauptitu (obr. 27) a vzácněji vytváří v asociaci s breithauptitem i jehličkovité krystaly o délce do 2 mm, zlatavé barvy a kovového lesku. Chemické složení milleritu (tab. 10) se blíží ideálnímu vzorci NiS; zjištěny byly jen minoritní obsahy Fe (do 0.012 apfu), Pb (do 0.001 apfu), Sb (do 0.011 apfu) a As (do 0.003 apfu); jeho empirický vzorec (průměr 11 bodových analýz) je možno na bázi 2 apfu uvést jako $\text{Ni}_{1,00}(\text{S}_{0,99}\text{Sb}_{0,01})_{\Sigma 1,00}$.

Obr. 27 Millerit (tmavě šedý) tvořící krystalické výplně trhlin ve starším breithauptitu (velmi světle šedý), šířka záběru 600 μm , BSE foto J. Sejkora.

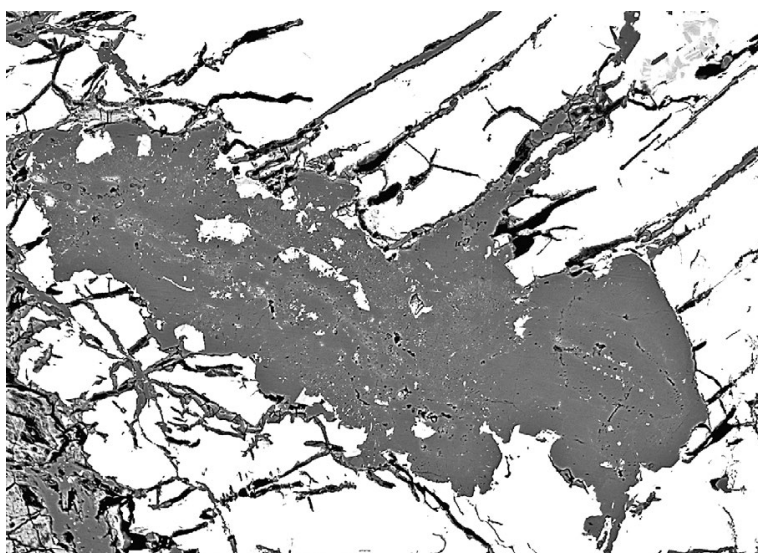
Tabulka 10 Chemické složení milleritu z Michalových Hor (hm. %)

	mean	rozmezí	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Fe	0.27	0.07 - 0.78	0.22	0.26	0.43	0.21	0.22	0.17	0.11	0.07	0.33	0.78	0.22
Pb	0.10	0.06 - 0.13	0.08	0.07	0.06	0.11	0.12	0.07	0.13	0.13	0.09	0.11	0.13
Ni	63.46	62.24 - 64.19	63.43	63.51	63.57	63.69	63.16	62.96	63.95	63.93	63.40	62.24	64.19
Sb	0.70	0.33 - 1.51	0.58	0.75	1.51	0.73	0.66	0.70	0.69	0.33	0.43	0.95	0.39
Bi	0.07	0.00 - 0.33	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	0.17	0.33
As	0.15	0.10 - 0.28	0.28	0.16	0.16	0.17	0.13	0.10	0.12	0.10	0.10	0.19	0.10
S	34.40	34.05 - 34.81	34.05	34.09	34.10	34.12	34.25	34.43	34.60	34.61	34.66	34.67	34.81
total	99.14		98.64	98.94	99.82	99.03	98.53	98.44	99.72	99.16	99.01	99.11	100.16
Fe	0.0045		0.0036	0.0044	0.0071	0.0035	0.0036	0.0029	0.0017	0.0012	0.0054	0.0128	0.0036
Pb	0.0004		0.0004	0.0003	0.0003	0.0005	0.0005	0.0003	0.0006	0.0006	0.0004	0.0005	0.0006
Ni	0.9975		1.0026	1.0023	0.9986	1.0038	0.9981	0.9944	0.9999	1.0017	0.9944	0.9784	0.9986
Σ	1.0025		1.0066	1.0069	1.0059	1.0077	1.0023	0.9976	1.0022	1.0035	1.0001	0.9917	1.0028
Sb	0.0053		0.0044	0.0057	0.0114	0.0055	0.0050	0.0054	0.0052	0.0025	0.0033	0.0072	0.0029
Bi	0.0003		0.0000	0.0005	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0005	0.0000	0.0000	0.0007	0.0014
As	0.0018		0.0035	0.0019	0.0020	0.0021	0.0016	0.0013	0.0015	0.0012	0.0013	0.0024	0.0012
S	0.9901		0.9855	0.9849	0.9807	0.9846	0.9911	0.9958	0.9905	0.9929	0.9953	0.9980	0.9917
Σ	0.9975		0.9934	0.9931	0.9941	0.9923	0.9977	1.0024	0.9978	0.9965	0.9999	1.0083	0.9972

