

## Príspevok k chemickému zloženiu libethenitu z typovej lokality: ložisko Podlipa, Ľubietová (Slovenská republika)

### Contribution to the chemical composition of libethenite from the type locality: Podlipa copper deposit, Ľubietová (Slovak Republic)

MARTIN ŠTEVKO<sup>1)\*</sup>, JIŘÍ SEJKORA<sup>2)</sup> A ŠTEFAN SÚLOVEC<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>UK Mining Ventures Ltd., No. 1, The Old Coach Yard, East Coker; Somerset, BA22 9HY; Great Britain;

\*e-mail: msminerals@gmail.com

<sup>2)</sup>Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice, Česká republika

<sup>3)</sup>Stará dedina 40/37, 951 05 Veľký Cetín, Slovenská republika

ŠTEVKO M, SEJKORA J, SÚLOVEC Š (2017) Príspevok k chemickému zloženiu libethenitu z typovej lokality: ložisko Podlipa, Ľubietová (Slovenská republika). Bull Mineral Petrolog 25(2): 252-259 ISSN: 2570-7337

#### Abstract

This paper is dealing with chemical composition of various morphological forms of libethenite from the type locality, Podlipa copper deposit near Ľubietová, Slovakia. The unit-cell parameters of different types of libethenite as well as relationships with other associated supergene minerals are also presented. Libethenite is one of the most common supergene minerals at the locality studied. It occurs mostly as developed dark green, olive green to pale green pseudo-octahedral to short prismatic crystals up to 9.5 mm in size, which are often grouped to aggregates, drusy coatings or crystalline crusts on fissures and cavities of quartz or host rocks. Other morphological forms of libethenite e.g., crystals with phantoms, hemispherical aggregates up to 11 mm with radial internal structure or olive green acicular crystals up to 5 mm in size were also observed, but are comparably rare. Libethenite is predominantly associated with pseudomalachite (or its other polymorphs: reichenbachite and ludjibaite), Fe and Mn-oxides. Its association with malachite is also possible, but is not so common. Observed paragenetic relationships of libethenite and minerals of pseudomalachite group indicate that prevalent amount of pseudomalachite group minerals is slightly older than libethenite and only minor amounts of them crystallized later (possibly the second generation?), hence the pseudomorphoses of pseudomalachite after libethenite are very rare. Notable vertical difference in a distribution of libethenite and minerals of pseudomalachite group across the supergene zone *in-situ*, which is well uncovered at the Rainer mining field, was not confirmed. Libethenite from Ľubietová is mostly homogenous in BSE, only sporadically it shows strong oscillatory to irregular chemical zoning, which is caused by  $PA_{S_1}$  isomorphism. Except of dominant Cu contents all morphological forms of libethenite has minor contents of Fe (up to 0.03 *apfu*) and Al (up to 0.01 *apfu*). Nearly all studied samples contained at least minor amounts of As, which are typically up to 0.02 *apfu*, but two samples of acicular crystals has elevated and very variable As content (from 0.01 to 0.58 *apfu*, with one spot already representing P-rich olivenite). Minor amounts of Si (up to 0.01 *apfu*) were also observed in several samples.

**Key words:** supergene minerals, libethenite, olivenite, olivenite-libethenite series, olivenite group, X-ray powder data, chemical composition, type locality, Podlipa deposit, Ľubietová, Slovak Republic

Obdrženo: 8. 11. 2017; přijato 22. 12. 2017

#### Úvod

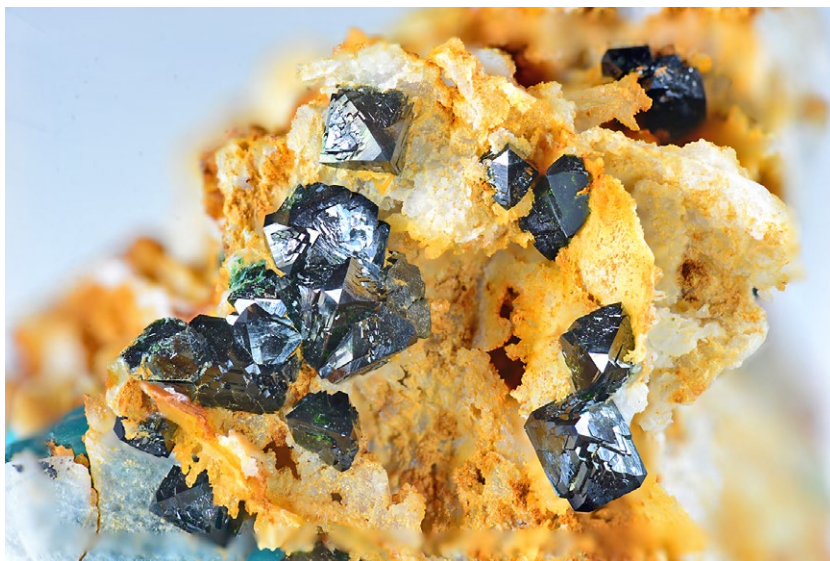
Libethenit,  $Cu_2(PO_4)(OH)$  je relatívne zriedkavý supergénny minerál. Ako nový minerál ho opísal Breithaupt (1823) z ložiska Podlipa a pomenoval ho podľa nemeckého názvu obce Ľubietová (Libethen), napriek skutočnosti, že už Leonhard (1812), Zipser (1817) a Jonas (1820) predpokladali, že ide o nový minerál. Kryštálovú štruktúru libethenitu ako prvý vyriešil Heritsch (1940) a neskôr spresnili Walitzi (1963), Cordsen (1978), Keller et al. (1979), Belik et al. (2007, 2011) a Zema et al. (2010), prevažne na vzorkách z Ľubietovej, pričom všetky práce konštatujú, že libethenit je pri izbovej teplote rombický minerál s priestorovou grupou  $Pn\bar{m}$ . Belik et al. (2011) zistili, že pri teplote 160K (-113.15 °C) dochádza v synteticky pripravenom libethenite k transformácii sy-

