

Mineralogická charakteristika asociácie sekundárnych karbonátov vápnika zo Španej Doliny - prvý nález monohydrokalciitu z rudných ložísk na území Slovenska

Mineralogical characteristics of the secondary calcium carbonates association from the Špania Dolina - The first occurrence of monohydrocalcite in ore deposits in Slovakia

TOMÁŠ MIKUŠ^{1)*}, MARTIN PATÚŠ²⁾, JARMILA LUPTÁKOVÁ¹⁾, TOMÁŠ BANCÍK³⁾ A ADRIÁN BIROŇ¹⁾

¹⁾ Ústav vied o Zemi, SAV, Ďumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika; *e-mail: mikus@savbb.sk

²⁾ Slovenský mineralogický spolok, Nám. L. Štúra 10, 974 05 Banská Bystrica, Slovenská republika

³⁾ Slovenský mineralogický spolok, Viestova 26, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika

MIKUŠ T, PATÚŠ M, LUPTÁKOVÁ J, BANCÍK T, BIROŇ A (2017) Mineralogická charakteristika asociácie sekundárnych karbonátov vápnika zo Španej Doliny - prvý nález monohydrokalciitu z rudných ložísk na území Slovenska. Bull Mineral Petrolog 25(2): 318-326 ISSN 2570-7337

Abstract

Monohydrocalcite (MHC) is considered to be rare mineral in geological settings due to its metastability. It was recently found in old mine gallery at famous abandoned copper deposit - Špania Dolina (central Slovakia) which is popular among mineral collectors for well developed oxidation zone with large amount of secondary minerals. MHC is associated with other carbonates - calcite, aragonite and vaterite. MHC shows increased Cu content (up to 0.01 *apfu*) and slight enrichment in SO₃. Empirical formula of MHC can be written as (Ca_{0.99}Cu_{0.01})CO₃·H₂O. The unit-cell parameters of MHC refined for the trigonal space group P3₁ are *a* 10.554(1) Å, *c* 7.5537(8) Å, *V* 728.68(18) Å³. Raman spectroscopy confirmed water content in MHC structure and revealed presence of vaterite. Raman bands of the O-H stretching vibrations occurred in MHC spectra between 3100 - 3500 cm⁻¹. MHC from Špania Dolina deposit can be product of meteoric waters enriched in Cu ions which serve as catalysator for MHC crystallization rather than calcite. TOC content up to 0.28 wt. % in MHC suggested presence of some organic mater during MHC crystallization.

Key words: monohydrocalcite, secondary minerals, Špania Dolina, Piesky adit, Western Carpathians

Obdrženo: 16. 11. 2017; přijato: 21. 12. 2017

Úvod

Monohydrokalciit (CaCO₃·H₂O) je v prírodných podmienkach vzácny minerál. V porovnaní s aragonitom alebo kalcitom je metastabilný. Práve metastabilita monohydrokalciitu ho robí vzácnym v geologickom prostredí.

Ložisko Špania Dolina priťahuje pozornosť odbornej aj laickej verejnosti vďaka dlhej histórii ťažby, výskytu množstva sekundárnych minerálov v oxidačnej zóne, ako aj potenciálneho zdroja environmentálnej záťaže.

Pri prieskume štólne Piesky pri Španej Doline, bola objavená poloha v štólne s výskytom kryštalických povlakov/nátek sivobielej až olivovozelenej farby (obr. 2). Kryštáliky sa pri makroskopickom pozorovaní nepodobali na žiaden z typických zelených sekundárnych minerálov medi, ktoré sa na lokalite vyskytujú. Mineralogickým výskumom sme zistili prítomnosť recentnej asociácie sekundárnych karbonátov s dominantným monohydrokalciitom. Táto práca prináša výsledky nášho podrobného mineralogického výskumu odobratých vzoriek.

Geologicko-ložisková charakteristika ložiska Piesky

Ložisko medi, Piesky, sa nachádza približne 1.2 km severne od obce Špania Dolina v Starohorských vrchoch (obr. 1). Rozsiahle haldy ložiska Piesky sa nachádzajú na

ploche dlhej viac než 1 km a šírke viac ako 150 m (Sejkora et al. 2013).

Historicky významné ložiská medených rúd v okolí Španej Doliny boli využívané už na konci 4. tisícročia pred n. l. počas mladšej doby kamennej, o čom svedčia nálezy kamenných mlatov a podložíek na vytŕkanie medenej rudy. V 15. - 16. storočí oblasť Špania Dolina - Staré Hory predstavovala najväčšie ťažené ložisko medených rúd na svete. V tom období bane vlastnila Thurzovsko-Fuggerovská spoločnosť, ktorá postupne ovládla všetky svetové trhy s meďou. Ťažba postupne klesala od 17. storočia až celkom zanikla na začiatku 20. storočia (Bergfest 1951).

Novodobý geologický prieskum ložiska Piesky prebiehal v rokoch 1954 - 1956 (Kravjanský 1957). V období rokov 1964 - 1985 prebiehal banký prieskum ložiska prekopmi P-3, P-4 a štôľami Rudobanská a Piesky (Čillík et al. 1986; Kusein, Maťová 2002).

Starohorské vrchy sa vyznačujú výrazným antiklinálnym charakterom. Sú tvorené varijskými kryštalinickými komplexami tatrika a veporika a ich mladopaleozoickými až mezozoickými obalovými sekvenciami ako aj karbonátovými príkrovovými komplexami fatrika a hronika (Kubíny 1962; Jaroš 1966; Maheľ 1964; Maheľ et al. 1967; Vozárová, Vozár 1988; Polák et al. 2003).

Špaňodolinsko-starohorské rudné pole sa nachádza v pruhu dlhom 5 km a širokom 1.5 km S - J smeru situovanom medzi Panským dielom (1100 m) a obcou Staré Hory. Je tvorené najmä žilnou a žilníkovou kremeň-karbonátovo-sulfidickou mineralizáciou a impregnačnými zónami. Zrudnenie je vyvinuté v starohorskom kryštaliniku veporika (kremen-siderit-sulfidické žily v oblasti Polkanovej, Starých Hôr, Richtárovej a Balážov) a v permských drobových pieskovcoch a zlepenoch v tzv. špaňodolinskom súvrství starohorskej skupiny (kremeň-siderit±barit-sulfidické žily, kremeň-dolomit-sulfidický žilník a impregnačná sulfidická mineralizácia v oblasti Piesky-Špania Dolina). Slabé prejavy rudnej mineralizácie sú známe aj zo strednotriasových kremencov križňanského príkrovu (Ilavský 1976; Čillík et al. 1986; Kusein, Maťová 2002).

