

Nové údaje o supergénnych mineráloch z banského poľa Rainer, ložisko Ľubietová - Podlipa (Slovenská republika)

New data on supergene minerals from the Rainer mining field, Ľubietová - Podlipa deposit (Slovak Republic)

MARTIN ŠTEVKO^{1)*}, JIŘÍ SEJKORA²⁾ A RADANA MALÍKOVÁ²⁾

¹⁾Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava IV, Slovenská republika; *e-mail: stevko@fns.uniba.sk

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

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, 1-12. ISSN: 1211-0329.*

Abstract

An interesting supergene mineral association with bismutite, Bi and Cu-rich corkite and kintoreite, mrázekite and petitjeanite was recently identified at the Rainer mining field, Ľubietová-Podlipa copper deposit near Banská Bystrica, Slovak Republic. Bismutite is common mineral in studied samples and it occurs as yellowish-green to pale yellow, powdery to earthy aggregates up to 6 x 1.5 cm in size, which are embedded in quartz and represent pseudomorphs after accumulations of preexisting Cu-Bi or Cu-Pb-Bi sulfosalts. It was identified by PXRD and its refined unit-cell parameters (for the orthorhombic space group *Imm2*) are: *a* 3.873(2), *b* 3.874(4) Å, *c* 13.722(9) Å and *V* 205.9(3) Å³. Corkite forms yellowish-green, irregular to hemispherical aggregates up to 1 mm in size, which consists of well-developed rhombohedral crystals up to 30 µm. It is associated with bismutite, mrázekite, goethite, malachite and pseudomalachite. The unit-cell parameters of corkite refined from the powder X-ray diffraction data (for the trigonal space group *R-3m*) are: *a* 7.277(8), *c* 16.740(6) Å with *V* 768.8(1) Å³. Its chemical composition is distinctive by unusually high concentrations of Bi (up to 0.28 *apfu*) and Cu (up to 1.06 *apfu*), with the average (*n*=19) empirical formula corresponding to $(\text{Pb}_{0.88}\text{Bi}_{0.16})_{\Sigma 1.04}(\text{Fe}_{2.42}\text{Cu}_{0.72}\text{Al}_{0.05})_{\Sigma 3.19}[(\text{PO}_4)_{0.99}(\text{SO}_4)_{0.77}(\text{PO}_3\text{OH})_{0.23}(\text{AsO}_4)_{0.01}]_{\Sigma 2.00}(\text{OH})_{6.10}$ on the basis of *P+As+S+Si* = 2 *apfu*. Kintoreite occurs as greenish-yellow, fine crystalline coatings, which cover areas up to 2 x 2 cm, in association with mrázekite, bismutite, petitjeanite, pseudomalachite and goethite. The unit-cell parameters of kintoreite refined from the powder X-ray diffraction data (for the trigonal space group *R-3m*) are: *a* 7.285(8), *c* 16.883(5) Å with *V* 776(1) Å³. It contains elevated amounts of Bi (up to 0.10 *apfu*) and Cu (up to 0.22 *apfu*) and its average (*n*=6) empirical formula can be expressed as $(\text{Pb}_{0.93}\text{Bi}_{0.08}\text{K}_{0.04}\text{Ca}_{0.01})_{\Sigma 1.06}(\text{Fe}_{2.48}\text{Al}_{0.34}\text{Cu}_{0.14})_{\Sigma 2.96}[(\text{PO}_3\text{OH})_{1.00}(\text{PO}_4)_{0.81}(\text{SiO}_4)_{0.16}(\text{SO}_4)_{0.02}(\text{AsO}_4)_{0.01}]_{\Sigma 2.00}(\text{OH})_{5.73}$ on the basis *P+As+S+Si* = 2 *apfu*. Mrázekite is relatively abundant in studied samples and it is often closely associated with bismutite. It occurs as cerulean-blue crusts, hemispherical or irregular crystalline aggregates. Radial aggregates of well-developed acicular to thin-tabular crystals of mrázekite are infrequent. The unit-cell parameters of mrázekite refined from the powder X-ray diffraction data (for the monoclinic space group *P2₁/m*) are: *a* 9.067(5), *b* 6.341(4), *c* 21.252(9) Å, β 101.64(4)° with *V* 1197(1) Å³. Its average (*n* = 8) empirical formula is $(\text{Bi}_{1.95}\text{Pb}_{0.02})_{\Sigma 1.97}(\text{Cu}_{2.91}\text{Fe}_{0.02}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 2.94}[(\text{PO}_4)_{1.99}(\text{AsO}_4)_{0.01}]_{\Sigma 2.00}\text{O}_{2.00}(\text{OH})_{1.78}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ based on *P+As* = 2 *apfu*. Petitjeanite is very rare and it forms microscopic, irregular aggregates and crusts up to 200 µm associated with goethite, pseudomalachite, mrázekite and kintoreite. It was confirmed by EPMA-WDS and its average (*n* = 4) empirical formula can be expressed as $(\text{Bi}_{2.67}\text{Pb}_{0.16}\text{Al}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{K}_{0.03}\text{Cu}_{0.03}\text{Ca}_{0.02})_{\Sigma 3.04}[(\text{PO}_4)_{1.84}(\text{SiO}_4)_{0.09}(\text{AsO}_4)_{0.07}]_{\Sigma 2.00}\text{O}_{1.00}(\text{OH})_{0.72}$ on the basis *P+As+Si* = 2 *apfu*.

Key words: bismutite, corkite, kintoreite, mrázekite, petitjeanite, supergene minerals, X-ray powder data, chemical composition, Podlipa deposit, Ľubietová, Slovak Republic

Obdrženo: 2. 11. 2015; prijato: 7. 7. 2016

Úvod

Ložisko Ľubietová - Podlipa patrí najmä vďaka hojnému výskytu supergénnych minerálov k najznámejším a najvýznamnejším mineralogickým lokalitám na území Slovenskej republiky. Je typovou lokalitou dvoch supergénnych minerálov: libethenitu, $\text{Cu}^{2+}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ (Breithaupt 1823) a mrázekitu, $\text{Bi}_2\text{Cu}^{2+}_3(\text{PO}_4)_2\text{O}_2(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Řídkošil et al. 1992; Effenberger et al. 1994). Štúdiu supergénnych minerálov na tejto lokalite sa hlavne v 19.

storočí venovalo množstvo autorov, napríklad Leonhard (1812), Zipser (1817), Jonas (1820). Novšie mineralogické práce sú zamerané buď na jednotlivé supergénne fázy: kyanotrichit (Čech, Láznička 1965), brochantit (Povondra, Řídkošil 1980), langit (Řídkošil, Povondra 1982), polymorfné modifikácie $\text{Cu}^{2+}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ (Hyršl 1991) a Mn-oxidy (Milovská et al. 2014), alebo prinášajú stručnú charakteristiku supergénnej mineralizácie ako celku (Figušková 1977; Luptáková et al. 2012).

V rámci systematického mineralogického výskumu supergénnych fáz z ložiska Podlipa boli v banskom poli Rainer nájdené vzorky supergéennej mineralizácie s bizmutitom, corkitom, kintoreitom, mrázekitom a petitjeanitom. Niektoré z týchto supergénnych fáz neboli doteraz na tejto lokalite identifikované. Tento príspevok je preto venovaný ich detailnej mineralogickej charakteristike.

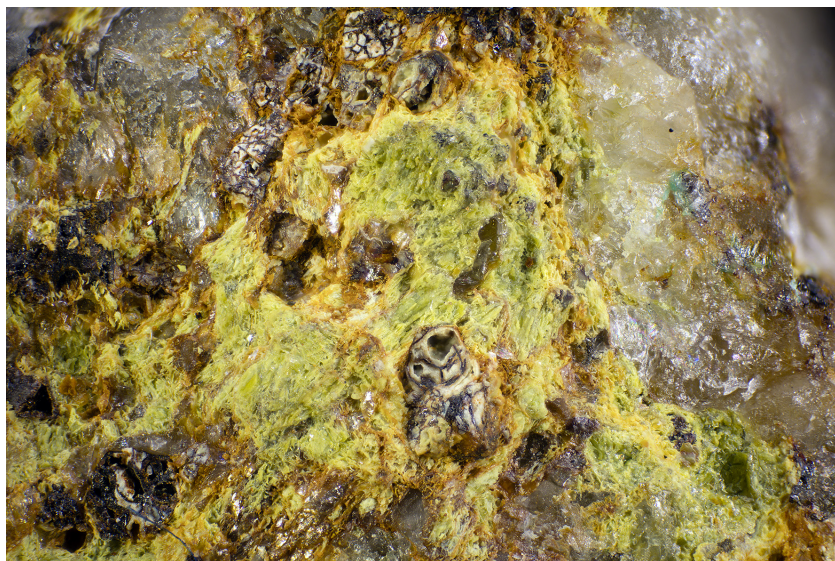
Lokalizácia a geologicko-ložisková charakteristika

Známe Cu ložisko Podlipa sa nachádza 1.5 km východne od centra obce Ľubietová, na južných svahoch kóty Vysoká (995.6 m n. m.). Banské pole Rainer predstavuje západný segment ložiska Podlipa a je situované v bočnom údolí, približne 400 m na severozápad od hlavného haldového poľa, ktoré sa nachádza v Zelenej doline.

