

Harmotom a stilbit-Ca z ložiska polymetalických rud Křižanovice v Železných horách (Česká republika)

Harmotome and stilbite-Ca from the base-metal deposit Křižanovice in Železné hory Mountains (Czech Republic)

PETR PAULIŠ^{1,2)}, JIŘÍ SEJKORA²⁾, FRANTIŠEK NOVÁK³⁾ A RADANA MALÍKOVÁ^{2,4)}

¹⁾Smíškova 564, 284 01 Kutná Hora; e-mail: petr.paulis@post.cz

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

³⁾Na výsluní 698, 284 01 Kutná Hora

⁴⁾Ústav geologických věd, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno

PAULIŠ P., SEJKORA J., NOVÁK F., MALÍKOVÁ R. (2014) Harmotom a stilbit-Ca z ložiska polymetalických rud Křižanovice v Železných horách (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 22, 1, 68-73. ISSN 1211-0329.*

Abstract

Two zeolites (harmotome and stilbite-Ca) have been identified during mineralogical studies of samples from the Křižanovice base metal deposit in Železné hory Mountains (Czech Republic). Stilbite-Ca forms dark yellow, yellow-brown and orange fan-shaped aggregates and crystals with pearly lustre and a size of about 5 mm. Whitish and yellow-white aggregates and subhedral crystals of harmotome with a size of up to 5 mm grow on stilbite-Ca. Columnar harmotome crystals with hexagonal habit and size up to 2 - 3 mm were observed only rarely. The unit-cell parameters of harmotome, refined from powder X-ray data, are: a 9.882(2) Å, b 14.104(3) Å, c 8.657(2) Å, β 124.59° and V 993.3(3) Å³. Chemical analyses of harmotome correspond to the empirical formula $(\text{Ba}_{1.73}\text{K}_{0.30}\text{Na}_{0.19}\text{Ca}_{0.13})_{\Sigma 2.35}(\text{Si}_{11.13}\text{Al}_{4.91})\text{O}_{32} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. The refined unit-cell parameters of stilbite-Ca are: a 13.640(2) Å, b 18.238(2) Å, c 11.271(1) Å, β 128.00° and V 2209.4(4) Å³. Chemical analyses of stilbite-Ca correspond to the empirical formula $(\text{Ca}_{4.01}\text{Na}_{0.88}\text{K}_{0.21}\text{Mg}_{0.03}\text{Ba}_{0.02})_{\Sigma 5.15}(\text{Si}_{26.72}\text{Al}_{9.31})\text{O}_{72} \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$.

Key words: harmotome, stilbite-Ca, X-ray powder data, unit-cell parameters, chemical composition, Křižanovice, Czech Republic

Obdrženo: 7. 5. 2014; přijato: 30. 6. 2014

Úvod

V materiálu z opuštěného polymetalického ložiska Křižanovice v Železných horách byly nově zjištěny zeolity harmotom a stilbit-Ca. Oba zmíněné zeolity patří v České republice k poměrně běžným minerálům známým z většího počtu lokalit. Barnatý zeolit harmotom je uváděn z podkrkonošských paleobazaltů (melafyrů) na Kozákově, v Lomnici nad Popelkou, Bezděčíně (Pauliš, Moravec 1991) a Studenci (Pauliš et al. 2001). Vyskytoval se i na žilách alpského typu ve Starém Ransku, na Příbramsku (klasické březohorské i uranové ložisko) (Růžička 1987; Litochleb et al. 2000) a ve Stříbře (Karel et al. 1976). Poměrně řídké jsou jeho výskyty v mladých alkalických neovulkanitech, k nimž patří Supí hůrka u Stupné (Veselovský, Rychlý 1988), Libochovany (Radoň 2006), Mikulovický vrch u Kadaně (ústní sdělení P. Černý), Vinařická hora u Kladna (ústní sdělení P. Černý) a Přísečnice v Krušných horách (Gramblička et al. 2014).

Stilbit-Ca je známý z dutin paleobazaltů na Kozákově, pegmatitů v Ruprechticích u Liberce, z puklin alterovaného tonalitu v Mistrovicích u Jablonného nad Orlicí (Jirásek, Martinec 2004). Dále je uváděn z Rejty u Trhových Svin (Welser, Zikeš 2007), Bezděčina (Pauliš et al. 2012), Markovic (Pauliš et al. 2011) a Pacovy hory u Chýnova (Litochleb et al. 1997). Vyskytuje se též spolu s dalšími zeolity na trhlínách hornin jílovského pásma v údolí Sáza-vy (Litochleb 1972) a na dalších lokalitách.

Charakteristika výskytu

Křižanovické polymetalické ložisko s výraznou převahou zinku a s barytem se nachází v Sečské vrchovině Železných hor, asi 100 m sv. od Křižanovic a 10 km jjz. od Chrudimi (východní Čechy, Česká republika). Jedná se o malé ložisko se zásobami přibližně 2 100 000 t rudy vypočtenými do hloubky cca 100 m v kategorii C₁. Průměrná kovnatost činí 4.4 % Zn, 0.5 % Pb, 0.1 % Cu, 19 % barytu a 9 g/t Ag. Ekonomicky významné pokračování ložiska do hloubky je pravděpodobné, ale nebylo dostatečně ověřeno. Ložisko bylo objeveno počátkem 80. let 20. století v rámci rozsáhlého vyhledávacího programu, jehož realizátorem byl jihlavský závod n. p. Geindustria. Zkoumáno bylo řadu let nejprve vrtnými pracemi (obr. 1), později ve spolupráci s RD Příbram i baňsky. Hornické práce prováděl kutnohorský závod RD, na Křižanovice byli postupně převáděni pracovníci z dotěžovaného ložiska Staré Ransko. Ruda vytěžená během průzkumu byla odvážena na úpravnu Kaňk u Kutné Hory. Baňský průzkum byl prováděn pomocí průzkumné jámy PJ-1, hluboké 55 m, situované přímo ve středu ložiska (obr. 2). V hloubce 1. patra, tj. 50 m, byla ražena směrná chodba a překopy, sloužící k ověření mocnosti a kovnatosti. Nad 1. patrem byla rozfárána tři mezipatra. Pro budoucí těžbu byla mimo ložisko, cca 300 m ssv., vyhloubena hlavní těžební jáma TJ-1, která dosáhla hloubky 265 m. Příprava přešla v pokusnou těžbu pomocí malých komor, střídají-

