

Supergénne minerály z kremeňovej žily s Mo-W mineralizáciou pri Ochtinej, Spišsko-gemerské rudohorie (Slovenská republika)

Supergene minerals from quartz vein with Mo-W mineralization near Ochtiná, Spišsko-gemerské rudohorie Mts. (Slovak Republic)

MARTIN ŠTEVKO^{1)*}, JIŘÍ SEJKORA²⁾, RADANA MALÍKOVÁ²⁾, DANIEL OZDÍN³⁾, MILAN GARGULÁK⁴⁾
A TOMÁŠ MIKUŠ⁵⁾

¹⁾Pribišova 15, 841 05 Bratislava 4, Slovenská republika; *e-mail: msminerals@gmail.com

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

³⁾Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4, Slovenská republika

⁴⁾Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava 11, Slovenská republika

⁵⁾Ústav vied o Zemi SAV, Ďumbierska 1, 974 11 Banská Bystrica, Slovenská republika

ŠTEVKO M, SEJKORA J, MALÍKOVÁ R, OZDÍN D, GARGULÁK M, MIKUŠ T (2017) Supergénne minerály z kremeňovej žily s Mo-W mineralizáciou pri Ochtinej, Spišsko-gemerské rudohorie (Slovenská republika). Bull Mineral Petrolog 25(1): 43-54
ISSN: 2570-7337

Abstract

An interesting association of supergene minerals, represented by ferrimolybdate, hydrotungstite, jarosite, sulphur and tungstite has been recently identified at the outcrop of quartz vein with Mo-W mineralization (Mg-rich ferberite to huanzalaite, molybdenite and pyrite are dominant primary ore minerals) near the Ochtiná village, Spišsko-gemerské rudohorie Mts., Slovak Republic. Ferrimolybdate is a dominant supergene mineral and it forms pale to bright yellow crystalline coatings covering areas up to 400 cm² or radial and fibrous aggregates with silky lustre in fissures and cavities of quartz with rich impregnations of molybdenite. Coatings and aggregates of ferrimolybdate consist of individual acicular crystals up to 6 mm in size. It occurs predominantly separately, only infrequently it is directly associated together with sulphur, hydrotungstite and tungstite. It was identified by PXRD and its refined unit-cell parameters (for the orthorhombic space group *Pmmm*) are: *a* 6.670(3) Å, *b* 15.409(7) Å, *c* 28.924(7) Å and *V* 3075.6(2) Å³. All studied samples of ferrimolybdate tend to be rather unstable in interaction with the electron beam, so complete quantitative chemical data of ferrimolybdate were not obtained, but except of dominant contents of Fe and Mo, also minor amounts of Ca (up to 0.4 wt.% CaO) and W (up to 1.2 wt.% WO₃) were detected. Hydrotungstite is common supergene phase and its occurrence is always closely constrained to accumulations of weathered ferberite. It mostly forms greenish-yellow to bright yellow fine-crystalline pseudomorphs after aggregates and crystals of ferberite or coatings on altered ferberite, in both cases very often associated with tungstite. Rare are well developed tabular crystals of hydrotungstite up to 4 mm in size growing on altered ferberite in drusy cavities of quartz. The unit-cell parameters of hydrotungstite refined from the powder X-ray diffraction data (for the monoclinic space group *P21m*) are: *a* 7.392(5) Å, *b* 6.898(4) Å, *c* 3.765(4) Å, β 90.4(3)° with *V* 191.9(3) Å³. Chemical composition of hydrotungstite from Ochtiná is close to ideal empirical formula WO₂(OH)₂·H₂O, only infrequent minor contents of Fe and Ca (both up to 0.01 *apfu*) were detected. Jarosite occurs as soft, yellowish-orange to yellowish-brown, fine-crystalline to powdery aggregates and fillings of drusy cavities and caverns after weathered pyrite up to several cm in size. Aggregates of jarosite consists of individual trigonal tabular crystals up to 15 µm in size. It occurs separately, predominantly in the parts of the vein which are rich in pyrite. Its unit-cell parameters refined from the powder X-ray data (for trigonal space group *R-3m*) are: *a* 7.296(3) Å, *c* 17.2202(3) Å and *V* 793.8(4) Å³. Jarosite from Ochtiná contain uncommon concentrations of Mo and W (both up to 0.08 *apfu*), with average (n=10) empirical formula corresponding to [K_{0.82}Na_{0.04}(H₃O)_{0.14}±1.00](Fe_{2.89}Al_{0.01})_{2,90}[(SO₄)_{1.89}(MoO₄)_{0.06}(WO₄)_{0.05}]_{2,00}(OH)_{5.64}Cl_{0.03} on the basis of (S+Mo+W) = 2 *apfu*. Sulphur is common mineral and it forms pale yellow brittle crystalline aggregates and fillings of cavities up to several cm in size, which consists of rounded, often skeletal crystals up to 3 mm in size. It was identified by PXRD and its refined unit-cell parameters (for the orthorhombic space group *Fddd*) are: *a* 10.472(4) Å, *b* 12.864(6) Å, *c* 24.498(10) Å and *V* 3300.1(3) Å³. Tungstite is common mineral, always closely associated with altered ferberite. It forms orange to brownish-yellow fine-crystalline coatings or pseudomorphs after ferberite, often associated together with hydrotungstite. Rare are crystalline crusts and aggregates of tungstite, which consists of well developed pyramidal crystals up to 40 µm in size. The unit-cell parameters of tungstite refined from the powder X-ray diffraction data (for the orthorhombic space group *Pmnb*) are: *a* 5.245(1) Å, *b* 10.727(2) Å, *c* 5.130(2) Å with *V* 288.6(1) Å³. Two types of tungstite can be distinguished according to chemical composition, first has average

($n=5$) empirical formula $(W_{0.98}Fe_{0.01}Ca_{0.01})_{\Sigma 1.00}O_3 \cdot H_2O$ based on $(W+Fe+Ca) = 1$ apfu. The second type is Fe enriched and its average ($n=8$) empirical formula is $(W_{0.74}Fe_{0.24}Ca_{0.02})_{\Sigma 1.00}O_3 \cdot H_2O$ based on $(W+Fe+Ca) = 1$ apfu. Described supergene mineral association is product of *in-situ* alteration of molybdenite and ferberite under the rather acidic conditions, which were induced by the weathering of abundant pyrite.

Key words: supergene minerals, supergene zone, Mo-W mineralization, ferrimolybdate, hydrotungstite, jarosite, sulphur, tungstite, X-ray powder data, chemical composition, Ochtiná, Slovak Republic

Obdrženo: 26. 6. 2017; prijato: 29. 7. 2017

Úvod

Odkryv kremeňovej žily s Mo-W mineralizáciou a výskytom supergenných minerálov pri obci Ochtiná objavil M. Gargulák pri terénnych prácach v roku 1992 (Gargulák 1992). Detailným mineralogickým výskumom bola na tejto lokalite zistená zaujímavá asociácia supergenných minerálov, ktorá najmä vďaka hojnému zastúpeniu fáz s obsahom Mo (ferimolybdit) a W (hydrotungstít, tungstít) nemá doteraz na území Slovenskej republiky ekvivalent. Táto práca je venovaná jej mineralogickej charakteristike.

Lokalizácia a geologicko-ložisková situácia výskytu

Študovaná lokalita sa nachádza na východnom svahu kóty Magura (882.8 m n. m.), približne 3.2 km na ZJZ od obce Ochtiná, GPS súradnice výskytu sú: $48^{\circ} 40.792'$ severnej šírky, $20^{\circ} 17.038'$ východnej dĺžky, nadmorská výška 654 m n. m. Odkryv kremeňovej žily s Mo-W mineralizáciou (obr. 1) je lokalizovaný v záreze lesnej cesty.