Hydrotermálna rudná mineralizácia na ložisku Podlipa má charakter žilníka a je vyvinutá v terigénnych permských metapieskovcoch, zlepcoch a bridliciach predajnianskeho súvrstvia, ktoré je súčasťou Ľubietovskej skupiny veporika (Vozárová, Vozár 1988; Polák et al. 2003; Slavkay et al. 2004). Podľa dochovaných historických údajov mali jednotlivé žilné štruktúry rôznu smer (V - Z alebo S - J), sklon okolo 50° a maximálna hrúbka žilnikovo-impregnačného pásma dosahovala 30 až 40 m (Ber-

gfest 1951; Slavkay et al. 2004). Primárna mineralizácia na ložisku Podlipa je relatívne chudobná. Dominantným rudným minerálom je chalkopyrit, menej častý je pyrit a minerály tetraedrit-tennantitovej rady. V podradnom množstve sa vyskytuje aj arzenopyrit, gersdorffit, bizmutinit, cinabarit, kasiterit a zlato. Z nerudných minerálov sú zastúpené kremeň, siderit, ankerit až Fe-dolomit a skoryl (Hauerová et al. 1989; Slavkay et al. 2004; Michňová et al. 2008; Luptáková et al. 2012). Na ložisku je výrazne vyvinutá oxidačná zóna. Medzi časté supergéenne minerály patrí pseudomalachit, malachit, libethenit, kuprit, meď, hematit, goethit a Mn oxidy. Zriedkavejšie sa vyskytujú akantit, azurit, brochantit, covellit, farmakosiderit, chalkozín, kyanotrichit, langit, ludjibait, mrázekit, reichenbachit a sadrovec (Čech, Láznička 1965; Figuschová 1977; Řídkošil, Povondra 1982; Hyršíl 1991; Řídkošil et al. 1992; Luptáková et al. 2012; Milovská et al. 2014).

Ložisko Podlipa bolo rozfárané veľkým množstvom štôlní. K najvýznamnejším patrili štôlnie Spodný, Stredný, Horný a Najvyšší Johan, Helena, Anton, Horná a Dolná Mária Empfängnis a Clemens. V banskom poli Rainer boli hlavnými banskými dielami štôlnie 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



Obr. 1 Žltozelené až svetložlté agregáty a akumulácie bizmutitu z Ľubietovej. Šírka záberu je 4 mm, foto P. Škácha.

Tabuľka 1 Röntgenové práškové údaje bizmutitu z Ľubietove

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}
0	0	2	6.900	1	6.861	0	0	6	2.2845	7	2.2869	2	1	1	1.7177	10	1.7184
1	0	1	3.732	45	3.727	1	0	5	2.2395	4	2.2392	2	0	4	1.6840	4	1.6863
0	0	4	3.434	6	3.430	1	1	4	2.1429	24	2.1403	2	1	3	1.6208	32	1.6200
1	0	3	2.958	100	2.956	2	0	0	1.9373	26	1.9364	1	2	3	1.6194	34	1.6198
1	1	0	2.741	64	2.739	2	0	2	1.8620	4	1.8636	2	0	6	1.4791	5	1.4778
1	1	2	2.546	6	2.544	1	1	6	1.7536	14	1.7554						

Tabuľka 2 Mriežkové parametre bizmutitu z Ľubietovej (indexované v rombickej priestorovej grupe *Im*m2) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

	táto práca	Grice (2002)	Pauliš et al. (2015)
<i>a</i> [Å]	3.873(2)	3.865(2)	3.8679(8)
<i>b</i> [Å]	3.874(4)	3.862(2)	3.866(3)
<i>c</i> [Å]	13.722(9)	13.675(6)	13.683(2)
<i>V</i> [Å ³]	205.9(3)	204.12(7)	204.6(2)

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).

Prvé vzorky s corkitom, bizmutitom a mrázekitom boli nájdené na halde štólne Dolný Ladislav v banskom poli Rainer. Bohatý študijný materiál s kintoreitom, bizmutitom, mrázekitom a petitjeanitom neskôr poskytli nedoťažené partie zrudnenia v hlavnej komore respektíve dobývke na úrovni Dolnej Ladislav štólne. V oboch prípadoch ide o kremeňovú žilovinu s reliktnami primárneho chalkopyritu a hojným zastúpením supergénnych minerálov, najmä pseudomalachitu a v menšej miere aj malachitu, goethitu a hematitu.

Metodika

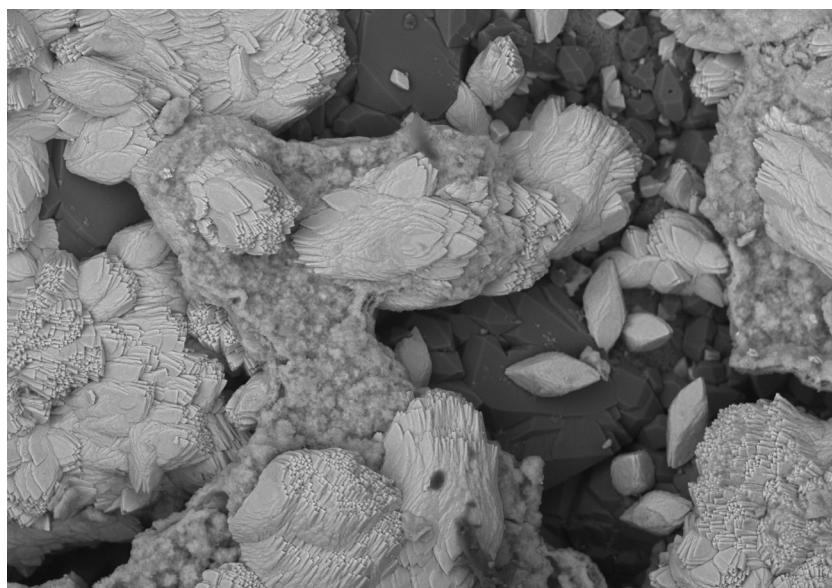
Mikrografická dokumentácia študovaných vzoriek bola vyhotovená na mikroskope Zeiss Stemi2000. Detailné štúdium morfológie corkitu v sekundárnych elektrónoch bolo realizované v nízkoakúovom móde na rastrovacom elektrónovom mikroskope Hitachi S3700-N (Národné múzeum, Praha).

Röntgenové práškové difrakčné údaje bizmutitu, corkitu, kintoreitu a mrázekitu boli získané pomocou práškového difraktometra Bruker D8 Advance (Katedra mineralógie a petrológie, PříF UK, Bratislava) s polovodičovým pozíčne citlivým detektorom LynxEye s využitím CuK α žiarenia za nasledovných 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 a spresnené pomocou profilového fitovania v programe HighScore Plus. Mriežkové parametre corkitu, bizmutitu, kintoreitu a mrázekitu boli spresnené metódou najmenších štvorcov pomocou programu Celref (Laugier, Bochu 2011).

Chemické zloženie corkitu, kintoreitu, mrázekitu a petitjeanitu bolo kvantitatívne študované pomocou elektrónového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta, MU, Brno) za týchto podmienok: WD analýza, 15 kV, 10 nA, priemer

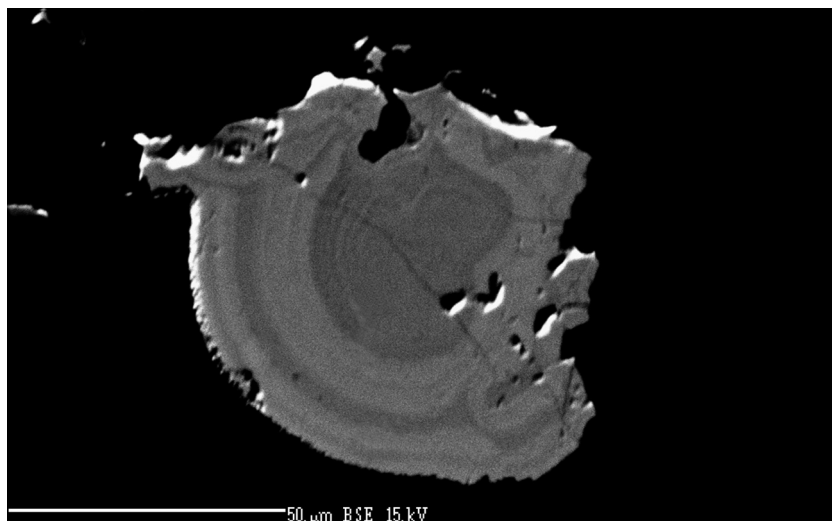


Obr. 2 Žltozelený polgulovitý kryštalický agregáty corkitu z L'ubietovej. Šírka záberu je 0.9 mm, foto J. Sejkora.



