

Výskyt barytokalcitu na žíle Bt22U, šachta 19, uran-polymetalický revír Příbram (Česká republika)

The occurrence of barytocalcite at the vein Bt22U, shaft 19, uranium and base-metal ore district Příbram (Czech Republic)

FRANTIŠEK KNÍŽEK¹⁾, PAVEL ŠKÁCHA^{2)3)*} A JIŘÍ SEJKORA²⁾

¹⁾261 02 Příbram VII/127

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

³⁾Hornické muzeum Příbram, náměstí Hynka Kličky 293, 261 01 Příbram VI; *e-mail: skacha-p@muzeum-pribram.cz

KNÍŽEK F., ŠKÁCHA P., SEJKORA J. (2014) Výskyt barytokalcitu na žíle Bt22U, šachta 19, uran-polymetalický revír Příbram (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 22, 1, 42-45. ISSN: 1211-0329.*

Abstract

The rare carbonate of Ca and Ba, barytocalcite, was found in the uranium and base-metal ore district Příbram (Czech Republic) for the first time. Specimens were found in one cavity in the year 1983 on the vein Bt22U, 30 - 32 meters above 17th level of the shaft No. 19. At least two generations of calcite are in association with chalk white, yellowish or pinkish soft to crumbly barytocalcite crystal aggregates which are partially replaced by baryte. Individual barytocalcite crystals are up to 2 mm in size and have glassy lustre. Barytocalcite is monoclinic, space group $P2_1/m$, the unit-cell parameters refined from the X-ray powder diffraction data are: a 8.104(3), b 5.241(1), c 6.547(2) Å, β 106.02(2)° and V 267.3(1) Å³. Chemical analysis correspond to the empirical formula $Ba_{0.98}Ca_{1.02}(CO_3)_2$ on the basis 6 O *apfu*.

Key words: barytocalcite, calcite, baryte, powder X-ray diffraction data, chemical composition, shaft No. 19, uranium and base-metal ore district Příbram, Czech Republic

Obdrženo: 5. 3. 2014; přijato: 11. 6. 2014

Úvod

V rámci systematické revize mineralogických sbírek Hornického muzea v Příbrami byly zkoumány dva vzorky kalcitu, vzhledově pocházející z jedné dutiny. Jde o vzorky žlutých prizmatických krystalů kalcitu o velikosti až 3 cm vyrůstající spolu s mléčně šedými prizmatickými krystaly kalcitu a drobnými krystaly pyritu z podložky tvořené kusovým kalcitem a křídově bílými agregáty určenými jako směs barytokalcitu a barytu. Oba vzorky jsou uloženy ve sbírce Hornického muzea Příbram pod i. č. 3069 a 3071. Na základě tohoto zjištění bylo dále zkoumáno několik vzorků ze soukromých sbírek pocházejících ze stejné dutiny.

Výskyty Ba karbonátů v příbramské rudní oblasti

Karbonáty obsahující Ba se v příbramské rudní oblasti vyskytují pouze velmi vzácně. Nejstarším známým a dnes již klasickým výskytem je nález witheritu ($BaCO_3$) v jedné dutině na 30. patře Vojtěšského podložního odžilků (březohorský rudní revír) v roce 1894 (Hofmann 1895). Witherit zde tvořil přes 10 cm velké pseudohehexagonální šedé agregáty složené z drobných krystalů a vzácněji až přes 1 cm velké dobře vyvinuté jednotlivé krystaly narůstající na dolomitovou žilovinu s pyritem. Tyto vzorky jsou uloženy zejména ve sbírce Národního muzea v Praze a Hornického muzea Příbram. Novější nálezy witheritu popisované ze zpráv z ložiska Obořiště příbramského uran-polymetalického revíru (Škubal et al. 1964; Litochleb et al. 2012; Pauliš et al. 2007) nebyly nověji potvrzeny. Jednalo se zřejmě o směs kalcitu a barytu a původní nález je nutně považovat za sporný (Růžička 1986).