metrie z rombickej  $Pn\bar{m}$  na monoklinickú  $P2_1/n$ . Predpoklad, že  $AsO_4$  analóg libethenitu, olivenit má monoklinickú symetriu s priestorovou grupou  $P2_1/n$  vyjadril ako prvý Toman (1977), čo neskôr potvrdili práce Burns, Hawthorne (1995) a Li et al. (2008). Existencia relatívne značnej  $AsO_4 \leftrightarrow PO_4$  izomorfie v aniónovej pozícii medzi olivenitom a libethenitom bola potvrdená v prírodných aj syntetických vzorkách (Braithwaite 1983; Sejkora et al. 2006; Števkó 2014; Števkó, Sejkora 2014; Súľovec 2015; Majzlan et al. 2015; Vrtiška et al. 2016). Prekvapivo publikovaných chemických analýz libethenitu z Ľubietovej je len malé množstvo a sú prevažne staršieho dáta (napr. Beudant 1823, Kühn 1844, Bergemann 1858). Táto práca prináša nové údaje o chemickom zložení rôznych morfológických typov libethenitu z typovej lokality.

### Lokalizácia a geologicko-ložisková charakteristika

Cu ložisko Podlipa sa nachádza 1.5 km východne od centra obce Ľubietová, na južných svahoch kóty Vysoká (995.6 m n. m.). Hlavné haldové pole na ložisku Podlipa je situované v Zelenej doline. Približne 400 m na severozápad od tohto haldového poľa je v bočnom údolí situované banské pole Rainer, ktoré predstavuje západný segment ložiska Podlipa.

Hydrotermálna rudná mineralizácia na ložisku Podlipa má charakter žilníka a je vyvinutá v terigénnych permských metapieskovcoch, zlepenkoch a bridliciach predajnianskeho súvrstvia, ktoré je súčasťou ľubietovskej skupiny veporika (Vozárová, Vozár 1988; Polák et al. 2003; Slavkay et al. 2004). Jednotlivé žilné štruktúry mali podľa dochovaných historických údajov rôznu smer (V - Z alebo S - J) a sklon okolo 50°, pričom maximálna hrúbka zrudneného žilnikovo-impregnačného pásma dosahovala 30 až 40 m (Bergfest 1951, Slavkay et al. 2004). Primárna mineralizácia na ložisku Podlipa je druhoivo relatívne chudobná. Dominantným rudným minerálom je chalkopyrit, menej častý je pyrit a minerály tetraedrit-tennantitovej rady. V podradnom množstve sa vyskytuje aj arzenopyrit, bizmutinit, cinabarit, galenit, kasiterit, kobaltit, kupčičkit, matildit(?), siegenit a zlato. Z nerudných minerálov je prítomný kremeň, siderit, ankerit až Fe-dolomit, kalcit a skoryl (Hauerová et al. 1989, Slavkay et al. 2004, Michňová et al. 2008, Luptáková et al. 2012, 2016). Na ložisku je výrazne vyvinutá oxidačná zóna. Medzi časté supergénne minerály patrí pseudomalachit, malachit, libethenit, kuprit, meď, hematit, goethit a Mn oxidy. Zriedkavejšie sa vyskytuje akantit, azurit, brochantit, covellit, farmakosiderit, chalkozín, kyanotrichit, langit, ludjibait, mrázekit, reichenbachit a sadrovec (Čech, Láznicka 1965; Fígušová 1977; Povondra, Řídkošil 1980; Řídkošil, Povondra 1982; Hyršl 1991; Řídkošil et al. 1992; Effenberger et al. 1994; Luptáková et al. 2012, Milovská et al. 2014). Pre libethenit (Breithaupt 1823) a mrázekit (Řídkošil



**Obr. 1** Charakteristické čiernozelené pseudooktaédrické kryštály libethenitu do 6 mm v asociácii spolu s pseudomalachitom, Podlipa - banské pole Rainer; foto A. Russ, šírka záberu je 40 mm.



**Obr. 2** Svetlozelené pseudooktaédrické kryštály libethenitu s fantómovým vývojom, Podlipa - banské pole Rainer; foto P. Škácha, šírka záberu je 2.5 mm.



**Obr. 3** Polgulfonité kryštalické agregáty libethenitu na kremeň, Podlipa - banské pole Rainer. Foto P. Škácha, šírka záberu je 12 mm.

et al. 1992; Effenberger et al. 1994) je ložisko Podlipa typovou lokalitou. Novšie bol v banskom poli Rainer zistený výskyt bizmutitu, Bi- a Cu-bohatého corkitu, kintoreitu a petitjeanitu (Števkó et al. 2016).

