

# Namibit a doprovodná mineralizace fluoritové žíly Nadějná u Kotliny v Krušných horách (Česká republika)

## Namibite and accompanying mineralization of fluorite vein Nadějná near Kotlina in the Krušné hory Mts. (Czech Republic)

PETR PAULIŠ<sup>1,2)\*</sup>, ROMAN GRAMBLIČKA<sup>3)</sup>, LUBOŠ VRTIŠKA<sup>2)</sup>, ZDENĚK DOLNÍČEK<sup>2)</sup>, ONDŘEJ POUR<sup>4)</sup>,  
RADANA MALÍKOVÁ<sup>2)</sup>, JIŘÍ ČEJKA<sup>2)</sup> A JIŘÍ SEJKORA<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Smíškova 564, 284 01 Kutná Hora; \*e-mail: petr.paulis@post.cz

<sup>2)</sup>Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice

<sup>3)</sup>Severočeské doly a.s., ul. 5. května 213, 418 29 Bílina

<sup>4)</sup>Česká geologická služba, Geologická 6, 152 00 Praha 5

PAULIŠ P, GRAMBLIČKA R, VRTIŠKA L, DOLNÍČEK Z, POUR O, MALÍKOVÁ R, ČEJKA J, SEJKORA J (2020) Namibit a doprovodná mineralizace fluoritové žíly Nadějná u Kotliny v Krušných horách (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 28(1): 170-178 ISSN 2570-7337

### Abstract

Supergene Bi mineralization with namibite, bismutoferrite and bismutite was found on a quartz-fluorite vein Nadějná near the Kotlina in the Krušné hory Mts. (Czech Republic). Namibite forms green coatings on the cracks of fluorite vein and more rarely dark green glassy lustrous, hedgehog-shaped aggregates up to 0.2 mm in size formed by flat needle-like crystals. The unit-cell parameters of namibite refined from the powder X-ray data are:  $a$  6.2096(18),  $b$  7.395(2),  $c$  7.4708(18) Å,  $\alpha$  90.1(2)°,  $\beta$  108.73(15)°,  $\gamma$  107.45(19)° and  $V$  308.09(15) Å<sup>3</sup>. Its chemical analyses correspond to the empirical formula  $(\text{Cu}_{0.93}\text{Fe}_{0.03}\text{Ca}_{0.01})_{\Sigma 0.97}(\text{BiO})_{1.79}(\text{V}_{0.97}\text{P}_{0.02}\text{Cr}_{0.01})_{\Sigma 1.00}\text{O}_4(\text{OH})_{0.75}$ . Bismutoferrite forms yellow powdery aggregates in cracks and in small cavities of fluorite. Its chemical analyses correspond to the empirical formula  $(\text{Fe}_{1.91}\text{Cu}_{0.03}\text{Mg}_{0.02}\text{Al}_{0.02}\text{Ca}_{0.01})_{\Sigma 1.99}\text{Bi}_{0.92}(\text{SiO}_4)_{2.00}(\text{OH})_{0.68}$ . Bismutite forms yellow-white pseudomorphoses probably after the acicular crystals of primary Bi sulfide (emplectite or bismuthinite) up to 2 mm long in the fluorite vein. Study of Raman spectra was performed for all studied minerals.

**Key words:** namibite, bismutoferrite, bismutite, powder X-ray diffraction data, unit-cell parameters, chemical composition, Raman spectroscopy, fluorite vein Nadějná, Kotlina, Krušné hory Mts., Czech Republic

Obdrženo 4. 5. 2020; přijato 5. 6. 2020

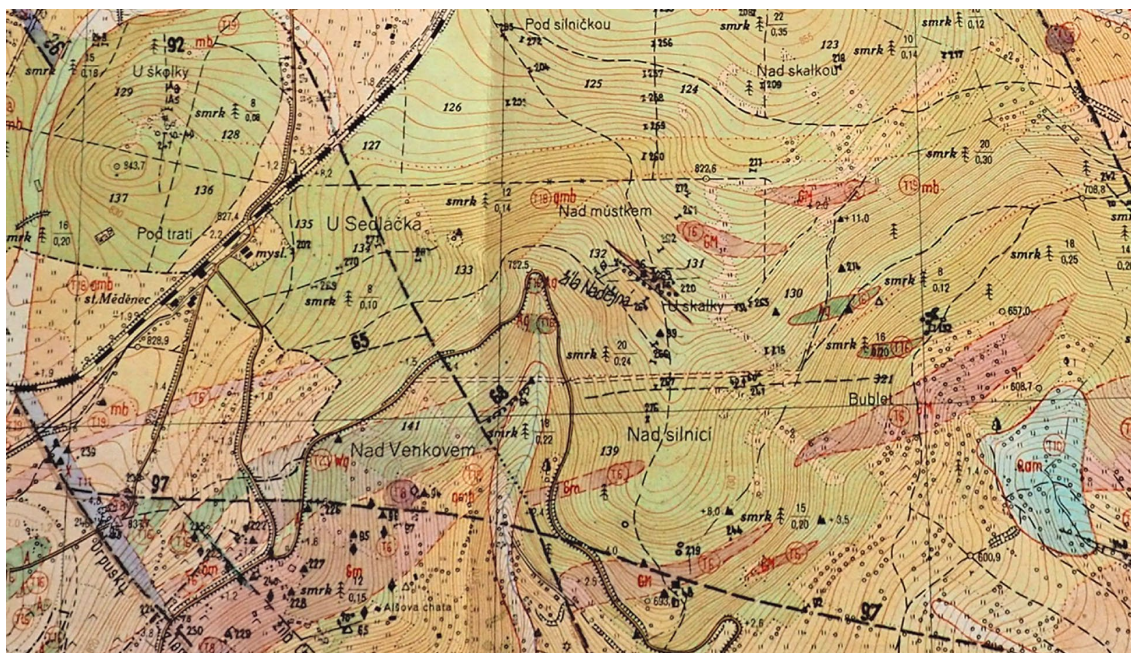
### Úvod

Na základě potřeb československého průmyslu byl v letech 1963 - 1970 proveden vyhledávací průzkum fluoritových a barytových surovin ve střední části Krušných hor, která byla shledána za území nejbohatší na známé fluorit-barytové indicie a současně nejperspektivnější z celých Krušných hor (Mayerová, Mayer 1967; Lienert 1971). V rámci těchto průzkumných prací byla ověřována řada indicií a zjištěných výchozů žil. Jednou z nich byla i fluoritová žíla Nadějná (pojmenována pracovníky GP), která se nachází v lesním terénu cca 1 km v. od železniční stanice Měděnec, 1 km jv. od malé obce Kotliny (dnes část Měděnce) a 5 km sz. od Klášterce nad Ohří (GPS: 50°25'44.801"N, 13°8'40.274"E; obr. 1). Tato fluoritová žíla byla znovuobjevena a otevřena druhým z autorů této publikace (RG), který popisovaný materiál s namibitem a doprovodnou Bi mineralizací objevil. V roce 2019 byly v širším okolí lokality zahájeny intenzivní lesnické práce včetně přeorání svrchní vrstvy půdy, při kterých byla zdevastována zhruba polovina délky pinkového tahu, včetně popisovaného výskytu se supergenní Bi mineralizací. V současnosti jsou tak možnosti sběru na této lokalitě zcela mizivé.