mean a rozmezí pro 11 bodových analýz; přepočteno na bázi 2 apfu.

Violarit

Violarit byl zjištěn jen vzácně jako výplň dutin o velikosti do 500 μm v breithauptitu (obr. 28), jeho agregáty jsou zřetelně mladší než lemy rammelsbergitu a výplně trhlin tvořené milleritem. Při studiu chemického složení violaritu (tab. 11) byl nalezen jistý deficit Fe (0.93 - 1.00 apfu) proti Ni (1.99 - 2.07 apfu). Obdobný Ni-bohatší violarit byl zjištěn při studiu synteticky připravených systémů, chemické složení s maximální teplotní stabilitou je uváděno jako $\text{Fe}_{0.92}\text{Ni}_{2.06}\text{S}_4$ (Craig 1971). V aniontové části vzorce violaritu z Michalových Hor se vedle dominantní S uplatňují i minoritní obsahy Sb (do 0.02 apfu) a As (do 0.01 apfu). Empirický vzorec studovaného violaritu (průměr pěti bodových analýz) je možno na bázi 7 apfu vyjádřit jako $\text{Fe}_{0.96}\text{Ni}_{2.03}(\text{S}_{3.98}\text{Sb}_{0.02}\text{As}_{0.01})_{\Sigma 4.01}$.

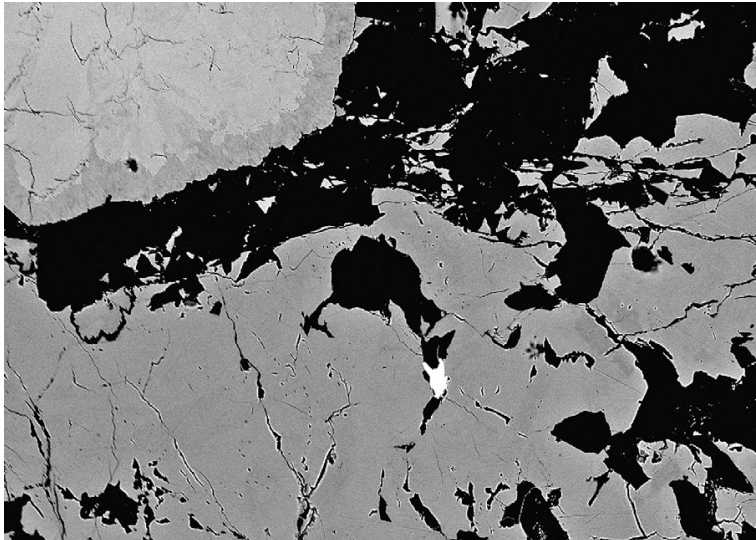


Obr. 28 Violarit (tmavě šedý) tvořící výplně dutin ve starším breithauptitu (velmi světle šedý), šířka záběru 450 μm , BSE foto J. Sejkora.