Mineralizácia v špaňodolinsko-starohorskom rudnom poli vznikala v piatich štádiách. V najstaršom (sideritovom) štádiu vznikol siderit, kremeň a pyrit. Druhé štádium reprezentuje alpská paragenéza - kremeň, rutil, skoryl, chlorit, muskovit, monazit-(Ce) a zirkón. Ekonomicky významné je tretie (kremeň-sulfidické) štádium tvorené kremeňom, dolomitom, tetradritom, chalkopyritom, pyritom a sfaleritom. Tetradrit je dominantným rudným minerálom (Sejkora et al. 2013). V štvrtom (baritovom) štádiu je barit sprevádzaný sulfidmi. Posledné štádium predstavuje realgár a dawsonit (Čillík et al. 1986; Kusein, Maťová 2002; Michňová, Ozdín 2010a,b). Štádium stabilných izotopov a fluidných inklúzií dokladá hydrotermálny pôvod mineralizácie v teplotnom rozsahu 156 - 330 °C z roztokov ovplyvnených permkými evaporitmi (Michňová, Ozdín 2010b).

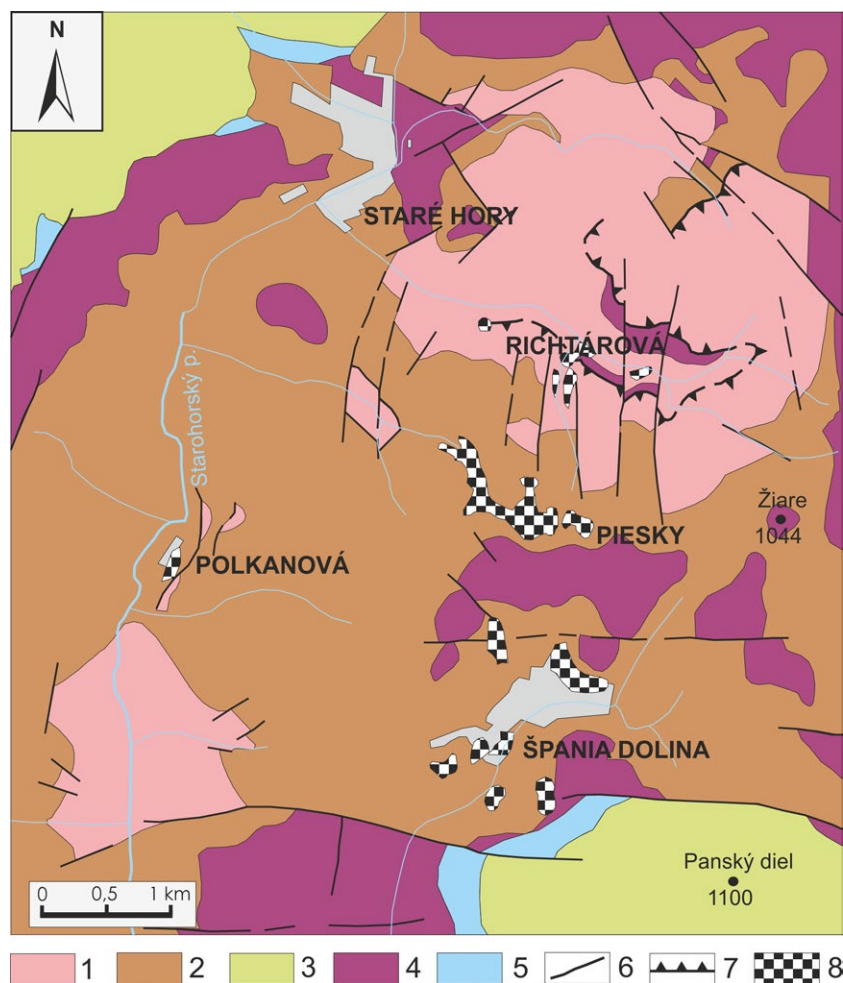
Na ložisku Piesky je veľmi dobre vyvinutá oxidačná zóna, vďaka ktorej sa na lokalite vyskytuje pestrá paragenéza supergénnych minerálov ako alofán, antlerit, aragonit, azurit, barit, bariofarmakosiderit, brochantit, cameralit, cornwallit, devillín, epsomit, erytrit, goethit, chalkantit, chalkofylit, jarosit, klinoklas, kuprit, langit, malachit, meď, olivenit, posnjakit, pseudomalachit, sádrovec a tyrolit (Figuschová 1977, 1978; Pauliš 1977; Povondra, Řídkošil 1980; Řídkošil 1978; Řídkošil 1981; Řídkošil, Povondra 1982a,b; Števko, Sejkora 2012, Števko, Sejkora 2014).

Metodika

WDS (vlnovo-disperzné) analýzy monohydrokalcitu (MHC) boli vykonané na elektrónovom mikroanalýzátore JEOL JXA 8530FE na Ústave vied o Zemi v Banskej Bystrici za nasledovných podmienok: urýchľovacie napätie 15 kV, prúd 13 nA, priemer lúča 8 µm, ZAF korekcia, čítací čas píku 20 s, pozadia 10 s. Použité štandardy, spektrálne čiary a detekčné limity (v ppm): Ca (K α , 25) - diopsid, Ba (L α ,

105) - barit, Mn (K α , 70) - rodonit, Mg (K α , 27) - olivín, Fe (K α , 89) - hematit, Cu (K α , 112) - kuprit, Zn (K α , 150) - willemit, S (K α , 36) - barit.

Monohydrokalcit a sprievodné minerály boli identifikované práškovou RTG difrakčnou analýzou pomocou prístroja Philips PW 1710 (Ústav vied o Zemi SAV, Bratislava). RTG difrakčné spektrá boli získané za nasledujúcich podmienok: žiarenie CuK α generované pri napätí 40 kV a prúde 20 mA, divergenčná clona: 1°, detektorová clona: 0.2 mm, primárna a sekundárna Sollerova clona, sekundárny grafitový monochromátor, krok: 0.01° 2 θ , čítací čas: 2.5 s, interval: 2 - 70° 2 θ a proporčný Xe detektor. Vzorky boli analyzované vo forme štandardných práškových neorientovaných preparátov. Spracovanie difrakčných záznamov a identifikácia minerálnych fáz boli uskutočnené pomocou softvéru DIFFRAC.EVA (Bruker AXS 2010) a databázy PDF2/2010. Rietveldovo spresnenie štruktúry monohydrokalcitu metódou základných parametrov bolo vykonané pomocou programu TOPAS (Cheary, Coelho 1992; Bruker AXS 2008). Ako východiskové modely boli použité štruktúrne údaje, ktoré publikovali Swainson (2008) pre monohydrokalcit a Antao, Hassan (2009) pre aragonit. Počas spresnenia RTG spektrier boli do úvahy brané nasledujúce parametre: emisný profil



Obr. 1 Zjednodušená geologická mapa okolia Španej Doliny (podľa Polák et al. 2003). Legenda: 1 - veporické kryštalinikum - ortoruly a amfibolity; 2 - mladšie paleozoikum veporika (špaňodolinské súvrstvie) - polymiktné zlepence, arkózy a droby; 3 - fatrikum - kriedové vápence a dolomity; 4 - fatrikum - jurské radiolarity, pieskovce a vápence; 5 - fatrikum - triasové kvarcity, dolomity a vápence; 6 - zlomy; 7 - príkrovové línie; 8 - haldy.