Z nedávné doby pochází první podložený popis barytokalcitu z příbramské rudní oblasti (Hyršl 1995); zjištěn byl na historických vzorcích z jedné dutiny pocházející nejspíše z březohorského ložiska. Barytokalcit zde tvořil křídově bílé kuželovité agregáty o velikosti až 1 cm četně narůstající na ploché bezbarvé klence kalcitu. Vzorky byly původně určené jako hydrozinkit. Doposud nepublikované ojedinělé nálezy barytokalcitu z haldy dolu Lill budou zpracovány v samostatné studii.

Z ostatních výskytů těchto minerálů v České republice můžeme jmenovat známé nálezy barytokalcitu ze Stříbra (Černý, Veselovský 1997) a jeho ojedinělý výskyt v asociaci s galenitem a pearceitem ve stratiforlní sulfidické mineralizaci ložiska Horní Benešov (Fojt et al. 2010). Výskyty witheritu jsou vedle Příbrami uváděny z fluoritového ložiska Běstvina (Fengl et al. 1987), uranového ložiska Rožná (Novák et al. 2001), z Kunčic pod Ondřejníkem (Kudělásek et al. 1989) a okolí Příbora (Kynický 2010).

Metodika

Chemické složení barytokalcitu bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta, MU Brno) za podmínek: vlnově disperzní analýza, napětí 15 kV, proud 10 nA, průměr svazku 10 μm, standardy: Mg_2SiO_4 (Mg), $SrSO_4$ (Sr, S), sanidin (Si), fluorapatit (P, Ca), almandin (Fe), spessartin (Mn), gahnit (Zn) a baryt (Ba). Získaná data byla korigována za použití programu PAP (Pouchou, Pichoir 1985). Zjištěné obsahy Mg, S, Si, P, Fe a Mn byly pod mezí detekce použité metody (cca 0.05 hm. %).

Pro identifikaci barytokalcitu byla použita metoda

rentgenové práškové difrakce. Vzorek byl rozetřen v achátové misce, pomocí etanolu nanesen na nosič z monokrystalu křemíku a následně byl pořízen difrakční záznam ve step-scanning režimu. Data byla získána pomocí práškové difraktometru PANalytical X'Pert Pro (PřF UK Praha, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů; operátor Pavel Škácha), záření CuK α (40 kV, 30 mA). Pro identifikaci fází byl použit vyhledávací algoritmus programu High-Score s databází PDF-2 (ICCD 2003). Hodnoty jednotlivých difrakčních maxim byly získány pomocí programu High-Score; mřížkové parametry barytokalcitu byly zpřesněny programem CelRef (Laugier, Bochu 2011).

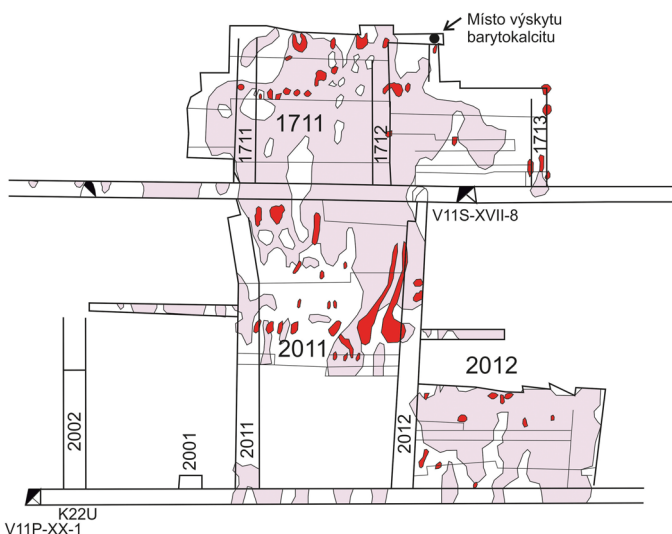
Výskyt barytokalcitu v žilném uzlu Bt17B - Bt22 (šachta č. 19)

Výskyt dutiny s barytokalcitem byl zjištěn v listopadu roku 1983 na žíle Bt22U ložiska Bytíz (žilný uzel Bt17B-Bt22) v úrovni nad 17. patrem šachty č. 19. Tento žilný uzel je situován mezi žilnými uzly Bt40 na severovýchodě a žilným uzlem Bt4 na jihozápadě v kontaktně metamorfovaných, flyšovitých sedimentech štěchovické skupiny svrchního proterozoika (dobříšská série) nedaleko od kontaktu s granitoidy střežického plutonického komplexu.

