https://doi.org/10.46861/bmp.30.214

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

Supergénna mineralizácia na II. horizonte Východnej šachty hnedouhoľnej bane Handlová (Slovenská republika)

Supergene mineralization at the II. horizon of the Eastern shaft of Handlová coal mine (Slovak Republic)

PAVOL MYŠĽAN^{1,2)*}, MARTIN ŠTEVKO^{1,3)} A KARSTEN IVAN⁴⁾

¹⁾Ústav vied o Zemi Slovenskej akadémie vied, v. v. i., Dúbravská cesta 9, P. O. BOX 106, 840 05 Bratislava, Slovenská republika; *e-mail: pavol.myslan@savba.sk

²⁾Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Ilkovičova 6, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

³⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice,

Česká republika

⁴⁾Hornonitrianske bane Prievidza, a. s., Matice slovenskej 10, 971 01 Prievidza, Slovenská republika

Myšlan P, Šтеvко M, Ivan K (2022) Supergénna mineralizácia na II. horizonte Východnej šachty hnedouhoľnej bane Handlová (Slovenská republika). Bull Mineral Petrolog 30(2): 214-223 ISSN 2570-7337

Abstract

At the II. horizon of the Eastern shaft of Handlová coal mine the occurrence of mineral assemblage of secondary minerals was identified. These accumulations consist of sulphate group minerals confirmed by PXRD and semiquantitative chemical analysis (EDS), namely gypsum, alunogen, pickeringite, melanterite, sideronatrite and epsomite. Sulphates form coatings, crystalline crusts and aggregates, which crystallized on the walls of mine corridors. The dimensions of these accumulations are reaching approximately 1.5 x 1.3 m with thickness up to 5 cm. The refined unitcell parameters of alunogen (for the triclinic space group P-1) are: a 7.413(1), b 26.944(4), c 6.051(1) Å, α 90.05(1), β 97.65(1), γ 91.82(1)°, V 1197.1(3) Å³, pickeringite (for the monoclinic space group P2,/c): a 6.1808(8), b 24.252(2), c 21.220(2) Å, β 100.36(1)°, V 3128.8(6) Å³ and melanterite (for the monoclinic space group P2,/c): a 14.022(5), b 6.503(2), c 10.945(4) Å, β 105.83(3)°, V 960.2(7) Å³. Sideronatrite and epsomite were identified in mixture with the most significant diffraction maxima for sideronatrite: 10.252/100, 4.905/37, 3.424/10, 3.067/9 and epsomite: 5.347/18, 5.302/18, 4.489/26, 4.215/100, 4.201/59, 2.880/24, 2.747/23, 2.677/18. Accumulations of minerals were formed on the mine walls. Secondary sulphates are considered as products of the weathering of Fe-rich carbonates, pyrite and other sulphidic minerals which are part of associated pelosiderites embedded in the clays and claystones. Locally, gypsum and hexahydrite were also identified in the form of transparent crystals and white powdery aggregates on the calcite speleothems genetically linked to Mesozoic limestones and gypsum-rich Lower Triassic Werfen Formation. Unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data are for hexahydrite (for the monoclinic space group C2/c): a 10.107(1), b 7.2114(8), c 24.424(3) Å, β 98.28(1)°, V 1761.7(3) Å³.

Key words: supergene minerals, sulphates, alunogen, pickeringite, melanterite, hexahydrite, Handlová, Slovak Republic

Obdrženo 25. 10. 2022; přijato 9. 12. 2022

Úvod

Sekundárne sulfáty sú na území Slovenskej republiky rozšírené a geneticky viazané najmä na zvetrávanie sulfidických rúd vo vulkanických oblastiach napríklad v okolí Červenice - Dubníka (Dubanský, Králová 1959), Nižnej Myšle (Ďuďa et al. 1985), Kremnice (Kúšik 1970; Ďuďa 1993; Števko et al. 2011), Banskej Štiavnice (Ulrich 1923; Šamajová, Hvožďara 1970) alebo stratiformné pyritové ložiská, napríklad Smolník (Černý 1953) v Spišsko-gemerskom rudohorí. Na uhoľných ložiskách situovaných na území Slovenskej republiky bol v minulosti identifikovaný iba sadrovec vyskytujúci sa v puklinách uhlia na bližšie nešpecifikovanom mieste na ložisku Handlová-Nováky (Čech, Petrík 1972; Mecháček 1972).

Sekundárne sulfáty sú rozšírené najmä na viacerých lokalitách s výskytom uhlia vo svete. Na uhoľných ložis-

kách v Maďarsku sa sulfáty vyskytujú priamo v uhlí, na stenách banských prác a na pomaly tlejúcich haldách. Najčastejšími minerálmi sú aluminit, alunogén, epsomit, halotrichit, jarosit, melanterit, rozenit, tschermigit a výnimočne aj thénardit a ďalšie (Szakáll et al. 1997). V Českej republike sú na ložiskách severočeskej hnedouhoľnej panve známe alunogén, barit, bílinit, blödit, celestín, epsomit, ferohexahydrit, halotrichit, jarosit, magneziocopiapit, melanterit, metasideronatrit, natrojarosit, sadrovec, sideronatrit, starkeyit, tamarugit, tschermigit a ďalšie (Bouška, Dvořák 1997; Matýsek et al. 2014). Podobné minerálne akumulácie sú známe aj z iných výskytov viazaných na uhoľné ložiská vo svete, napríklad na ložisku Sydney coalfied v Kanade, kde boli identifikované epsomit, halotrichit, melanterit, romboklas, sideronatrit a iné (Zodrow et al. 1979) alebo na ložisku Cumbrian coalfield

v Anglicku, kde sú opísané copiapit, epsomit, jarosit, pickeringit, sadrovec a ďalšie (Young, Nancarrow 1988).

Predkladaná práca je zameraná na štúdium supergénnej mineralizácie, ktorá bola zistená na II. horizonte Východnej šachty v bani Handlová. Študovaný výskyt mineralizácie je svojim rozsahom, lokalizáciou a geologicko-genetickými pomermi v rámci hnedouhoľnej bane Handlová jedinečný a doposiaľ nebol predmetom detailnejšieho mineralogického výskumu. Výskyt sekundárnych sulfátov bol v minulosti študovaný iba v obmedzenom množstve a z ložiska Handlová-Nováky bol doteraz opísaný sadrovec, ktorý je viazaný v puklinách uhoľných slojov na bližšie nešpecifikovanom mieste (Čech, Petrík 1972; Mecháček 1972).

Tento článok prináša nové informácie o supergénnej sulfátovej mineralizácii na ložisku Handlová a poskytuje detailnú mineralogickú charakteristiku jednotlivých fáz. V čase predkladania tohto rukopisu je ťažobná činnosť v bani Handlová ukončená a miesto s výskytom supergénnej mineralizácie zaplavené.

