

Supergénna síra z antimonitového ložiska Chyžné-Herichová, Slovenská republika

Supergene native sulphur from the Chyžné-Herichová stibnite deposit, Slovak Republic

MARTIN ŠTEVKO¹⁾, PETER BAČÍK²⁾ A TÍMEA BÁLINTOVÁ¹⁾

¹⁾ Katedra mineralógie a petrológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava

²⁾ Laboratórium rtg. difrakcie SOLIPHA, Katedra mineralógie a petrológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava

ŠTEVKO M., BAČÍK P., BÁLINTOVÁ T. (2009): Supergénna síra z antimonitového ložiska Chyžné-Herichová, Slovenská republika. - *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 17/2, 35-38. ISSN: 1211-0239.

Abstract

Supergene sulphur was found in the abandoned mine adit of the Chyžné-Herichová hydrothermal antimony deposit. Mostly it forms yellow rounded crystals up to 1 mm, rarely have some crystals skeletal habit. Sulphur crystals growth on the weathered stibnite, kermesite, valentinite in association with amorphous secondary minerals of Sb in vugs of quartz-stibnite veins. Crystals of sulphur sometimes have a skeletal habit. The unit-cell parameters of sulphur are $a = 1.4645(6)$, $b = 12.8602(6)$, $c = 24.4554(15)$ Å and $V = 3291.1(2)$ Å³. Sulphur formed (sub)recently by the interaction of acid solutions which were produced by the weathering of pyrite or stibnite.

Key words: supergene native sulphur, stibnite, supergene minerals, X-ray powder data, Slovak Republic

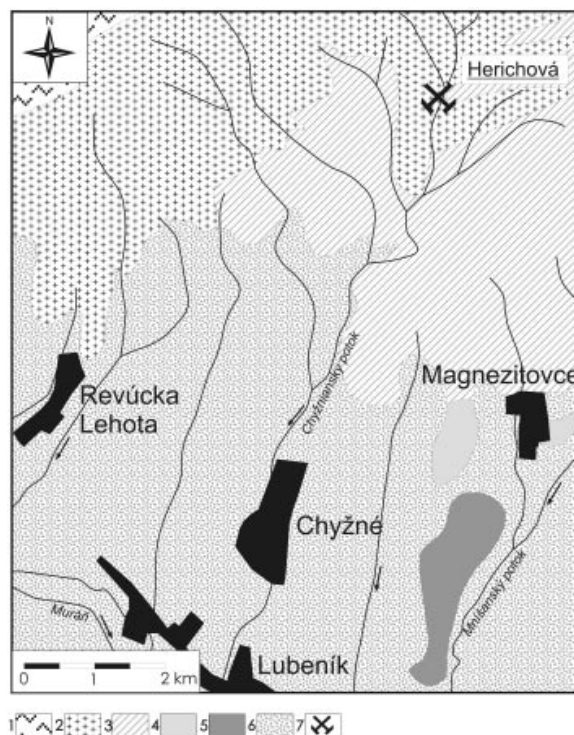
Úvod

Výskyt síry ako sekundárneho minerálu je v Slovenskej republike iba obmedzený. Najväčšie akumulácie boli v minulosti zistené v oxidačnej zóne stratiformného pyritového ložiska Smolník. Síra sa tu vyskytovala buď vo forme práškovitých výkvetov spolu s bornitom a „limonitom“ (Faller 1868), alebo v podobe zhlukov, ktoré vznikli pri banskom požiari (Zimányi 1922). V asociácii spolu s epsomitom, melanteritom a sadrovcom bola zistená v markazitových polohách pri Družstevnej nad Hornádom (Ilavský 1955) a spolu s pestrou asociáciou sulfátov na stenách starých banských diel na ložisku drahého opálu Červenica-Dubník (Ďudľa et al. 1981). V asociácii spolu s alabanditom sa sekundárna síra uvádza z Mn ložiska Čučma (Tóth 1882). Najnovšie bol zistený výskyt supergéennej síry na antimonitovom ložisku Pernek-Krížnica, kde vystupuje v asociácii spolu s roméitom (Sejkora et al. in press).

Cieľom tohto príspevku je mineralogická charakteristika supergéennej síry z novo objaveného výskytu na antimonitovom ložisku Chyžné-Herichová.

