

Boulangerit a robinsonit z lokality Ochtiná-Čížko baňa (Slovenská republika)

Boulangerite and robinsonite from the Ochtiná-Čížko baňa occurrence (Slovak Republic)

MARTIN ŠTEVKO^{1)*}A JIŘÍ SEJKORA²⁾

¹⁾UK Mining Ventures Ltd., No. 1, The Old Coach Yard, East Coker; Somerset, BA22 9HY, Great Britain;
*e-mail: msminerals@gmail.com

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

ŠTEVKO M, SEJKORA J (2017) Boulangerit a robinsonit z lokality Ochtiná-Čížko baňa (Slovenská republika). Bull Mineral Petrolog 25(2): 273-276 ISSN: 2570-7337

Abstract

Pb sulphosalts, boulangerite and robinsonite were identified at the dump of the Middle adit, Čížko mine near Ochtiná, Slovak Republic. They occur as impregnations and irregular aggregates up to 5 mm in size, which are enclosed in quartz gangue with abundant pyrite and minor scheelite. Boulangerite is dominant phase of sulphosalts aggregates and it forms homogenous acicular crystals up to 300 µm in length, which are associated with minor robinsonite and galena. Besides of Pb, Sb and S it also contain minor amounts of Bi (up to 0.14 *apfu*), As (up to 0.11 *apfu*) and Cl (up to 0.05 *apfu*) and its average (n = 12) empirical formula is $Pb_{4.83}(Sb_{3.84}Bi_{0.12}As_{0.04})_{\Sigma 4.00}S_{11.14}Cl_{0.03}$ based on sum of atoms = 20 *apfu*. Robinsonite is minor constituent of sulphosalts aggregates. It occur as acicular crystals up to 250 µm in length, which are intergrown with boulangerite and minor galena. Robinsonite from Čížko mine has elevated contents of Bi (up to 0.52 *apfu*), As (up to 0.07 *apfu*) and Cl (up to 0.05 *apfu*), with average (n = 12) empirical formula $Pb_{3.86}(Sb_{5.52}Bi_{0.40}As_{0.04})_{\Sigma 5.96}S_{13.16}Cl_{0.02}$ based on sum of atoms = 23 *apfu*.

Key words: *boulangerite, robinsonite, sulphosalts, chemical composition, Rochovce intrusion, Čížko baňa, Ochtiná, Slovak Republic*

Obdrženo: 9. 11. 2017; přijato: 22. 12. 2017

Úvod

Pb sulfosoli (najmä boulangerit, jamesonit a zinkenit) patria na území Slovenskej republiky k relatívne rozšíreným skupinám minerálov a sú akcesoricky prítomné v rôznych typoch rudných mineralizácií. Boulangerit v asociácii spolu s robinsonitom bol identifikovaný na viacerých Sb ložiskách v Nízkych Tatrách, napríklad Dúbrava (Chovan et al. 1998), Malé Železné (Majzlan et al. 1998; Makovický et al. 2004), Kľačianka, Magurka a Kráмец (Bakos et al. 2000), alebo Hiadeľ (Majzlan et al. 2015). Robinsonit spolu s boulangeritom bol zistený aj na Sb ložisku Herichová pri Chyžnom (Bálintová et al. 2006), na lokalite Ozdín-Mládovo (Maťo, Maťová 1994), na W ložisku Jasenie-Kyslá (Blaha et al. 1992) a na epitermálnom polymetalickom ložisku Zlatá Baňa v Slanských vrchoch (Kovalenker et al. 1988). Novšie bol Bi-bohatý robinsonit v asociácii spolu s boulangeritom a jamesonitom identifikovaný v kremeňových žilách, ktoré prerážajú granity v štólňi Elisabeth pri Gemerskej Polome (Števkó, Sejkora nepublikované údaje).

Táto práca je venovaná mineralogickej charakteristike nového výskytu Pb sulfosolí na lokalite Ochtiná-Čížko baňa.

Lokalizácia a geologicko-ložisková situácia výskytu

Výskyt hydrotermálnej rudnej mineralizácie Čížko baňa (Čížkobaňa) sa nachádza 2.5 km na ZJZ od obce Ochtiná, na východnom svahu kóty Magura (882.8 m n. m.), v nadmorskej výške 600 až 620 m. GPS súradnice lokality sú 48° 40' 44.65" severnej šírky, 20° 17' 19.89" východnej dĺžky.