Lokalizácia a geologická charakteristika ložiska

Handlovské uhoľné ložisko sa nachádza v okrese Prievidza, situované je v katastrálnych územiach obcí Cigeľ, Handlová, Lehota pod Vtáčnikom, Morovno, Nová Lehota, Prievidza a Podhradie na ploche viac ako 48 mil. m² (Machajová et al. 2000). Ložisko je tvorené dvomi dobývacimi priestormi (DP) a to DP Handlová a DP Cigeľ (Beck et al. 1994, 2009). Miesto s výskytom sekundárnej sulfátovej mineralizácie patrí do 8. ťažobného poľa (Východná šachta) DP Handlová.

Predneogénne podložie širšieho okolia ložiska a neogénnej výplne Hornonitrianskej kotliny je tvorené tatrickými kryštalinickými horninami Strážovských vrchov. Podložie pozostáva z granitoidov, dioritov a pegmatitov a z metamorfovaných hornín, ktoré sú najdominantnejšie zastúpené biotitickými pararulami, migmatitmi, migmatitizovanými rulami a amfibolitmi. Predalpínske podložie bolo deformované krehkou zlomovou tektonikou a rozčlenené do viacerých blokov (Maheľ 1985). Po okrajoch kryštalických jadier sú vyvinuté mezozoické obalové sekvencie zložené zo sedimentárnych hornín začlenených do troch (malomagurská, ráztočianska a žiarska) sukcesií. Na tatrickej tektonickej jednotke ležia horninové komplexy fatrika (jurské až kriedové členy na hranici Žiaru a Strážovských vrchov a hlbokovodná zliechovská sukcesia v pohorí Žiar) a hronika (výskyt takmer celého stratigrafického sledu v Strážovských vrchoch a v južnej časti pohoria Žiar) (Kotulová et al. 2010). Podložie terciérnej výplne Hornonitrianskej kotliny bezprostredne pozostáva z hornín fatrika, lokálne prekrytými stredno- až vrchnotriasovými dolomitmi a paleobazaltmi malužinského súvrstvia ipoltickej skupiny hronika (Biely et al. 1985). V nadloží týchto tektonických jednotiek sú vyvinuté sedimenty podtatranskej skupiny vnútrokarpatského paleogénu (Gross 2008; Gross et al. 1984).

Neogénna výplň Hornonitrianskej kotliny pozostáva z mladomiocénnych (egenburg) morských až deltových sedimentov a stredno- až neskoromiocénnych (spodný báden - pliocén) sedimentov ovplyvnených činnosťou vulkanických formácií neovulkanitov Vtáčnika, štiavnického stratovulkánu a Kremnických vrchov (Šimon et al. 1997; Kotulová et al. 2010).

Na sedimentoch paleogénu je situované čaušianske súvrstvie (egenburg), ktoré pozostávajú zo sladkovodných, lagunárne brakických a morských sedimentov.



Obr. 1 Banská hydrogeologická mapa Bane Handlová s vyznačenými miestami odberu vzoriek sekundárnych síranov (zostavili J. Halmo, S. Toma a K. Ivan), upravené.



Obr. 2 Sekundárne sírany v blízkosti miesta prieskumného vrtu VŠG-1 v hlavnej banskej chodbe na II. horizonte Východnej šachty v Bani Handlová (odberné miesto č. 1). Foto P. Myšľan.



Obr. 3 Akumulácia sekundárnych síranov tvorená alunogénom, pickeringitom, melanteritom, sadrovcom a natrosideritom na stene chodby 08301-0 pri meračskom bode 1610 na II. horizonte Východnej šachty v Bani Handlová (odberné miesto č. 2). Foto P. Myšľan.



Obr. 4 Ihlicovité kryštály alunogénu. Šírka záberu je 5 mm. Foto J. Demian.

V nadloží sedimentov spodného miocénu nastala počas spodného bádenu až sarmatu depozícia morských, kontinentálnych a vulkanosedimentárnych súvrství. V spodnom bádene bola zaznamenaná vulkanická aktivita na tzv. telese Cígeľ, ktoré je tvorené extrúziami pyroxenicko -amfibolického andezitu a je považované ako prejav začiatku vulkanickej aktivity vo Vtáčniku (Šimon et al. 1997).

V nadloží čaušianskeho súvrstvia je stratigraficky najnižšie situované kamenské súvrstvie (spodný až stredný báden) tvorené epiklastickými vulkanickými konglomerátmi, pieskovcami a ílovcami s polohami brekcií a redeponovaných pyroklastík. Súvrstvie je v handlovskej oblasti prekryté handlovským súvrstvím (vrchný báden), ktoré je tvorené polohami tufitov a piesčito-ílovcovitými sedimentmi, ílovcami až ílmi. V súvrství sú vyvinuté spodný (II.) uhoľný sloj s hrúbkou 2 - 6 m a horný (I.) uhoľný sloj s hrúbkou 3 - 7 m, ktoré sa miestami spájajú do jedného hnedouhoľného sloja o maximálnej hrúbke 17 m. V okolí Novej Lehoty sa pod spodným (II.) slojom nachádza tzv. III. uhoľný sloj s hrúbkou 1 - 4 m. V nadloží uhoľných slojov vystupuje košianské súvrstvie (vrchný báden) tvorené vrstvami ílov až slienitých ílov, lokálne s vrstvami diatomitov. V jeho nadloží leží lehotské súvrstvie (vrchný báden - spodný sarmat) pozostávajúce z piesčitých ílov, štrkov a zlepencov s obsahom tenkých vrstiev uhlia. Sedimentárne súvrstvia sú prerážané a prekryté formáciou Kľakovskej doliny, stránskou formáciou, formáciou Markovho vrchu a vtáčnickou formáciou (vrchný báden - stredný sarmat), pre ktoré sú charakteristické explozívno-efuzívne a pyroklastické horniny dominantne tvorené pyroxenickými a bazaltickými andezitmi s polohami autochtónnych a redeponovaných pyroklastík. Lokálne boli pozorované aj polohy ryolitov (novolehotská formácia) prerážajúce uhoľné sloje. Najvrchnejšiu časť neogénnej výplne Hornonitrianskej kotliny predstavuje lelovské súvrstvie (vrchný panón - pliocén) tvorené ílovito-piesčitými sedimentmi s polohami sladkovodných vápencov, zlepencov a štrkov. Vulkanosedimentárne súvrstvia sú prekryté spodnopleistocénnymi až holocénnymi sedimentmi kvartéru (Čechovič 1959; Beck et al. 1994; Konečný et al. 1983; Kotulová et al. 2010; Šimon et al. 1991, 1997).

