

Supergénne minerály z Novej Anton žily, Hodruša-Hámre, Štiavnické vrchy (Slovenská republika)

Supergene minerals from the Nová Anton vein, Hodruša-Hámre, Štiavnické vrchy Mts. (Slovak Republic)

MARTIN ŠTEVKO^{1)*}, PETER TUČEK²⁾, JIŘÍ SEJKORA³⁾ A RADANA MALÍKOVÁ³⁾

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

²⁾Veľký Klíž 80, 958 45 Veľký Klíž, Slovenská republika

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

ŠTEVKO M., TUČEK P., SEJKORA J., MALÍKOVÁ R. (2016) Supergénne minerály z Novej Anton žily, Hodruša-Hámre, Štiavnické vrchy (Slovenská republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 24, 2, 183-193. ISSN: 1211-0329.*

Abstract

An unusually rich occurrence of supergene minerals, represented by azurite, baryte, cerussite, Zn-rich malachite, rosasite, smithsonite and wulfenite was recently identified at the subsurface parts of the Nová Anton epithermal ore vein near Hodruša-Hámre, Štiavnické vrchy Mts., Slovak Republic. Azurite is rare and it forms bright blue crystalline crusts, which consists of thin tabular crystals up to 2 mm. It is associated together with malachite, cerussite and smithsonite. Baryte occurs only infrequently as white, thin tabular crystals up to 5 mm growing on smithsonite. Cerussite is relatively abundant supergene mineral, especially in the proximity of relicts of primary galena. It forms clear to white, well-developed, acicular, prismatic or tabular crystals up to 1.2 cm or massive aggregates and rims up to 3 cm, which are often associated together with malachite and rosasite. Zn-rich malachite is very common supergene mineral at the studied locality and it occurs as pale green to greenish-blue hemispherical or radial aggregates up to 1 cm or crystalline crusts and coatings, which cover areas up to 100 cm². It is often associated with cerussite or smithsonite with rosasite, rarely also together with wulfenite or azurite. The unit-cell parameters of Zn-rich malachite refined from the powder X-ray diffraction data (for the monoclinic space group $P2_1/a$) are: $a = 9.459(5)$ Å, $b = 11.979(4)$ Å, $c = 3.219(1)$ Å, $\beta = 97.84(2)^\circ$ with $V = 361.3(3)$ Å³. It contain up to 0.18 *apfu* of Zn. Rosasite is relatively common species. It forms bluish-green to pale blue, hemispherical aggregates up to 7 mm with radial internal structure, which are often grouped to the botryoidal crusts covering areas up to 50 cm². Rosasite is often associated with smithsonite and Zn-rich malachite. Its refined unit-cell parameters (for the monoclinic space group $P2_1/a$) are: $a = 12.890(8)$ Å, $b = 9.342(7)$ Å, $c = 3.164(2)$ Å, $\beta = 110.26(2)^\circ$ with $V = 357.4(4)$ Å³. Two types of rosasite can be distinguished by chemical composition. Predominant is Zn-rich phase with the Cu/Zn molar ratio in the range of 1.24 - 1.66 (1.11 - 1.25 *apfu* Cu, 0.75 - 0.89 *apfu* Zn). Cu-rich rosasite is infrequent and its Cu/Zn molar ratio vary from 3.32 to 3.61 (1.54 - 1.57 *apfu* Cu, 0.43 - 0.46 *apfu* Zn). Smithsonite is very common mineral, which is associated mainly with Zn-rich malachite and rosasite. It occurs as white, pale green to pale blue botryoidal crusts, which often consists of rounded rhombohedral or scalenohedral crystals up to 3 mm in size. Except of major Zn, elevated content of Cu (up to 0.08 *apfu*), and minor contents of Ca (up to 0.02 *apfu*) and K, Pb, Mg (all up to 0.01 *apfu*) were detected in smithsonite. Wulfenite is relatively abundant species and it forms orange to yellow, dipyrmidal, often hemihedral or tabular crystals up to 1 cm. It was identified by PXRD and its refined unit-cell parameters (for the tetragonal space group $I4_1/a$) are: $a = 5.438(5)$ Å, $c = 12.1160(7)$ Å and $V = 358.3(3)$ Å³. Its chemical composition is close to the theoretical end member, PbMoO₄. Well-developed supergene zones *in-situ*, especially with the abundance of supergene Cu and Zn carbonates are not typical for the epithermal ore veins in the Banská Štiavnica ore district. The origin of relatively well developed and rich supergene zone *in-situ* at the Nová Anton vein is directly linked with the fact, that upper parts of this vein are hosted in limestone.

Key words: supergene minerals, azurite, baryte, cerussite, malachite, rosasite, smithsonite, wulfenite, X-ray powder data, chemical composition, Nová Anton vein, Hodruša-Hámre, Slovak Republic

Obdrženo: 2. 10. 2016; přijato 25. 11. 2016

Úvod

V rámci systematického mineralogického výskumu a revízie epitermálnych žíl v okolí Hodruše-Hámrov našiel v lete 2014 jeden z autorov (P. Tuček) bohatý výskyt supergénnej mineralizácie v pripovrchových banských prácach na Novej Anton žile. Zistený výskyt supergénnej

mineralizácie na tejto žile je svojim rozsahom, vývojom a zastúpením supergénnych fáz (výrazné zastúpenie supergénnych karbonátov Cu a Zn) unikátny v rámci celého štiavnicko-hodrušského rudného poľa. Tento príspevok prináša výsledky detailného mineralogického štúdia supergénnych minerálov z tejto lokality.

Lokalizácia a geologicko-ložisková situácia

Nová Anton žila je vyvinutá v severnej časti masívu vrchu Plangát, juhozápadne od flotačnej úpravnice a šachty Mayer II v Hodruši-Hámroch. Hlavným otvárkovým dielom na žile bola Nová Anton štôlna, ktorá je situovaná priamo oproti šachte Mayer I (Rudolf), na severnom úpätí Plangátu.

Nová Anton žila má generálne severo-južný smer a úklon 40 - 45° na V (Lipold 1867, Bergfest 1954). Mocnosť žily dosahuje priemerne 2 až 4 m a je prevažne vyvinutá v granodioritoch a krematodioritových porfýroch hodruško-štiavnického intruzívneho komplexu, len vo vrchnej časti vystupuje v strednotriasových vápencoch série Veľkého boku (Onačila et al. 1993; Konečný et al.

1998). Kresané šachty na hrebene Plangátu poukazujú na otváрку žily v 15. až 16. storočí za účelom získavania medi, ktorá sa používala pri hutníckom spracovaní Ag rúd. Z toho pochádza aj miestne pomenovanie tejto oblasti, Kupfergrund (Medené, Medená dolina), ktoré sa zachovalo dodnes (Kaňa et al. 2011). V 18. a 19. storočí bola Nová Anton žila rozfáraná až po úroveň Voznickej dedičnej štôlny a ťažba sa orientovala výlučne na získavanie Ag-Au rúd (Lipold 1867; Bergfest 1954). Priemerný obsah Ag+Au v ťaženej rude v 19. storočí bol 2000 g/t. V období rokov 1864 - 1871 bola ťažba na Novej Anton žile ešte výnosná, ale od roku 1876 už výrazne stagnovala (Bergfest 1954). Celkové množstvo vyťažených rúd na Novej Anton žile sa odhaduje na 200 000 t (Gavora et al. 1984).