Lokalizácia a geológia výskytu

Malé antimonitové ložisko Herichová sa nachádza ~ 3 km na SSV od obce Chyžné v Stolických vrchoch v nadmorskej výške približne 410 m n. m. (obr. 1). Mineralizácia na lokalite sa viaže na hydrotermálnu žilu so smerom 45 - 50° a sklonom 60° na JV, ktorá sa vyznačuje premenlivou mocnosťou od niekoľkých cm do výše metra, pričom bohatšie zrudnenie len ojedinele presahovalo mocnosť 20 cm (Kantor 1955a). Žila je vyvinutá v granodioritoch až tonalitoch rimavického typu. Hlavnú žilu sprevádza množstvo tenkých rýchlo sa vyklíňujúcich žiliek a impregnácií, ktoré často prestupujú okolitým granitom (Bálintová et al. 2006b). Lokalitu otvorila dvoma štôľňami



Obr. 1 Geologická mapa okolia Chyžného (podľa Bajaníka et al. 1984; upravené). Veporikum: 1 - hrubozrnné migmatity, ortoruly a granity kráľovoľského komplexu; 2 - strednozrnné granodiority až tonality (stredná krieda); 3 - metamorfovaný jemnozrnný pieskovec cyklicky sa striedajúci s fylitickými bridlicami (karbón) slatvinského súvrstvia; 4 - metamorfovaný pieskovec s polohami fylitických bridlic (perm) rimavského súvrstvia; Gemerikum: 5 - metamorfovaný pieskovec a fylity (karbón) ochtinského súvrstvia; Kvartér: 6 - nečlenené kvartérne sedimenty; 7 - ložisko Chyžné-Herichová.



Obr. 2 Zaoblené kryštály síry narastené na kryštáloch antimonitu v asociácii spolu s primárnym valentinitom a kermezitom. Šírka záberu je 6 mm. Foto M. Števko.

←

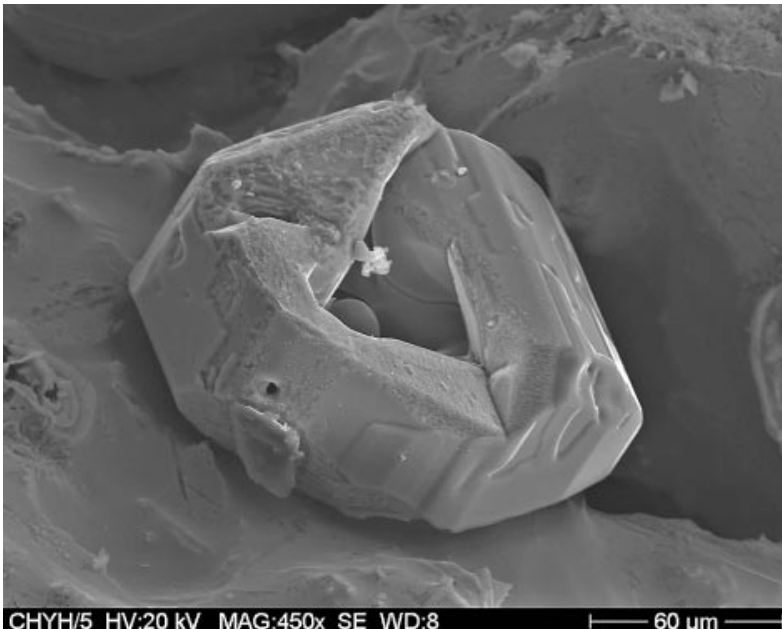
Obr. 3 Skupina kryštálov síry s naleptaným povrchom. SEM foto M. Števko.

↓

←



CHYH/3 HV:20 kV MAG:250x SE WD:8 | 100 μm



CHYH/5 HV:20 kV MAG:450x SE WD:8 | 60 μm

ešte pred rokom 1900 budapeštianska firma Božia pomoc, ktorá tu ťažila antimonit. V roku 1937 odkúpil lokalitu K. Horal so svojim spoločníkom R. Grohom a do roku 1939 vyťažili zo spodnej štôlne 10 t Sb rudy. V roku 1941 odpredali lokalitu Antimónovej účastinnej spoločnosti so sídlom v Banskej Bystrici, ktorá však žiadne ďalšie práce na lokalite neprevádzala (Horal 1971). V rokoch 1952 - 1955 prebiehal na lokalite geologický prieskum pod vedením R. Ševčíka z ktorého sa však žiadne podklady nezachovali (Václav 1981).