Ložisko Podlipa bolo v minulosti sprístupnené relatívne veľkým množstvom štôlní. K najvýznamnejším patrili štôlne Spodný, Stredný, Horný a Najvyšší Johan, Helena, Anton, Horná a Dolná Mária Empfängnis a Clemens. V banskom poli Rainer boli hlavnými banskými dielami štôlne Horný Ladislav, Dolný Ladislav a Rainer (Bergfest 1951). Konkrétne údaje o začiatkoch ťažby medi na ložisku Podlipa chýbajú. Prvé písomné údaje pochádzajú až zo 14. storočia. Najväčší rozmach ťažby medi bol na ložisku Podlipa zaznamenaný v 15. a 16. storočí. V neskoršom období ťažba na ložisku stagnovala a začiatkom druhej polovice 19. storočia úplne zanikla (Bergfest 1951; Vlachovič 1964).

Štúdované vzorky libethenitu (32 kusov) boli získané terénnym zberom vo vrchnej časti hlavného haldového poľa (najmä na haldách zo štôlne Stredný, Horný a Najvyšší Johan; 11 vzoriek), na haldách v banskom poli Rainer (najmä na halde štôlne Dolný Ladislav, 7 vzoriek) a v celom vertikálnom profile supergénnej zóny v banskom poli Rainer, prístupnej v starých banských prácach od povrchu až po dobývky pod úrovňou štôlne Rainer (14 vzoriek).

## Metodika

Mikrofotografická dokumentácia libethenitu bola vyhotovená na mikroskope Zeiss Stemi2000 (P. Škacha; Hornické muzeum, Příbram, ČR).

Röntgenové práškové difrakčné údaje rôznych morfológických typov libethenitu boli získané pomocou práškového difraktometra Bruker D8 Advance (Katedra mineralógie a petrológie, PríF UK, Bratislava, SR) s polovodičovým pozične citlivým detektorom LynxEye s využitím  $\text{CuK}\alpha$  žiarenia za nasledovných podmienok: napätie 40 kV, prúd 40 mA, krok  $0.01^\circ 2\theta$ , čas 3 s/krok. Pripravené práškové preparáty boli pre zníženie pozadia záznamu nanosené v acetónovej suspenzii na nosič zhotovený z monokryštálu Si. Získané difrakčné údaje boli vyhodnotené pomocou softvéru Bruker DIFFRAC<sup>plus</sup> EVA a boli indexované na základe teoretického práškového záznamu, ktorý bol vypočítaný z publikovaných údajov o kryštálovej štruktúre libethenitu (Cordsen 1978). Pozície jednotlivých difrakčných maxím boli spracované profilovou funkciou Pseudo-Voigt a spresnené pomocou profilového fitovania v programe HighScore Plus. Mriežkové parametre študovaných libethenitov boli spresnené metódou najmenších štvorcov pomocou programu Celref (Laugier, Bochu 2011).



**Obr. 4** Olivovozelené ihlicovité kryštály As-bohatého libethenitu zoskupené do radiálnych agregátov v dutine kremeňa, Podlipa - hlavné haldové pole. Foto P. Škacha, šírka záberu je 18 mm.

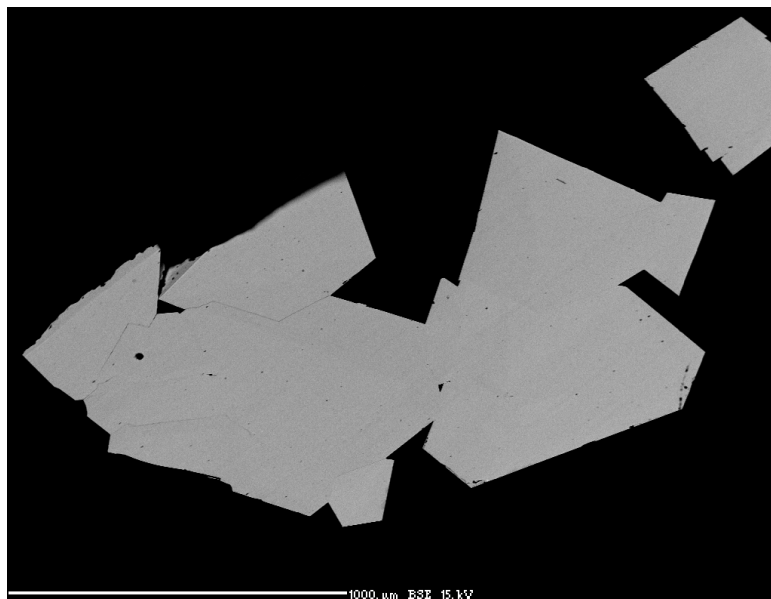
**Tabuľka 1** Mriežkové parametre rôznych morfológických typov libethenitu z ložiska Podlipa (indexované v rombickej priestorovej grupe  $Pn\bar{m}$ ) a ich porovnanie s publikovanými údajmi; po - pseudooktaédrické kryštály, kp - krátko-prizmatické kryštály, ihl - ihlicovité kryštály, f - fantómové pseudooktaédrické kryštály, pg - polguľovité agregáty

