

Nadorit, $PbSb^{3+}O_2Cl$, z rudních žil kutnohorského revíru - první výskyt v České republice

Nadorite, $PbSb^{3+}O_2Cl$, from ore veins of the Kutná Hora ore district - the first occurrence in Czech Republic

RICHARD PAŽOUT^{1)*} A JIŘÍ SEJKORA²⁾

¹⁾Vysoká škola chemicko-technologická Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6,
*e-mail: richard.pazout@vscht.cz

²⁾ Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice

PAŽOUT R., SEJKORA J. (2015) Nadorit, $PbSb^{3+}O_2Cl$, z rudních žil kutnohorského revíru - první výskyt v České republice. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 23, 2, 214-217. ISSN 1211-0329.*

Abstract

A rare oxychloride of lead and antimony, the mineral nadorite, was found in an ore sample from the Kutná Hora ore district, Central Bohemia. It is the first occurrence of this mineral in Czech Republic. The mineral was identified in a polished section as a dark elongated grain approximately 30 μm across, enclosed in boulangerite in association with galena. The chemical composition of nadorite is close to the ideal formula of this mineral with only minor contents of As (0.02 - 0.04 *apfu*) which probably substituted Sb. The average chemical composition (mean of 3 point analyses) of nadorite: Pb 51.88, Sb 31.45, As 0.61, O_{calc} 8.31, Cl 9.25, total 101.51 wt. %, corresponds to the empirical formula $Pb_{0.97}(Sb_{1.00}As_{0.03})_{\Sigma 1.03}O_{2.00}Cl_{1.01}$ on the basis of $Pb+Sb+As+Cl = 3$ *apfu*.

Key words: nadorite, $PbSb^{3+}O_2Cl$, chemical composition, Kutná Hora ore district, Czech Republic

Obdrženo: 20. 10. 2015; přijato 24. 11. 2015

Úvod

Nadorit, vzácný oxid a chlorid olova a antimonu o složení $PbSb^{3+}O_2Cl$, byl poprvé popsán z ložiska Djebel Nador v Alžírsku (Flajolot 1870), kde vytvářel dobře vyvinuté žluté až hnědé tabulkovité až čoučkovité krystaly o velikosti do 1 cm (Anthony et al. 1997). Výskyty nadoritu jsou známy i z dolu Touissit v Maroku; z lokalit Långban a Harstingen ve Švédsku; z Reichensteinu v SRN; z ložiska Madžarovo v Bulharsku; z lokalit ve Velké Británii (Bodannon mine, Portquin Beach, Trevinninck mine, Tre-ore mine a Wheal Leigh), Turkmenistánu (Kara Elcha) a Kazachstánu (Kara-Oba). Nadorit obvykle vystupuje jako alterační produkt na lokalitách s výskytem minerálů olova a antimonu (Anthony et al. 1997).

Geologická situace kutnohorského revíru

Kutnohorský revír byl ve 14. až 16. století jedním z největších evropských producentů stříbra se stovkami dolů na 12 žilných pásmech a dvaceti hlavních žilách. Jedná se o polymetalický revír s převažujícími sulfidy Ag, Pb, Zn, Cu, Fe, As a Sb (a v severní části revíru rovněž Sn a Bi). V revíru se rozlišují dva typy žilných pásem: stříbrná v jižní části revíru a kyzová v severní části (dělení geografické je jen přibližné, protože o příslušnosti k jedné či druhé paragenézi rozhoduje především postavení pásma v petrografické sérii - Holub et al. 1982). Hlavními rudami stříbrných pásem jsou freibergit, miargyrit, pyrgaryrit, ryzí stříbro a alargentum, galenit, pyrit, sfalerit a sulfidy Pb-Sb(-Ag) v křemen-kutnohoritové žilovině. Na kyzových pásmech jsou dominantními rudními minerály pyrit, sfa-

lerit, pyrhotin, markazit, arzenopyrit, chalkopyrit, galenit s obsahem stříbra, stanin, tetraedrit a sulfidy Pb-Sb v křemenné žilovině bez kutnohoritu (Pauliš 1998). Specificky pro Staročeské pásmo je charakteristická převažující mineralizace Fe-Zn-Sn-Cu-As a relativně nižší zastoupení galenitu mezi primárními sulfidy a to i ve srovnání s ostatními severními kyzovými pásmi. Naopak charakteristické pro Staročeské pásmo jsou nejvyšší obsahy Cu, Sn, Bi a As v revíru a přítomnost komplexních sulfosolů Ag-Pb-Bi (Pažout et al. 2001a).