Mineralógii lokality sa venoval najmä Kantor (1955b, 1965), ktorý z lokality opísal antimonit, arzenopyrit, galenit, jamesonit, kalcit, kremeň, markazit, muskovit var. sericit, pyrit, pyrotit, rodochrozit a sfalerit. Charakteristickou črtou ložiska je prítomnosť hübneritu. V posledných rokoch bol pri rozsiahlom výskume lokality identifikovaný aj andorit-VI, anglesit, baksanit(?), berthierit, bizmut, bizmutinit, boulangerit, ceruzit, fluórapatit, geokronit, gustavit, heyrovskýit, chalkopyrit, chalkotibit, joséit-A, joséit-B, kermezit, kutnohorit, lillianit, monazit-(Ce), ortoklas, parasymplezit(?), pellouxit, plagionit, ramdohrit, robinsonit, rutil, sadrovec, sénarmontit, skorodit, stibikonit(?) tetraedrit, titanit, zinkenit a xenotím-(Y) (Ozdín, Bálintová 2004; Bálintová, Ozdín 2006; Bálintová et al. 2006a,b; Števko et al. 2009).

Obr. 4 Kostrovitý kryštál síry. SEM foto M. Števko.

Metodika

Röntgenové práškové údaje síry boli získané pomocou difraktometra Bruker D8 Advance (laboratóriu RTG difrakcie SOLIPHA, PriF UK, Bratislava) za nasledovných podmienok: anóda/filter Cu/Ni, detektor LynxEye, napätie 40 kV, prúd 40 mA, krok 0.01° 2 θ , čas 3 s/krok, rozsah merania 4 - 65° 2 θ . Pre zníženie pozadia záznamu bol práškový preparát nanosený na nosič zhotovený z monokryštálu Si. Získané údaje boli vyhodnotené pomocou softvéru DIFFRAC^{plus} EVA. Mriežkové parametre síry boli vypočítané pomocou programu UnitCell (Holland, Redfern 1997).

Morfológia kryštálov síry bola študovaná na rastrovacom elektrónovom mikroskope Jeol Superprobe JXA-840A (PriF UK, Bratislava) za týchto podmienok: urýchľovacie napätie 15 kV, vzorkový prúd 6 nA. Mikrofotografia síry a sprievodných minerálov bola vyhotovená na stereoskopickom mikroskope Olympus SZ61 s pripojeným digitálnym fotoaparátom Olympus SP-350 (PriF UK, Bratislava) a pomocou softvéru QuickPHOTO MICRO 2.2.

Výsledky

Síra bola identifikovaná v rudnom materiály z vrchnej štôlne. Vyskytuje sa v drúzových dutinách kremenných žíl, ktoré prerážajú masívnu pyrit-antimonitovú rudu alebo sulfidmi impregnovaný a hydrotermálne premenebný granit. Vytvára žlté zaoblené max. 1 mm veľké kryštály s diamantovým leskom (obr. 2), ktoré sa vyskytujú narastené jednotlivito alebo v skupinách na kryštáloch primárneho antimonitu, kermezitu a valentinitu buď samostatne alebo v asociácii spolu s röntgenovo amorfnými žltými a bielymi Sb sekundárnymi minerálmi. V rastrovacom elektrónovom mikroskope je možné pozorovať, že kryštály síry majú naleptaný povrch (obr. 3) a miestami aj kostrovitý vývoj (obr. 4). Práškové rtg. difrakčné údaje (tab. 1) ako aj vypočítané mriežkové parametre síry z Chyžného (tab. 2) sa dobre zhodujú s údajmi publikovanými pre tento minerál.

Diskusia a záver

Výskyt síry ako supergénneho minerálu je na antimonitových ložiskách vo svete pomerne hojný. Známu lokalitou je antimonitové ložisko Pereta v Taliansku, kde sa sekundárna síra hojne vyskytuje v podobe kryštálov narastených na zvetranom antimonite v asociácii spolu s coquanditom, klebelsbergitom, peretaitom, römeritom, sénarmonitom a stibikonitom (Sabelli et al. 1992; Preite 1993). V podobnej asociácii je známa tiež z ložiska Le Cetine (Sabelli, Brizzi 1984) a Micciano (Nannoni, Capperi 1985). Hojně max. 2 mm veľké kryštály supergénnej síry boli zistené v asociácii spolu s cervantitom, stibikonitom a valentinitom na antimonitovom ložisku Xikuangshan v provincii Hunan, Čína (Ottens 2007). Supergénna síra je hojná aj v oxidačnej zóne Hg-Sb ložísk Chauvai, Chaidar-

