

Nové údaje o supergénnych mineráloch z ložiska Banská Štiavnica (Slovenská republika)

New data on supergene minerals from the Banská Štiavnica deposit (Slovak Republic)

MARTIN ŠTEVKO^{1,2)*}, JIŘÍ SEJKORA¹⁾ A RADANA MALÍKOVÁ¹⁾

¹⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice, Česká republika; *e-mail: msmineals@gmail.com

²⁾UK Mining Ventures Ltd., No. 1, The Old Coach Yard, East Coker, Somerset, BA22 9HY; Great Britain

ŠTEVKO M, SEJKORA J, MALÍKOVÁ R (2018) Nové údaje o supergénnych mineráloch z ložiska Banská Štiavnica (Slovenská republika). Bull Mineral Petrolog 26(1): 90-101. ISSN 2570-7337

Abstract

An interesting association of recently formed supergene minerals represented by brianyoungite, brochantite, cerussite, linarite, serpierite, sulphur and uranophane was identified at the Banská Štiavnica deposit, Slovakia. Brianyoungite is relatively abundant mineral at the small occurrence of uranium mineralization, which is situated close to the Ferdinand shaft on the 12th level of Nová shaft. Minor amounts of brianyoungite were also observed at the occurrence located on the 3rd level of Nová shaft. It forms thin, finely crystalline coatings with white colour and silky to pearly lustre, which consist of individual thin tabular to platy crystals up to 30 µm in size. Occurrence of brianyoungite is at the both places strictly restricted to accumulations of sphalerite and gypsum is only directly associated supergene phase. Brianyoungite was identified by PXRD and its refined unit-cell parameters (for the monoclinic space group $P2_1/m$) are: a 15.714(10) Å, b 6.242(8) Å, c 5.422(9) Å, β 89.2(1) and V 532(1) Å³. Brochantite occurs as bright to emerald green, finely crystalline coatings associated with linarite and cerussite (from the abandoned stope on Bieber vein in the Michal adit, which is located behind the Berggericht building) or gypsum, linarite and serpierite (from the 3rd level of Nová shaft). Its unit-cell parameters refined from the powder X-ray data (for the monoclinic space group $P2_1/a$) are: a 13.090(4) Å, b 9.840(2) Å, c 6.015(2) Å, β 103.36(3)° and V 753.8(4) Å³. Cerussite is relatively common mineral in the abandoned stope located on the Bieber vein in the Michal adit, which is situated behind the Berggericht building. It was found as white acicular crystals up to 1.5 cm in size on fractures and in the cavities of quartz-sulphide gangue, often together with brochantite and linarite. The unit-cell parameters of cerussite refined from the powder X-ray diffraction data (for the orthorhombic space group $Pm\bar{c}n$) are: a 5.176(3) Å, b 8.491(4) Å, c 6.143(3) Å and V 270.0(2) Å³. Linarite occurs as bright blue coatings or aggregates of well-developed prismatic crystals up to 3 mm in size on fractures of quartz-sulphide gangue from the abandoned stope in Michal adit. Microscopic aggregates of linarite were also observed together with brochantite, gypsum and serpierite on the 3rd level of the Nová shaft. It was identified by PXRD and its refined unit-cell parameters (for the monoclinic space group $P2_1/m$) are: a 9.6960(15) Å, b 5.6501(9) Å, c 4.6876(6) Å, β 102.63(2)° and V 250.57(6) Å³. Serpierite was found as relatively common mineral on the walls of tunnel, which is following Terézia vein on the 12th level of Nová shaft. It forms pale to sky blue crystalline crusts, which consists of well-developed, thin tabular crystals up to 1 mm in size, associated with aragonite and gypsum. It also occurs as sky blue radial aggregates up to 3 mm in size on the 3rd level of Nová shaft together with brochantite, gypsum and linarite. The unit-cell parameters of serpierite (from the 12th level of Nová shaft) refined from the powder X-ray diffraction data (for the monoclinic space group $C2/c$) are: a 22.180(8) Å, b 6.251(2) Å, c 21.846(6) Å, β 113.4(6)° and V 2781(1) Å³. Serpierite from the 12th level of Nová shaft has variable Zn content (from 0.99 to 1.23 *apfu*, with Zn/Cu ratio ranging from 0.32 to 0.43) and it also contain minor amounts of Mn (up to 0.05 *apfu*) and As (do 0.01 *apfu*). Serpierite from the 3rd level of Nová shaft has slightly lower content of Zn (0.78 - 0.84 *apfu*, with Zn/Cu ration ranging from 0.24 up to 0.26), but slightly higher content of Mn (up to 0.07 *apfu*) and locally also Mg (up to 0.02 *apfu*). Sulphur is very rare mineral at the small occurrence of uranium mineralization located on the 12th level of the Nová shaft, not far from the Ferdinand shaft. It forms pale yellow rounded crystals up to 0.1 mm in size resting on crystalline jarosite or goethite inside of the cavity of quartz-sulphide veinlet. Its unit-cell parameters refined from the powder X-ray data for the orthorhombic space group $Fddd$) are: a 10.469(4) Å, b 12.870(4) Å, c 24.493(9) Å and V 3300(2) Å³. Uranophane was rarely observed at the small occurrence of uranium mineralization located on the 12th level of the Nová shaft as irregular aggregates of acicular crystals up to 80 µm in size, which are replacing collomorph aggregates of coffinite with uraninite relicts. Its average (n=6) empirical formula is corresponding to $(\text{Ca}_{0.93}\text{Na}_{0.04}\text{K}_{0.02}\text{Zn}_{0.01})_{\Sigma 1.00}(\text{UO}_2)_{2.01}[(\text{SiO}_3\text{OH})_{1.98}(\text{SO}_4)_{0.02}]_{\Sigma 2.00} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ based on $(\text{Si}+\text{S}) = 2$ *apfu*.

Key words: supergene minerals, brianyoungite, brochantite, cerussite, linarite, serpierite, sulphur, uranophane, Banská Štiavnica, Slovak Republic

Obdrženo: 30. 5. 2018; přijato: 16. 7. 2018

Úvod

Štúdiu supergéennej mineralizácie na epitermálnych žilách v okolí Banskej Štiavnice a Hodruše-Hámrov bola v minulosti venovaná len okrajová pozornosť. Prevažná časť údajov o supergénnych mineráloch z ložiska Banská Štiavnica a blízkeho okolia pochádza ešte z 18. a 19. storočia (napr. Born 1772; Zipser 1817; Zepharovich 1859; Tóth 1882). Výnimku predstavujú len supergéenne hydratované sulfáty (Ulrich 1923; Šamajová, Hvožďara 1970) a Mn oxidy (Háber et al. 2003; Milovská et al. 2014; Ozdín et al. 2014), ktoré už boli čiastočne moderne spracované.

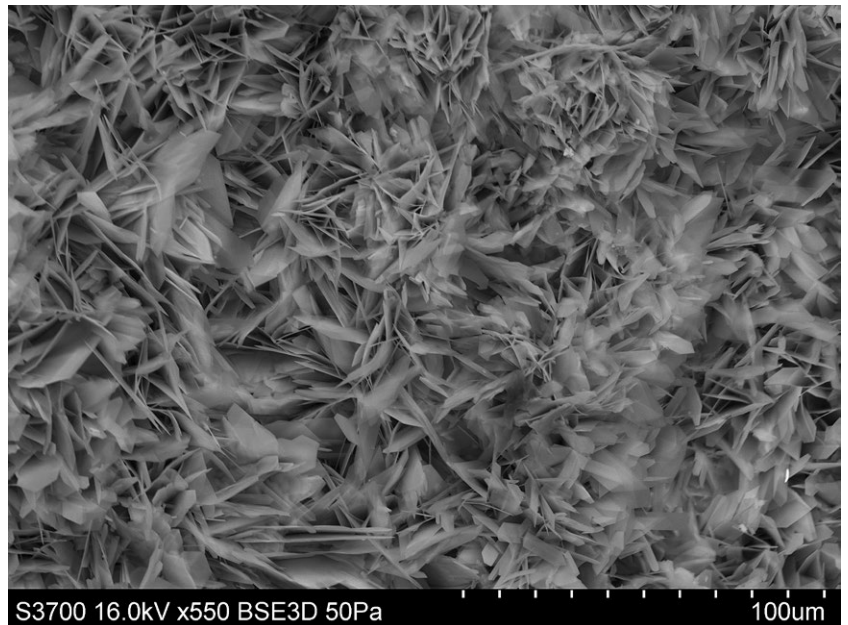
Výsledky novšieho výskumu v tejto oblasti priniesli zaujímavé poznatky o vývoji a minerálnom zložení supergéennej mineralizácie v širšom okolí Banskej Štiavnice (viz práce Števko et al. 2012; Bancík, Patúš 2014; Števko, Malíková 2014; Števko 2015; Števko et al. 2016; Russ et al. 2017). Predložený príspevok nadväzuje na predchádzajúci výskum a je venovaný mineralogickej charakteristike nových nálezov supergénnych minerálov v priestore polymetalického ložiska Banská Štiavnica.

