Sekundárne minerály z polymetalickej mineralizácie pri Valaskej Belej, Slovenská republika

Secondary minerals from the base metals mineralization near Valaská Belá, Slovak Republic

Martin Števko¹⁾, Daniel Ozdín¹⁾, Peter Bačík²⁾, Jaroslav Pršek^{3,1)} a Roman Gramblička⁴⁾

¹⁾ Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

²⁾ Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, SOLIPHA, Katedra mineralógie a petrológie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

³⁾ Department of Economic geology, AGH, University of Science and Technology, AI. Mickiewicza 30,

43 309 Kraków, Poľsko

⁴⁾ Pod Hájom 1097/91, 018 41 Dubnica nad Váhom, Slovenská republika

ŠTEFKO M., OZDÍN D., BAČÍK P., PRŠEK J., GRAMBLIČKA R. (2008): Sekundárne minerály z polymetalickej mineralizácie pri Valaskej Belej, Slovenská republika. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **16/2**, 177-184. ISSN: 1211-0329.

Abstract

We describe hydrothermal base metal mineralization, which has not yet been particularly investigated in previous works. Small mine dump occurs in quartz-biotite paragneissis near Valaská Belá in the Strážovské vrchy Mts., the western part of Slovak Republic. Primary filling of the hydrothermal vein is formed by quartz, carbonates, galena, sphalerite, chalcopyrite, pyrite, tetrahedrite and bournonite. Our research was oriented on the interesting supergene zone. Cerussite as well as pyromorphite is the most abudant secondary mineral. Transparent cerussite crystals are up to 3 mm in size. The unit-cell parameters of cerussite are a = 5.175 (2), b = 8.486 (2), c = 6.136 (2) Å and V = 269.5 (1) Å³. Yellow to yellow-green pyromorphite occurs in three morphological forms – fine-like, globular and chaotically grown crystals on matrix. The pyromorphite unit-cell parameters a = 9.986 (2), c = 7.353 (2) Å and V = 635.1 (3) Å³ suggest low substitution P \rightarrow As. Chemically clear hemimorphite forming tabular crystals grouping to radial aggregates up to 2 mm in size has unit-cell parameters a = 8.352 (3), b = 10.697 (4), c = 5.107 (3) Å and V = 456.3 (3) Å³. X-ray pattern and unit-cell parameters of orange wulfenite (a = 5.432 (1), c = 12.110 (3) Å and V = 357.4 (2) Å³) forming dipyramidal crystals up to 2 mm in size are the first analytical data after a 80 years from Slovak Republic. Hemimorphite crystalized single in cavities and fissures and succesion other secondary minerals is as follows: cerussite \rightarrow pyromorphite \rightarrow wulfenite.

Key words: base metals mineralization, cerussite, hemimorphite, pyromorphite, wulfenite, X-ray powder data, unitcell parameters, Valaská Belá, the Strážovské vrchy Mts., Slovak Republic

Úvod

Prevažne hnedý pyromorfit je na Slovensku známy predovšetkým z oxidačnej zóny ložiska Banská Štiavnica (Zipser 1817), Hodruša - Hámre a Vyhne (Cotta, Fellenberg 1862). Uvádzaný je tiež z ložiska Jasenie - Soviansko (Zeparovich 1859) a zelený z ložiska Poniky - Drienok (Zipser 1817). Ďalšie, prevažne sporné a bližšie necharakterizované výskyty sú uvedené v práci Koděru et al. (1986 - 1990).

Prvým známym výskytom wulfenitu v Slovenskej republike bola Jarabá (Tokody 1924). Z Banskej Štiavnice ho opísal Rosický (1929). Szakáll ed. (2002) uvádzaju z Banskej Štiavnice kryštály wulfenitu veľké až 1 cm. Tento údaj je veľmi nepravdepodobný.

Hemimorfit je na území Slovenska hojnejší ako predchádzajúce dva minerály, avšak väčšina lokalít z jeho výskytom bola opísaná za posledných približne 25 rokov. Z Ardova ho opísal (Schmidt 1884), z Jelšavy Herčko (1984), Ochtinej Mrázek a Ďuďa (1983) a z Píly pri Žarnovici Zepharovich (1859). Problematické alebo nejasné sú jeho historické výskyty v Banskej Štiavnici a Ľubietovej uvádzané v práci Koděru et al. (1986 - 1990). Novšie boli opísané 3 výskyty hemimorfitu z Nízkych Tatier: Malužiná (Ženiš, Friedl 1992), jaskyňa Zlomísk pri Liptovskom Jáne (Ozdín et al. 2001) a Jasenie-Soviansko (Luptáková, Chovan 2003).