Žila s Mo-W mineralizáciou je situovaná v tesnej blízkosti styčnej zóny veporika a gemerika a je vyvinutá v mladopaleozoických metamorfovaných pieskovochoch a bridliciach rimavského súvrstvia, ktoré patrí k revúckej skupine veporika (Vozárová, Vozár 1988; Bezák et al. 1999). Žilu je možné v teréne pozorovať v podobe blokov a skalných odkryvov v dĺžke cca 50 m a jej nepravá mocnosť v záreze lesnej cesty je 1.2 m. Jej výplň pozostáva najmä z kremeňa, ktorý v drúzových dutinách vytvára číre idiomorfne vyvinuté kryštály do 1.5 cm. Lokálne sú v kremeňu uzavreté aj úlomky okolitých hornín. Častý je pyrit vo forme idiomorfných kubických a pentagonálne dodekaedrických kryštálov do 1 cm alebo zhlukov a agregátov do 5 cm. Molybdenit vytvára najčastejšie jemnošupinko-

vité agregáty, ktoré sú v kremeňu zoskupené do pásikov. Zriedkavejšie sú aj maximálne 1.5×0.5 cm veľké zhluky a agregáty molybdenitu tvorené lupienkovitými kryštálmi do 3 mm. Hojný je aj ferberit (obsahmi MgO do 5.67 hm. %) až huanzalait (6.81 hm. % MgO), ktoré vytvárajú čierne maximálne 2 cm veľké zrná s dobrou štiepatelnosťou alebo agregáty do 4 cm. Vzácnjšie sú maximálne 6 mm veľké nedokonale vyvinuté kryštály ferberitu, ktoré sa vyskytujú v dutinách kremeňa. Scheelit bol pozorovaný len v podradnom množstve v podobe bieložltých zŕn do 2 mm. Supergénna mineralizácia je hojne rozšírená v puklinách a drúzových dutinách kremeňa ako aj v dutých kavernách po zvetranom pyrite, najmä v blízkosti bohatších akumulácií molybdenitu, ferberitu a pyritu. Menší výskyt supergenných minerálov obdobného charakteru (ferimolybdit, hydrotungstít, jarosit, sadrovec, síra a tungstít) bol zistený aj na lokalite Zlatá baňa.

V širšom okolí študovaného výskytu sú známe viaceré prejavy hydrotermálnej Mo-W alebo W mineralizácie (napr. Čižko baňa, Zlatá baňa a iné), ktoré boli v minulosti predmetom prieskumných prác a lokálne aj exploatacie, najmä vďaka hojnej prítomnosti pyritu (Sluka 1954; Horal 1971; Gargulák 1992; Slavkay et al. 2004; Ferenc, Uher 2007). Všetky tieto výskyty sú geneticky priamo späté s podpovrchovou intrúziou rochoveckého I-typového granitu kriedového veku (Klinec et al. 1980; Határ et al. 1989; Hraško et al. 1998; Poller et al. 2001; Slavkay et al. 2004; Kohút et al. 2013). Najmä v exokontakte je na ňu v oblasti Ochtinej a Rochoviec viazaná rozsiahla žilníková a žilníkovno-impregnačná Mo-W mineralizácia, ktorá bola v 80-tych a 90-tych rokoch 20. storočia predmetom intenzívneho geologického prieskumu (Határ et al. 1989; Lörincz et al. 1993; Slavkay et al. 2004).



Obr. 1 Odkryv kremeňovej žily s Mo-W mineralizáciou v záreze lesnej cesty, Foto: M. Števkó, august 2014.

Metodika

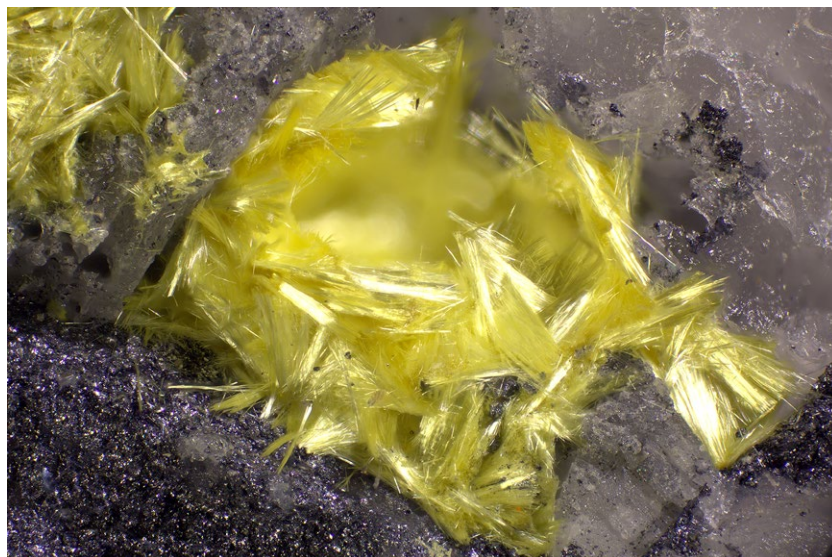
Mikrografická dokumentácia študovaných supergénnych minerálov bola vyhotovená na mikroskope Zeiss Stemi2000 (P. Škácha; Hornické muzeum, Příbram, ČR). Detailné štúdium morfológie supergénnych minerálov bolo realizované v nízko-vákuovom móde na rastrovacom elektrónovom mikroskope Hitachi S3700-N (Paleontologické oddelení, Národní muzeum, Praha, ČR).

Röntgenové práškové difrakčné údaje supergénnych fáz boli získané pomocou práškového difraktometra Bruker D8 Advance (Katedra mineralógie a petrológie, PrF UK, Bratislava, SR) s polovodičovým pozične 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 DIFFRAC_{plus} EVA. Pozície jednotlivých difrakčných maxím boli spracované profilovou funkciou Pseudo-Voigt 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).

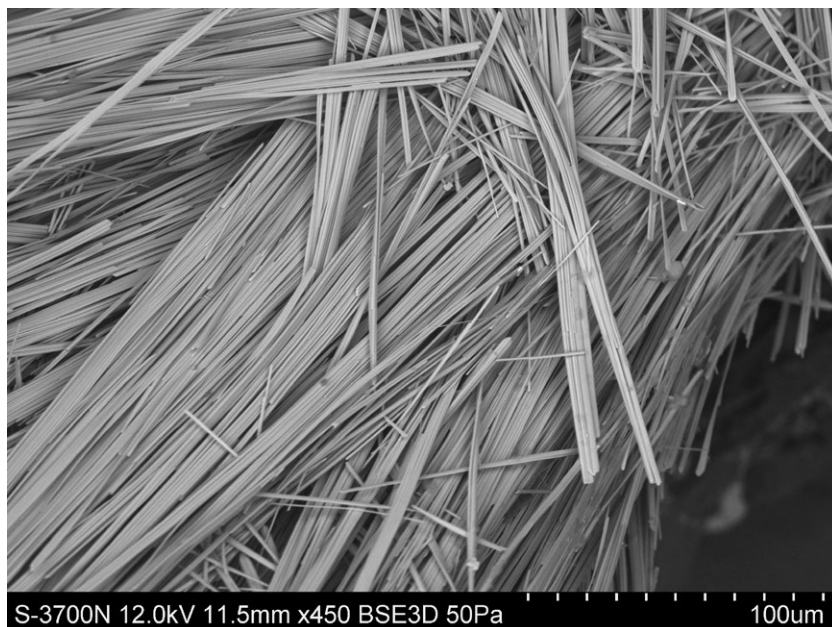
Chemické zloženie vybraných supergénnych minerálov (ferimolybditu, hydrotungstítu, jarositu a tungstítu) bolo kvantitatívne študované pomocou elektrónového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta MU, Brno) za podmienok: WD analýza, 15 kV, 5 nA, priemer elektrónového lúča 10 μ m, použité štandardy pre tungstít, hydrotungstít: MgAl₂O₄ (MgK α), CrTa₂O₆ (TaM α), gahnit (AlK α), sanidín (SiK α), kolumbit (NbL α), vanadinit (PbM β), anatas (TiK α), W (WL α), hematit (FeK α), Mn₂SiO₄ (MnK α), Sn (SnL α), wollastonit (CaK α); pre jarosit, ferimolybdit: sanidín (KK α , SiK α , AlK α), Ag (AgL α), Sb (SbL β), wollastonit (CaK α), hematit (FeK α), albit (NaK α), lammerit (AsL α),



Obr. 2 Vlákňité agregáty ferimolybditu na pukline kremeňa. Foto P. Škácha, šírka záberu je 4 mm.



Obr. 3 Sýtožlté agregáty ihlicovitých kryštálov ferimolybditu v dutine kremeňa s vtrúseným molybdenitom. Foto P. Škácha, šírka záberu je 4 mm.



Obr. 4 Detail na ihlicovité kryštály ferimolybditu. SEM/BSE foto M. Števkó.