citácia	typ, lokalita	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å <sup>3</sup> ]
táto práca	po, Podlipa	8.062(1)	8.393(2)	5.885(1)	398.2(1)
táto práca	po, Rainer	8.066(1)	8.396(1)	5.8866(9)	398.6(1)
táto práca	kp, Podlipa	8.069(2)	8.397(1)	5.8857(4)	398.8(1)
táto práca	kp, Rainer	8.064(1)	8.394(1)	5.887(1)	398.5(1)
táto práca	ihl, Podlipa	8.286(1)	8.279(1)	5.903(1)	404.9(2)
táto práca	f, Rainer	8.071(1)	8.399(1)	5.886(1)	399.02(2)
táto práca	pg, Rainer	8.065(1)	8.392(1)	5.894(1)	398.9(1)
Cordsen (1978)	Ľubietová	8.071(2)	8.403(4)	5.898(3)	400.01
Zema et al. (2011)	Ľubietová	8.0614(2)	8.3972(2)	5.8870(1)	398.51(2)
Lafuente et al. (2015)	Ľubietová	8.0623(3)	8.4001(4)	5.8892(2)	398.84(2)

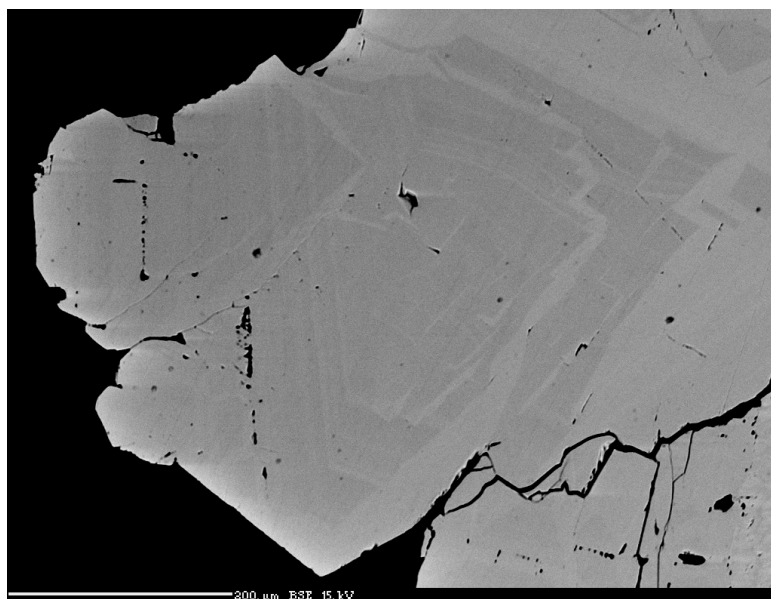
Chemické zloženie 32 vzoriek libethenitu bolo kvantitatívne študované pomocou elektrónového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta, MU, Brno, ČR) za týchto podmienok: WD analýza, 15 kV, 10 nA, priemer elektrónového lúča 5  $\mu\text{m}$ , použité štandardy a spektrálne čiary: albit (Na K $\alpha$ ), sanidín (K K $\alpha$ , Al K $\alpha$ , Si K $\alpha$ ),  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Mg K $\alpha$ ), fluóropatit (Ca K $\alpha$ , P K $\alpha$ ), vanadinit (Pb M $\alpha$ , Cl K $\alpha$ ), almandín (Fe K $\alpha$ ), spessartín (Mn K $\alpha$ ),  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  (Ni K $\alpha$ ), Co (Co K $\alpha$ ), lammerit (Cu L $\alpha$ , As L $\alpha$ ), gahnit (Zn K $\alpha$ ),  $\text{ScVO}_4$  (V K $\alpha$ ), Sb (Sb L $\beta$ ), Bi (Bi M $\beta$ ),  $\text{SrSO}_4$  (S K $\alpha$ ) a topás (F K $\alpha$ ). Obsahy vyššie uvedených prvkov, ktoré nie sú zahrnuté v tabuľke, boli kvantitatívne analyzované, ale zistené koncentrácie boli pod detekčným limitom elektrónovej mikroanalýzy (cca 0.03 - 0.05 hm. % pre jednotlivé prvky). Získané údaje boli korigované pomocou softvéru PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

## Výsledky

Libethenit patrí po mineráloch pseudo-malachitovej skupiny a malachite k najbežnejším supergénnym fázam na ložisku Podlipa (najmä vo vrchnej časti haldového poľa na Podlipi, ako aj na haldách a v prístupných banských dielach v banskom poli Rainer). Najčastejšie vytvára idiomorfne vyvinuté, čierozelené, olivovozelené až svetlozelené pseudooktaédrické (obr. 1) až krátkoprismatické kryštály so skleným leskom, ktorých veľkosť bežne dosahuje 2 mm a zriedkavo až 9.5 mm. Jednotlivé kryštály libethenitu sú často zoskupené do agregátov, drúz a kryštalických kôr v puklinách a dutinách kremeňa alebo okolitých hornín. Zriedkavejšie sú kryštály s fantómovým vývojom (obr. 2). Ojedinele boli na vzorkách z banského poľa Rainer pozorované aj maximálne 11 mm veľké polgulovité agregáty libethenitu (obr. 3) s radiálnou vnútornou stavbou a kryštalickým povrchom. V dvoch vzorkách z vrchnej časti hlavného haldového poľa na Podlipi boli v dutinách žilného