Tabuľka 1 Práškový rtg. difrakčný záznam síry z Chyžného

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs.} Å	<i>I</i> _{obs.} %	<i>d</i> _{calc.} Å	<i>I</i> _{calc.} %
1	1	1	7.698	8	7.699	8
1	1	3	5.749	12	5.753	9
0	2	2	5.691	16	5.697	7
1	1	5	4.189	6	4.192	4
2	2	0	4.057	15	4.059	12
1	3	1	3.913	12	3.916	10
2	2	2	3.852	100	3.853	81
1	3	3	3.566	8	3.568	7
0	2	6	3.445	35	3.445	35
3	1	1	3.333	27	3.336	23
2	0	6	3.215	42	3.218	27
3	1	3	3.109	34	3.112	23
0	4	4	2.846	54	2.846	54
1	3	7	2.624	7	2.624	7
4	0	0	2.616	9	2.616	9
2	4	4	2.501	12	2.501	12
3	1	7	2.424	13	2.425	12
4	2	2	2.377	7	2.377	6
3	3	5	2.368	8	2.369	6
3	5	7	1.782	3	1.782	3
5	3	5	1.756	3	1.756	2
6	0	2	1.727	4	1.727	3
4	2	10	1.723	8	1.723	3
3	3	11	1.719	5	1.719	7

kan a Kadamdshai v Kyrgyzstane (Kolesár et al. 1993). V menšom množstve bola zistená aj v oxidačnej zóne antimonitového ložiska Schlaining v Rakúsku (Huber, Huber 1981), Au-As-Sb-Tl ložiska Allchar v Macedónsku (Volkov et al. 2006) a na ložisku Bräunsdorf v Nemecku (Gröbner, Kolitsch 2006).

V Slovenskej republike bola napriek značnému množstvu antimonitových ložísk zistená supergénna síra len v poslednom období na ložisku Pernek-Križnica, kde sa vyskytuje v podobe oválnych max. 1 mm veľkých kryštálov s korodovaným povrchom narastajúcich v dutinách na kryštály antimonitu povlečené roméitom (Sejkora et al. in press). Ojedinelý výskyt supergénnej síry na slovenských antimonitových ložiskách je možné z časti pripísať aj zväčša nedostatočnej miere preskúmania sekundárných minerálov vyskytujúcich sa v oxidačnej zóne jednotlivých ložísk.

Síra na ložisku Chyžné-Herichová vznikla recentne ako sekundárny minerál, interakciou kyslých roztokov, ktoré vznikali zvetrávaním pyritu s antimonitom. Podobným spôsobom vznikla sekundárna síra a sulfáty (coquandit, klebelsbergit a peretait) aj na antimonitových ložiskách Pereta a Le Cetine v Taliansku (Cipriani et al. 1980; Sabelli et al. 1992).

Tabuľka 2 Mriežkové parametre síry z Chyžného a ich porovnanie s publikovanými údajmi

	fáza	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å)
táto práca	S	10.4645(6)	12.8602(6)	24.4554(15)	3291.1(2)
Copens et al. 1977	S	10.4646(1)	12.8660(1)	24.4860(3)	3296.73(3)
Traill, Sabina 1960*	S, Se	10.463(6)	12.846(7)	24.516(13)	3296.3(20)

