

Nové sekundárne sírany zo Smolníka

ZDENĚK MRÁZEK

Katedra mineralógie VŠCHT, Suchbátarova 5, 166 28 Praha 6

(3 obr. a 3 tab. v texte)

Doručené 23. 10. 1981

Новые вторичные сернистые минералы на месторождении Смолник

На месторождении пирита Смолник Слов. рудогория были определены три новых минерала вторичного происхождения типичные для этого месторождения: брохантит, линарит и девиллин. Находятся в старых горных выработках в результате выветривания галенита и халькопирита.

New secondary sulphates from Smolník (Slovenské rudohorie Mts., Eastern Slovakia)

Three new secondary sulphates are identified in the Smolník pyrite deposit of the Slovak Ore Mts.: brochantite, linarite and devillite (herrengrundite). These minerals originate recently by chalcopryrite and galena weathering in old mining workings.

Pyritové ložisko Smolník v Slovenskom rudohorí je svetoznáme nálezmi sekundárnych minerálov vzniknúcich rozkladom pyritu a iných sulfidov. Z lokality je známy rad bežných aj vzácnych síranov narastajúcich na stenách banských chodieb alebo priamo na východoch zrudnených bridlíc. Pre szmolnokit, romboklas a kornelit bol Smolník prvou zistenou svetovou lokalitou. Výpočet tunajších sekundárnych minerálov sa teraz rozšíril o ďalšie tri minerály: brochantit, linarit a devillín.

Materiál s opisovanými síranmi pochádza z roku 1951, keď zo smolníckeho ložiska v rámci prieskumu odobrali vzorky pracovníci katedry mineralógie VŠCHT v Prahe. Vzorky tvorí sivočierna chloritická bridlica s niekoľkokocentimetrovými šošovkami kremeňa. Bridlice sú miestami silne zrudnené a vo väčšom množstve je v nich chalkopryrit, ktorý tvorí nepravidelné, často silne zvetrané zrnká. Miestami sa vo forme nepravidelných alebo idiomorfnych zrn bohatšie vyskytuje aj pyrit. V nie-

ktorých častiach je pyrit úplne rozložený a zmenený na hrdzavý povlak limonitu. Na puklinách bridlíc a v dutinách po čiastočne zvetranom chalkopyrite narastá povlak a kryštalická kôra sekundárnych minerálov, z ktorých sa určili aj spomenuté sírany. Pre nepatrné množstvo dostupného materiálu bolo možno vykonať iba nevyhnutné identifikačné analýzy.

Opis a identifikácia minerálov

Brochantit — $\text{Cu}_4[(\text{OH})_6 | \text{SO}_4]$. Tento bázičný síran medi sa pred niekoľkými rokmi zaraďoval v Československu medzi vzácne minerály. Prvýkrát bol opísaný z lokality v Jeseníkoch, z Ludvíkova pri Vrbne pod Pradědom (Čech, 1954). Dnes je už známy z väčšieho počtu českých a slovenských lokalít. Vznikol ako prvý produkt rozkladu chalkopyritu a pôsobením vzdušného CO_2 sa často zmenil na malachit.

V smolníckom ložisku tvorí brochantit tenkú kryštalickú kôru alebo nátekovitý povlak smaragdovo zelenej farby. Kôru tvoria drobné, maximálne do 0,3 mm veľké kryštálíky skleného lesku v tvare plochých vertikálne ryhovaných stĺpcikov. Kôra a povlak brochantitu narastajú priamo na zrnká zvetraného chalkopyritu alebo v jeho bezprostrednom okolí. Jednoznačne ho určila rtg analýza a jeho difrakčné údaje sa dobre zhodujú s údajmi z literatúry (tab. 1). Prítomnosť medi sa dokázala mikrochemickou skúškou a síranovej skupiny infračervenou spektroskopiou.