Z vyššie uvedených údajov vyplýva, že na Slovensku sú pyromorfit, hemimorfit a wulfenit, pomerne zriedkavé až vzácne minerály a väčšina údajov o nich pochádza z 19. storočia. Preto je tento príspevok venovaný novému výskytu sekundárnych minerálov Pb a Zn, ktorý bol zistený na malom výskyte polymetalickej mineralizácie pri terénnych prácach v oblasti Valaskej Belej, v kryštaliniku Strážovských vrchov, má poskytnúť jedny z prvých analytických údajov týchto minerálov z nášho územia. Predmetom príspevku je predovšetkým mineralogická charakteristika sekundárnych minerálov: ceruzitu, hemimorfitu, pyromorfitu a wulfenitu.

Lokalizácia a geológia výskytu

Malý výskyt polymetalickej mineralizácie sa nachádza 2 km na JV od obce Valaská Belá v bezmennej doline ktorá ústi pri osade Vlčkovci (obr. 1) v nadmorskej výške 550 m n. m. v Strážovských vrchoch. Zemepisné súrad-



Obr. 1 Lokalizácia a geologická pozícia výskytu polymetalickej mineralizácie (Maheľ et al. 1981, upravené). Legenda: Tatrikum: 1 - kremité biotitické pararuly; 2 - apliticko-pegmatitové granity; 3 - mezozoické sedimentárne horniny (kremence, dolomity, vápence, bridlice, slieňovce a pieskovce); Fatrikum: 4 - mezozoické sedimentárne horniny (kremence, dolomity, vápence, bridlice, slieňovce a pieskovce); 5 - kvartérne sedimenty; 6 - zlomy: zistené, predpokladané; 7 - príkrovové línie prvého rádu; 8 - výskyt polymetalickej mineralizácie.



Obr. 2 Halda s výskytom sekundárnych minerálov. Foto M. Števko, Obr. 3 Idomorfné kryštály ceruzitu. Veľkosť november 2007. väčšieho kryštálu 1.5 mm. Foto D. Ozdín.

nice lokality sú 48°52′37.22′′ severnej zemepisnej šírky a 18°25′03.39′′ východnej zemepisnej dĺžky. O tomto výskyte nie sú v literatúre žiadne konkrétne údaje. Mineralizácia bola v minulosti nafáraná krátkou štôlňou v blízkosti ktorej sa nachádza malá halda (obr. 2). Okolie Valaskej Belej je charakteristické pestrou geologickou stavbou, na ktorej sa podieľa tak kryštalinikum a autochtónny obal tatrika ako aj alochtónne príkrovy, fatrikum a hronikum. Zrudnenie vystupuje v kremitých biotitických pararulách, ktoré sú súčasťou tatrického kryštalinika (Maheľ et al. 1981).

Metodika

Všetky študované vzorky pochádzajú z haldového materiálu. Röntgenové práškové údaje ceruzitu, hemimorfitu, pyromorfitu a wulfenitu boli získané pomocou difraktometra Bruker D8 Advance (laboratórium RTG difrakcie SOLIPHA, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava) za týchto podmienok: anóda/filter Cu/Ni, detektor LynxEye, urýchľovacie napätie 40 kV, prúd 40 mA, krok 0.02° 20, čas 0.5 s/krok, rozsah merania 4 - 65° 20. Pre zníženie pozadia záznamu bol práškový preparát nanesený pomocou etanolu na nosič zhotovený z monokryštálu Si. Získané údaje boli vyhodnotené pomocou softvéru DIFFRAC^{plus} EVA (Bruker 2008). Mriežkové parametre jednotlivých fáz boli získané pomocou programu UnitCell (Holland, Redfern 1997).

Obrázky wulfenitu boli vyhotovené v sekundárnych elektrónoch na rastrovacom elektrónovom mikroskope Jeol Superprobe JXA-840A (PriF UK, Bratislava) za nasledovných podmienok: urýchľovacie napätie 20 kV, vzorkový prúd 3 nA. Obrázky pyromorfitu boli zosnímane v režime spätne rozptýlených elektrónoch na prístroji Cameca SX100 v Štátnom geologickom ústave Dionýza Štúra v Bratislave pri urýchľovacom napätí 25 kV a vzorkovom prúde 1 nA. Mikrofotografie minerálov boli vyhotovené na stereoskopickom mikroskope Olympus SZ61 s pripojeným digitálnym fotoaparátom Olympus SP-350 (PriF UK, Bratislava) a pomocou softvéru QuickPHOTO MICRO 2.2.