S-3700N 12.0kV 11.5mm x450 BSE3D 50Pa 100um

MgAl₂O₄ (MgKα), SrSO₄ (SKα), barit (BaLα), fluorapatit (PKα), Mo (MoLα), vanadinit (ClKα), spessartin (MnKα) a W (WLα). Obsahy vyššie uvedených prvkov, ktoré nie sú zahrnuté v tabuľkách, boli kvantitatívne analyzované, ale zistené obsahy boli pod detekčným limitom (cca 0.01 - 0.05 hm. % pre jednotlivé prvky). Získané údaje boli korigované pomocou softvéru PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

Výsledky

Ferimolybdit je najčastejším supergénnym minerálom na študovanej lokalite. V puklinách a dutinách kremeneňovej žiloviny s molybdenitom vytvára bohaté svetložlté až sýtožlté kryštalické povlaky na plochách až 400 cm² a radiálne, vláknité (obr. 2) až nepravidelné agregáty (obr. 3) s hodvábnym leskom. Povlaky a agregáty ferimolybditu sú zložené z jednotlivých, často chaoticky usporiadaných ihlicovitých kryštálov (obr. 4), ktorých veľkosť bežne dosahuje 2 - 3 mm a zriedkavo až 6 mm. Ferimolybdit sa najčastejšie vyskytuje samostatne, najmä v častiach žily bohatých na molybdenit. Zriedkavejšie sa vyskytuje v

asociácii spolu kryštalickými agregátmi síry. Ak sú v partiách s ferimolybdom prítomné aj agregáty ferberitu, tak asociuje aj s hydrotungstítom a tungstítom.

Röntgenové práškové údaje ferimolybditu z Ochtinej (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 publikovali Horn et al. (1995) pre prírodný ferimolybdit z Číny. Spresnené mriežkové parametre študovaného ferimolybditu sú v tabuľke 2 porovnané s publikovanými údajmi.

Vzhľadom k výraznej nestabilite ferimolybditu z Ochtinej pri interakcii s elektrónovým lúčom sa nepodarilo získať kvantitatívne údaje o jeho chemickom zložení. Okrem prevládajúceho Fe a Mo boli v študovanom ferimolybдите zistené aj minoritné obsahy Ca (do 0.4 hm. % CaO) a W (do 1.2 hm. % WO₃).

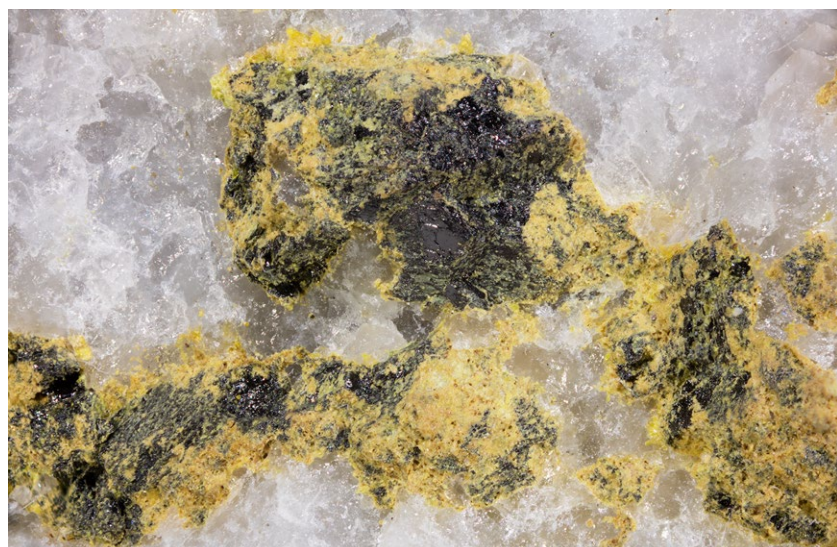
Hydrotungstít je častý supergénnym minerál a jeho výskyt na študovanej lokalite je vždy úzko viazaný na akumulácie zvetraného ferberitu. Najčastejšie vytvára žltozelené až sýtožlté jemnokryštalické pseudomorfozy po

Tabuľka 1 Röntgenové práškové údaje ferimolybditu z Ochtinej

| <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} |
|----------|----------|----------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|----------|----------|----------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|----------|----------|----------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| 0 | 0 | 3 | 9.904 | 100 | 9.955 | 1 | 4 | 1 | 3.318 | <1 | 3.315 | 1 | 2 | 11 | 2.3957 | 2 | 2.3942 |
| 0 | 1 | 3 | 8.351 | 87 | 8.373 | 2 | 1 | 2 | 3.184 | 4 | 3.185 | 1 | 0 | 12 | 2.3367 | 3 | 2.3358 |
| 0 | 1 | 4 | 6.710 | 15 | 6.730 | 2 | 1 | 3 | 3.104 | <1 | 3.098 | 1 | 1 | 13 | 2.1563 | 1 | 2.1546 |
| 1 | 1 | 0 | 6.126 | 1 | 6.121 | 1 | 4 | 4 | 3.046 | 2 | 3.047 | 0 | 5 | 11 | 2.0407 | <1 | 2.0395 |
| 1 | 2 | 4 | 4.173 | 5 | 4.182 | 2 | 2 | 3 | 2.927 | 3 | 2.926 | 3 | 5 | 3 | 1.7741 | <1 | 1.7743 |
| 1 | 3 | 0 | 4.063 | 1 | 4.070 | 2 | 3 | 1 | 2.786 | 4 | 2.785 | 2 | 8 | 0 | 1.6690 | 3 | 1.6679 |
| 0 | 4 | 2 | 3.724 | 2 | 3.731 | 1 | 0 | 10 | 2.730 | 2 | 2.730 | 3 | 3 | 11 | 1.6315 | 1 | 1.6323 |
| 1 | 1 | 7 | 3.508 | 1 | 3.505 | 0 | 5 | 7 | 2.4977 | <1 | 2.4999 | 1 | 1 | 18 | 1.6038 | <1 | 1.6043 |
| 0 | 2 | 8 | 3.362 | 11 | 3.365 | 0 | 3 | 11 | 2.4048 | 2 | 2.4040 | | | | | | |

Tabuľka 2 Mriežkové parametre ferimolybditu z Ochtinej (pre rombickú priestorovú grupu *Pmmn*) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

| | táto práca | Horn et al. (1995) | Sejkora et al. (1998) | Sejkora et al. (2014) | Žáček et al. (2008) |
|----------------------------|------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| <i>a</i> [Å] | 6.670(3) | 6.665(2) | 6.679(5) | 6.665(1) | 6.753(3) |
| <i>b</i> [Å] | 15.409(7) | 15.423(5) | 15.38(1) | 15.418(4) | 15.384(4) |
| <i>c</i> [Å] | 29.924(7) | 29.901(8) | 29.81(2) | 29.897(6) | 29.87(1) |
| <i>V</i> [Å ³] | 3075.6(2) | 3073.58 | 3062(3) | 3072(1) | 3103.14 |



Obr. 5 Sýtožlté agregáty hydrotungstítu spolu s hojným hnedožltým tungstítom zatláčajú agregáty ferberitu. Foto P. Škácha, šírka záberu je 12 mm.



Obr. 6 Sýtožlté agregáty tabuľkovitých kryštálov hydrotungstitu v dutine kremeňa. Foto B. Bureš, šírka záberu je 5 mm.

Tabuľka 3 Röntgenové práškové údaje hydrotungstitu z Ochtinej

| <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 | 1 | 0 | 6.975 | 100 | 6.918 | 3 | 0 | 0 | 2.4621 | <1 | 2.4638 | 4 | 0 | 0 | 1.8469 | <1 | 1.8478 |
| 0 | 0 | 1 | 3.776 | 1 | 3.765 | 0 | 3 | 0 | 2.3013 | 8 | 2.2993 | 4 | 1 | 0 | 1.7858 | <1 | 1.7849 |
| 2 | 0 | 0 | 3.706 | 1 | 3.696 | -2 | 2 | 1 | 2.0976 | <1 | 2.0995 | -2 | 3 | 1 | 1.7370 | <1 | 1.7357 |
| 0 | 2 | 0 | 3.466 | 23 | 3.449 | 3 | 1 | 1 | 1.9700 | <1 | 1.9696 | 2 | 3 | 1 | 1.7285 | 3 | 1.7306 |
| 0 | 1 | 1 | 3.309 | 1 | 3.305 | 0 | 3 | 1 | 1.9600 | <1 | 1.9623 | 0 | 4 | 1 | 1.5675 | <1 | 1.5678 |
| 2 | 1 | 0 | 3.262 | 1 | 3.258 | 2 | 3 | 0 | 1.9472 | <1 | 1.9523 | 2 | 4 | 0 | 1.5625 | <1 | 1.5627 |
| 2 | 0 | 1 | 2.629 | <1 | 2.628 | 0 | 0 | 2 | 1.8820 | <1 | 1.8823 | -2 | 4 | 1 | 1.4462 | <1 | 1.4448 |
| 0 | 2 | 1 | 2.537 | <1 | 2.543 | | | | | | | | | | | | |