Mineralizácia na Novej Anton žile má identický charakter ako na ostatných epitermálnych žilách hodrušského typu. Žilná výplň je tvorená najmä kremeňom a kalcitom. Z rudných minerálov prevládajú akantit, pyrrargyrit a stephanit sprevádzané menším množstvom galenitu, sfaleritu, chalkopyritu a pyritu (Lipold 1867). Onačila et al. (1993, 1995) tu identifikovali aj zlato var. elektrum, tetraedrit, polybazit, hematit, markazit, digenit, covellit a bornit. Okrem goethitu (Onačila et al. 1993) sa zo žily Nová Anton neuvádzajú žiadne iné supergénne minerály. Stručná charakteristika nových nálezov supergénnych minerálov na tejto žile je uvedená v práci Štefka (2015).

Výskyt supergénnych minerálov bol najprv zistený na halde a v odkryvoch, ktoré sú situované v okolí dvoch kresaných šácht na hrebene Plangátu (obr. 1). Neskôr bol bohatý výskyt supergénnych fáz zistený v primárnej pozícii v dobývkach a nevyťažených častiach Novej Anton žily priamo v kresanej šachte (obr. 2), ktorá je v celej dĺžke vyrazená v Novej Anton žile. Na základe pozorovania na prístupných starých banských prácach má supergénna zóna na Novej Anton žile pomerne značný plošný aj hlboký dosah (bohatá supergénna mineralizácia bola zistená aj viac ako 30 m po úklone žily). Na vývoj a rozsah supergénnej zóny *in-situ* na Novej Anton žile mala výrazný vplyv najmä skutočnosť, že pripovrchové partie rudnej žily sú vyvinuté vo vápencoch. GPS súradnice starých banských prác na hrebene Plangátu sú: 48° 27' 06.24" severnej šírky, 18° 46' 36.95" východnej dĺžky, nadmorská výška 454 m n. m.

Metodika

Mikrofotografická dokumentácia študovaných vzoriek bola vyhotovená na mikroskope Zeiss Stemi2000 (P. Škácha; Hornické muzeum, Příbram, ČR). Detailné štúdium morfológie wulfenitu v sekundárnych elektrónoch bolo realizované v nízko-vákuovom móde na rastrovom elektrónovom mikroskope Hitachi S3700-N (Paleontologické oddelení, Národní muzeum, Praha, ČR).

Röntgenové práškové difrakčné údaje supergénnych minerálov boli získané pomocou práškového difraktometra Bruker D8 Advance (Katedra mineralógie a petrológie, PříF UK, Bratislava, SR) s polovodičovým pozíčne citlivým detektorom LynxEye s využitím CuK α žiarenia za nasledovných podmienok: napätie 40 kV, prúd 40 mA, krok 0.01° 2 θ , čas 3 s/krok. Pripravené práškové preparáty boli pre zníženie pozadia záznamu nanosené v acetónovej suspenzii na nosič zhotovený z monokrystalu Si. Získané difrakčné údaje boli vyhodnotené pomocou softvéru Bruker DIFFRAC^{plus} EVA. Pozície jednotlivých difrakčných maxím boli spracované profilovou funkciou Pseudo-Voigt a spresnené pomocou profilového fitovania v programe



Obr. 1 Halda jednej z dvoch kresaných šácht na hrebene Plangátu. Foto M. Štefko, september 2014.



Obr. 2 Kresaná šachta na hrebene Plangátu. Na zábere je dobre viditeľný priebeh Novej Anton žily. Foto M. Štefko, december 2014.

HighScore Plus. Mriežkové parametre študovaných supergénnych minerálov boli spresnené metódou najmenších štvorcov pomocou programu Celref (Laugier, Bochu 2011).

Chemické zloženie supergénnych minerálov (malachitu, rosasitu, smithsonitu a wulfenitu) bolo kvantitatívne študované pomocou elektrónového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta, MU, Brno). Pre malachit, rosasit a smithsonit boli použité nasledovné podmienky: WD analýza, urýchľovacie napätie 15 kV, vzorkový prúd 5 nA, priemer elektrónového lúča 15 μm , použité štandardy: sanidín (K K α , Al K α , Si K α), Mg₂SiO₄ (Mg K α), fluórapatit (Ca K α , P K α), vanadinit (Pb M α , Cl K α), almandín (Fe K α), spessartín (Mn K α), Ni₂SiO₄ (Ni K α), Co (Co K α), lammerit (Cu L α , As L α), gahnit (Zn K α), SrSO₄ (S K α) a topás (F K α). Pre wulfenit boli použité nasledovné podmienky: WD analýza, urýchľovacie napätie 15 kV, vzorkový prúd 5 nA, priemer elektrónového lúča 10 μm , použité štandardy: Mg₂SiO₄ (Mg K α), fluórapatit (Ca K α , P K α), vanadinit (Pb M β , Cl K α), almandín (Fe K α), spessartín (Mn K α), lammerit (Cu L α , As L α), gahnit (Zn K α), Mo (Mo L α), W (W L α), SrSO₄ (S K α) a topás (F K α). Obsahy vyššie uvedených prvkov, ktoré nie sú zahrnuté v tabuľke, boli kvantitatívne analyzované, ale zistené koncentrácie boli pod detekčným limitom elektrónovej mikroanalýzy (cca 0.03 - 0.05 hm. % pre jednotlivé prvky). Nižšie sumy bodových chemických mikroanalýz malachitu, rosasitu a smithsonitu sú pravdepodobne vyvolané ich nestabilitou pri kontakte s elektrónovým lúčom ako aj nerovným povrchom lešteného nábrusu. Získané údaje boli korigované pomocou softvéru PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

Výsledky

Azurit bol identifikovaný iba v dvoch vzorkách z haldového materiálu kresanej šachty. V puklinách žiloviny vytvára sýtomodré kryštalické kôry (obr. 3), ktoré sú zložené z jednotlivých tenkotabulkovitých kryštálov do 2 mm. V asociácii spolu s azuritom bol pozorovaný malachit, ceruzit a smithsonit.

Röntgenové práškové údaje azuritu z Novej Anton žily (tab. 1) sú v dobrej zhode s údajmi publikovanými pre túto minerálnu fázu ako aj s teoretickým záznamom, ktorý bol vypočítaný zo štruktúrnych dát, ktoré publikovali Belokoneva et al. (2001) pre prírodný



Obr. 3 Kryštalický agregát azuritu v asociácii spolu s malachitom a ceruzitom. Foto P. Škácha, šírka záberu je 12 mm.

Tabuľka 1 Röntgenové práškové údaje azuritu z Novej Anton žily

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> _{obs.}	<i>d</i> _{calc.}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> _{obs.}	<i>d</i> _{calc.}
0	0	2	5.145	93	5.159	1	2	3	2.0146	1	2.0156
0	1	1	5.067	11	5.087	-2	1	3	1.9479	17	1.9484
1	0	0	4.986	8	5.005	2	2	0	1.9015	1	1.9008
0	1	2	3.861	1	3.872	-2	2	1	1.8794	1	1.8801
1	1	0	3.792	3	3.802	-2	0	4	1.8374	5	1.8368
-1	0	2	3.666	100	3.674	-1	2	4	1.8251	5	1.8249
1	0	2	3.522	40	3.522	0	3	2	1.8244	5	1.8228
-1	1	2	3.105	7	3.110	1	1	5	1.7913	2	1.7924
0	1	3	2.962	1	2.968	1	3	1	1.7862	1	1.7834
0	2	0	2.917	3	2.922	-1	3	2	1.7214	1	1.7210
0	2	1	2.807	2	2.812	-1	0	6	1.6512	2	1.6506
-1	1	3	2.593	8	2.595	2	2	3	1.6447	1	1.6423
0	0	4	2.586	1	2.584	-3	0	2	1.6075	1	1.6076
0	2	2	2.542	8	2.544	3	1	0	1.6035	1	1.6043
1	2	0	2.520	5	2.523	-3	1	1	1.5962	4	1.5951
1	1	3	2.510	11	2.513	3	0	2	1.5685	2	1.5686
2	0	0	2.504	1	2.503	-2	2	4	1.5555	1	1.5551
-1	0	4	2.3358	26	2.3367	1	1	6	1.5519	1	1.5508
2	1	0	2.2994	2	2.3006	-2	3	1	1.5266	2	1.5262
-1	2	2	2.2854	8	2.2868	3	1	2	1.5151	2	1.5150
-2	1	1	2.2635	10	2.2643	2	1	5	1.5112	1	1.5090
1	0	4	2.2576	2	2.2580	2	2	4	1.5078	1	1.5084
1	2	2	2.2477	3	2.2489	-3	1	3	1.4782	3	1.4775
2	1	1	2.2255	10	2.2274	1	3	4	1.4749	1	1.4750
-1	1	4	2.1694	6	2.1697	0	4	0	1.4618	1	1.4610
1	1	4	2.1032	2	2.1062	-2	0	6	1.4486	1	1.4479