### Geologická situace

Na tuto fluoritovou žílu poprvé upozornil Chrt (1962), který ji charakterizoval (chybně) jako žílu fluorit-barytového typu Hradiště a lokalizoval ji sv. od dnes zaniklé obce Venkov. Na žíle byl v minulosti, jak dokazuje řada pinek a štola, těžen v nevelkém množství fluorit (pravděpodobně pro blízké železářny), případně i limonitické Fe rudy. Povrchové dobývky jsou ukloněny k JZ a jejich současná hloubka dosahuje 3 m. Od SZ byla žíla nafárána starou, dnes zavalenou štolou neznámého stáří. V registru důlních děl a poddolování ČGS-Geofondu je toto staré dílo (cca 40 m dlouhá štola), které se nachází na katastru obce Kotlina, vedeno pod číslem 2934. V rámci průzkumných prací ze šedesátých let minulého století byla žíla sledována ve stejném rozsahu, v jakém ji sledovaly pinky starců, tj. v délce cca 210 m. Severozápadní omezení žíly je tektonické, poruchou směru Z - V se sklonem 77° k J, v níž byla vyražena stará štola. Na JV fluoritová výplň vyznívá (Mayerová, Mayer 1967).

Žíla je uložena v detailně provrásněných, středně zrnitých rozpadavých neoproterozoických svorových rulách, které jsou součástí krušnohorského krystalinika. Tyto slídnaté ruly mají šedou barvu, na plochách břidlič-



Obr. 1 Poloha žíly Naděžná na geologické mapě (Mayerová, Mayer 1967).

natosti mají černohnědé povlaky Fe a Mn hydroxidů a jsou proniklé nepravidelnými žilkami křemene do mocnosti 5 mm. Při kontaktu se žílou jsou ruly výrazně alterované a částečně mylonitizované, proniklé tmavě rudohnědým křemenem. Žíla má směr asi  $130^\circ$ , sklon  $65^\circ$  k JZ, čočkovitý charakter a asymetrický vývoj. Žíla Naděžná představuje vícefázovou výplň 0.3 - 1.3 m mocné poruchové zóny, složené ze starších 2 - 15 cm mocných proniků křemenných žil s příměsí fluoritu a hematitového pigmentu. Střed žilné zóny tvoří velmi čistý 10 - 35 cm mocný fluorit žlutozelené a nafialovělé barvy. Fluoritové polohy mají často brekciovitý charakter; fluorit bývá podrcený či zvětralý na detrit o velikosti zrna do 2 cm. Žíla je často porušována a posunována tektonickými liniemi převážně V-Z směru. Výplň tvoří bělavý jíl. Provedený mineralogický výzkum prokázal, že výplň žíly je tvořena několika generacemi křemene a fluoritu, v malé míře Fe hydroxidy. Nejstarší křemen I, impregnující horninu, je šedorůžový, křemen II je bílý až šedobílý, brekciovitý, pokrytý tenkou (0.5 mm) vrstvou opálu. Hematitový křemen III červené až červenohnědé barvy zpevňuje žilnou výplň. Nejmladší křemen IV tvoří čirou drúzovou výplň dutin. Fluorit byl zjištěn ve třech generacích. Nejstarší je křišťálově čirý, tvořící až 1 cm velké krychlové krystaly, někdy se zonární strukturou. Tyto krystaly či jejich fragmenty uzavírají mladší hrubozrnný zelenohnědý fluorit a nejmladší jemnozrnný bělavý fluorit (Chrt 1973). Poměrně často se v křemenných partiích objevují negativy po krychlových krystalech fluoritu dosahující velikosti 15 mm. V blízkosti žíly byly při báňských pracích nalezeny v suti tři balvany zelenožlutého fluoritu s ojedinělými fialovými krystaly fluoritu s křemenem. Obsahy  $\text{BaSO}_4$



Obr. 2 Pásmo starých pinek na žíle Naděžná u Kotliny, foto P. Pauliš (2019).



Obr. 3 Vykopaná sonda na pásmu starých pinek na žíle Naděžná u Kotliny, foto P. Pauliš (2019).

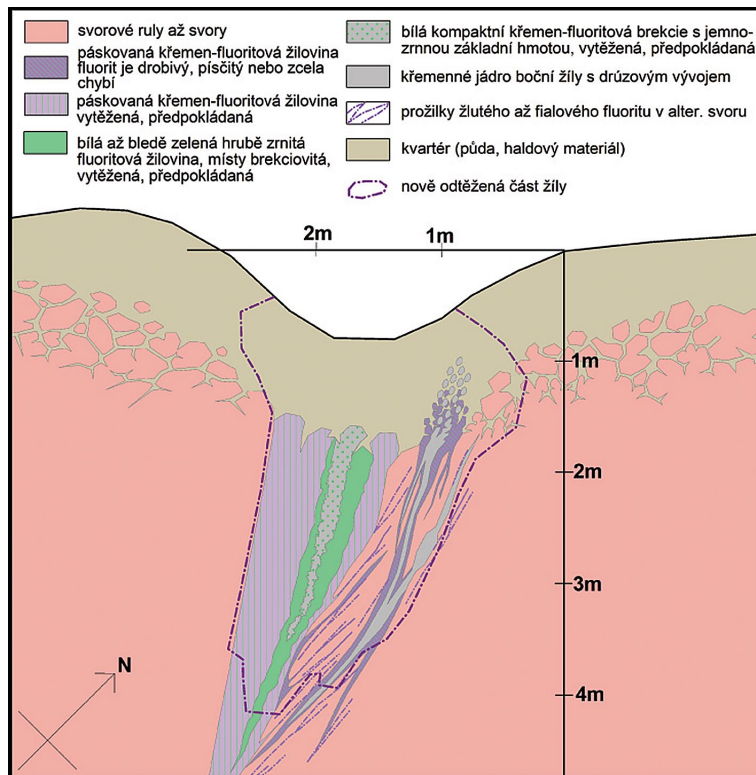
dosahovaly maximálně 19 %, makroskopicky ani mikroskopicky však nebyl zjištěn. Na rozdíl od blízkého ložiska Hradiště nebyl zjištěn ani pyrit (Mayerová, Mayer 1967).