Tabuľka 4 Mriežkové parametre hydrotungstitu z Ochtinej (pre monoklinickú priestorovú grupu $P2/m$) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

| | táto práca | Kaduk, Sentman (2008) | Sahama, Lehtinen (1971) |
|----------------------------|------------|-----------------------|-------------------------|
| <i>a</i> [Å] | 7.392(5) | 7.379(5) | 7.379 |
| <i>b</i> [Å] | 6.898(4) | 6.901(5) | 6.901 |
| <i>c</i> [Å] | 3.765(4) | 3.748(5) | 3.748 |
| β [°] | 90.4(3) | 90.39(16) | 90.37 |
| <i>V</i> [Å ³] | 191.9(3) | 190.85 | 190.85 |

Tabuľka 5 Chemické zloženie hydrotungstitu z Ochtinej (hm. %)

| | mean | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 7 | 9 | 10 |
|--------------------------------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| CaO | 0.04 | 0.13 | 0.12 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.11 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.07 | 0.03 | 0.22 | 0.11 | 0.34 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| WO ₃ | 87.15 | 84.51 | 84.94 | 86.23 | 86.42 | 86.82 | 87.60 | 87.77 | 88.37 | 89.13 | 89.69 |
| H ₂ O* | 13.55 | 13.14 | 13.23 | 13.41 | 13.47 | 13.49 | 13.61 | 13.64 | 13.73 | 13.85 | 13.94 |
| total | 100.80 | 97.80 | 98.50 | 99.74 | 100.23 | 100.31 | 101.22 | 101.41 | 102.10 | 102.98 | 103.74 |
| Ca ²⁺ | 0.002 | 0.006 | 0.006 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.005 |
| Fe ³⁺ | 0.002 | 0.001 | 0.007 | 0.004 | 0.011 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| W ⁶⁺ | 0.996 | 0.993 | 0.987 | 0.996 | 0.989 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 0.995 |
| OH ⁻ | 1.986 | 1.973 | 1.955 | 1.989 | 1.966 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 1.979 |
| H ₂ O | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |

Obsah H₂O* bol dopočítaný na základe vyrovnania náboja (OH) a obsahu 1 molekuly vody v ideálnom vzorci; koeficienty empirických vzorcov boli počítané na bázu (Ca+Fe+W) = 1 apfu.

agregátoch a kryštáloch ferberitu (obr. 5), často v zmesi spolu s tungstítom. Bežné sú aj jemnokryštalické povlaky hydrotungstítu na povrchu alterovaných agregátov ferberitu. V drúzových dutinách kremeňa boli na korodovaných kryštáloch ferberitu vzácné pozorované aj sýtožlté idiomorfne vyvinuté tabuľkovité kryštály (obr. 6) hydrotungstítu do 4 mm, ktoré sú zoskupené do kryštalických agregátov.

Röntgenové práškové údaje hydrotungstítu z Ochtinej (tab. 3) sa zhodujú s údajmi publikovanými pre túto minerálnu fázu (Sahama, Lehtinen 1971) ako aj s teoretickým záznamom, ktorý bol vypočítaný zo štruktúrnych dát, ktoré publikoval Kaduk, Sentman (2008) pre synteticky pripravený $\text{WO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Získané röntgenové práškové údaje sa zreteľne odlišujú od hodnôt uvádzaných pre chemicky, morfológicky aj farebne blízke minerály skupiny elsmoreitu (hydrokenoelsmoreit, hydroxykenoelsmoreit). Spresnené mriežkové parametre študovaného hydrotungstítu sú v tabuľke 4 porovnané s publikovanými údajmi.

Pri štúdiu chemického zloženia hydrotungstítu z Ochtinej (tab. 5) boli okrem dominantného obsahu W lokálne zistené aj minoritné obsahy Fe a Ca, ktoré nepresahujú

0.01 apfu. Empirický vzorec hydrotungstítu z Ochtinej je prakticky identický s ideálnym vzorcom $\text{WO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

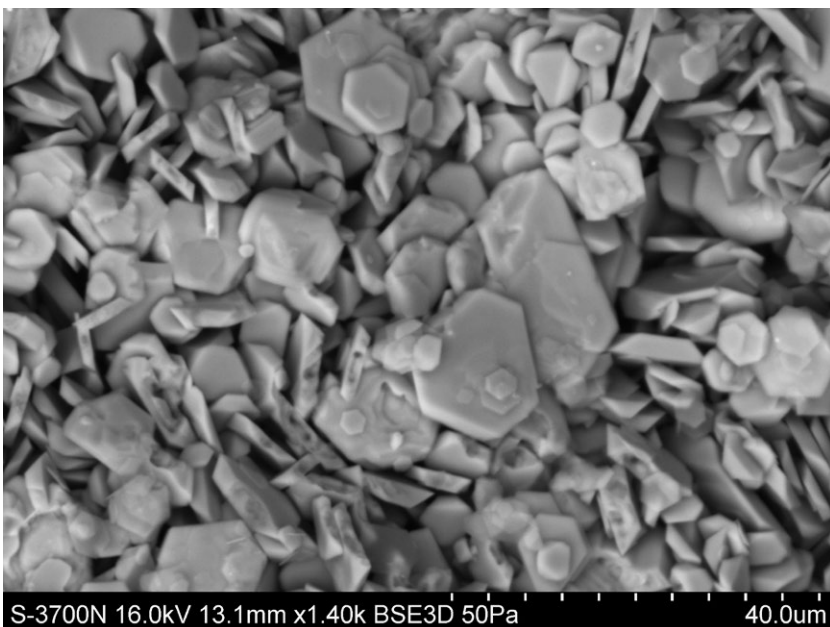
Jarosit tvorí mäkké žltoranžové až žltomedvedé, jemnokryštalické až práškovité agregáty (obr. 7) a výplne až niekoľko cm veľkých drúzových dutín a prázdnych kaviern po zvetranom pyrite. Agregáty jarositu pozostávajú z jednotlivých trigonálnych tabuľkovitých kryštálov do 15 μm (obr. 8). Vyskytuje sa najmä v partiách žily s hojným zastúpením pyritu. V asociácii spolu s jarositom neboli pozorované iné supergénne fázy.

Röntgenové práškové údaje jarositu z Ochtinej (tab. 6) sú v dobrej zhode s údajmi publikovanými pre túto minerálnu fázu ako aj s teoretickým záznamom, ktorý bol vypočítaný zo štruktúrnych dát, ktoré publikovali Sato et al. (2009) pre prírodný jarosit z lokality Kawazu v Japonsku. Spresnené mriežkové parametre študovaného jarositu sú v tabuľke 7 porovnané s publikovanými údajmi.

Jarosit je jedným z viac než 45 členov alunitovej superskupiny, ktoré je možné generálne charakterizovať všeobecným vzorcom $\text{AB}_3[(\text{XO}_4)_2(\text{OH})_6]$ a až na výnimky majú tieto fázy trigonálnu symetriu. Pre členy tejto superskupiny je charakteristická rozsiahla izomorfia vo všetkých štruktúrnych pozíciách. Výsledky kvantitatívne



Obr. 7 Žltoranžové jemnokryštalické agregáty jarositu v dutine kremeňa. Foto P. Škácha, šírka záberu je 4 mm.



Obr. 8 Detail na kryštalické agregáty jarositu z Ochtinej. SEM/BSE foto M. Števk.

S-3700N 16.0kV 13.1mm x1.40k BSE3D 50Pa 40.0um

Tabuľka 6 Röntgenové práškové údaje jarositu z Ochtinej

| <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> | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>d_{obs}</i> | <i>I_{obs}</i> | <i>d_{calc}</i> |
|----------|----------|----------|------------------------|------------------------|-------------------------|----------|----------|----------|------------------------|------------------------|-------------------------|----------|----------|----------|------------------------|------------------------|-------------------------|
| 1 | 0 | 1 | 5.927 | 10 | 5.932 | 0 | 1 | 5 | 3.021 | 1 | 3.024 | 2 | 0 | 8 | 1.7785 | 2 | 1.7789 |
| 0 | 0 | 3 | 5.728 | 100 | 5.740 | 0 | 0 | 6 | 2.870 | 42 | 2.870 | 1 | 3 | 1 | 1.7405 | <1 | 1.7434 |
| 0 | 1 | 2 | 5.091 | 35 | 5.094 | 0 | 2 | 4 | 2.547 | 7 | 2.547 | 1 | 1 | 9 | 1.6943 | 1 | 1.6944 |
| 1 | 1 | 0 | 3.649 | 4 | 3.648 | 1 | 0 | 7 | 2.2925 | 32 | 2.2924 | 2 | 2 | 6 | 1.5404 | 4 | 1.5394 |
| 1 | 0 | 4 | 3.556 | 3 | 3.558 | 3 | 0 | 3 | 1.9744 | 8 | 1.9773 | 0 | 2 | 10 | 1.5126 | 3 | 1.5120 |
| 0 | 2 | 1 | 3.109 | 22 | 3.107 | 0 | 2 | 7 | 1.9415 | 3 | 1.9410 | 4 | 0 | 4 | 1.4843 | 1 | 1.4829 |
| 1 | 1 | 3 | 3.079 | 32 | 3.079 | 0 | 0 | 9 | 1.9136 | 8 | 1.9134 | | | | | | |