Štúdium minerálneho zloženia na Handlovsko-nováckych ložiskách bolo v minulosti zamerané na identifikáciu minerálnych prímesí v uhlí. V ílových vrstvách uhoľných slojov bol identifikovaný ako hlavný minerál montmorillonit, v menšej miere aj kaolinit a illit (Kraus, Šamajová 1970). Na Handlovskom hnedouhoľnom ložisku bol v puklinách pelosideritových konkrécií zistený výskyt whewellitu v asociácii s kremeňom a pyritom (Števko et al. 2011). Uhlie najčastejšie obsahovalo prímesi pyritu a markazitu, lokálne bol identifikovaný aj sadrovec. V nováckej oblasti boli zistené anomálne zvýšené obsahy realgáru a auripigmentu, vo väčšej miere boli na ložisku prítomne rôzne polymorfné modifikácie SiO₂. Súčasť syngenetickej mineralizácie v uhlí predstavuje detritický materiál zložený z kremeňa, biotitu, muskovitu a granátu, ktoré boli splavené do sedimentárneho priestoru z prevažne vulkanických oblastí (Čech, Petrík 1972; Mecháček 1972).

Študované vzorky s výskytom sekundárnych sulfátov boli odobrané dňa 27. 10. 2021 na II. horizonte Východnej šachty bane Handlová (obr. 1). Vzorky určené na mineralogický výskum boli vyselektované z dvoch miest. Nálezy pochádzajú z hlavnej chodby v blízkosti prieskumného vrtu VŠG-1 (obr. 2), ktoré je na hydrogeologickej mape (obr. 1) označené ako odberové miesto č. 1. Väčšia akumulácia supergénnych minerálov pochádza z bočnej prieskumnej chodby 08301-0 v blízkosti meračského bodu 1610 (obr. 3), na hydrogeologickej mape (obr. 1) označenej ako odberové miesto č. 2. Vzorky krasových útvarov, na ktorých sú vykryštalizované sekundárne sulfáty, boli odobrané z viacerých banských chodieb, ktoré prechádzajú cez mezozoické súvrstvia.

Metodika

Vzorky minerálov boli na mieste odberu vyselektované na základe ich makroskopicky rozdielnych znakov. Jednotlivé minerály boli následne pozorované pod binokulárnym mikroskopom za účelom sledovania štruktúrnych vzťahov medzi jednotlivými fázami a následne boli vyseparované pre ich analytickú identifikáciu. Vyselektované vzorky minerálov boli prevedené do práškovej formy pre účely rtg. difrakčnej analýzy.

Röntgenové práškové difrakčné údaje študovaných vzoriek boli získané pomocou práškového difraktometra Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha, ČR, analytik J. Sejkora) s polovodičovým pozične citlivým detektorom LynxEye s využitím CuKa žiarenia za nasledovných podmienok: napätie 40 kV, prúd 40 mA, krok 0.01° 20, čas 8 s/krok detektoru, celkový čas experimentu cca 15 hodín. Pripravené práškové preparáty boli pre zníženie pozadia záznamu nanesené bez média na nosič zhotovený z monokryštálu Si. Pozície jednotlivých difrakčných maxím boli vyhodnotené pomocou programu ZDS pre DOS (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 jednotlivých fáz. Mriežkové parametre boli spresnené pomocou programu Burnhama (1962).

V dôsledku vysokej rozpustnosti sekundárnych sulfátov vo vode bolo chemické zloženie minerálov z radu halotrichit-pickeringit overené semikvantitatívnou chemickou analýzou pomocou energiovo-disperzného analyzátora integrovaného v elektrónovom mikroanalyzátore JEOL JXA-8530F na Ústave vied o Zemi Slovenskej akadémie vied, v. v. i. v Banskej Bystrici pri urýchľovacom napätí 15 kV (analytik T. Mikuš).

I _{obs.}	d _{obs.}	d _{calc.}	h	k	1	I _{obs.}	d _{obs.}	d _{calc.}	h	k	1	I _{obs.}	d _{obs.}	d _{calc.}	h	k	1
66	13.439	13.465	0	2	0	10	3.891	3.893	1	3	1	4	2.958	2.958	-2	-4	1
6	7.336	7.343	1	0	0	9	3.672	3.671	2	0	0	1	2.909	2.909	2	-2	1
5	7.136	7.143	-1	1	0	3	3.624	3.625	-1	-5	1	2	2.848	2.845	-1	-2	2
5	7.020	7.027	1	1	0	5	3.601	3.602	0	-6	1	1	2.741	2.739	2	-4	1
5	6.726	6.733	0	4	0	1	3.573	3.571	-2	2	0	1	2.683	2.683	-1	4	2
3	6.532	6.536	-1	2	0	9	3.453	3.454	-1	7	0	3	2.625	2.625	0	-5	2
1	6.355	6.361	1	2	0	9	3.364	3.364	1	7	0	5	2.4865	2.4873	0	6	2
1	5.989	5.997	0	0	1	2	3.336	3.335	-2	0	1	3	2.4423	2.4424	2	8	0
1	4.915	4.914	-1	1	1	6	3.098	3.100	-2	-3	1	1	2.3171	2.3172	-3	3	1
2	4.883	4.883	-1	-1	1	6	3.098	3.098	-1	8	0	1	2.0358	2.0356	3	7	0
100	4.487	4.488	0	6	0	3	3.071	3.071	-1	7	1	2	2.0153	2.0150	1	-12	1
24	4.386	4.388	-1	3	1	11	3.022	3.023	1	8	0	3	1.9791	1.9779	1	12	1
20	4.322	4.323	-1	-3	1	11	3.022	3.021	-2	4	1	1	1.9248	1.9251	-3	9	0
4	4.276	4.278	1	5	0	2	2.997	2.998	0	0	2	1	1.9172	1.9170	-3	-8	1
10	3.962	3.964	1	-3	1	2	2.990	2.989	2	5	0	1	1.9136	1.9136	2	-11	1

Tabuľka 1 Röntgenové práškové údaje alunogénu

Tabuľka 2 Mriežkové parametre alunogénu (pre triklinickú priestorovú grupu P-1) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

	Handlová	Nová Baňa	Vulcano Island
	táto práca	Fang, Robinson (1976)	Menchetti, Sabelli (1974)
a [Å]	7.413(1)	7.420(6)	7.425(2)
b [Å]	26.944(4)	26.97(2)	26.975(2)
c [Å]	6.051(1)	6.062(5)	6.0608(5)
α [°]	90.05(1)	89.67(5)	90.03(1)
β [°]	97.65(1)	97.34(5)	97.66(2)
γ [°]	91.82(1)	91.53(5)	91.94(1)
V [ų]	1197.1(3)	1202.7	1202.4



Obr. 5 Ihlicovité kryštály bieleho pickeringitu. Šírka záberu je 15 mm. Foto J. Demian.