žiarenia, škálový faktor, pozadie, korekcia nulového bodu goniometra, parametre základnej bunky, kvantitatívne fázové zloženie, prednostná orientácia a atómové pozície. Atómové podiely a izotropné teplotné faktory (isotropic displacement factors) spresňované neboli. Za týchto podmienok kritériá kvality zhody experimentálnych a vypočítaných údajov dosiahli nasledovné hodnoty: $R_{wp} = 12.91\%$, $R_p = 10.03\%$ a $GOF = 1.51$.

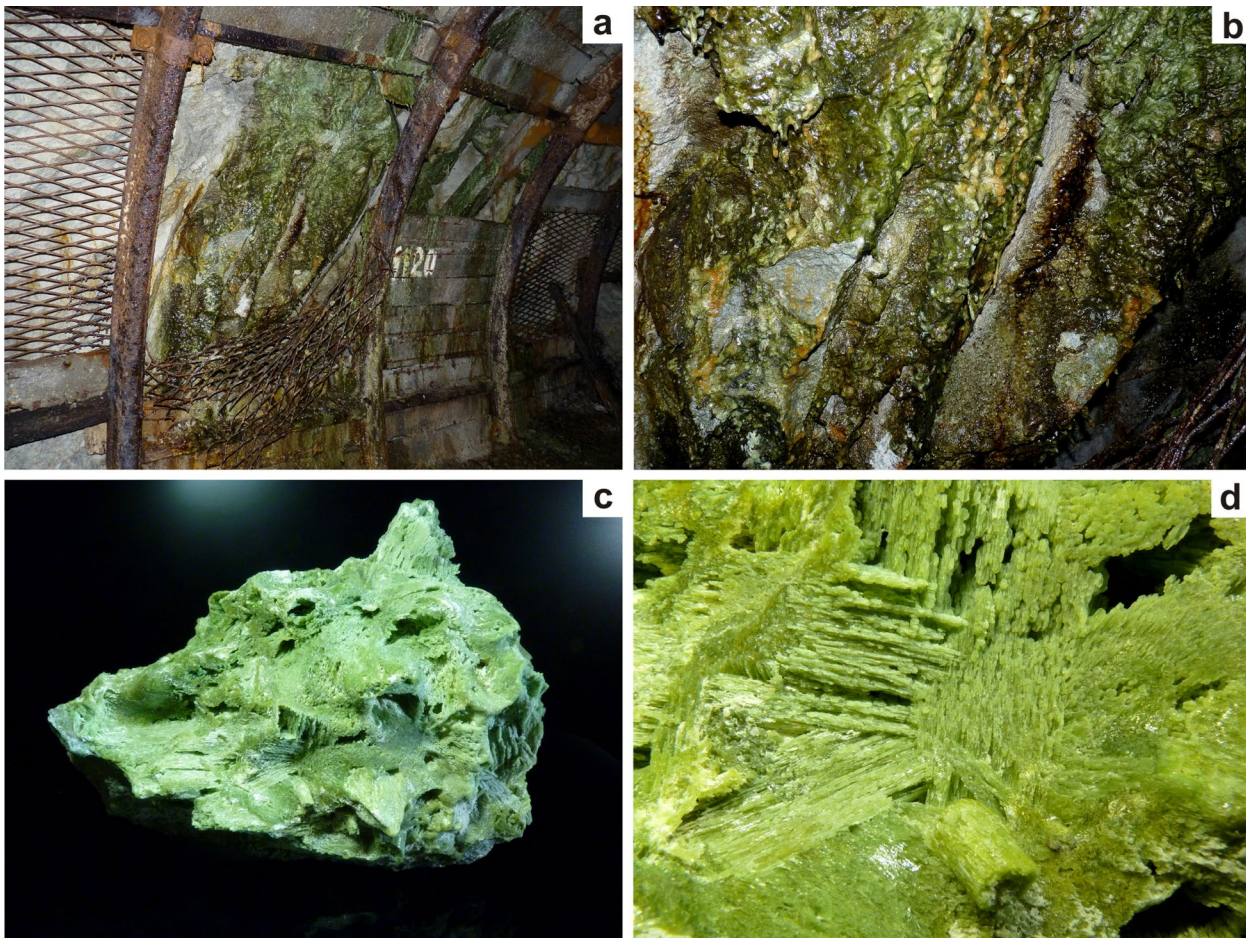
Ramanove spektrá boli nasnímané z kusových vzoriek a lešteného nábrusu na prístroji LabRAM HR 800 (Horiba Jobin-Yvon) s mikroskopom Olympus BX-41 s objektívom 100x s dlhou pracovnou vzdialenosťou a CCD detektorom Synapse (Horiba Jobin-Yvon) na Ústave vied o Zemi v Banskej Bystrici. Kalibrácia prístroja bola vykonaná pomocou Rayleigha línie (0 cm^{-1}) a kremíkového štandardu (521 cm^{-1}). Ramanove spektrá boli snímané pri ožiarení vzoriek dvoma lasermi (Nd-YAG: 532 nm, He-Ne: 633 nm) s použitím difrakčnej mriežky 600 vrypov/mm. Podmienky merania boli určené empiricky. Výkon laserov bol nastavený, kvôli možnému termickému poškodeniu vzoriek, na cca 2 mW na vzorke. Spektrá monohydrokalcitu boli snímané 6 krát po dobu 60 resp. 120 s na spektrálne okno. Spektrá nehydratovaných modifikácií CaCO_3 boli snímané 2 resp. 4 krát po dobu 10, alebo 20 s, na spektrálne okno. Zvýšené pozadie bolo odstránené pomocou polynomickej funkcie v programe LabSpec 5.

Obsah celkového a organického uhlíka (TC a TOC) bol stanovený infračervenou spektroskopiou na prístroji C-MAT 5500 (Ströhlein Instruments) (ÚJV SAV, Banská Bystrica). Pulverizovaná a vysušená vzorka monohydrokalcitu bola rozdelená na dve časti. Prvá časť bola postupne spaľovaná v kyslíkovej atmosfére pri teplotách 50 až $1000\text{ }^\circ\text{C}$. CO_2 produkovaný počas spaľovania bol detekovaný infračerveným detektorom prístroja. Nameraná hodnota sa konvertovala na celkový obsah uhlíka (TC). Z druhej časti vzorky sa horúcou HCl odstránil anorganický (karbonátový) uhlík. V nerozpustnom zvyšku sa rovnakým spôsobom zistil organický uhlík (TOC).

