

Dve nové lokality pyromorfitu v Slovenskej republike: Chvojnica a Hnilčík

Two new localities of pyromorphite in Slovak Republic: Chvojnica and Hnilčík

MARTIN ŠTEVKO^{1,2)*}, JIŘÍ SEJKORA²⁾, FRANTIŠEK KURAJ³⁾ A MATEJ RYBÁRIK⁴⁾

¹⁾Ústav vied o Zemi, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, P. O. BOX 106, 840 05 Bratislava, Slovenská republika

²⁾Mineralogicko-petrologické oddelení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice, Česká republika; *e-mail: mminerals@gmail.com

³⁾Lorencova 7, 053 42 Krompachy, Slovenská republika

⁴⁾Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

ŠTEVKO M, SEJKORA J, KURAJ F, RYBÁRIK M (2022) Dve nové lokality pyromorfitu v Slovenskej republike: Chvojnica a Hnilčík. Bull Mineral Petrolog 30(1): 38-44 ISSN 2570-7337

Abstract

Two new localities of pyromorphite were recently discovered at the Chvojnica base metals occurrence in the Strážovské vrchy Mts. (Tatric Unit), and at the supergene zone of the Piata siderite-type hydrothermal vein near Hnilčík (Spišsko-gemerské rudohorie Mts., Gemeric Unit), Slovak Republic. At the Chvojnica occurrence pyromorphite occurs as bright green crystalline crusts and radial aggregates up to 3 mm developed in cavities and fractures in the porous quartz gangue with relicts of primary galena. It is associated with minor crystalline coatings of cerussite. The refined unit-cell parameters of pyromorphite from Chvojnica (for the hexagonal space group $P6_3/m$) are a 9.9750(2) Å, c 7.3569(2) Å and V 633.93(2) Å³. Except of dominant contents of Pb, P and Cl, only minor amounts of Ca (up to 0.10 *apfu*), Al (up to 0.05 *apfu*), Fe (up to 0.04 *apfu*), As (up to 0.05 *apfu*) and S (up to 0.02 *apfu*) were detected in studied pyromorphite. At the Hnilčík, pyromorphite occurs rarely in the cavities of the cavernous quartz-limonite gangue in the supergene zone of the Piata vein. It forms colourless to very light green prismatic crystals up to 2 mm in size, or crystalline aggregates associated with goethite, Mn oxides and malachite. The refined unit-cell parameters of pyromorphite from Hnilčík (for the hexagonal space group $P6_3/m$) are a 9.9484(15) Å, c 7.315(2) Å, V 627.0(2) Å³ (Ca-poor) and a 9.8983(6) Å, c 7.2589(8) Å, V 615.92(9) Å³ (Ca-rich). Pyromorphite from Hnilčík shows strong chemical zoning caused by variation of Pb and Ca contents, with outer parts of the crystals enriched in Ca. Contents of Ca are ranging between 0.09 to 0.96 *apfu*, with the atomic Pb/(Pb+Ca) ratio ranging from 0.98 to 0.81, which is close to the compositional boundary with phosphohedyphane. Interesting are also elevated concentrations of Cu reaching up to 0.07 *apfu*. Other minor elements detected in pyromorphite from Hnilčík are As (up to 0.12 *apfu*), Al, V and S (all up to 0.02 *apfu*).

Key words: pyromorphite, X-ray powder data, chemical composition, supergene minerals, Chvojnica, Hnilčík, Slovak Republic

Obdrženo 19. 4. 2022; přijato 3. 6. 2022

Úvod

Pyromorfit, $Pb_5(PO_4)_3Cl$, patrí k relatívne častým supergenným minerálom predovšetkým v oxidačných zónach polymetalických ložísk. Na území Slovenskej republiky bol pyromorfit považovaný ešte donedávna za zriedkavý minerál. Detailný výskum rôznych typov supergenných mineralizácií v posledných rokoch výrazne rozšíril poznatky o výskyte tohto minerálu na území Slovenska. Najstaršou a pravdepodobne aj najvýznamnejšou lokalitou pyromorfitu na Slovensku je okolie Banskej Štiavnice. Pyromorfit (*Braun-Bleierz*) z tejto lokality uvádza už Klaproth (1802). Prevažná časť vzoriek pochádza zo žily Hoffer pri Bankách, ktorá je v staršej literatúre označovaná ako Hoff (Mohs 1804), Hof (Zipser 1817), alebo Hofer Handlung in Schittersberg bei Schemnitz (Jonas 1820; Zepharovich 1859). Zipser (1817) uvádza výskyt pyromorfitu (*Grün-Bleierz*) aj z ložiska Soviansko (Eulenstollner

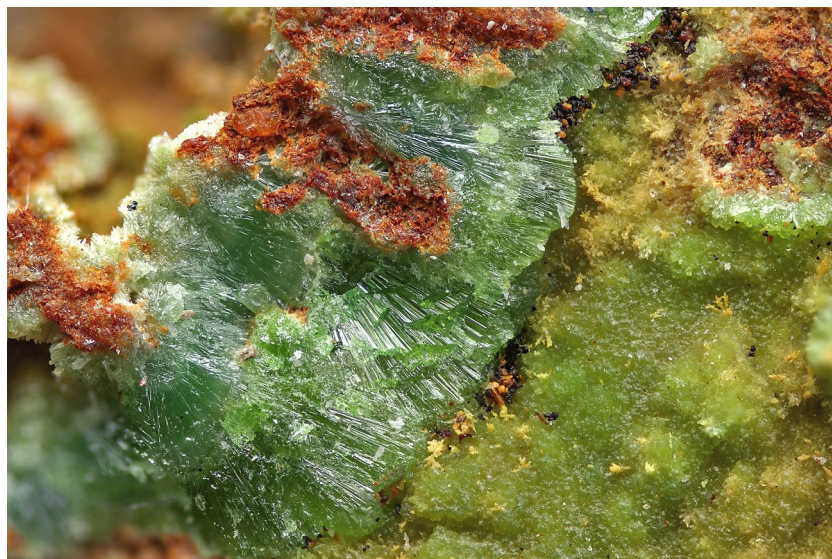
Lagerstätte) pri Jasení a z lokality Drienok pri Ponikách. Zmienky o výskyte pyromorfitu sú aj z lokality Píla pri Veľkom Poli (Tokody 1926, 1941), z okolia Brusna (Vendel 1947) a z Ardova (Koděra 1968). Ozdín (2003) identifikoval pyromorfit na lokalite Brezno-Koleso v Nízkych Tatrách. Relatívne častý výskyt pyromorfitu bol novšie zistený na lokalitách Valaská Belá (Števkó et al. 2008) a Čavoj (Števkó et al. 2015) v Strážovských vrchoch. Mikroskopické agregáty fosfohedyfánu až Ca-bohatého pyromorfitu boli identifikované na Priečnej žile v Rudne nad Hronom (Vlasáč et al. 2021). Súhrnný prehľad výskytov minerálov mimetit-pyromorfitovej série na území Slovenska spracoval Števkó (2020).