Hydrotermálna žilnikovo-impregnačná W mineralizácia na lokalite Čížko baňa vystupuje v mladopaleozoických metamorfovaných pieskovcoch a bridliciach rimavského súvrstvia, ktoré patrí k revúckej skupine veporika (Vozárová, Vozár 1988; Bezák et al. 1999) a je geneticky priamo spätá s podpovrchovou intrúziou rochoveckého I-typového granitu kriedového veku (Klinec et al. 1980; Határ et al. 1989; Hraško et al. 1998; Poller et al. 2001; Slavkay et al. 2004; Kohút et al. 2013). Najmä v exokontakte je na túto intrúziu v oblasti Ochtinej a Rochoviec viazaná rozsiahla žilniková a žilnikovo-impregnačná Mo-W mineralizácia, ktorá bola v 80-tych a 90-tych rokoch 20. storočia predmetom intenzívneho geologického prieskumu (Határ et al. 1989; Lőrincz et al. 1993; Slavkay et al. 2004). V širšom okolí študovanej lokality sú známe viaceré prejavy hydrotermálnej Mo-W mineralizácie (napr. Zlatá baňa a iné), ktoré boli v minulosti predmetom prieskumných prác a lokálne aj exploatacie, najmä vďaka výraznému zastúpeniu pyritu (Sluka 1954; Horal



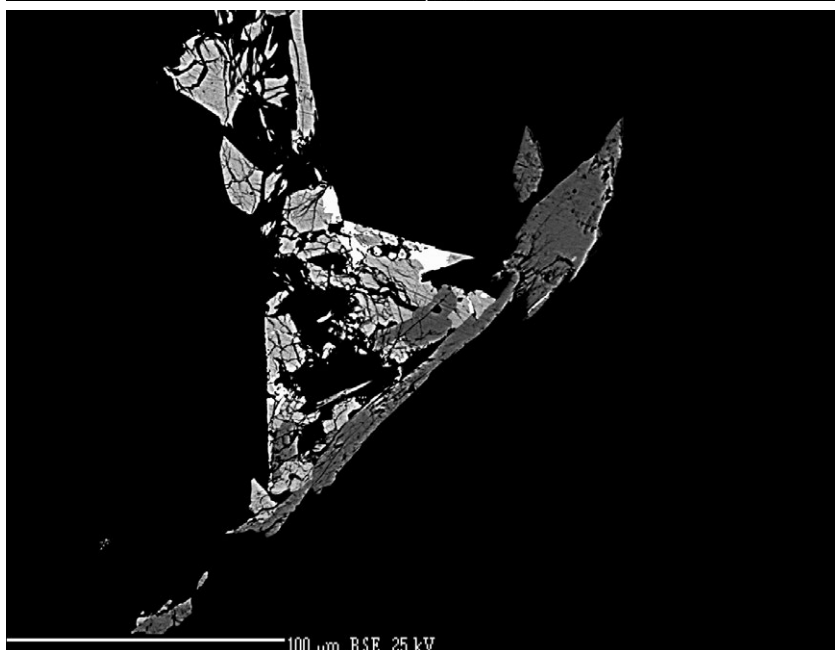
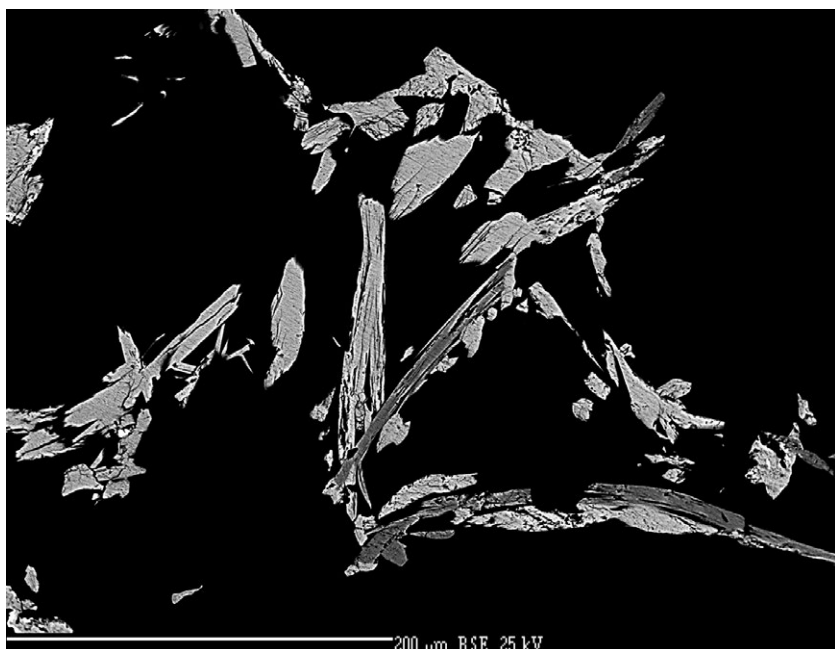
1971; Gargulák 1992; Slavkay et al. 2004; Ferenc, Uher 2007; Števko et al. 2017). Na lokalite Čížko baňa boli v prvej polovici 20. storočia vyrazené tri prieskumné štólne (Spodná, Stredná a Horná) za účelom získavania pyritu, v 50-tych rokoch 20. storočia tu prebiehal geologický prieskum na pyrit s negatívnym výsledkom (Sluka 1954; Horal 1971; Slavkay et al. 2004). Mineralizácia na lokalite je predstavovaná kremeňom s minoritným zastúpením karbonátov. Z rudných minerálov dominuje pyrit a v menšej miere je zastúpený pyrotit, chalkopyrit, scheelit, minerály wolframitovej skupiny (dominantne ferberit) a molybdenit. Supergénne minerály sú zriedkavé a sú reprezentované limonitom, malachitom a *Mo okrami* (Kantor 1965; Gargulák 1992; Slavkay et al. 2004).