Tabuľka 2 Mriežkové parametre azuritu z Novej Anton žily (indexované v monoklinickej priestorovej grupe P2₁/c) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

	táto práca	Belokoneva et al. (2001)
<i>a</i> [Å]	5.010(1)	5.011(2)
<i>b</i> [Å]	5.844(2)	5.850(2)
<i>c</i> [Å]	10.346(3)	10.353(4)
β [°]	92.41(3)	92.41(3)
<i>V</i> [Å ³]	302.6(1)	303.22

Tabuľka 3 Röntgenové práškové údaje baritu z Novej Anton žily

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>
2	0	0	4.418	7	4.435	3	0	2	2.2741	2	2.2789	4	2	0	1.7227	1	1.7196
0	1	1	4.318	11	4.334	2	2	1	2.2052	9	2.2075	1	1	4	1.6704	5	1.6688
1	1	1	3.881	19	3.894	0	2	2	2.1647	1	2.1668	2	2	3	1.6634	2	1.6631
2	0	1	3.756	3	3.769	4	0	1	2.1163	23	2.1181	5	1	1	1.6424	1	1.6418
0	0	2	3.563	26	3.577	2	0	3	2.1012	17	2.1002	2	3	1	1.6353	2	1.6357
2	1	0	3.429	100	3.439	4	1	0	2.0528	9	2.0538	1	3	2	1.5929	2	1.5926
1	0	2	3.308	31	3.317	3	2	1	1.9287	3	1.9289	5	0	2	1.5911	2	1.5893
2	1	1	3.092	41	3.100	3	0	3	1.8556	3	1.8561	2	1	4	1.5886	1	1.5867
1	1	2	2.826	12	2.833	0	0	4	1.7866	2	1.7884	3	0	4	1.5322	2	1.5303
0	2	0	2.719	23	2.723	4	1	2	1.7848	1	1.7811	2	3	2	1.5231	2	1.5208
3	1	1	2.4400	1	2.4424	1	2	3	1.7599	2	1.7584	6	0	0	1.4784	1	1.4783
2	2	0	2.3189	10	2.3207	3	1	3	1.7576	1	1.7569	3	1	4	1.4730	2	1.4732
1	0	3	2.2976	2	2.3028	1	3	1	1.7266	1	1.7261	5	2	1	1.4551	1	1.4554

Tabuľka 4 Mriežkové parametre baritu z Novej Anton žily (indexované v rombickej priestorovej grupe *Pnma*) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

	táto práca	Hill (1977)
<i>a</i> [Å]	8.870(4)	8.8842(12)
<i>b</i> [Å]	5.447(2)	5.4559(8)
<i>c</i> [Å]	7.154(3)	7.1569(9)
<i>V</i> [Å ³]	345.6(3)	346.9

azurit z Uralu v Rusku. Spresnené mriežkové parametre študovaného azuritu sú v tabuľke 2 porovnané s publikovanými údajmi.

Barit sa vzácné vyskytuje v podobe bielych tenkotabulkovitých kryštálov do 5 mm, ktoré narastajú na kôry staršieho smithsonitu. V puklinách hydrotermálne alterovaných vápencov v tesnej blízkosti rudnej žily boli pozorované aj krehké kryštalické výplne a drúzy bielych tabulkovitých kryštálov baritu do 1 cm. Supergénny pôvod tohto typu baritu je neistý.

Barit bol identifikovaný pomocou práškovej rtg. difrakcie (tab. 3). Jeho spresnené mriežkové parametre sú v tabuľke 4 porovnané s publikovanými údajmi.

Ceruzit je na lokalite relatívne hojný supergénny minerál, najmä v blízkosti reliktovej primárneho galenitu. V puklinách a drúzových dutinách žiloviny a okolitých hydrotermálne alterovaných vápencov tvorí čire až biele, ihlicovité, prizmatické až tabulkovité kryštály do 1.2 cm (obr. 4), ktoré najčastejšie asociujú spolu s malachitom a zriedkavejšie aj s rosasitom. V tesnej blízkosti reliktovej primárneho galenitu sú v žilovine časté aj bielosivé až sivochierne jemnozrnné až masívne agregáty a lemy ceruzitu, ktoré zriedkavo dosahujú až 3 cm.

Röntgenové práškové dáta študovaného ceruzitu (tab. 5) sa zhodujú s údajmi publikovanými pre túto minerálnu fázu ako aj s teoretickým záznamom, ktorý bol vypočítaný zo štruktúrnych dát, ktoré publikovali Chevrier et al. (1992) pre ceruzit z lokality Příbram v Českej republike. Spresnené mriežkové parametre ceruzitu z Novej Anton žily sú v tabuľke 6 porovnané s publikovanými údajmi.

Malachit patrí spolu so smithsonitom k najhojnším supergénnym fázam na študovanej lokalite. Vytvára svetlozelené, sýtozelené až zelenomodré maximálne 1 cm veľké polguľovité (obr. 5), snopčekovité a radiálne agregáty a kryštalické kôry až povlaky s hodvábnym leskom, ktoré v dutinách a puklinách žiloviny a okolitých hydrotermálne alterovaných vápencov často pokrývajú plochy až 100 cm². Agregáty a kôry malachitu prevažne pozostávajú z jednotlivých ihlicovitých kryštálov. V asociácii spolu s malachitom sa najčastejšie vyskytuje ceruzit alebo smithsonit spolu s rosasitom. Zriedkavejšie aj wulfenit a vzácné tiež azurit.

Röntgenové práškové údaje malachitu z Novej Anton žily (tab. 7) sa vyznačujú posunom niektorých difrakčných maxím k vyšším hodnotám 2θ . Rovnako spresnené mriežkové parametre študovaného malachitu (tab. 8) vykazujú v prípade parametrov *a*, *c*, β a *V* znížené a v prípade parametra *b* naopak zvýšené hodnoty. Oba tie



Obr. 4 Skupina ihlicovitých kryštálov ceruzitu v asociácii spolu s modrozeleným rosasitom, drobnými zelenými agregátmi Zn-bohatého malachitu a bielymi kôrami smithsonitu. Foto P. Škácha, šírka záberu je 7 mm.

to fenomény (posun difrakčných maxím aj zníženie resp. nárast hodnôt mriežkových parametrov) sú charakteristickou črtou malachitov so zvýšeným obsahom Zn (Porta et al. 1988a, b; Behrens, Girsdsies 2010).