S-3700N 11.0kV 8.8mm x700 BSE3D 50Pa 50.0um

Obr. 3 Detail kryštalických agregátov corkitu z L'ubietovej. SEM foto M. Štefko.



Obr. 4 Koncentricky zonálny agregát corkitu z L'ubietovej. BSE foto M. Štefko.

Tabuľka 3 Röntgenové práškové údaje corkitu z Ľubietovej

<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	1	5.839	100	5.867	0	0	6	2.793	5	2.790	3	0	3	1.9634	3	1.9658
0	1	2	4.985	1	5.034	0	2	4	2.513	4	2.517	1	2	5	1.9408	1	1.9407
1	1	0	3.617	15	3.638	2	1	1	2.3511	2	2.3580	2	2	0	1.8152	3	1.8191
1	1	3	3.038	25	3.048	1	2	2	2.2864	2	2.2908	1	3	1	1.7446	1	1.7383
2	0	2	2.938	10	2.949	1	0	7	2.2373	3	2.2358	4	0	4	1.4800	1	1.4744

Tabuľka 4 Mriežkové parametre corkitu z Ľubietovej (indexované v trigonálnej priestorovej grupe *R-3m*) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

	táto práca	Giuseppetti, Tadini (1987)	Pauliš et al. (2012a)
<i>a</i> [Å]	7.277(8)	7.280(1)	7.285(1)
<i>c</i> [Å]	16.740(6)	16.821(1)	16.831(1)
<i>V</i> [Å ³]	768.8(1)	772.05	773.6(1)

Tabuľka 5 Reprezentatívne mikroanalýzy corkitu z Ľubietovej (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
CaO	0.02	0.05	0.04	0.00	0.00	0.11	0.07	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PbO	26.32	28.63	27.19	23.42	23.42	28.96	24.64	25.10	28.59	27.96	27.98	25.08	25.19	24.47	30.41
CuO	7.70	5.76	5.91	8.51	8.77	6.44	9.24	7.69	8.05	6.04	6.34	7.58	7.79	10.08	11.26
NiO	0.02	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 ₂ O ₃	0.34	0.43	0.45	0.18	0.16	0.49	0.15	0.43	0.34	0.41	0.40	0.32	0.35	0.22	0.24
Fe ₂ O ₃	25.84	28.45	28.89	25.24	25.22	27.52	23.94	26.21	25.96	27.06	28.11	24.97	25.06	24.09	21.58
Bi ₂ O ₃	5.02	2.46	3.95	7.85	7.75	1.74	7.32	6.32	2.58	2.91	2.75	7.46	7.46	6.44	0.63
SiO ₂	0.04	0.00	0.04	0.07	0.00	0.09	0.07	0.00	0.00	0.00	0.08	0.11	0.00	0.11	0.00
As ₂ O ₅	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.18
P ₂ O ₅	11.61	12.56	13.27	11.76	11.52	12.10	10.58	12.08	11.08	11.41	12.71	12.04	12.17	10.28	7.13
SO ₃	8.23	7.27	6.76	7.89	8.02	7.73	8.93	7.27	9.17	7.99	7.57	7.79	7.79	9.92	13.24
H ₂ O	7.64	8.13	8.35	7.68	7.76	7.86	7.40	8.05	7.49	7.76	8.06	7.50	7.61	7.23	6.77
total	92.85	93.74	94.85	92.60	92.63	93.20	92.34	93.35	93.24	91.58	93.45	92.85	93.42	93.03	91.44
Ca ²⁺	0.003	0.007	0.005	0.000	0.000	0.014	0.010	0.000	0.000	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb ²⁺	0.881	0.959	0.896	0.790	0.800	0.961	0.843	0.856	0.947	0.962	0.938	0.836	0.840	0.805	1.019
Bi ³⁺	0.161	0.079	0.125	0.254	0.254	0.055	0.240	0.206	0.082	0.096	0.088	0.238	0.238	0.203	0.020
Σ A-site	1.045	1.044	1.026	1.044	1.053	1.031	1.093	1.062	1.028	1.065	1.026	1.075	1.078	1.008	1.039
Cu ²⁺	0.723	0.541	0.546	0.806	0.840	0.599	0.887	0.736	0.748	0.583	0.597	0.709	0.729	0.931	1.059
Ni ²⁺	0.002	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
Fe ³⁺	2.418	2.663	2.660	2.381	2.406	2.553	2.291	2.498	2.403	2.602	2.634	2.378	2.336	2.216	2.022
Al ³⁺	0.050	0.063	0.064	0.027	0.024	0.070	0.022	0.064	0.050	0.062	0.058	0.047	0.051	0.031	0.035
Σ B-site	3.193	3.266	3.271	3.214	3.270	3.223	3.200	3.298	3.200	3.246	3.289	3.084	3.115	3.178	3.115
Si ⁴⁺	0.004	0.000	0.005	0.009	0.000	0.011	0.009	0.000	0.000	0.000	0.010	0.014	0.000	0.013	0.000
As ⁵⁺	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010	0.000	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.013	0.012
P ⁵⁺	1.222	1.322	1.375	1.249	1.236	1.263	1.139	1.296	1.154	1.234	1.283	1.262	1.276	1.064	0.751
S ⁶⁺	0.768	0.678	0.620	0.742	0.764	0.716	0.852	0.691	0.846	0.766	0.707	0.724	0.724	0.910	1.237
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	2.000	2.000
OH [*]	0.232	0.322	0.380	0.258	0.236	0.284	0.148	0.309	0.154	0.234	0.293	0.276	0.276	0.090	0.000
OH ^{**}	6.103	6.426	6.437	6.170	6.330	6.176	6.131	6.489	5.990	6.381	6.401	5.918	6.012	5.809	5.621

Mean - priemer 19 mikroanalýz; koeficienty empirických vzorcov sú počítané na bázu P+As+S+Si = 2 *apfu*; obsah OH^{*} v (PO₃OH) skupine, obsah OH^{**} bol dopočítaný na základe rozdielu nábojových bilancií.

elektrónového lúča 5 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 (Ca K α , 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) a topás (F K α). 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).

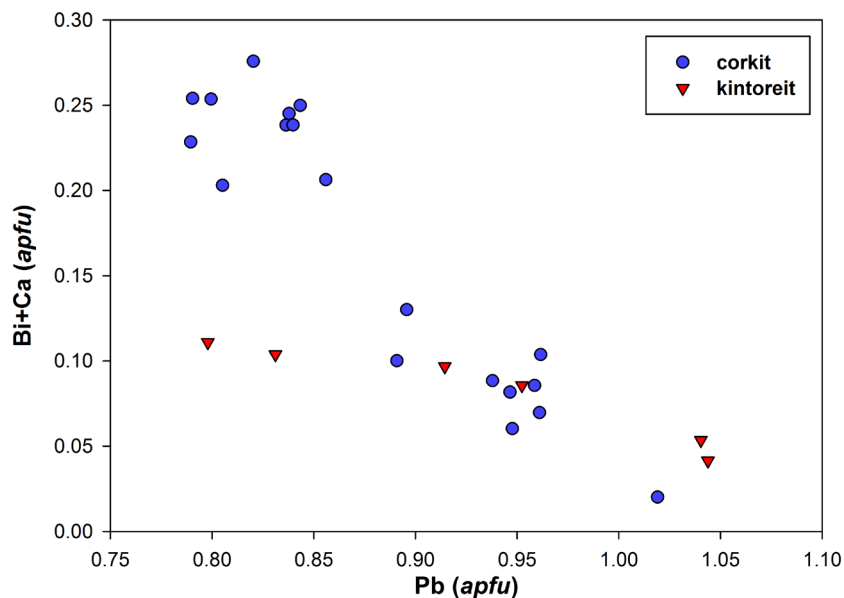
Charakteristika zistených supergénnych fáz

Bizmutit vytvára až 6 \times 1.5 cm veľké, žltozelené až svetložlté práškovité až zemité agregáty v kremeň (obr. 1), ktoré predstavujú pseudomorfozy po pôvodných akumuláciách ihlicovitých Cu-Bi respektíve Cu-Pb-Bi sulfosolí. Lokálne boli v týchto agregátoch zistené relikty pôvodných primárnych fáz, ktoré chemickým zložením zodpovedajú kupčíkitu a aikinitu. V tesnej blízkosti agregátov bizmutitu sa relatívne často vyskytuje mrázekit a lokálne aj corkit, kintoreit a petítjeanit.