Výsledky

Charakteristika miesta výskytu

Puklina s nátekom sa nachádza v stene medzi pažením v štólňi Piesky, asi 1.2 km od svojho ústia na Pieskoch a 350 m od ústia v Španej Doline (v halde šachty Maximilián). Nátek sekundárnych karbonátov sa vyskytuje na ploche cca $2.5 \times 2\text{ m}$ (obr.2a). Tento výskyt sa dá lokalizovať v miestach, kde štólňa Piesky podfárala staršie banské diela. Teplota vzduchu v mieste odberu dosahuje $7.3\text{ }^\circ\text{C}$ a teplota vody tečúcej po počve štólne dosahuje $8.4\text{ }^\circ\text{C}$ (mesiac október).

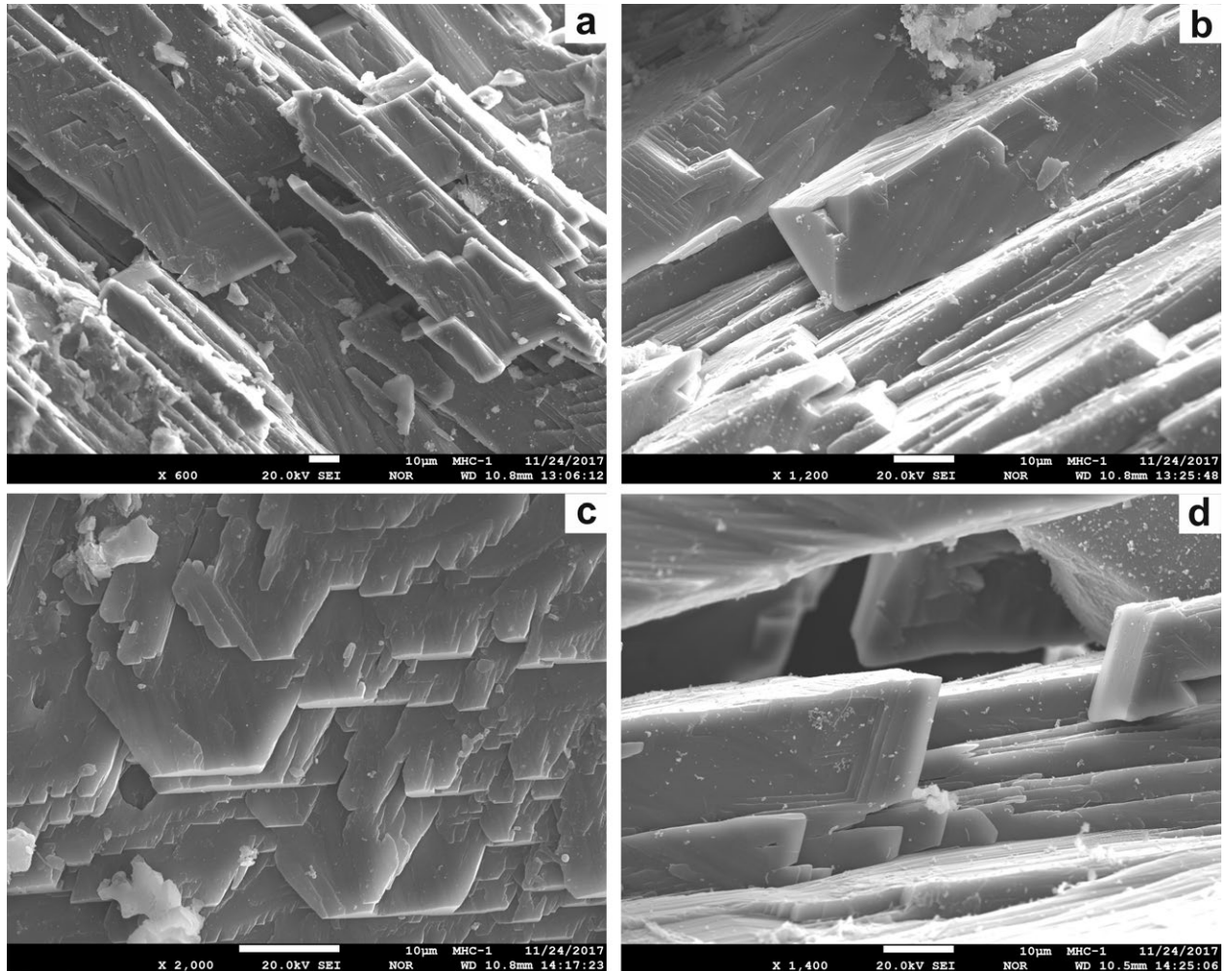


Obr. 2 a) Miesto výskytu sekundárnych karbonátov v Piesockej štólňi, plocha na ktorej sa vyskytuje monohydrokalcit má $100 \times 80\text{ cm}$; b) detailný záber na náteky pripomínajúce jaskynný sinter, veľkosť záberu $30 \times 40\text{ cm}$; c) masívny agregát monohydrokalcitu, veľkosť vzorky $15 \times 10\text{ cm}$; d) kryštalický agregát monohydrokalcitu, šírka záberu $15 \times 20\text{ mm}$. Foto T. Bancík.

Mineralogický výskum

Monohydrokalcit sa vyskytuje v dvoch morfológických variantoch: a) obličkovité agregáty (náteky, kvaple) a kôry hrúbky do 1 cm; b) idiomorfne kryštáliky stĺpcovitého habitu veľkosti do 1 cm (obr. 3). Náteky a kvaple tvoria na pukline súvislú, na povrchu hladkú vrstvu s masným leskom pripomínajúcu jaskynný sinter (obr. 2b). Jeho farba

varíruje od sivo-bielej cez žlto-zelenú až olivovo-zelenú. Na lomových plochách a v dutinách sú viditeľné kryštáliky alebo kryštalické agregáty tvorené podlhovastými zrnami, ostrými na dotyk (obr. 2d). Kryštalické agregáty MHC tvoria paralelné zrazy jednotlivých kryštálov (obr. 3a-3d), nejedná sa o pseudomorfózy po inej preexistujúcej fáze. Na miestach, kde je povlak tenší (pod 1 mm) má



Obr. 3 (a - d) Stĺpcovité a ihlicovité kryštály MHC tvoriace paralelné zrazy jednotlivých kryštálov. SEM foto T. Mikuš.