Geologicko-ložisková charakteristika ložiska

Ložisko Banská Štiavnica je situované v centrálnej zóne štiavnického stratovulkánu, ktorý je rozmermi viac ako 2000 km² najrozsiahlejším stratovulkánom stredoslovenských neovulkanitov. Epitermálna drahokovová (Ag, Au) a polymetalická (Cu, Pb, Zn) mineralizácia je na ložisku sústredená do rozsiahleho systému viac ako 120 rudných štruktúr, ktorý patrí k najväčším a najvýznamnejším akumuláciám rudnej mineralizácie v rámci celého Karpatského oblúka. Relatívne zložitý vývoj štiavnického stratovulkánu sa prejavil aj v jeho geologickej stavbe, na ktorej sa podieľajú najmä produkty andezitového vulkanizmu, menej ryolity a bazalty. Formovanie štiavnického stratovulkánu prebiehalo v neogéne (15.5 - 11.0 Ma) vo viacerých etapách: a) etapa vzniku andezitového stratovulkánu, b) etapa vzniku depresie vo vrcholovej časti stratovulkánu, c) etapa vzniku kaldey a extruzívneho komplexu, d) etapa vzniku satelitných vulkánov, e) etapa vzniku hraste a ryolitový vulkanizmus, f) finálny bazaltový vulkanizmus (Konečný et al. 1995; Lexa et al. 1999; Konečný, Lexa 2001). Podložie stratovulkánu je tvorené hornino-



Obr. 1 Biele jemnokryštalické agregáty brianyoungitu z Banskej Štiavnice, 12. obzor Novej šachty. Foto P. Škácha, šírka záberu je 2.5 mm.



Obr. 2 Detail na kryštalické agregáty brianyoungitu z Banskej Štiavnice, 12. obzor Novej šachty. BSE foto L. Váchová.

Tabuľka 1 Röntgenové práškové údaje brianyoungitu z 12. obzoru Novej šachty v Banskej Štiavnici

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>
1	0	0	15.490	31	15.714	5	2	0	2.213	<1	2.2149
2	0	0	7.808	100	7.857	5	0	2	2.056	<1	2.0504
1	1	0	5.775	<1	5.802	8	0	0	1.965	2	1.9642
3	0	0	5.218	16	5.238	9	0	0	1.747	<1	1.7460
0	1	1	4.142	<1	4.105	3	0	3	1.7084	<1	1.7072
3	1	0	4.032	<1	4.013	9	1	0	1.6794	<1	1.6816
4	0	0	3.920	5	3.928	0	3	2	1.6539	<1	1.6554
5	0	0	3.138	2	3.143	6	3	0	1.6308	<1	1.6294
5	1	0	2.805	<1	2.807	10	0	0	1.5731	2	1.5714
0	2	1	2.706	1	2.712	7	2	2	1.5135	<1	1.5137
0	1	2	2.493	<1	2.4919	3	2	3	1.5014	4	1.5014
3	0	2	2.391	<1	2.4053	1	4	1	1.4956	<1	1.4952
7	0	0	2.244	<1	2.2448	10	1	1	1.4668	<1	1.4668

Tabuľka 2 Mriežkové parametre brianyoungitu z 12. obzoru Novej šachty v Banskej Štiavnici (indexované v monoklinickej priestorovej grupe $P2_1/m$) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

	táto práca	Livingstone, Champness (1993)	Števko et al. (2015)
a [Å]	15.714(10)	15.724	15.710(8)
b [Å]	6.242(8)	6.256	6.273(7)
c [Å]	5.422(9)	5.427	5.45(1)
β [°]	89.2(1)	90	89.7(2)
V [Å ³]	532(1)	533.85	537(1)



Obr. 3 Agregáty sýtomodrých prizmatických kryštálov linaritu na brochantite. Banská Štiavnica, štôlna Michal. Foto P. Škácha, šírka záberu je 4 mm.

Tabuľka 3 Röntgenové práškové údaje brochantitu zo štôlny Michal v Banskej Štiavnici

h	k	l	d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}	h	k	l	d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}
1	1	0	7.776	2	7.787	-3	4	1	2.0786	3	2.0791
2	0	0	6.370	100	6.368	6	1	0	2.0749	1	2.0748
2	1	0	5.350	28	5.346	4	3	1	2.0158	1	2.0179
0	2	0	4.915	2	4.920	6	2	0	1.9484	1	1.9489
1	1	1	4.376	<1	4.390	-6	1	2	1.9078	<1	1.9081
3	1	0	3.896	14	3.898	2	5	0	1.8809	<1	1.8803
4	0	0	3.189	27	3.184	-5	3	2	1.8198	<1	1.8201
2	3	0	2.918	2	2.916	7	1	0	1.7897	1	1.7890
4	2	0	2.672	11	2.673	-4	4	2	1.7386	1	1.7380
-3	1	2	2.623	<1	2.623	4	5	0	1.6756	<1	1.6740
3	3	0	2.598	2	2.596	-7	2	2	1.6358	<1	1.6365
-2	2	2	2.516	6	2.516	-3	5	2	1.5954	1	1.5946
5	1	0	2.4653	3	2.4658	-5	5	1	1.5603	1	1.5607
0	4	0	2.4571	1	2.4600	6	0	2	1.5564	<1	1.5558
-3	2	2	2.3804	1	2.3811	6	1	2	1.5362	1	1.5367
-1	4	1	2.2668	2	2.2680	2	5	2	1.5346	1	1.5349
5	2	0	2.2614	1	2.2619	4	0	3	1.5150	1	1.5148
-2	3	2	2.1838	1	2.1843	-2	0	4	1.5046	1	1.5038
3	4	0	2.1287	1	2.1285	-2	2	4	1.4378	<1	1.4381

Tabuľka 4 Mriežkové parametre brochantitu zo štôlny Michal v Banskej Štiavnici (indexované v monoklinickej priestorovej grupe $P2_1/a$) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

	táto práca	Helliwell, Smith (1997)	Merlino et al. (2003)	Vrtiška et al. (2017)
a [Å]	13.090(4)	13.087(1)	13.140(2)	13.083(4)
b [Å]	9.840(2)	9.835(1)	9.863(2)	9.844(4)
c [Å]	6.015(2)	6.015(2)	6.024(1)	6.0161(3)
β [°]	103.36(3)	103.33(1)	103.16(3)	103.32(2)
V [Å ³]	753.8(4)	753.34	760.2(1)	754.0(6)

vými komplexmi kryštalinika veporika a jeho paleozoického a mezozoického obalu ako aj sedimentárnymi komplexmi hronika a silicika (Konečný et al. 1995; Lexa et al. 1999).

Žily s epitermálnou mineralizáciou sú v Banskej Štiavnici viazané na systém postkalderových hrastových zlomov a sú vyvinuté predovšetkým v andezite, kremeň-dioritovom porfýre, granodiorite a diorite (Lexa et al. 1999; Lexa 2001; Jeleň et al. 2003). V miestach styku epitermálnych žíl s mezozoickými karbonátovými horninami došlo k vzniku metasomatického typu polymetalického zrudnenia, ktoré je najvýznamnejšie vyvinuté v priestore medzi žilami Špitáler a Bieber (Koděra et al. 1966; Lexa et al. 1999). Generálny smer rudných žíl s drahokovovou a polymetalickou mineralizáciou je SSV - JJZ a sklon 60 - 90° k V. Maximálna mocnosť žíl dosahuje až 10 m a dĺžka až 8 km (Koděra 1956; Lexa et al. 1999). K najdôležitejším žilám na ložisku patria žily Grüner, Ján, Špitáler, Bieber a Terézia. Charakteristická je vertikálna zonálnosť zrudnenia. Najvrchnejšie časti žíl reprezentujú zónu bohatú na Ag a Au, ktorá obsahuje Ag minerály (najmä akantit a komplexné sulfidy/sulfosoli Ag) a v minulosti bola hlavným predmetom ťažby. Nasleduje vrchná Pb-Zn zóna, pre ktorú je charakteristická prítomnosť rodonitu, polymetalický vývoj staršej a kremeňovo-karbonátový vývoj mladšej rudnej periódy. Spodná Pb-Zn zóna je typická prítomnosťou polymetalických rúd (galenit, sfalerit) v oboch rudných periódach. V najhlbších častiach žíl je vyvinutá Cu-zóna s prevahou chalkopyritu nad galenitom a sfaleritom (Koděra 1963). Celkovo je z ložiska Banská Štiavnica a jeho okolia známych viac ako 170 minerálov (Ozdín, Krejsek 2016). Epitermálna mineralizácia na ložisku vznikala z nízko až stredne salinných (0.2 - 11.5 hm. % NaCl ekv.) vodných roztokov pri teplotách 380 - 50 °C (Kovalenker et al. 1991). Datovanie hydrotermálneho illitu zo žily Terézia Rb-Sr metódou poskytlo vek 11.2 ± 0.4 mil. rokov (Háber et al. 2001). Ťažba Ag-Au rúd

na ložisku začala pravdepodobne už v 10. storočí. V roku 1947 sa ťažba preorientovala na získavanie polymetalických rúd a k jej definitívnemu ukončeniu došlo v roku 1993. V období od roku 1946 - 1993 sa na ložisku Banská Štiavnica vyťažilo 4520 kt polymetalických rúd s obsahom 81470 t Zn, 59049 t Pb, 7416 t Cu, 79.378 t Ag a 1.5 t Au (Bakos, Chovan 2004). Celková odhadovaná produkcia drahých kovov z ložiska Banská Štiavnica je 4000 t Ag a 80 t Au (Lexa et al. 1999).

Lokalizácia a opis študovaných výskytov

Nové výskyty recentnej supergéennej mineralizácie boli zistené na štyroch miestach, v rôznych hĺbkových úrovniach ložiska.