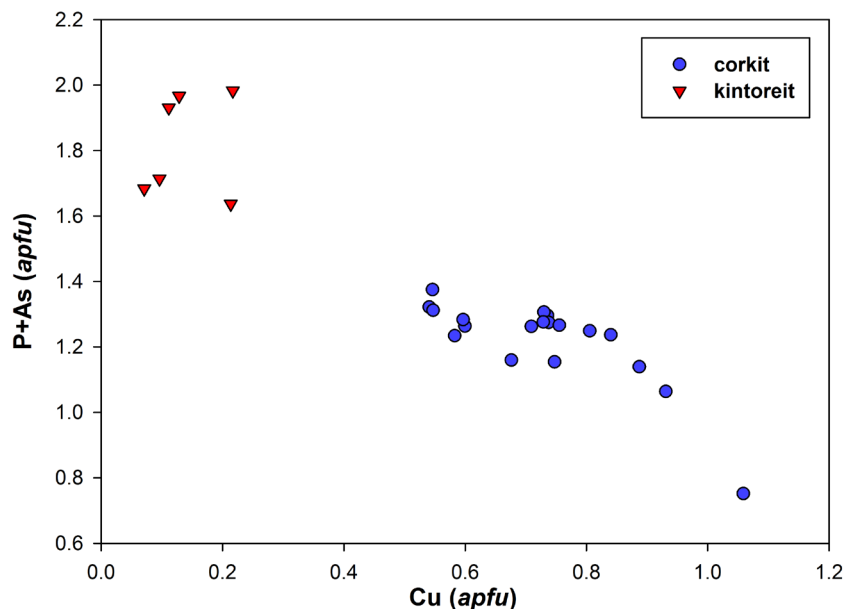
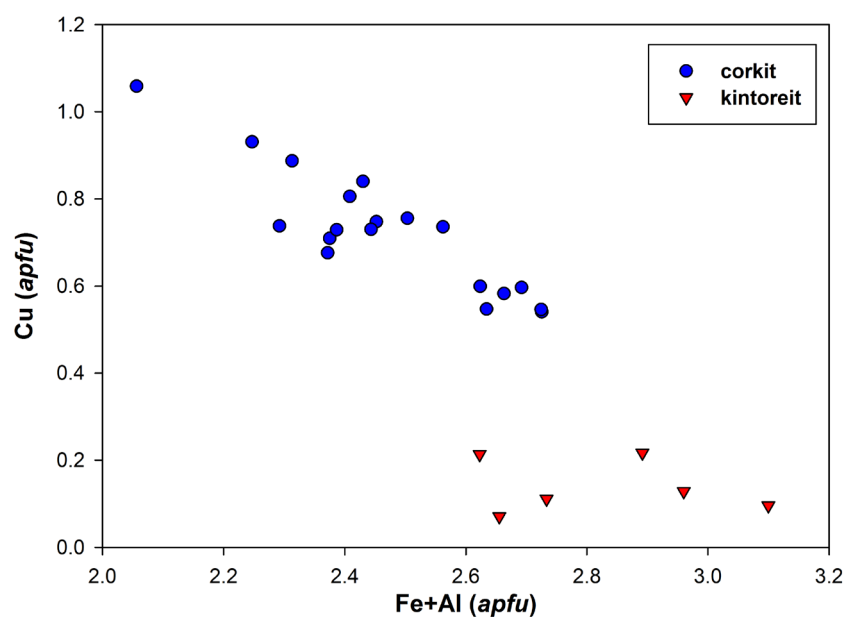
Röntgenové práškové údaje bizmutitu z Ľubietovej (tab. 1) sú v dobrej zhode s údajmi publikovanými pre túto minerálnu fázu ako aj s teoretickým záznamom, ktorý bol vypočítaný zo štruktúrnych dát, ktoré publikoval Grice (2002) pre prírodný bizmutit. Spresnené mriežkové parametre študovaného bizmutitu sú v tabuľke 2 porovnané s publikovanými údajmi. Chemické zloženie bizmutitu bolo orientačne študované pomocou EDS analýzy. Okrem dominantného Bi boli v študovanom bizmutite zistené aj minoritné obsahy Cu, Pb a Fe.

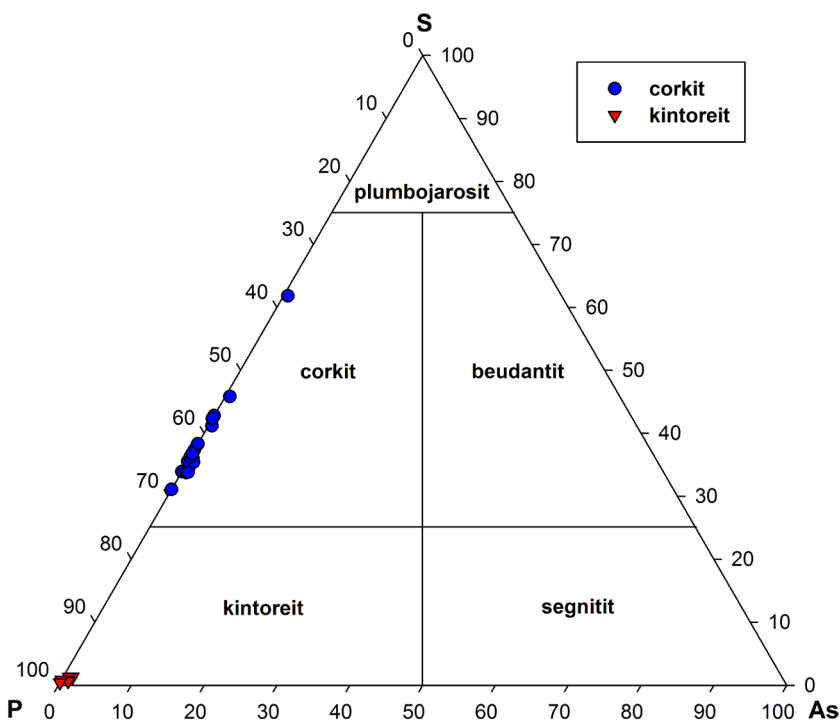
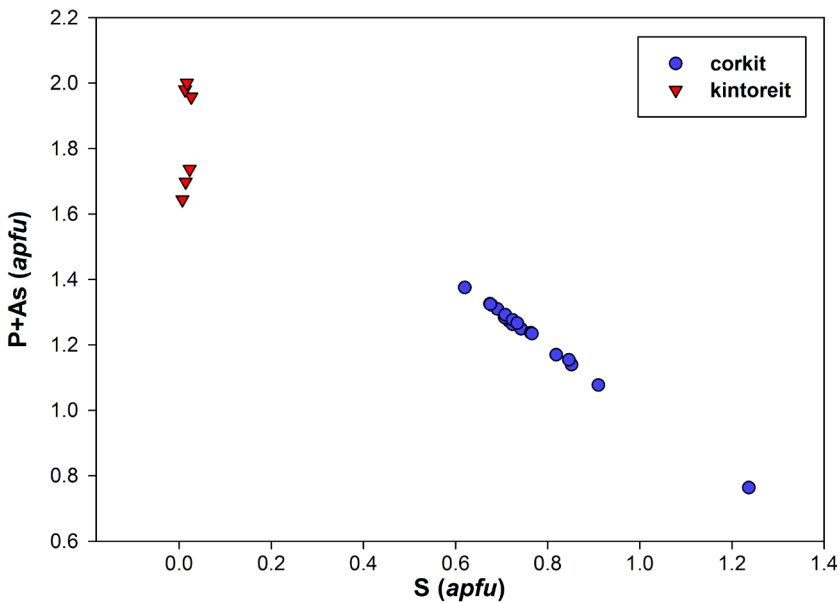
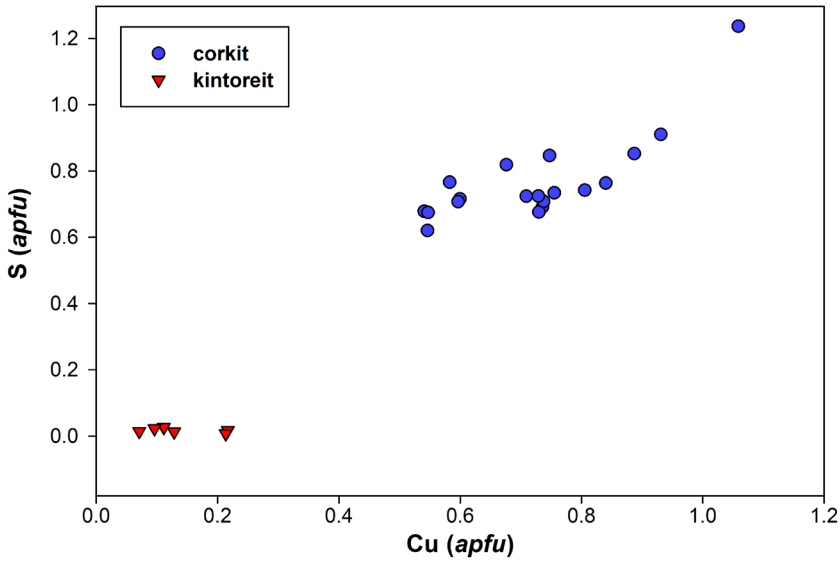
Obr. 6 Graf závislosti obsahu Fe+Al vs. Cu v kationovej pozícii B v mineráloch alunitovej superskupiny z Ľubietovej.