Tento príspevok je venovaný detailnej mineralogickej charakteristike pyromorfitu z dvoch nových lokalít, Chvojnica v Strážovských vrchoch a Hnilčík v Spišsko-gemerskom rudohorí.

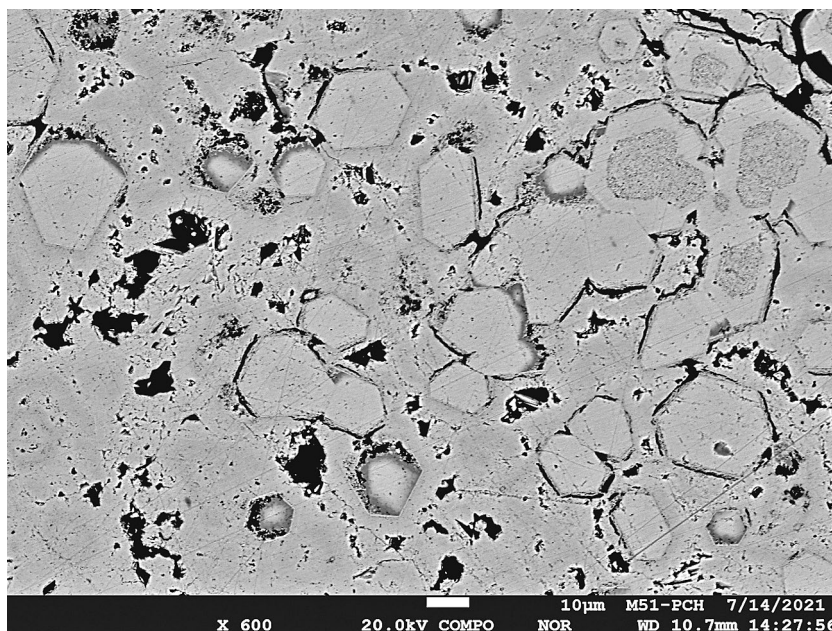
Lokalizácia a geologicko-ložisková charakteristika lokalít

Malý výskyt polymetalickej mineralizácie pri obci Chvojnica sa nachádza v závere Partizánskej doliny, 900 m na SV od kóty Magura (1101 m n. m.) v Strážovských vrchoch. O výskyte neexistujú žiadne historické zmienky. Staré banské práce (krátka štôľňa, povrchová dobývka a niekoľko menších píng) boli identifikované na základe LIDAR-ových snímkov. GPS koordináty (WGS84) povrchovej dobývky sú: 48.881303°N a 18.526167°E, 818 m n. m. Vzorky supergénne alterovanej žiloviny s pyromorfitom boli nájdené na halde malej pingy, severoseverovýchodne od hlavnej povrchovej dobývky (48.881497°N a 18.526296°E, 809 m n. m). Hydrotermálna žilná mineralizácia je na lokalite vyvinutá v kryštaliniku tatrika (ruly, migmatity) a je reprezentovaná kremeňovo-karbonátovými alebo karbonátovými (dolomit, kalcit) žilkami s hrúbkou do 6 cm so sporadickým zastúpením hnedého až hnedočierneho sfaleritu, jemnozrnného galenitu a pyritu.

Druhý výskyt pyromorfitu bol zistený v prieskumnej štôľni Ján, ktorá sa nachádza pri obci Hnilčik, 400 m na S od miestnej časti Cechy v Spišsko-gemerskom rudohorí. GPS koordináty (WGS84) hlavného ústia štôľne Ján sú: 48.878693°N a 20.513062°E, 842 m n. m a vyústenia vetracieho prekopu I nad miestnou časťou Cechy: 48.877394°N a 20.518281°E, 843 m n. m. Pomocou štôľne Ján sa v rokoch 1983 až 1990 realizoval geologický prieskum západnej, pripovrchovej časti Piatej žily (tiež známej ako V. žila), ktorá je súčasťou greťovského žilného pásma (Hrušovský et al. 1992). V štôľni Ján je Piata žila vyvinutá v perm-ských sedimentárnych horninách krompašskej skupiny gemerika. Jej priebeh je značne komplikovaný s generálnym smerom V - Z, výraznou variabilitou sklonu a značnou tektonickou segmentáciou. Mocnosť žily lokálne dosahuje až 5 metrov



Obr. 1 Radiálne agregáty a kryštalické kóry pyromorfitu z lokality Chvojnica, foto L. Hrdlovič, šírka záberu je 5.4 mm.