Pre chemické zloženie malachitu z Novej Anton žily (tab. 9) sú charakteristické najmä zvýšené obsahy Zn v rozmedzí 0.11 - 0.18 *apfu* (obr. 7); pričom vypočítaný molárny pomer Cu/Zn sa v študovaných vzorkách pohybuje

Tabuľka 5 Röntgenové práškové údaje ceruzitu z Novej Anton žily

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>
2	0	0	4.418	7	4.435	3	0	2	2.2741	2	2.2789	4	2	0	1.7227	1	1.7196
0	1	1	4.318	11	4.334	2	2	1	2.2052	9	2.2075	1	1	4	1.6704	5	1.6688
1	1	1	3.881	19	3.894	0	2	2	2.1647	1	2.1668	2	2	3	1.6634	2	1.6631
2	0	1	3.756	3	3.769	4	0	1	2.1163	23	2.1181	5	1	1	1.6424	1	1.6418
0	0	2	3.563	26	3.577	2	0	3	2.1012	17	2.1002	2	3	1	1.6353	2	1.6357
2	1	0	3.429	100	3.439	4	1	0	2.0528	9	2.0538	1	3	2	1.5929	2	1.5926
1	0	2	3.308	31	3.317	3	2	1	1.9287	3	1.9289	5	0	2	1.5911	2	1.5893
2	1	1	3.092	41	3.100	3	0	3	1.8556	3	1.8561	2	1	4	1.5886	1	1.5867
1	1	2	2.826	12	2.833	0	0	4	1.7866	2	1.7884	3	0	4	1.5322	2	1.5303
0	2	0	2.719	23	2.723	4	1	2	1.7848	1	1.7811	2	3	2	1.5231	2	1.5208
3	1	1	2.4400	1	2.4424	1	2	3	1.7599	2	1.7584	6	0	0	1.4784	1	1.4783
2	2	0	2.3189	10	2.3207	3	1	3	1.7576	1	1.7569	3	1	4	1.4730	2	1.4732
1	0	3	2.2976	2	2.3028	1	3	1	1.7266	1	1.7261	5	2	1	1.4551	1	1.4554

Tabuľka 6 Mriežkové parametre ceruzitu z Novej Anton žily (indexované v rombickej priestorovej grupe *Pmcn*) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

	táto práca	Chevrier et al. (1992)	Števkó, Malíková (2014)
<i>a</i> [Å]	5.1785(7)	5.179(1)	5.174(1)
<i>b</i> [Å]	8.4896(11)	8.492(3)	8.478(2)
<i>c</i> [Å]	6.1396(8)	6.141(2)	6.135(1)
<i>V</i> [Å ³]	269.91(6)	270.08	269.1(1)

Obr. 5 Zelenomodré polguľovité agregáty Zn-bohatého malachitu narastené na bielych kôrach smithsonitu. Foto P. Škácha, šírka záberu je 12 mm.



Tabuľka 7 Röntgenové práškové údaje malachitu z Novej Anton žily

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>
0	2	0	6.034	100	6.000	2	1	1	2.4348	1	2.4315	2	6	0	1.8394	1	1.8368
1	2	0	5.084	65	5.047	1	5	0	2.3265	6	2.3213	5	2	0	1.7933	1	1.7885
2	0	0	4.719	3	4.685	0	4	1	2.1884	1	2.1830	0	6	1	1.6918	1	1.6922
2	2	0	3.688	11	3.690	-1	4	1	2.1681	5	2.1714	-1	6	1	1.6853	1	1.6868
2	3	0	3.037	2	3.039	1	4	1	2.0881	1	2.0835	1	7	0	1.6842	2	1.6835
0	4	0	2.996	22	2.995	3	1	1	2.0640	1	2.0619	0	7	1	1.5079	1	1.5079
-1	2	1	2.790	8	2.790	-4	1	1	1.9947	5	1.9959	0	8	0	1.4973	1	1.4975
2	4	0	2.525	18	2.523	1	6	0	1.9513	3	1.9528	5	2	1	1.4795	2	1.4799
0	3	1	2.4916	1	2.4917	-4	2	1	1.9173	1	1.9176	5	5	0	1.4755	2	1.4761
-1	3	1	2.4711	1	2.4744	-1	5	1	1.9064	1	1.9076						

Tabuľka 8 Mriežkové parametre malachitu z Novej Anton žily (indexované v monoklinickej priestorovej grupe $P2_1/a$) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

	táto práca Zn-bohatý malachit	Behrens, Girgsdies (2010) Zn-bohatý malachit	Behrens, Girgsdies (2010) malachit bez Zn
a [Å]	9.459(5)	9.4490(12)	9.4938(9)
b [Å]	11.979(4)	11.9749(14)	11.9086(11)
c [Å]	3.219(1)	3.2198(3)	3.2457(3)
β [°]	97.84(2)	97.839(7)	98.684(5)
V [Å ³]	361.3(3)	360.92	362.75(5)

Tabuľka 9 Reprezentatívne mikroanalýzy malachitu z Novej Anton žily (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
PbO	0.40	0.21	0.31	0.22	0.25	0.00	0.24	0.81	0.22	0.36	0.80	0.68	0.53	0.71	0.64
CuO	63.19	63.87	63.48	61.21	60.68	65.31	59.04	64.51	60.42	64.41	63.71	65.21	64.63	64.20	64.50
ZnO	4.84	6.33	5.85	5.38	4.90	5.25	4.52	4.94	4.54	4.77	4.34	4.38	4.12	3.88	3.85
Al ₂ O ₃	0.06	0.15	0.13	0.00	0.00	0.18	0.05	0.00	0.04	0.13	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00
P ₂ O ₅	0.05	0.07	0.08	0.00	0.00	0.10	0.16	0.10	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00
SO ₃	0.08	0.00	0.09	0.09	0.08	0.05	0.11	0.08	0.09	0.04	0.13	0.09	0.12	0.10	0.12
CO ₂ *	18.79	19.47	19.16	18.36	18.09	19.53	17.41	19.12	17.95	19.24	18.81	19.16	18.98	18.82	18.88
H ₂ O*	7.72	7.97	7.87	7.54	7.42	8.01	7.20	7.88	7.36	7.86	7.73	7.90	7.80	7.73	7.76
total	95.12	98.07	96.97	92.80	91.44	98.42	88.73	97.44	90.63	96.81	95.52	97.60	96.17	95.43	95.75
Pb ²⁺	0.004	0.002	0.003	0.002	0.003	0.000	0.003	0.008	0.002	0.004	0.008	0.007	0.005	0.007	0.007
Cu ²⁺	1.854	1.815	1.827	1.839	1.851	1.847	1.856	1.853	1.859	1.856	1.867	1.868	1.878	1.881	1.883
Zn ²⁺	0.139	0.176	0.164	0.158	0.146	0.145	0.139	0.139	0.137	0.134	0.124	0.123	0.117	0.111	0.110
Al ³⁺	0.003	0.007	0.006	0.000	0.000	0.008	0.002	0.000	0.002	0.006	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000
P ⁵⁺	0.002	0.002	0.003	0.000	0.000	0.003	0.006	0.003	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000
S ⁶⁺	0.002	0.000	0.002	0.003	0.002	0.001	0.003	0.002	0.003	0.001	0.004	0.002	0.003	0.003	0.003
C ⁴⁺	0.997	1.000	0.996	0.997	0.998	0.998	0.989	0.993	0.998	1.002	0.996	0.992	0.997	0.997	0.997
OH ⁻	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Cu/Zn	13.34	10.33	11.11	11.63	12.66	12.73	13.37	13.37	13.61	13.82	15.01	15.22	16.05	16.93	17.15

CO₂* a H₂O* - obsahy dopočítané na základe stechiometrie a nábojovej bilancie; mean - priemer 17 bodových mikroanalýz; koeficienty empirických vzorcov boli počítané na bázu Cu+Zn+Pb+Al = 2 apfu.