### Metodika výzkumu

Rentgenová difrakční data namibitu byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití CuK $\alpha$  záření (40 kV, 40 mA). Práškový preparát byl nanesen v acetonové suspenzi na nosič zhotovené z monokrystalu křemíku a následně pak byla pořízena difrakční data ve step-scanning režimu (krok 0.01°, načítací čas 8 s/krok detektoru, celkový čas experimentu cca 15 hodin). Pozice jednotlivých difrakčních maxim byly popsány profilovou funkcí Pseudo-Voigt a upřesněny profilovým fitováním v programu HighScore Plus. Mřížkové parametry byly vypřesněny metodou nejmenších čtverců pomocí programu Celref (Laugier, Bochu 2011).

Chemické složení namibitu a bismutoferritu bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikro-analyzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha) za podmínek: WD analýza, 15 kV, 10 nA, průměr svazku elektronů 10  $\mu$ m, použité standardy: albit (NaK $\alpha$ ), sanidin (AlK $\alpha$ , SiK $\alpha$ , KK $\alpha$ ), diopsid (MgK $\alpha$ ), apatit (PK $\alpha$ , CaK $\alpha$ ), vanadinit (PbM $\alpha$ , VK $\alpha$ ), klinoklas (AsLa), YVO $_4$  (YLa), rodonit (MnK $\alpha$ ), Sn (SnLa), halit (ClK $\alpha$ ), Bi (BiMa), celestin (SrL $\beta$ , SK $\alpha$ ), hematit (FeK $\alpha$ ), chalkopyrit (CuK $\alpha$ ), ZnO (ZnK $\alpha$ ), Co (CoK $\alpha$ ), baryt (BaL $\beta$ ), LiF (FK $\alpha$ ), Cr $_2$ O $_3$  (CrK $\alpha$ ). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0.01 - 0.05 hm. % pro jednotlivé prvky). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985). Kvalitativní chemické analýzy bismutitu byly provedeny pomocí energiově disperzního spektrometru Oxford Instruments X-Max 20 na elektronovém mikroskopu Tescan Mira3 GMU (Česká geologická služba, Praha) při urychlovacím napětí 15 kV.

Ramanova spektra bismutitu, namibitu a bismutoferritu byla pořízena za pomoci Ramanova disperzního spektrometru DXR (Thermo Scientific) s konfokálním mikroskopem Olympus (Národní muzeum, Praha). Spektra byla získána za použití červeného laseru (633 nm) o výkonu 6 mW v měřicím rozsahu 38 - 2000 cm $^{-1}$ , za použití objektivu 10 $\times$  a spot apertury 25  $\mu$ m. Načítací čas na sken 1 s; celkem 1800 skenů pro bismutit, 120 skenů pro namibit a 800 skenů pro bismutoferrit. U získaných spekter byly aplikovány korekce na fluorescenci. Interpretace Ramanových spekter byla provedena s přihlédnutím k publikacím Chukanov, Viggasina (2020); Grice (2002); Selvamani et al. (2016); Frost et al. (2006, 2010, 2011); Kolitsch, Giester (2000); Plášil et al. (2018); Hardcastle, Wachs (1992); Taylor et al. (1984); Jones, Jackson (1993) a k pracím dalších autorů v nich citovaných.



Obr. 4 Profil žíly Naděžná v místě sondy (kreslil R. Gramblička).



Obr. 5 Žilovina prvního typu; rozměry vzorku 10 × 7 cm; foto R. Gramblička.

### Výsledky mineralogického výzkumu

Mineralizace s namibitem byla nalezena v materiálu jedné ze starých pinek (obr. 2) v hrubě krystalické fluoritové žilovině. V prostoru této pinky byla druhým z autorů (RG) vyhloubena 4 m hluboká sonda, která měla prozkoumat charakter fluoritové žíly (obr. 3). Výplň hlavní žíly však nebyla zachycena, patrně byla na většině své mocnosti již dříve vytěžena. Z profilu vykopané sondy (obr. 4) vyplývá, že tato žíla do hloubky postupně vyklíňuje. Na základě studia haldového materiálu lze usuzovat na přibližnou stavbu hlavní žíly, která je tvořena třemi odlišnými typy žiloviny. Jde především o středně zrnitou křemen-fluoritovou žilovinu s pásko-

vanou texturou (obr. 5). Páskované polohy bělavého a bledožlutého, zčásti i železitémi oxidy zbarveného hnědočerveného fluoritu se střídají s tenkými vrstvami křemene a chalcedonu. V plochých dutinách bývají vyvinuty až 1 cm velké čiré až nazelenalé kubické krystaly fluoritu, obvykle porostlé mladším drúzovitým křemenem, na který místy narůstají čiré, oboustranně omezené krystaly křišťálu. Výjimečný byl nález dutiny s korodovanými krychlemi fluoritu o hraně do 4 cm a krystaly křišťálu do 1 cm. V menším množství je přítomna hrubě zrnitá fluoritová žilovina s všesměrnou, místy brekciovitou texturou, obsahující zrna a úlomky krystalů až 5 cm velikosti. Větší drúzové dutiny se zonálními krychlovými krystaly fluoritu do 3 cm velikosti bývají vyplněny mladší jemnozrnnou brekcií. Posledním morfologickým typem je brekcie tvořená jemnozrnnou křemen-fluoritovou základní hmotou, která tmelí ostrohranné fragmenty fluoritových krystalů předchozího typu žiloviny. Tato jemnozrnná brekcie vyplňuje centrální část žíly. Hlavní žílu o předpokládané mocnosti 1 - 1.5 m (při povrchu) doprovázejí 2 až 4 drobnější odžilkky o mocnostech 5 - 15 cm, tvořené hrubozrnným, bledě žlutým, šedozeleným až fialovým fluoritem s páskovanou texturou. Centrální partie odžilků tvoří bílý nebo hematitem zbarvený křemen, často s palisádovou texturou a četnými drúzovými dutinami. Krystaly křemene, které dosahují velikosti 2 cm, mají často vyvinuté jen pyramidální zakončení. Místy, zejména v přípovrchových partiích, se dochovalo jen křemenné jádro, z obou stran s hojnými negativy po krystalech fluoritu (obr. 6). Na těchto bočních žilách tvoří starší generace fluoritu zelené až fialové oktaedrické či rombododekaedrické krystaly, nezdávka s hypoparalelními nárůsty drobných zonálních žluto-fialových krystalů fluoritu. V silně zvětralé hornině mezi hlavní žilou a vedlejšími žilami jsou vyvinuté tenké prožilky světle až tmavě žlutého rozpadavého fluoritu, který v podélných dutinách tvoří drúzy kubických krystalů o velikosti do 1 cm (obr. 7).