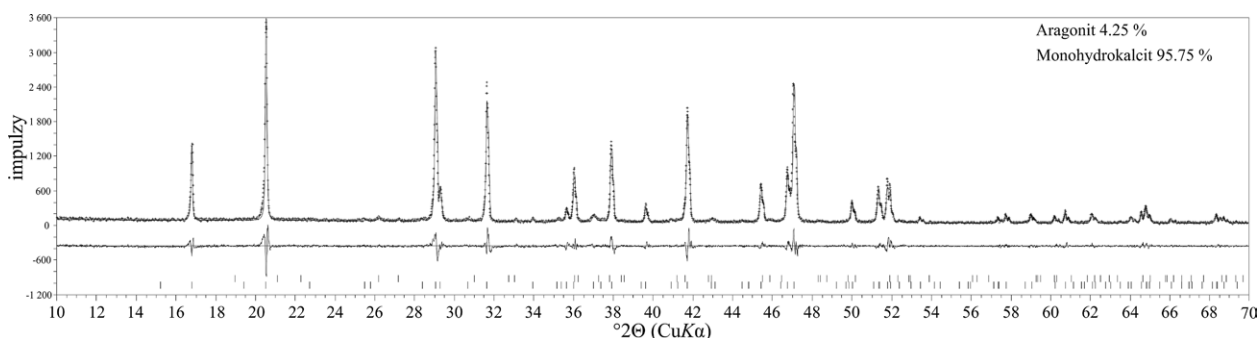


Obr. 4 Pseudomorfózy kalcitu po vaterite ihličkovitého habitu. Foto J. Šurka.

sah ostatných dvojmocných kationov (Fe, Mg, Mn) je nízky. Má mierne zvýšený obsah S, pričom obsah SO_4 dosahuje 0.21 hm. % a pravdepodobne nahrádza v štruktúre CO_3 . Priemerný kryštalochemický vzorec z 18 mikrosondových analýz možno vyjadriť ako $(\text{Ca}_{0.99}\text{Cu}_{0.01})\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Elektrónové mikroanalýzy sú uvedené v tabuľke 3.

Ramanova spektroskopia sa použila na preukázanie vody v štruktúre monohydrokalcitu (MHC) a na overenie prítomnosti aragonitu v radiálnych agregátoch uzavretých

v MHC. MHC bol analyzovaný z kusovej vzorky, aj v leštenom nábruse, kde sme pre zachytenie všetkých Raman-aktívnych vibrácií, snímali spektrá pri rôznej orientácii zrn. Porovnanie spektier v dvoch rôznych polohách je na obrázku 7a. Vibrácie molekúl vody sa prejavili najvýraznejšie v reze kolmom na predĺženie kryštálu (kolmo na os c?) v rozmedzí $3100 - 3500 \text{ cm}^{-1}$, ktoré je typické pre valenčné vibrácie O-H v hydratovaných karbonátoch (napr. Frezzotti et al. 2012).



Obr. 6 Rietveldovo spresnenie monohydrokalcitu zo Španej Doliny. Vetríkálne značky reprezentujú reflex monohydrokalcitu (dole) a aragonite (hore).

Tabuľka 2 Mriežkové parametre monohydrokalcitu zo Španej Doliny (indexované pre trigonálnu priestorovú grupu $P3_1$) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

	táto práca	Swainson (2008)
a [Å]	10.554(1)	10.5547(3)
c [Å]	7.5537(8)	7.5644(3)
V [Å ³]	728.68(18)	729.788

Tabuľka 3 WDS mikroanalýzy študovaného monohydrokalcitu s uvedenými vypočítanými kryštalochemickými vzorcami (hm. %)

	1	4	7	8	9	11	13	14	17	18
CaO	47.67	48.30	47.99	47.75	47.24	47.67	47.45	47.38	48.27	47.80
MnO	0.01	0.06	0.01	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.04
MgO	0.02	0.05	0.08	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.03	0.02
FeO	0.00	0.01	0.02	0.03	0.01	0.03	0.02	0.02	0.03	0.06
ZnO	0.15	0.00	0.03	0.04	0.09	0.02	0.03	0.07	0.03	0.11
CuO	0.75	0.56	0.40	0.39	0.61	0.51	0.60	0.41	0.26	0.48
BaO	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.04	0.05
SO_3	0.20	0.20	0.21	0.18	0.19	0.20	0.19	0.17	0.21	0.16
CO_2	37.88	38.27	37.95	37.84	37.40	37.65	37.55	37.34	38.04	37.90
H_2O^*	13.40	12.53	13.22	13.86	14.46	13.91	14.12	14.57	13.01	13.51
Σ	100.53	100.37	100.31	100.31	100.44	100.39	100.41	100.35	100.32	100.42
Ca	0.985	0.988	0.990	0.990	0.989	0.991	0.989	0.993	0.994	0.988
Mn	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Mg	0.001	0.002	0.002	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001
Fe	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001
Zn	0.002	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002
Cu	0.011	0.008	0.006	0.006	0.009	0.007	0.009	0.006	0.004	0.007
Σ	0.999	0.999	0.994	0.998	1.000	1.000	1.000	1.000	0.999	0.999
SO_4	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003	0.002
CO_3	0.998	0.998	0.998	1.000	0.997	0.997	0.997	0.997	0.998	0.998
Σ	1.000	1.001	1.001	1.002	1.000	1.000	1.000	1.000	1.001	1.001

Obsah H_2O^* bol dopočítaný na základe 1 H_2O v kryštalochemickom vzorci. Obsah CO_2 bol vypočítaný na základe stechiometrie softvérom elektrónového mikroanalyzátoru.

V radiálnych agregátoch, uzavretých v MHC, bol (prekvapujúco) identifikovaný kalcit. Očakávaný aragonit, ktorý sa zistil rgt. analýzou v zmesi, bol Ramanovou analýzou potvrdený v kusovej vzorke v sivastom povlaku na okrají zelenkastého povlaku MHC a v oválnych zrnách na MHC. Druhý prípad výskytu kalcitu bol zistený analýzou bieleho práškovitého povlaku na MHC kôre. Pri analýze jednotlivých zrníek bieleho prášku, bol spozorovaný biely priehľadný kryštálik veľkosti do 5 mikróvov. Ramanove spektrum (obr. 7b) obsahovalo triplet pásov medzi 1074 až 1091 cm^{-1} , ktorý je typický pre vaterit (Wehrmeister et al., 2010). Ramanove spektrá analyzovaných fáz, znázornené na obrázkoch 7a a 7b, boli porovnávané s údajmi v databázach a literatúre (RRUFF-Lafuente et al. 2015; Hurai et al. 2015; Wehrmeister et al., 2010; Gaudie et al. 1997).

Infračervenou spektroskopiou uhlíka zistený obsah TC je 10.51 hm. %, čo zodpovedá množstvu uhlíka v monohydrokalcite a obsah organického uhlíka TOC je 0.28 hm. %. Táto hodnota naznačuje prítomnosť živých organizmov.