Na sporadický výskyt bližšie neidentifikovaných sulfosolí na halde Strednej štólne autorov upozornil F. Bakos. Ďalšie vzorky s pyritom a sulfosolami získal terénnym zberom prvý autor (MŠ) v blokoch kremeňovej žiloviny pred ústím Strednej štólne (obr. 1).

Metodika

Nábrusy študovaných vzoriek boli pre výskum v odrazenom svetle a následné chemické analýzy pripravené štandardným leštením pomocou diamantovej suspenzie. Optické vlastnosti boulangeritu a robinsonitu v odrazenom svetle boli študované pomocou mikroskopu Nikon Eclipse ME600.

Chemické zloženie boulangeritu a robinsonitu bolo kvantitatívne študované pomocou elektrónového mikroanalýzátora Cameca SX100 (Mineralogicko-petrologické oddelení,



Obr. 1 Ústie Strednej štólne na lokalite Čížko baňa pri Ochtinej. Vzorky s boulangeritom a robinsonitom boli nájdené v blokoch žiloviny pri ústí štólne ako aj na malej halde, ktorá je situovaná vľavo od jej ústia. Foto: M. Števko, august 2015.

Obr. 2 Ihlicovité kryštály boulangeritu (svetlosivý) v asociácii spolu s ihlicovitým robinsonitom (tmavosivý) v kremeni (čierny). Ochtiná-Čížko baňa. BSE foto J. Sejkora.

Obr. 3 Boulangerit (svetlosivý) sa pre rastá spolu s robinsonitom (tmavosivý) a galenitom (biely) v kremeni (čierny) z lokality Ochtiná-Čížko baňa. BSE foto J. Sejkora.