Samotná žíla Bt22U je rozfárána v hloubkové úrovni 17. - 28. patra šachty č. 19. Tato žíla se vyznačuje častou přítomností polymetalického zrudnění, stejně jako i jiné žíly tohoto uzlu např. Bt23C, Bt23C1, Bt22B a Bt22F (Kolektiv 1990). Díky přítomnosti polymetalického zrudnění bylo na žíle Bt22U realizováno několik etap průzkumných báňských prací na prostorové ověření rozsahu zrudnění jak horizontálně, tak i do hloubky (v rozmezí 17. - 24. patra šachty č. 19). Ve zrudněných partiích (17. - 23. patro) byla žíla Bt22U dobývána na Pb, Zn, Ag rudy, které byly dodávány do flotační úpravy na Březových Horách.

V horních partiích ložiska Bytíz do 24. patra je žíla Bt22U vyvinuta v klenbové části příbramské antiklinály. Báňské průzkumné práce v úrovni 28. patra šachty č. 19 tuto žílu zastihly již v jv. křídle příbramské antiklinály, v nadloží ležatě poruchy, v okrajových partiích granitoidů plutonu. Mineralizace zde místy přechází i do apofýz plutonu. Žíla má převládající směr 310 - 320° se strmým proměnlivým sklonem 65 - 85° k JZ, ale i k JV. Okoložilné horninové prostředí žíly Bt22U nad 17. patrem šachty č. 19 je tvořeno kontaktně metamorfovanými sedimenty štěchovické skupiny dobříšské série svrchního proterozoika, které jsou do vzdálenosti 20 - 30 cm od žíly zřetelně hydrotermálně alterovány. Mocnost žíly Bt22U se v průměru pohybuje okolo 35 cm s maximy okolo 110 cm; v minerální výplni se uplatňuje zejména hrubě krystalický kalcit s menším podílem sideritu; z rudních minerálů převládá stříbronosný galenit nad sfaleritem (Kolektiv 1990).

Výskyt barytokalcitu byl zjištěn v dobývkovém bloku na polymetalické rudy DBt22U-1711, raženém ze 17. patra šachty č. 19 do výšky cca 36 m nad 17. patro (obr. 1). Dobývkový blok byl veden po karbonátové žíle o průměrné mocnosti minerální žilné výplně 35 - 40 cm, těsně nad úrovní 17. patra se mocnost převážně karbonátové výplně pohybovala mezi 50 a 110 cm. Téměř padesát procent mocnosti žíly tvořil bílý, hrubě krystalický karbonát K5 s četnými výskyty nevelkých drúzových dutin. V žilné výplni převažovala páskovaná textura nad brekciovitou a nejméně byla zastoupena textura krustifikační. Při okrajích žíly byly v kalcitu vyvinuty partie hrubě zrnitých sulfidů (galenit, sfalerit, bournonit, pyrit aj.) o mocnosti 10



Obr. 1 Dobývkové bloky na žíle Bt22U, nad 17. až po 20. patro šachty č. 19 uranových dolů Příbram s vyznačeným místem výskytu barytokalcitu v bloku 1711. Červeně jsou značeny výskyty uranových rud a růžově výskyty polymetalických rud. Upraveno podle dokumentace o.z. SUL Příbram.