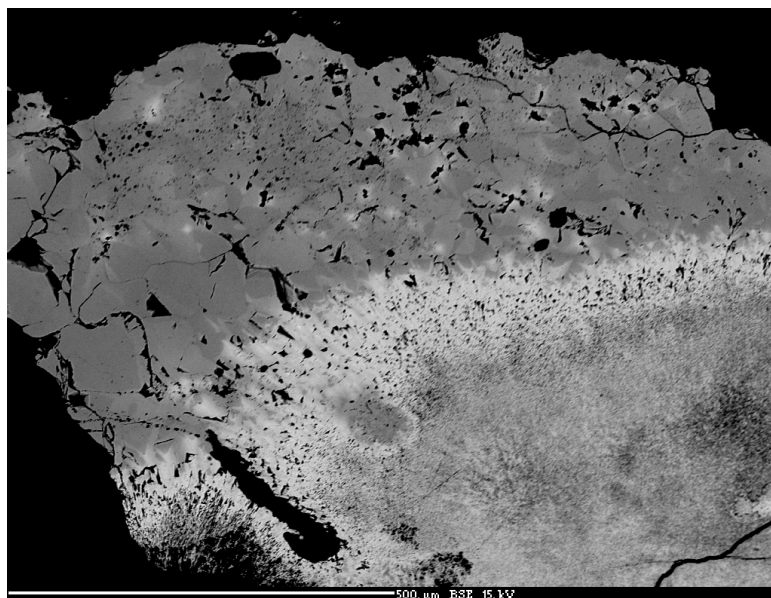


Obr. 5 Chemicky homogénne pseudooktaédrické kryštály libethenitu, Podlipa - hlavné haldové pole. BSE foto M. Števkó.



Obr. 6 Oscilačne až nepravidelne chemicky zonálne pseudooktaédrické kryštály libethenitu, Podlipa - banské pole Rainer. BSE foto M. Števkó.

Obr. 7 Výrazná nepravidelná chemická zónnosť agregátu ihlicovitých kryštálov As-bohatého libethenitu, Podlipa - hlavné haldové pole. BSE foto M. Števkó.



Tabuľka 2 Reprezentatívne chemické analýzy rôznych morfológických typov libethenitu z hlavného haldového poľa na Podlipi (hm. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	po	po	po	po	po	kp	kp	kp	kp	ihl	ihl	ihl	ihl	ihl	ihl	ihl	ihl	ihl	ihl	ihl
FeO	0.00	0.00	0.09	0.00	0.14	0.08	0.00	0.00	0.00	0.53	0.13	0.28	0.41	0.27	0.41	0.18	0.12	0.22	0.00	0.25
CuO	66.56	65.86	66.21	65.53	66.63	66.21	67.01	67.61	65.79	66.00	65.22	65.92	61.45	60.38	60.16	67.89	63.95	62.11	63.47	60.93
CoO	0.00	0.00	0.11	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	0.00	0.00	0.00
NiO	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	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZnO	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	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.15	0.23	0.03	0.03	0.03	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.03	0.00
SiO <sub>2</sub>	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.06	0.05	0.08	0.10	0.00	0.08	0.10	0.09	0.00	0.00	0.12	0.04	0.10
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.22	0.29	0.17	0.17	0.00	0.00	0.29	0.16	0.26	0.92	0.85	0.60	21.78	25.33	20.95	1.22	6.03	22.03	5.58	19.93
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	30.21	29.79	29.84	30.02	30.07	28.86	28.96	29.46	28.86	29.04	29.17	29.56	14.10	11.41	14.35	28.71	25.08	13.94	22.27	14.52
SO <sub>3</sub>	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	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00
total	96.99	96.01	96.43	95.72	96.83	95.33	96.49	97.32	94.99	96.60	95.47	96.41	97.83	97.49	95.94	98.06	95.17	98.45	91.39	95.72
Fe <sup>2+</sup>	0.000	0.000	0.003	0.000	0.005	0.003	0.000	0.000	0.000	0.018	0.004	0.009	0.015	0.010	0.015	0.006	0.004	0.008	0.000	0.009
Cu <sup>2+</sup>	1.957	1.957	1.972	1.941	1.977	2.044	2.052	2.036	2.018	1.982	1.952	1.965	1.983	1.983	1.960	2.056	1.981	1.999	2.198	2.018
Co <sup>2+</sup>	0.000	0.000	0.004	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	0.000	0.000	0.000
Ni <sup>2+</sup>	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	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn <sup>2+</sup>	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	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al <sup>3+</sup>	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.007	0.011	0.002	0.001	0.001	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.001	0.000
Σ A-site	1.957	1.959	1.979	1.941	1.982	2.054	2.063	2.038	2.020	2.001	1.956	1.976	1.998	1.993	1.975	2.064	1.985	2.007	2.200	2.027
Si <sup>4+</sup>	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.002	0.003	0.004	0.000	0.004	0.004	0.004	0.000	0.000	0.005	0.002	0.004
As <sup>5+</sup>	0.005	0.006	0.004	0.004	0.000	0.000	0.006	0.003	0.005	0.019	0.018	0.012	0.486	0.576	0.472	0.026	0.129	0.491	0.134	0.457
P <sup>5+</sup>	0.995	0.993	0.996	0.996	1.000	0.999	0.994	0.994	0.992	0.978	0.978	0.988	0.510	0.420	0.524	0.974	0.871	0.503	0.864	0.539
S <sup>6+</sup>	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	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
Σ T-site	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
OH	0.915	0.921	0.958	0.882	0.964	1.117	1.137	1.080	1.043	1.007	0.916	0.953	1.000	0.990	0.954	1.132	0.970	1.021	1.403	1.059

po - pseudooktaédrické kryštály, kp - krátkoprizmatické kryštály, ihl - ihlicovité kryštály