Tabuľka 1 Rentgenové práškové údaje ceruzitu

h	k	1	d _{obs.}	I _{obs.}	d _{calc.*}	I calc.*	
1	1	0	4.412	18	4.424	15	
0	2	0	4.244	13	4.248	7	Tab
1	1	1	3.582	100	3.590	100	
0	2	1	3.487	54	3.494	49	
0	0	2	3.069	28	3.072	18	1
0	1	2	2.8853	6	2.8889	61	0
1	0	2	2.6386	4	2.6426	100	0
2	0	0	2.5878	21	2.5912	15	2
1	1	2	2.5192	26	2.5234	17	2
1	3	0	2.4825	43	2.4851	26	1
2	2	0	2.2086	12	2.2121	7	2
2	2	1	2.0793	43	2.0813	29	0
0	4	1	2.0053	20	2.0074	13	0
2	0	2	1.9792	19	1.9807	14	0
2	1	2	1.9302	35	1.9321	25	3
1	1	3	1.8569	29	1.8585	18	2
0	2	3	1.8427	17	1.8448	9	1
2	2	2	1.7932	9	1.7951	4	3
0	4	2	1.7456	5	1.7470	2	3
3	1	0	1.6917	4	1.6928	2	2
2	4	0	1.6413	4	1.6426	2	4
3	1	1	1.6306	14	1.6320	10	0
1	5	0	1.6133	4	1.6146	1	3
2	4	1	1.5857	12	1.5869	9	0
1	5	1	1.5005	12	1.5010	8	3
0	0	4	1.0040	11	1.5360	2	4
2	2 1	ა ი	1.3020	5	1.0020	0	2
с С	2	2	1.4010	11	1.4020	2	2
3	1	1	1.4737	7	1.4/4/	4	5
0	2	4	1 4438	4	1 4445	1	2
 7á7	nam	č R0	40069 (RRI	JEE 200	<u></u> 9)	I	
202		0.1.0	10000 (1111	2 200	,		20

Výsledky

Podľa charakteru rudných vzoriek z haldového materiálu a pozorovania v prístupných častiach štôlne je polymetalická mineralizácia viazaná na tektonickú zónu s prejavmi drvenia a mylonitizácie. Rudné minerály sú koncentrované do šošoviek s max. mocnosťou 5 cm. Primárna mineralizácia je jednoduchá a pozostáva z kremeňa, karbonátov, galenitu, sfaleritu, chalkopyritu, pyritu, tetraedritu a bournonitu.

Ceruzit je spolu s pyromorfitom najčastejšie sa vyskytujúcim sekundárnym minerálom. Vyskytuje sa v dutinách a puklinách galenitu alebo na puklinách okolitých hornín a kremeňa. Vytvára číre idiomorfné prizmatické vzácnejšie tiež dipyramidálne kryštály so silným skleným leskom (obr. 3). Vyskytuje sa najčastejšie v asociácii s pyromorfitom a wulfenitom. Maximálna veľkosť kryštálov ceruzitu je 3 mm. Röntgenové práškové údaje ceruzitu z Valaskej Belej (tab. 1) dobre zodpovedajú údajom publikovaným pre ceruzit. Mriežkové parametre ceruzitu boli nasledovné [v Å]: a = 5.175 (2), b = 8.486 (2), c = 6.136 (2) a V

Tabuľka 3 Rentgenové práškové údaje hemimorfitu

h	k	1	d _{obs.}	I _{obs.}	d _{calc.*}	I _{calc.*}		
1	1	0	6.576	100	6.597	62		
0	2	0	5.347	26	5.360	47		
0	1	1	4.607	18	4.617	38		
2	0	0	4.176	45	4.185	34		
2	2	0	3.294	44	3.299	16		
1	3	0	3.281	66	3.287	61		
2	1	1	3.096	89	3.101	100		
0	3	1	2.9251	19	2.9296	42		
0	4	0	2.6768	6	2.6802	8		
0	0	2	2.5544	36	2.5578	48		
3	0	1	2.4461	21	2.4492	25		
2	3	1	2.3972	39	2.3999	56		
1	4	1	2.2812	2	2.2840	2		
3	2	1	2.2254	11	2.2277	10		
3	3	0	2.1967	31	2.1990	18		
2	0	2	2.1799	13	2.1824	18		
4	0	0	2.0903	14	2.0923	7		
0	4	2	1.8489	4	1.8504	8		
3	4	1	1.8064	18	1.8080	20		
0	6	0	1.7854	13	1.7868	18		
3	3	2	1.6662	8	1.6675	12		
4	0	2	1.6182	5	1.6195	5		
5	0	1	1.5897	4	1.5908	5		
2	1	3	1.5611	8	1.5623	10		
0	3	3	1.5379	4	1.5390	6		
5	3	0	1.5148	17	1.5158	17		
3	0	3	1.4540	7	1.4549	10		
* záz	* záznam č. R010117 (RRUFF 2009)							