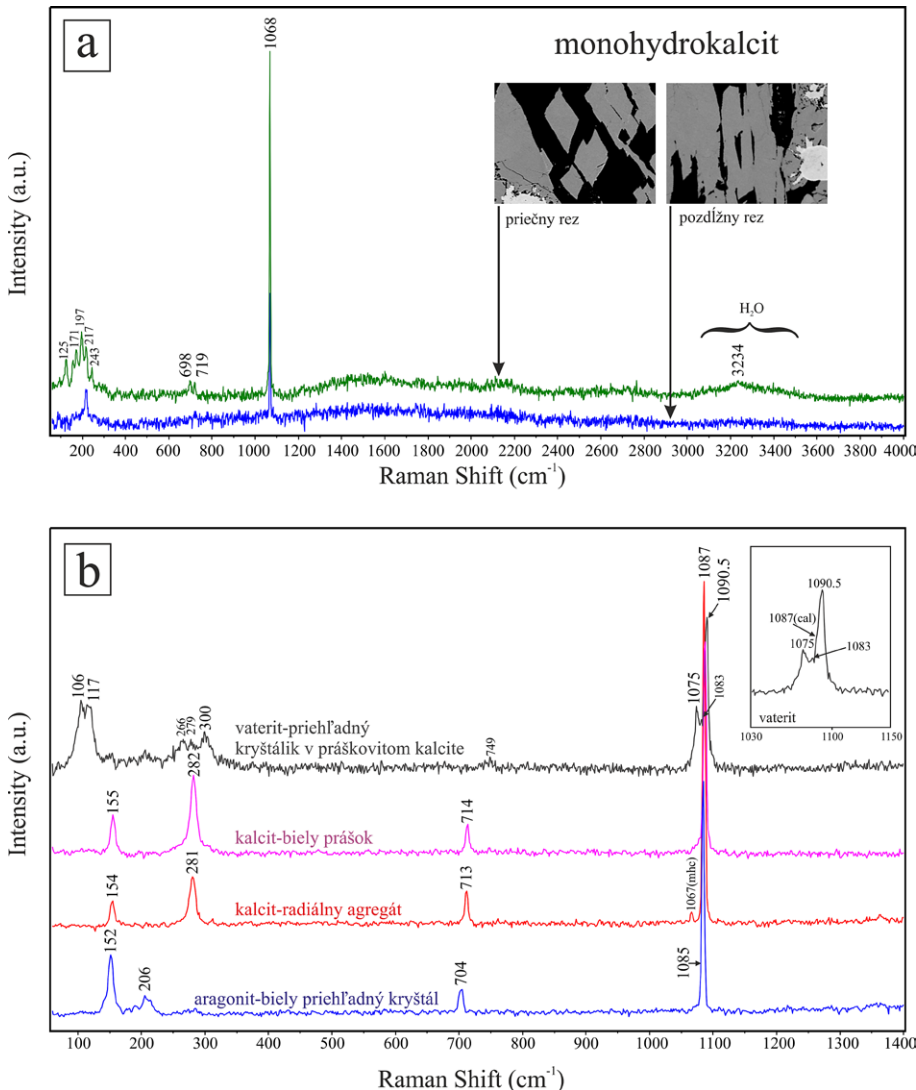
Diskusia

Monohydrokalcit je zriedkavý minerál, ktorý sa na ložiskách Slovenska doteraz nenašiel. Uvádzaný je však v asociáciách kryogénnych jaskynných karbonátov (Orvošová et al. 2014). Vo svete bol zistený v pobrežných se-

dimentoch niekoľkých jazier s brakickou vodou, prvýkrát bol opísaný z jazera Issyk Kul v Kirgizstane z lakustrinných sedimentov (Sapozhnikov, Tsvetkov 1959), neskôr z jazera Kivu v Afrike (Stoffers, Fischbeck 1974) a z pobrežných sedimentov jazier Fellmongery a Butler v Austrálii (Taylor 1975; Swainson 2008). Fischbeck a Müller (1971) zistili MHC ako hlavnú súčasť speleotém v malej jaskyni v Nemecku. Dahl a Buchardt (2006) uvádzajú MHC z morských sedimentov Grónska. Okrem výskytov v prírode sa našiel vo filtroch klimatizačných zariadení a na ústiach potrubí so studenou vodou (Taylor 1975). Z banských diel je MHC známy najmä z Českej republiky a síce z polymetalického ložiska Vrančice (Řídkošil et al. 1991) zo žily Babánek na šachte Václav. Na Jáchymovskom ložisku sa zriedkavo vyskytuje na žile Jozef v asociácii s talmessitom sprevádzaný picrofarmakolitom, köttigitom, anabergitom a sadrovcom (Ondruš et al. 1997). V Staročeskom pásme v kutnohorskom rudnom revíre vystupuje na prvom horizonte bane Turkaňk (Novák 1999).

V laboratóriu bol MHC prvýkrát pripravený Brooksom et al. (1950). V laboratórnych podmienkach ľahko precipituje z morskej vody ako prekursor aragonitu (Kinsman, Holland 1969).

Uvádzané prostredia výskytu monohydrokalcitu, ako napríklad jaskyne so sezónnym alebo aj trvalejším zaľadnením, pobrežné sedimenty, klimatizačné jednotky a podobne, naznačujú jeho vznik v špecifických podmien-



Obr. 7 Ramanove spektrá sekundárnych karbonátov Ca zo Španej Doliny. **a)** Ramanove spektrá monohydrokalcitu nasnímané z rôzne orientovaných kryštálov - priečny a pozdĺžny rez, v spektre priečného rezu kryštálu sú viditeľné vibrácie vody; **b)** Ramanove spektrá rôznych fáz CaCO_3 zistených v asociácii s monohydrokalcitom. Vložený obrázok detailne znázorňuje Ramanove pásy iónu CO_3^{2-} vo vaterite. Skratky: cal - kalcit; MHC - monohydrokalcit.

kach, ako je nízka teplota (možno aj pod bodom mrazu), prítomnosť aerosólov (pri kvapkaní vody, špliechaní vln), kryštalizácia na rozhraní voda - vzduch, v niektorých prípadoch biologická aktivita (baktérie a plesne) (vyššie citovaná literatúra). Štôlna Piesky je prostredie analogické k jaskyni. Teplota v štôlni dosahuje približne 8 °C v októbri a dá sa predpokladať, že počas roka kolíše.

Tento predpoklad podporuje výskyt bieleho práškoviťého povlaku s pseudokryštálmi (obr. 4). Zistený reliktný kryštál vateritu v práškovitom kalcite naznačuje, že došlo k zmene klimatických podmienok (teplota, vlhkosť) v štôlni a pôvodne vykryštalizované stĺpcovité kryštály vateritu postupne rekryštalizujú na kalcit. Podmienky a príčina kryštalizácie sekundárnych karbonátov v Španej Doline budú predmetom ďalšieho výskumu.