SiO<sub>2</sub> hmoty jsou na lokalitě zastoupené především křemenem, který tvoří tenké žilky v žilovině či centrální výplně žil, často v polyfázovém drúzovitým vývoji. V některých dutinách jsou přítomny i náteky chalcedonu. V haldovém materiálu se vyskytují i velké úlomky masivního křemene rohovcovitého vzhledu s četnými otisky po krystalech fluoritu. Barva křemene je obvykle bílá, světle šedá či hnědočervená až tmavohnědá, vzácně se v dutinách vyskytl světle fialový ametyst.

Supergenní Bi zrudnění s namibitem, bismutoferritem a bismutitem bylo nalezeno pouze v asi dvaceti úlomcích fluoritové žiloviny druhého a třetího typu. Místy se v těchto typech žiloviny vyskytují zrna a krystalové pseudomorfézy limonitu po pyritu a chalkopyritu. V nezvětralé formě však tyto sulfidy nebyly na lokalitě zjištěny.



Obr. 6 Křemenná žilovina s negativními otisky po krystalech fluoritu; velikost vzorku 8 × 4 cm; foto P. Pauliš.



Obr. 7 Drúza fluoritu ze žíly Nadějná; šířka záběru 4.5 cm; foto R. Gramblička



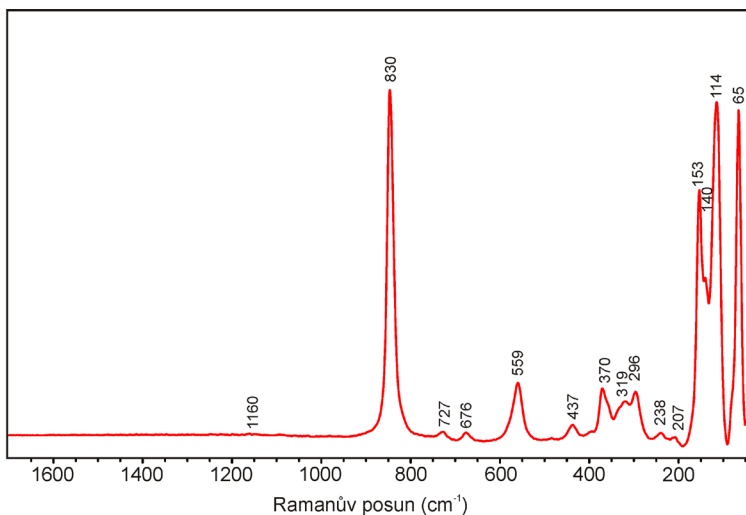
Obr. 8 Povlaky namibitu na štěpných plochách fluoritu; šířka záběru 4 mm; foto P. Fuchs.



**Obr. 9** Agregát krystalů namibitu v dutině křemene; šířka záběru 3 mm; foto B. Bureš.



**Obr. 10** Jehlicovitý bismutit, zčásti zelený namibit ve fluoritu; šířka záběru 4 mm; foto B. Bureš.



**Obr. 11** Ramanovo spektrum namibitu ze žíly Nadějná.

## Charakteristika supergenních Bi minerálů

**Namibit**, triklinický vanadát mědi a bismutu -  $\text{Cu}(\text{BiO})_2(\text{VO}_4)(\text{OH})$  je poměrně vzácný minerál, který byl dosud celosvětově zjištěn zhruba na 25 lokalitách. Popsán byl von Knorringem a Sahamou (1981) z Namibie. V ČR byl zatím zjištěn pouze v Jáchymově v haldovém materiálu dolu Zimní Eliáš v křemenných žilkách vyvinutých podél kontaktu ruly s křemenným porfyrem (Mrázek et al. 1994; Ondruš et al. 1997), kde tvoří světle až tmavě zelené povlaky a kulovité agregáty jehlicovitých krystalů o délce do 0.3 mm v asociaci s beyeritem, eulytinem, bismutitem a vzácným pucheritem. Ojedinelý nález byl též učiněn v materiálu ze žíly R z patra 90 m šachty Jiřina (Škácha et al. 2019).

Na žíle Nadějná u Kotliny tvoří namibit tenké, trávově zelené povlaky na puklinách mezi fluoritovými zrny a na štěpných plochách fluoritu (obr. 8). V drobných drúzových dutinách křemene jsou vzácnější, tmavě zelené, skelně lesklé, ježkovité, maximálně 0.2 mm velké agregáty tvořené plochými jehlicovitými krystaly (obr. 9). Pouze na několika málo vzorcích tvoří namibit pseudomorfozy po jehlicích bismutitu (obr. 10), které vznikly kompletní přeměnou primárního minerálu Bi, patrně bismutinu či emplektitu.

Rentgenová prášková data namibitu z Nadějně žíly (tab. 1) odpovídají publikovaným údajům (von Knorring, Sahara 1981) i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalových strukturálních dat (Kolitsch, Giester 2000). Původně byl namibit považován za monoklický minerál s C-centrovanou základní celou a parametry  $a \sim 11.87$ ,  $b \sim 3.70$ ,  $c \sim 7.49$  Å,  $\beta \sim 109.7^\circ$ ,  $V \sim 310$  Å<sup>3</sup> (von Knorring, Sahara 1981; Mrázek et al. 1994); novější studium krystalové struktury prokázalo jeho triklinickou symetrii (Kolitsch, Giester 2000). Zpřesněné parametry základní cely studovaného namibitu velmi dobře odpovídají publikovaným datům pro namibit z ložiska Iron Monarch v jižní Austrálii, dolu Nagatara v Japonsku a pegmatitu Alakurti (poloostrov Kola) v Rusku (tab. 2).