Tabuľka 2 Mriežkové parametre ceruzitu (pre rombickú priestorovú grupu Pmcn)

lokalita	citácia	<i>a</i> [Å]	b [Å]	c [Å]	V [ų]
Valaská Belá, Slovensko	táto práca	5.175 (2)	8.486 (2)	6.136 (2)	269.5 (1)
Příbram, Česká republika	Chevrier et al. (1992)	5.179 (1)	8.492 (3)	6.141 (2)	
Bunker Hill, Idaho, USA	RRUFF (2009)	5.1817 (3)	8.4961 (5)	6.1446 (5)	270.51 (2)
Mammoth - St. Anthony mine, Tiger, Arizona, USA	RRUFF (2009)	5.1819 (2)	8.4969 (3)	6.1439 (2)	270.51 (1)
Broken Hill, Austrália	RRUFF (2009)	5.1824 (1)	8.4957 (2)	6.1440 (2)	270.52 (1)
Tsumeb mine, Tsumeb, Oshikoto, Namíbia	RRUFF (2009)	5.1830 (2)	8.4957 (2)	6.1440 (2)	270.54 (1)
Daoping, Gongcheng, Guangxi, Čína	RRUFF (2009)	5.1836 (2)	8.4978 (4)	6.1453 (4)	270.70 (2)
Gonessa, Sardínia, Taliansko	RRUFF (2009)	5.1841 (2)	8.4988 (5)	6.1453 (4)	270.75 (2)

•			,					
lokalita	citácia	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [ų]			
Valaská Belá, Slovensko	táto práca	8.352 (3)	10.697 (4)	5.107 (3)	456.3 (3)			
Chihuahua, Mexiko	Cooper, Gibbs (1981)	8.206 (4)	10.815 (6)	5.089 (2)	451.6 (4)			
Chihuahua, Mexiko	Hill et al. (1977)	8.367 (5)	10.730 (6)	5.115 (3)	459.2 (4)			
Durango, Mexiko	RRUFF (2009)	8.3691 (2)	10.7208 (3)	5.1156 (1)	458.99(1)			
Potosí, Chihuahua, Mexiko	RRUFF (2009)	8.3693 (1)	10.7211 (2)	5.1154 (1)	458.99 (1)			
Jaskyňa Zlomísk, Lipt. Ján, Slovensko	Ozdín et al. (2001)*	8.375 (5)	10.731 (8)	5.125 (4)	460.6 (4)			
* mriežkové parametre nanovo prepočítané z rtg. záznamu uvedeného v práci								

Tabuľka 4 Mriežkové parametre hemimorfitu (pre rombickú priestorovú grupu Imm2)





Obr. 4 Závislosť mriežkových parametrov a a c hemimorfitov.

= 269.5 (1) Å³. Z tabuľky 2 vyplýva dobrá zhoda mriežkových parametrov ceruzitu z Valaskej Belej s inými publikovanými údajmi, čo poukazuje na neprítomnosť prímesí, čo sa potvrdilo aj pomocou EDS analýzy, kde okrem Pb, C a O neboli zistené žiadne ďalšie prvky.

Hemimorfit sa na lokalite vyskytuje vzácne v dutinách kremennej žiloviny so sfaleritom alebo na puklinách okolitých hornín. Vytvára číre tabuľkovité kryštály zoskupené do radiálnych agregátov s max. veľkosťou 2 mm. Jeho výskyt je úzko viazaný na relikty sfaleritu a najčastejšie sa vyskytuje samostatne bez prítomnosti ďalších sekundárnych minerálov. Jeho práškový difrakčný záznam (tab. 3) sa dobre zhoduje s tabuľkovými hodnotami uvádzanými pre hemimorfit. Mriežkové parametre hemimorfitu sú [v Å]: a = 8.352 (3), b = 10.697 (4), c = 5.107 (3) a V = 456.3 (3) Å³ a mierne sa líšia v parametroch a a c od hemimorfitov z Mexika a jaskyne Zlomísk (tab. 4, obr. 4). Obzvlásť mriežkové parametre publikované Cooperom a Gibbsom (1981) mexického hemimorfitu sa celkom dobre nezhodujú s ostatnými mriežkovými parametrami hemimorfitov zo Slovenska a inými údajmi z Mexika. Najväčší objem základnej bunky má hemimorfit z jaskyne Zlomísk v Nízkych Tatrách, ktorý obsahuje do 1.76 hm.% FeO (Ozdín et al. 2001). EDS analýzou bolo potvrdené že hlavnými komponentami sú Zn, Si a O, ostatné prvky neboli identifikované.