Tabuľka 1 Reprezentatívne chemické analýzy boulangeritu z lokality Čížko baňa (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Pb	54.14	54.27	54.15	53.60	54.50	54.39	54.80	54.37	54.04	54.17	54.30	53.39	53.66
Sb	25.26	25.51	25.07	25.24	25.70	25.56	25.74	25.21	25.30	25.09	25.29	24.63	24.79
Bi	1.38	0.97	1.31	1.38	1.31	1.45	1.50	1.33	1.20	1.54	1.57	1.54	1.46
As	0.17	0.10	0.11	0.08	0.10	0.09	0.07	0.44	0.14	0.15	0.15	0.37	0.23
S	19.32	19.38	19.24	19.41	19.39	19.32	19.67	19.36	19.14	19.12	19.04	19.29	19.44
Cl	0.05	0.08	0.05	0.09	0.04	0.06	0.05	0.04	0.05	0.06	0.07	0.03	0.03
total	100.32	100.31	99.93	99.80	101.04	100.87	101.83	100.75	99.87	100.13	100.42	99.25	99.61
Pb	4.832	4.832	4.856	4.784	4.837	4.840	4.814	4.830	4.855	4.865	4.875	4.795	4.797
Sb	3.836	3.865	3.826	3.833	3.882	3.870	3.848	3.811	3.868	3.834	3.864	3.765	3.771
Bi	0.122	0.086	0.116	0.122	0.115	0.128	0.131	0.117	0.107	0.137	0.140	0.137	0.129
As	0.042	0.025	0.027	0.020	0.025	0.022	0.017	0.108	0.035	0.037	0.037	0.092	0.057
Σ	4.000	3.976	3.969	3.975	4.022	4.020	3.995	4.036	4.009	4.009	4.041	3.994	3.958
S	11.140	11.150	11.149	11.194	11.121	11.109	11.165	11.113	11.110	11.095	11.047	11.195	11.230
Cl	0.028	0.042	0.026	0.047	0.021	0.031	0.026	0.021	0.026	0.031	0.037	0.016	0.016
Σ	11.168	11.192	11.175	11.241	11.141	11.140	11.191	11.134	11.136	11.127	11.083	11.211	11.245

Tabuľka 2 Reprezentatívne chemické analýzy robinsonitu z lokality Čížko baňa (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Pb	40.43	39.97	40.56	40.09	40.15	40.77	41.03	40.49	41.24	40.78	40.22	40.20	39.71
Sb	34.00	33.23	33.97	34.47	33.85	34.25	35.10	35.48	36.07	33.45	32.94	32.52	32.64
Bi	4.19	5.41	4.61	3.75	3.95	3.70	3.27	2.16	1.99	5.24	5.40	5.33	5.41
As	0.16	0.04	0.15	0.17	0.09	0.27	0.08	0.15	0.14	0.19	0.21	0.17	0.23
S	21.33	21.42	21.60	21.70	21.36	21.42	21.27	21.31	21.19	21.47	21.34	20.91	21.01
Cl	0.04	0.04	0.04	0.02	0.04	0.04	0.06	0.03	0.02	0.02	0.02	0.04	0.09
total	100.15	100.11	100.93	100.20	99.44	100.45	100.81	99.62	100.65	101.15	100.13	99.17	99.09
Pb	3.860	3.820	3.837	3.790	3.845	3.873	3.899	3.859	3.919	3.871	3.851	3.907	3.845
Sb	5.523	5.405	5.468	5.546	5.516	5.537	5.676	5.755	5.833	5.404	5.367	5.379	5.378
Bi	0.396	0.513	0.432	0.352	0.375	0.348	0.308	0.204	0.188	0.493	0.513	0.514	0.519
As	0.042	0.011	0.039	0.044	0.024	0.071	0.021	0.040	0.037	0.050	0.056	0.046	0.062
Σ	5.960	5.928	5.939	5.942	5.915	5.956	6.006	5.999	6.057	5.947	5.935	5.938	5.959
S	13.159	13.229	13.202	13.257	13.218	13.149	13.062	13.125	13.012	13.170	13.203	13.132	13.145
Cl	0.021	0.022	0.022	0.011	0.022	0.022	0.033	0.017	0.011	0.011	0.011	0.023	0.051
Σ	13.180	13.252	13.224	13.268	13.240	13.171	13.095	13.142	13.023	13.182	13.214	13.155	13.196

Národní muzeum, Praha, ČR) za týchto podmienok: WD analýza, 25 kV, 20 nA, priemer elektrónového lúča 2 μm , použité štandardy a spektrálne čiary: Ag (AgLa), Bi (BiM β), CdTe (CdLa), CuFeS₂ (CuKa, SK α), FeS₂ (FeKa), HgTe (HgMa), InAs (InLa), Mn (MnKa), NaCl (ClKa), NiAs (AsLa), PbS (PbMa), PbSe (SeLa), Sb₂S₃ (SbLa), Sn (SnLa) a ZnS (ZnKa). Obsahy vyššie uvedených prvkov, ktoré nie sú zahrnuté v tabuľkách, 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

Pb sulfosoli (boulangerit a robinsonit) boli zistené v blokoch kremeňovej žiloviny s častými až niekoľko cm veľkými agregátmi a zhlukmi zrn a idiomorfnych kubických kryštálov pyritu. Relatívne často sú v kremeňovej žilovine prítomné aj impregnácie scheelitu a útržky okolitých hornín. Pb sulfosoli vytvárajú v kremeňi impregnácie a nepravidelné agregáty až zhluky do 5 mm, ktoré sa preja-

vujú sivočiernym zafarbením kremeňa. Okrem pyritu boli v asociácii spolu s boulangeritom a robinsonitom pozorované aj mikroskopické alotriomorfné agregáty galenitu.