Tabuľka 7 Mriežkové parametre jarositu z Ochtinej (pre trigonálnu priestorovú grupu R-3m) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

| | táto práca | Žáček et al. (2008) | Sato et al. (2009) | Černý et al. (2015) | Pauliš et al. (2015) |
|----------------------------|------------|---------------------|--------------------|---------------------|----------------------|
| <i>a</i> [Å] | 7.296(3) | 7.312(1) | 7.2768(4) | 7.286(3) | 7.295(7) |
| <i>c</i> [Å] | 17.2202(3) | 17.10(1) | 17.224(2) | 17.2189(1) | 17.198(1) |
| <i>V</i> [Å ³] | 793.8(4) | 791.77 | 789.85 | 791.7(3) | 792.5(8) |
| Mo <i>apfu</i> | 0.05 | 0.22 | 0 | 0.03 | 0 |

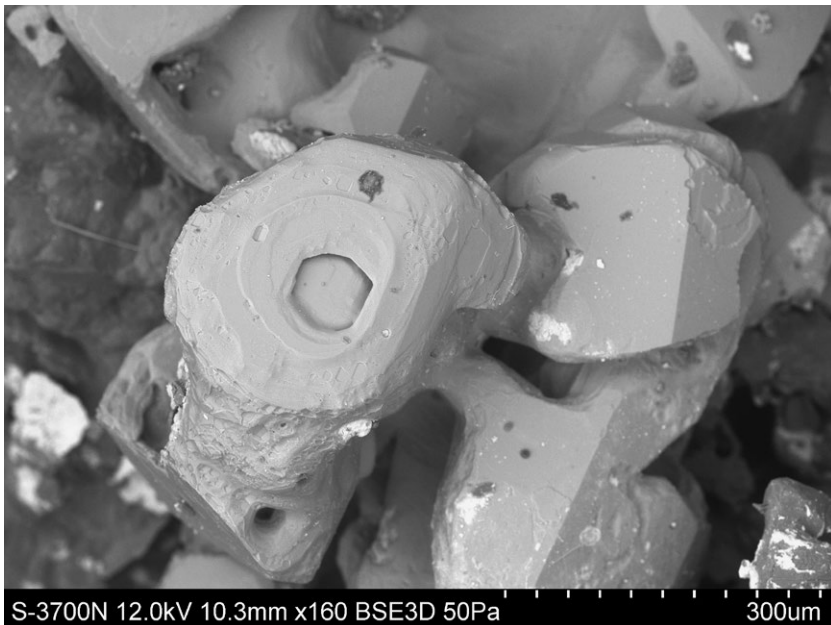
Tabuľka 8 Chemické zloženie jarositu z Ochtinej (hm. %)

| | mean | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Na ₂ O | 0.20 | 0.22 | 0.28 | 0.41 | 0.22 | 0.06 | 0.17 | 0.15 | 0.17 | 0.12 | 0.17 |
| K ₂ O | 6.71 | 7.03 | 6.44 | 6.70 | 6.43 | 6.43 | 6.37 | 7.27 | 6.40 | 6.64 | 7.40 |
| Fe ₂ O ₃ | 39.82 | 44.63 | 41.24 | 43.02 | 40.09 | 37.03 | 36.27 | 39.97 | 36.49 | 36.87 | 42.62 |
| Al ₂ O ₃ | 0.05 | 0.02 | 0.06 | 0.08 | 0.04 | 0.02 | 0.07 | 0.02 | 0.06 | 0.11 | 0.01 |
| WO ₃ | 2.18 | 2.00 | 1.38 | 1.23 | 1.23 | 2.69 | 2.13 | 3.07 | 2.63 | 2.68 | 2.71 |
| MoO ₃ | 1.39 | 2.18 | 1.67 | 1.42 | 1.43 | 1.30 | 1.16 | 1.47 | 1.00 | 1.10 | 1.20 |
| SO ₃ | 26.14 | 29.51 | 27.18 | 28.24 | 26.34 | 24.31 | 24.19 | 26.28 | 23.80 | 24.17 | 27.43 |
| Cl | 0.21 | 0.05 | 0.16 | 0.13 | 0.18 | 0.29 | 0.29 | 0.19 | 0.32 | 0.31 | 0.15 |
| H ₂ O* | 9.19 | 10.88 | 10.01 | 10.36 | 9.66 | 8.74 | 8.44 | 9.19 | 8.48 | 8.54 | 10.00 |
| O=Cl | -0.05 | -0.01 | -0.03 | -0.03 | -0.04 | -0.07 | -0.06 | -0.04 | -0.07 | -0.07 | -0.03 |
| total | 85.84 | 96.52 | 88.39 | 91.55 | 85.58 | 80.79 | 79.03 | 87.54 | 79.28 | 80.47 | 91.65 |
| Na ⁺ | 0.037 | 0.037 | 0.051 | 0.073 | 0.041 | 0.011 | 0.035 | 0.027 | 0.035 | 0.025 | 0.029 |
| K ⁺ | 0.824 | 0.761 | 0.766 | 0.773 | 0.793 | 0.842 | 0.846 | 0.878 | 0.862 | 0.878 | 0.867 |
| H ₃ O ⁺ | 0.139 | 0.203 | 0.183 | 0.154 | 0.166 | 0.147 | 0.119 | 0.095 | 0.103 | 0.098 | 0.104 |
| Σ A-site | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
| Fe ³⁺ | 2.886 | 2.849 | 2.893 | 2.929 | 2.918 | 2.861 | 2.845 | 2.847 | 2.897 | 2.877 | 2.943 |
| Al ³⁺ | 0.006 | 0.002 | 0.007 | 0.008 | 0.005 | 0.003 | 0.009 | 0.002 | 0.007 | 0.013 | 0.001 |
| Σ B-site | 2.892 | 2.852 | 2.900 | 2.937 | 2.922 | 2.864 | 2.854 | 2.849 | 2.904 | 2.890 | 2.944 |
| W ⁶⁺ | 0.054 | 0.044 | 0.033 | 0.029 | 0.031 | 0.072 | 0.058 | 0.075 | 0.072 | 0.072 | 0.064 |
| Mo ⁶⁺ | 0.056 | 0.077 | 0.065 | 0.054 | 0.058 | 0.056 | 0.051 | 0.058 | 0.044 | 0.048 | 0.046 |
| S ⁶⁺ | 1.890 | 1.879 | 1.902 | 1.918 | 1.912 | 1.873 | 1.892 | 1.867 | 1.884 | 1.880 | 1.890 |
| Σ X-site | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 |
| Cl ⁻ | 0.034 | 0.008 | 0.024 | 0.019 | 0.030 | 0.050 | 0.051 | 0.030 | 0.058 | 0.054 | 0.023 |
| OH ⁻ | 5.643 | 5.547 | 5.676 | 5.792 | 5.737 | 5.541 | 5.511 | 5.518 | 5.654 | 5.617 | 5.810 |
| Σ | 5.676 | 5.555 | 5.701 | 5.812 | 5.767 | 5.591 | 5.562 | 5.548 | 5.712 | 5.671 | 5.833 |

Obsah OH⁻ bol dopočítaný na základe vyrovnania náboja a odvodeného obsahu H₃O⁺; koeficienty empirických vzorcov boli počítané na bázu (S+Mo+W) = 2 *apfu*.



Obr. 9 Zhluky a izolované kryštály síry v dutine po vylúhovanom pyrite. Foto P. Škácha, šírka záberu je 4 mm.



Obr. 10 Detail na zhluk kryštálov síry s kostrovitým vývojom. SEM/BSE foto M. Štefko.