Obr. 6 BSE obrázok ihličkovitých až vláskovitých kryštálov pickeringitu. Foto *T. Mikuš.*

Charakteristika supergénnej mineralizácie

Výskyt supergénnej mineralizácie je situovaný na II. horizonte Východnej šachty v bani Handlová a je rozsahovo vyvinutá iba v obmedzenej miere. Študovaná supergénna mineralizácia je tvorená akumuláciou rôznych minerálov, ktoré vytvárajú povlaky a kryštalické kôry až agregáty vykryštalizované na stenách banských chodieb v blízkosti prieskumného vrtu VŠG-1 (obr. 1, 2, 3). Najväčšia akumulácia sekundárnych síranov je tvorená kryštalickými agregátmi až kôrami situovanými na stene chodby o rozmeroch približne 1,5 × 1,3 m s hrúbkou do 5 cm. Mineralizácia je tvorená alunogénom, epsomitom, melanteritom, pickeringitom, sadrovcom a sideronatritom.

Alunogén je najrozšírenejším minerálom na lokalite. Dominantne vytvára výrazne žlté kryštalické kôry až agregáty, ktoré sú narastené priamo na betónovej výstuži banskej steny. Alunogén je primárne svetlo- až tmavožltej farby, často je vo vnútorných častiach agregátov sfarbený do tmavooranžova (obr. 4). Agregáty alunogénu sú drobivé a krehké, majú matný až sklovitý lesk. Kôry a agregáty alunogénu sú narastené na pickeringite, kde najväčšia zistená akumulácia týchto minerálov zaberá plochu približne 110 × 80 cm. Hrúbka týchto kôr dosahuje maximálne do 5 cm. Alunogén väčšinou vystupuje v asociácii s pickeringitom, na ktorom je narastený, a so sadrovcom, ktorý po okrajoch obrastá. Výnimočne sa vyskytuje aj spolu s melanteritom, epsomitom a sideronatritom. Lokálne sú kôry alunogénu tvorené nepravidelnými kryštálmi izometrických tvarov.



Obr. 7 Energiovo-disperzné spektrum (EDS) pickeringitu z Handlovej.

Röntgenové práškové difrakčné údaje alunogénu (tab. 1) zodpovedajú publikovaným údajom pre túto fázu ako aj teoretickému práškovému záznamu, ktorý bol vypočítaný z údajov o kryštálovej štruktúre publikovanej v práci Fang, Robinson (1976); intenzity jednotlivých difrakčných maxím sú výrazne ovplyvnené prednostnou orientáciou preparátov. Spresnené mriežkové parametre študovaného alunogénu z lokality Handlová sú v tabuľke 2 porovnané s publikovanými údajmi pre tento minerál.

Pickeringit vytvára biele až žltobiele kryštály v ihličkovitom vývoji, ktoré dosahujú rozmery v priemere 0.5 cm, najväčší kryštál dosahuje rozmer 1.1 cm (obr. 5). V BSE zobrazení je pickeringit tvorený ihličkovitými až vláskovitými kryštálmi, ktoré vystupujú vo forme agregátov (obr. 6). Ihličkovité kryštály majú na čerstvých vzorkách hodvábny lesk, pri vystavení na vzduchu rýchlo zvetrávajú.

I _{obs.}	d _{obs.}	d _{calc.}	h	k	1	I _{obs.}	d _{obs.}	d _{calc.}	h	k	1	I _{obs.}	d _{obs.}	d _{calc.}	h	k	1
1	15.806	15.821	0	1	1	24	3.770	3.769	0	6	2	11	2.679	2.679	1	8	-2
5	10.465	10.437	0	0	2	5	3.658	3.659	1	5	1	4	2.603	2.603	2	1	3
25	9.588	9.587	0	1	2	5	3.606	3.608	1	1	4	3	2.576	2.576	1	8	2
12	7.910	7.910	0	2	2	82	3.496	3.495	0	6	3	3	2.576	2.576	2	5	0
3	6.692	6.688	0	1	3	82	3.496	3.494	1	2	4	3	2.560	2.559	2	2	3
14	6.035	6.035	0	2	3	11	3.443	3.444	0	1	6	3	2.560	2.560	2	3	-5
10	5.823	5.822	0	4	1	3	3.344	3.344	0	2	6	7	2.549	2.549	1	4	6
9	5.274	5.274	0	3	3	7	3.325	3.326	1	3	4	3	2.513	2.512	2	1	-6
5	5.241	5.243	0	4	2	3	3.273	3.272	1	6	1	3	2.4679	2.4676	1	9	-1
16	4.944	4.944	1	1	-3	6	3.170	3.171	1	2	-6	3	2.4554	2.4549	0	7	6
100	4.793	4.793	0	2	4	4	3.156	3.156	1	6	-3	4	2.3961	2.3967	0	4	8
7	4.660	4.662	1	2	-3	2	3.101	3.101	0	7	3	2	2.3825	2.3838	1	7	-6
14	4.589	4.589	1	3	1	3	3.073	3.071	2	0	-2	3	2.2982	2.2979	0	5	8
3	4.531	4.531	1	2	2	5	3.043	3.043	1	3	-6	2	2.2856	2.2855	0	8	6
5	4.396	4.399	0	5	2	6	3.017	3.017	0	4	6	6	2.2780	2.2780	0	2	9
391	4.367	4.367	1	0	-4	6	3.017	3.016	2	1	0	2	2.2454	2.2456	1	1	8
28	4.293	4.293	1	4	0	5	2.967	2.967	2	1	-3	3	2.2297	2.2328	1	10	-2
15	4.160	4.161	1	4	-2	10	2.888	2.888	1	4	-6	3	2.2297	2.2294	0	3	9
27	4.106	4.109	1	2	-4	8	2.827	2.827	0	5	6	2	2.1926	2.1916	2	4	-7
27	4.106	4.104	1	4	1	5	2.780	2.779	0	8	3	5	2.0120	2.0116	0	12	1
8	3.983	3.984	1	2	3	5	2.758	2.758	2	3	1	3	1.8728	1.8734	3	3	2
17	3.947	3.947	0	2	5	5	2.758	2.758	1	6	-5	3	1.8590	1.8581	0	13	1
3	3.877	3.880	1	4	-3	5	2.715	2.714	1	7	-4	3	1.8590	1.8588	1	6	-10

Tabuľka 3 Röntgenové práškové údaje pickeringitu

Tabuľka 4 Mriežkové parametre pickeringitu (pre monoklinickú priestorovú grupu P2,/c) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

		<i>a</i> [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [ų]
Handlová	táto práca	6.1808(8)	24.252(2)	21.220(2)	100.36(1)	3128.8(6)
Roccalumera	Quartieri et al. (2000)	6.1844(2)	24.2715(9)	21.2265(7)	100.326(4)	3134.59