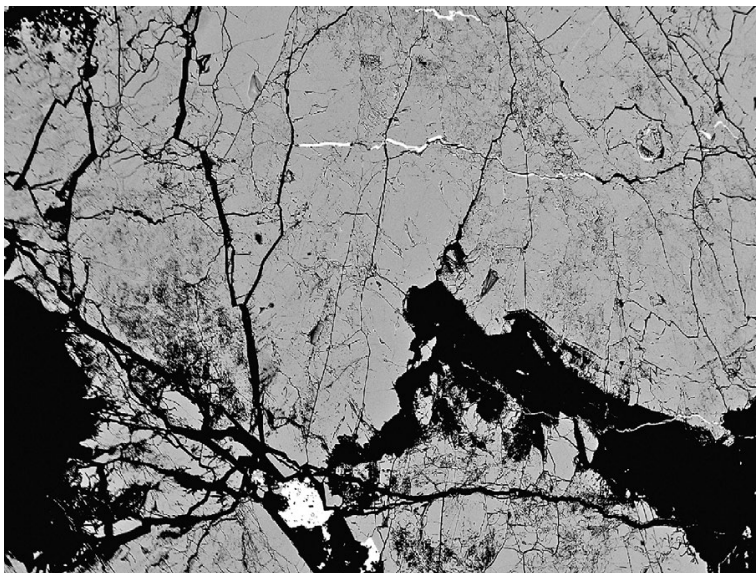
Tabulka 11 Chemické složení violaritu z Michalových Hor (hm. %)

	mean	rozmezí	1	2	3	4	5
Fe	17.45	16.86 - 18.05	17.46	16.86	18.05	17.44	17.43
Pb	0.08	0.00 - 0.14	0.00	0.11	0.07	0.06	0.14
Ni	38.64	37.67 - 39.30	37.67	39.27	38.10	38.89	39.30
Sb	0.65	0.50 - 0.92	0.92	0.57	0.72	0.56	0.50
Bi	0.20	0.14 - 0.32	0.32	0.19	0.20	0.16	0.14
As	0.17	0.13 - 0.29	0.29	0.13	0.18	0.13	0.13
S	41.33	41.23 - 41.47	41.30	41.31	41.23	41.37	41.47
total	98.53		97.95	98.42	98.55	98.61	99.11
Fe	0.964		0.970	0.932	0.998	0.962	0.957
Pb	0.001		0.000	0.002	0.001	0.001	0.002
Ni	2.031		1.992	2.066	2.003	2.040	2.053
Sb	0.017		0.023	0.014	0.018	0.014	0.013
Bi	0.003		0.005	0.003	0.003	0.002	0.002
As	0.007		0.012	0.005	0.007	0.005	0.005
S	3.977		3.998	3.978	3.969	3.975	3.967
Σ	4.004		4.038	4.001	3.998	3.997	3.987

mean a rozmezí pro 5 bodových analýz; přepočteno na bázi 7 apfu.



Obr. 29 Galenit (bílý) v trhlinách tetraedritu (tmavě šedý); agregát v levém horním okraji obrázku je představován nikelinem (světle šedý) s lemem rammelsbergitu (tmavěji šedý); šířka záběru 900 μm , BSE foto J. Sejkora.



Doprovodná sulfidická mineralizace

Galenit byl na studovaných vzorcích zjištěn jen ojediněle jako nepravidelné agregáty o velikosti do 30 μm narůstající v trhlinách staršího tetraedritu (obr. 29). Při studiu jeho chemického složení (tab. 12) byly zjištěny minoritní obsahy Cu (do 0.12 *apfu*) a Sb (do 0.004 *apfu*). Empirický vzorec galenitu (průměr tří bodových analýz) je možno na bázi 2 *apfu* uvést jako $(\text{Pb}_{0.95}\text{Cu}_{0.08})_{\Sigma 1.03}\text{S}_{0.98}$.

Stefanit byl zjištěn až při mikroskopickém studiu nábrusů, vytváří nepravidelné agregáty o velikosti do 300 μm (obr. 21) mezi zrny staršího niklskutteruditu nebo výplně drobných trhlin (obr. 30). Pro jeho chemické složení (tab. 12) jsou charakteristické minoritní obsahy As (do 0.20 *apfu*), který izomorfně zastupuje Sb (obr. 31). Obdobné minoritní obsahy As byly zjištěny (Ondruš et al. 2003) i pro některé vzorky stefanitu z jáchymovského rudního revíru (do 2.38 hm. %, 0.25 *apfu*). Empirický vzorec stefanitu z Michalových Hor (průměr pěti bodových analýz) je možno na bázi 10 *apfu* vyjádřit jako $(\text{Ag}_{5.04}\text{Cd}_{0.01})_{\Sigma 5.05}(\text{Sb}_{0.90}\text{As}_{0.13})_{\Sigma 1.03}\text{S}_{3.93}$.