Supergénna mineralizácia (brochantit, ceruzit, linarit) bola nájdená v opustenej (pravdepodobne stredo-vekej?) podpovrchovej dobývke na žile Bieber v štólne Michal, ktorá je situovaná za budovou Berggerichtu a v súčasnosti sa jej časť využíva na turistické účely. Supergénne minerály sa tu vyskytujú na povrchu, alebo v puklinách a v dutinách mierne zvetranej kremeňovo-sulfidickej žiloviny s hojným zastúpením galenitu, sfaleritu, chalkopyritu a pyritu.

Menší výskyt supergenných minerálov (brianyoungit, brochantit, linarit, sadrovec, serpierit) bol zistený v násype neodťaženej rúbaniny pod komínom na 3. obzore Novej šachty, ktorá pochádza zo severnej časti žily Terézia. Supergénne minerály sú tu viazané výhradne na povrch voľných úlomkov kremeňovo-sulfidickej žiloviny s hojným baritom, galenitom, chalkopyritom a sfaleritom.

Tretí študovaný výskyt supergenných minerálov (aragonit, sadrovec, serpierit) sa nachádza v odťažbovej chodbe na žile Terézia na 12. obzore Novej šachty v tesnej blízkosti výskytu, ktorý opísali Bancík, Patúš (2014). Supergénne minerály sa tu nachádzajú ako kôry a povlaky na stenách odťažbovej chodby.

Posledným študovaným výskytom supergenných minerálov (brianyoungit, jarosit, síra, uranofán) je tenká kremeňovo-kalcitovo-sulfidická žila s uránovou mineralizáciou, ktorá bola sledovaná krátkou slednou

chodbou na 12. obzore Novej šachty, v blízkosti šachty Ferdinand, v priestore medzi žilou Bieber a žilou Terézia. Bližšia charakteristika tohto výskytu je uvedená v práci Števko et al. (2012).

Metodika

Mikrofotografická dokumentácia študovaných supergenných minerálov bola vyhotovená na mikroskope Zeiss Stemi2000 (P. Škacha; Hornické muzeum, Příbram, ČR). Detailné štúdium morfológie supergenných minerálov bolo realizované v nízkovákuovom BSE móde na rastro-



Obr. 4 Agregát bielych ihlicovitých kryštálov ceruzitu z Banskej Štiavnice, štólňa Michal. Foto P. Škacha, šírka záberu je 17 mm.

Tabuľka 5 Röntgenové práškové údaje ceruzitu zo štólne Michal v Banskej Štiavnici

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>
0	1	1	4.953	<1	4.977	2	2	2	1.7933	5	1.7939
1	1	0	4.403	14	4.420	0	4	2	1.7455	2	1.7463
0	2	0	4.245	9	4.246	1	2	3	1.7410	1	1.7374
1	1	1	3.576	100	3.588	3	1	0	1.6913	2	1.6909
0	2	1	3.481	47	3.493	2	4	0	1.6413	1	1.6413
0	0	2	3.064	29	3.072	0	5	1	1.6372	2	1.6369
0	1	2	2.881	4	2.888	3	1	1	1.6308	8	1.6302
2	0	0	2.585	25	2.588	1	5	0	1.6133	2	1.6136
1	1	2	2.518	26	2.522	1	3	3	1.5819	11	1.5799
1	3	0	2.4843	16	2.4834	1	5	1	1.5604	5	1.5607
2	2	0	2.2083	7	2.2099	0	0	4	1.5350	3	1.5358
2	2	1	2.0782	31	2.0794	2	2	3	1.5017	5	1.5020
0	4	1	2.0049	9	2.0064	1	0	4	1.4734	8	1.4724
2	0	2	1.9781	10	1.9792	2	4	2	1.4501	5	1.4476
2	1	2	1.9296	23	1.9275	0	2	4	1.4446	3	1.4442
1	1	3	1.8561	19	1.8580						

Tabuľka 6 Mriežkové parametre ceruzitu zo štólne Michal v Banskej Štiavnici (indexované v rombickej priestorovej grupe *Pmcn*) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

	táto práca	Antao, Hassan (2009)	Števko, Malíková (2014)	Števko et al. (2016)
<i>a</i> [Å]	5.176(3)	5.18324(2)	5.174(1)	5.1785(7)
<i>b</i> [Å]	8.491(4)	8.49920(3)	8.478(2)	8.4896(11)
<i>c</i> [Å]	6.143(3)	6.14746(3)	6.135(1)	6.1396(8)
<i>V</i> [Å ³]	270.0(2)	270.82	269.1(1)	269.91(6)

vacom elektrónovom mikroskope Hitachi S3700-N (Paleontologické oddelení, Národní muzeum, Praha, ČR).

Röntgenové práškové difrakčné údaje supergénnych fáz boli získané pomocou práškového difraktometra Bruker D8 Advance (Katedra mineralógie a petrológie, PriF UK, Bratislava, SR) s polovodičovým pozične citlivým detektorom LynxEye s využitím CuK α žiarenia za nasledov-

ných podmienok: napätie 40 kV, prúd 40 mA, krok 0.01° 2 θ , 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 DIFFRACplus EVA. Pozície jednotlivých difrakčných maxim boli spracované profilovou funkciou Pseudo-Voigt

Tabuľka 7 Röntgenové práškové údaje linaritu zo štólne Michal v Banskej Štiavnici

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}
1	0	0	9.438	31	9.461	1	2	1	2.2674	2	2.2681	0	3	1	1.7414	<1	1.7415
1	1	0	4.844	9	4.851	-2	0	2	2.2614	15	2.2622	1	2	2	1.6952	<1	1.6954
2	0	0	4.727	6	4.730	-2	2	1	2.2495	<1	2.2499	1	3	1	1.6872	<1	1.6878
0	0	1	4.569	2	4.574	4	1	0	2.1808	7	2.1817	-2	3	1	1.6805	1	1.6803
-1	0	1	4.518	100	4.524	-1	1	2	2.1653	4	2.1644	-3	2	2	1.6754	1	1.6752
1	0	1	3.799	2	3.804	-4	1	1	2.1441	1	2.1447	-5	0	2	1.6452	2	1.6455
-2	0	1	3.717	1	3.720	0	1	2	2.1187	9	2.1199	5	0	1	1.6268	2	1.6271
2	1	0	3.625	8	3.627	3	2	0	2.1041	2	2.1042	3	3	0	1.6179	1	1.6169
0	1	1	3.557	5	3.555	-2	1	2	2.1016	1	2.1001	4	2	1	1.5960	<1	1.5965
3	0	0	3.149	96	3.154	-3	0	2	2.0800	1	2.0805	-3	3	1	1.5812	1	1.5813
-2	1	1	3.105	10	3.107	2	2	1	2.0492	<1	2.0496	-6	0	0	1.5775	6	1.5768
2	0	1	2.976	11	2.978	-3	2	1	2.0272	<1	2.0274	-1	0	3	1.5600	1	1.5598
-3	0	1	2.910	1	2.911	1	1	2	1.9834	<1	1.9844	-4	2	2	1.5541	1	1.5536
0	2	0	2.824	3	2.825	-3	1	2	1.9517	1	1.9524	-6	1	1	1.5420	1	1.5419
3	1	0	2.750	<1	2.754	4	0	1	1.9323	<1	1.9351	0	0	3	1.5253	3	1.5246
1	2	0	2.712	82	2.707	1	3	0	1.8470	1	1.8471	6	1	0	1.5210	1	1.5187
-3	1	1	2.587	8	2.588	4	1	1	1.8312	4	1.8307	-3	0	3	1.5082	2	1.5081
2	2	0	2.4240	1	2.4254	3	2	1	1.8133	4	1.8136	-1	1	3	1.5026	18	1.5036
0	2	1	2.4025	2	2.4035	5	1	0	1.7944	1	1.7942	-2	1	3	1.4986	1	1.4982
-1	2	1	2.3975	<1	2.3963	-4	1	2	1.7675	3	1.7669	4	0	2	1.4890	2	1.4892
-1	0	2	2.3431	5	2.3432	-2	2	2	1.7659	1	1.7658	0	1	3	1.4732	1	1.4720
-4	0	1	2.3174	15	2.3182	2	3	0	1.7495	<1	1.7498	-6	0	2	1.4560	1	1.4556

Tabuľka 8 Mriežkové parametre linaritu zo štólne Michal v Banskej Štiavnici (indexované v monoklinickej priestorovej grupe P2₁/m) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

	táto práca	Effenberger (1987)	Števko, Malíková (2014)	Pauliš et al. (2015)
<i>a</i> [Å]	9.6960(15)	9.701(2)	9.691(3)	9.6910(4)
<i>b</i> [Å]	5.6501(9)	5.650(2)	5.650(2)	5.6448(9)
<i>c</i> [Å]	4.6876(6)	4.690(2)	4.686(2)	4.6847(6)
β [°]	102.63(2)	102.65(2)	102.68(2)	102.64(2)
<i>V</i> [Å ³]	250.57(6)	250.82	250.3(1)	250.00(8)



Obr. 5 Svetlomodré kryštalické kôry a agregáty serpieritu z Banskej Štiavnice, 12. obzor Novej šachty. Foto P. Škácha, šírka záberu je 7 mm.

a spresnené pomocou profilového fitovania v programe HighScore Plus. Mriežkové parametre študovaných supergénnych minerálov boli spresnené metódou najmenších štvorcov pomocou programu Celref (Laugier, Bochu 2011).