V literatúre sa z dvojmocných katiónov, ktoré substituujú Ca v MHC, uvádza zvýšený obsah Mg až do 2.49 hm. % (Taylor 1975). V našom prípade to je Cu. Zvýšený obsah Cu v MHC je pravdepodobne spôsobený obohatením roztokov o meď v oxidačnej zóne ložiska. Zvýšené obsahy CuO (do 0.30 hm. %) v MHC uvádzajú Řídkošil et al. (1991) z ložiska Vrančice. Obsah síry v MHC by sa dal vysvetliť prítomnosťou submikroskopických prímiesí síranov (sdrovec etc.) v MHC, alebo prítomnosťou SO_4^{2-} v roztokoch drénujúcich oxidačnú zónu. Zdrojom Ca a HCO_3^- by mohli byť karbonátové súvrstvia fatrika, nachádzajúce sa v nadloží permských arkóz španodolinského súvrstvia.

Zvýšené obsahy Cu a S v MHC môžu byť zodpovedné za stabilitu MHC, nakoľko pri izbovej teplote sa ani po mesiacoch nerozkladá na kalcit. Práve prítomnosť katiónov Cu v roztoku môže byť zodpovedná za vznik MHC na úkor kalcitu, keďže prítomnosť rôznych katiónov (Mg, Cu) alebo organickej hmoty zabraňuje nukleácii kalcitu (Fischbeck 1976). Tiež na polymetalickom ložisku Vrančice, Řídkošil et al. (1991) interpretujú vznik MHC prítomnosťou iónov medi v roztokoch z ktorých kryštalizuje MHC. Domnievame sa, že počas kryštalizácie MHC okrem Cu v roztokoch mohli zohrať významnú úlohu aj živé mikroorganizmy, ktoré na svoje prežitie nepotrebujú svetlo (baktérie, plesne?), čo v našom prípade dokumentuje prítomnosť organického uhlíka v MHC.

Záver

Po prvýkrát sa na rudných ložiskách v Západných Karpatoch podarilo identifikovať monohydrokalcit. Vyznačuje sa homogénnym chemickým zložením, s mierne zvýšeným obsahom Cu a S. Priemerný ($n = 18$) kryštalochemický vzorec monohydrokalcitu sa dá vyjadriť ako $(\text{Ca}_{0.99}\text{Cu}_{0.01})\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Mriežkové parametre monohydrokalcitu pre trigonálnu priestorovú grupu $P3_1$ sú: a 10.554(1) Å, c 7.5537(8) Å, V 728.68(18) Å³. Ramanovským štúdiom sa okrem potvrdenia vody v MHC zistili aj asociujúce CaCO_3 fázy ako aragonit, kalcit a vaterit. Špecifické podmienky pre vznik MHC sa dajú predpokladať aj v štôlni Piesky, kde na úkor stabilnejšieho kalcitu alebo aragonitu vzniká v hojnom množstve práve MHC. Najpravdepodobnejšie vzniká MHC na úkor kalcitu vďaka prítomnosti iónov Cu v roztokoch z ktorých kryštalizuje MHC. Obsah organického uhlíka TOC (0.28 hm. %) v MHC môže naznačovať prítomnosť mikroorganizmov v prostredí, kde kryštalizoval MHC.

PodĎakovanie

Vďaka patrí recenzentom M. Števkovi, P. Paulišovi a editorovi J. Sejkorovi za konštruktívne podnety, ktoré výraznou mierou skvalitnili manuskript. Článok vznikol vďaka projektom podporeným Slovenskou vedeckou agentúrou VEGA 2/0023/17 a 1/0538/15 a Európskym fondom regionálneho rozvoja (ITMS: 26220120064 a ITMS: 26210120013). J. Šurkovi z ÚVZ SAV v Banskej Bystrici za fotografie minerálov, A. Svitáčovej za analýzu celkového a organického uhlíka a L. Puškelovej z Ústavu vied o Zemi v Bratislave za vyhotovenie práškových difrakčných záznamov ako aj P. Sečkárovi za vyhotovenie leštených preparátov.

Literatúra

- ANTAO SM, HASSAN I (2009) The orthorhombic structure of CaCO_3 , SrCO_3 , PbCO_3 and BaCO_3 . Linear structural trends *Can Mineral* 47: 1245-1255
- BERGFEST A (1951) Baníctvo v Španej Doline, na Starých Horách a v Potkanovej. MS, archív Geofond Bratislava 57992, 1-150
- BROOKS R, CLARK LM, THURSTON EF (1950) Calcium carbonate and its hydrates. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A Mathematical and Physical Sciences* 243: 145-167
- BRUKER AXS (2008) TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany
- BRUKER AXS (2010) DIFRAC.EVA - User Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 1-134
- ČILLÍK I, KUSEIN M, MAKUŠA M, ŠUCHOVÁ M, TUPÝ P, VALKO P, DVORŠTÁK J (1986) Záverečná správa úlohy Glezúr-Piesky, Špania Dolina-Mária šachta so stavom k 31.12.1986. MS, archív Geofond Bratislava 76110, 1-336
- DAHL K, BUCHARDT B (2006) Monohydrocalcite in the arctic Ikka fjord, SW Greenland: first reported marine occurrence. *J Sediment Res* 76: 460-471
- FIGUSCHOVÁ M (1977) Sekundárne minerály medi na ložisku Špania Dolina. In: Hornická Příbram ve vědě a technice, sekce mineralogie rudných ložisek, 55-70
- FIGUSCHOVÁ M (1978) Posnjakit, antlerit a jarosit z ložiska Špania Dolina. *Miner Slov* 10: 383-384
- FISCHBECK R, MÜLLER G (1971) Monohydrocalcite, hydro-magnesite, nesquehonite, dolomite, aragonite and calcite in speleothems of the Fränkische Schweiz, Western Germany. *Contrib Mineral Petrol* 33: 87-92
- FISCHBECK R (1976) Mineralogie und Geochemie carbonatischer Ablagerungen in europäischen Höhlen, ein Beitrag zur Bildung und Diagenese von Speleothemen. *N Jb Miner Abh* 126: 269-291
- FREZZOTTI ML, TECCE F, CASAGLI A (2012) Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *J Geochem Explor* 112: 1-20
- GAULDIE RW, SHARMA SK, VOLK E (1997) Micro-Raman Spectral Study of Vaterite and Aragonite Otoliths of the Coho Salmon, *Oncorhynchus kisutch*. *Comp Biochem Physiol* 118A(3): 753-757
- HURAI V, HURAIOVÁ M, SLOBODNÍK M, RAINER T (2015) Geofluids. *Developments in Microthermometry, Spectroscopy, Thermodynamics, and Stable Isotopes*. Elsevier, Amsterdam
- CHEARY RW, COELHO AA (1992) A fundamental parameters approach to X ray line-profile fitting. *J Appl Cryst* 2: 109-121