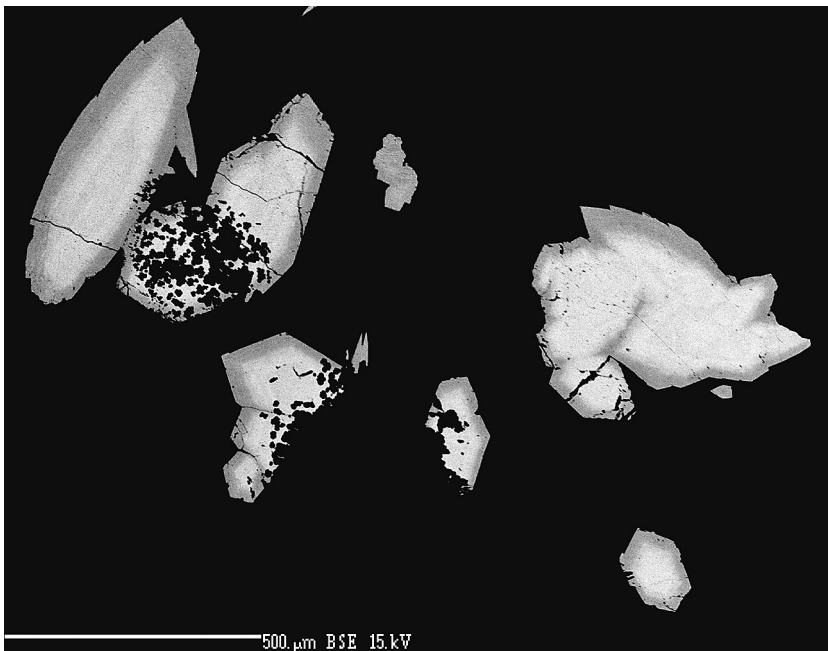
Obr. 2 Nevýrazná chemická zonálnosť agregátov pyromorfitu z Chvojnice. Svetlejšie izolované kryštály sú mierne obohatené o Pb ako okolitá masa, BSE foto M. Števkó.



Obr. 3 Kryštalické agregáty pyromorfitu z lokality Hnilčik, foto L. Hrdlovič, šírka záberu je 3.2 mm.



Obr. 4 Kryštály pyromorfitu v asociácii spolu s malachitom (smaragdovozelený) z lokality Hnilčík, foto L. Hrdlovič, šírka záberu je 5.4 mm.



Obr. 5 Výrazná chemická zonálnosť pyromorfitu z Hnilčíka. Tmavé, okrajové zóny sú obohatené o Ca, BSE foto Z. Dolníček.

a banskými prácami bola sledovaná v dĺžke cca 1700 metrov. Z toho len dva úseky s dĺžkou 150 a 130 m vykazujú bilančné obsahy Cu. Výplň žily je predstavovaná kremeňom a dolomitom/ankeritom s menším zastúpením sideritu, kalcitu, turmalínu a chloritu. Z rudných minerálov je častý chalkopyrit a pyrit a v menšom množstve sa vyskytuje tetraedrit, arzenopyrit a hematit (varieta spekularit). V oxidačnej zóne žily bol zistený limonit a zriedkavo aj malachit a azurit (Hrušovský et al. 1992; Grecula et al. 1995). Vzorky s pyromorfítom boli nájdené v starých banských prácach, ktoré boli nafárané v záverečnej časti úvodného prekopu štólne Ján pri meračskom bode 6A, v bloku 3-III-C₂. Stará dobývka v tejto časti sledovala oxidačnú zónu Piatej žily s pórovitou a kavernózou kremeňovo-limonitovou žilovinou s častým výskytom goethitu, Mn oxidov, kryštalickými polguľovitými a radiálnymi agregátmi malachitu do 3 cm a hojnými relikmi primárneho chalkopyritu.

Metodika

Röntgenové práškové difrakčné údaje pyromorfitu z oboch lokalít boli získané pomocou práškového difraktometra Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha, ČR) 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 8 s/krok detektoru, celkový čas experimentu cca 15 hodín. Pripravený práškový preparát bol pre zníženie pozadia záznamu nanosený bez média na nosič zhotovený z monokryštálu Si. Pozície jednotlivých difrakčných maxim boli vyhodnotené pomocou programu ZDS pre DOS

Tabuľka 1 Röntgenové práškové údaje pyromorfitu z Chvojnice

l_{obs}	d_{obs}	d_{calc}	h	k	l	l_{obs}	d_{obs}	d_{calc}	h	k	l	l_{obs}	d_{obs}	d_{calc}	h	k	l
11.7	4.990	4.987	1	1	0	9.7	2.2006	2.2007	1	1	3	1.3	1.6922	1.6922	2	0	4
46.9	4.321	4.319	2	0	0	11.3	2.1596	2.1596	4	0	0	3.8	1.6775	1.6776	4	1	2
34.0	4.129	4.128	1	1	1	30.9	2.0642	2.0641	2	2	2	3.8	1.6775	1.6776	1	4	2
2.3	3.724	3.725	2	0	1	16.5	2.0076	2.0076	3	1	2	6.7	1.6325	1.6325	4	2	0
2.8	3.679	3.678	0	0	2	16.5	2.0076	2.0076	1	3	2	6.7	1.6325	1.6325	2	4	0
17.6	3.385	3.384	1	0	2	14.4	1.9819	1.9818	2	3	0	5.0	1.6216	1.6216	3	3	1
58.7	3.266	3.265	1	2	0	19.5	1.9609	1.9608	2	1	3	5.0	1.6024	1.6025	2	1	4
58.7	3.266	3.265	2	1	0	19.5	1.9609	1.9608	1	2	3	5.4	1.6024	1.6025	1	2	4
94.7	2.985	2.984	2	1	1	25.9	1.9136	1.9136	2	3	1	3.5	1.5637	1.5638	5	0	2
94.7	2.985	2.984	1	2	1	25.9	1.9136	1.9136	3	2	1	9.4	1.5501	1.5500	3	0	4
71.2	2.961	2.960	1	1	2	32.9	1.8851	1.8851	4	1	0	5.8	1.5412	1.5414	2	3	3
100.0	2.880	2.880	3	0	0	32.9	1.8851	1.8851	1	4	0	5.8	1.5412	1.5414	3	2	3
4.1	2.4944	2.4937	2	2	0	26.9	1.8623	1.8624	4	0	2	11.5	1.5181	1.5181	1	5	1
1.1	2.4425	2.4419	1	2	2	6.0	1.8391	1.8392	0	0	4	11.5	1.5181	1.5181	5	1	1
5.0	2.2673	2.2674	3	0	2	1.1	1.7258	1.7256	1	1	4	6.7	1.5149	1.5150	3	3	2