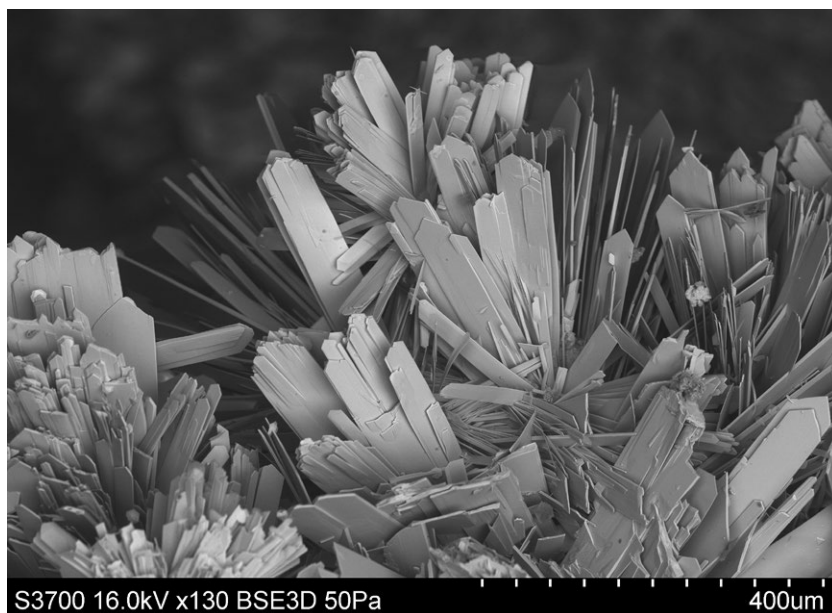
Chemické zloženie serpieritu a uranofánu bolo kvantitatívne študované pomocou elektrónového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta, MU, Brno, ČR) za týchto podmienok: serpierit - WD analýza, 15 kV, 5 nA, priemer elektrónového lúča 10 μm , použité štandardy a spektrálne čiary: albit (Na K α), sanidín (K K α , Al K α , Si K α), Mg_2SiO_4 (Mg K α), fluórapatit (P K α), vanadinit (Pb M α , Cl K α), almandín (Fe K α), spessartín (Mn K α), Ni_2SiO_4 (Ni K α), Co (Co K α), lammerit (Cu L α , As L α), gahnit (Zn K α), ScVO_4 (V K α), Sb (Sb L β), Bi (Bi M β), SrSO_4 (S K α), wollastonit (Ca K α) a topás (F K α); uranofán - WD analýza, 15 kV, 15 nA, priemer elektrónového lúča 10 μm , použité štandardy a spektrálne čiary: albit (Na K α), sanidín (K K α , Al K α , Si K α), Mg_2SiO_4 (Mg K α), fluórapatit (P K α), barit (Ba L β), vanadinit (Pb M α , Cl K α), almandín (Fe K α), spessartín (Mn K α), Ni_2SiO_4 (Ni K α), Co (Co K α), lammerit (Cu L α , As L α), gahnit (Zn K α), ScVO_4 (V K α), Sb (Sb L β), Bi (Bi M β), SrSO_4 (S K α), U (U M α) a topás (F K α). 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).

Charakteristika zistených supergénnych fáz

Brianyoungit bol v hojnom množstve identifikovaný vo vzorkách z výskytu uránovej mineralizácie na 12. obzore Novej šachty, pri šachte Ferdinand. V puklinách kremeňovo-kalcitovo-sulfidickej žiloviny bohatej na sfalerit vytvára tenké, jemnokryštalické povlaky bielej farby s hodvábnym až perleťovým leskom (obr. 1), ktoré nesúvisle pokrývajú plochy do 6 \times 3 cm. Povlaky brianyoungitu pozostávajú z jednotlivých tenkotabuľkovitých až lístočkovitých kryštálov do 30 μm (obr. 2). Okrem sporadických mikroskopických kryštálov sadrovca neboli pozorované priamo s brianyoungitom žiadne ďalšie supergénne fázy. Vzácnjšie



Obr. 6 Detail na tenkotabuľkovité kryštály serpieritu z Banskej Štiavnice, 12. obzor Novej šachty. Foto P. Škacha, šírka záberu je 3.3 mm.



Obr. 7 Detail na tenkotabuľkovité kryštály serpieritu z Banskej Štiavnice, 12. obzor Novej šachty. BSE foto L. Váchová.



Obr. 8 Svetlomodré kryštalické agregáty serpieritu z Banskej Štiavnice, 3. obzor Novej šachty. Foto P. Škacha, šírka záberu je 2.5 mm.

Tabuľka 9 Röntgenové práškové údaje serpieritu z 12. obzoru Novej šachty v Banskej Štiavnici

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>l_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>l_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>l_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>
0	0	2	10.033	100	10.028	4	2	1	2.570	<1	2.572	-7	1	11	1.8412	<1	1.8409
-2	0	2	9.076	<1	9.196	-6	0	8	2.555	1	2.559	-11	1	1	1.8300	<1	1.8301
1	1	0	6.002	<1	5.976	-2	2	5	2.538	<1	2.542	-3	3	6	1.8054	<1	1.8060
-1	1	1	5.917	<1	5.918	-3	1	8	2.502	<1	2.501	-4	2	10	1.7913	<1	1.7906
-4	0	2	5.507	<1	5.505	4	0	6	2.3976	<1	2.3925	-2	0	12	1.7655	<1	1.7649
-4	0	0	5.058	45	5.090	-4	2	6	2.3348	<1	2.3321	-1	3	7	1.7130	<1	1.7125
-1	1	3	4.740	1	4.738	6	2	0	2.2968	1	2.2990	2	2	9	1.6951	1	1.6943
-4	0	4	4.576	1	4.598	3	1	7	2.1809	<1	2.1827	-7	1	13	1.6059	<1	1.6070
2	0	4	3.909	<1	3.923	-10	0	2	2.1688	1	2.1703	-12	2	7	1.5653	1	1.5648
-5	1	3	3.552	<1	3.555	-10	0	6	2.1634	1	2.1608	9	1	6	1.5519	<1	1.5517
-1	1	5	3.521	1	3.526	-9	1	7	2.1323	<1	2.1299	-4	0	14	1.5479	<1	1.5483
3	1	3	3.379	26	3.387	-8	2	2	2.0601	<1	2.0601	-2	4	2	1.5413	<1	1.5406
-5	1	5	3.179	1	3.170	4	2	5	2.0322	<1	2.0330	-9	3	7	1.5348	<1	1.5336
-6	0	6	3.053	1	3.065	-10	0	8	2.0193	1	2.0205	-13	1	10	1.5263	<1	1.5261
3	1	4	3.014	1	3.010	3	1	8	1.9891	<1	1.9880	-2	4	4	1.5013	3	1.5018
-7	1	2	2.814	<1	2.811	-3	3	3	1.9697	<1	1.9728	6	0	10	1.4876	<1	1.4875
2	2	2	2.772	<1	2.776	0	2	8	1.9568	<1	1.9556	10	2	4	1.4730	<1	1.4728
-1	1	7	2.711	1	2.709	4	2	6	1.9008	<1	1.8998	-10	2	12	1.4609	<1	1.4609
0	2	4	2.653	<1	2.652	-3	3	5	1.8731	<1	1.8729	1	1	13	1.4534	<1	1.4534
7	1	0	2.638	1	2.637												

Tabuľka 10 Mriežkové parametre serpieritu z 12. obzoru Novej šachty v Banskej Štiavnici (indexované v monoklinickej priestorovej grupe C2/c) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

	táto práca	Sabelli, Zanazzi (1968)	Krause, Täubner (1992)	Sejkora, Šrein (2012)
<i>a</i> [Å]	22.180(8)	22.186(2)	22.193(4)	22.32(2)
<i>b</i> [Å]	6.251(2)	6.250(2)	6.241(2)	6.172(3)
<i>c</i> [Å]	21.846(6)	21.853(1)	21.889(4)	22.11(2)
β [°]	113.4(6)	113.37(1)	113.39(1)	114.02(6)
<i>V</i> [Å ³]	2781(1)	2782	2783	2782(6)