Obr. 5 Vejárovitý agregát kryštálov pyromorfitu na zvetranom galenite. Šírka záberu 7 mm. Foto M. Števko.

Obr. 6 Žlté guličkovité agregáty pyromorfitu v asociácii s ceruzitom. Šírka záberu 3 mm. Foto M. Števko.



Pyromorfit sa na lokalite hojne vyskytuje a vystupuje

v troch morfologických formách. Najčastejšie vytvára kôry zložené z chaoticky narastených prizmatických žltozelených kryštálov s max. veľkosťou 2 mm (1. typ) na puklinách hornín alebo galenitu. Kôry pokrývajú plochy max. až 6 x 4 cm a niekedy býva na nich rastený oranžový wulfenit (obr. 11). Vzácnejšie žlté ihlicovité kryštály pyromorfitu vytvárajú vejárovité agregáty (2. typ) s veľkosťou do 4 mm (obr. 5). Tretím morfologickým typom pyromorfitu sú žlté guľovité agregáty zložené z poprehýbaných prizmatických kryštálov (obr. 6 a 7), ktoré sa podobajú na varietu mimetitu - kampylit. Niekedy narastajú na kryštály ceruzitu (obr. 6). V rastrovacom elektrónovom mikroskope je povrch kryštálov pyromorfitu hladký (obr. 7 a 8). Prizmatické kryštály pyromorfitu sú obyčajne najhrubšie v centrálnych častiach a smerom k obidvom okrajom v pozdĺžnom smere sa stenčujú. Vrcholové pyramidálne plochy kryštálov sú intenzívne korodované, majú nerovný povrch z množstvom dier (obr. 8). Koróziou sú postihnuté najmä pyramidálne plochy najväčších kryštálov. Menšie individuálne jedince pyromorfitu, prípadne menšie kryštály narastené z boku na centrálnych kryštáloch často s nedokonale vyvinutými pyramidálnymi plochami korózia nepostihla vôbec alebo len čiastočne. Konce najväčších kryštálov pyromorfitu bývajú často rozštiepené. Získané

Obr. 7 Guľovité agregáty zložené z prizmatických poprehýbaných kryštálov pyromorfitu (BEI). Foto D. Ozdín.

Tabuľka 5	Rentgenové	práškové	údaje	pyro-
morfitu				

	non	nu						
h	k	Ι	d _{obs.}	I _{obs.}	$d_{_{calc.*}}$	I _{calc.*}		
1	1	0	4.993	18	4.996	10		
2	0	0	4.320	28	4.326	28		
1	1	1	4.129	38	4.130	44		
0	0	2	3.675	19	3.671	7		
1	0	2	3.385	35	3.379	30		
2	1	0	3.270	37	3.270	20		
2	1	1	2.9874	93	2.9873	50		
1	1	2	2.9610	100	2.9580	100		
3	0	0	2.8829	51	2.8841	54		
3	0	2	2.2680	11	2.2679	6		
1	1	3	2.1999	17	2.1977	16		
4	0	0	2.1636	11	2.1631	6		
2	2	2	2.0667	32	2.065	37		
3	1	2	2.0100	21	2.0086	12		
1	2	3	1.9620	30	1.9593	51		
2	3	1	1.9172	22	1.9162	14		
4	1	0	1.8885	22	1.8881	15		
4	0	2	1.8647	26	1.8636	4		
0	0	4	1.8399	17	1.8354	13		
2	0	4	1.6917	9	1.6896	4		
2	4	0	1.6360	10	1.6351	4		
1	2	4	1.6035	11	1.6006	6		
3	0	4	1.5507	18	1.5484	13		
3	3	2	1.5187	14	1.5869	9		
* zá	* záznam č. R050027 (RRUFF 2009)							

Obr. 8 Detail prizmatických kryštálov pyromorfitu (BEI). Foto D. Ozdín.

práškové údaje pyromorfitu (tab. 5) veľmi dobre zodpovedajú údajom publikovaným pre pyromorfit so slabou izomorfiou, tak v aniónovej ako aj katiónovej časti. Mriežkové parametre pyromorfitu boli nasledovné [v Å]: a = 9.986(2), c = 7.353 (2) a V = 635.1 (3) Å³. Chemické zloženie pyromorfitu je charakteristické izomorfným zastupovaním As za P v aniónovej molekule. Porovnaním mriežkových parametrov a a c pyromorfitov a mimetov (tab. 6, obr. 9) je možné vidieť, že až silnejšia substitúcia P \rightarrow As posúva výraznejšie tieto mriežkové parametre. Pri kvalitatívnom sledovaní prvkov pyromorfitu z Valaskej Belej bolo možné pozorovať iba malý pík arzénu. Žiadne ďalšie prímesy neboli pozorované. Malé izomorfné zastupovanie fosforu za arzén na tejto lokalite potvrdzuje aj porovnanie mriežkových parametrov pyromorfitov (obr. 9, tab. 6).