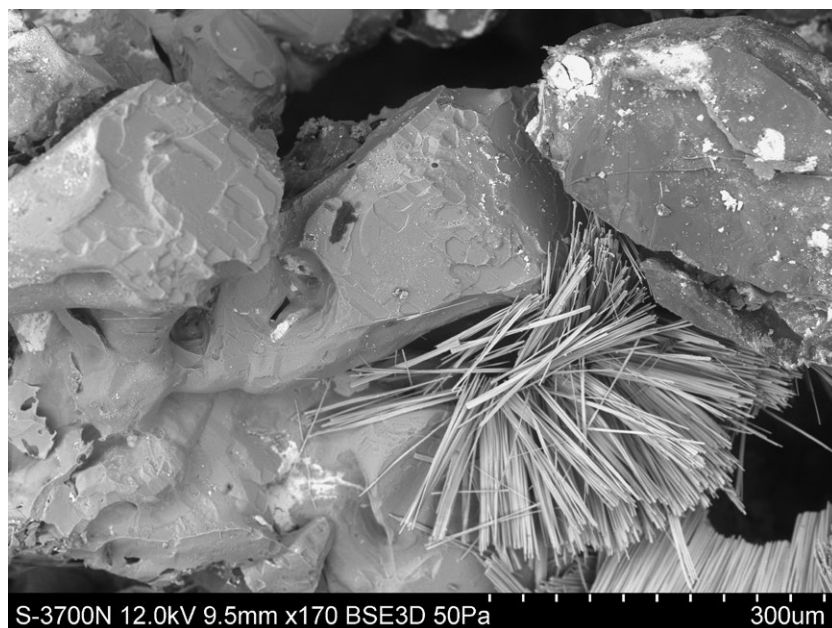


chemickej analýzy študovaného jarositu (tab. 8) poukazujú na dominantné zastúpenie K (0.76 - 0.88 *apfu*) v pozícii A sprevádzané len minoritnými obsahmi Na (do 0.07 *apfu*); vzhľadom na deficit alkálií proti ideálnemu vzorcu je pravdepodobná aj prítomnosť hydroniumjarositovej (H_3O^+) komponenty v rozmedzí 0.10 až 0.20 *apfu*. V kationovej pozícii B popri dominantnom obsahu Fe^{3+} (2.84 - 2.94 *apfu*) vystupuje aj minoritná prímies Al do 0.01 *apfu*. V aniónovej pozícii X boli okrem prevládajúcich sulfátových skupín (1.87 - 1.92 *apfu*) pozorované aj neobvyklé minoritné obsahy Mo (0.04 - 0.08 *apfu*) a W (0.03 - 0.08 *apfu*); obsahy Mo sú doteraz uvádzané len v jarosite z Hůrek (Žáček et al. 2008 - do 6.8 hm. % MoO_3) a Miliny (Černý et al. 2015 - do 0.9 hm. % MoO_3) v Českej republike. Empirický vzorec jarositu z Ochtinej (priemer 10 bodových analýz) je možné na bázu (S+Mo+W) = 2 *apfu* vyjadriť ako $[K_{0.82}Na_{0.04}(H_3O)_{0.14}]_{\Sigma 1.00}(Fe_{2.89}Al_{0.01})_{\Sigma 2.90}[(SO_4)_{1.89}(MoO_4)_{0.06}(WO_4)_{0.05}]_{\Sigma 2.00}(OH)_{5.64}Cl_{0.03}$.

Síra patrí k najhojnejším supergenným fázam na lokalite. Vytvára svetložlté priehľadné kryštály do 3 mm (obr. 9), ktoré sú často zaoblené a vyznačujú sa kostrovitým vývojom (obr. 10). Jednotlivé kryštály sú často zoskupené do zhlukov, bohatých kryštalických agregátov až sypkých výplní drúzových dutín a najmä dutých kaviern po zvetraných agregátoch pyritu, ktoré dosahujú až niekoľko cm. Síra sa vyskytuje najčastejšie samostatne, zriedkavejšie asociuje spolu s kryštalickými agregátmi ferimolybditu (obr. 11, 12).

Röntgenový práškový záznam síry z Ochtinej (tab. 9) 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 romboickú polymorfnú modifikáciu síry $\alpha-S_8$. Spresnené mriežkové parametre študovanej síry sú v tabuľke 10 porovnané s publikovanými údajmi.

Obr. 11 Svetložlté agregáty síry v asociácii spolu s kryštalickým ferimolybdom. Foto P. Škácha, šírka záberu je 4 mm.



Obr. 12 Detail na agregát kryštálov síry v asociácii spolu s ferimolybdom. SEM/BSE foto M. Šteško.

Tabuľka 9 Röntgenové práškové údaje síry z Ochtinej

| <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> | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>d_{obs}</i> | <i>I_{obs}</i> | <i>d_{calc}</i> |
|----------|----------|----------|------------------------|------------------------|-------------------------|----------|----------|----------|------------------------|------------------------|-------------------------|----------|----------|----------|------------------------|------------------------|-------------------------|
| 1 | 1 | 3 | 5.788 | 15 | 5.758 | 1 | 1 | 9 | 2.576 | 3 | 2.581 | 2 | 4 | 10 | 1.8262 | 2 | 1.8264 |
| 0 | 2 | 2 | 5.726 | 7 | 5.695 | 2 | 4 | 4 | 2.502 | 5 | 2.501 | 2 | 6 | 6 | 1.7853 | 5 | 1.7846 |
| 2 | 0 | 2 | 4.834 | 2 | 4.815 | 3 | 1 | 7 | 2.4265 | 6 | 2.4271 | 3 | 5 | 7 | 1.7811 | 5 | 1.7824 |
| 2 | 2 | 0 | 4.075 | 12 | 4.061 | 4 | 2 | 2 | 2.3760 | 3 | 2.3787 | 6 | 0 | 2 | 1.7264 | 2 | 1.7279 |
| 1 | 3 | 1 | 3.932 | 13 | 3.927 | 0 | 2 | 10 | 2.2883 | 6 | 2.2894 | 1 | 3 | 13 | 1.7017 | 2 | 1.7023 |
| 2 | 2 | 2 | 3.867 | 100 | 3.859 | 2 | 4 | 6 | 2.2730 | <1 | 2.2754 | 6 | 2 | 0 | 1.6841 | 2 | 1.6845 |
| 0 | 2 | 6 | 3.457 | 20 | 3.447 | 1 | 5 | 5 | 2.2233 | 1 | 2.2259 | 2 | 6 | 8 | 1.6637 | <1 | 1.6652 |
| 2 | 2 | 4 | 3.394 | 2 | 3.384 | 3 | 1 | 9 | 2.1164 | 1 | 2.1173 | 2 | 0 | 14 | 1.6594 | 1 | 1.6596 |
| 3 | 1 | 1 | 3.345 | 25 | 3.338 | 0 | 6 | 2 | 2.1120 | 5 | 2.1120 | 4 | 0 | 12 | 1.6092 | 1 | 1.6099 |
| 2 | 0 | 6 | 3.226 | 26 | 3.220 | 3 | 5 | 1 | 2.0622 | 1 | 2.0637 | 2 | 6 | 10 | 1.5427 | 1 | 1.5419 |
| 3 | 1 | 3 | 3.121 | 20 | 3.114 | 3 | 5 | 3 | 2.0062 | 1 | 2.0075 | 6 | 4 | 2 | 1.5215 | <1 | 1.5221 |
| 1 | 3 | 5 | 3.092 | 10 | 3.084 | 5 | 1 | 3 | 2.0039 | 1 | 2.0040 | 3 | 5 | 11 | 1.5162 | 1 | 1.5166 |
| 2 | 4 | 2 | 2.670 | 5 | 2.674 | 3 | 5 | 5 | 1.9074 | 6 | 1.9077 | 4 | 4 | 12 | 1.4410 | <1 | 1.4396 |
| 1 | 3 | 7 | 2.625 | 5 | 2.625 | | | | | | | | | | | | |

Tabuľka 10 Mriežkové parametre síry z Ochtinej (pre romboickú priestorovú grupu *Fddd*) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

| | táto práca | Rettig, Trotter (1987) | Šteško et al. (2009) |
|----------------------------|------------|------------------------|----------------------|
| <i>a</i> [Å] | 10.472(4) | 10.4646(1) | 10.4645(6) |
| <i>b</i> [Å] | 12.864(6) | 12.8660(1) | 12.8602(6) |
| <i>c</i> [Å] | 24.498(10) | 24.4859(30) | 24.4860(3) |
| <i>V</i> [Å ³] | 3300.1(3) | 3296.73 | 3291.1(2) |

Tungstit je rovnako ako hydrotungstit hojne rozšírený v partiách žily s ferberitom. Vyskytuje sa v podobe oranžových až hnedožltých jemnokryštalických povlakov (obr. 13) a kôr na puklinách zvetraného ferberitu, alebo tvorí pseudomorfozy po zrnách a agregátoch ferberitu spolu s hydrotungstitom. Vzácnnejšie boli pozorované kryštalické kôry a agregáty tungstitu zložené z dobre vyvinutých pyramidálnych kryštálov do 40 μm (obr. 14).