Tabuľka 5 Röntgenové práškové údaje melanteritu

I _{obs.}	d _{obs.}	d _{calc.}	h	k	1	I _{obs.}	d _{obs.}	d _{calc.}	h	k	1	I _{obs.}	d _{obs.}	d _{calc.}	h	k	1
6	5.436	5.432	1	0	-2	21	3.184	3.182	1	1	-3	11	2.636	2.635	3	2	0
7	5.397	5.398	1	1	-1	8	3.104	3.107	0	2	1	14	2.609	2.611	4	1	-3
100	4.872	4.880	1	1	1	8	3.104	3.105	2	1	-3	5	2.461	2.461	1	0	4
89	4.841	4.840	2	0	-2	3	2.993	2.994	4	1	0	4	2.386	2.385	0	2	3
5	4.507	4.506	1	0	2	5	2.923	2.925	4	1	-2	2	2.299	2.299	5	1	1
33	4.013	4.006	2	1	1	4	2.722	2.721	5	0	-2	3	2.175	2.175	6	1	-2
4	3.684	3.691	2	0	2	9	2.713	2.712	4	1	1	9	1.962	1.962	3	3	-1
4	3.253	3.252	0	2	0												

Tabuľka 6 Mriežkové parametre melanteritu (pre monoklinickú priestorovú grupu P2,/c) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

		<i>a</i> [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
Handlová	táto práca	14.022(5)	6.503(2)	10.945(4)	105.83(3)	960.2(7)
Richmond mine	Peterson (2003)	14.04(1)	6.502(2)	10.952(6)	105.81(6)	962(1)
Fornovolasco	Mauro et al. (2018)	14.0751(8)	6.5014(4)	11.0426(6)	105.632(3)	973.11(10)
synt.	Baur (1964)	14.072	6.503	11.041	105.57	973.3

Minerály lokálne vytvárajú aj kryštalické kôry, ktoré narastajú na stenách tvorených betónovou výstužou. Ihličkovité kryštály sú zoskupené do niekoľko desiatok cm veľkých agregátov, cez ktoré väčšinou prerastá alunogén, loká-Ine sa vyskytujú v asociácii s melanteritom, epsomitom a sideronatritom. Pickeringit v spodných častiach chodieb na kontakte s limonitom vytvára tmavožlté, oranžové až svetlohnedé agregáty, ktorých farba je pravdepodobne spôsobená prímesami Fe oxidov a hydroxidov. Pickeringit (MgAl₂[SO₄]₄:22H₂O) vytvára s halotrichitom (FeAl₂[-SO,], 22H, O) izomorfný rad, ktorý bol v dôsledku rozlíšenia minerálov podrobený semikvantitatívnej chemickej analýze (EDS). Skúmaná bola jedna vzorka odobraná z odberného miesta č. 2 (obr. 1). Chemické zloženie minerálu pozostáva okrem hlavných oxidov SO₃ (69.86 hm. %) a Al₂O₃ (21.33 hm. %) z dominantne zastúpeného MgO (8.79 hm. %) s minoritným obsahom FeO (0.03 hm. %), na základe čoho je analyzovaný minerál klasifikovaný ako pickeringit (obr. 7).

Röntgenové práškové difrakčné údaje pickeringitu (tab. 3) zodpovedajú publikovaným údajom pre túto fázu ako aj teoretickému práškovému záznamu, ktorý bol vypočítaný z údajov o kryštálovej štruktúre publikovanej v práci Quartieri et al. (2000); zistené rozdiely v intenzitách jednotlivých difrakčných maxím sú pravdepodobne odrazom prednostnej orientácie preparátov. Spresnené mriežkové parametre študovaného pickeringitu z lokality Handlová sú v tabuľke 4 porovnané s publikovanými údajmi pre tento minerál.

Melanterit bol zistený iba lokálne vo forme svetlozelených, polopriehľadných kryštalických sklovitých kôr narastených na alunogéne a pickeringite po okrajoch



Obr. 8 Žltý kryštalický agregát tvorený sideronatritom a epsomitom medzi bielymi kryštálmi pickeringitu. Čierne znečistenie ihlicovitých kryštálov pickeringitu je spôsobené uhoľným prachom. Šírka záberu je 5 mm. Foto J. Demian.

Tabuľka 7 Röntgenové práškové údaje hexahydritu

I _{obs.}	d _{obs.}	d _{calc.}	h	k	1	I _{obs.}	d _{obs.}	d _{calc.}	h	k	1	I _{obs.}	d _{obs.}	d _{calc.}	h	k	1
4	6.036	6.042	0	0	4	2	3.290	3.291	0	2	3	6	2.2936	2.2931	3	1	-8
5	5.793	5.798	1	1	-1	13	3.193	3.194	1	1	6	9	2.2788	2.2773	2	2	6
2	5.580	5.579	1	1	1	9	3.029	3.030	3	1	-2	4	2.2655	2.2651	1	3	-3
42	5.445	5.448	1	1	-2	8	2.963	2.963	3	1	-3	4	2.0670	2.0665	4	2	-2
38	5.096	5.100	1	1	2	30	2.935	2.937	2	0	6	3	2.0194	2.0195	4	2	-4
9	4.999	5.001	2	0	0	33	2.899	2.899	2	2	-2	5	2.0112	2.0107	3	1	8
4	4.931	4.935	1	1	-3	12	2.789	2.790	2	2	2	4	1.9931	1.9927	1	3	6
30	4.873	4.876	2	0	-2	12	2.769	2.768	2	0	-8	3	1.9777	1.9771	4	2	-5
6	4.551	4.555	1	1	3	6	2.687	2.687	0	2	6	7	1.8791	1.8788	4	2	4
100	4.391	4.392	1	1	-4	10	2.679	2.678	2	2	3	5	1.8641	1.8635	3	3	-5
11	4.156	4.158	2	0	-4	5	2.574	2.575	3	1	4	2	1.8574	1.8569	1	1	12
45	4.034	4.036	1	1	4	11	2.522	2.522	4	0	-2	2	1.8179	1.8192	1	3	8
8	3.890	3.891	1	1	-5	3	2.4680	2.4675	2	2	-6	2	1.7981	1.7978	0	4	1
17	3.605	3.606	2	0	4	2	2.3369	2.3372	1	3	0	2	1.7819	1.7815	2	0	12
12	3.455	3.456	1	1	-6	3	2.3158	2.3157	0	2	8	4	1.7626	1.7625	3	3	-7
10	3.383	3.384	2	0	-6	3	2.3037	2.3033	1	1	-10						

Tabuľka 8 Mriežkové parametre hexahydritu (pre monoklinickú priestorovú grupu C2/c) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

		<i>a</i> [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [ų]
Handlová	táto práca	10.107(1)	7.2114(8)	24.424(3)	98.28(1)	1761.7(3)
synt.	Zalkin et al. (1964)	10.110(5)	7.212(4)	24.41(1)	98.30(5)	1761.2
Czerwionka	Kruszewski (2013)	10.012(8)	7.225(2)	24.461(3)	97.88(8)	1752.7

mineralizovaných úsekov v spodných častiach banských chodieb pri odberných miestach č. 1 a 2 (obr. 1). Minerál sa nachádza aj vo forme kryštalických sýtozelených agregátov veľkosti do 1.5 × 1.5 cm, ktorý sa vyskytuje v blízkosti koľajovej dráhy vo viacerých chodbách a prekopoch na II. horizonte Východnej šachty. Spomenutý výskyt však nemožno považovať na súčasť vlastnej mineralizácie.