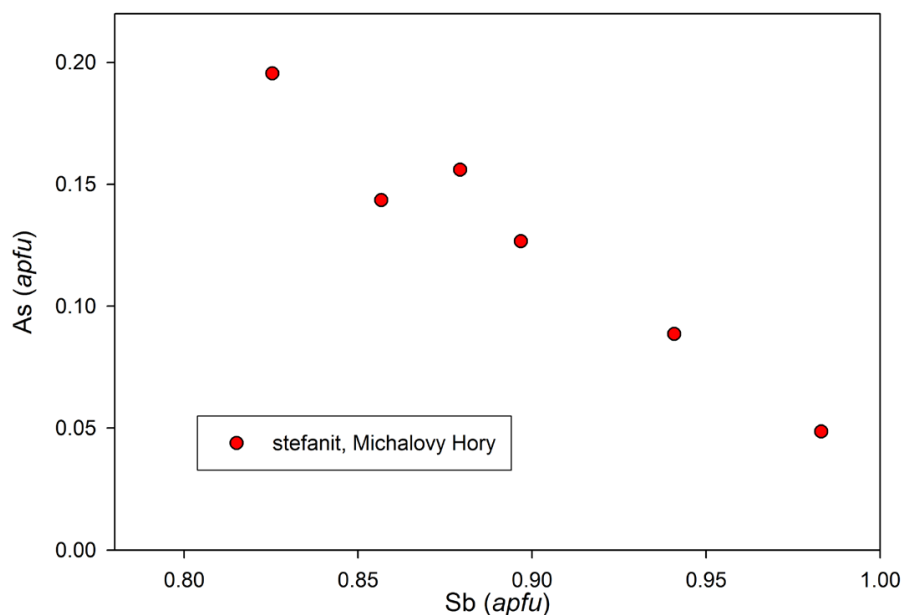
Tetraedrit byl zjištěn jako několik mm velká, kovově šedá zrna narůstající na agregáty nikelinu s lemy rammelsbergitu (obr. 29), v jeho trhlinách byla vzácně pozorována drobná zrna galenitu. Při studiu jeho chemického složení (tab. 13) byly zjištěny minoritní obsahy Ag (do 0.26 *apfu*), mezi dvojmocnými kationty převaha Fe nad Zn a obsahy As (tenantitové) komponenty do 0.66 *apfu*. Empirický vzorec studovaného tetraedritu (průměr sedmi bodových analýz) je možno na bázi 29 *apfu* uvést jako $(\text{Cu}_{9.78}\text{Ag}_{0.22})_{\Sigma 10.00}(\text{Fe}_{1.31}\text{Zn}_{0.51}\text{Co}_{0.04})_{\Sigma 1.86}(\text{Sb}_{3.92}\text{As}_{0.52})_{\Sigma 4.44}\text{S}_{12.70}$.

Obr. 30 Stefanit (bílý) tvořící nepravidelné agregáty a výplně drobných ve starším niklskutteruditu; šířka záběru 1200 μm , BSE foto J. Sejkora.

Tabulka 12 Chemické složení galenitu a stefanitu z Michalových Hor (hm. %)

	galenit				mean	stefanit				
	mean	1	2	3		1	2	3	4	5
Ag	0.00	0.00	0.00	0.00	68.60	69.46	68.93	68.40	68.17	68.04
Pb	85.58	84.49	86.39	85.87	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cd	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.17	0.01	0.12	0.14	0.11
Cu	2.09	3.32	1.33	1.63	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sb	0.08	0.19	0.02	0.03	13.77	12.80	13.12	14.36	13.52	15.05
As	0.00	0.00	0.00	0.00	1.20	1.87	1.35	0.83	1.48	0.46
S	13.64	13.79	13.59	13.53	15.88	15.98	15.81	15.68	16.00	15.91
total	101.39	101.80	101.33	101.06	99.55	100.27	99.21	99.38	99.31	99.57
Ag	0.000	0.000	0.000	0.000	5.043	5.055	5.080	5.060	5.004	5.015
Pb	0.947	0.915	0.968	0.961	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cd	0.000	0.000	0.000	0.000	0.008	0.012	0.000	0.008	0.010	0.008
Cu	0.076	0.117	0.049	0.059	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sb	0.002	0.004	0.000	0.001	0.897	0.825	0.857	0.941	0.879	0.983
As	0.000	0.000	0.000	0.000	0.127	0.196	0.143	0.089	0.156	0.049
S	0.976	0.965	0.983	0.979	3.926	3.912	3.919	3.903	3.951	3.946