Tabuľka 10 Röntgenové práškové údaje rosasitu z Novej Anton žily

h	k	l	d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}	h	k	l	d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}	h	k	l	d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}
1	1	0	7.334	4	7.393	1	1	1	2.583	3	2.573	6	2	0	1.8466	2	1.8506
2	0	0	6.002	44	6.027	4	2	0	2.531	42	2.538	2	5	0	1.7845	4	1.7852
2	1	0	5.046	68	5.076	0	2	1	2.497	1	2.505	-4	4	1	1.7458	1	1.7433
0	2	0	4.650	7	4.671	3	3	0	2.4610	8	2.4644	4	2	1	1.7024	2	1.7002
3	1	0	3.683	100	3.701	0	4	0	2.3350	14	2.3356	6	3	0	1.6954	2	1.6920
3	2	0	3.042	1	3.052	4	3	0	2.1749	3	2.1692	-8	0	1	1.5894	1	1.5876
4	0	0	3.011	29	3.023	-6	0	0	2.0183	2	2.0155	-5	1	2	1.5015	12	1.5016
4	1	0	2.866	9	2.876	-4	3	1	2.0112	2	2.0046	-3	2	2	1.4963	2	1.4980
2	3	0	2.764	7	2.768	6	1	0	1.9669	3	1.9702	-2	2	2	1.4910	1	1.4907
-2	2	1	2.594	2	2.599	5	3	0	1.9082	3	1.9102						

Tabuľka 11 Mriežkové parametre rosasitu z Novej Anton žily (indexované v monoklinickej priestorovej grupe $P2_1/a$) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

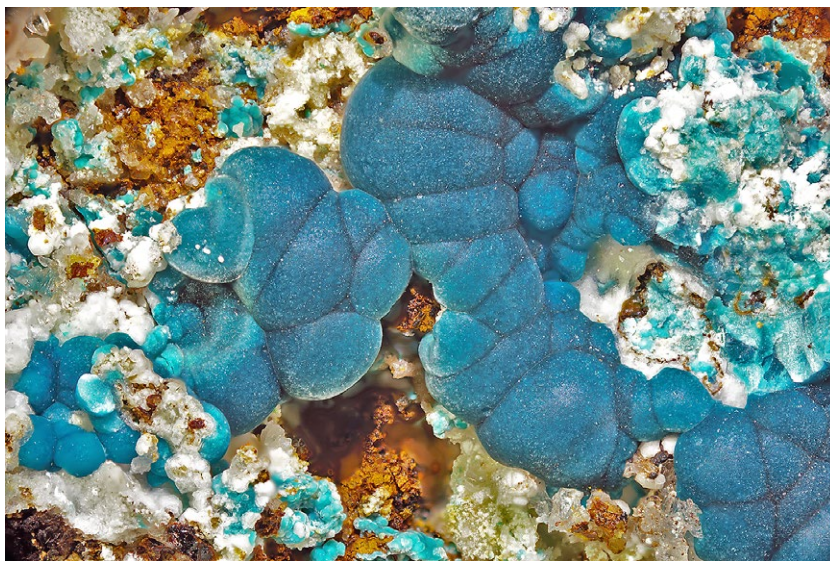
	táto práca	Perchiazzi (2006)	Behrens, Girgsdies (2010)	Sejkora, Šrein (2012)
a [Å]	12.890(8)	12.8976(3)	12.2266(15)	12.850(5)
b [Å]	9.342(7)	9.3705(1)	9.3617(10)	9.348(1)
c [Å]	3.164(2)	3.1623(1)	3.1595(3)	3.144(3)
β [°]	110.26(2)	110.262(3)	98.697(8)	110.31(5)
V [Å ³]	357.4(4)	358.53	357.48(6)	354.2(5)

medzi 10.32 až 17.15. V kationovej pozícii boli okrem Zn pozorované aj minoritné obsahy Pb a Al, ktoré neprekračujú 0.008 *apfu*. V aniónovej pozícii sa okrem karbonátových skupín uplatňujú aj minoritné obsahy S a P (do 0.01 *apfu*). Koeficienty empirických vzorcov malachitu pre vybrané bodové mikroanalýzy sú uvedené v tabuľke 9.

Rosasit je relatívne častý minerál. V puklinách a drúzových dutinách žiloviny a okolitých hydrotermálne alterovaných vápencov tvorí modrozelené až svetlomodré, maximálne 7 mm veľké polguľovité agregáty (obr. 6, 7) s radiálnou vnútornou stavbou, ktoré sú často zoskupené do kôr na plochách až 50 cm². V asociácii spolu s rosasitom sa najčastejšie vyskytuje smithsonit a malachit, zriedkavejšie aj ceruzit.

Röntgenové práškové údaje rosasitu z Novej Anton žily (tab. 10) sú v dobrej zhode s údajmi publikovanými pre túto minerálnu fázu ako aj s teoretickým záznamom, ktorý bol vypočítaný zo štruktúrnych dát, ktoré publikoval Perchiazzi (2006) pre prírodný rosasit z lokality Ojuela v Mexiku. Spresnené mriežkové parametre študovaného rosasitu sú v tabuľke 11 porovnané s publikovanými údajmi.

Pri štúdiu chemického zloženia rosasitu z Novej Anton žily boli zistené dva chemicky odlišné typy (obr. 8, tab. 12). Prevládajúca je Zn-bohatšia fáza s molárnym pomerom Cu/Zn v rozmedzí 1.24 - 1.66 (1.11 - 1.25 *apfu* Cu, 0.75 - 0.89 *apfu* Zn), ktorý dobre zodpovedá pomerom Cu/Zn vypočítaným z publikovaných analýz prírodného rosasitu (1.18 - 1.98) aj rozmedziu 1.00 - 2.70, ktoré uvádzajú Behrens a Girgsdies (2010) pre synteticky pripravený rosasit. Vzácnnejší Cu-bohatší rosasit sa vypočítaným pomerom Cu/Zn v rozmedzí 3.32 - 3.61 (1.54 - 1.57 *apfu* Cu, 0.43 - 0.46 *apfu* Zn) odlišuje od väčšiny doteraz publikovaných údajov, podobné hodnoty sú uvádza-

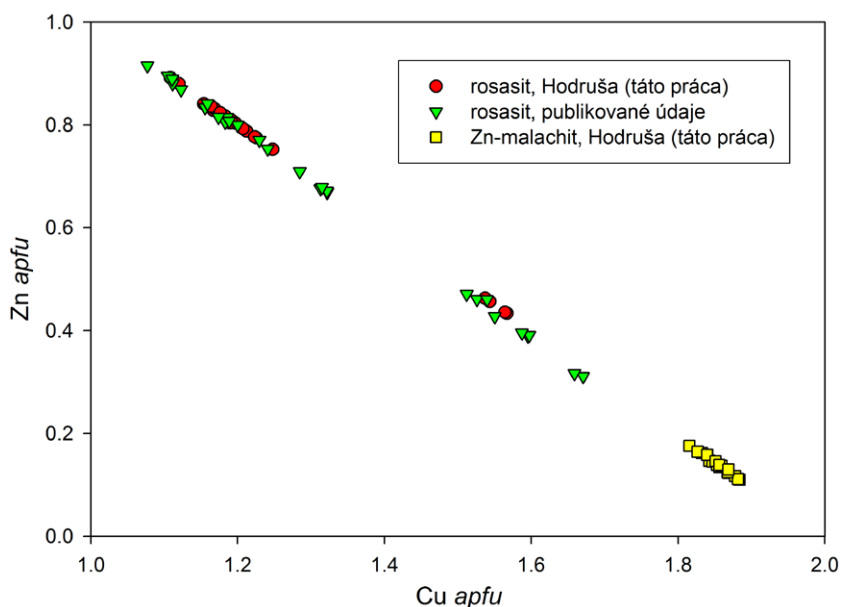


Obr. 6 Skupina modrozelených až svetlomodrých agregátov rosasitu v asociácii spolu s bielym smithsonitom. Foto P. Škácha, šírka záberu je 12 mm.