Röntgenové práškové difrakčné údaje melanteritu (tab. 5) zodpovedajú publikovaným údajom pre túto fázu ako aj teoretickému práškovému záznamu, ktorý bol vypočítaný z údajov o kryštálovej štruktúre publikovanej v práci Peterson (2003); intenzity jednotlivých difrakčných maxím sú výrazne ovplyvnené prednostnou orientáciou preparátu. Spresnené mriežkové parametre študovaného melanteritu z lokality Handlová sú v tabuľke 6 porovnané s publikovanými údajmi pre tento minerál.

Sideronatrit sa prerastá spolu s epsomitom. Na lokalite sa sideronatrit vyskytuje vzácne iba vo forme tenkoihličkovitých guľovitých agregátov veľkosti maximálne 2 mm, ktoré sú narastené na alunogéne a pickeringite (obr. 8). Sideronatrit sa od alunogénu vizuálne odlišuje sfarbením, má tmavší odtieň tmavožltej až oranžovej farby. Práškové agregáty sideronatritu a epsomitu boli zistené aj v asociácii s pickeringitom, kde vytvárajú biele až svetložlté guľovité agregáty o veľkosti pod 1 mm. Distribúcia týchto agregátov je viazaná na voľné priestory medzi ihličkovitými kryštálmi pickeringitu, výnimočne aj alunogénu.

Sideronatrit a epsomit boli identifikované iba v zmesi na základe röntgenových práškových dát. Najvýznamnejšie difrakčné maximá sideronatritu 10.252/100, 4.905/37, 3.424/10 a 3.067/9 zodpovedajú teoretickému záznamu vypočítanému z kryštálovej štruktúry publikovanej v práci Scordari, Ventruti (2009). Zistené difrakčné maximá epsomitu 5.347/18, 5.302/18, 4.489/26, 4.215/100, 4.201/59, 2.880/24, 2.747/23 a 2.677/18 sú v zhode s teoretickým záznamom vypočítaným z kryštálovej štruktúry publikovanej v práci Mauro et al. (2018).

Sadrovec sa vyskytuje vykryštalizovaný priamo na betónovej výstuži v paragenéze s alunogénom a výnimočne aj s pickeringitom a melanteritom. Sadrovce vytvárajú číre až priehľadné tabuľkovité kryštály predĺžené v jednom smere s výrazným povrchovým ryhovaním, ktorých veľkosť dosahuje v priemere 2 - 3 mm. Najväčšia plocha tvorená drobnými kryštálmi sadrovca dosahovala rozmer 150 × 50 cm. V širšom okolí prieskumného vrtu VŠG-1 (obr. 1) sú banské steny pokryté krasovou výzdobou, ktorá vznikala vyzrážaním rozpustených uhličitanov z roztoku hydrogenuhličitanu vápenatého, ktorý vznikol obohatením banských vôd o Ca, geneticky viazaný na prostredie mezozoických karbonátických súvrství hronika a fatrika a na spodnotriasové sadrovce verfénu. Krasovú výzdobu tvoria stalaktity, stalagmity, brčká, sintrové kôry až sintrové záclony, káskady a ďalšie krasové formy dominantne kalcitového zloženia. Na kalcitových krasových útvaroch bol röntgenovou práškovou difrakčnou analýzou potvrdený sadrovec, ktorý vytvára číre až biele kryštalické agregáty. Lokálne bol v asociácii so sadrovcom potvrdený aj **hexahydrit** vo forme bielych práškovitých agregátov makroskopicky neodlíšiteľných od sadrovca.

Röntgenové práškové difrakčné údaje hexahydritu (tab. 7) zodpovedajú publikovaným údajom pre túto fázu ako aj teoretickému práškovému záznamu, ktorý bol vypočítaný z údajov o kryštálovej štruktúre publikovanej v práci Zalkin et al. (1964). Spresnené mriežkové parametre študovaného hexahydritu z lokality Handlová sú v tabuľke 8 porovnané s publikovanými údajmi pre tento minerál.

Diskusia

Genetická interpretácia vzniku sekundárnych sulfátov na ložisku Handlová je problematická, čo je spôsobené absenciou priameho kontaktu minerálov s horninou, nakoľko sú banské chodby vystužené betónovou výstužou. Predpokladáme, že mineralizácia na II. horizonte Východnej šachty v bani Handlová vznikla v dôsledku infiltrácie banských vôd a následnou degradáciou Fe sulfidov a Fe bohatých karbonátov inkorporovaných v pelosideritoch, ktoré sú súčasťou ílovcov až siltovcov (obr. 9). Pelosiderity majú nepravidelný výskyt vo forme slojov alebo šošoviek uprostred ílov až ílovcov, v ktorých boli zistené kryštály sadrovca tvoriace výplň puklín vzniknutých počas diagenézy sedimentov (Čech, Petrík 1972).

Vznik sekundárnych sulfátov zo sulfidov obsiahnutých v uhlí je nepravdepodobný, nakoľko obsahy sulfidov v handlovských uhoľných slojoch sú relatívne nízke a uhoľné sloje sa nachádzajú vo vzdialenejších partiách uhoľného ložiska oddelené nepriepustnou ílovcovou vrstvou. Vplyv na distribúciu železa na skúmanom území mohli mať aj postvulkanické procesy, ktoré sú viazané na



Obr. 9 Poloha pelosideritov v ílovcoch v blízkosti akumulácie sekundárnych síranov na ložisku Handlová. Šírka záberu je 30 cm. Foto P. Myšľan.

relatívne blízke vulkanické telesá andezitov situované vo Východnej šachte bane Handlová. Ďalší nezanedbateľný vplyv na výsledné minerálne zloženie sulfátov mohli spôsobiť roztoky, ktoré sú kontaminované prvkami obsiahnutými v betónových pažniciach.