Tabuľka 11 Reprezentatívne chemické analýzy serpieritu z Banskej Štiavnice (hm. %)

	mean	BSD1	BSD1	BSD1	BSD1	BSD1	BSD1	mean	BSD2	BSD2	BSD2	BSD2	BSD2
CaO	8.52	9.13	7.90	7.81	8.82	8.79	8.66	8.71	8.27	8.86	8.95	8.76	8.71
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.14	0.08
MnO	0.34	0.31	0.25	0.52	0.46	0.16	0.33	0.74	0.72	0.79	0.65	0.73	0.82
CuO	37.48	39.25	38.81	37.16	35.12	37.12	37.41	42.32	41.71	41.99	42.31	42.95	42.62
ZnO	14.47	12.99	13.34	15.69	15.51	14.92	14.40	10.66	11.05	10.41	10.41	10.89	10.52
SO ₃	25.34	25.62	25.48	25.06	24.74	25.88	25.26	26.29	25.99	26.01	26.07	26.81	26.57
As ₂ O ₅	0.08	0.22	0.00	0.00	0.00	0.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H ₂ O*	17.37	17.66	17.21	17.35	17.12	17.48	17.37	17.91	17.66	17.79	17.86	18.22	18.01
total	103.60	105.17	102.99	103.59	101.78	104.60	103.43	106.67	105.40	105.85	106.24	108.50	107.33
Ca ²⁺	0.958	1.012	0.886	0.890	1.017	0.963	0.979	0.946	0.908	0.972	0.980	0.933	0.936
Mg ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.020	0.012
Mn ²⁺	0.030	0.027	0.022	0.047	0.042	0.013	0.029	0.064	0.063	0.069	0.056	0.061	0.069
Σ A-site	0.988	1.039	0.908	0.937	1.059	0.976	1.009	1.016	0.971	1.041	1.036	1.015	1.018
Cu ²⁺	2.971	3.066	3.065	2.985	2.857	2.867	2.982	3.240	3.230	3.250	3.268	3.225	3.228
Zn ²⁺	1.121	0.992	1.030	1.232	1.233	1.126	1.122	0.797	0.836	0.787	0.786	0.799	0.779
Σ B-site	4.092	4.057	4.096	4.217	4.091	3.993	4.103	4.037	4.067	4.036	4.053	4.024	4.007
S ⁶⁺	1.996	1.988	2.000	2.000	2.000	1.986	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
As ⁵⁺	0.004	0.012	0.000	0.000	0.000	0.014	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Σ T-site	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
OH ⁻	6.155	6.180	6.006	6.307	6.300	5.925	6.223	6.107	6.075	6.155	6.179	6.078	6.050
H ₂ O	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000

mean - priemer mikroanalýz; BSD1 - serpierit z 12. obzoru Novej šachty, BSD2 - serpierit z 3. obzoru Novej šachty; koeficienty empirických vzorcov boli počítané na aniónovú bázu S+As = 2 apfu; obsah OH⁻ bol doložený na základe rozdielu nábojových bilancí a obsah H₂O bol doložený na základe teoretického obsahu H₂O = 3

bol brianyoungit pozorovaný aj na povrchu vzoriek kremeňovo-sulfidickej žiloviny z 3. obzoru Novej šachty, kde vytvára tenké jemnokryštalické povlaky s hodvábnym leskom na hrubozrnnom sfalerite v asociácii spolu so sadrovcom.

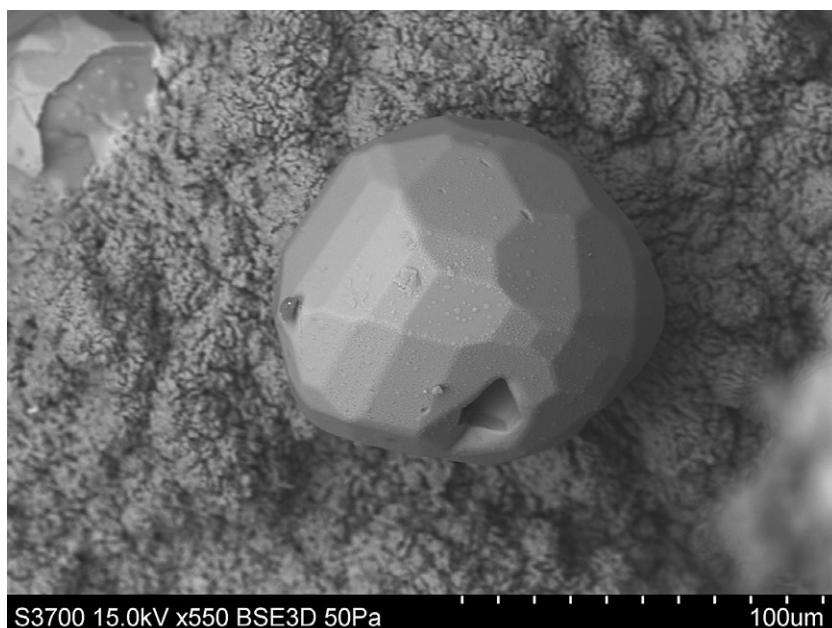
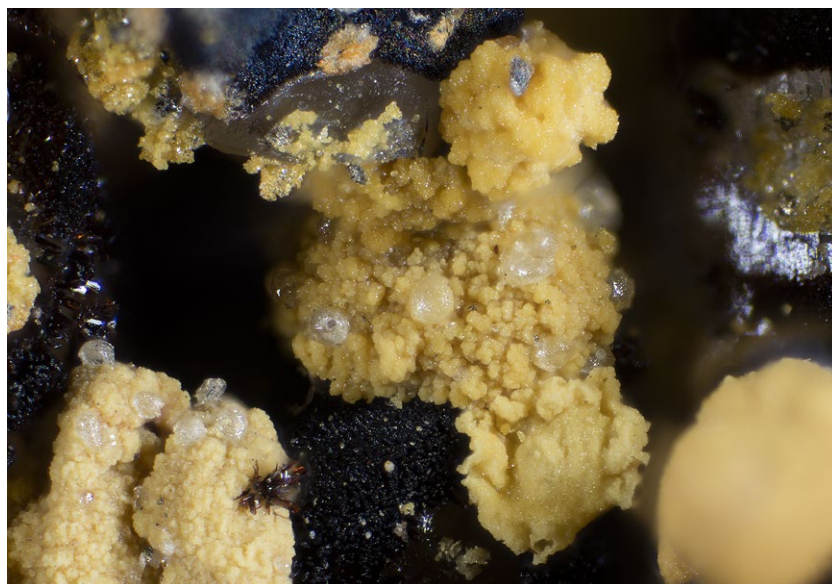
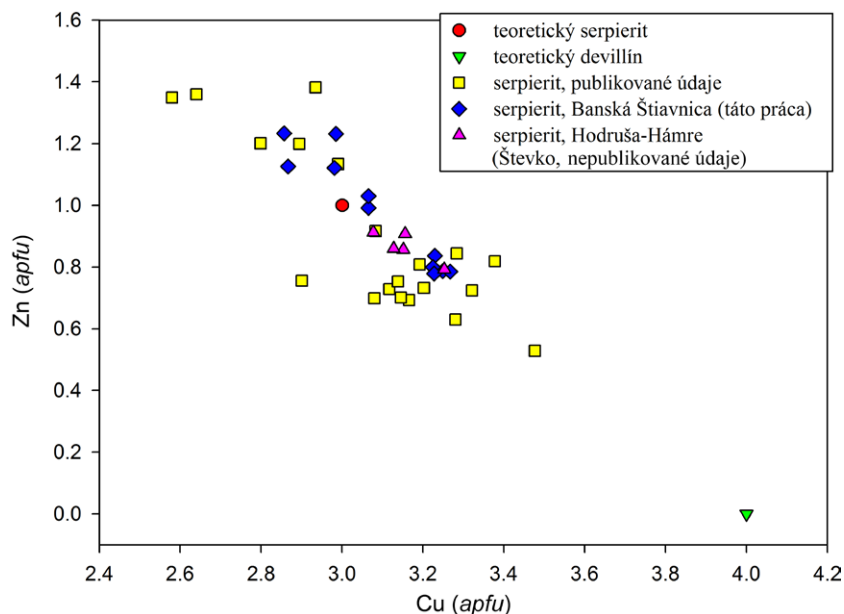
Röntgenový práškový záznam brianyoungitu z 12. obzoru Novej šachty v Banskej Štiavnici (tab. 1) je v dobre zhode s údajmi, ktoré publikovali Livingstone, Champness (1993) pre brianyoungit z typovej lokality Brownley Hill mine v Anglicku. Výraznejšie rozdiely, ktoré boli zistené v hodnotách intenzít difrakčných maxim sú vyvolané výrazným prednostným usporiadaním študovaného práškového preparátu. Spresnené mriežkové parametre študovaného brianyoungitu sú v tabuľke 2 porovnané s publikovanými údajmi.

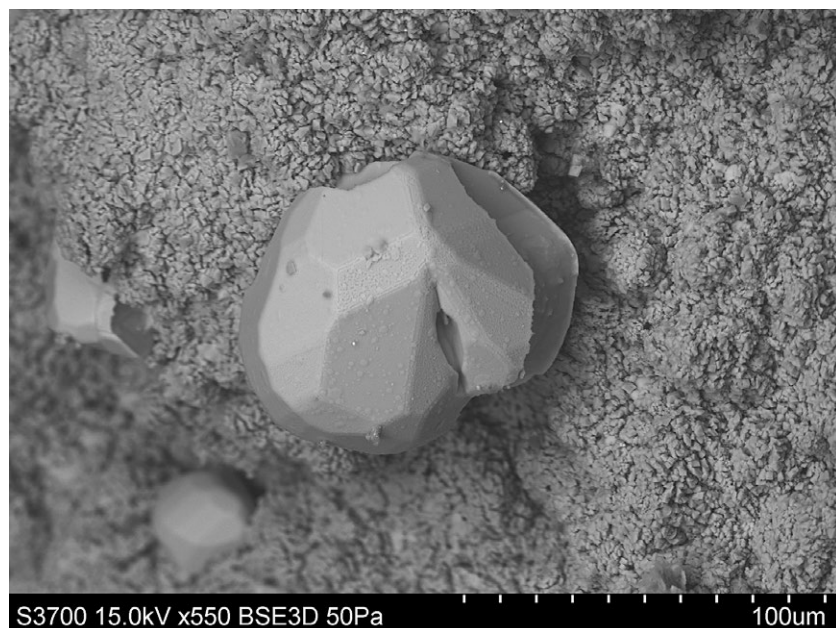
Brochantit sa zriedkavo vyskytuje v podobe sýtozelených jemnokryštalických povlakov (obr. 3) v asociácii spolu s ceruzitom a linaritom v puklinách kremeňovo-sulfidickej žiloviny v podpovrchovej dobývke na žile Bieber v štolni Michal za budovou Bergergerichtu. Povlaky brochantitu tu pokrývajú plochy do 5 × 4 cm. Smaragdovozelené kryštalické povlaky brochantitu boli tiež pozorované spolu so serpieritom, linaritom a sadrovcom na vzorkách kremeňovo-sulfidickej žiloviny z 3. obzoru Novej šachty.