Obr. 7 Svetlomodré polguľovité agregáty rosasitu v asociácii spolu s bielym smithsonitom. Foto P. Škácha, šírka záberu je 12 mm.

Obr. 8 Graf obsahov Cu vs. Zn (*apfu*) pre rosasit a Zn-malachit z Novej Anton žily; publikované chemické analýzy rosasitu sú prevzaté z prác: Palache et al. 1957; Braithwaite, Ryback (1963); Nickel, Berry (1981); Anthony et al. (2003); Perchiazzi (2006); Sejkora et al. (2008) a Sejkora, Šrein (2012).



Tabuľka 12 Reprezentatívne mikroanalýzy rosasitu z Novej Anton žily (hm. %)

	Zn-bohatý rosasit										Cu-bohatý rosasit				
	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	mean	1	2	3	4
MgO	0.02	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CuO	37.28	34.76	36.78	36.71	36.94	37.88	36.48	37.73	37.27	40.79	51.77	51.16	51.45	52.44	52.04
ZnO	26.23	28.62	27.15	26.70	26.10	26.34	25.12	25.39	24.20	25.17	15.26	15.76	15.58	14.95	14.74
SiO ₂	0.02	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.02	0.00	0.00	0.08	0.00
P ₂ O ₅	0.02	0.00	0.15	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SO ₃	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.04	0.00	0.00	0.04	0.05	0.00	0.06	0.04
CO ₂ *	17.37	17.25	17.43	17.30	17.28	17.60	16.86	17.28	16.75	18.09	18.40	18.39	18.44	18.40	18.36
H ₂ O*	7.13	7.10	7.19	7.11	7.07	7.20	6.91	7.08	6.90	7.41	7.55	7.54	7.55	7.59	7.52
total	88.07	87.80	88.79	87.90	87.39	89.02	85.40	87.52	85.19	91.46	93.03	92.90	93.02	93.52	92.70
Mg ²⁺	0.001	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu ²⁺	1.184	1.108	1.158	1.169	1.183	1.191	1.195	1.206	1.223	1.247	1.553	1.537	1.543	1.564	1.566
Zn ²⁺	0.815	0.892	0.836	0.831	0.817	0.809	0.805	0.794	0.777	0.753	0.447	0.463	0.457	0.436	0.434
Si ⁴⁺	0.001	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.001	0.000	0.000	0.003	0.000
P ⁵⁺	0.001	0.000	0.005	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
S ⁶⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.002	0.001
C ⁴⁺	0.997	0.994	0.992	0.996	1.000	1.000	0.999	0.999	0.994	1.000	0.997	0.999	1.000	0.992	0.999
OH ⁻	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Cu/Zn	1.45	1.24	1.39	1.41	1.45	1.47	1.49	1.52	1.58	1.66	3.47	3.32	3.38	3.59	3.61

CO₂* a H₂O - obsahy dopočítané na základe stechiometrie a nábojovej bilancie; mean - priemer 20 bodových mikroanalýz (Zn-bohatý rosasit); mean - priemer 4 bodových mikroanalýz (Cu-bohatý rosasit); koeficienty empirických vzorcov boli počítané na bázu Cu+Zn+Mg = 2 *apfu*.



Obr. 9 Svetlozelená kôra smithsonitu zložená zo zaoblených romboédrických kryštálov. Foto P. Škacha, šírka záberu je 12 mm.

Tabuľka 13 Röntgenové práškové údaje smithsonitu z Novej Anton žily

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>l</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>l</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>l</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}
0	1	2	3.568	41	3.556	1	1	3	2.1137	11	2.1126	1	1	6	1.7070	26	1.7087
1	0	4	2.761	100	2.755	2	0	2	1.9468	1	1.9475	2	1	1	1.5159	1	1.5161
1	1	0	2.3306	12	2.3276	0	2	4	1.7775	7	1.7781	1	2	2	1.4936	5	1.4937

Tabuľka 14 Mriežkové parametre smithsonitu z Novej Anton žily (indexované v trigonálnej priestorovej grupe R-3c) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

	táto práca	Effenberger et al. (1981)	Sejkora, Šrein (2012)
<i>a</i> [Å]	4.655(4)	4.6526(7)	4.6687(3)
<i>c</i> [Å]	15.088(4)	15.0257(22)	15.098(1)
<i>V</i> [Å ³]	283.1(2)	281.68	285.00(4)

Tabuľka 15 Chemické zloženie smithsonitu z Novej Anton žily (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
K ₂ O	0.05	0.08	0.09	0.00	0.14	0.10	0.11	0.00	0.00	0.15	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.57	0.98	0.92	0.39	0.64	0.54	0.46	0.72	0.67	0.45	0.36	0.57	0.55	0.49	0.39	0.39
MgO	0.07	0.00	0.15	0.12	0.00	0.00	0.00	0.23	0.23	0.00	0.26	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00
PbO	0.54	0.70	0.33	0.39	0.66	0.54	0.54	0.35	0.47	0.62	0.27	0.70	0.71	0.52	0.65	0.68
CuO	2.31	1.05	1.06	1.14	1.37	1.43	2.00	2.01	2.04	2.46	2.48	3.15	3.25	3.27	3.46	4.56
ZnO	53.91	54.33	54.55	57.19	56.63	57.30	55.41	56.06	54.93	51.01	54.49	51.74	51.50	50.91	50.94	51.70
P ₂ O ₅	0.01	0.08	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CO ₂ *	31.08	30.84	31.08	31.98	32.09	32.36	31.59	32.32	31.70	29.49	31.46	30.36	30.33	29.83	29.89	30.92
total	88.55	88.07	88.17	91.31	91.53	92.27	90.11	91.68	90.04	84.16	89.33	86.61	86.43	85.01	85.33	88.23
K ⁺	0.002	0.003	0.003	0.000	0.004	0.003	0.003	0.000	0.000	0.005	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca ²⁺	0.014	0.025	0.023	0.010	0.016	0.013	0.011	0.017	0.017	0.012	0.009	0.015	0.014	0.013	0.010	0.010
Mg ²⁺	0.003	0.000	0.005	0.004	0.000	0.000	0.000	0.008	0.008	0.000	0.009	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000
Pb ²⁺	0.003	0.004	0.002	0.002	0.004	0.003	0.003	0.002	0.003	0.004	0.002	0.005	0.005	0.003	0.004	0.004
Cu ²⁺	0.041	0.019	0.019	0.020	0.024	0.024	0.035	0.034	0.036	0.046	0.044	0.057	0.059	0.061	0.064	0.082
Zn ²⁺	0.937	0.949	0.948	0.964	0.953	0.956	0.947	0.938	0.937	0.933	0.937	0.920	0.919	0.923	0.922	0.904
P ⁵⁺	0.000	0.002	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
C ⁴⁺	0.999	0.996	0.999	0.997	0.998	0.999	0.998	1.000	1.000	0.998	1.000	0.998	1.000	1.000	1.000	1.000

CO₂* - obsahy dopočítané na základe stechiometrie a nábojovej bilancie; mean - priemer 15 bodových mikroanalýz; koeficienty empirických vzorcov boli počítané na bázu Zn+Cu+Pb+Ca+Mg+K = 1 *apfu*.