Röntgenové práškové údaje študovaného tungstitu (tab. 11) sa zhodujú s údajmi publikovanými pre túto mi-

nerálnu fázu ako aj s teoretickým záznamom, ktorý bol vypočítaný zo štruktúrnych dát, ktoré publikovali Szymański, Roberts (1984) pre prírodný tungstit z Kootenay Belle mine v Kanade. Získané röntgenové práškové údaje sa zreteľne odlišujú od hodnôt uvádzaných pre chemicky, morfológicky aj farebne blízke minerály skupiny elsmoreitu (hydrokenoelsmoreit, hydroxylkenoelsmoreit). Spresnené mriežkové parametre tungstitu z Ochtinej sú v tabuľke 12 porovnané s publikovanými údajmi.

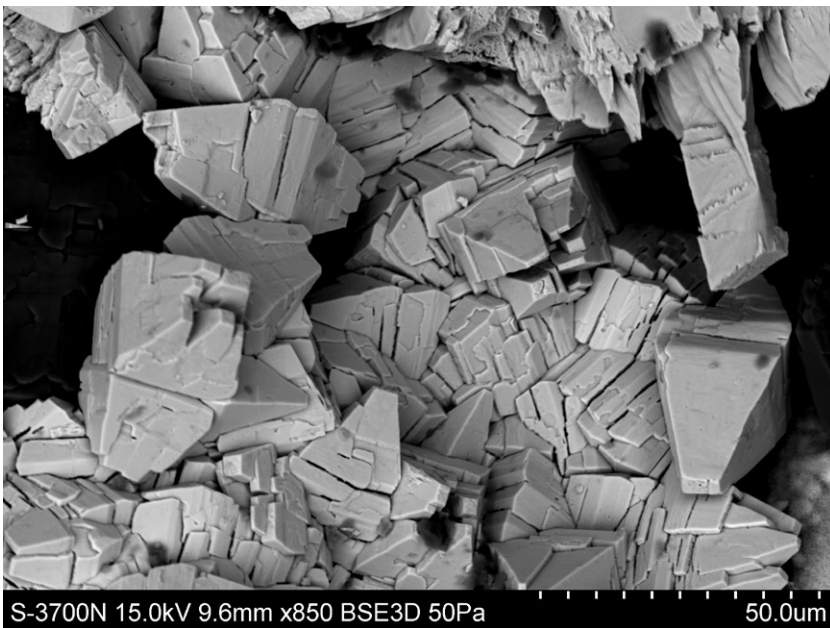
Pri štúdiu chemického zloženia tungstitu boli zistené

dve chemicky odlišné variety (tab. 13); prvá sa vyznačuje len minimálnymi obsahmi Fe (0.01 - 0.02 *apfu*) a Ca do 0.01 *apfu* a jej chemické zloženie je možné na bázu $(W+Fe+Ca) = 1$ *apfu* vyjadriť ako $(W_{0.98}Fe_{0.01}Ca_{0.01})_{\Sigma 1.00}O_3 \cdot H_2O$. Druhý typ tungstítu sa vyznačuje zvýšenými ob-

sahmi Fe v rozmedzí 0.21 až 0.28 *apfu*, ktoré sú sprevádzané minoritnými obsahmi Ca (do 0.02 *apfu*) a Si (do 0.01 *apfu*); jeho empirický vzorec je $(W_{0.74}Fe_{0.24}Ca_{0.02})_{\Sigma 1.00}O_3 \cdot H_2O$.



Obr. 13 Oranžové až hnedožlté pseudomorfozy a jemnokryštalické kôry tungstítu v asociácii spolu so sporadickými agregátmi sýtožltého hydrotungstítu. Foto P. Škácha, šírka záberu je 12 mm.



Obr. 14 Pyramidálne kryštály tungstítu z Ochtinej. SEM/BSE foto M. Števkó.

Tabuľka 11 Röntgenové práškové údaje tungstítu z Ochtinej

| <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 | 2 | 0 | 5.363 | 100 | 5.364 | 2 | 2 | 0 | 2.3541 | 2 | 2.3559 | 2 | 0 | 2 | 1.8330 | 1 | 1.8337 |
| 0 | 1 | 1 | 4.624 | 1 | 4.628 | 0 | 2 | 2 | 2.3130 | 1 | 2.3141 | 0 | 6 | 0 | 1.7880 | 1 | 1.7878 |
| 1 | 2 | 0 | 3.748 | 2 | 3.750 | 2 | 1 | 1 | 2.2801 | <1 | 2.2816 | 1 | 4 | 2 | 1.7483 | 1 | 1.7477 |
| 1 | 0 | 1 | 3.684 | <1 | 3.667 | 1 | 1 | 2 | 2.2529 | <1 | 2.2529 | 2 | 2 | 2 | 1.7354 | 1 | 1.7351 |
| 1 | 1 | 1 | 3.469 | 24 | 3.470 | 2 | 2 | 1 | 2.1411 | <1 | 2.1409 | 1 | 6 | 0 | 1.6924 | 3 | 1.6922 |
| 0 | 3 | 1 | 2.933 | 3 | 2.933 | 1 | 2 | 2 | 2.1163 | <1 | 2.1171 | 3 | 1 | 1 | 1.6354 | 1 | 1.6354 |
| 0 | 4 | 0 | 2.682 | 10 | 2.682 | 0 | 5 | 1 | 1.9794 | 2 | 1.9793 | 1 | 6 | 1 | 1.6066 | 1 | 1.6071 |
| 2 | 0 | 0 | 2.621 | 2 | 2.622 | 2 | 3 | 1 | 1.9549 | 1 | 1.9551 | 2 | 5 | 1 | 1.5803 | 1 | 1.5798 |
| 1 | 3 | 1 | 2.561 | 6 | 2.560 | 2 | 4 | 0 | 1.8748 | <1 | 1.8749 | 3 | 3 | 1 | 1.5024 | 10 | 1.5018 |
| 1 | 4 | 0 | 2.3866 | 3 | 2.3877 | 1 | 5 | 1 | 1.8519 | 3 | 1.8518 | 0 | 7 | 1 | 1.4683 | 1 | 1.4683 |

Tabuľka 12 Mriežkové parametre tungstítu z Ochtinej (pre romboickú priestorovú grupu Pmnb) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

| | táto práca | Roberts (1981) | Szymański, Roberts (1984) |
|---------------------|------------|----------------|---------------------------|
| a [Å] | 5.245(1) | 5.238(2) | 5.249(2) |
| b [Å] | 10.727(2) | 10.704(4) | 10.711(5) |
| c [Å] | 5.130(2) | 5.120(2) | 5.133(2) |
| V [Å ³] | 288.6(1) | 287.07 | 288.59 |

Tabuľka 13 Chemické zloženie tungstítu z Ochtinej (hm. %)

| | tungstít | | | | | | Fe-bohatý tungstít | | | | | | | | |
|--------------------------------|----------|--------|-------|--------|-------|-------|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | mean | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | mean | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| CaO | 0.13 | 0.22 | 0.12 | 0.00 | 0.13 | 0.19 | 0.42 | 0.33 | 0.45 | 0.48 | 0.43 | 0.54 | 0.37 | 0.59 | 0.14 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.48 | 0.37 | 0.44 | 0.52 | 0.54 | 0.55 | 9.41 | 8.19 | 8.99 | 9.20 | 9.28 | 9.29 | 9.46 | 9.68 | 11.17 |
| WO ₃ | 91.91 | 93.39 | 91.71 | 92.30 | 91.70 | 90.44 | 85.41 | 86.49 | 86.73 | 86.21 | 86.09 | 83.19 | 85.25 | 85.71 | 83.59 |
| SiO ₂ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.10 | 0.11 | 0.00 | 0.10 | 0.08 | 0.12 | 0.12 | 0.08 | 0.20 |
| H ₂ O* | 7.29 | 7.41 | 7.26 | 7.29 | 7.29 | 7.21 | 8.92 | 8.71 | 8.91 | 8.96 | 8.95 | 8.77 | 8.91 | 9.06 | 9.12 |
| total | 99.82 | 101.40 | 99.53 | 100.11 | 99.66 | 98.38 | 104.25 | 103.82 | 105.09 | 104.93 | 104.83 | 101.91 | 104.12 | 105.12 | 104.22 |
| Ca ²⁺ | 0.006 | 0.010 | 0.005 | 0.000 | 0.006 | 0.008 | 0.015 | 0.012 | 0.016 | 0.017 | 0.016 | 0.020 | 0.013 | 0.021 | 0.005 |
| Fe ³⁺ | 0.015 | 0.011 | 0.014 | 0.016 | 0.017 | 0.017 | 0.238 | 0.212 | 0.228 | 0.232 | 0.234 | 0.239 | 0.239 | 0.241 | 0.276 |
| W ⁶⁺ | 0.979 | 0.979 | 0.981 | 0.984 | 0.978 | 0.974 | 0.744 | 0.772 | 0.756 | 0.748 | 0.748 | 0.737 | 0.743 | 0.735 | 0.712 |
| Si ⁴⁺ | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.003 | 0.004 | 0.000 | 0.003 | 0.003 | 0.004 | 0.004 | 0.003 | 0.006 |
| H ₂ O | 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 |

Obsah H₂O* bol dopočítaný na základe obsahu 1 molekuly vody v ideálnom vzorci; koeficienty empirických vzorcov boli počítané na bázu (Ca+Fe+W+Si) = 1 apfu.