Obr. 9 Graf závislosti obsahov Cu a Zn v študovanom serpierite z Banskej Štiavnice a ich porovnanie s publikovanými údajmi serpieritu (Faraone et al. 1967; Sabelli, Zanazzi 1968; Krause, Täubner 1992; Zaharia 2003; Pauliš et al. 2005; Sejkora, Šrein 2012) a nepublikovanými údajmi serpieritu zo žily Schöpfer v Hodruši-Hámroch.

Obr. 10 Svetložlté zaoblené kryštály síry narastené na žltých kryštalických agregátoch jarositu v asociácii s hnedočiernym kryštalickým goethitom. Banská Štiavnica, 12. obzor Novej šachty. Foto P. Škácha, šírka záberu je 2.5 mm.

Obr. 11 Detail na zaoblený kryštál síry narastný na jarosite. Banská Štiavnica, 12. obzor Novej šachty. BSE foto L. Váchová.





Obr. 12 Čiastočne kostrovitý kryštál síry narastený na jarosite. Banská Štiavnica, 12. obzor Novej šachty. BSE foto L. Váchová.

Tabuľka 12 Röntgenové práškové údaje síry z Banskej Štiavnice

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>l_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>l_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>
1	1	1	7.767	9	7.709	3	5	1	2.0622	1	2.0641
1	1	3	5.791	16	5.758	2	4	8	2.0411	<1	2.0422
0	2	2	5.715	7	5.696	3	5	3	2.0076	1	2.0079
2	0	2	4.836	2	4.813	4	0	8	1.9882	1	1.9895
1	1	5	4.213	2	4.195	3	5	5	1.9077	6	1.9079
2	2	0	4.078	12	4.061	5	1	5	1.9030	1	1.9042
1	3	1	3.932	12	3.919	0	6	6	1.8977	1	1.8988
2	2	2	3.868	100	3.854	2	4	10	1.8265	2	1.8264
1	3	3	3.581	7	3.570	2	2	12	1.8225	1	1.8237
0	2	6	3.457	20	3.447	2	6	6	1.7859	5	1.7850
2	2	4	3.394	2	3.384	3	5	7	1.7808	1	1.7825
3	1	1	3.345	24	3.337	5	3	5	1.7551	2	1.7566
2	0	6	3.227	24	3.219	6	0	2	1.7259	2	1.7275
3	1	3	3.121	19	3.114	1	3	13	1.7017	2	1.7021
1	3	5	3.092	10	3.084	1	7	5	1.6976	1	1.6985
0	4	4	2.855	14	2.848	6	2	0	1.6837	2	1.6841
3	3	1	2.697	3	2.691	6	2	2	1.6688	1	1.6684
2	4	2	2.669	6	2.675	2	6	8	1.6653	<1	1.6655
1	3	7	2.625	5	2.625	2	0	14	1.6598	1	1.6593
4	0	0	2.618	1	2.617	3	5	9	1.6468	2	1.6483
3	3	3	2.570	3	2.570	2	4	12	1.6350	6	1.6371
2	4	4	2.502	5	2.502	3	7	1	1.6226	3	1.6231
1	5	1	2.4865	3	2.4866	4	0	12	1.6099	1	1.6096
4	0	4	2.4068	1	2.4067	6	0	6	1.6039	1	1.6045
4	2	2	2.3770	3	2.3783	3	7	3	1.5947	1	1.5953
0	2	10	2.2884	6	2.2891	3	7	5	1.5446	1	1.5437
1	1	11	2.1457	2	2.1474	3	5	11	1.5173	1	1.5167
3	1	9	2.1162	6	2.1168	4	6	8	1.4578	1	1.4587
0	6	2	2.1124	2	2.1128	5	3	11	1.4376	1	1.4372

Röntgenové práškové údaje brochantitu zo štôlnie Michal (tab. 3) sa dobre zhodujú s údajmi publikovanými pre túto minerálnu fázu ako aj s teoretickým práškovým rtg. záznamom, ktorý bol vypočítaný zo štruktúrnych dát, ktoré publikovali Helliwell, Smith (1997) pre prírodný brochantit z lokality Socorro v Novom Mexiku v USA. Spresnené mriežkové parametre študovaného brochantitu sú v tabuľke 4 porovnané s publikovanými údajmi.

Ceruzit je relatívne častý minerál v podpovrchovej dobývke na žile Bieber v štôlni Michal, ktorá je situovaná v areáli Berggerichtu. V drúzových dutinách a v puklinách kremeňovo-sulfidickej žiloviny vytvára biele ihlicovité kryštály do 1.5 cm s perleťovým až skleným leskom (obr. 4), často zoskupené do kryštalických agregátov a drúz. Zriedkavo sú kryštály ceruzitu zafarbené inklúziami a povlakmi linaritu do svetlomodra.

Ceruzit bol identifikovaný pomocou PXRD. Získané röntgenové práškové údaje (tab. 5) sú v dobrej zhode s údajmi publikovanými pre túto minerálnu fázu ako aj s teoretickým záznamom, ktorý bol vypočítaný zo štruktúrnych dát, ktoré publikovali Antao, Hassan (2009) pre synteticky pripravený ceruzit. Spresnené mriežkové parametre študovaného ceruzitu z Banskej Štiavnice sú v tabuľke 6 porovnané s publikovanými údajmi.

Linarit bol zriedkavo identifikovaný v štôlni Michal v areáli Berggerichtu. Tvorí sýtomodré jemnokryštalické povlaky a vzácnejšie aj dobre vyvinuté prizmatické kryštály do 3 mm so skleným leskom (obr. 3), ktoré sú zoskupené do radiálnych až nepravidelných agregátov v puklinách kremeňovo-sulfidickej žiloviny. Linarit sa vyskytuje sa v asociácii spolu s brochantitom a ceruzitom. Mikroskopické agregáty linaritu boli zistené v asociácii spolu so serpieritom, brochantitom a sadrovcem aj na vzorkách kremeňovo-sulfidickej žiloviny z 3. obzoru Novej šachty.

Röntgenový práškový záznam linaritu z Banskej Štiavnice (tab. 7) sa dobre zhoduje s publikovanými údajmi ako aj s teoretickým záznamom, ktorý bol vypočítaný zo štruktúrnych

Tabuľka 13 Mriežkové parametre síry z 12. obzoru Novej šachty v Banskej Štiavnici (indexované v rombickej priestorovej grupe *Fddd*) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

	táto práca	Rettig, Trotter (1987)	Števko et al. (2017)
<i>a</i> [Å]	10.469(4)	10.4646(1)	10.472(4)
<i>b</i> [Å]	12.870(4)	12.8660(1)	12.864(6)
<i>c</i> [Å]	24.493(9)	24.4859(30)	24.498(10)
<i>V</i> [Å ³]	3300(2)	3296.73	3300.1(3)

dát, ktoré publikovala Effenberger (1987) pre prírodný linarit z lokality Leadhills v Škótsku. Spresnené mriežkové parametre študovaného linaritu sú v tabuľke 8 porovnané s publikovanými údajmi.

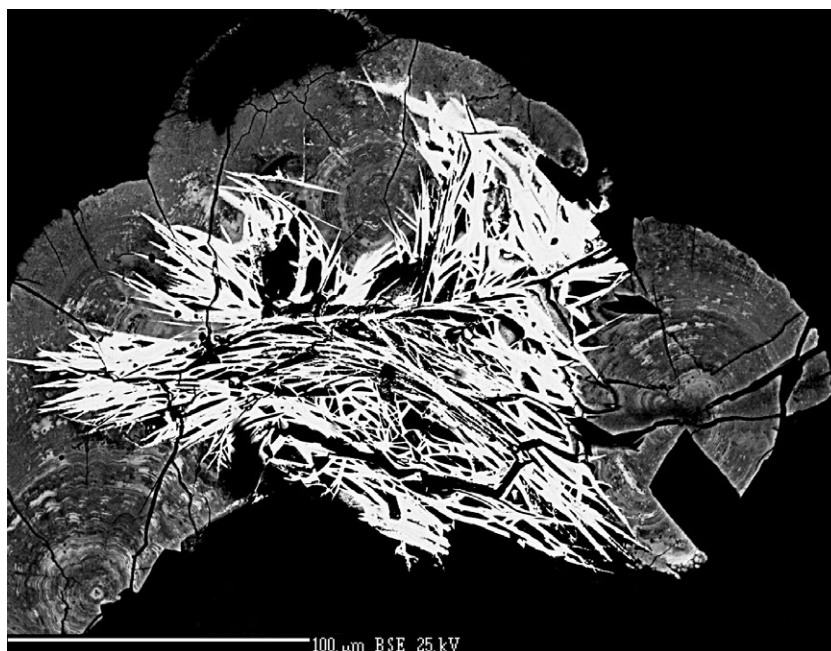
Serpierit je relatívne častý minerál na stenách opustenej odťažbovej chodby na žile Terézia na 12. obzore Novej šachty. Vytvára tu svetlomodré až nebovomodré kryštalické kôry na plochách až 10 × 5 cm, ktoré pozostávajú z dobre vyvinutých tenkotabulkových kryštálov do 1 mm s výbornou štiepatelnosťou a perleťovým leskom (obr. 5 - 7). V asociácii spolu so serpieritom sa vyskytuje aragonit a sadrovec. Ďalší výskyt serpieritu bol zaznamenaný na 3. obzore Novej šachty, kde sa nebovomodré radiálne kryštalické agregáty serpieritu do 3 mm (obr. 8) vyskytujú spolu s brochantitom, linaritom, brianyoungitom a sadrovcom na povrchu voľných úlomkov kremeňovo-sulfidickej žiloviny.