Predpokladom vzniku sekundárnych sulfátov je prítomnosť sulfidických minerálov (najmä pyritu a markazitu), ktoré zvetrávajú v prostredí bohatom na kyslík a vodu. Oxidácia pyritu vo vodnom prostredí zahŕňa viaceré komplexné oxidačné mechanizmy, ktoré sú zapríčinené najmä prítomnosťou kyslíka rozpusteného vo vode a rozpustným Fe³⁺ iónom (Holmes, Crundwell 2000). Produktom rozpadu pyritu vo vodnom prostredí je H₂SO₄, ktorá je inkorporovaná v kolujúcich roztokoch. Tieto kyslé roztoky reagujú aj s primárnymi minerálmi v ílovitých sedimentoch a pelosideritoch (napr. s kaolinitom) za vzniku sulfátov (napr. alunogénu) pri relatívne nízkych teplotách a tlakoch (Martin et al. 2000). Z roztokov na kontakte horniny a prostredia s voľnými priestormi dochádza za predpokladu nízkoteplotného odplynenia alebo solubilizácie (Kruszewski 2013; Parafiniuk, Kruszewski 2010) k precipitácii sulfátov.

Sukcesná schéma vyjadrujúca postupnosť formovania študovaných sulfátov je interpretovaná z paragenetických vzťahov medzi jednotlivými minerálmi a závisí od rozdielnej rozpustnosti jednotlivých fáz. Predpokladáme, že ako prvé vznikali tabuľkovité kryštály sadrovcov, ktoré sú obrastané akumuláciami ihličkovitého pickeringitu a alunogénom. Melanterit a zmes epsomitu a sideronatritu vypĺňajú voľné priestory medzi jednotlivými ihličkovitými kryštálmi a preto predpokladáme, že kryštalizovali v poslednom štádiu vývoja supergénnej mineralizácie.

Krasová výzdoba, na povrchu ktorej boli identifikované kryštály až agregáty sadrovcov a hexahydritu, predstavuje rozdielne prostredie vzniku študovaných sulfátov, v dôsledku čoho je vyčlenená ako samostatné vývojové štádium sulfátovej mineralizácie. Mineralizácia je geneticky viazaná na mezozoické karbonatické súvrstvia hronika a fatrika a na spodnotriasové sadrovce verfénu (Biely et al. 1985).

Záver

Výskyt minerálnej asociácie supergénnych minerálov na II. horizonte Východnej šachty v bani Handlová predstavuje zaujímavý mineralogický nález, ktorý je na študovanom dobývacom priestore jedinečný svojím ojedinelým výskytom. Identifikovaných bolo sedem minerálov zo sulfátovej skupiny, a to sadrovec, alunogén, pickeringit, melanterit, sideronatrit, epsomit a hexahydrit. Akumulácie minerálov sa vytvorili na banských stenách, kde boli vystavené banskému vzduchu a infiltrujúcim podzemným vodám počas niekoľko desiatok rokov dlhého obdobia existencie banského diela. Sekundárne sírany sú produktom zvetrávania Fe bohatých karbonátov, pyritu a ďalších sulfidických minerálov, ktoré sú obsiahnuté v asociujúcich sedimentárnych horninách vo forme pelosideritov. Loká-Ine boli identifikované sadrovce a hexahydrity vyskytujúce sa vo forme priesvitných kryštálov až bielych agregátov vzniknuté na krasových útvaroch. Tieto minerály sú geneticky viazané na mezozoické karbonatické horniny a spodnotriasové polohy sadrovcov. Akumulácie minerálov sú v súčasnosti (2022) neprístupné, čo je spôsobené odstávkou banského diela a následným zaplavením podzemných priestorov.

Poďakovanie

Autori sa chcú poďakovať Hornonitrianskym baniam Prievidza, a. s., ktoré nám umožnili odobrať vzorky použité na výskum a za poskytnutie hydrogeologickej mapy skúmaného územia. Naša vďaka patrí Jiřímu Sejkorovi za rtg. analýzy, ich spracovanie a interpretáciu. Za vypracovanie EDS analýzy a BSE fotografie ďakujeme Tomášovi Mikušovi a za vyhotovenie mikrofotografií ďakujeme Jurajovi Demianovi. Za konštruktívne pripomienky, ktoré pomohli k skvalitneniu rukopisu ďakujeme recenzentom Pavlovi Škáchovi a Petrovi Paulišovi. Táto práca vznikla vďaka finančnej podpore Ministerstva kultury ČR v rámci inštitucionálneho financovania dlhodobého koncepčného rozvoja výskumnej organizácie Národní muzeum (DKR-VO 2019-2023/1.II.d, 00023272).

Literatúra

- BAUR WH (1964) On the crystal chemistry of salt hydrates. III. The determination of the crystal structure of FeSO₄. 7H₂O (melanterite). Acta Cryst 17: 1167-1174
- BECK J, ŠARKAN J, DAUBNER P, SIVÁK I, HOPKOVÁ M, PIPIŠKA S, CHRIBÍK J (2009) Handlová - výhradné ložisko - záverečná správa s výpočtom zásob, dobývací priestor Handlová, surovina: hnedé uhlia, stav k: 1. 1. 2009. Nováky: Hornonitrianske bane Prievnidza, záverečná správa, 1-64
- BECK J, ŠIMEČEK M, HRICOVÁ K, SOBOTA J, GESCHWANDTNER R, TOMAŠÍKOVÁ E, HOPKOVÁ M, SCHIKOR K, DAUBNER P (1994) Záverečná správa s výpočtom zásob výhradné ložisko Handlová, dobývací priestor Handlová, surovina: hnedé uhlie, stav k 1. 1. 1994. Handlová: Hornonitrianske bane, záverečná správa, 1-226
- BIELY A, FUSÁN O, FRANKO O (1985) Štruktúrno-tektonická schéma predterciérneho podložia Hornonitrianskej kotliny 1:100 000, čiastková záverečná správa za rok 1985, GÚDŠ, 1-14
- BOUŠKA V, DVOŘÁK Z (1997) Nerosty severočeské hnedouhelné pánve. Dick, Praha, 1-160
- BURNHAM CHW (1962) Lattice constant refinement. Carnegie Inst Washington Year Book 61: 132-135
- Čесн F, Реткік F (1972) Klasifikačné zatriedenie a popis minerálnej prímesi v slojoch handlovsko-nováckej oblasti. Min Slov 4(16): 257-265
- ČECHOVIČ V (1959) Geológia treťohorných vrstiev, okraj handlovskej uhoľnej panvy. Geol práce, Zoš 53: 5-58
- ČERNÝ P (1953) Sekundárne sulfáty na ložisku Smolník. Spisy přírodověd Fak Masaryk Univ (Brno): 1-46
- DUBANSKÝ Á, KRÁLOVÁ M (1959) Geochemie sekundárních sulfátů z Dubníka u Prešova. Sbor Vys Šk chem-technol 3: 171-186
- Ďuða R (1993) Die mineralien der Gold und Silber lagersttäte von Kremnitz (Kremnica) in der Slowakei. Mineral Welt 5: 20-32
- Ďuňa R, Kaličiaková E, Kotulák P (1985) Hypergénna mineralizácia lokality Nižná Myšľa. Zbor Východoslov múz v Košiciach, Prír Vedy 26: 7-21
- FANG JH, ROBINSON PD (1976) Alunogen, Al₂(H₂O)₁₂ (SO₄)₃·5H₂O; its atomic arrangement and water content. Am Mineral 61: 311-317
- GRoss P (2008) Litostratigrafia Západných Karpát: Paleogén - podtatranská skupina. ŠGÚDŠ, 1-77
- GROSS P, KOHLER E, SAMUEL O (1984) Nové litostratigrafické členenie vnútrokarpatského paleogénu. Geol Práce, Spr 81: 103-117