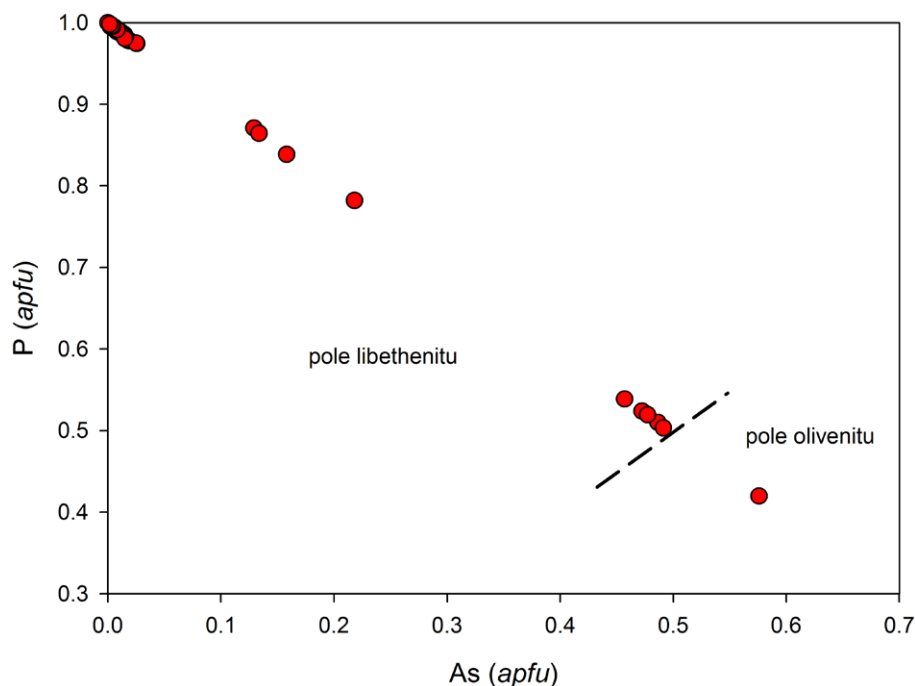
kremeňa zistené maximálne 5 mm veľké ihlicovité až tenkotabuľkovité kryštály s olivovo zelenou farbou, ktoré sú zoskupené do radiálnych agregátov (obr. 4).

Libethenit sa najčastejšie vyskytuje v asociácii spolu so pseudomalachitom (resp. richenbachitom alebo ludjibaitom) a Fe a Mn-oxidmi. Zriedkavejšie je asociovaný aj spolu s malachitom. Napriek skutočnosti, že v banskom poli Rainer boli nájdené viaceré vzorky, kde sa vyskytoval libethenit aj mrázekit na jednom kuse žiloviny, tieto dve fázy doteraz neboli pozorované v priamom paragenetickom vzťahu.

Paragenetický vzťah libethenitu a minerálov pseudomalachitovej skupiny naznačuje, že prevažná časť minerálov pseudomalachitovej skupiny kryštalizovala tesne pred libethenitom a len minoritná časť (II. generácia?) až neskôr. Pseudomorfozy pseudomalachitu po libethenite sú relatívne vzácne. Výraznejšie rozdiely vo vertikálnom zastúpení libethenitu a minerálov pseudomalachitovej skupiny v rámci vrchnej časti supergéennej zóny, ktorá je dobre prístupná v banských dielach v poli Rainer neboli potvrdené. Detailné vzorkovanie v celom vertikálnom profile supergéennej zóny v banskom poli Rainer (67 metrov po úklone od povrchu až po dobývku pod úrovňou štôlne Rainer) poukazuje na relatívne rovnomerný výskyt libethenitu a minerálov pseudomalachitovej skupiny, pričom libethenit je v celom profile zriedkavejší a minerály pseudomalachitovej skupiny dominujú. Vertikálna zonálnosť v distribúcii libethenitu a pseudomalachitu, ktorú uvádzajú Crane et al. (2001) z viacerých austrálskych lokalít sa na ložisku Podlipa nepotvrdila.

Spresnené mriežkové parametre rôznych morfológických typov libethenitu z ložiska Podlipa sú uvedené v tab. 1. Získané hodnoty mriežkových parametrov rôznych morfológických typov libethenitu sa významnejšie neodlišujú. Výraznejšie odchyľky boli zistené len v prípade ihlicovitých





Obr. 8 Graf závislosti obsahu As v P (apfu) v libethenitoch z Ľubietovej.

### PodĎakovanie

Autori ďakujú P. Škáchovi za vyhotovenie mikrofotografií libethenitu a R. Škodovi za pomoc pri laboratórnom výskume. Veľká vďaka patrí M. Volejníkovi, M. Zemanovi a J. Plecháčkovi za pomoc pri terénnom výskume na lokalite a tiež P. Vargovi za poskytnutie vzorky ihlicovitého libethenitu na výskum. Predložená práca vznikla za finančnej podpory Ministerstva kultúry ČR v rámci inštitucionálneho financovania dlhodobého koncepčného rozvoja výskumnej organizácie Národní muzeum (00023272 - cieľ DKRVO 2017/01) pre J. Sejkoru.