Historii dolování na Staročeském pásmu popsal Bílek (2000). Toto pásmo bylo nejvýznamnějším ložiskem revíru (co se týče objemu těžby a produkce stříbra) v druhém vrcholu dolování v 16. století, zatímco při prvním vrcholu dolování ve 14. století byly nejvýznamnějšími ložisky revíru jižní stříbrná pásma Oselské a Roveňské.

Charakteristika výskytu nadoritu

Vzorek s nadoritem byl nalezen v roce 2007 v oblasti haldy středověkého dolu Mladá Plimle (obr. 1, 2) ve střední části Staročeského pásma, které probíhá na území obce Kaňk a patří k severním pásmům kutnohorského rudního revíru. Zbytky haldy dolu Mladá Plimle jsou lokalizovány ve střední části obce Kaňk (obr. 3) s GPS souřadnicemi: 49°58'28.288"N 15°16'16.292"E.

V rámci systematického odběru vzorků primární rudní žiloviny Staročeského pásma kutnohorského rudního revíru byl zkoumán vzorek mléčně bílého křemene se závalky, čoučkami a žilkami jemnozrného galenitu s polohami makroskopického jemnozrného masivního boulangeritu. Na povrchu studovaného vzorku se místy

objevují žlutohnědé mastně až skelně lesklé zrnité agregáty, přecházející až do práškovitých až zemitých agregátů, které se vyskytují v okolí čoček s galenitem. Rentgenovou práškovou difrakcí těchto agregátů byla identifikována přítomnost beudantitu/segnititu, anglesitu a ryzí síry. Ze vzorku bylo připraveno několik nábrusů pro podrobný mineralogický výzkum primární mineralizace a při jejím studiu byla zjištěna i přítomnost nadoritu, jehož charakteristika je předmětem tohoto příspěvku.

Fyzikálně - chemická charakteristika nadoritu

Nadorit vytváří nepravidelně omezený, protáhlý zrnitý agregát (obr. 4) o délce 30 μm zarůstající do boulangeritu, v asociaci byla zjištěna i drobná zrna galenitu.

Kvantitativní chemické složení nadoritu bylo studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha, analytik I. Macek) za podmínek: WD analýza, 25 kV, 20 nA, průměr svazku elektronů 2 μm , použité standardy: Ag (AgLa), Bi (BiLa), CdTe (CdLa), Co (CoKa), CuFeS_2 (CuKa), FeS_2 (FeKa, SKa), HgTe (HgMa), NiAs (NiKa, AsL β), PbCl_2 (ClKa), PbS (PbMa), PbSe (SeL β), Sb_2S_3 (SbLa) a ZnS (ZnKa). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulce, 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).

Výsledky chemických analýz (tab. 1) velmi dobře odpovídají ideální stechiometrii nadoritu PbSbO_2Cl ; zjištěné obsahy Pb se pohybují v rozmezí 0.95 - 1.00, Sb 0.98 - 1.10, Cl 0.97 - 1.03 *apfu*; zajímavé jsou minoritní obsahy As (0.02 - 0.04 *apfu*), který pravděpodobně v krystalové struktuře izomorně zastupuje Sb. Průměrné složení nadoritu z Kutné Hory můžeme na bázi $\text{Pb+Sb+As+Cl} = 3$ *apfu* vyjádřit empirickým vzorcem $\text{Pb}_{0.97}(\text{Sb}_{1.00}\text{As}_{0.03})_{2.103}\text{O}_{2.00}\text{Cl}_{1.01}$. Obsahy Cl v okolním boulangeritu a galenitu jsou pod mezí detekce (0.03 hm.%).

Supergenní minerály v kutnohorském rudním revíru

Klasická supergenní zóna *in-situ* není v kutnohorských žilách příliš vyvinuta, a to ani v nejsvrchnějších partiích dolů v těsném sousedství rozhraní křídly a krystalinika. Jedním možným vysvětlením je, že došlo k její intenzivní denudaci před překrytím krystalinika s výskytem rudních žil mořskými sedimenty (křídlové písčovce). Dalším možným vysvětlením