- HOLMES PR, CRUNDWELL FK (2000) The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: an electrochemical study. Geochim Cosmochim Acta 64(2): 263-274
- KONEČNÝ P, LEXA J, PLANDEROVÁ E (1983) Stratigrafické členenie neovulkanitov Stredného Slovenska. Západ Karpaty, Sér Geol 9: 1-203
- Kotulová J, Švasta J, Pauditš P, Janega A, Dananaj I, Halmo J, Elečko M, Šimon L, Zlocha M, Šarkan J, Fazekaš J, Müller M (2010) Hornonitrianska kotlina - trojrozmerné geologické modelovanie exponovaného územia, regionálny geologický výskum. ŠGÚDŠ, Bratislava, záverečná správa, 1-236
- KRAUS I, ŠAMAJOVÁ E (1970) Mineralogické zloženie a genéza ílových sedimentov v neogénnych uhoľných panvách na strednom Slovensku. Zbor geol vied Západ Karpaty 13: 89-108
- KRUSZEWSKI Ł (2013) Supergene sulphate minerals from the burning coal mining dumps in the Upper Silesian Coal Basin, South Poland. Int J Coal Geol 105: 91-109
- Kušik R (1970) Hexahydrit a epsomit z Kremnice. Min Slov 2(6): 125-132
- MAHEĽ M (1985) Geologická stavba Strážovských vrchov. GÚDŠ, 1-221
- MACHAJOVÁ Z, VERBICH F, SÝKORA I (2000) Geologická a petrografická charakteristika ložiska Handlová. Acta Montan Slov 5(3): 261-264
- MARTIN R, RODGERS KA, BROWNE PRI (2000) Aspects of the distribution and movement of aluminium in the surface of the Te Kopia geothermal field, Taupo Volcanic Zone, New Zealand. Appl Geochem 15(8): 1121-1136
- MATÝSEK D, JIRÁSEK J, OSOVSKÝ M, SKUPIEN P (2014) Minerals formed by the weathering of sulfides in mines of Czech part of the Upper Silesian Basin. Min Mag 78(5): 1265-1286
- MAURO D, BIAGIONI C, PASERO M (2018) Crystal-chemistry of sulfates from Apuan Alps (Tuscany, Italy). I. Crystal structure and hydrogen bond system of melanterite, Fe $(H_2O)_{e}(SO_4) \cdot H_2O$. Period Mineral 87: 89-96
- MECHÁČEK E (1972) Mikroelemente in Flözen des Kohlenbeckens von Handlová-Nováky. Geol Zbor Geol Carpath 23(2): 311-330
- MENCHETTI S, SABELLI C (1974) Alunogen: Its structure and twinning. Tsch Mineral Petrogr Mitt 21: 164-178
- 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
- PARAFINIUK J, KRUSZEWSKI Ł (2010) Minerals of the ammonioalunite-ammoniojarosite series formed on a burning coal dump at Czerwionka, Upper Silesian Coal Basin, Poland. Min Mag 74(4): 731-745

- PETERSON RC (2003) The relationship between Cu content and distortion in the atomic structure of melanterite from the Richmond mine, Iron Mountain, California. Can Mineral 41: 937-949
- QUARTIERI S, TRISCARI M, VIANI A (2000) Crystal structure of the hydrated sulphate pickeringite $(MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O)$ X-ray powder diffraction study. Eur J Mineral 12: 1131-1138
- SCORDARI F, VENTRUTI G (2009) Sideronatrite, Na₂Fe $(SO_4)_2(OH) \cdot 3H_2O$: Crystal structure of the orthorhombic polytype and OD character analysis. Am Mineral 94: 1679-1686
- SZAKÁLL S, FÖLDVÁRI M, PAPP G, KOVÁCS-PÁLFFY P, KOVÁCS A (1997) Secondary sulphate minerals from Hungary. Mineral Petrogr Acta 38: 7-63
- ŠAMAJOVÁ E, HVOŽĎARA P (1970) Sekundárne sírany z Banskej Štiavnice. Acta Geol Geogr Univ Comen, Geol 19: 201-211
- ŠIMON L, ELEČKO M, LEXA J, KOHÚT M, HALOUZKA R, GROSS P, PRISTAŠ J, KONEČNÝ V, MELLO J, POLÁK M, VOZÁROVÁ A, VOZÁR J, HAVRILLA M, KÖHLEROVÁ M, STOLÁR M, JÁNOVÁ V, MARCIN D, SZALAIOVÁ V (1997) Vysvetlivky ku geologickej mape Vtáčnika a Hornonitrianskej kotliny. GÚDŠ, Bratislava, 1-281
- ŠIMON L, LEXA J, HALOUZKA R (1991) Faciálny model formácie Kľakovskej doliny južne od Handlovej, Manuskript, archív GS SR, 1-57
- Šтеvко M, Bačiк P, Cagáň P (2011) Výskyt whewellitu v pelosideritoch uhoľného ložiska Handlová (Slovenská republika). Bull Mineral Petrolog 19(1): 27-31
- ŠTEVKO M, TURECKÝ L, BÁLINTOVÁ T, SEČKÁR P (2011) Silbermineralien, Klebelsbergit und andere Neufunde aus Kremnica (Kremnitz), Slowakei. Lapis 36(7-8): 29-35
- ULRICH F (1923) Mineralogické paběrky z Báňské Štiavnice a okolí I. Čas Mineral Geol 1(2-3): 52-87
- 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
- YOUNG B, NANCARROW PHA (1988) Rozenite and other sulphate minerals from the Cumbrian coalfield. Min Mag 52: 551-553
- ZALKIN A, RUBEN H, TEMPLETON DH (1964) The crystal structure and hydrogen bonding of magnesium sulphate hexahydrite. Acta Cryst 17: 235-240
- ZODROW EL, WILTSHIRE J, McCANDLISH K (1979) Hydrated sulfates in the Sydney coalfield of Cape Breton, Nova Scotia, II. Pyrite and its alteration products. Can Mineral 17(1): 63-70