Obr. 7 Graf závislosti obsahu Cu vs. P+As v mineráloch alunitovej superskupiny z Ľubietovej.



Obr. 5 Graf závislosti obsahu katiónov v pozícii A v mineráloch alunitovej superskupiny z Ľubietovej.





Corkit sa vyskytuje vzácné v puklinách a dutinách kremeňovej žiloviny v tesnej blízkosti akumulácií bizmutitu. Bol identifikovaný len v jednej vzorke z haldy Dolnej Ladislav štôľne. Vytvára žltozelené, nepravidelné až polguľovité kryštalické agregáty do 1 mm (obr. 2). Jednotlivé gregáty corkitu sú zložené z chaoticky orientovaných, dobre vyvinutých romboédrických kryštálov s veľkosťou do 30 μm (obr. 3). V asociácii spolu s corkitom a bizmutitom bol pozorovaný aj mrázekit, pseudomalachit, malachit a goethit. V BSE sa študovaný corkit (obr. 4) vyznačuje výraznou chemickou zonálnosťou, ktorá má miestami oscilačný až koncentrický charakter.

Röntgenové práškové údaje corkitu z Ľubietovej (tab. 3) sú v dobrej zhode s údajmi publikovanými pre túto minerálnu fázu ako aj s teoretickým záznamom, ktorý bol vypočítaný zo štruktúrnych dát, ktoré publikovali Giuseppi a Tadini (1987) pre prírodný corkit z lokality Dernbach v Nemecku. Spresnené mriežkové parametre študovaného corkitu sú v tabuľke 4 porovnané s publikovanými údajmi.

Corkit (rovnako ako nižšie popísaný kintoreit) je členom alunitovej superskupiny (Pring et al. 1995; Jambor 1999; Bayliss et al. 2010). Všeobecný empirický vzorec minerálov alunitovej superskupiny je $AB_3(XO_4)_2(OH)_6$ respektíve $DG_3(TX_4)_2X_6$. Ikošaedricky koordinovaná pozícia A respektíve D je obsadzovaná veľkými monovalentnými (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Ag^+ , NH_4^+ , H_3O^+ , Tl^+), divalentnými (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+}) alebo trivalentnými (Bi^{3+} , Ln^{3+} (Ln = lantanoidy, najmä Ce^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+})) kationmi. Oktaedricky koordinovaná pozícia B respektíve G je zvyčajne obsadzovaná

Obr. 8 Graf závislosti obsahu Cu vs. S v mineráloch alunitovej superskupiny z Ľubietovej.

Obr. 9 Graf závislosti obsahu S vs. P+As v mineráloch alunitovej superskupiny z Ľubietovej.

Obr. 10 Ternárny diagram obsahu As, S a P pre minerály alunitovej superskupiny z Ľubietovej.

trivalentnými kationmi ako sú Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} a Ga^{3+} , ale v niektorých prípadoch môže obsahovať aj divalentné (napr. Cu^{2+} a Zn^{2+}), ako aj pentavalentné (Sb^{5+}) kationy. V prípade kolitschitu a Zn-bohatého kintoreitu Zn^{2+} nevstupuje do pozície B respektíve G, ale obsadzuje samostatnú pozíciu s trigonálne dipyramidálnou koordináciou. Pozícia X je tetraedricky koordinovaná a najčastejšie obsahuje S^{6+} , P^{5+} , and As^{5+} , ale môže byť obsadzovaná aj C^{4+} , Cr^{6+} a Si^{4+} . Časť OH skupín v pozícii X' môže byť nahradzaná O, F alebo H_2O (Jambor, Dutrizac 1983; Scott 1987; Rattray et al. 1996; Jambor 1999; Kolitsch, Pring

2001; Sejkora et al. 2001; Grey et al. 2008; Mills et al. 2008; Sato et al. 2008; Grey et al. 2009; Mills et al. 2009; Sejkora et al. 2009; Bayliss et al. 2010). V kationovej pozícii A študovaný corkit z Ľubietovej (tab. 5, obr. 5) obsahuje okrem dominantného Pb aj výrazné koncentrácie Bi (do 0.28 *apfu*) a minoritne aj Ca (do 0.01 *apfu*). Práve zvýšené obsahy Bi vyvolávajú jeho chemickú zonalnosť v BSE. Takéto vysoké obsahy Bi v mineráloch beudantitovej skupiny nie sú doteraz v literatúre uvádzané. V kationovej pozícii B boli okrem dominantného obsahu Fe zistené aj významné obsahy Cu (do 1.06 *apfu*) a v men-

Tabuľka 6 Röntgenové práškové údaje kintoreitu z Ľubietovej

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}
1	0	1	5.839	100	5.910	2	0	2	2.938	9	2.955	3	0	3	1.9625	4	1.9700
0	0	3	5.541	9	5.628	0	0	6	2.792	4	2.814	1	3	1	1.7460	<1	1.7405
1	1	0	3.617	14	3.643	2	1	1	2.3712	2	2.3612	2	1	7	1.6971	<1	1.6957
1	0	4	3.519	5	3.508	1	0	7	2.2591	3	2.2529	1	3	4	1.6195	<1	1.6164
1	1	3	3.038	24	3.058	1	1	6	2.2376	3	2.2268	4	0	4	1.4798	1	1.4775

Tabuľka 7 Mriežkové parametre kintoreitu z Ľubietovej (indexované v trigonálnej priestorovej grupe *R-3m*) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

	táto práca	Kharisun et al. (1997)	Grey et al. (2009)	Pauliš et al. (2012b)
<i>a</i> [Å]	7.285(8)	7.3310(7)	7.2963(5)	7.290(1)
<i>c</i> [Å]	16.883(5)	16.885(2)	16.8491(5)	16.8654(1)
<i>V</i> [Å ³]	776(1)	785.9(2)	776.81	776.2(2)

Tabuľka 8 Chemické zloženie kintoreitu z Ľubietovej (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6
K_2O	0.26	0.00	0.41	0.50	0.00	0.00	0.67
CaO	0.05	0.00	0.06	0.09	0.04	0.00	0.12
PbO	30.78	31.81	29.47	30.24	32.60	32.63	27.95
CuO	1.64	1.33	1.10	0.92	1.43	2.43	2.67
Al_2O_3	2.58	2.06	4.23	4.90	0.53	1.05	2.72
Fe_2O_3	29.52	29.44	29.12	26.88	32.25	30.79	28.61
Bi_2O_3	2.68	2.99	3.03	3.55	1.17	1.75	3.57
SiO_2	1.42	0.15	2.16	2.82	0.00	0.00	3.36
As_2O_5	0.21	0.44	0.23	0.27	0.33	0.00	0.00
P_2O_5	19.18	20.51	17.57	19.48	19.53	19.78	18.24
SO_3	0.20	0.32	0.26	0.19	0.14	0.19	0.009
H_2O	9.03	8.89	9.67	8.61	9.27	9.32	8.42
total	97.55	97.93	97.31	98.43	97.29	97.95	96.41
K^+	0.037	0.000	0.060	0.064	0.000	0.000	0.091
Ca^{2+}	0.006	0.000	0.007	0.010	0.005	0.000	0.013
Pb^{2+}	0.925	0.952	0.914	0.831	1.044	1.040	0.798
Bi^{3+}	0.077	0.086	0.090	0.090	0.093	0.054	0.098
Σ A-site	1.044	1.038	1.071	0.999	1.085	1.094	1.000
Cu^{2+}	0.139	0.111	0.096	0.071	0.128	0.217	0.214
Al^{3+}	0.340	0.269	0.574	0.590	0.074	0.147	0.340
Fe^{3+}	2.480	2.464	2.525	2.065	2.886	2.744	2.283
Σ B-site	2.959	2.845	3.196	2.726	3.088	3.108	2.837
Si^{4+}	0.158	0.017	0.249	0.288	0.000	0.000	0.356
As^{5+}	0.012	0.026	0.014	0.014	0.020	0.000	0.000
P^{5+}	1.813	1.931	1.714	1.684	1.967	1.983	1.637
S^{6+}	0.017	0.026	0.023	0.014	0.013	0.017	0.007
Σ T-site	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
OH^*	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
OH^{**}	5.725	5.595	6.437	4.862	6.356	6.367	4.925

Koeficienty empirických vzorcov sú počítané na bázu $\text{P}+\text{As}+\text{S}+\text{Si} = 2$ *apfu*; obsah OH^* v (PO_3OH) skupine, obsah OH^{**} bol dopočítaný na základe rozdielu nábojových bilancii