Linarit — $\text{PbCu}[(\text{OH})_2 | \text{SO}_4]$. Tento bázičný síran olova a medi patrí medzi vzácne československé sekundárne minerály. Prvé jeho výskyty sú známe z oblasti Jeseníkov, kde bol opísaný z lokality Nová Ves u Rýmařova (Sekanina, 1951) a Zlaté Hory (Fojt — Krůfa, 1966). Novšie

Rtg analýza brochantitu a linaritu
zo Smolníka
X-ray data for brochantite and linarite from
Smolník

Tab. 1

brochantit		linarit	
d(nm)	I I ₀	d(nm)	I I ₀
0,532	7	0,481	2
0,390	10	0,448	3
0,318	6	0,352	6
0,293	4	0,313	10
0,267	6	0,294	1
0,260	2	0,282	1
0,252	10	0,268	2
0,246	1	0,256	4
0,239	2	0,240	1
0,227	3	0,230	4
0,219	3	0,223	3
0,214	1	0,216	3
0,207	1	0,210	4
0,197	2	0,178	5
0,195	1	0,168	2
0,191	1	0,158	1

Debyeho-Scherrerova metóda, diam. 57,3 mm, žiarenie Cu, filter Ni
Debye-Scherrer camera, diam. 57,3 mm, Cu-radiation, Ni-filter

sa našiel v bani Řimbaba v Příbrame-Bohutíně (Řidkošil — Švenek, 1978).

Smolník je prvou slovenskou lokalitou linaritu. Tento minerál s devillínom isto patrí medzi najvzácnejšie sekundárne sírany tohto ložiska. Najčastejšie tvorí drobné, maximálne 1 mm dlhé stĺpcovité kryštálíky tmavomodrej farby. Kryštálíky sú nedokonale vyvinuté a zvyčajne sa zoskupujú do vejárikov alebo hypoparalelných zrastlíc (obr. 1). Linarit na puklinách chloritických bridlíc najčastejšie sprevádzajú drobné zelené guľičky malachitu. Potvrdila ho rtg analýza (tab. 1) a mikrochemicky sa v ňom dokázala prítomnosť olova a medi. Pre malé množstvo materiálu nebolo možno vykonať detailnejší výskum minerálu.



Obr. 1. Zrastlice kryštálikov linaritu, SEM, zväčš. 600×

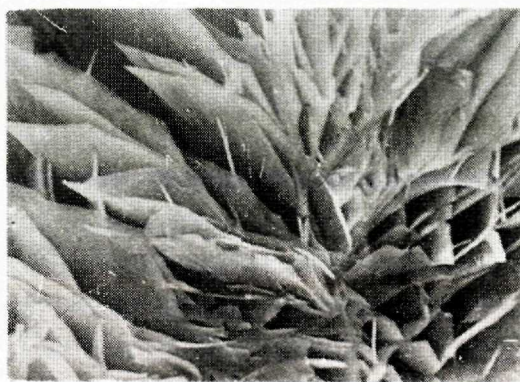
Fig. 1. Compound crystals of linarite. SEM picture, magn. $\times 600$

Devillín — $\text{CaCu}_4[(\text{OH})_3 | \text{SO}_4]_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Tento bázičný a vodnatý síran medi a vápnika patrí v celosvetovom meradle medzi vzácné sekundárne minerály. Svetoznáme kryštalické drúzy devillínu pochádzajú zo Španej Doliny pri Banskej Bystrici. Z tejto lokality roku 1879 opísal A. Brezina herrengrundit a roku 1880 J. Szabo urvölgyit, totožný s herrengrunditom. Neskôr H. Meixner (1940) dokázal totožnosť herrengrunditu (urvölgyitu) s devillínom, ktorý roku 1864 opísal Pisani z Cornwallu (Anglicko).

Smolník je druhou československou lokalitou devillínu. Devillín tu tvorí nedokonale vyvinuté tenké tabuľkovité až ihličkovité kryštáliky (obr. 2) alebo iba práškovitý povlak. Svetlomodré, takmer číre tabuľky sú zoskupené do drobných vejárikov. Zvyčajne ho sprevádza brochantit, na ktorého nátekovitej kôre tvorí vejáriky. Spektrálna mikroanalýza (LMA 1, analyzoval R. Malý z RD Příbram) zistila ako hlavné prvky vápnik a meď. Neistý je obsah zinku. Prítomnosť síranového iónu preukázala infračervená spektroskopia. Infračervené spektrum smolníckeho devillínu je spolu so spektrom špaňodolin-