Boulangerit je dominantnou minerálnou fázou sulfosolových agregátov na študovanej lokalite. Vytvára chemicky homogénne, ihlicovité kryštály do 300 μm (obr. 2), ktoré sa prerastajú s robinsonitom a galenitom (obr. 3). Chemické zloženie boulangeritu z Čížko bane (tab. 1) sa vyznačuje minoritnými obsahmi Bi (do 0.14 *apfu*), As (do 0.11 *apfu*) a Cl (do 0.05 *apfu*). Priemerný ($n = 12$) empirický vzorec študovaného boulangeritu je možné na bázu 20 *apfu* vyjadriť ako $\text{Pb}_{4.83}(\text{Sb}_{3.84}\text{Bi}_{0.12}\text{As}_{0.04}\text{S}_{24.00}\text{Cl}_{0.03})_{11.14}$.

Robinsonit je zriedkavejší ako boulangerit. Tvorí chemicky homogénne ihlicovité kryštály do 250 μm (obr. 2), ktoré sú vrastené spolu s boulangeritom a galenitom v kremeňi (obr. 3). Jeho chemické zloženie (tab. 2) sa okrem dominantného zastúpenia Pb, Sb a S vyznačuje aj prítomnosťou minoritných obsahov Bi (do 0.52 *apfu*), As (do 0.07 *apfu*) a Cl (do 0.05 *apfu*). Priemerný ($n = 12$) empirický vzorec robinsonitu z lokality Čížko baňa je možné na bázu 23 *apfu* vyjadriť ako $\text{Pb}_{3.86}(\text{Sb}_{5.52}\text{Bi}_{0.40}\text{As}_{0.04})_{25.96}\text{S}_{13.16}\text{Cl}_{0.02}$.

Záver

Na lokalite Ochtiná-Čížko baňa bol v kremeňovej žilovine s pyritom zistený výskyt Pb sulfosolí, boulangeritu a robinsonitu v asociácii spolu s galenitom. Tento nález rozširuje doterajšie poznatky o výskyte Pb-Sb sulfosolí na území Slovenskej republiky.

PodĎakovanie

Autori ďakujú F. Bakosovi za prvú informáciu o výskyte sulfosolí na lokalite. 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. Sejkora.