Tabuľka 2 Mriežkové parametre pyromorfitu z Chvojnica a Hnilčíka (pre hexagonálnu priestorovú grupu $P6_3/m$) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

pyromorfit	Ca*	As*		a [Å]	c [Å]	V [Å ³]
Chvojnica	0.03	0.04	táto práca	9.9750(2)	7.3569(2)	633.93(2)
Hnilčík	0.16	0.09	táto práca	9.9484(15)	7.315(2)	627.0(2)
Hnilčík	0.87	0.02	táto práca	9.8983(6)	7.2589(8)	615.92(9)
Ratibořské Hory, ČR	0.17	0.01	Vrtiška et al. (2019)	9.979(4)	7.3315(2)	632.3(2)
Líštělec u Votic, ČR	0.02	0.04	Vrtiška et al. (2016)	9.985(3)	7.3365(1)	633.5(2)
Čavoj, SR	0.10	0.05	Števko et al. (2015)	9.986(8)	7.3528(3)	635.0(5)
Daoping, Čína	0.01	0.00	Okudera (2013)	9.9791(14)	7.3439(11)	633.34
Jáchymov, ČR	0.00	0.37	Sejkora et al. (2011)	10.061(1)	7.381(1)	647.0(1)
Medvědí, ČR	0.02	0.95	Plášil et al. (2009)	10.051(3)	7.373(2)	645.1(1)
Valaská Belá, SR	N/A	N/A	Števko et al. (2008)	9.986(2)	7.353(2)	635.1(3)
Slivice, ČR	0.08-0.99	0.02-0.07	Sejkora et al. (2008)	9.9608(5)	7.3112(7)	628.21(7)
fosfohedyfán						
Capitana Mine, Chile	1.75	0.08	Kampf et al. (2006)	9.857(1)	7.130(2)	599.9(2)

Ca*, As* priemerné obsahy v apfu; N/A - neanalyzované

(Ondruš 1993) za použitia profilovej funkcie Pearson VII a indexované na základe teoretického záznamu, ktorý bol vypočítaný programom Lazy Pulverix (Yvon et al. 1977) z publikovaných údajov o kryštálovej štruktúre pyromorfitu (Okudera 2013). Mriežkové parametre boli spresnené pomocou programu Burnhama (1962).

BSE štúdium pyromorfitu z Chvojnica bolo vykonané na elektrónovom mikroanalýzátore JEOL JXA-8530FE (Ústav vied o Zemi, SAV, Banská Bystrica, SR). Chemické zloženie pyromorfitu z oboch lokalít bolo kvantitatívne študované pomocou elektrónového mikroanalýzátora Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha, ČR; analytik Z. Dolníček) za týchto podmienok: WD analýza, napätie 15 kV, prúd 20 nA, priemer elektrónového lúča 5 µm, štandardy a použité spektrálne čiary: albit (NaKα), apatit (CaKα, PKα), barit (BaLα), Bi (BiMα), celestín (SrLβ, SKα), Co (CoKα), Cr₂O₃ (CrKα), CuFeS₂ (CuKα), diopsid (MgKα), halit (ClKα), hematit (FeKα), klinoklas (AsLα), LIF (FKα), rodonit (MnKα), sanidín (AlKα, KKα, SiKα), scheelit (WLα), vanadinit (VKα), wulfenit (PbMα, MoLα) a ZnO (ZnKα). Obsahy vyššie uvedeních prvkov, ktoré nie sú zahrnuté v tabuľke, boli kvantitatívne analyzované, ale zistené koncentrácie boli pod detekčným limitom elektrónovej mikroanalýzy (cca 0.03 - 0.30 hm. % pre jednotlivé prvky). Získané údaje boli korigované pomocou algoritmu PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

Tabuľka 3 Röntgenové práškové údaje pyromorfitu z Hnilčíka

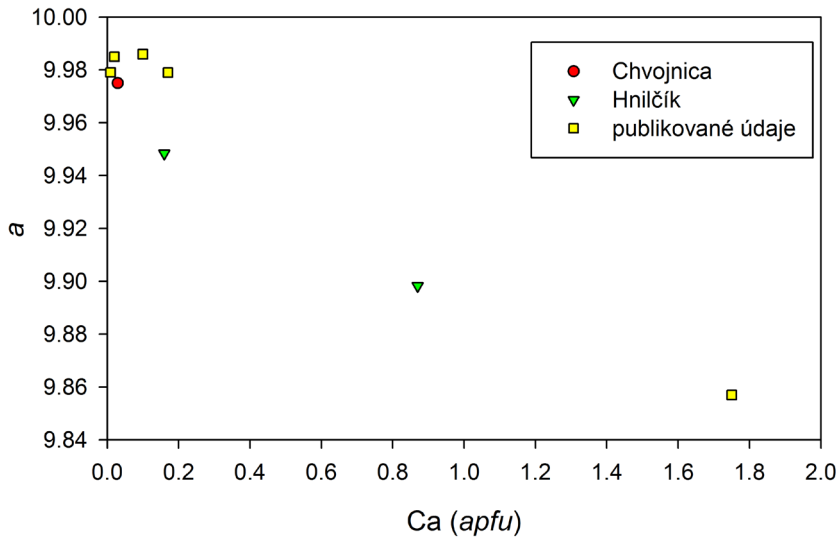
Pb-bohatšie zóny			Ca-bohatšie zóny					
<i>I</i> _{obs.}	<i>d</i> _{obs.}	<i>d</i> _{calc.}	<i>I</i> _{obs.}	<i>d</i> _{obs.}	<i>d</i> _{calc.}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
52.4	4.311	4.308	47.0	4.291	4.286	2	0	0
47.6	4.116	4.113	33.7	4.092	4.089	1	1	1
8.5	3.655	3.658	10.8	3.629	3.629	0	0	2
17.7	3.371	3.367	13.7	3.344	3.342	1	0	2
58.5	3.257	3.256	41.4	3.242	3.240	1	2	0
58.5	3.257	3.256	41.4	3.242	3.240	2	1	0
75.0	2.978	2.975	100.0	2.959	2.959	2	1	1
75.0	2.978	2.975	100.0	2.959	2.959	1	2	1
52.4	2.945	2.947	36.9	2.927	2.927	1	1	2
100.0	2.870	2.872	73.5	2.858	2.857	3	0	0
6.1	2.1895	2.1895	7.6	2.1751	2.1738	1	1	3
20.1	2.1521	2.1539	10.8	2.1432	2.1431	4	0	0
20.1	2.0571	2.0567	11.2	2.0445	2.0446	2	2	2
9.1	2.0026	2.0005	6.8	1.9890	1.9888	3	1	2
9.1	2.0026	2.0005	6.8	1.9890	1.9888	1	3	2
7.9	1.9751	1.9766	2.4	1.9674	1.9666	2	3	0
15.9	1.9511	1.9519	12.4	1.9380	1.9387	2	1	3
15.9	1.9511	1.9519	12.4	1.9380	1.9387	1	2	3
15.9	1.9078	1.9081	14.1	1.8980	1.8982	3	2	1
15.9	1.9078	1.9081	14.1	1.8980	1.8982	2	3	1
15.9	1.8795	1.8801	10.8	1.8705	1.8706	4	1	0
15.9	1.8795	1.8801	10.8	1.8705	1.8706	1	4	0
9.1	1.8571	1.8560	13.3	1.8459	1.8454	4	0	2
2.4	1.6295	1.6282	4.8	1.6198	1.6200	2	4	0
2.4	1.6295	1.6282	4.8	1.6198	1.6200	4	2	0
1.8	1.5949	1.5946	2.8	1.5832	1.5833	2	1	4
1.8	1.5949	1.5946	2.8	1.5832	1.5833	1	2	4
13.4	1.5415	1.5426	4.0	1.5324	1.5319	3	0	4
10.4	1.5129	1.5139	9.6	1.5060	1.5061	1	5	1
10.4	1.5129	1.5139	9.6	1.5060	1.5061	5	1	1