Serpierit bol identifikovaný pomocou PXRD. Získané röntgenové práškové údaje serpieritu z 12. obzoru Novej šachty (tab. 9) sú v dobrej zhode s údajmi publikovanými pre túto minerálnu fázu ako aj s teoretickým záznamom, ktorý bol vypočítaný zo štruktúrnych dát, ktoré publikovali Sabelli, Zanazzi (1968) pre prírodný serpierit z lokality Laurion v Grécku. Výraznejšie rozdiely, ktoré boli zistené v hodnotách intenzít difrakčných maxim sú vyvolané výrazným prednostným usporiadaním študovaného práškového preparátu. Spresnené mriežkové parametre študovaného serpieritu z Banskej Štiavnice sú v tabuľke 10 porovnané s publikovanými údajmi.

Všeobecný vzorec minerálov rady serpierit - devillín je možné vyjadriť ako $\text{Ca}(\text{Cu},\text{Zn})_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, pričom pre odlišenie týchto dvoch minerálnych fáz je rozhodujúci obsah Zn resp. pomer Zn/Cu (Sabelli, Zanazzi 1968; Krause, Täubner 1992). Krause, Täubner (1992) definujú možné krajné zloženia serpieritu. Minimálny obsah Zn v serpierite zodpovedá vzorcu $\text{CaCu}_{2.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ s pomerom Zn/Cu = 0.14 a obsahom 6.32 hm. % ZnO. Serpierit s maximálnym obsahom Zn má vzorec $\text{CaCu}_{2.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Zn}(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, s pomerom Zn/Cu = 0.60 a ideálnym obsahom 18.95 hm. % ZnO.

Na základe obsahov Zn respektíve pomeru Zn/Cu (tab. 11, obr. 9) je možné študované serpierity z Banskej Štiavnice rozdeliť do dvoch skupín. Prvú skupinu predstavujú serpierity z 12. obzoru Novej šachty, ktoré sa vyznačujú vyšším obsahom Zn (0.99 - 1.23 *apfu*, s pomerom Zn/Cu = 0.32 až 0.43). Okrem toho boli v ka-

tionovej pozícii týchto serpieritov pozorované aj minoritné obsahy Mn (do 0.05 *apfu*) a v aniónovej pozícii okrem dominantného S lokálne aj minoritné obsahy As (do 0.01 *apfu*). Druhú skupinu reprezentujú serpierity z 3. obzoru Novej šachty, ktoré majú nižší obsah Zn (0.78 - 0.84 *apfu*, s pomerom Zn/Cu = 0.24 až 0.26), ale relatívne vyšší obsah Mn (do 0.07 *apfu*) a lokálne aj Mg (do 0.02 *apfu*). Koeficienty empirických vzorcov pre jednotlivé mikroanalýzy serpieritu z oboch študovaných výskytov sú uvedené v tabuľke 11.



Obr. 13 Agregáty ihlicovitých kryštálov uranofánu (biely) zatláčajú kolomorfné agregáty coffinitu (tmavosivý) s reliktnami uraninitu (svetlosivý). Banská Štiavnica, 12. obzor Novej šachty. BSE foto M. Števkó.

Tabuľka 14 Reprezentatívne chemické analýzy uranofánu z Banskej Štiavnice (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6
Na ₂ O	0.14	0.13	0.15	0.10	0.15	0.12	0.17
K ₂ O	0.12	0.11	0.12	0.11	0.13	0.14	0.11
CaO	6.11	6.22	6.08	6.24	5.93	6.17	6.01
ZnO	0.08	0.09	0.08	0.11	0.00	0.08	0.10
UO ₃	66.93	67.14	67.05	66.96	66.78	66.53	67.11
SiO ₂	13.85	13.76	13.85	13.89	13.87	13.81	13.94
SO ₃	0.20	0.28	0.14	0.17	0.22	0.21	0.19
H ₂ O*	12.58	12.53	12.54	12.59	12.60	12.54	12.64
total	100.01	100.26	100.02	100.17	99.69	99.59	100.26
Na ⁺	0.038	0.037	0.040	0.028	0.043	0.033	0.046
K ⁺	0.022	0.019	0.023	0.021	0.023	0.025	0.021
Ca ²⁺	0.935	0.954	0.934	0.954	0.905	0.946	0.915
Zn ²⁺	0.008	0.010	0.009	0.011	0.000	0.008	0.010
Σ A-site	1.003	1.020	1.006	1.014	0.971	1.012	0.992
Si ⁴⁺	1.978	1.970	1.985	1.982	1.976	1.977	1.980
S ⁶⁺	0.022	0.030	0.015	0.018	0.024	0.023	0.020
Σ T-site	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
U ⁶⁺	2.008	2.019	2.018	2.007	1.998	2.001	2.003
H ₂ O	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000

mean - priemer mikroanalýz; koeficienty empirických vzorcov boli počítané na aniónovú bázu Si+S = 2 *apfu*; obsah H₂O bol dopočítaný na základe teoretického obsahu H₂O = 5 a obsahu (SiO₃OH)

Síra bola veľmi vzácné pozorovaná na výskyte uránovej mineralizácie na 12. obzore, pri šachte Ferdinand. V drúzovej dutine kremeňovo-sulfidickej žilky tvorí jednotlivé, svetložlté zaoblené kryštály do 0.1 mm so skleným leskom (obr. 10, 11), ktoré narastajú na kryštalické agregáty jarositu alebo goethitu. Lokálne študované kryštály síry vykazujú čiastočný kostrovitý vývoj (obr. 12).

Röntgenový práškový záznam síry z Banskej Štiavnice (tab. 12) sa dobre zhoduje s publikovanými údajmi ako aj s teoretickým záznamom, ktorý bol vypočítaný zo štruktúrnych dát, ktoré publikovali Rettig, Trotter (1987) pre synteticky pripravenú rombickú polymorfnú modifikáciu síry α -S₈. Spresnené mriežkové parametre študovanej síry sú v tabuľke 13 porovnané s publikovanými údajmi.

Uranofán sa zriedkavo vyskytuje v žile s uránovou mineralizáciou na 12. obzore, pri šachte Ferdinand. Vytvára nepravidelné kryštalické agregáty, ktoré pozostávajú z jednotlivých ihlicovitých kryštálov do 80 μ m (obr. 13) a zatláčajú kolomorfné agregáty coffinitu s relikmi uraninitu.

Chemické zloženie uranofánu z Banskej Štiavnice (tab. 14) sa okrem dominantného zastúpenia Ca, U a Si vyznačuje len minoritnými obsahmi Na (do 0.05 *apfu*), K (do 0.03 *apfu*), Zn (do 0.01 *apfu*) a S (do 0.03 *apfu*). Priemerný ($n = 6$) empirický vzorec študovaného uranofánu je možné na bázu (Si+S) = 2 *apfu* vyjadriť ako $(Ca_{0.93}Na_{0.04}K_{0.02}Zn_{0.01})_{\Sigma 1.00}(UO_2)_{2.01}(SiO_3OH)_{1.98}(SO_4)_{4.02}\Sigma 2.00 \cdot 5H_2O$.

Záver

Na ložisku Banská Štiavnica boli zistené nové výskyty supergéennej mineralizácie reprezentované brianyoungitom, brochantitom, ceruzitom, jarositom, linaritom, sadrovcom, serpieritom, sírou a uranofánom. Vo všetkých študovaných prípadoch ide o recentnú supergéennu mineralizáciu, ktorej vznik súvisí so zvetrávaním primárnych rudných minerálov (najmä sulfidov, v prípade uranofánu aj coffinitu/uraninitu) v prostredí opusteného banského diela.