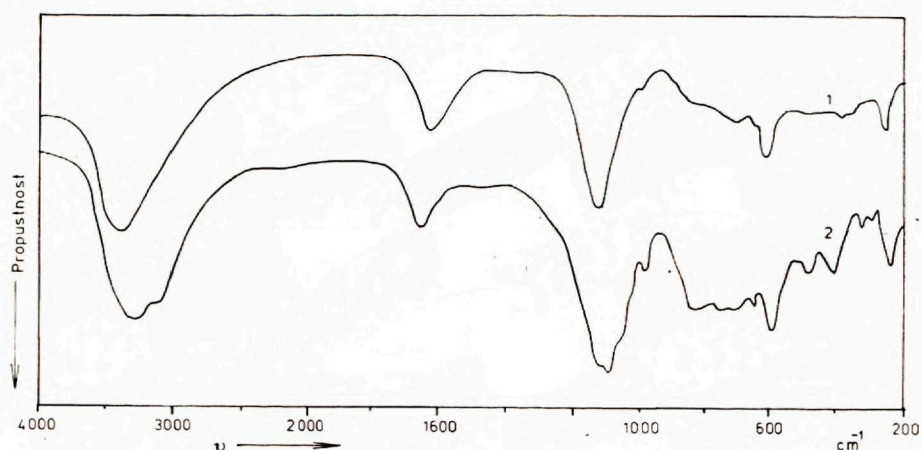
ského devillínu na obr. 3 a opis absorpčných pásov v tab. 2. Obidve spektrá sú prakticky totožné, absorpčné maximá pri smolníckom mineráli sú menšie, pretože sa analyzovalo iba malé množstvo materiálu.

Devillín je veľmi blízky serpierit, ktorý sa podľa chemického zloženia odlišuje iba menším obsahom zinku. Ten v mriežke minerálu izomorfne zastupuje meď. Chemický vzorec serpieritu je $\text{Ca}(\text{Cu}, \text{Zn})_4(\text{OH})_3 | \text{SO}_4]_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Obidva minerály sú aj štruktúrne veľmi blízke, kryštalizujú v monoklinickej sústave a majú blízke parametre základnej bunky. Devillín má priestorovú skupinu $\text{P}2_1/\text{a}$, parametre základnej bunky $a = 2,238 \text{ nm}$, $b = 0,609 \text{ nm}$, $c = 2,088 \text{ nm}$, $\beta = 102^\circ 30'$ (Wappler, 1965). Serpierit má priestorovú skupinu $\text{C}2/\text{c}$, parametre základnej bunky $a = 2,219 \text{ nm}$, $b = 0,625 \text{ nm}$, $c = 2,185 \text{ nm}$, $\beta = 113^\circ 22'$ (Sabelli-Zanazzi, 1968). Obidva minerály sa od seba odlišujú veľmi ťažko. Infračervené spektrum devillínu zo Španej Doliny zobraňované ako štandard, je prakticky totožné s infračerveným spektrom serpieritu z Laurionu v Grécku (Moenke, 1966). Rovnako práškové difrakčné údaje minerálov sú



Obr. 2. Nedokončené tabuľkovité kryštály devillínu. SEM, zväčš. 2000×

Fig. 2. Imperfect tabular crystals of devillite. SEM picture, magn. $\times 2000$



Obr. 3. Infračervené spektrum devillínu zo Smolníka (1) a Španej Doliny (2)
Fig. 3. Infrared spectrum of devillite from Smolník (1) and Špania Dolina (2) localities

vzhľadom na podobnosť základných buniek málo odlišené, ale rozlíšiteľné. V práškových difrakčných údajoch serpickitu (karta 22-148 v Selected powder diffraction data for minerals, 1974) sú výrazne difrakčné línie 0,2708 nm, 0,265 nm, 0,2440 nm a naopak pri devillíne sú výrazne difrakčné línie pri 0,2650 nm a 0,2507 nm (karta 22-231). Difrakčné údaje smolníckeho minerálu sa dobre zhodujú s tabuľkovými údajmi pre devillín (tab. 3). Vzhľadom na tento fakt a neistý obsah Zn možno minerál pokladať za devillín.