- ILAVSKÝ J. (1976) Stratiform Copper deposits of the Western Carpathians, Czechoslovakia. *Econ Geol* 71: 423-432
- JAROŠ J (1966) Structure tectonique du bord Ouest du noyau cristalin des Bases Tatras. *Geol Sbor* 2: 191-200
- KINSMAN DJJ, HOLLAND HD (1969) The co-precipitations with CaCO_3 -IV. The co-precipitation of Sr^{2+} with aragonite between 16° and 96°C. *Geochem Cosmochim Acta* 33: 1-17
- KRAVJANSKÝ I (1957) Závěrečná zpráva o prevedenom prieskume na ložisku Piesky-Cu so stavom k 1.1.1957. MS, archív Geofond Bratislava 3250, 1-105
- KUBÍNÝ D (1962) Geologická pozícia starohorského kryštalínika. *Geol Práce* 62: 109-114
- KUSEIN M, MAŤOVÁ V (2002) Závěrečná správa: Komplexné zhodnotenie zatvoreného ložiska Špania Dolina. MS, archív Geofond Bratislava 84330, 1-172
- LAFUENTE B, DOWNS RT, YANG H, STONE N (2015) The power of databases: the RRUFF project. In ARMBRUSTER T, DANISI R.M. (ed.): *Highlights in Mineralogical Crystallography*, Berlin, W. De Gruyter, 1-30
- MAHEL M (1964) Severogemeridné a hronské synklinórium v Centrálnych Karpatoch. *Čas Mineral Geol* 9: 393-401
- MAHEL M, KAMENICKÝ J, FUSÁN O, MATĚJKA A (1967) Regionální geologie ČSSR, II. Západní Karpaty. 1-486, Vyd Ústí úst geol ČSAV Praha
- MICHŇOVÁ J, OZDÍN D (2010a) Primárna hydrotermálna mineralizácia na lokalite Polkanová. *Miner Slov* 42: 69-78
- MICHŇOVÁ J, OZDÍN D (2010b) Genetic study of the primary hydrothermal mineralization in Špania Dolina and Ľubietová ore districts (Slovakia, Western Carpathians). *Acta Mineral Petrogr Abstract Series* 6: 237
- NOVÁK F (1999) Recentní sekundární minerály Staročeského pásma v kutnohorském rudním revíru. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 7: 109-117
- ONDŘUŠ P, VESELOVSKÝ F, HLOUŠEK J, SKÁLA R, VAVŘIN I, FRÝDA J, ČEJKA J, GABAŠOVÁ A (1997) Secondary minerals of the Jáchymov (Joachimsthal) ore district. *J Geosci* 42(4): 3-69
- ORVOŠOVÁ M, DEININGER M, MILOVSKÝ R (2014) Permafrost occurrence during the Last Permafrost Maximum in the Western Carpathians Mountains of Slovakia as inferred from cryogenic cave carbonate. *Boreas* 43: 750-758
- PAULÍŠ P (1977) O vzácných druhotných nerostech z hald u Pieskú u Španie Doliny. *Čas Mineral Geol* 22: 98-99
- POLÁK M, FILO I, HAVRILA M, BEZÁK V, KOHÚT M, KOVÁČ P, VOZÁR J, MELLO J, MAGLAY J, ELEČKO M, VOZÁROVÁ A, OLŠAVSKÝ M, SIMAN P, BUČEK S, SIRÁŇOVÁ Z, HÓK J, RAKÚS M, LEXA J, ŠIMON L, PRISTAŠ J, KUBEŠ P, ZAKOVIČ M, LIŠČÁK P, ŽÁKOVÁ E, BOOROVÁ D, VANĚKOVÁ H (2003) Geologická mapa Starohorských vrchov, Čierťaže a severnej časti Zvolenskej kotliny. 1:50 000. Vyd ŠGÚDŠ Bratislava
- POVONDRA P, ŘÍDKOŠIL T (1980) Brochantit z Pieskú a Ľubietové u Banské Bystrice. *Acta Univ Carol Geol* 1-2: 1-8
- ŘÍDKOŠIL T (1978) K výskytu druhotných nerostů mědi v Pieskách u Banské Bystrice. *Čas Mineral Geol* 23: 436-437
- ŘÍDKOŠIL T (1981) Azurit a malachit z Pieskú u Banské Bystrice. *Čas Mineral Geol* 26: 263-271
- ŘÍDKOŠIL T, POVONDRA P (1982a) Nové údaje o antleritu z Pieskú u Banské Bystrice. *Čas Mineral Geol* 27: 79-84
- ŘÍDKOŠIL T, POVONDRA P (1982b) The relation between posnjakite and langite. *N Jb Mineral Mh*: 16-28
- ŘÍDKOŠIL T, SEJKORA J, ONDRUŠ P. (1991) Monohydrocalcite from polymetallic vein of the Vrančice deposit, near Příbram. Czechoslovakia. *N Jb Mineral Mh* 7: 289-295
- SAPOZHNIKOV DG, TSVETKOV AJ (1959) Precipitation of hydrous calcium carbonate on the bottom of Lake Issyk Kul. *Akadimiya Nauk SSSR* 124: 131-133
- SEJKORA J, ŠTEVKO M, MACEK I (2013) Příspěvek k chemickému složení tetraedritu z Cu ložiska Piesky, rudní revír Špania Dolina, střední Slovensko. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 21: 89-103
- STOFFERS P, FISCHBECK R (1974) Monohydrocalcite in the sediments of Lake Kivu (East Africa): *Sedimentology* 21: 163-171
- SWAINSON IP (2008) The structure of monohydrocalcite and the phase composition of the beachrock deposits of Lake Butler and Lake Fellmongery, South Australia. *Am Mineral* 93: 1014-1018
- ŠTEVKO M, SEJKORA J (2012) Supergene arsenates of copper from Špania Dolina-Piesky deposit, Central Slovakia. *Acta Mineral Petrogr Abstract Series* 7: 130
- ŠTEVKO M, SEJKORA J (2014) Contribution to chemical composition of chalcophyllite, pseudomalachite and olivenite group minerals from Špania Dolina-Piesky, Slovak Republic. 133-134. *Book of abstracts, CEMC 2014*
- TAYLOR GF (1975) The occurrence of monohydrocalcite in two small lakes in the South East of South Australia. *Am Mineral* 60: 690-697
- VOZÁROVÁ A, VOZÁR J (1988) Late Paleozoic in Western Carpathians. 1-314, *Slovak Geological Survey, Bratislava*
- WEHRMEISTER U, SOLDATI AL, JACOB DE, HÄGER T, HOFMEISTER W (2010) Raman spectroscopy of synthetic, geological and biological vaterite: a Raman spectroscopic study. *J Raman Spectrosc* 41: 193-201