- 45 cm. Zastoupení sulfidické mineralizace se od výšky cca 25 m nad 17. patrem výrazně snižovalo, mocnost sulfidických partií se pohybovala v rozmezí jen okolo 5 - 10 m a v minerální výplni přibývalo karbonátů K1, K2, lokálně i K3 s nevelkým doprovodným zastoupením málo mocných prožilků uraninitu. Jižním směrem se v dobývkovém bloku mocnost žíly snižovala jen na 5 - 30 cm a přibývala zde karbonátová mineralizace s hojnými výskyty drúzových dutin, tvořená karbonáty K1, K2, K3 a vysoce převažujícím karbonátem K5; sulfidická mineralizace zde nebyla vůbec zastoupena. V drúzové dutině o velikosti okolo 50 × 30 × 25 cm ve výšce cca 30 - 32 m nad 17. patrem byly zjištěny světle medově žluté, průsvitné až čiré krystaly nejmladších karbonátů porudních stadií K5 a K6 o velikosti až 4 cm. Krystaly kalcitu K6 nasedají na šedavě bílé až smetanově nažloutlé rozpadavé agregáty barytokalcitu a pseudomorfozy barytu po barytokalcitu v asociaci s drobnými vtrošenými zrny a krystaly pyritu.

Charakteristika zjištěné mineralizace

Studované vzorky jsou představovány krystaly kalcitu minimálně tří typů a dvou generací. Nejstarší jsou černé dělové krystaly kalcitu do velikosti až 2 cm, které jsou místy obrůstané jemnozrnným krystalickým pyritem. Tím jsou také porůstány nehojné skalenodrické krystaly kalcitu, na které narůstá mladší generace šedého skalenodrického kalcitu K5 o velikosti krystalů až 3 cm. Následovala krystalizace barytokalcitu, z větší části pseudomorfovaného barytem, spojená se zatlačováním starších generací kalcitu. Nejmladší kalcit „K6“ na vzorku tvoří dvojčatné srůsty až 4 cm velkých světle žlutých, místy i zcela čirých krystalů.

Barytokalcit byl zjištěn jako velmi křehké až drobné, křídově bílé, nažloutlé až narůžovělé, místy nezřetelně radiálně paprscité agregáty o průměru až okolo 1 cm, které vytvářejí silně členité drůzy o velikosti do 10 × 8 cm, které porůstají čiré až světle žluté krystaly nejmladší generace kalcitu (obr. 2 a 3). Agregáty barytokalcitu jsou lokálně tvořeny skelně lesklými zploštělými krystaly o velikosti do

2 mm. Místy byly v asociaci zjištěny i zrnité agregáty barytokalcitu o velikosti do 2 × 5 cm, které jsou z větší části pseudomorfované velmi jemně krystalickým barytem.

Rentgenová prášková data studovaného barytokalcitu velmi dobře odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi (tab. 1). Jeho přesné parametry základní cely jsou v tabulce 2 porovnány s publikovanými daty

pro tuto minerální fázi.

Při kvantitativním studiu chemického složení barytokalcitu (tab. 3) byly vedle majoritních obsahů Ba a Ca jen lokálně zjištěny minoritní obsahy Sr (do 0.002 *apfu*) a Zn (do 0.007 *apfu*). Empirický vzorec (průměr 3 bodových analýz) barytokalcitu ze žíly Bt22U je možno na bázi 6 O *apfu* vyjádřit jako $Ba_{0.98}Ca_{1.02}(CO_3)_{3/2}$.



Obr. 2 Nažloutlé pyramidální srostlice krystalů barytokalcitu v asociaci s nejmladším čirým kalcitem. Příbram, šachta č. 19, 17. patro, žíla Bt22U. Šířka záběru 1.9 cm. Soukromá sbírka, foto P. Škácha.



Obr. 3 Čiré krystaly nejmladšího kalcitu narůstají na nažloutlé srostlice krystalů barytokalcitu. Příbram, šachta č. 19, 17. patro, žíla Bt22U. Velikost vzorku 8 × 5.5 cm. Soukromá sbírka, foto P. Škácha.