### Literatúra

- BELIK AA, KOO HJ, WHANGBO MH, TSUJII N, NAUMOV P, TAKAYAMA-MUROMACHI E (2007) Magnetic properties of synthetic libethenite  $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ : a new spin-gap system. *Inorg Chem* 46: 8684-8689
- BELIK AA, NAUMOV P, KIM J, TSUDA S (2011) Low-temperature phase transition in synthetic libethenite  $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ . *J Solid State Chem* 184: 3128-3133
- BERGEMANN C (1858) Bemerkungen ber phosphorsaures Kupferoxyd. *Poggend Annal Phys Chem* 4: 190-192
- BERGFEST A (1951) Baníctvo v Ľubietovej na medenú rudu. MS, archív Geofond, Bratislava, 1-42, 3668
- BEUDANT FS (1823) *Traité élémentaire de minéralogie* 1-2. Verdrière, Paris
- BRAITHWAITE RSW (1983) Infrared spectroscopic analysis of the olivenite-adamite series and of phosphate substitution in olivenite. *Mineral Mag* 47: 51-57
- BREITHAUPT A (1823) *Vollständige Charakteristik des Mineral-System's*. 1-358, Arnoldische Buchhandlung, Dresden und Leipzig
- BURNS PC, HAWTHORNE FC (1995) Rietveld refinement of the crystal structure of olivenite: A twinned monoclinic structure. *Canad Mineral* 33: 885-888
- CORDSEN A (1978) A crystal-structure refinement of libethenite. *Canad Mineral*: 16, 153-157
- CRANE MJ, SHARPE JL, WILLIAMS PA (2001) Formation of chrysocolla and secondary copper phosphates in the highly weathered supergene zones of some australian deposits. *Records of the Australian Museum* 53: 49-56
- ČECH F, LÁZNIČKA P (1965) Cyanotrichit z ložiska měděných rud od Ľubietové. *Acta Univ Carol Geol*: 3, 149-155
- EFFENBERGER H, KRAUSE W, BELENDORFF K, BERNHARDT HJ, MEDENBACH O, HYBLER J, PETŘÍČEK V (1994) Revision of the crystal structure of mrázekite,  $\text{Bi}_2\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Canad Mineral* 32: 365-372
- FIGUSCHOVÁ M (1977) Sekundárne minerály medi z Ľubietovej. In: *Zborník referátov z konferencie Ložiskotvorné procesy Západných Karpát*, Bratislava, 135-137
- HAUEROVÁ J, BLAHA M, BARTOŇ B, LINKEŠOVÁ M, FODOROVÁ V, MAKUŠA M, PITOŇÁK P, SPIŠIAK J (1989) Ľubietová - Kolba, Záverečná správa úlohy: Surovina: Cu (Sb, Ag, Ni, Co, Bi, W), vyhľadávaci prieskum, I. podetapa. MS, archív Geofond, Bratislava, 74660
- HERITSCH H (1940) Die Struktur des Libethenites  $\text{Cu}_2(\text{OH})[\text{PO}_4]$ . *Z Kristallogr* 102: 1-12
- HYRŠL J (1991) Three polymorphs of  $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$  from Ľubietová, Czechoslovakia. *Neues Jb Miner Monat*: 6, 281-287
- JONAS J (1820) Ungerns Mineralreich orycto-geognostisch un topographisch dargestellt. 1-414, Hartleben, Pesth
- KELLER P, HESS H, ZETTLER F (1979) Ladungsbilanzen an den verfeinerten Kristallstrukturen von Libethenit, Adamin und  $\text{Co}[\text{OH}/\text{AsO}_4]$  und ihre Wasserstoffbrückenbindungen. *Neues Jb Miner Abh*: 134, 147-159
- KÜHN OB (1844) Über einige natürliche phosphorsaure und arsensaure Kupfersalze. *Ann Chem Pharm* 51: 123-132
- LAFUENTE B, DOENS RT, YANG H, STONE N (2015) The power of databases: the RRUFF project. In: *ARMBRUSTER T, DANISI RM, eds. (2015) Highlights in Mineralogical Crystallography*. 1-30, W. De Gruyter, Berlin
- LAUGIER J, BOCHU B (2011) LMGP-Suite of Programs for the Interpretation of X-ray Experiments. <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp>
- LEONHARD CC (1812) Über das, in Ungarn entdeckte, phosphorsaure Kupfer. *Mineralogische Studien*, Schrag, Nürnberg, 86-91
- LI CH, YANG H, DOWNS RT (2008) Redetermination of olivenite from an untwinned single-crystal. *Acta Crystallogr E* 64: 60-61