šom množstve aj Al (do 0.07 *apfu*) a v jednom prípade aj Ni (0.03 *apfu*). Obsahy Cu v corkite z Ľubietovej výrazne negatívne korelujú s obsahmi Fe a Al (obr. 6), čo naznačuje, že Cu v študovanom corkite vstupuje prednostne do pozície B podobne ako v prípade beaveritu-(Cu), beaveritu-(Zn) a osarizawaitu. Cu tiež negatívne koreluje s obsahom P+As (obr. 7), ale pozitívne s obsahom S (obr. 8). V aniónovej pozícii sa študovaný corkit vyznačuje relatívne rozsiahlou substitúciou P za S (obr. 9, 10), pričom obsahy S varujú v rozmedzí od 0.62 do 1.24 *apfu*. Lokálne boli zistené aj minoritné obsahy As (do 0.02 *apfu*) a Si (do 0.01 *apfu*). Empirický vzorec corkitu z Ľubietovej (priemer 19 bodových analýz) je možné na bázu P+As+S+Si = 2 *apfu* vyjadriť ako $(\text{Pb}_{0.88}\text{Bi}_{0.16})_{\Sigma 1.04}(\text{Fe}_{2.42}\text{Cu}_{0.72}\text{Al}_{0.05})_{\Sigma 3.19}[(\text{PO}_4)_{0.99}(\text{SO}_4)_{0.77}(\text{PO}_3\text{OH})_{0.23}(\text{AsO}_4)_{0.01}]_{\Sigma 2.00}(\text{OH})_{6.10}$.

Kintoreit bol identifikovaný vo vzorkách z hlavnej komory na úrovni Dolnej Ladislav štôlne. V puklinách kremeňovej žiloviny tvorí v zelenožlté jemnokryštalické povlaky na plochách do 2 × 2 cm (obr. 11), ktoré sa vyskytujú v asociácii spolu s mrázekitom, bizmutitom, petitjeanitom, pseudomalachitom a goethitom.

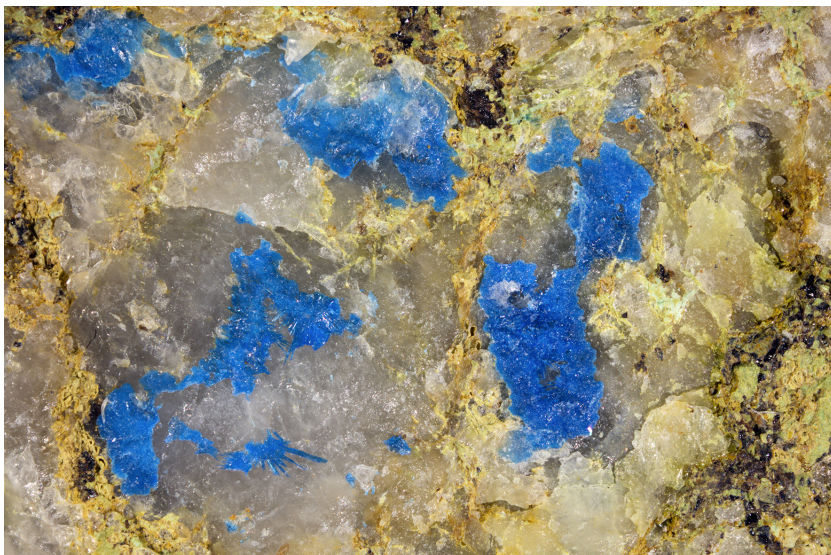
Röntgenové práškové údaje kintoreitu z Ľubietovej (tab. 6) sa dobre zhodujú s údajmi publikovanými pre túto minerálnu fázu ako aj s teoretickým práškovým záznamom, ktorý bol vypočítaný zo štruktúrnych dát, ktoré pu-

blikovali Grey et al. (2009) pre prírodný kintoreit z lokality Dernbach v Nemecku. Spresnené mriežkové parametre študovaného kintoreitu sú v tabuľke 7 porovnané s publikovanými údajmi.

Chemické zloženie študovaného kintoreitu (tab. 8, obr. 5) sa okrem dominantného obsahu Pb v kationovej pozícii A vyznačuje aj zvýšeným obsahom Bi (do 0.10 *apfu*), K (do 0.09 *apfu*) a minoritne aj Ca (do 0.01 *apfu*). V kationovej pozícii B je okrem Fe výraznejšie zastúpený aj Al (do 0.59 *apfu*). Zistené obsahy Cu (do 0.22 *apfu*) len nevýrazne korelujú s obsahmi Fe+Al (obr. 6), čo by mohlo naznačovať, že Cu nevstupuje do pozície B, ale obsadzuje samostatnú pozíciu podobne ako v prípade Zn-bohatého kintoreitu alebo kolitschitu (Grey et al. 2008, 2009; Mills et al. 2008). Potvrdenie tejto teórie si vyžaduje detailný monokryštalový röntgenový výskum. Obsahy Cu negatívne korelujú s obsahmi P+As (obr. 7) a mierne pozitívne s obsahom S (obr. 8). V aniónovej pozícii kintoreitu z Ľubietovej (obr. 9, 10) boli okrem dominantného P pozorované aj výraznejšie obsahy Si (do 0.36 *apfu*) a len minoritné koncentrácie As a S (oba do 0.03 *apfu*). Empirický vzorec študovaného kintoreitu (priemer 6 bodových analýz) je možné na bázu P+As+S+Si = 2 *apfu* vyjadriť ako $(\text{Pb}_{0.93}\text{Bi}_{0.08}\text{K}_{0.04}\text{Ca}_{0.01})_{\Sigma 1.06}(\text{Fe}_{2.48}\text{Al}_{0.34}\text{Cu}_{0.14})_{\Sigma 2.96}[(\text{PO}_3\text{OH})_{1.00}(\text{PO}_4)_{0.81}(\text{SiO}_4)_{0.16}(\text{SO}_4)_{0.02}(\text{AsO}_4)_{0.01}]_{\Sigma 2.00}(\text{OH})_{5.73}$.



Obr. 11 Zelenožlté jemnokryštalické povlaky a kôry kintoreitu z Ľubietovej. Šírka záberu je 12 mm, foto P. Škácha.



Obr. 12 Sýtomodré kôry a kryštalické agregáty mrázekitu v asociácii spolu so svetložltým bizmutitom. Šírka záberu je 12 mm, foto P. Škácha.

Tabuľka 9 Röntgenové práškové údaje mrázekitu z Ľubietovej

<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	1	7.749	100	7.637	-2	1	7	2.514	7	2.514	4	2	0	1.8189	7	1.8196
-1	0	3	6.152	45	6.093	-3	1	5	2.4660	4	2.4692	-3	0	11	1.7602	1	1.7630
0	1	2	5.465	19	5.417	3	1	3	2.3606	5	2.3627	-2	0	12	1.7382	2	1.7381
0	0	4	5.195	25	5.203	-2	1	8	2.3083	3	2.3030	-5	1	5	1.7033	<1	1.7026
2	0	0	4.449	17	4.443	-4	0	2	2.2648	1	2.2672	-4	2	7	1.6796	1	1.6797
2	1	0	3.662	11	3.639	-3	1	7	2.2033	7	2.2011	4	1	6	1.6609	1	1.6605
-2	1	3	3.459	9	3.465	1	2	6	2.1913	5	2.1917	5	0	3	1.6443	1	1.6441
0	2	0	3.186	11	3.172	2	1	7	2.1405	<1	2.1369	3	3	4	1.5789	<1	1.5800
0	2	2	3.032	31	3.034	4	1	0	2.0966	5	2.0966	5	0	5	1.5264	2	1.5275
-3	0	3	2.942	18	2.946	-1	3	2	2.0346	<1	2.0362	-1	4	4	1.5093	<1	1.5102
0	1	7	2.689	4	2.692	-3	2	6	1.9704	3	1.9709	0	0	14	1.4860	<1	1.4866
-3	1	4	2.585	5	2.584	-3	1	9	1.9364	1	1.9343						

Tabuľka 10 Mriežkové parametre mrázekitu z Ľubietovej (indexované v monoklinickej priestorovej grupe *P2₁/m*) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

	táto práca	Effenberger et al. (1994)
<i>a</i> [Å]	9.067(5)	9.065(1)
<i>b</i> [Å]	6.341(4)	6.340(1)
<i>c</i> [Å]	21.252(9)	21.239(3)
β [°]	101.6(4)	101.57(1)
<i>V</i> [Å ³]	1197(1)	1195.85