Genéza sekundárnych síranov

Vznik opisovaných síranov v smolníckom ložisku sa viaže na rozklad primárnych sulfidických minerálov — chalkopyritu a galenitu. Opísané sírany môžu vznikáť iba v tých častiach ložiska, v ktorých je dostatočná prevaha chalkopyritu nad pyritom a ktoré sú relatívne suché. V miestach s prevahou pyritu a s veľkou cirkuláciou vody vznikajú roztoky, v ktorých je koncentrácia iónov Fe mnohonásobne

Infračervené spektrum devillínu zo Smolníka
Infrared spectrum of devillite from Smolník

Tab. 2

vlnočty cm ⁻¹	intenzita tvar	priradenie
3400	vs	b
1630	m	
1123	s	
1100	s	sh
986	vw	
700	w	b
647	w	sh
608	m	
490	vw	vb
380	vw	vb
250	m	

Perkin Elmer 325, tabletka KBr.

Skratky na opis intenzity a tvarov: vs — veľmi silný, s — silný, m — stredný, w — slabý, vw — veľmi slabý, b — široký, vb — veľmi široký, sh — bočné rameno

Perkin-Elmer's 325 device. KBr tablet. Intensities and shapes: vs — very strong, s — strong, m — medium, w — weak, vw — very weak, b — broad, vb — very broad, sh — side arm

Rtg analýza devillínu zo Smolníka
X-ray data of devillite from Smolník

Tab. 3

Smolník		devillín*		serpierit**	
d(nm)	I/I ₀	d(nm)	I/I ₀	d(nm)	I/I ₀
0,510	30	0,508	10	0,509	80
0,466	40	0,467	80	0,474	40
0,426	10	0,425	5	—	—
0,373	20	0,3734	40	—	—
0,353	10	0,3539	20	0,353	20
0,338	100	0,3389	80	0,339	80
0,317	30	0,3178	40	0,317	40
0,276	10	0,2780	20	—	—
0,266	50	0,2650	60	0,2650	60
0,251	20	0,2507	60	—	—
0,238	10	0,2381	40	—	—
0,226	20	0,2259	40	—	—
0,223	10	0,2211	20	0,2232	5
0,210	10	0,2097	20	0,2114	5
0,1873	10	0,1879	5	—	—
0,1744	20	0,1747	20	0,1734	10
0,1680	10	0,1676	10	0,1669	5
0,1633	10	0,1638	5	0,1626	5
0,1605	10	0,1605	5	0,1586	10
0,1575	30	0,1579	40	0,1567	60

Debye-Scherrerova metóda, diam. 57,3 mm, žiarenie Cu, filter Ni, * — ASTM 22-231, ** — ASTM 22-148

Deby-Scherrer's camera, diameter 57.3 mm, Cu-radiation, Ni-filter, * — ASTM 22-231, ** — ASTM 22-148

vyššia ako ostatných kovov (okrem vysokej koncentrácie Mg, ktorý sa do roztokov dostáva pôsobením silne kyslej vody na chloritický fylit). Za takýchto podmienok nie je možný vznik samostatných síranov iných kovov ako Fe a Mg. Ostatné kovy sa uplatňujú iba ako izomorfná prímes. Typickým predstaviteľom týchto síranov je napr. pisanit, ktorý je vlastne zmesou melanteritu a chalkantitu.

Pri opisovaných síranoch možno pozorovať aj istú zonálnosť vo vzťahu k vetrajúcim sulfidom. Brochantit je podobne ako na iných lokalitách prvým vznikajúcim síranom a kryštalizuje prevažne v blízkosti

chalkopyritu (ak nie je zarastený v kalците). Devillín kryštalizuje v širšom okolí zŕn chalkopyritu, kde sa pod účinkom kyslých roztokov vylúhovalo potrebné množstvo vápnika z minerálov chloritických fylitov. Ukazuje sa, že jednou z podmienok vzniku devillínu je neprítomnosť kalcitu. Pri pôsobení kyslých roztokov vzniknutých rozkladom chalkopyritu na kalcite sa zvyšuje pH týchto roztokov na takú mieru, že nastáva kryštalizácia bázičských síranov medi — posnjakitu a langitu. Veľmi dobre to možno pozorovať aj na lokalite Piesky pri Banskej Bystrici. Aj tu devillín vzniká iba v tých častiach ložiska, kde nie je prítomný kalcit a vápnik sa čerpá z minerálov permských hornín. Podobné závislosti pri vzniku brochantitu, posnjakitu a langitu sa spozorovali aj na lokalite Borovec (Miškovský, 1975) a v Gelnici. Vznik linaritu sa viaže nielen na rozklad chalkopyritu, ktorý je zdrojom medi, ale aj na rozklad galenitu, ktorý je zdrojom olova. Tento minerál kryštalizuje na puklinách fylitov tam, kde sa vzájomne stýkajú rozkladané produkty chalkopyritu a galenitu.