Tabulka 1 Rentgenová prášková data barytokalcitu ze žíly Bt22U, 17. patro, šachta č. 19, Příbram

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
1	0	0	7.793	7.796	2
0	0	1	6.294	6.298	1
-1	0	1	5.719	5.733	<1
1	0	1	4.347	4.347	7
0	1	1	4.027	4.030	3
-1	1	1	3.868	3.870	<1
-2	0	1	3.819	3.819	1
-1	0	2	3.244	3.247	1
0	0	2	3.150	3.149	59
2	1	0	3.126	3.129	100
-3	0	1	2.677	2.677	<1
0	2	0	2.622	2.623	<1
-2	1	2	2.515	2.515	2
1	2	0	2.4834	2.4857	1
1	1	2	2.3831	2.3827	3
-1	0	3	2.1818	2.1840	<1
-2	2	1	2.1614	2.1620	3
0	0	3	2.1011	2.0993	<1
3	1	1	2.0274	2.0270	2
-1	1	3	2.0163	2.0162	2
2	1	2	2.0093	2.0081	2
0	1	3	1.9495	1.9490	4
-3	0	3	1.9115	1.9110	<1
-4	1	1	1.8909	1.8902	2
3	2	0	1.8463	1.8459	<1
4	1	0	1.8277	1.8269	<1
1	3	0	1.7050	1.7060	<1
3	1	2	1.6826	1.6837	<1
4	1	1	1.6446	1.6444	<1
-1	0	4	1.6350	1.6332	<1
2	3	0	1.5960	1.5953	1
4	2	0	1.5651	1.5643	2
-3	2	3	1.5446	1.5444	4
-1	3	2	1.5400	1.5395	2
4	0	2	1.4845	1.4840	<1
1	0	4	1.4670	1.4668	<1
3	0	3	1.4476	1.4492	<1
-4	0	4	1.4322	1.4332	<1
4	1	2	1.4276	1.4280	<1
1	1	4	1.4128	1.4126	<1

Tabulka 2 Mřížkové parametry barytokalcitu pro monoklinickou prostorovou grupu $P2_1/m$

lokality	reference	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	β [°]	<i>V</i> [Å ³]
Příbram, Bt22U	tato práce	8.104(3)	5.241(1)	6.547(2)	106.02(2)	267.3(1)
Příbram, Březové Hory	Hyršl (1995)	8.103(6)	5.244(3)	6.558(5)	106.06(7)	267.8
Cumberland, VB	R050288 - Downs (2006)	8.1118(6)	5.2386(3)	6.5519(4)	106.097(5)	267.50(2)
Langban, Švédsko	R120099 - Downs (2006)	8.099(4)	5.242(2)	6.544(4)	105.95(2)	267.1(2)
Cumberland, VB	Dickens, Bowen (1971)	8.092(1)	5.2344(6)	6.544(1)	106.05(1)	266.4

Tabulka 3 Chemické složení barytokalcitu z Příbrami (hm. %)

	ideal*	mean	1	2	3
CaO	18.85	19.39	19.28	19.36	19.52
BaO	51.55	51.09	51.31	50.82	51.15
SrO	0.00	0.04	0.07	0.06	0.00
ZnO	0.00	0.07	0.00	0.00	0.20
CO ₂ **	29.60	29.93	29.89	29.80	30.11
total	100.00	100.52	100.55	100.03	100.97
Ca	1.000	1.017	1.013	1.020	1.018
Ba	1.000	0.980	0.985	0.979	0.975
Sr	0.000	0.001	0.002	0.002	0.000
Zn	0.000	0.002	0.000	0.000	0.007
Ca+Ba+Sr+Zn	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
(CO ₃)	2.001	2.000	2.000	2.000	2.000

ideal* - chemické složení vypočtené z ideálního vzorce barytokalcitu BaCa(CO₃)₂; mean - průměr tří (1-3) bodových analýz; CO₂** - obsah doložený na základě vyrovnání náboje; přepočítaný chemických analýz na bázi 6 O *apfu*.