Výsledky

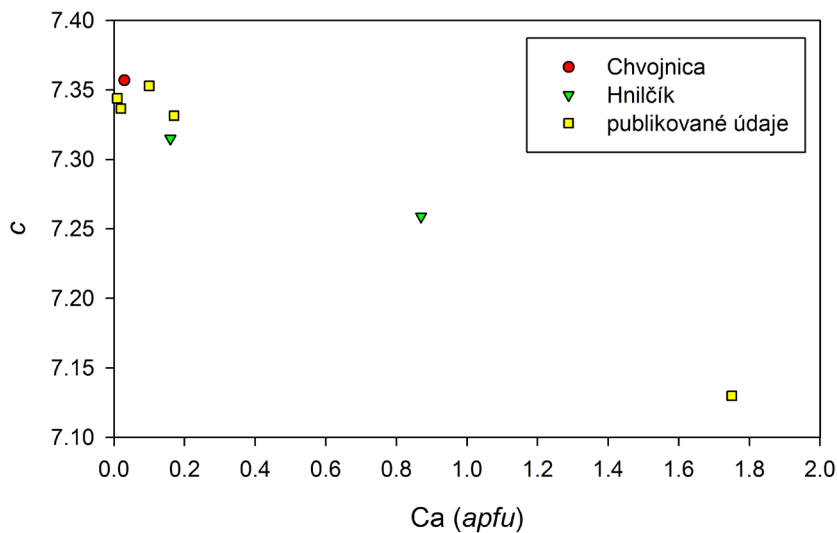
Pyromorfit bol na lokalite Chvojnica vzácné zistený v puklinách a dutinách intenzívne limonitizovanej, pôrovitej kremeňovej žiloviny so zriedkavými relikmi primárneho galenitu. Vytvára sýtozelené kryštálické kôry a radiálne agregáty do 3 mm (obr. 1) s masným leskom, ktoré nesúvisle pokrývajú plochu 2 × 1 cm alebo vyplňajú duti-

ny v kremeni. V asociácii spolu s pyromorfitom sa lokálne vyskytujú aj biele jemnokryštálické kôry ceruzitu. V BSE bola v pyromorfite z Chvojnica pozorovaná len nevýrazná chemická zonálnosť (obr. 2).

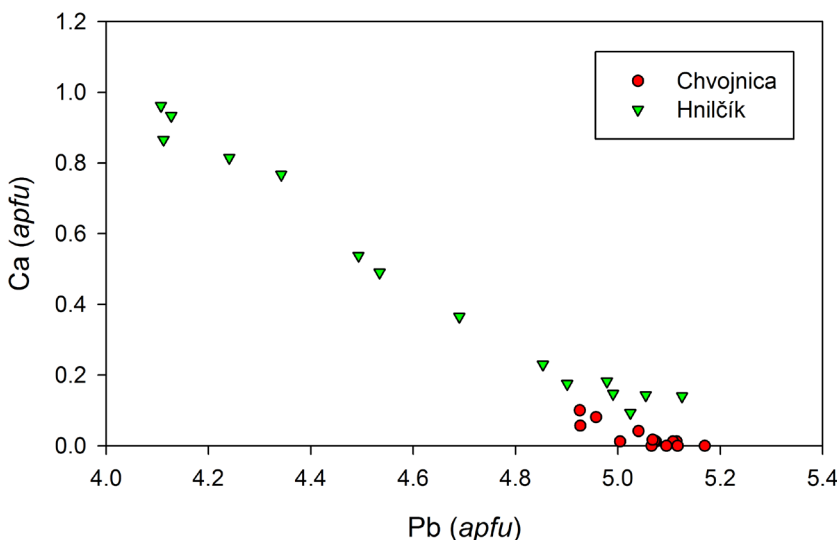
Na lokalite Hnilčík sa pyromorfit vyskytuje relatívne zriedkavo v dutinách a puklinách kremeňovo-limonitovej žiloviny s relikmi primárneho chalkopyritu. Tvorí číre



Obr. 6 Graf obsahov Ca (apfu) vs. hodnoty mriežkového parametra a [Å]; publikované údaje sú prevzaté z tabuľky 2 - členy s obsahom As pod 0.10 apfu, kde sa ešte neprejavuje nárast hodnoty mriežkových parametrov vplyvom zvýšeného obsahu As (Strycharczyk 2007; Števkó et al. 2008).