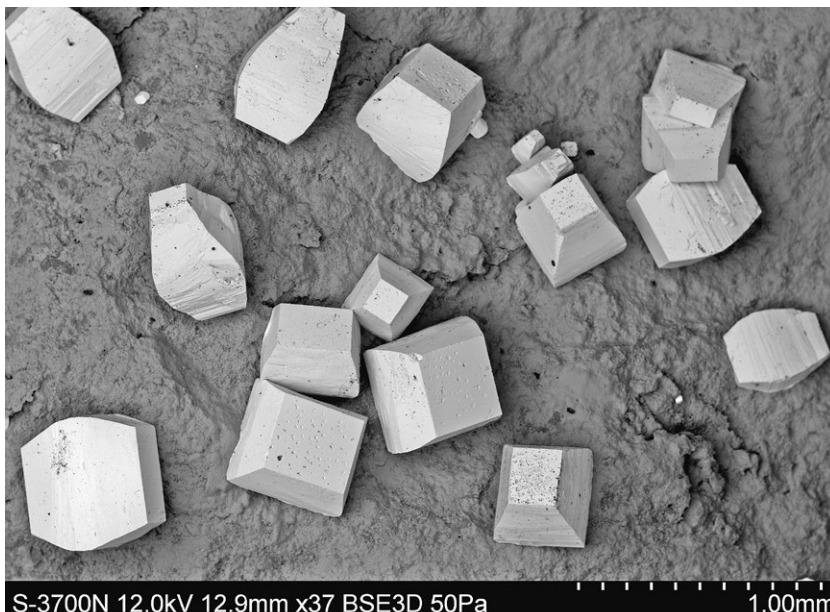
né len pre rosasit z typovej lokality Rosas v Sardínii (Nickel, Berry 1981) a z Mědníku v ČR (Sejkora, Šrein 2012). Na základe experimentálnych prác Behrensa a Girgsdiesa (2010) fázy s Cu/Zn > 2.70 už štruktúrne zodpovedajú Zn-bohatému malachitu, kryštalová štruktúra rosasitu je pre takéto chemické zloženie obvykle metastabilná. Z minoritných prvkov boli v študovanom rosasite zistené len nepravidelné obsahy Mg, Si, P a S, ktoré neprevyšujú 0.002 - 0.007 *apfu*. Koeficienty empirických vzorcov rosasitu pre vybrané bodové mikroanalýzy sú uvedené v tabuľke 12.

Smithsonit je spolu s malachitom najčastejším supergénnym minerálom na študovanej lokalite. Vytvára biele, svetloželené a zriedkavo až zelenomodré obličkovité kôry (obr. 9), povlaky a výplne až 20 × 7 cm veľkých dutín a puklín v žilovine a okolitých hydrotermálne alterovaných vápencoch. Kôry smithsonitu dosahujú hrúbku až 1 cm a sú často zložené zo zaoblených až nedokonalých maximálne 3 mm veľkých romboédrických alebo skalenoédrických kryštálov. V asociácii spolu so smithsonitom sa najčastejšie vyskytuje rosasit a malachit, zriedkavo na kôrach smithsonitu narastajú biele tenkotabulkové kryštály baritu do 5 mm.

Obr. 11 Skupina dipyramidálnych kryštálov wulfenitu. SEM/BSE foto M. Števkó.



Obr. 10 Dipyramidálne kryštály wulfenitu. Foto P. Škácha, šírka záberu je 12 mm.





Obr. 12 Oranžový tabuľkovitý kryštál wulfenitu. Foto P. Škácha, šírka záberu je 12 mm.

Tabuľka 16 Röntgenové práškové údaje wulfenitu z Novej Anton žily

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> _{obs.}	<i>d</i> _{calc.}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> _{obs.}	<i>d</i> _{calc.}
0	1	1	4.994	12	4.960	2	2	0	1.9217	10	1.9223
1	1	2	3.259	100	3.246	0	3	1	1.7917	12	1.7924
0	0	4	3.034	16	3.028	1	1	6	1.7871	1	1.7875
0	2	0	2.721	19	2.719	2	1	5	1.7154	1	1.7163
1	2	1	2.3851	6	2.3840	1	3	2	1.6530	19	1.6540
0	1	5	2.2141	3	2.2130	2	2	4	1.6219	10	1.6230
1	2	3	2.0826	3	2.0830	0	0	8	1.5132	2	1.5142
0	2	4	2.0230	20	2.0230	2	3	1	1.4948	1	1.4964

Tabuľka 17 Mriežkové parametre wulfenitu z Novej Anton žily (indexované v tetragonálnej priestorovej grupe $I4_1/a$) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

	táto práca	Lugli et al. (1999)	Števkó et al. (2015)
<i>a</i> [Å]	5.438(5)	5.434(1)	5.435(1)
<i>c</i> [Å]	12.1160(7)	12.107(1)	12.1065(2)
<i>V</i> [Å ³]	358.3(3)	357.5	357.59(9)

Tabuľka 18 Chemické zloženie wulfenitu z Novej Anton žily (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7
PbO	59.44	58.81	59.61	60.63	60.34	58.91	59.81	57.97
MoO ₃	38.73	38.94	38.89	38.88	38.84	38.25	38.53	38.77
total	98.17	97.75	98.50	99.52	99.17	97.16	98.33	96.74
Pb ²⁺	0.990	0.974	0.988	1.006	1.002	0.993	1.001	0.964
Mo ⁶⁺	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

koeficienty empirických vzorcov boli počítané na bázu Mo = 1 *apfu*.

Röntgenový práškový záznam študovaného smithsonitu (tab. 13) sa zhoduje s údajmi publikovanými pre túto minerálnu fázu ako aj s teoretickým záznamom, ktorý bol vypočítaný zo štruktúrnych dát, ktoré publikovali Effenberger et al. (1981) pre prírodný smithsonit z Tsumebu v Namíbií. Spresnené mriežkové parametre smithsonitu z Novej Anton žily sú v tabuľke 14 porovnané s publikovanými údajmi.

Chemické zloženie smithsonitu z Novej Anton žily (tab. 15) sa okrem dominantného zastúpenia Zn vyznačuje aj zvýšenými obsahmi Cu v rozmedzí 0.02 až 0.08 *apfu*; z minoritných prvkov boli lokálne zistené aj obsahy Ca (do 0.02 *apfu*) a K, Pb, Mg (do 0.01 *apfu*). V aniónovej pozícii študovaného smithsonitu sa okrem karbonátových skupín ojedinele uplatňujú aj stopové obsahy P (do 0.002 *apfu*). Koeficienty empirických vzorcov smithsonitu pre jednotlivé bodové mikroanalýzy sú uvedené v tabuľke 15.

Wulfenit je lokálne relatívne hojný supergénny minerál. Tvorí oranžové až žlté, prevažne dipyramidálne (obr. 10, 11), často hemihedrické, ale aj tabuľkovité kryštály (obr. 12). Veľkosť kryštálov wulfenitu bežne dosahuje do 4 mm, zriedkavo až 1 cm. Najčastejšie sa vyskytuje samostatne, alebo spolu s ceruzitom v puklinách a dutinách žiloviny a okolitých hydrotermálne alterovaných vápencov. Len zriedkavo kryštály wulfenitu narastajú na kôry malachitu v asociácii spolu s ceruzitom a rosasitom.