Tabuľka 11 Chemické zloženie mrázekitu z Ľubietovej (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8
K ₂ O	0.01	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	0.20	0.15	0.21	0.16	0.15	0.19	0.11	0.32	0.30
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
PbO	0.60	0.64	0.60	0.69	0.60	0.60	0.61	0.43	0.65
CuO	26.17	26.19	25.84	26.67	25.76	26.04	26.75	25.97	26.12
Al ₂ O ₃	0.05	0.05	0.04	0.08	0.00	0.03	0.00	0.09	0.09
SiO ₂	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00
Bi ₂ O ₃	51.19	51.44	50.71	51.05	51.28	50.55	52.24	50.69	51.60
As ₂ O ₅	0.17	0.00	0.21	0.24	0.28	0.26	0.39	0.00	0.00
P ₂ O ₅	15.92	16.00	15.72	15.99	16.04	15.66	16.14	15.71	16.11
H ₂ O	5.88	5.94	5.82	5.95	5.69	5.82	5.95	5.93	5.95
total	100.20	100.49	99.14	100.82	99.79	99.18	102.18	99.14	100.85
K ⁺	0.002	0.016	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca ²⁺	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006
Pb ²⁺	0.024	0.026	0.024	0.027	0.024	0.024	0.024	0.017	0.026
Bi ³⁺	1.945	1.959	1.949	1.927	1.927	1.941	1.943	1.965	1.951
Σ A-site	1.972	2.001	1.973	1.954	1.951	1.965	1.967	1.983	1.983
Fe ²⁺	0.022	0.016	0.024	0.018	0.016	0.022	0.012	0.036	0.033
Cu ²⁺	2.912	2.922	2.909	2.949	2.836	2.928	2.915	2.949	2.893
Al ³⁺	0.008	0.009	0.007	0.013	0.000	0.004	0.000	0.016	0.015
Σ B-site	2.942	2.948	2.940	2.980	2.852	2.954	2.926	3.000	2.941
Si ⁴⁺	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000
As ⁵⁺	0.013	0.000	0.016	0.018	0.021	0.020	0.029	0.000	0.000
P ⁵⁺	1.986	2.000	1.984	1.982	1.979	1.973	1.971	2.000	2.000
Σ T-site	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
O	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
OH ⁻	1.779	1.850	1.782	1.808	1.533	1.777	1.729	1.947	1.815
H ₂ O	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000

Koeficienty empirických vzorcov sú počítané na bázu P+As = 2 apfu; obsah OH a H₂O bol dopočítaný na základe rozdielu nábojových bilancií a teoretického obsahu 2H₂O.

Mrázekit je relatívne častý sprievodný minerál bizmutitu. Vytvára sýtomodré kôry (obr. 12) a polgulovitě až nepravidelné kryštalické agregáty. Zriedkavejšie sú radiálne agregáty do 3 mm, ktoré sú zložené z idiomorfne vyvinutých ihlicovitých až tenkotabuľkovitých kryštálov. V asociácii spolu s mrázekitom sa vyskytujú aj pseudomalachit, malachit a zriedkavo aj corkit, kintoreit a petitjeanit.

Röntgenové práškové údaje študovaného mrázekitu (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 Effenberger et al. (1994) pre mrázekit z Ľubietovej. Spresnené mriežkové parametre mrázekitu sú v tabuľke 10 porovnané s publikovanými údajmi.

Chemické zloženie študovaného mrázekitu (tab. 11) je blízke teoretickému. V kationových pozíciách boli okrem dominantného obsahu Bi a Cu zistené aj minoritné obsahy Fe (do 0.04 *apfu*), Pb (do 0.03 *apfu*), Al (do 0.02 *apfu*) a lokálne aj Ca (do 0.01 *apfu*). V aniónovej pozícii boli popri dominantných obsahoch P pozorované len minoritné koncentrácie As (do 0.03 *apfu*). Empirický vzorec študovaného mrázekitu (priemer 8 bodových analýz) je možné na bázu $P+As = 2$ *apfu* vyjadriť ako $(Bi_{1.95}Pb_{0.02})_{\Sigma 1.97}(Cu_{2.91}Fe_{0.02}Al_{0.01})_{\Sigma 2.94}[(PO_4)_{1.99}(AsO_4)_{0.01}]_{\Sigma 2.00}O_{2.00}(OH)_{1.78} \cdot 2H_2O$.

Petitjeanit bol identifikovaný veľmi vzácne len vo vzorkách z hlavnej komory. Vytvára nepravidelné mikroskopické agregáty a kôry, ktorých veľkosť dosahuje do 200 μm (obr. 13). Vyskytuje sa v puklinách kremeňovej žiloviny v asociácii spolu s goethitom, pseudomalachitom, kintoreitom a mrázekitom.

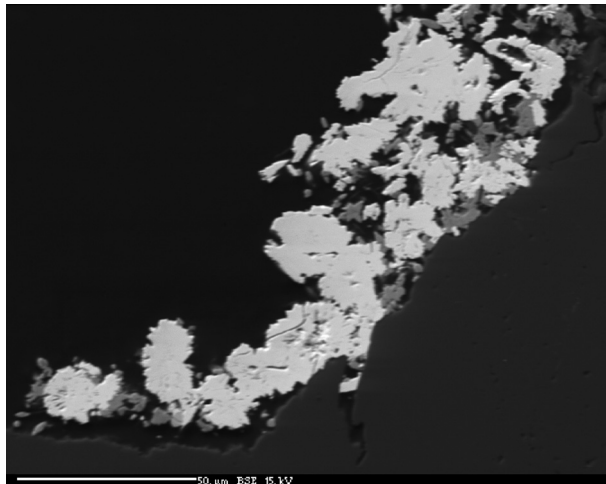
Petitjeanit bol identifikovaný pomocou EPMA-WDS. Jeho chemické zloženie (tab. 12) sa okrem dominantného zastúpenia Bi v kationovej pozícii vyznačuje prítomnosťou Pb (do 0.17 *apfu*), Al (do 0.14 *apfu*), Fe (do 0.06 *apfu*), K (do 0.05 *apfu*), Cu (do 0.04 *apfu*) a Ca (do 0.02 *apfu*). V aniónovej pozícii študovaného petitjeanitu boli okrem dominantného P zistené aj minoritné obsahy Si (do 0.16 *apfu*) a As (do 0.08 *apfu*). Empirický vzorec petitjeanitu z Ľubietovej (priemer 4 bodových analýz) je možné na bázu $P+As+Si = 2$ *apfu* vyjadriť ako $(Bi_{2.67}Pb_{0.16}Al_{0.08}Fe_{0.05}K_{0.03}Cu_{0.03}Ca_{0.02})_{\Sigma 3.04}[(PO_4)_{1.84}(SiO_4)_{0.09}(AsO_4)_{0.07}]_{\Sigma 2.00}O_{1.00}(OH)_{0.72}$.

Záver

V banskom poli Rainer na Cu ložisku Ľubietová - Podlipa boli identifikovaná asociácia supergénnych minerálov s obsahom Bi alebo Pb reprezentovaná Bi a Cu bohatým corkitom, bizmutitom, Bi a Cu bohatým kintoreitom, mrázekitom a petitjeanitom. Genéza týchto minerálnych fáz súvisí s dekompozíciou primárnych sulfidických fáz ako je chalkopyrit (majoritný zdroj Cu) a Cu-Bi respektíve Cu-Pb-Bi sulfosoli (majoritný zdroj Bi a Pb) v podmienkach supergéennej zóny *in-situ*.

Podakovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0375-12 pre MŠ a Ministerstvom kultúry ČR v rámci inštitucionálnej financovania dlhodobého koncepčného rozvoja výskumnej organizácie Národné múzeum (DKRVO 2015/01, 00023272) pre JS a RM. Autori tiež ďakujú P. Škáchovi za vyhotovenie farebných mikrofotografií supergénnych minerálov. Podakovanie tiež patrí M. Volejníkovi a J. Plecháčkovi za pomoc pri terénnom výskume na lokalite.



Obr. 13 Nepravidelné agregáty až kôry petitjeanitu (biely) s drobnými nepravidelnými agregátmi kintoreitu (svetlosivý) na pukline kremeňa (tmavosivý) z Ľubietovej. BSE foto J. Sejkora.

Tabuľka 12 Chemické zloženie petitjeanitu z Ľubietovej (hm. %)

	mean	1	2	3	4
K ₂ O	0.15	0.30	0.00	0.16	0.13
FeO	0.51	0.62	0.53	0.35	0.56
CaO	0.13	0.15	0.15	0.09	0.13
PbO	4.25	4.57	4.22	3.84	4.35
CuO	0.27	0.34	0.34	0.00	0.39
Al ₂ O ₃	0.46	0.86	0.30	0.38	0.31
SiO ₂	0.61	1.18	0.31	0.56	0.38
Bi ₂ O ₃	72.57	74.18	75.97	64.07	76.08
As ₂ O ₅	0.98	0.93	1.01	0.85	1.15
P ₂ O ₅	15.23	15.72	16.07	13.23	15.89
H ₂ O	0.75	0.60	0.84	0.68	0.90
total	95.91	99.45	99.74	84.21	100.25
K ⁺	0.027	0.050	0.000	0.034	0.022
Fe ²⁺	0.055	0.063	0.055	0.043	0.058
Ca ²⁺	0.020	0.022	0.023	0.016	0.019
Pb ²⁺	0.163	0.164	0.157	0.170	0.162
Cu ²⁺	0.029	0.035	0.035	0.000	0.041
Al ³⁺	0.078	0.136	0.049	0.073	0.050
Bi ³⁺	2.671	2.556	2.712	2.707	2.718
Σ	3.042	3.025	3.031	3.043	3.070
Si ⁴⁺	0.087	0.158	0.043	0.092	0.053
As ⁵⁺	0.073	0.065	0.073	0.073	0.083
P ⁵⁺	1.840	1.777	1.884	1.836	1.864
Σ	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
O	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
OH ⁻	0.719	0.533	0.779	0.741	0.832

Koeficienty empirických vzorcov sú počítané na bázu $P+As+Si = 2$ *apfu*; obsah OH bol dopočítaný na základe rozdielu nábojových bilancii.