Obr. 7 Graf obsahov Ca (apfu) vs. hodnoty mriežkového parametra c [Å]; publikované údaje sú prevzaté z tabuľky 2 - členy s obsahom As pod 0.10 apfu, kde sa ešte neprejavuje nárast hodnoty mriežkových parametrov vplyvom zvýšeného obsahu As (Strycharczyk 2007; Števkó et al. 2008).



až jemne svetlozelené, priehľadné až priesvitné prizmatické kryštály do 2 mm alebo kryštalické agregáty so skleným až masným leskom (obr. 3, 4). Pyromorfit sa vyskytuje v asociácii spolu s goethitom, Mn oxidmi a malachitom, pričom jeho agregáty relatívne často narastajú na kryštalických agregátoch staršieho malachitu. Pyromorfit z Hnilčíka sa v BSE režime vyznačuje výraznou oscilačnou až sektorovou chemickou zonálnosťou (obr. 5), ktorá je vyvolaná variabilitou obsahov Pb a Ca. Zvýšené obsahy Ca sú viazané najmä na okrajové časti kryštálov pyromorfitu.

Röntgenové práškové difrakčné údaje pyromorfitu z Chvojnice (tab. 1) dobre zodpovedajú publikovaným údajom pre túto minerálnu fázu ako aj teoretickému práškovému záznamu, ktorý bol vypočítaný z údajov o kryštálovej štruktúre pyromorfitu publikovanej v práci Okudera (2013). Spresnené mriežkové parametre študovaného pyromorfitu z lokality Chvojnice sú v dobrej zhode s hodnotami pyromorfitu s nevýznamnými obsahy Ca a As (tab. 2). Pri štúdiu rgt. práškových údajov vzoriek z Hnilčíka (tab. 3) bola zistená prítomnosť dvoch fáz so štruktúrou pyromorfitového typu, čo je v súlade s výsledkami chemických analýz (viz nižšie). Spresnené mriežkové parametre (tab. 2) oboch fáz (s nižším a vyšším obsahom Ca) dobre zodpovedajú trendu znižovania hodnôt oboch mriežkových parametrov s rastúcim obsahom Ca pre minerály v rade pyromorfit - fosfohedyfán (obr. 6, 7).

Reprezentatívne mikroanalýzy pyromorfitu z Chvojnice sú uvedené v tabuľke 4 a pyromorfitu z Hnilčíka v tabuľke 5. V kationovej pozícii pyromorfitu z Chvojnice sú okrem dominantného Pb pravidelne zastúpené aj minoritné obsahy Ca (do 0.10 apfu), obr. 8, ktoré spôsobujú nevýraznú chemickú zonálnosť pozorovanú v BSE. Lokálne boli zistené aj minoritné obsahy Al (do 0.05 apfu) a Fe (do 0.04 apfu). V aniónovej pozícii študovaného pyromorfitu z Chvojnice sú okrem majoritného obsahu P prítomné len minoritné množstvá As (do 0.05 apfu) a S (do 0.02 apfu). Obsahy Cl sa pohybujú v rozmedzí 0.95 až 1.05 apfu.

Obr. 8 Variabilita obsahov Pb a Ca (apfu) v pyromorfite z Chvojnice a Hnilčíka.

Pyromorfit z Hnilčíka sa v kationovej pozícii vyznačuje najmä zvýšenými obsahmi Ca (v rozsahu od 0.09 do 0.96 *apfu*, obr. 8) a atómovým pomerom Pb/(Pb+Ca) v rozsahu 0.98 až 0.81, pričom hraničná hodnota medzi pyromorfitom a fosfohedyfánom je 1.00 *apfu* Ca resp. v prípade pomeru Pb/(Pb+Ca) je to hodnota 0.80. Zaujímavé sú aj zvýšené obsahy Cu, ktoré dosahujú do 0.07

apfu a v dvoch analýzach boli pozorované aj minoritné obsahy Al (do 0.02 *apfu*). V aniónovej pozícii výrazne dominuje P (v rozsahu 2.88 - 3.00 *apfu*) nad minoritnými obsahmi As (do 0.12 *apfu*) a V (do 0.02 *apfu*), v jednom prípade bol zistený aj nízky obsah S (0.02 *apfu*). Obsahy Cl v pyromorfite z Hnilčíka varirujú v rozsahu 1.02 až 1.12 *apfu*.

Tabuľka 4 Reprezentatívne chemické analýzy pyromorfitu z Chvojnice (hm. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
CaO	0.05	0.06	0.00	0.24	0.05	0.05	0.42	0.17	0.33	0.05	0.00	0.00	0.07	0.00
FeO	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PbO	81.51	82.53	82.58	82.95	82.76	81.40	82.26	82.19	80.66	81.10	82.10	82.36	82.90	82.32
Al ₂ O ₃	0.19	0.00	0.05	0.00	0.00	0.12	0.01	0.13	0.14	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00
P ₂ O ₅	15.17	15.27	15.29	15.73	15.21	15.22	15.66	15.45	15.28	15.01	15.08	15.15	15.36	15.01
As ₂ O ₅	0.25	0.31	0.35	0.45	0.25	0.38	0.44	0.17	0.39	0.22	0.33	0.26	0.28	0.22
SO ₃	0.00	0.07	0.05	0.06	0.08	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.05	0.08	0.05
Cl	2.49	2.51	2.55	2.54	2.48	2.49	2.68	2.71	2.64	2.50	2.55	2.59	2.52	2.49
O=Cl	-0.56	-0.57	-0.58	-0.57	-0.56	-0.56	-0.60	-0.61	-0.60	-0.56	-0.58	-0.58	-0.57	-0.56
total	99.29	100.18	100.29	101.40	100.27	99.17	100.87	100.21	98.98	98.32	99.58	99.83	100.69	99.53
Ca ²⁺	0.012	0.015	0.000	0.057	0.012	0.012	0.100	0.041	0.081	0.013	0.000	0.000	0.017	0.000
Fe ²⁺	0.037	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.027	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb ²⁺	5.074	5.071	5.066	4.927	5.115	5.004	4.925	5.040	4.957	5.108	5.095	5.117	5.068	5.170
Al ³⁺	0.052	0.000	0.013	0.000	0.000	0.032	0.003	0.035	0.038	0.000	0.000	0.000	0.013	0.000
Σ	5.175	5.086	5.079	4.983	5.127	5.049	5.028	5.117	5.103	5.120	5.095	5.117	5.098	5.170
P ⁵⁺	2.970	2.951	2.950	2.938	2.956	2.943	2.949	2.980	2.953	2.973	2.943	2.960	2.953	2.964
As ⁵⁺	0.030	0.037	0.042	0.052	0.030	0.045	0.051	0.020	0.047	0.027	0.040	0.031	0.033	0.027
S ⁶⁺	0.000	0.012	0.009	0.010	0.014	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000	0.017	0.009	0.014	0.009
Σ	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	3.000
Cl ⁻	0.976	0.971	0.985	0.950	0.965	0.964	1.010	1.046	1.022	0.991	0.996	1.013	0.970	0.984