V BSE obraze je studovaný minerál chemicky homogenní. Při studiu jeho chemického složení (tab. 3) bylo vedle obsahů hlavních složek (Cu, Bi a V) zjištěno minoritní zastoupení Fe (0.02 - 0.05 apfu), P (0.01 - 0.03 apfu), Cr (do 0.02 apfu) a Pb (do 0.01 apfu). Empirický vzorec namibitu (průměr 10 bodových analýz) je na bázi  $V+P+Cr = 1$  apfu možno vyjádřit jako  $(\text{Cu}_{0.93}\text{Fe}_{0.03}\text{Ca}_{0.01})_{\Sigma 0.97}(\text{BiO})_{1.79}(\text{V}_{0.97}\text{P}_{0.02}\text{Cr}_{0.01})_{\Sigma 1.00}\text{O}_4(\text{OH})_{0.75}$ .

Ramanovo spektrum namibitu (obr. 11) vykazuje velmi slabý pás při 1160  $\text{cm}^{-1}$ , který lze přiřadit deformačním vibracím  $\delta$  Cu-OH a deformačním vibracím  $\delta$  BiOH. Velmi intenzivní pás při 830  $\text{cm}^{-1}$  pak souvisí se symetrickými valenčními vibracemi  $\nu_1$   $\text{VO}_4^{3-}$ , velmi slabé pásy při 727 a 676  $\text{cm}^{-1}$  s trojnásobně

**Tabulka 1** Rentgenová prášková data namibitu ze žíly Nadějná u Kotliny

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>I<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>I<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>I<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>
0	0	1	7.023	62	7.033	1	2	1	2.2843	13	2.2813	-1	2	4	1.6418	31	1.6419
-1	0	0	5.565	98	5.577	-2	0	3	2.1961	4	2.1959	0	3	3	1.5731	8	1.5721
-1	0	1	5.323	13	5.332	0	-2	3	2.0540	14	2.0548	1	4	0	1.5384	7	1.5386
1	0	1	3.791	2	3.792	-1	2	3	2.0501	14	2.0505	-2	-2	4	1.5331	9	1.5330
-1	0	2	3.567	63	3.566	2	1	1	2.0401	1	2.0396	-3	-2	1	1.5292	9	1.5288
0	0	2	3.517	39	3.517	-2	2	3	1.9984	11	1.9989	-1	-4	2	1.5180	2	1.5186
-1	2	1	3.277	73	3.281	-2	-2	1	1.9922	10	1.9926	3	-2	2	1.5081	5	1.5080
-2	1	1	3.060	3	3.061	-3	0	2	1.9343	7	1.9350	-2	4	3	1.4813	4	1.4812
0	1	2	3.012	100	3.015	2	-2	2	1.8995	2	1.8998	-3	-1	4	1.4775	3	1.4778
-2	0	1	2.953	18	2.956	-3	0	0	1.8584	11	1.8590	1	-4	3	1.4543	4	1.4536
-2	0	0	2.786	36	2.789	-3	1	3	1.8223	<1	1.8214	1	1	4	1.4454	<1	1.4456
-1	-2	1	2.670	58	2.671	-3	0	3	1.7781	6	1.7773	-4	0	3	1.4285	1	1.4285
-2	0	2	2.668	56	2.666	-2	-2	3	1.7485	12	1.7482	-3	4	3	1.4143	2	1.4141
-1	2	2	2.626	9	2.625	-1	3	3	1.7234	7	1.7239	-4	3	0	1.4101	3	1.4103
1	0	2	2.604	17	2.605	2	2	1	1.7191	10	1.7194	-4	0	0	1.3944	2	1.3943
-1	0	3	2.4814	9	2.4806	-2	2	4	1.6517	3	1.6525	-4	1	4	1.3663	1	1.3661
-1	-2	2	2.3902	7	2.3918	0	-2	4	1.6453	11	1.6450	3	2	1	1.3502	2	1.3501
-1	1	3	2.3570	8	2.3581												

**Tabulka 2** Parametry základní cely namibitu (pro triklinickou prostorovou grupu P-1)

	tato práce	Kolitsch, Giester (2000)	Uehara, Shirose (2013)	Borisova et al. (2012)
<i>a</i> [Å]	6.2096(18)	6.210(1)	6.216(4)	6.220(8)
<i>b</i> [Å]	7.395(2)	7.398(1)	7.384(6)	7.406(8)
<i>c</i> [Å]	7.4708(18)	7.471(1)	7.467(6)	7.500(2)
$\alpha$ [°]	90.1(2)	90.10(1)	90.19(8)	90.20(11)
$\beta$ [°]	108.73(15)	108.73(1)	108.65(7)	108.80(10)
$\gamma$ [°]	107.45(19)	107.47(1)	107.36(8)	107.36(15)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	308.09(15)	308.22(1)	308.1(3)	310.25(9)