mean a jednotlivé bodových analýzy; přepočteno na bázi 2 *apfu* (galenit) a 10 *apfu* (stefanit).



Obr. 31 Graf obsahů Sb vs. As (apfu) pro stefanit z Michalových Hor.

Tabulka 13 Chemické složení tetraedritu z Michalových Hor (hm. %)

	mean	rozmezí		1	2	3	4	5	6	7
Ag	1.41	1.19	- 1.68	1.58	1.68	1.31	1.19	1.51	1.26	1.31
Fe	4.42	4.25	- 4.76	4.44	4.25	4.47	4.29	4.43	4.76	4.32
Co	0.16	0.15	- 0.18	0.17	0.18	0.15	0.17	0.16	0.16	0.16
Zn	2.01	1.68	- 2.15	1.97	2.13	1.94	2.11	2.08	1.68	2.15
Cu	37.52	37.33	- 37.75	37.33	37.37	37.38	37.50	37.56	37.74	37.75
Sb	28.78	27.71	- 29.14	28.96	29.14	28.81	29.10	28.73	27.71	29.05
As	2.35	2.08	- 3.00	2.30	2.08	2.31	2.11	2.38	3.00	2.28
S	24.58	24.41	- 24.72	24.46	24.41	24.62	24.41	24.72	24.72	24.70
total	101.23			101.20	101.25	100.98	100.87	101.57	101.03	101.72
Ag	0.216			0.243	0.259	0.202	0.183	0.231	0.193	0.201
Cu	9.783			9.758	9.781	9.761	9.828	9.754	9.799	9.797
Σ	9.999			10.001	10.040	9.962	10.011	9.986	9.992	9.998
Fe	1.312			1.319	1.266	1.328	1.279	1.310	1.406	1.276
Co	0.043			0.045	0.047	0.040	0.044	0.041	0.041	0.041
Zn	0.509			0.501	0.542	0.492	0.537	0.524	0.424	0.541
Σ	1.864			1.865	1.856	1.861	1.860	1.875	1.871	1.858
Sb	3.917			3.951	3.981	3.927	3.981	3.894	3.755	3.936
As	0.520			0.511	0.462	0.511	0.468	0.524	0.661	0.503
Σ	4.437			4.461	4.442	4.438	4.449	4.418	4.415	4.439
S	12.700			12.672	12.661	12.739	12.680	12.721	12.721	12.705

mean a rozmezí pro 7 bodových analýz; přepočteno na bázi 29 apfu.

Diskuse a závěr

Na základě studia makro- i mikrostruktur je možno vznik studované asociace zjednodušeně vyjádřit následující paragenetickou sekvencí: breithauptit, nikelin, bismut → Sb-nikelin → rammelsbergit → gersdorffit → niklskutterudit → millerit, violarit, tetraedrit → stefanit, galenit. Z uvedené sekvence vyplývá, že v první etapě vývoje mineralizace (vznik arsenidů a sulfoarsenidů) docházelo ke zřetelnému vzrůstu aktivity As v působících fluidech nebo změně redox-potenciálů (monarsenidy → diarsenidy → triarsenidy); v druhé mladší etapě se naopak As uplatňoval výrazně méně a vznikají sulfidy - nejdříve Ni (millerit, violarit) a později i Cu, Pb a Ag (tetraedrit, galenit, stefanit).