Literatúra

- Bayliss P., Kolitsch U., Nickel E. H., Pring A. (2010) Alunite supergroup: recommended nomenclature. *Mineral. Mag.* 74, 919-927.
- Bergfest A. (1951) Baníctvo v Ľubietovej na medenú rudu. *MS, archív Geofond, Bratislava, 1-42, 3668.*
- Breithaupt A. (1823) Vollständige Charakteristik des Mineral-System's. 1-358, *Arnoldische Buchhandlung, Dresden und Leipzig.*
- Čech F., Láznička P. (1965) Cyanotrichit z ložiska miedných rud od Ľubietové. *Acta Univ. Carol., Geol.* 3, 149-155.
- Effenberger H., Krause W., Belendorff K., Bernhardt H. J., 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.*
- Giuseppetti G., Tadini C (1987) Corkite, $\text{PbFe}_3(\text{SO}_4)(\text{PO}_4)(\text{OH})_6$, its crystal structure and ordered arrangement of the tetrahedral cations. *Neues Jb. Miner. Monat.*, 71-81.
- Grey I. E., Mumme W. G., Bordet P., Mills S. J. (2008) A new crystal-chemical variation of the alunite-type structure in monoclinic $\text{PbZn}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_6$. *Canad. Mineral.* 46, 1355-1364.
- Grey I. E., Mumme W. G., Mills S. J., Birch W. D., Wilson N. C. (2009) The crystal chemical role of zinc in alunite-type minerals: structure refinements for pure and zincian kintoreite. *Am. Mineral.* 94, 676-683.
- Grice J. D. (2002) A solution to the crystal structures of bismutite and beyerite. *Canad. Mineral.* 40, 693-698.
- 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), vyhadávací prieskum, I. podetapa. *MS, archív Geofond, Bratislava, 74660.*
- 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.
- Jambor J. L. (1999) Nomenclature of the alunite supergroup. *Canad. Mineral.* 37, 1323-1341.
- Jambor J. L., Dutrizac J. E. (1983) Beaverite-plumbojarosite solid solutions. *Canad. Mineral.* 21, 101-113.
- Jonas J. (1820) Ungerns Mineralreich orycto-geognostich un topographisch dargestellt. 1-414, *Hartleben, Pesth.*
- Kharisun, Taylor M. R., Bevan D. J. M., Pring A. (1997) The crystal structure of kintoreite, $\text{PbFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH},\text{H}_2\text{O})_6$. *Mineral. Mag.* 61, 123-129.
- Kolitsch U., Pring A. (2001) Crystal chemistry of the crandallite, beudantite, and alunite groups: A review and evaluation of the suitability as storage materials for toxic metals. *J. Miner. Petrol. Sci.* 96, 67-78.
- Laugier J., Bochu B. (2011) LMGP-Suite of Programs for the Interpretation of X-ray Experiments. <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp>.
- Leonhard C. C. (1812) Über das, in Ungarn entdeckte, phosphorsaure Kupfer. *Mineralogische Studien, Schrag, Nürnberg, 86-91.*
- Luptáková J., Milovská S., Biroň A., Jeleň S., Andráš P. (2012) Study of secondary minerals of abandoned Cu deposit Ľubietová-Podlipa (Slovakia). *Acta Mineralogica Petrographica, Abstract Series, 7, 80.*
- Michňová J., Ozdín D., Bačík P. (2008) Štúdium fluidných inklúzií a chemického zloženia turmalínov z hydrotermálneho ložiska Ľubietová. *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 16, 1, 100-108.
- Mills S. J., Grey I. E., Mumme W. G., Miawaki R., Matsuura S., Bordet P., Birch W. D., Raudsepp M. (2008) Kolitschite, $\text{Pb}[\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}]\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_6$, a new mineral from the Kintore opencut, Broken Hill, New South Wales. *Austral. J. Mineral.* 14, 63-67.
- Mills S. J., Kampf A. R., Raudsepp M., Christy A. G. (2009) The crystal structure of Ga-rich plumbogummite from Tsumeb, Namibia. *Mineral. Mag.* 73, 837-845.
- Milovská S., Luptáková J., Jeleň S., Biroň 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.*
- Pauliš P., Kopecký S., Jebavá I. (2012a) Corkit a bariumfarmakosiderit-Q z Vysoké u Havlíčkova Brodu (Česká republika). *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 20, 1, 106-109.
- Pauliš P., Toegel V., Jebavá I. (2012b) Kintoreit z ložiska uranových rud Zálesí v Rychlebských horách (Česká republika). *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 20, 2, 223-225.
- Pauliš P., Urban M., Malíková R., Pour O. (2015) Bismutit z ložiska manganových rud Horní Blatná v Krušných horách (Česká republika). *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 23, 1, 109-112.
- Polák M., Filo I., Havrila M., Bezák V., Kohút M., Kováč P., Vozár J., Mello J., Maglay J., Elečko M., Vozárová A., Oľšavský M., Šiman P., Buček S., Siráňová Z., Hók J., Rakús M., Lexa J., Šimon L., Pristaš J., Kubeš P., Zákovič 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 J. L., Pichoir F. (1985) "PAP" (ppZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.)*. San Francisco Press, San Francisco, 104-106.
- Povondra P., Řidkošil T. (1980) Brochantit z Pieskú a Ľubietové u Banské Bystrice. *Acta Univ. Carol., Geol.* 1-2, 1-8.
- Pring A., Birch W. D., Dawe J. R., Taylor M. R., Deliens M., Walenta K. (1995) Kintoreite, $\text{PbFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH},\text{H}_2\text{O})_6$, a new mineral of the jarosite-alunite family, and lusungite discredited. *Mineral. Mag.* 59, 143-148.
- Rattray K. J., Taylor M. R., Bevan D. J. M., Pring A. (1996) Compositional segregation and solid solution in the lead-dominant alunite-type minerals from Broken Hill, N.S.W. *Miner. Mag.* 60, 779-785.
- Řidkošil T., Povondra P. (1982) The relation between posnjakite and langite. *Neues Jb. Miner., Monat.*, 16-28.
- Řidkošil T., Šrein V., Fábry J., Hybler J., Maximov B. A. (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. *Canad. Mineral.* 30, 215-224.

- Sato E., Nazai I., Terada Y., Tsutsumi Y., Yokoyama K., Miawaki R., Matsubara S. (2008) Study of Zn-bearing beaverite $\text{Pb}(\text{Fe}_2\text{Zn})(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ obtained from Mikawa mine, Niigata Prefecture, Japan. *J. Miner. Petrol. Sci.* 103, 141-144.
- Scott K. M. (1987) Solid solution in, and classification of, gossan-derived members of the alunite-jarosite family, northwest Queensland, Australia. *Am. Mineral.* 72, 178-187.
- Sejkora J., Čejka J., Šrein V. (2001) Pb dominant members of crandallite group from Cínovec and Moldava deposits, Krušné hory Mts. (Czech Republic). *J. Czech Geol. Soc.* 46, 1-2, 53-68.
- Sejkora J., Škovíra J., Čejka J., Plášil J. (2009) Cu-rich members of the beudantite-segnitite series from the Krupka ore district, the Krušné hory Mountains, Czech Republic. *J. Geosci.* 54, 355-371.
- Slavkay M., Beňka J., Bezák V., Gargulák M., Hraško L., Kováčik M., Petro M., Vozárová A., Hruškovič S., Knésl J., Knéslová A., Kusein M., Maťová V., Tulis J. (2004) Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria, Zväzok 2. *Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava*, 1-286.
- Vlachovič J. (1964) Slovenská meď v 16. a 17. storočí. *Vydavateľstvo Slovenskej akadémie vied, Bratislava*, 1-332.
- Vozárová A., Vozár J. (1988) Late Paleozoic in the Western Carpathians. *Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava*, 1-314.
- Zipser Ch. A. (1817) Versuch eines topographisch-mineralogischen Handbuches von Ungern. 1-228, *Wigand, Oedenburg*.