**Tabulka 3** Chemické složení namibitu ze žíly Nadějná u Kotliny

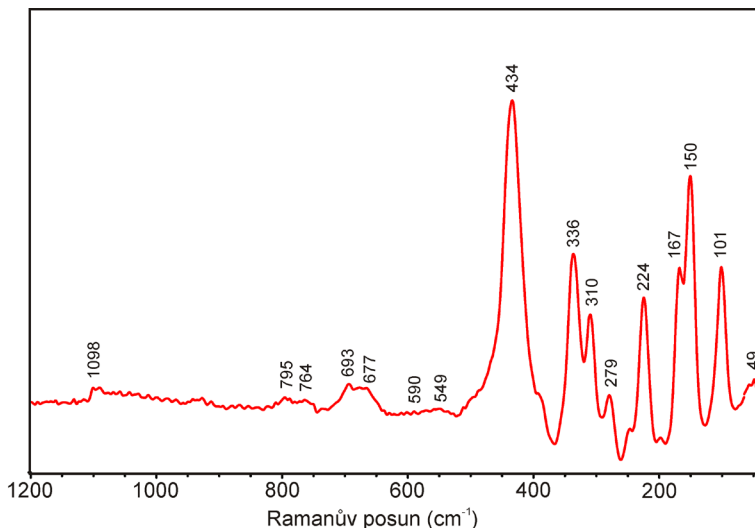
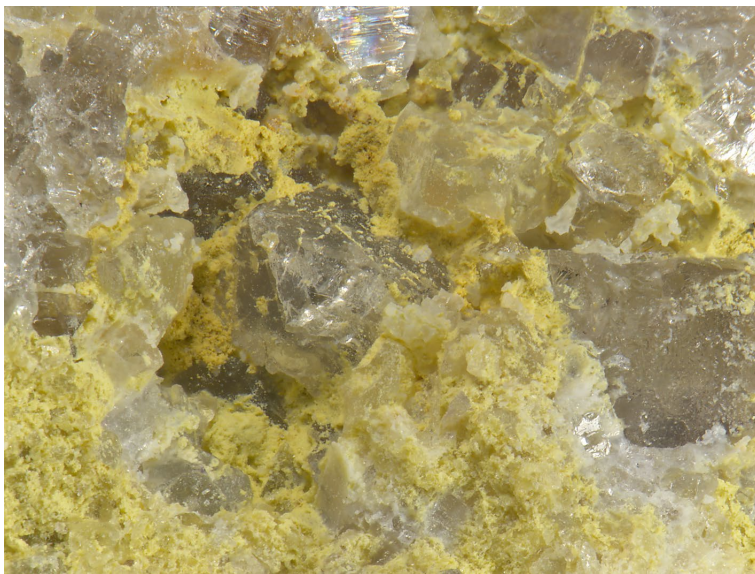
	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO	0.06	0.12	0.12	0.10	0.10	0.11	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00
PbO	0.14	0.47	0.00	0.36	0.30	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CuO	12.61	12.54	12.58	12.77	12.70	12.54	12.57	12.59	12.56	12.71	12.50
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.11	0.19	0.20	0.08	0.11	0.10	0.15	0.08	0.08	0.05	0.09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.39	0.25	0.40	0.35	0.36	0.30	0.27	0.43	0.40	0.46	0.66
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	71.21	71.41	70.89	71.26	71.88	71.05	71.75	71.26	71.00	71.09	70.54
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.24	0.13	0.21	0.23	0.25	0.29	0.22	0.25	0.25	0.33	0.26
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15.11	15.50	15.13	15.42	15.00	15.16	14.90	14.86	15.19	14.86	15.04
H <sub>2</sub> O*	1.15	1.04	1.12	1.13	1.24	1.09	1.18	1.21	1.09	1.22	1.18
total	101.02	101.65	100.65	101.70	101.94	100.87	101.13	100.68	100.57	100.72	100.27
Ca	0.007	0.012	0.012	0.010	0.010	0.011	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.004	0.012	0.000	0.009	0.008	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu	0.927	0.902	0.920	0.923	0.940	0.916	0.936	0.942	0.920	0.947	0.923
Fe	0.028	0.018	0.029	0.025	0.027	0.022	0.020	0.032	0.029	0.034	0.049
Bi	1.787	1.754	1.769	1.759	1.816	1.772	1.823	1.821	1.776	1.809	1.779
Cr	0.009	0.014	0.015	0.006	0.009	0.008	0.012	0.006	0.006	0.004	0.007
P	0.020	0.010	0.017	0.019	0.021	0.024	0.018	0.021	0.021	0.028	0.022
V	0.971	0.975	0.967	0.975	0.971	0.969	0.970	0.973	0.973	0.969	0.972
OH	0.747	0.661	0.723	0.722	0.810	0.703	0.776	0.800	0.705	0.803	0.770

mean - průměr z deseti bodových analýz; koeficienty empirického vzorce dopočítány na bázi V+P+Cr = 1 apfu; obsah H<sub>2</sub>O\* dopočítány na základě vyrovnání nábojů.

**Tabulka 4** Chemické složení bismutoferritu ze žíly Nadějná u Kotliny

	mean	1	2	3	4	5
CaO	0.10	0.11	0.10	0.11	0.09	0.11
MgO	0.12	0.08	0.16	0.12	0.09	0.13
CuO	0.53	0.51	0.64	0.51	0.44	0.55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.19	0.20	0.16	0.18	0.21	0.22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.72	29.77	29.99	29.70	29.41	29.75
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41.67	42.66	41.27	41.59	42.00	40.85
SiO <sub>2</sub>	23.37	23.43	23.88	23.12	23.45	22.97
H <sub>2</sub> O*	1.19	1.27	0.95	1.31	1.05	1.36
total	96.90	98.03	97.15	96.64	96.74	95.94
Ca	0.010	0.010	0.009	0.010	0.008	0.010
Mg	0.015	0.010	0.020	0.015	0.011	0.017
Cu	0.034	0.033	0.040	0.033	0.028	0.036
Al	0.020	0.020	0.016	0.018	0.021	0.023
Fe	1.914	1.912	1.890	1.933	1.888	1.949
Bi	0.920	0.939	0.891	0.928	0.924	0.917
Si	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
OH	0.679	0.723	0.531	0.756	0.597	0.790

mean - průměr z pěti bodových analýz; koeficienty empirického vzorce dopočítány na bázi Si = 2 *apfu*; obsah H<sub>2</sub>O\* dopočítaný na základě vyrovnání nábojů.



degenerovanými antisymetrickými vibracemi  $\nu_3$  VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, pásy střední intenzity při 437 a 370 cm<sup>-1</sup> s trojnásobně degenerovanými deformačními vibracemi  $\nu_4$  ( $\delta$ ) VO<sub>4</sub><sup>3-</sup> a při 319 a 296 cm<sup>-1</sup> s dvojnásobně degenerovanými deformačními vibracemi  $\nu_2$  ( $\delta$ ) VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. V oblasti 559 - 296 cm<sup>-1</sup> se mohou vyskytovat valenční a deformační vibrace Bi-O a Cu-O a deformační vibrace Bi-O-Bi. Uvedené vibrace se mohou překrývat s deformačními vibracemi VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Slabé pásy při 238 a 207 cm<sup>-1</sup> a velmi intenzivní pásy při 153, 140, 114 a 65 cm<sup>-1</sup> byly přiřazeny mřížkovým modům.

Spolu s namibitem se ve světlé fluoritové žilovině vyskytlo několik vzorků **bismutoferritu**, který tvoří na puklinách a v drobných dutinách fluoritu žluté práškovité agregáty (obr. 12). V BSE obraze je studovaný minerál chemicky homogenní. Při studiu jeho chemického složení (tab. 4) byly vedle hlavních komponent (Fe, Bi a Si) zjištěny minoritní obsahy Cu (0.03 - 0.04 *apfu*), Al (0.02 *apfu*), Ca (0.01 *apfu*) a Mg (0.01 - 0.02 *apfu*). Empirický vzorec bismutoferritu (průměr pěti bodových analýz) je na bázi Si = 1 *apfu* možno vyjádřit jako (Fe<sub>1.91</sub>Cu<sub>0.03</sub>Mg<sub>0.02</sub>Al<sub>0.02</sub>Ca<sub>0.01</sub>)<sub>Σ1.99</sub>Bi<sub>0.92</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2.00</sub>(OH)<sub>0.68</sub>.