* mriežkové parametre boli prepočítané zo záznamu v databáze PDF-4+ 00-021-1066

Pod'akovanie

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

Literatúra

- Bajaník Š., Ivanička J., Mello J., Reichwalder P., Pristaš J., Snopko L., Vozár J., Vozárová A. (1984): Geologická mapa Slovenského Rudohoria-východná časť 1:50 000. - ŠGÚDŠ Bratislava.
- Bálintová T., Ozdín D. (2006): Sulphosalts from Chyžné-Herichová in the Western Carpathians (Slovakia). - *Acta Miner.-Petrograph. Abstract Series* **5**, 8.
- Bálintová T., Števko M., Ozdín D. (2006a): Sulphosalts of lillianite homologous series from Chyžné occurrence (Slovakia). - *Miner. Polonica, Special Papers* **28**, 19-21.
- Bálintová T., Ozdín D., Števko M. (2006b): Chemické zloženie sulfosolí na lokalite Chyžné-Herichová. - *Miner. Slov.* **38**, 4, 303-312.
- Cipriani N., Menchetti S., Sabelli C. (1980): Klebelsbergite and another antimony mineral from Pereta, Tuscany, Italy. - *N. Jb. Min. Mh.*, 223-229.
- Coppens P., Yang Y. W., Blessing R. H., Cooper W. F., Larsen F. K. (1977): The experimental charge distribution in sulphur containing molecules. Analysis of cyclic octasulphur at 300 and 100 K. - *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 760-766.
- Đuďa R., Černý P., Kaličiak M., Kaličiaková E., Tözsér J., Ulrych J., Veselovský F. (1981): Mineralógia severnej časti Slanských vrchov. - *Miner. Slov. Monografia* **2**, 99s.
- Faller G. (1868): Reisnotizen über eine wichtigere Metallbergbaue Oberungarns. - *Berg. u. Hüttenmänn Jb. d. Ber. Akad.* **17**, 129-200.
- Gröbner J., Kolitsch U. (2006): Neufunde aus dem Erzgebirge (II). - *Mineralien-Welt* **17**, 3, 22-27.
- Horal K. A. (1971): Pamäti. - Manuskript, Archív ŠGÚDŠ, Bratislava, 164.
- Holland T. J. B., Redfern S. A. T. (1997): Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. - *Miner. Mag.* **61**, 1, 65-77.
- Huber S., Huber, P. (1981): Die Mineralien der Antimonitlagerstätte Schlaining, Burgenland. - *Die Eisenblüte* **2**, 3, 18-22.
- Ilavský J. (1955): Markazitové ložisko v neogéne východného Slovenska pri Tepličanoch. - *Geol. Práce* **9**, 1-60.
- Kantor J. (1955a): Metalogenéza južnej časti kohútiskeho masívu (severne od Jelšavy). - Manuskript, Archív ŠGÚDŠ, 25.
- Kantor J. (1955b): Nález hübneritu pri Chyžnom v Spišsko-gemerskom rudohorí. - *Geol. Práce, Spr.* **3**, 58-71.
- Kantor J. (1965): Tungsten in the West Carpathian metallogenetic province. - *Geol. Práce* **36**, 199-217.
- Kolesár P., Brekler V., Tvrđý J. (1993): Südkirgisien: Quecksilber-Antimon Lagerstätten und ihre Mineralien. - *Lapis* **18**, 11, 11-24.
- Nannoni R., Capperi M. (1985): I minerali della „Sorgente Solfurea“ di Micciano (PI). - *Quaderni del Museo di Storia Naturale di Livorno* **6**, 11-25.
- Ottens B. (2007): Chinese stibnite: Xikuangshan, Lushi, Wuning and other localities. - *Mineral. Rec.* **38**, 1, 3-17.
- Ozdín D., Bálintová T. (2004): Nový nález andoritu (PbAgSb₃S₆) na lokalite Chyžné (Slovensko). - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz (Praha)* **12**, 147-152.
- Preite D. (1993): Le Cetine, Pereta und Poggio Peloso: Berühmte Antimonerz-Minen der Toskana. - *Lapis* **18**, 6, 17-25.
- Sabelli C., Brizzi G. (1984): Alteration minerals of the Cetine mine, Tuscany, Italy. - *Mineral. Rec.* **15**, 1, 27-36.
- Sabelli C., Orlandi P., Vezzalini G. (1992): Coquandite, Sb₆O₈(SO₄)·H₂O, a new mineral from Pereta, Tuscany, Italy, and two other localities. - *Miner. Mag.* **56**, 599-603.
- Sejkora J., Ozdín D., Đuďa R. (in press): The supergene mineral association with brandholzite from Pernek (Malé Karpaty Mountains, Slovak Republic). - *J. Geosci.*
- Števko M., Bálintová T., Turecký L. (2009): Kermesit und Valentinit von Chyžné-Herichová bei Revúca, Slowakei. - *Lapis* **34**, 9, 37-39.
- Tóth M. (1882): Magyarország ásványai különös tekintettel termőhelyeik megállapítására. - 1-509, Budapest.
- Trill R. J., Sabina A. P. (1960): Catalogue of X-ray diffraction patterns and specimen mounts on file at the Geological Survey of Canada. - *Geological Survey of Canada, Paper* **60**, 93.
- Václav J. (1981): Archívna štúdia ložísk a výskytov oblasti Rochovce-Slavošovce-Chyžné. - Manuskript, Archív ŠGÚDŠ, Bratislava, 116.
- Volkov A. V., Serafimovski T., Kochneva N. T., Tomson I. N., Tasev, G. (2006): The Alshar epithermal Au-As-Sb-Tl deposit, southern Macedonia. - *Geology of Ore Deposits* **48**, 3, 175-192.
- Zimányi K. (1922): Ásványtani közlemények a Szepes-Gömöri Érczhegységéből és a délkeleti Felföldrol. - *Ann. hist.-natur. Mus. nat. hung.* **19**, 85-102.