Nevyhnutnou podmienkou vzniku síranov medi je nízka koncentrácia CO₂ v presakujúcej vode, ktorej pôsobením sa primárne sulfidy rozkladajú. Pri vyššej koncentrácii CO₂ vznikajú karbonáty medi, najmä malachit. Linarit je pravdepodobne jedným z mála síranov medi a olova, ktoré môžu vznikať aj pri vyššej koncentrácii CO₂. Svedčí o tom jeho častý výskyt v paragenéze s ceruzitom a malachitom.

Recenzoval R. Ďuďa

LITERATÚRA

Čech, F. 1954: Brochantit z Ludvíkova u Vrba ve Slezku. *Rozpr. Čs. akad. věd*, 7, s. 29—42.

- Fojt, B. — Krůfa, T. 1966: Přehled nerostů z rudní oblasti u Zlatých Hor ve Slezsku a jejich literatura. *Čas. Morav. Muz. v Brně*, 51, s. 5—42.
- Mixner, R. 1940: The identity of herengrundite (urvölgyite) with devilline (lyellite). *Zbl. Mineral. Geol.* pp. 244—248.
- Miškovský, J. 1975: Posnjakit a langit z Borovce u Bystřice nad Pernštejnem. *Čas. Mineral. Geol.*, 20, s. 75—79.
- Moenke, H. 1966: Mineralspektren. Berlin.
- Ridkošil, T. — Švenek, J. 1978: Nové nálezy nerostů na dole Řimbaba v Bohutíně. *Čas. Mineral. Geol.*, 23, s. 322.
- Sabelli, C. — Zanazzi, P. F. 1968: The crystal structure of serpierite. *Acta crystallogr., Sect. B (Kopenhagen)*, pp. 1214—1221.
- Sekanina, J. 1951: Nerosty železného klobouku od Nové Vsi na severní Moravě. *Práce Moravskoslez. Akad. věd přír.*, 23(5), 117—145.
- Wappler, G. 1965: Devilli $\text{CaCu}_4[\text{OH}]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Z. Kristallogr.*, 121(6), s. 467—471.

New secondary sulphates from Smolník (Slovenské rudohorie Mts., Eastern Slovakia)

ZDENĚK MRAZEK

The Smolník pyrite deposit in the Slovak Ore Mts. located 35 km westernly from Košice is famous for its secondary sulphate occurrences. Sulphates are originating recently on walls of old mining workings or immediately on surficial outcrops of sulphidic slates. The hitherto known rich sulphate paragenesis was complemented by the discovery of further three minerals: linarite, brochantite and devillite (herengrundite). The Smolník locality is the second one in Czechoslovakia for devillite and the first Slovak locality for linarite.

The generation of these sulphates is related to the decomposition of chalcopyrite or of galena in relatively dry portions of the deposit where decomposition products of primary sulphides are not washed out by rich circulating waters with high iron sulphate content. Sulphates are growing on fissure walls

or in fine cavities of chlorite phyllite. The rock is intensively mineralized and the main sulphidic minerals are pyrite and chalcopyrite whereas galena is subordinated.

The newly found minerals are identified by X-ray analysis, infrared spectroscopy, semi-quantitative spectral microanalysis and by scanning electron microscope.

Crystals of brochantite have shapes of flat columns with vertical striations. Diffraction data (tab. 1) are in good agreement with literature ones. Linarite crystals are also columnar arranged into fan-shaped aggregates (fig. 1). X-ray data refer to linarite in literature. The presence of copper and lead was stated by microchemistry. Devillite from Smolník was identified besides X-ray analysis (tab. 3) also by infrared spectroscopy (tab. 2).

Preložil I. Varga