empirické vzorce boli počítané na sumu aniónov (P+As+S) = 3 *apfu*

Tabuľka 5 Reprezentatívne chemické analýzy pyromorfitu z Hnilčíka (hm. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
CaO	0.96	4.00	0.58	0.56	2.36	4.29	0.38	3.69	0.75	0.73	1.56	3.42	4.42	0.60	2.16
PbO	80.59	75.62	81.57	81.45	78.50	75.47	81.79	76.46	81.58	81.32	79.71	77.05	75.13	81.15	79.52
CuO	0.18	0.36	0.43	0.30	0.00	0.15	0.24	0.19	0.00	0.00	0.19	0.00	0.19	0.19	0.00
Al ₂ O ₃	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As ₂ O ₅	0.55	0.26	0.98	0.97	0.43	0.33	0.29	0.08	0.73	0.63	0.36	0.19	0.00	0.90	0.52
P ₂ O ₅	15.50	17.38	14.79	14.56	16.40	17.24	15.27	17.15	15.18	15.44	15.99	16.81	17.45	14.87	16.33
V ₂ O ₅	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	0.11	0.10
SO ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cl	2.96	3.16	2.79	2.57	3.01	3.12	2.66	3.01	2.78	2.88	2.91	3.09	3.07	2.80	2.92
O=Cl	-0.67	-0.71	-0.63	-0.58	-0.68	-0.70	-0.60	-0.68	-0.63	-0.65	-0.66	-0.70	-0.69	-0.63	-0.66
total	100.12	100.07	100.51	99.83	100.02	99.90	100.12	99.90	100.45	100.35	100.06	99.86	99.57	99.99	100.89
Ca ²⁺	0.230	0.866	0.143	0.140	0.538	0.934	0.093	0.815	0.182	0.175	0.365	0.767	0.962	0.147	0.490
Pb ²⁺	4.853	4.112	5.054	5.125	4.493	4.127	5.024	4.241	4.979	4.901	4.690	4.342	4.107	4.990	4.534
Cu ²⁺	0.030	0.055	0.075	0.053	0.000	0.023	0.041	0.030	0.000	0.000	0.031	0.000	0.029	0.033	0.000
Al ³⁺	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.016	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Σ	5.127	5.033	5.272	5.319	5.031	5.084	5.159	5.085	5.177	5.076	5.087	5.109	5.098	5.170	5.025
P ⁵⁺	2.936	2.973	2.882	2.881	2.952	2.965	2.950	2.991	2.913	2.926	2.959	2.979	3.000	2.876	2.928
As ⁵⁺	0.064	0.027	0.118	0.119	0.048	0.035	0.035	0.009	0.087	0.074	0.041	0.021	0.000	0.107	0.058
V ⁵⁺	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	0.017	0.014
S ⁶⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.015	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Σ	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	3.000	3.000
Cl ⁻	1.122	1.082	1.088	1.018	1.085	1.074	1.029	1.051	1.068	1.093	1.078	1.096	1.057	1.084	1.048

empirické vzorce boli počítané na sumu aniónov (P+As+V+S) = 3 *apfu*

Záver

Na lokalitách Chvojnica a Hnilčík bol zistený nový výskyt pyromorfitu, ktorý rozširuje doterajšie poznatky o distribúcii tohto minerálu na území Slovenskej republiky. V prípade lokality Chvojnica je vznik pyromorfitu evidentne viazaný na zvetrávanie primárneho galenitu v prostredí supergénnej zóny *in-situ*. Zvlášť zaujímavý je výskyt Ca-bohatého pyromorfitu na lokalite Hnilčík, ktorý predstavuje prvý výskyt minerálov mimetit-pyromorfitovej série v supergénnej zóne sideritových žíl v gemeriku. Aj napriek tomu, že v študovaných vzorkách nebol zistený výskyt primárnych rudných minerálov Pb, je viac ako pravdepodobné, že zdrojom Pb bol galenit, ktorý bol v akcesorikom množstve zistený v hlbších častiach Piatej žily.

Podakovanie

Milou povinnosťou autorov je poďakovať Ľubošovi Hrdlovičovi za mikrofotografie pyromorfitu z oboch lokalít a Zdeňkovi Dolníčkovi a Tomášovi Mikušovi za pomoc pri analytických prácach. Predložená práca vznikla vďaka finančnej podpore Ministerstva kultúry ČR v rámci inštitucionálneho financovania dlhodobého koncepčného rozvoja výskumnej organizácie Národní muzeum (DKRVO 2019-2023/1.II.d, 00023272) a projektu VEGA (2/0028/20).