Závěr

Nově zjištěný výskyt barytokalcitu doplňuje paragenetickou pestrost mineralizace uran-polymetalického revíru Příbram a je prvním podloženým popisem výskytu karbonátů Ba v tomto revíru. Barytokalcit patří mezi nejmladší minerální fáze výplně žíly Bt22U, která je známa zejména rozsáhlými a průmyslově dobývanými výskyty polymetalické sulfidické mineralizace.

Literatura

- Černý P., Veselovský F. (1997) Barytokalcit ze Stříbra. *Minerál* 5, 6, 391-392.
- Dickens B., Bowen J.S. (1971) The crystal structure of BaCa(CO₃)₂ (Barytokalcite). *Journ. of res. of the Nat. Bur. of Stand. - A Phys. a. Chem.* 75A, 3, 197-203.
- Downs R. T. (2006) The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. *Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan*, 3-13.
- Fengl M., Jansa J., Novák F. (1987) Witherit z fluoritového ložiska Běstvína. *Čas. Mineral. Geol.* 32, 105.
- Fojt B., Dolníček Z., Hladíková J., Škoda R., Zeman J. (2010) Paragenetická charakteristika ložisek Zn-Pb a Fe rud u Horního Benešova v Nízkém Jeseníku, část. I.: Ložisko Zn-Pb rud. *Čas. Slez. Muz. (A)* 59, 1-58.
- Hofmann A. (1895) Ein neues Witherit - Vorkommen von Příbram. *Sitzungber.k. Böhm. Gesell. Wiss.*, 21.
- Hyršl J. (1995) Barytokalcit z Příbrami. *Minerál*, 5, 3, 103.
- Kolektiv autorů (1990) Závěrečná zpráva projektu předběžného průzkumu 1986-1989. Komplexní uran-polymetalické ložisko Příbram. Surovina: Pb, Zn, Ag. Textová část. *MS, Diamo s.p., Spr. uran. lož. o. z. Příbram*.
- Kudělásek V., Mandour M. A., Matýsek D. (1989) Výskyt witheritu a barytu v těšínitických horninách na lokalitě Kunčice pod Ondřejníkem. *Čas. Mineral. Geol.* 34, 205-207.
- Kynický J. (2010) Minerály hydrotermálních žil v horninách těšínitové asociace v okolí Příbora. *Minerál* 18, 6, 484-494.
- 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.
- Litochleb J., Černý P., Sejkora J., Šreinová B., a Korba M. (2012) Ložiska a výskyt nerostných surovin na území brdských Hřebenů a v jejich okolí (střední Čechy). *Bull. mineral. petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 20, 129-176.
- Novák F., Pauliš P., Šíkola D. (2001) Witherit, harmotom a baryt z uranového ložiska Rožná. *Bull. mineral. petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 9, 307-310.
- Pauliš P., Kopecký S., Černý P. (2007) Uranové minerály České republiky a jejich naleziště. 1. a 2. část. 250 s. *Vyd. Martin Bartoš - Kuttna, Kutná Hora*.
- PDF-2 - Powder diffraction File (ICDD- International Centre for Diffraction Data) (2003) Powder Diffraction File, International Centre for Diffraction Data, edited by Frank McClune, 12 Campus Boulevard, Newton Square, Pennsylvania. 19073-3272.
- Pouchou J.L., Pichoir F. (1985) "PAP" procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis (J.T. Armstrong, ed.)*. San Francisco Press, San Francisco, 104-106.
- Růžička J. (1986) Nerosty příbramského uranového ložiska. *Komité symp. Horn. Příbram ve vědě a techn. Příbram*, 244 s.
- Škubal M. a kolektiv (1964) Závěrečná zpráva úseku š.č. 24 a 55 (Libice a Obořiště). *MS, DIAMO, s.p., archiv Správy uranových ložisek, o.z., Příbram*.

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat za spolupráci při laboratorním studiu R. Škodovi (Přírodovědecká fakulta MU, Brno). Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci projektu NAKI - DF12P01OVV021.

Věnováno památce RNDr. Jiřího Litochleba (29. 9. 1948 - 26. 2. 2014), který se velmi zasloužil o poznání mineralogie příbramské rudní oblasti.