Literatúra

- BAKOS F, CHOVAN M, MICHÁLEK J (2000) Minerálne zloženie hydrotermálnej Sb, Cu, Pb, Zn, As mineralizácie na SV od Magurky v Nízkych Tatrách. *Miner Slov* 32: 497-506
- BÁLINTOVÁ T, OZDÍN D, ŠTEVKO M (2006) Chemické zloženie sulfosolí na lokalite Chyžné-Herichová. *Miner Slov* 38: 303-312
- BEZÁK V, DUBLAN L, HRAŠKO Ľ, KONEČNÝ V, KOVÁČIK M, MADARÁS J, PLAŠIENKA D, PRISTAŠ J (1999) Geologická mapa Slovenského rudohoria 1:50 000. Geologická služba SR, Bratislava
- BLAHA M, VITÁSEK A, MINKO J (1992) Jasenie W, Au, záverečná správa, vyhladávací prieskum, stav k 31.8.1991. MS, archív Geofond, Bratislava, 78647
- FERENC Š, UHER P (2007) Magnesian wolframite from hydrothermal quartz veins in the Rochovce granite exocontact, Ochtiná, Western Carpathians, Slovakia. *N Jb Mineral Abh* 183: 165-172
- GARGULÁK M (1992) Nový výskyt molybdenitového zrudnenia pri Ochtinej. MS, archív Geofond, Bratislava, 77797
- HATÁR J, HRAŠKO Ľ, VÁCLAV J (1989) Hidden granite intrusion near Rochovce with Mo(-W) stockwork mineralization (First object of its kind in the West Carpathians). *Geol Zbor Geol Carpath* 40: 621-654
- HORAL KA (1971) Pamäti. MS, archív Geofond, Bratislava, 85054
- HRAŠKO Ľ, KOTOV AB, SALNIKOVA EB, KOVACH VP (1998) Enclaves in the Rochovce Granite intrusion as indicators of the temperature and origin of the magma. *Geol Carpath* 49: 125-138
- CHOVAN M, MAJZLAN J, RAGAN M, SIMAN P, KRISTÍN J (1998) Pb-Sb and Pb-Sb-Bi sulphosalts and associated sulphides from Dúbrava antimony deposit, Nízke Tatry Mts. *Acta Geol Univ Comen* 53: 37-49
- KANTOR J (1965) Tungsten in the Western Carpathian metallogenetic province. *Geol Práce, Zoš* 61: 199-217
- KLINEC A, MACEK J, DÁVIDOVÁ Š, KAMENICKÝ L (1980) Rochovský granit v styčnej zóne gemerid s veporidmi. *Geol Práce, Správy* 74: 103-112
- KOHÚT M, STEIN H, UHER P, ZIMMERMAN A, HRAŠKO Ľ (2013) Re-Os and U-Th-Pb dating of the Rochovce granite and its mineralization (Western Carpathians, Slovakia). *Geol Carpath* 64: 71-79
- KOVALENKER VA, JELEŇ S, GENKIN AD, ĎUĎA R, SANDOMIRSKAJA SM, MALOV VS, KOTULÁK P (1988) Metallic minerals of productive assemblages of the Zlatá Baňa deposit (Eastern Slovakia); specialities of chemical composition. *Miner Slov* 20: 481-498
- LÖRINCZ L, ŠVANTNEROVÁ E, BACHŇÁK M (1993) Záverečná správa: Ochtiná-Rochovce Mo, W, vyhladávací prieskum, stav k 30.9.1993. MS, archív Geofond, Bratislava, 79365
- MAJZLAN J, CHOVAN M, MICHÁLEK J (1998) Rudné výskyty na Rišianke a Malom Železnom. *Miner Slov* 30: 52-59
- MAJZLAN J, ŠTEVKO M, CHOVAN M (2015) Mineralógia rudného výskytu pri Hiadeli v Nízkych Tatrách (Slovenská republika). *Bulletin Mineral-Petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 23: 271-276
- MAKOVICKÝ E, BALIC-ŽUNIC T, KARANOVIC L, POLETI D, PRŠEK J (2004) Structure refinement of natural robinsonite, $Pb_4Sb_6S_{13}$: cation distribution and modular description. *N Jb Mineral Monat* 2: 49-67
- MAŤO Ľ, MAŤOVÁ V (1994) Mineralizácia v okolí Ozdína, výskyt zlata s obsahom Sb-Ni v tmavých bridliciach, jz. časť veporického kryštalinika, stredné Slovensko. *Miner Slov* 26: 30-37
- POLLER E, UHER P, JANÁK M, PLAŠIENKA D, KOHÚT M (2001) Late Crataceous age of the Rochovce granite, Western Carpathians, Constrained by U-Pb single-zircon dating in combination with cathodo-luminescence imaging. *Geol Carpath* 52: 41-47.
- POUCHOU JL, PICHOU F (1985) "PAP" ($\phi\rho Z$) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.)*. San Francisco Press, San Francisco, 104-106
- SLAVKAY M, BEŇKA J, BEZÁK V, GARGULÁK M, HRAŠKO Ľ, KOVÁČIK M, PETRO M, VOZÁROVÁ A, HRUŠKOVIC S, KNĚSL J, KNĚSLOVÁ A, KUSEIN M, MAŤOVÁ V, TULIS J (2004) Ložiská nerastných surovín Slovenského Rudohoria - zväzok 2. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 1-286
- SLUKA P (1954) Záverečná správa a výpočet zásob na ložisku Ochtiná-Čížkobaňa so stavom ku dňu 1.1.1954. MS, archív Geofond, Bratislava, 8115
- ŠTEVKO M, SEJKORA J, MALÍKOVÁ R, OZDÍN D, GARGULÁK M, MIKUŠ T (2017) Supergénne minerály z kremeňovej žily s Mo-W mineralizáciou pri Ochtinej, Spišsko-gemerské rudohorie (Slovenská republika). *Bull Mineral Petrolog* 25(1): 43-54
- VOZÁROVÁ A, VOZÁR J (1988) Late Paleozoic in the Western Carpathians. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 1-314