Literatúra

- BURNHAM CHW (1962) Lattice constant refinement. *Carnege Inst Washington Year Book* 61: 132-135
- GRECULA P, ABONYI A, ABONYIOVÁ M, ANTAŠ J, BARTALSKÝ B, BARTALSKÝ J, DIANIŠKA I, ĎUĐA R, GARGULÁK M, GAZDAČKO Ľ, HUDÁČEK J, KOBULSKÝ J, LÖRINCZ L, MACKO J, NÁVESNÁK D, NÉMETH Z, NOVOTNÝ L, RADVANEC M, ROJKOVIČ I, ROZLOŽNÍK L, VARČEK Z, ZLOCHA Z (1995) Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria. Zväzok 1. *Geocomplex, Bratislava*, 1-834
- HRUŠOVSKÝ S, BAJTOŠ P, MURKO I, GONDA S, RYCHNAVSKÝ P, HRADICKÁ A, KOMOŇOVÁ Z, HUSÁR M, ČUJ P, KOMOŇ J, STAŇA Š (1992) Záverečná správa úlohy Gréttla-západ-VP, Surovina: Cu, Fe rudy. MS, archív ŠGÚDŠ-Geofond, Bratislava, 1-116 (78409)
- JONAS J (1820) Ungerns Mineralreich orycto-geognostich und topographisch dargestellt. 1-414, Hartleben, Pest
- KAMPF AR, STEELE IM, JENKINS RA (2006) Phosphohedryphane, $\text{Ca}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, the phosphate analog of hedryphane: Description and crystal structure. *Am Mineral* 91(11-12): 1909-1917
- KLAPROTH MH (1802) Beiträge zur Chemischen Kenntniss der Mineralkörper. Dritter Band. 1-331, Decker und Compagnie, Posen und Heinrich August Rottmann, Berlin
- KODÉRA M (1968) Nerosty Čs. Karpát. In: Československá vlastivěda. díl 1., Orbis, Praha, 285-301
- MOHS F (1804) Des Herrn Jac. Fried. von der Null Mineralien-Kabinet. Dritte Abtheilung. 1-730, Camesinischen Buchhandlung, Wien
- OKUDERA H (2013) Relationships among channel topology and atomic displacements in the structures of $\text{Pb}_5(\text{BO}_4)_3\text{Cl}$ with B = P (pyromorphite), V (vanadinite), and As (mimetite). *Am Mineral* 98: 1573-1579
- ONDRUŠ P (1993) ZDS - A computer program for analysis of X-ray powder diffraction patterns. *Materials Science Forum*, 133-136, 297-300, EPDIC-2. Enchede
- OZDÍN D (2003) Mineralógia a genéza sideritovej mineralizácie Ďumbierskych Nizkych Tatier. Dizertačná práca, archív katedry mineralógie a petrológie PriF UK, Bratislava, 1-194
- PLÁŠIL J, SEJKORA J, ČEJKA J, ŠKÁCHA P, GOLIÁŠ V (2009) Supergene mineralization of the Medvědíň uranium deposit, Krkonoše Mountains, Czech Republic. *J Geosci* 54: 15-56
- POUCHOU JL, PICOIR F (1985) "PAP" ($\phi\phi Z$) procedure for improved quantitative microanalysis. In: ARMSTRONG JT (ed): *Microbeam analysis*, San Francisco Press, San Francisco: 104-106
- SEJKORA J, LITOCHEB J, STRNAD J, KUBICA J (2008) Supergenní mineralizace slivického pásma (žila Karel) jv. od Příbrami, Česká republika. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 16: 1-10
- SEJKORA J, PLÁŠIL J, ČISAŘOVÁ I, ŠKODA R, HLOUŠEK J, VESELOVSKÝ F, JEBAVÁ I (2011) Interesting supergene Pb-rich mineral association from the Rovnost mining field, Jáchymov (St. Joachimsthal), Czech Republic. *J Geosci* 56: 257-271
- STRYCHARCZYK M (2007) Crystal chemistry of synthetic pyromorphite-mimetite solid solutions. *J Mining Inst* 170(2): 22-24
- ŠTEVKO M (2020) Výskyt minerálov mimetit-pyromorfitovej série na území Slovenskej republiky. *Minerál* 28 (1): 11-18
- ŠTEVKO M, OZDÍN D, BAČÍK P, PRŠEK J, GRAMBLIČKA R (2008) Sekundárne minerály z polymetalickej mineralizácie pri Valaskej Belej, Slovenská republika. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 16(2): 177-184
- ŠTEVKO M, GRAMBLIČKA R, MALÍKOVÁ R (2015) Nové údaje o supergenných mineráloch z polymetalického ložiska Čavoj, Strážovské vrchy (Slovenská republika). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 23(1): 63-74
- TOKODY L (1926) Kristallographische Monographie der ungarischen Cerussite. *Z Kristallogr Mineral* 63(5-6): 385-456
- TOKODY L (1941) A cerussit szerkezete és alakja. *Mat természettudom Ért* 60: 163-190
- VENDEL M (1947) Studien aus der jungen karpathischen Metallprovinz. I. Teil. A József Nádor Múszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Bánya - és Kohómérnök i Osztályának Közleményei, 16: 1-127
- VLASÁČ B, MIKUŠ T, ONDREJKA M, ŽITŇAN P, TUČEK P (2021) Supergene Pb-Cu-(Sb) mineral assemblage in abandoned epithermal deposit Rudno nad Hronom, Slovakia. *Ageos* 13(1): 107-118.
- VRTIŠKA L, MALÍKOVÁ R, SEJKORA J (2016) Zaujímavý výskyt fosfátu v okolí Lištence u Votic (Česká republika). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 23(1): 114-131
- VRTIŠKA L, MALÍKOVÁ R, DOLNÍČEK Z, SEJKORA J (2019) Pyromorfit, kintoreit a cerusit z historického Ag-Pb-Zn ložiska Ratibořské Hory (Česká republika). *Bull Mineral Petrolog* 27(2): 394-410
- YVON K, JEITSCHKO W, PARTHÉ E (1977) Lazy Pulverix, a computer program for calculation X-ray and neutron diffraction powder patterns. *J Appl Cryst* 10: 73-74
- ZEPHAROVICH V (1859) *Mineralogisches Lexicon für das Kaiserthum Österreich*. Band I. 1-627, Wilhelm Braumüller, Wien
- ZIPSER CHA (1817) Versuch eines topographisch-mineralogischen Handbuches von Ungern. 1-440, Carl Friedrich Wigand, Oedenburg