- LUPTÁKOVÁ J, MILOVSKÁ S, BIRÓN A, JELEŇ S, ANDRÁŠ P (2012) Study of secondary minerals of abandoned Cu deposit Ľubietová-Podlipa (Slovakia). *Acta Mineralogica Petrographica, Abstract Series*, 7, 80
- LUPTÁKOVÁ J, MILOVSKÁ S, JELEŇ S, MIKUŠ T, MILOVSKÝ R, BIRÓN A (2016) Primary ore Cu mineralization at the Ľubietová-Podlipa locality (Slovakia). *AGEOS* 8: 175-194
- MAJZLAN J, ZITTLAU AH, GREVEL KD, SCHLIESSER J, WOODFIELD BF, DACHS E, ŠTEVKO M, CHOVAN M, PLÁŠIL J, SEJKORA J, MILOVSKÁ S (2015) Thermodynamic properties and phase equilibria of the secondary copper minerals libethenite, olivenite, pseudomalachite, kröhnkite, cyanochroite, and devilline. *Canad Mineral* 53: 937-960
- MICHŇOVÁ J, OZDÍN D, BAČÍK P (2008) Štúdium fluidných inklúzií a chemického zloženia turmalínov z hydrotermálneho ložiska Ľubietová. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 16: 100-108
- MILOVSKÁ S, LUPTÁKOVÁ J, JELEŇ S, BIRÓN A, LAZOR P, POLÁK Ľ (2014) Manganese oxides and oxyhydroxides from Banská Štiavnica, Ľubietová and Selce (Central Slovakia). In: *Proceedings of the international symposium CEMC 2014 (Skalský Dvůr)*, 101-102
- POLÁK M, FILO I, HAVRILA M, BEZÁK V, KOHÚT M, KOVÁČ P, VOZÁR J, MELLO J, MAGLAY J, ELEČKO M, VOZÁROVÁ A, OLŠAVSKÝ M, SIMAN P, BUČEK S, SIRÁNOVÁ Z, HÓK J, RAKÚS M, LEXA J, ŠIMON L, PRISTAŠ J, KUBEŠ P, ZAKOVIČ M, LIŠČÁK P, ŽÁKOVÁ E, BOOROVÁ D, VANĚKOVÁ H (2003) Geologická mapa Starohorských vrchov, Čierťaž a severnej časti Zvolenskej kotliny. 1:50 000. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava
- POUCHOU JL, PICHOU F (1985) "PAP" (ppZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis* (Armstrong JT, ed.). San Francisco Press, San Francisco, 104-106.
- POVONDRA P, ŘÍDKOŠIL T (1980) Brochantit z Pieskú a Ľubietové u Banské Bystrice. *Acta Univ Carol Geol* 1-2: 1-8.
- ŘÍDKOŠIL T, POVONDRA P (1982) The relation between posnjakite and langite. *Neues Jb Miner Monat*, 16-28
- ŘÍDKOŠIL T, ŠREIN V, FÁBRY J, HYBLER J, MAXIMOV BA (1992) Mrázekite,  $\text{Bi}_2\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , a new mineral species and its crystal structure. *Can Mineral* 30: 215-224
- SEJKORA J, ONDRUŠ P, FIKAR M, VESELOVSKÝ F, MACH Z, GABAŠOVÁ A, ŠKODA R, BERAN P (2006) Supergene minerals at the Huber stock and Schnöd stock deposits, Krásno ore district, the Slavkovský les area, Czech Republic. *J Czech Geol Soc* 51: 57-101
- SLAVKAY M, BEŇKA J, BEZÁK V, GARGULÁK M, HRAŠKO Ľ, KOVÁČIK M, PETRO M, VOZÁROVÁ A, HRUŠKOVIČ S, KNĚSL J, KNĚSLOVÁ A, KUSEIN M, MAŤOVÁ V, TULIS J (2004) Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria, Zväzok 2. 1-286, Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava
- SÚLOVEC Š (2015) Mineralogická charakteristika minerálov olivenitovej, pseudomalachitovej a adelitovej skupiny z lokalít Ľubietová-Podlipa a Poniky-Drienok. Diplomová práca, archív KMP PriF UK, Bratislava
- ŠTEVKO M (2014) Mineralogická charakteristika supergénnych arzeničnanov medi z lokalít Novoveská Huta, Poniky a Špania Dolina. Dizertačná práca, archív KMP PriF UK, Bratislava, 1-134
- ŠTEVKO M, SEJKORA J (2014) Contribution to chemical composition of chalcophyllite, pseudomalachite and olivenite group minerals from Špania Dolina-Piesky, Slovak Republic. *Book of abstracts, CEMC 2014*, 133-134
- ŠTEVKO M, SEJKORA J, MALÍKOVÁ R (2016) Nové údaje o supergénnych mineráloch z banského poľa Rainer, ložisko Ľubietová-Podlipa (Slovenská republika). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 24: 1-12
- TOMAN K (1977) The symmetry and crystal structure of olivenite. *Acta Crystallogr B* 33: 2628-2631
- VLACHOVIČ J (1964) Slovenská meď v 16. a 17. storočí. 1-332, Vydavateľstvo Slovenskej akadémie vied, Bratislava
- VOZÁROVÁ A, VOZÁR J (1988) Late Paleozoic in the Western Carpathians. 1-314, Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava
- VRTIŠKA L, SEJKORA J, MALÍKOVÁ R (2016) Philipsburgit z Krásna u Horního Slavkova, Slavkovský les (Česká republika). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 24: 243-251
- WALITZ EM (1963) Structure refinement of libethenite  $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)$ . *Tscher Mineral Petrog* 8: 614-624
- ZEMA M, TARANTINO SC, CALLEGARI AM (2010) Thermal behaviour of libethenite from room temperature up to dehydration. *Mineral Mag* 74: 553-565
- ZIPSER CHA (1817) Versuch eines topographisch-mineralogischen Handbuches von Ungern. 1-228, Wigand, Oedenburg