Wulfenit sa na lokalite vyskytuje veľmi vzácne. Tvorí oranžové dipyramidálne kryštály (obr. 10) s výrazným predĺžením v smere osi z. Kryštály dosahujú max. veľkosť 2 mm a najčastejšie sú narastené na kryštalických kôrach pyromorfitu (obr. 11) v puklinách galenitu a okolitých hornín. V sekundárnych elektrónoch je povrch kryštálov wulfenitu zdrsnený, na rozdiel od pyromorfitu, ktorý má prizmatické plochy hladké (obr. 12). Röntgenové práškové údaje wulfenitu (tab. 7) z Valaskej Belej sú v dobrej zhode s údajmi publikovanými pre wulfenit. Podobne aj mriež-

		u i i i i i i i i i i i i i i i i i i i	J	1	0 1	- 3 /			
	lokalita	a [Å]	c [Å]	V [ų]	P*	As*	Si*	V*	S*
p1	Valaská Belá, Slovensko	9.986 (2)	7.353 (2)	635.1 (3)					
p2	Slivice, Česká republika	9.9608 (5)	7.3112 (7)	628.21 (7)	0.97	0.01	0.01	0.01	
р3	Globe, Arizona, USA	9.9764	7.3511	633.6	1.00				
p4	Les Farges, Correze Ussel, Francúzsko	9.9853 (2)	7.3441 (3)	634.14 (4)	0.99	0.01			
p5	Bunker Hill, Idaho, USA	9.9925 (4)	7.3451 (4)	635.15 (4)	0.96	0.04			
p6	Yangshuo, Guangxi, Čína	9.9909 (2)	7.3416 (3)	634.65 (3)	1.00				
р7	Mikura, Japonsko	9.993 (2)	7.334 (6)		1.00				
p8	Kamioka, Japonsko	10.022 (3)	7.348 (9)		0.98		0.02		
p9	Bunker Hill, Idaho, USA	10.0268 (3)	7.3607 (3)	640.89 (4)	0.88	0.12			
m10	Durango, Mexiko	10.211	7.4185	669.9		0.96	0.02		0.02
m11	San Pedros Corralitos, Chihuahua, Mexiko	10.2302 (4)	7.415 (2)	672.0 (1)	0.04	0.96			
m12	Slivice, Česká republika	10.2417 (5)	7.4431 (7)	676.12 (7)	0.02	0.96	0.01	0.01	
m13	Tsumeb, Oshikoto, Namíbia	10.2446 (3)	7.4440 (4)	676.59 (5)		1.00			
m14	Pingtouling, Guangdong, Čína	10.2472 (3)	7.4535 (3)	677.81 (3)	0.01	0.99			

Tabuľka 6 Mriežkové parametre pvromorfitu a mimetitu (pre hexagonálnu priestorovú grupu P6./m)

Citácia: p1 - táto práca; p2, m12 - Sejkora et al. (2008); p3 - Dai, Hughes (1989); p4, p5, p6, p9, m11, m13, m14 -RRUFF (2009); p7, p8 - Hashimoto, Matsumoto (1998); m10 - Dai et al. (1991) Poznámky: p - pyromorfit; m - mimetit (číslo označuje bod obr. 9); * - obsah katiónu v anióne (XO₄)³⁻ prepočítaný na 1 atóm (v apfu)



Obr. 9 Závislosť mriežkových parametrov a a c v fosfátoch radu pyromorfit - mimetit.



Tabuľka 7 Rentgenové práškové údaje wulfenitu

h k 1

Obr. 10 Idiomorfný dipyramidálny kryštál wulfenitu v asociácii s prizmatickými kryštálmi pyromorfitu. Veľkosť kryštálu wulfenitu 0.45 mm. Foto M. Števko.



kové parametre (tab. 8), ktoré kvôli slabej možnej izomorfii vo wulfenite sa veľmi nelíšia. Mriežkové parametre wulfenitu z Valaskej Belej sú [v Å]: a = 5.432 (1), c = 12.110 (3) a V = 357.4 (2) Å³.