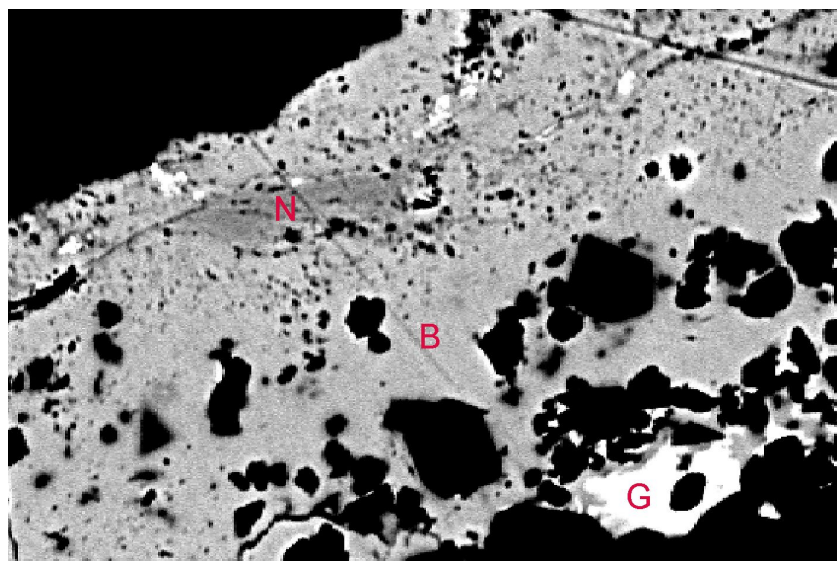
Obr. 1 Halda dolu Mladá Plimle ve středním úseku Staročeského pásma v obci Kaňk. Foto P. Pauliš, jaro 2015.



Obr. 2 Halda historického dolu Mladá Plimle ve středním úseku Staročeského pásma v obci Kaňk. Foto P. Pauliš, jaro 2015.



Obr. 3 Lokalizace haldy dolu Mladá Plimle (MP) ve středním úseku Staročeského pásma, Kaňk u Kutné Hory; podle www.mapy.cz.



Obr. 4 Nepravdělný protáhlý agregát nadoritu (N) zarůstající do boulangeritu (B), v asociaci vystupuje také galenit (G); halda dolu Mladá Plimle, Staročeské pásmo, kutnohorský rudní revír; šířka obrázku 100 μm ; BSE foto I. Macek.

toho, proč se v revíru významněji nevyvinula oxidační zóna může být charakter hornin krystalinika, v nichž jsou uloženy hydrotermální žíly, který není příznivý pro vznik supergenní mineralizace.

Určitým náznakem, že by v kutnohorském revíru mohla v omezeném rozsahu existovat supergenní zóna *in-situ* je „cementační“ mineralizace příčných křemenných žil kolmých na generelní směr hypogenních rudních žil revíru, která byla zjištěna v nejsvrchnějších partiích Oselského pásma těsně pro rozhraním křídly a krystalinika v prostorách přístupných z tzv. Muzejního dolu. Mineralizace je charakteristická výskyty bornitu, chalkopyritu s nestechiometrickým složením, sulfidů Ag-Cu, argentitu, ryzího stříbra a tetraedritů s atypickým chemismem, odlišným od tetraedritů hypogenní mineralizace (Pažout, *nepublikovaná data*). Toto zrudnění je doprovázeno malachitem, azuritem (Pažout, *nepublikovaná data*) a chlorargyritem (Pažout et al. 2001b). Bornit a minerály Ag-Cu-S přitom v primární hypogenní mineralizaci tohoto rudního revíru dosud nebyly zjištěny.

Další výskyty minerálů vázaných na vznik v supergenní zóně *in-situ* jsou v kutnohorském revíru jen ojedinělé: minerály Sb v podobě různých žlutých a červených okrů a oxidů, jako je sénarmonit (Sobotka 1966) a valentinit (Sobotka 1966; Pažout 2004); a minerály Pb, nejčastěji anglesit ve formě drobných krystalů narůstajících na galenit, krystalických kůr, nebo práškovitých až zemitých agregátů především v žilovině s galenitem ze severních pásem revíru (Pažout *nepublikovaná data*). Na Rejzském pásmu byly zjištěny červené oxidy Pb jako krystalické kůry a práškové agregáty v dutinách na korodovaném galenitu. V nábrusech z Muzejního dolu s galenitem a tetraedritem byly zjištěny rovněž oxidy Pb (Pažout *nepublikovaná data*). Do této skupiny patří také žluté prismatické krystaly ryzí síry o velikosti do 1 mm, které byly zjištěny v křemenné žilovině Staročeského pásma a také ve zrudnělé brekcii s čočkami galenitu, pyritu, arsenopyritu, sfaleritu, staninu, boulangeritu a owyheeitu v nejsvrchnějších partiích Turkaňského pásma (Pažout *nepublikovaná data*).