Záver

V odkryve kremeňovej žily s Mo-W mineralizáciou pri obci Ochtiná bola zistená zaujímavá asociácia supergénnych minerálov reprezentovaná ferimolybdom, hydrotungstítom, jarositom, sírou a tungstítom. V prípade hydrotungstítu a tungstítu ide o prvý výskyt týchto fáz na území Slovenskej republiky. Výrazné zastúpenie ferimolybdu a síry ako aj prítomnosť jarositu poukazujú na výrazne kyslé podmienky zvetrávania (napr. Hansuld 1966; Le Anderson et al. 1987; Williams 1990), ktoré boli na lokalite dosiahnuté vďaka výraznému zastúpeniu pyritu a úplnej absencii karbonátov vo výplni kremeňovej žily.

PodĎakovanie

Predložená práca vznikla za finančnej podpory Ministerstva kultúry ČR v rámci inštitucionálneho financovania dlhodobého koncepčného rozvoja výskumnej organizácie Národní muzeum (00023272 - cieľ DKRVO 2017/01) pre J. Sejkora a R. Malíkovú a projektu VEGA 2/0023/17 pre T. Mikušu. Autori ďakujú P. Škáchovi a B. Burešovi za vyhotovenie farebných mikrofotografií minerálov ako aj R. Škodovi (Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Brno, ČR) a L. Váchovej (Paleontologické oddělení, Národní muzeum, Praha, ČR) za spoluprácu pri laboratórnom štúdiu.

Literatúra

- BEZÁK V, DUBLAN L, HRAŠKO Ľ, KONEČNÝ V, KOVÁČIK M, MADARÁS J, PLAŠIENKA D, PRISTAŠ J (1999) Geologická mapa Slovenského rudohoria 1:50 000. Geologická služba SR, Bratislava
- ČERNÝ P, ČERNÝ P, VRTIŠKA L, MALÍKOVÁ R, EXNAR P (2015) Jarosit a doprovodné minerály z opuštěného lomu Milina u Zaječova (Česká republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 23(2): 242-246
- FERENC Š, UHER P (2007) Magnesian wolframite from hydrothermal quartz veins in the Rochovce granite exocontact, Ochtiná, Western Carpathians, Slovakia. N Jb Mineral Abh 183: 165-172
- GARGULÁK M (1992) Nový výskyt molybdenitového zrudnenia pri Ochtinej. MS, archív Geofond, Bratislava, 77797
- HANSULD JA (1966) Behaviour of molybdenum in secondary dispersion media - A new look at an old geochemical puzzle. Min Eng 18: 73-77
- HATÁR J, HRAŠKO Ľ, VÁCLAV J (1989) Hidden granite intrusion near Rochovce with Mo(-W) stockwork mineralization (First object of its kind in the West Carpathians). Geol Zbor Geol Carpath 40: 621-654
- HORAL KA (1971) Pamäti. MS, archív Geofond, Bratislava, 85054
- HORN E, KURAHASHI M, HUANG D, WU C (1995) Crystal data and X-ray powder-diffraction data for ferrimolybdate, Fe₂(MoO₄)₃·6.8H₂O. Powder Diffr 10(2): 101-103

- HRAŠKO Ľ, KOTOV AB, SALNIKOVA EB, KOVACH VP (1998) Enclaves in the Rochovce Granite intrusion as indicators of the temperature and origin of the magma. *Geol Carpath* 49: 125-138
- KADUK JA, SENTMAN JB (2008) Crystal structure of synthetic hydrotungstite, $WO_2(OH)_2(H_2O)$. *Acta Cryst A* 64: C545
- KLINEC A, MACEK J, DÁVIDOVÁ Š, KAMENICKÝ L (1980) Rochovský granit v styčnej zóne gemeríd s veporidmi. *Geol Práce, Správy* 74: 103-112
- KOHÚT M, STEIN H, UHER P, ZIMMERMAN A, HRAŠKO Ľ (2013) Re-Os and U-Th-Pb dating of the Rochovce granite and its mineralization (Western Carpathians, Slovakia). *Geol Carpath* 64: 71-79
- LAUGIER J, BOCHU B (2011) LMGP-Suite of Programs for the Interpretation of X-ray Experiments. <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp>
- LEANDERSON PJ, SCHRADER EL, BRAKE S, KABACK DS (1987) Behaviour of molybdenum during weathering of the Ceresco Ridge porphyry molybdenite deposit, Climax, Colorado and a comparison with the Hollister deposit, North Carolina. *Appl Geochem* 2: 399-415
- LÖRINCZ L, ŠVANTNEROVÁ E, BACHNÁK M (1993) Závěrečná správa: Ochtiná-Rochovce Mo, W, vyhledávací průzkum, stav k 30.9.1993. MS, archiv Geofond, Bratislava, 79365
- PAULÍŠ 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, PICHOR F (1985) "PAP" (ppZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.)*. San Francisco Press, San Francisco, 104-106
- POLLER E, UHER P, JANÁK M, PLAŠIENKA D, KOHÚT M (2001) Late Crataceous age of the Rochovce granite, Western Carpathians, Constrained by U-Pb single-zircon dating in combination with cathodo-luminescence imaging. *Geol Carpath* 52: 41-47
- RETTIG SJ, TROTTER J (1987) Refinement of the Structure of Orthorhombic Sulphur, $\alpha-S_8$. *Acta Cryst C* 43: 2260-2262
- ROBERTS AC (1981) The X-ray crystallography of tungstite. *Geol Surv Can*, 81-1C, 82
- SAHAMA THG, LEHTINEN M (1971) Refinement of the X-ray data for hydrotungstite from Calacalani, Bolivia. *Bull Geol Soc Finland* 43: 89-91
- SATO E, NAKAI I, MIYAWAKI R, MATSUBARA S (2009) Crystal structures of alunite family minerals: beaverite, cor-kite, alunite, natroalunite, jarosite, svanbergite and woodhouseite. *N Jb Mineral Abh* 185: 313-322
- SEJKORA J, ČEJKA J, MALÍKOVÁ R, LÓPEZ A, XI Y, FROST RL (2014) A Raman spectroscopic study of a hydrated molybdate mineral ferrimolybdate, $Fe_2(MoO_4)_3 \cdot 7-8H_2O$. *Spectrochim Acta A Molecul Biomolec Spectrosc* 130: 83-89
- SEJKORA J, KOTRLÝ M, NOVOTNÁ M, SKÁLA R (1998) Ferrimolybdit z opuštěné štoly 5. květen u Vrchoslavi, Krušné hory. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 6: 225-228
- SLAVKAY M, BEŇKA J, BEZÁK V, GARGULÁK M, HRAŠKO Ľ, 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
- SLUKA P (1954) Závěrečná správa a výpočet zásob na ložisku Ochtiná-Cižkobaňa so stavom ku dňu 1.1.1954. MS, archiv Geofond, Bratislava, 8115
- SZYMAŃSKI JT, ROBERTS AC (1984) The crystal structure of tungstite, $WO_3 \cdot H_2O$. *Canad Mineral* 22: 681-688
- ŠTEVKO M, BAČÍK P, BÁLINTOVÁ T (2009) Supergénna síra z antimonitového ložiska Chyžné-Herichová, Slovenská republika. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 17(2): 35-38
- VOZÁROVÁ A, VOZÁR J (1988) Late Paleozoic in the Western Carpathians. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 1-314
- WILLIAMS PA (1990) Oxide zone geochemistry. Ellis Horwood, Chichester, 1-286
- ŽÁČEK V, ŠKODA R, LAUFEK F (2008) Molybdenem bohatý jarosit z oxidační zóny středověkého Au-Ag ložiska v Hůrkách u Rakovníka (Česká republika). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 16(2): 190-192