Výskyt breithauptitu, milleritu a violaritu nebyl dosud z rudního revíru Michalovy Hory znám. Nález makroskopických až několik cm velkých zrn breithauptitu je unikátním i v rámci České republiky; jeho uvádění ojedinělé výskyty z Jáchymova, Příbrami, Rožné a Olší jsou zpravidla omezeny jen na mikroskopické agregáty (Pauliš 2011).

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat za spolupráci při laboratorním studiu I. Mackovi (Národní muzeum, Praha), stejně tak recenzentům M. Števkovi (Univerzita Komenského, Bratislava) a R. Pažoutovi (Vysoká škola chemicko-technologická, Praha) za kritické připomínky, které pomohly zvýšit odbornou úroveň rukopisu. Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2015/01, 00023272).

Literatura

- Alsen N. (1925) Röntgenographische Untersuchung der Kristallstrukturen von Magnetkies, Breithauptit, Pentlandit, Millerit und verwandten Verbindungen. *Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar*, 47, 19-72.
- Andrle A. (1997) Michalovy Hory. *Speleo* 24, 57-58.
- Anthony J. W., Bideaux R. A., Bladh K. W., Nichols M. C. (1990) Handbook of mineralogy. Volume I. Elements, sulfides, sulosalts. *Mineral data publishing, Tucson, Arizona*, 588 s.
- Burnham Ch. W. (1962) Lattice constant refinement. *Carnegie Inst. Washington Year Book* 61, 132-135.
- Craig J. R. (1971) Violarite stability relations. *Am. Mineral.* 56, 1303-1311.
- Fiala V., Mrázek P. (1977) Das Mineralvorkommen von Michalové Hory bei Mariánské Lázně. *Folia Mus. Rer. natur. Bohem. occident., Geol.* 10, 3-17.
- Gramblička R. (2015) Objev bohatého Pb-Zn-Cu zrudnění v Chodové Plané. *Minerál* 23, 1, 60-64.
- Gritsenko Y. 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, 51-65.
- Hewitt D. F. (1948) A partial study of the NiAs-NiSb system. *Econ. Geol.* 43, 5, 408-417.
- Kratochvíl J. (1958) Topografická mineralogie Čech II. *NČSAV Praha*.
- Ondruš P. (1993) ZDS - A computer program for analysis of X-ray powder diffraction patterns. *Materials Science Forum*, 133-136, 297-300, EPDIC-2. *Enchede*.
- 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.
- Parviainen A., Gervilla F., Melgarejo J. C., Johanson B. (2008) Low-temperature, platinum-groups-bearing Ni arsenide assemblage from the Atrevida mine (Catalonian Coastal Ranges, NE Spain). *N. Jb. Mineral. Abh.* 181, 1, 33-49.
- Pauliš P. (1990) Tennantit z Měděnce a Michalových Hor. *Věst. Ústř. Úst. geol.* 65, 5, 353-357.
- Pauliš P. (1993) Köttigit z Michalových Hor (v. od Chodové Plané). *J. Czech Geol. Soc.* 38, 3-4, 218.
- Pauliš P. (2011) Nový přehled minerálů České republiky a jejich lokalit, 1. a 2. díl. *Kutná Hora, Kutná Hora*, 232 s.
- Pauliš P., Jebavá I., Vlk J. (2012) Linarit z Dolního Kramolína (rudní revír Michalovy Hory, Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 20, 1, 83-86.
- Petruk W., Harris D. C., Stewart J. M. (1971) Characteristics of the arsenides, sulpharsenides, and antimonides. *Can. Mineral.* 11, 150-186.
- Pouchou J. L., Pichoir F. (1985) "PAP" (φρZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.)*. San Francisco Press, San Francisco, 104-106.
- Števkó M., Sejkora J., Litochleb J., Macek I., Bačik P. (2013) Krutovit a sprievodné minerály z lokality Dobšiná-Teliatko (Slovenská republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 21, 1, 1-14.
- Wyckoff R. W. G. (1963) Crystal Structures 1. Second edition. *Interscience Publishers, New York, New York*, 85-237.
- Yvon K., Jeitschko W., Parthé E. (1977) Lazy Pulverix, a computer program for calculation X-ray and neutron diffraction powder patterns. *J. Appl. Cryst.* 10, 73-74.