Diskusia a záver

Na malom výskyte polymetalickej mineralizácie pri obci Valaská Belá boli identifikované v Slovenskej republike vzácné zastúpené sekundárne minerály: pyromorfit a wulfenit v asociácii spolu s ceruzitom a hemimorfitom. Tieto minerály vznikli najmä zvetrávaním galenitu a sfaleritu. Otázkou je pôvod molybdénu v roztokoch nakoľko molybdenit ani žiaden iný minerál obsahujúci Mo vo významnejšej koncentrácii nebol na lokalite ani v jej blízkosti nájdený. Ani metamorfované horniny, v ktorých sa zrudnenie nachádza neobsahujú molybdenit, čo je ich sprievodným znakom v celých Západných Karpatoch. Minerály kryštalizovali v následnej postupnosti: ceruzit → pyromorfit → wulfenit. Narastanie wulfenitu na pyromorfit je pomerne časté aj na iných lokalitách vo svete. Genetické postavenie hemimorfitu k ostatným sekundárnym minerálom je nejasné nakoľko sa nenachádzal v prítomnosti ani jedného z opísaných sekundárnych minerálov a okrem toho, že vznikal zvetrávaním sfaleritu, na rozdiel od ostatných troch sekundárnych minerálov, pravdepodobne vznikal pri inom pH (obzvlášť je to pravdepodobné oproti ceruzitu, ktorý vzniká z roztokov s vyšším pH ako hemimorfit).

Jediným hodnoverným výskytom wulfenitu na Slovensku bola doteraz Jarabá v Nízkych Tatrách (Tokody 1924), kde wulfenit bol síce dobre kryštalograficky spracovaný, avšak doteraz nie je známa ani jedna vzorka z tejto lokality a ani novší výskum (Ozdín, Chovan 1999; Ozdín 2003) nepotvrdil výskyt tohto minerálu. Na možnosť výskytu wulfenitu v Jarabej (pravdepodobne lokalita Koleso) aj napriek absencii výraznejšieho množstva Pb-sulfidov a sulfosolí poukazuje prítomnosť ceruzitu (Tokody 1924; Ozdín 2003), novšie opísaného coronaditu a najmä pyromorfitu (Ozdín 2003), s ktorým sa wulfenit nachádza aj vo Valaskej Belej a na mnohých iných lokalitách. Rentgenové práškové údaje a vypočítané mriežkové parametre wulfenitu sú prvé údaje tohto minerálu z územia Slovenska.



Obr. 11 Dipyramidálne kryštály wulfenitu narastené na pyromorfite (SEM). Foto M. Števko.



Obr. 12 Nerovný povrch kryštálov wulfenitu narastajúcich na pyromorfite s hladkým povrchom (SEM). Foto D. Ozdín.

Tabuľka 8 Mriežkové parametre wulfeniti	ı (pre tetragonálnu pi	riestorovú grupu I4,/a)
---	------------------------	-------------------------

0 1	01 1	/	
citácia	<i>a</i> [Å]	c [Å]	V [ų]
táto práca	5.432 (1)	12.110 (3)	357.4 (2)
Leciejewicz (1965)	5.431 (2)	12.107 (4)	357.1
RRUFF (2009)	5.4310 (2)	12.1192 (7)	357.47 (2)
RRUFF (2009)	5.4357 (2)	12.1147 (4)	357.95 (2)
RRUFF (2009)	5.4374 (1)	12.1123 (7)	358.11 (2)
	citácia táto práca Leciejewicz (1965) RRUFF (2009) RRUFF (2009) RRUFF (2009)	citácia a [Å] táto práca 5.432 (1) Leciejewicz (1965) 5.431 (2) RRUFF (2009) 5.4310 (2) RRUFF (2009) 5.4357 (2) RRUFF (2009) 5.4374 (1)	citácia a [Å] c [Å] táto práca 5.432 (1) 12.110 (3) Leciejewicz (1965) 5.431 (2) 12.107 (4) RRUFF (2009) 5.4310 (2) 12.1192 (7) RRUFF (2009) 5.4357 (2) 12.1147 (4) RRUFF (2009) 5.4374 (1) 12.1123 (7)

Poďakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV VVCE-0033-07.