Pod'akovanie

Autori ďakujú M. Volejníkovi a M. Zemanovi za pomoc pri terénnych prácach na lokalite. Pod'akovanie tiež patrí P. Vargovi za poskytnutie vzoriek z 3. obzoru Novej šachty a P. Škáchovi, L. Váchovej a R. Škodovi za pomoc pri štúdiu supergéenných minerálov. Predložená práca vznikla za finančnej podpory Ministerstva kultúry ČR v rámci inštitucionálneho financovania dlhodobého koncepčného rozvoja výskumnej organizácie Národní muzeum (00023272 - cieľ DKRVO 2018/01)

Literatúra

- ANTAO SM, HASSAN I (2009) The orthorhombic structure of CaCO₃, SrCO₃, PbCO₃ and BaCO₃: Linear structural trends. *Can Mineral* 47: 1245-1255
- BAKOS F, CHOVAN M (Eds) (2004) Zlato na Slovensku. 1-298, Slovenský skauting, Bratislava
- BANCÍK T, PATÚŠ M (2014) Výskyt sekundárnych minerálov medi a zinku na polymetalickom ložisku Banská Štiavnica. *Minerál* 22(6): 498-503
- BORN I (1772) Lithophylacium Bornianum: Index Fossilium quae Collegit, et in Classes ac Ordines Disposuit. 1-162, Wolfgangum Gerle, Prague

- EFFENBERGER H (1987) Crystal structure and chemical formula of schmiederite, Pb₂Cu₂(OH)₄(SeO₄), with a comparison to linarite PbCu(OH)₂(SO₄). *Miner Petrol* (36): 3-12
- FARAONE D, SABELLI C, ZANAZZI PF (1967) Su du solfati basici idrati: serpierite e devillite. *Atti Rend Accad Lincei* 43: 369-382
- HÁBER M, JELEŇ S, KOVALENKER V, ČERNÝŠEV I (2001) Model epitermálneho zrudnenia banskoštiavnického rudného poľa. *Miner Slov* 33(3): 215-224
- HÁBER M, JELEŇ S, SHKOLNIK EL, GORSHKOV AA, ZHEGALLO EA (2003) The participation of micro-organisms in the formation of todorokite from oxidation zone (Terézia vein, Banská Štiavnica deposit, Slovak Republic). *Acta Miner-Petrogr, Abstract Series 1*: 41
- HELLIWELL M, SMITH JV (1997) Brochantite. *Acta Cryst C* 53: 1369-1371
- JELEŇ S, HÁBER M, KODĚRA P, LEXA J (2003) Ore mineralization of the Banská Štiavnica stratovolcano, Slovakia. *Acta Miner-Petrogr, Abstract Series 1*: 49
- KODĚRA M (1956) Paragenéza a chemizmus Terézia žily v Banskej Štiavnici. *Geol Práce Zoš* 42: 3-110
- KODĚRA M (1963) Gesetzmässigkeiten der zonalen Verteilung der Mineralisation in der subvulkanischen polymetallischen Lagerstätte Banská Štiavnica. In: Symposium: Problems of postmagmatic ore deposition. ÚÚG, Praha, 184-188.
- KODĚRA M, MICHALENKO J, PASTOR J (1966) Nové poznatky o metasomatickom zrudnení a jeho perspektívach na polymetalickom ložisku Banská Štiavnica. *Geol Práce Zpr* 39: 5-30
- KONEČNÝ V, LEXA J (2001) Stavba a vývoj štiavnického stratovulkánu. *Miner Slov* 33(3): 179-196
- KONEČNÝ V, LEXA J, HOJSTRIČOVÁ V (1995) The Central Slovakian Volcanic Field: a review. *Acta Vulcanol* 7: 63-78
- KOVALENKER VA, JELEŇ S, LEVIN KA, NAUMOV VB, PROKOFYEV VY, RUSINOV VI (1991) Mineral assemblages and physical-chemical model of the formation of gold-silver-polymetallic mineralization on the deposit Banská Štiavnica (Central Slovakia). *Geol Carpath* 42(5): 291-302
- KRAUSE W, TÄUBLER H (1992) Zum Kenntnisstand der Minerale Serpierit, Orthoserpierit und Devillin. *Aufschluss* 43: 1-25
- LAUGIER J, BOCHU B (2011) LMGP-Suite of Programs for the Interpretation of X-ray Experiments. <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp>.
- LEXA J (2001) Metalogenéza štiavnického stratovulkánu. *Miner Slov* 33(3): 203-214
- LEXA J, ŠTOHL J, KONEČNÝ V (1999) The Banská Štiavnica ore district: relationship between metallogenic processes and the geological evolution of a stratovolcano. *Miner Deposita* 34(5-6): 639-654
- LIVINGSTONE A, CHAMPNESS PE (1993) Brianyoungite, a new mineral related to hydrozincite, from the north of England orefield. *Mineral Mag* 57: 665-670
- MERLINO S, PERCHIAZZI N, FRANCO D (2003) Brochantite, Cu₄SO₄(OH)₆: OD character, polytypism and crystal structures. *Eur J Mineral* 15: 267-275
- MILOVSKÁ S, LUPTÁKOVÁ J, JELEŇ S, BIROŇ A, LAZOR P, POLÁK L (2014) Manganese oxides and oxyhydroxides from Banská Štiavnica, Ľubietová and Selce (Central Slovakia). CEMC 2014, Book of Abstracts, Skalský dvůr, 94-95

- OZDÍN D, KREJSEK Š (2016) Famous mineral localities: Banská Štiavnica (Schemnitz, Selmezbánya), Slovak Republic. *Min Rec* 47(3): 254-318
- OZDÍN D, KUČEROVÁ G, ŠTEVKO M, MILOVSKÁ S (2014) Preliminary study of Mn-(hydro)xides in the Western Carpathians. *CEMC 2014, Book of Abstracts, Skalský dvůr*, 107-108
- PAULIŠ P, NOVÁK F, JANÁK P (2005) Serpierit a zinekrosasit z Herlíkovic u Vrchlabí. *Opera Concont* 42: 73-77
- PAULIŠ P, VRTIŠKA L, SEJKORA J, MALÍKOVÁ R, HLOUŠEK J, DVOŘÁK Z, GRAMBLIČKA R, POUR O, LUDVÍK J (2015) Supergenní mineralizace skarnového cínového ložiska Zlatý Kopec v Krušných horách (Česká republika). *Bull Mineral-Petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 23(2): 182-200
- POUCHOU JL, PICOIR F (1985) "PAP" (φρΖ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: ARMSTRONG JT ed. *Microbeam Analysis*. San Francisco Press, San Francisco, 104-106
- RETTIG SJ, TROTTER J (1987) Refinement of the Structure of Orthorhombic Sulphur, α-S₈. *Acta Cryst C* 43: 2260-2262.
- RUSS A, ŽITŇAN P, KAŇA R (2017) Beim Wachstum beobachtet: Sulfatminerale aus Banská Štiavnica, Slowakei. *Lapis* 42(1): 10-19
- SABELLI C, ZANAZZI PF (1968) The crystal structure of serpierite. *Acta Cryst B* 24: 1214-1221
- SEJKORA J, ŠREIN V (2012) Supergenní Cu mineralizace z Mědníku na Měděnci, Krušné hory (Česká republika). *Bull Mineral-Petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 20(2): 255-269
- ŠAMAJOVÁ E, HVOŽDARA P (1970) Sekundárne sírany z Banskej Štiavnice. *Acta Geol Geogr Univ Comen, Geol* 19: 201-211
- ŠTEVKO M (2015) Nové nálezy na žilách v Hodruši-Hámroch. *Minerál* 23(5): 422-434
- ŠTEVKO M, MALÍKOVÁ R (2014) Supergénne minerály zo štólne Juraj, Hodruša-Hámre (Slovenská republika). *Bull Mineral-Petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 22(2): 261-268
- ŠTEVKO M, GRAMBLIČKA R, MALÍKOVÁ R (2015) Nové údaje o supergénnych mineráloch z polymetalického ložiska Čavoj, Strážovské vrchy (Slovenská republika). *Bull Mineral-Petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 23(1): 63-74
- ŠTEVKO M, SEJKORA J, MALÍKOVÁ R, OZDÍN D, GARGULÁK M, MIKUŠ T (2017) Supergénne minerály z kremeňovej žily pri Ochtinej, Spišsko-gemerské rudohorie (Slovenská republika). *Bull Mineral Petrolog* 25(1): 43-54
- ŠTEVKO M, SEJKORA J, PLÁŠIL J (2012) Supergénna uránová mineralizácia na ložisku Banská Štiavnica (Slovenská republika). *Bull Mineral-Petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 20(1): 110-120
- ŠTEVKO M, TUČEK P, SEJKORA J, MALÍKOVÁ R (2016) Supergénne minerály z Novej Anton žily, Hodruša-Hámre, Štiavnické vrchy (Slovenská republika). *Bull Mineral-Petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 24(2): 183-193
- TÓTH M (1882) Magyarországi ásványai különös tekintettel termőhelyeik megállapítására. 1-509, Hunyadi Mátyás, Budapest
- ULRICH F (1923) Mineralogické paběrky z Báňské Štiavnice a okolí I. *Čas Mineral Geol* 1(2-3): 52-87
- VRTIŠKA L, PAULIŠ P, GRAMBLIČKA R, SEJKORA J, MALÍKOVÁ R, POUR O (2017) Supergenní mineralizace rudního revíru Michalovy Hory (Česká republika). *Bull Mineral Petrolog* 25(2): 228-244
- ZAHARIA L (2003) Serpierite Ca(Cu,Zn)₄(OH)₆(SO₄)₂·3H₂O - the first occurrence in Romania. *Studia Univers Babeş-Bolyai Geol* 48(1): 77-84
- ZEPHAROVICH V (1859) *Mineralogisches Lexicon für das Kaiserthum Österreich*. Band I. 1-627, Wilhelm Braumüller, Wien
- ZIPSER CH A (1817) *Versuch eines topographisch-mineralogischen Handbuches von Ungern*. 1-440, Carl Friedrich Wigand, Oedenburg