Ramanovo spektrum bismutoferritu (obr. 13) vykazuje v oblasti 1900-1100 cm<sup>-1</sup> pásy velmi slabé intenzity prakticky splývající s pozadím, což vyloučilo jejich interpretaci. Proto bylo Ramanovo spektrum bismutoferritu interpretováno pouze v oblasti nižších vlnočtů od 1100 cm<sup>-1</sup>. Velmi slabý asymetrický široký pás s vrcholem při 1098 cm<sup>-1</sup> lze přiřadit antisymetrickým valenčním vibracím  $\nu_{as}$  Si-O-Si,  $\nu$  Si-O<sub>terminal</sub> a deformačním vibracím  $\delta$  Bi-OH a  $\delta$  Cu-OH, velmi slabé pásy při 795 a 764 cm<sup>-1</sup> a slabé pásy při 693 a 677 cm<sup>-1</sup> symetrickým valenčním vibracím  $\nu_s$  Si-O-Si, velmi slabé pásy při 590 a 549 cm<sup>-1</sup> valenčním pásmům Bi-O a Bi-O-Bi. Velmi intenzivní pás při 434 cm<sup>-1</sup> byl přiřazen valenční vibraci  $\nu$  Si-O-Si, pásy při 336 a 310 cm<sup>-1</sup>, deformační vibraci  $\delta$  Si-O-Si, deformační vibraci  $\delta$  O-Si-O a deformační vibraci Bi-O-Bi, a valenčním vibracím Bi-O a Fe-O. Pásy různé intenzity při 279 a 224 cm<sup>-1</sup> souvisí s valenčními vibracemi Bi-O a Bi-O-Bi, zatímco pásy při 167, 150, 101 a 49 cm<sup>-1</sup> přísluší mřížkovým modům. Interpretace Ramanova spektra bismutoferritu byla provedena především s přihlédnutím k práci Frosta et al. (2010).

**Obr. 12** Žluté práškovité agregáty bismutoferritu na fluoritové žilovině; šířka záběru 4.5 mm; foto L. Vrtiška.

**Obr. 13** Ramanovo spektrum bismutoferritu ze žíly Nadějná.

Nenápadným a ojedinělým minerálem této lokality je **bismutit**, který tvoří ve fluoritové žilovině až 2 mm dlouhé žlutobílé jehličkovité krystaly (obr. 10). Jde patrně o pseudomorfozy po primárním Bi sulfidu (emplektitu či bismutinu). Některé jehličky jsou zčásti tvořené žlutavým bismutitem a zčásti zeleným namibitem. Ověřen byl pomocí semikvantitativní chemické analýzy (EDS), zjištěn byl pouze podstatný obsah Bi a stopy (0.X %) Cu, Fe, Ca, Si, P a Al.

Ramanovo spektrum bismutitu (obr. 14) vykazuje velmi slabý široký pás s vrcholem při 1863  $\text{cm}^{-1}$ , který přísluší pravděpodobně vyšším harmonickým a/nebo kombinačním pásům, zatímco velmi slabý široký pás s vrcholem při 1350  $\text{cm}^{-1}$  souvisí s dvojnásobně degenerovanými  $\nu_3$   $\text{CO}_3^{2-}$  antisymetrickými valenčními vibracemi. Pás střední intenzity při 1069  $\text{cm}^{-1}$  spolu se slabým pásem při 997  $\text{cm}^{-1}$  byl přiřazen  $\nu_1$   $\text{CO}_3^{2-}$  symetrické valenční vibraci. Pás nízké intenzity při 846  $\text{cm}^{-1}$  je spojen s mimorovinnou deformační vibrací  $\nu_2$  ( $\delta$ )  $\text{CO}_3^{2-}$  a velmi slabý pás při 667  $\text{cm}^{-1}$  s překrývajícími se pásy dvojnásobně degenerované rovinné deformační vibrace  $\nu_4$  ( $\delta$ )  $\text{CO}_3^{2-}$  a s valenční vibrací  $\nu$  Bi-O. Široký pás slabé intenzity s vrcholem při 373  $\text{cm}^{-1}$  byl přiřazen koincidujícím pásům valenčních vibrací Bi-O a deformační vibrací Bi-O-Bi. Velmi intenzivní pás při 164  $\text{cm}^{-1}$  a intenzivní pás při 56  $\text{cm}^{-1}$  přísluší mřížkovým módům.

## Závěr

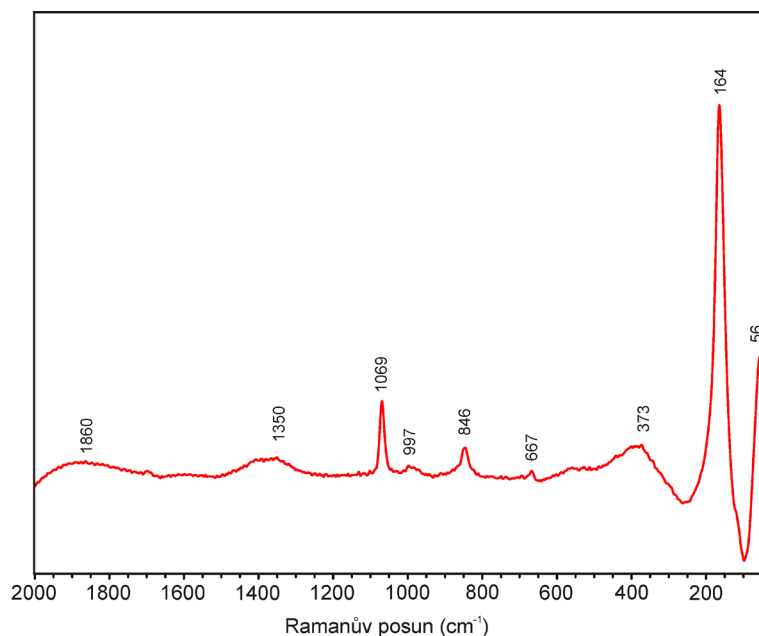
Namibit patří k poměrně vzácným minerálům. Jeho výskyt na drobné žíle s jednoduchou křemen-fluoritovou výplní je jeho druhým ověřeným výskytem v ČR po oblasti jáchymovského rudního revíru. Zdrojem Bi pro vznik tohoto supergenního minerálu byly primární Bi sulfidy, patrně emplektit či bismutin, které byly na lokalitě zcela přeměněny. Ve fluoritové žilovině dokládají jejich existenci drobné jehlicovité pseudomorfozy tvořené bismutitem a zčásti i namibitem. Zdrojem mědi byl emplektit či chalkopyrit, jehož přítomnost dokládají limonitové pseudomorfozy pseudotetraedrického habitu. Nejasný je zdroj vanadu, který byl patrně odvozen z okolozilných metamorfovaných hornin krušnohorského krystalinika. Nešlo by o výjimku, primární i supergenní vanadová mineralizace je uváděna z jáchymovského rudního revíru (Škácha et al. 2019) a nověji byla lokálně zjištěna i v nedalekém rudním revíru Přísečnice (Sejkora et al. 2019a,b).

## Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat za poskytnutí fotografií P. Fuchsovi a B. Burešovi. Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2019-2023/1.II.b, 00023272).

## Literatura

BORISOVA VV, VOLOSHIN AV, KOMPANCHENKO AA, SELIVANOVA EA, BAZAY AV (2019) Namibite from Alakurtti Pegmatites, Kola Region. *Geol Ore Depos* 61(7): 647-653



Obr. 14 Ramanovo spektrum bismutitu ze žíly Nadějná.

- FROST RL, BAHFENNE RL, ČEJKA J, SEJKORA J, PLÁŠIL J, PALMER SJ (2010) Raman and infrared study of phyllosilicates containing heavy metals (Sb, Bi): bismutoferrite and chapmanite. *J Raman Spectrosc* 41: 814-819
- FROST RL, ČEJKA J, SEJKORA J, PLÁŠIL J, REDDY BJ, KEEFE EC (2011) Raman spectroscopic study of a hydroxy-arsenate mineral containing bismuth - atelestite  $\text{Bi}_2\text{O}(\text{OH})(\text{AsO}_4)$ . *Spectrochim Acta A* 78: 494-496
- FROST RL, HENRY DA, WEINER ML, MARTENS W (2006) Raman spectroscopy of three polymorphs of  $\text{BiVO}_4$ : clinobisvanite, dreyerite and pucherite with comparison to  $(\text{VO}_4)^{3-}$  bearing minerals namibite, pottsite and schumacherite. *J Raman Spectrosc* 37: 722-732
- HARDCASTLE FD, WACHS IE (1992) The molecular structure of bismuth oxide by Raman spectroscopy. *J Solid State Chem* 97: 319-331
- GRICE JD (2002) A solution of the crystal structures of bismutite and beyerite. *Can Mineral* 40: 693-698
- CHRT J (1962) Studie o perspektivách průzkumu nových fluoritových a fluorito-barytových ložisek v ČSSR. MS GP Praha
- CHRT J (1973) Fluoritové a barytové suroviny Českého masívu 512 0311 012. MS Geindustria Praha
- CHUKANOV NV, VIGASINA MF (2020) Vibrational (Infrared and Raman) spectra of minerals and related compounds. Springer. 1-1376.
- JONES GC, JACKSON B (1993) Infrared transmission spectra of carbonate minerals. Chapman and Hall London. 1-256.
- KOLITSCH U, GIESTER G (2000) The crystal structure of namibite,  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4(\text{OH})$ , and revision of its symmetry. *Am Mineral* 85: 1298-1301
- LAUGIER J, BOCHU B (2011) LMGP-Suite of Programs for the Interpretation of X-ray Experiments. <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp>, přístup duben 2011
- LIENERT H (1971) Závěrečná zpráva Krušné hory - střed 512 0311 004, surovina fluorit. MS Geindustria Praha
- MAYEROVÁ L, MAYER P (1967) Závěrečná zpráva, Krušné hory, prospekce 513 311 001, surovina fluorit. MS archiv ČGS-Geofond, P 20608



- MRÁZEK Z, VESELOVSKÝ F, HLOUŠEK J, MORAVCOVÁ H, ONDRUŠ P (1994) Redefinition of namibite,  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ . N Jb Mineral, Mh 481-488
- ONDRUŠ P, VESELOVSKÝ F, HLOUŠEK J, SKÁLA R, VAVŘIN I, FRÝDA J, ČEJKA J, GABAŠOVÁ A (1997) Secondary minerals of the Jáchymov (Joachimsthal) ore district. J Czech Geol Soc 42( 4): 3-76
- PLÁŠIL J, KAMPF AR, SEJKORA J, ČEJKA J, ŠKODA R, TVRDÝ J (2018) Horákite, a new hydrated bismuth uranyl-arsenate-phosphate mineral from Jáchymov (Czech Republic) with a unique uranyl-anion topology. J Geosci 63: 265-276
- POUCHOU JL, PICOIR F (1985) "PAP" ( $\varphi\rho Z$ ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.). San Francisco Press, San Francisco, 104-106
- SEJKORA J, PAULIŠ P, GRAMBLIČKA R, MALIKOVÁ R, POUR O, DOLNÍČEK Z, ULMANOVÁ J, VRTIŠKA L (2019a) Nově zjištěná Bi-Co-Ni-As-U-V mineralizace přísečnického rudního revíru v Krušných horách (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 27(1): 1-37
- SEJKORA J, PAULIŠ P, GRAMBLIČKA R, POUR (2019b) Mottramit a Mn-oxidická mineralizace z přísečnického rudního revíru v Krušných horách (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 27(2): 374-382
- SELVAMANI T, RAJ BGS, ANANDAN S, WU JJ, ASHOKKUMAR M (2016) Synthesis of morphology-controlled bismutite for selective applications. Phys Chem Chem Phys 18: 7768-7779
- ŠKÁCHA P, PLÁŠIL J, HORÁK V (2019) Jáchymov mineralogická perla Krušnohoří. Academia, Praha. 1-688.
- TAYLOR R, SUNDERS S, LOPATA VJ (1984) Structure, spectra, and stability of solid bismuth carbonates. Can J Chem 62: 2863-2873
- UEHARA S, SHIROSE Y (2013) Namibite and hechtsbergite from the Nagatare mine, Fukuoka Prefecture, Japan. J Mineral Petrolog Sci 108(2): 105-110
- VON KNORRING O, SAHAMA TG (1981) Namibite, a new copper - bismute - vanadian mineral from Namibia. Schweiz mineral petrogr Mitt 61: 7-12