Literatúra

- Bruker (2008): DIFFRACplus EVA. http://www.brukeraxs.com/eva.html.
- Cooper B. J., Gibbs G. V. (1981): The effects of heating and dehydration on the crystal structure of hemimorphite up to 600 °C. - *Z. Krist.* **156**, 305-321.
- Cotta B., Fellenberg E. (1862): Die Erzlagerstätten Ungarns und Siebenbürgens. - 1-228, Freiberg.
- Dai Y., Hughes J. M. (1989): Crystal-structure refinement of vanadinite and pyromorphite. - *Can. Mineral.* 27, 189-192.
- Dai Y., Hughes J. M., Moore P. B. (1991): The crystal structure of mimetite and clinomimetite, Pb₅(AsO₄)₃Cl. - Can. Mineral. 29, 369-376.
- Hashimoto H., Matsumoto T. (1998): Structure refinements of two natural pyromorphites, Pb₅(PO₄)₃Cl, and crystal chemistry of chlorapatite group. - *Z. Krist.* **213**, 585-590.
- Herčko I. (1984): Minerály Slovenska. -1-240, Osveta, Martin.
- Hill R. J., Gibbs G. V., Ross F. K., Williams J. M. (1977): A neutron-diffraction study of hemimorphite. - Z. Krist. 146, 241-259.
- Holland T. J. B., Redfern S. A. T. (1997): Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. - *Miner. Mag.* 61, 65-77.
- Chevrier G., Giester G., Heger G., Jarosch D., Wildner M., Zemann J. (1992): Neutron single-crystal refinement of cerussite, PbCO₃, and comparison with other aragonite-type carbonates. - *Z. Krist.* **199**, 67-74.
- Koděra M., Andrusovová Vlčeková G., Belešová O., Briatková D., Dávidová Š., Fejdiová V., Hurai V., Chovan M., Nelišerová E., Ženiš P. (1986 - 1990): Topografická mineralógia Slovenska. I-III. - 1-1592, Veda, Bratislava.
- Leciejewicz J. (1965): A neutron crystallographic investigation of lead molybdenum oxide, PbMoO₄. - *Z. Krist.* **121**, 158-164.

- Luptáková J., Chovan M. (2003): Sekundárne minerály Pb-Zn ložiska Jasenie-Soviansko v Nízkych Tatrách. - *Min. Slov.* **35**, 141-146.
- Maheľ M., Kahan Š., Gross P., Vaškovský I., Salaj L. (1981): Geologická mapa Strážovských vrchov 1: 50 000. - ŠGÚDŠ, Bratislava.
- Mrázek Z., Duďa R. (1983): Sekundárne minerály oloveno-zinkového ložiska Ochtiná-Margita. - *Min. Slov.* 15, 129-140.
- Ozdín D. (2003): Mineralógia a genéza sideritovej mineralizácie Ďumbierskych Tatier. - MS, Dizert. práca, Archív PriF UK, Bratislava.
- Ozdín D., Chovan M. (1999): New mineralogical and paragenetic knowledge about siderite veins in the vicinity of Vyšná Boca, Nízke Tatry Mts. - *Slovak Geol. Mag.* 5, 4, 255-271.
- Ozdín D., Uher P., Sliva Ľ., Orvošová M., Fejdi P., Šamajová E. (2001): Hemimorfit Zn₄Si₂O₇(OH)₂·H₂O z jaskyne Zlomísk v Nízkych Tatrách. - *Min. Slov.* **33**, 1, 61-64.
- Rosický V. (1929): Mineralogické a petrografické zprávy. - Věst. Ústř. Úst. geol. (Praha) 4, 2-3, 155-163.
- RRUFF (2009): American Mineralogist Crystal Structure Database. - http://rruff.info.
- Sejkora J., Litochleb J., Strnad J., Kubica J. (2008): Supergenní mineralizace slivického pásma (žíla Karel) jv. od Příbrami, Česká republika. - Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 16/1, 1-10.
- Schmidt S. (1884): Pelsöcz-Ardó ásványairól. Földt. Közl. 14, 4-8, 300-302.
- Szakáll S. ed. (2002): Minerals of the Carpathians. 1-479, Granit, Prague.
- Tokody L. (1924): Krokoit Rézbányárol és wulfenit Jarabáról. - Ann. hist.-natur. Mus. (Budapest) 21, 56-60.
- Zepharovich V. (1859): Mineralogisches Lexicon für das Kaisserthum Österreich. I. Band. - 1-627, Wilhelm Braumüller, Wien.
- Zipser Ch. A. (1817): Versuch eines topographisch-mineralogischen handbuches von Ungarn. - 1-440, Carl Friedrich Wigand, Oedenburg.
- Ženiš P., Friedl I. (1992): Hemimorfit prvý nález v permských bazaltoch Západných Karpát. - *Min. Slov.* 24, 1-2, 165-166.