Röntgenové práškové dáta študovaného wulfenitu (tab. 16) sa zhodujú s údajmi publikovanými pre túto minerálnu fázu ako aj s teoretickým záznamom, ktorý bol vypočítaný zo štruktúrnych dát, ktoré publikovali Lugli et al. (1999) pre wulfenit z lokality Monte Cengio v Taliansku. Spresnené mriežkové parametre wulfenitu z Novej Anton žily sú v tabuľke 17 porovnané s publikovanými údajmi.

Chemické zloženie wulfenitu z Novej Anton žily (tab. 18) je blízke teoretickému Pb(MoO₄). Koeficienty empirických vzorcov študovaného wulfenitu pre jednotlivé bodové mikroanalýzy sú uvedené v tabuľke 18.

Záver

V starých pripovrchových banských prácach na Novej Anton žile v Hodruši-Hámroch bol zistený bohatý výskyt supergénnej mineralizácie reprezentovaný azuritom, baritom, ceruzitom, malachitom, rosasitom, smithsonitom a wulfenitom. Svojim rozsahom, vývojom a zastúpením supergénnych minerálov je výskyt supergénnej mineralizácie *in-situ* na tejto žile unikátny v rámci celého štíavnicko-hodrušského rudného poľa. Hlavným faktorom, ktorý výrazne ovplyvnil vývoj, minerálne zloženie a rozsah supergénnej zóny *in-situ* na Novej Anton žile je skutočnosť, že jej pripovrchové partie sú vyvinuté vo vápencoch.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporovaná Ministerstvom kultúry ČR v rámci inštitucionálneho financovania dlhodobého koncepčného rozvoja výskumnej organizácie Národní muzeum (cieľ DKRVO 2016/01, 00023272) pre J. Sejkora a R. Malíkovú. Autori tiež ďakujú P. Škáchovi (Hornické muzeum, Příbram, ČR) za vyhotovenie mikrofotografií minerálov a R. Škodovi (Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Brno, ČR) a L. Váchovej (Paleontologické oddělení, Národní muzeum, Praha, ČR) za spoluprácu pri laboratórnom štúdiu.

Literatúra

- Anthony J. W., Bideaux R. A., Bladh K. W., Nichols M. C. (2003) Handbook of Mineralogy. Vol. V., Borates, Carbonates, Sulfates. 1-813, *Mineral Data Publishing, Tucson*.
- Behrens M., Girgsdies F. (2010) Structural effects of Cu/Zn substitution in the malachite-rosasite system. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 636, 919-927.
- Belokoneva E. L., Gubina Y. K., Forsyth J. B. (2001) The charge density distribution and antiferromagnetic properties of azurite. *Phys. Chem. Miner.* 28, 498-507.
- Bergfest A. (1954) Hodruša I. MS, *archív Geofond, Bratislava*, 1-105, 58007.
- Braithwaite R. S. W., Ryback B. A. (1963) Rosasite, aurichalcite, and associated minerals from Heights of Abraham, Matlock Bath, Derbyshire, with a note on infra-red spectra. *Mineral. Mag.* 33, 441-449.
- Effenberger H., Mereiter K., Zemann J. (1981) Crystal structure refinements of magnesite, calcite, rhodochrosite, siderite, smithsonite, and dolomite, with discussion of some aspects of the stereochemistry of calcite type carbonates. *Z. Kristallogr.* 156, 233-243.
- Gavora S., Hromada J., Skavniak M. (1984) Závěrečná správa. Hodruša-okolie-vyhľadávací prieskum. Pb, Zn, Cu ruda. Stav k 1. 1. 1984. MS, *archív Geofond, Bratislava*, 1-193, 59544.
- Hill R. J. (1977) A further refinement of barite structure. *Can. Mineral.* 15, 522-526.
- Chevrier G., Giester G., Heger G., Jarosch D., Wildner M., Zemann J. (1992) Neutron single-crystals refinement of cerussite, $PbCO_3$, and comparison with other aragonite-type carbonates. *Z. Kristallogr.* 199, 67-74.
- Kaňa R., Čelko M., Mrákava F. (2011) Hodruša v zemi baníkov. 1-191, *Banskoštiavnicko-hodrušský banický spolok v Banskej Štiavnici, Banská Štiavnica*.
- Konečný V., Lexa J., Halouzka R., Dublan L., Šimon L., Stolár M., Nagy A., Polák M., Vozár J., Havrila M., Prištaš J. (1998) Geologická mapa Štiavnických vrchov a Pohronského Inovca. GS SR, *Bratislava*.
- Lipold M. V. (1867) Der Bergbau von Schemnitz in Ungarn. *Jb. K.-k. geol. Reichsanst.*, 17, 317-458.
- Laugier J., Bochu B. (2011) LMGP-Suite of Programs for the Interpretation of X-ray Experiments. <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp>.
- Lugli C., Medici L., Saccardo D. (1999) Natural wulfenite: structural refinement by single-crystal X-ray diffraction. *Neues Jb. Miner. Monat.*, 281-288.
- Nickel E. H., Berry L. G. (1981) The new mineral nullagineite and additional data on the related minerals rosasite and glaukosphaerite. *Can. Mineral.* 19, 315-324.
- Onačiča F., Rojkovičová Ľ., Jeleň S., Hojstřičová V., Štohl J., Lexa J., Žáková E. (1995) Komplexná geologická dokumentácia revíru Banská Štiavnica-Hodruša. MS, *archív Geofond, Bratislava*, 1-63, 82793.
- Onačiča D., Rojkovičová Ľ., Žáková E., Repčok I., Eliáš K., Kalinaj M. (1993) Epitermálna žilná mineralizácia hodrušského rudného poľa-čiastková záverečná správa. MS, *archív Geofond, Bratislava*, 78747.
- Palache C., Berman H., Frondel C. (1957) The system of mineralogy. 7th edition. Vol. II. *John Wiley and sons, Inc. London*.
- Perchiazzi N. (2006) Crystal structure determination and Rietveld refinement of rosasite and mcguinnessite. *Z. Kristallogr. Suppl.* 23, 505-510.
- Porta P., De Rossi S., Ferraris G., Lo Jacono M., Minelli G., Moretti G. (1988a) Structural characterization of malachite-like coprecipitated precursors of the binary CuO-ZnO catalysts. *J. Catal.* 109, 367-377.
- Porta P., Fierro G., Lo Jacono M., Moretti G. (1988b) Structural characterization of malachite-like coprecipitated precursors of the binary CuO-ZnO catalysts: bulk and surface properties. *Catal. Today* 2, 675-683.
- Pouchou J. L., Pichoir F. (1985) "PAP" ($\rho\rho Z$) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.)*. San Francisco Press, San Francisco, 104-106.
- Sejkora J., Bureš B., Škoda R. (2008) Supergenní Cu-Zn karbonáty z rudního ložiska Horní Rokytnice v Krkonoších. *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha)*, 16, 1, 17-23.
- Sejkora J., Šrein V. (2012) Supergenní Cu mineralizace z Mědníku na Měděnci, Krušné hory (Česká republika). *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha)*, 20, 2, 255-269.
- Števkó M. (2015) Nové nálezy minerálov na rudných žilách v Hodruši-Hámroch. *Minerál* 23, 422-434.
- Števkó M., Gramblička R., Malíková R. (2015) Nové údaje o supergenných mineráloch z polymetalického ložiska Čavoj, Strážovské vrchy (Slovenská republika). *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 23, 1, 63-74.
- Števkó M., Malíková R. (2014) Supergénne minerály zo štôlne Juraj, Hodruša-Hámre (Slovenská republika). *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha)*, 22, 2, 261-268.