Naopak je pro kutnohorský rudní revír charakteristický hojný výskyt subrecentně vznikajících supergenních minerálů v materiálu historických odvalů a na stěnách důlních děl - z revíru poprvé popsané výskyty bukovskýtu (Novák et al. 1967), kaňkítu (Čech et al. 1976), zýkaitu (Čech et al. 1978) a paraskoroditu (Ondruš et al. 1999) v asociaci se skoroditem a dalšími minerály; minerály Cu

Tabulka 1 Chemické složení nadoritu ze Staročeského pásma rudního revíru Kutná Hora (hm. %)

	ideal	mean	1	2	3
Pb	52.27	51.88	52.00	51.79	51.86
Sb	30.71	31.45	30.83	32.09	31.44
As	0.00	0.61	0.46	0.69	0.69
O*	8.07	8.31	8.28	8.43	8.25
Cl	8.95	9.25	8.70	9.39	9.65
total	100.00	101.51	100.27	102.39	101.89
Pb	1.000	0.966	0.996	0.952	0.951
Sb	1.000	0.996	1.005	1.004	0.981
As	0.000	0.032	0.024	0.035	0.035
Cl	1.000	1.006	0.974	1.009	1.034
O	1.999	2.003	2.054	2.007	1.958

Ideal - složení vypočtené z ideálního vzorce PbSbO_2Cl ; mean - průměr 3 bodových analýz; O* - dopočteno na základě vyrovnání valence; báze přepočtu $\text{Pb}+\text{Sb}+\text{As}+\text{Cl} = 3 \text{ apfu}$.

(brochantit - Pažout 2004) a atakamit (Pažout *nepublikovaná data*). Další skupinou supergenních minerálů subrecentního původu je i široká skupina minerálů vznikající zvětráním materiálu struskových hald (Pauliš 1998).

Závěr

Nově zjištěný supergenní minerál nadorit, který byl zjištěn v asociaci s boulangeritem a galenitem v žilovině Staročeského pásma, doplňuje znalosti o alteračních produktech primárních minerálů olova a antimonu v revíru Kutná Hora. Zároveň se jedná o první potvrzený výskyt tohoto minerálu v České republice. Výsledky chemických analýz potvrdily, že se jedná o prakticky čistý nadorit s minoritní obsahem As, který pravděpodobně izomorfně zastupuje Sb.

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat I. Mackovi (Národní muzeum, Praha) za spolupráci při laboratorním studiu. Předložená práce vznikla za finanční podpory Grantové agentury České republiky (grant 15-189175).

Literatura

- Anthony J. W., Bideaux R. A., Bladh K. W., Nichols M. C. (1997) Handbook of Mineralogy, Volume III. Halides, Hydroxides, Oxides. *Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona*. 628 s.
- Bílek J. (2000) Kutnohorské dolování. 5. Staročeské žilné pásmo. *Kuttna, Kutná Hora*, 128 s.
- Čech F., Jansa J., Novák F. (1976) Kaňkite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a new mineral. *Neu. Jb. Mineral., Mh.*, 426–436.
- Čech F., Jansa J., Novák F. (1978) Zýkaite, $\text{Fe}^{3+}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, a new mineral. *Neu. Jb. Mineral., Mh.*, 134–144.
- Flajolot M (1870) Note sur des combinaisons cristallisées d'oxyde de plomb et d'oxyde d'antimoine, d'oxyde de plomb et d'acide antimonique, de la province de Constantine (Algérie). *Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris*, 71, 237–239.
- Holub M., Hoffmann V., Mikuš M., Trdlička Z. (1982) Polymetalická mineralizace kutnohorského revíru. *Sbor. geol. Věd, lož. Geol. Mineral.*, 223, 60–123.
- Novák F, Povondra P., Vtělenský J. (1967) Bukovskýite, $\text{Fe}^{3+}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, from Kaňk, near Kutná Hora - a new mineral. *Acta Univ. Carolinae, Geol.* 4, 297–325.
- Ondruš P., Skála R., Viti C., Veselovský F., Novák F., Jansa J. (1999) Parascorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - a new mineral from Kaňk near Kutná Hora, Czech Republic. *Am. Mineral.* 84, 1439–1444.
- Pauliš P. (1998) Minerály kutnohorského rudního revíru. *Kuttna, Kutná Hora*, 48 s.
- Pažout R. (2004) Nové nálezy sekundárních minerálů v kutnohorském rudním revíru: valentinit a brochantit z Gruntecko-hloušeckého pásma a kaňkit z Turkaňského pásma. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 12, 155–158.
- Pažout R., Ondruš P., Šrein V. (2001a) Gustavite with variable Bi/Sb ratio from Kutná Hora deposit, Czech Republic, a new occurrence. *Neu. Jb. Mineral., Mh.*, 157–168.
- Pažout R., Šrein V., Ondruš P. (2001b) Makroskopický chlorargyrit z kutnohorského rudního revíru - nový minerál pro Kutnou Horu.- *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)*, 9, 248–250.
- Pouchou J. L., Pichoir F. (1985) "PAP" ($\phi\rho Z$) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.)*. San Francisco Press, San Francisco, 104–106.
- Sobotka J. (1966) Vorkommen von Senarmontit und Valentit auf den Erzgängen von Poličany bei Kutná Hora. *Acta Univ. Carol., Geol.* 3, 223–234.