cích se s pilíři. Jejím cílem bylo jednak zajistit dostatek materiálu pro optimalizaci úpravy, která byla prováděna na Kaňku, jednak udržet kutnohorský závod při činnosti až do doby předpokládaného zahájení plné těžby. V souvislosti s útlumem hornictví od počátku let devadesátých však již k těžbě nedošlo. Vytěžené pokusné dobývky a chodby třetího (nejvyššího) mezipatra byly vyplněny použitými slévarenskými písky s příměsí cementu, ostatní díla byla zabezpečena a zaplavena vodou (Špaček et al. 1990, 1995; Jurák et al. 1983).

Z geologického hlediska je ložisko Křižanovice situováno v severní části nasavrckého masívu železnohorského plutonu. Ve zdejších granitoidech bylo zjištěno několik oslabených zón východozápadního směru. Horniny v těchto zónách byly přeměněny na porfyroidy, které jsou místy pyritizované (historická těžba kyzu v Lukavici u Chrudimě). V závěru nejnižší z těchto zón se nachází křižanovické ložisko. Okolní tonality byly v ložiskové zóně nejprve dynamicky přeměněny na porfyroidy a poté metasomaticky na druhotné kvarcify a rudní minerály. Ložiskovou pastí se z důvodů zatím nejasných stal východní uzávěr oslabené zóny. Zrudněná zóna má průběh od SZ k JV a velmi strmý úklon k JZ (Špaček et al. 1990, 1995).

Ložisko je tvořeno několika kulovitě uspořádanými čočkovitými tělesy rozměrů od metrů do desítek metrů. Rudní tělesa jsou přerušena řadou příčných zlomů s posuny v řádu metrů až desítek metrů a také několika tělesy gaber. Většina zásob je soustředěna do tzv. hlavní polohy o směrné délce asi 150 m a maximální pravé mocnosti 30 m. Pro Křižanovice jsou charakteristické dva typy rud. Rudy vtroušené jsou tvořeny pyritizovaným porfyroidem a druhotným kvarcitem a obsahují řádově stejné množství drobně vtroušeného sfaleritu, galenitu i barytu. Rudy masivní jsou tvořeny směsí krystalického barytu a sfaleritu, místy s pyritem a s polohami téměř čistého barytu či sfaleritu. Kvarcify se vtroušeným zrudněním tvoří centrální část hlavní polohy, rudy masivní se vyskytují na jejích bocích a díky své plasticitě jsou místy detailně zvrásněné podobně, jako tomu bývá na ložiskách soli (Špaček et al. 1990, 1995; Šura 2003).

Na ložisku bylo dosud zjištěno okolo 35 minerálních druhů. Minerální asociace na ložisku podle Drozzena et al. (1987) vznikala v šesti vývojových stádiích: 1) magnetit, spinelidy, pyrit I a molybdenit; 2) baryt; 3) arsenopyrit, pyrit II, markazit I a křemen; 4) sfalerit, pyrit III, tetraedrit, pyrhotin, chalkopyrit, galenit a markazit II; 5) karbonáty; 6) supergenní minerály (kuprit, covellin a malachit).

Ze supergenní zóny je známa limonitizace rudy a vznik porézniho krystalického barytu, ze kterého byl vyloučen sfalerit.



Obr. 1 Vrtný průzkum ložiska Křižanovice. Foto archiv RD Kutná Hora, počátek osmdesátých let minulého století.



Obr. 2 Těžní zařízení (tzv. kudlanka) na průzkumné jámě PJ-1 Křižanovice. Foto archiv RD Kutná Hora, konec osmdesátých let minulého století.



Obr. 3 Drúza stilbitu-Ca s krystalem harmotomu (bílý) z Křižanovic. Velikost vzorku 25 × 15 mm, foto P. Pauliš.



Obr. 4 Paprštěný agregát stilbitu-Ca s harmotomem (bílý) z Křižanovic. Šířka záběru 30 mm, foto P. Pauliš.



Na úrovni 1. a zejména 2. mezipatra byl objeven grosulár-zoisitový metasomatit, v jehož sousedství byly nalezeny první parakrasové dutiny, částečně vyplněné baryt-jílovým reziduem s volnými dokonale omezenými krystaly barytu a až 40 cm velkými zprohýbanými deskami palygorskitu. Druhou zvláštností byla parakrasová dutina s alofánovými výplněmi, částečně tvořenými až přes 1 m dlouhými stalaktity (Novák 1999). Z 1. mezipatra pochází palygorskite impregnovaný Pb minerály. Jedná se o nesouvislý povlak tvořený mikrokrystaly pyromorfitu a galenitu, které nejsou makroskopicky viditelné (Pauliš et al. 2008). Ze zeolitů byl dosud z Křižanovic uváděn pouze laumontit (Novák 1999).

Metody výzkumu

Rentgenová difrakční data obou zeolitů byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití CuK α záření (40 kV, 40 mA). Práškové preparáty byly naneseny 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 hod.). Pozice jednotlivých difrakčních maxim byly popsány

Obr. 5 Drúza stilbitu-Ca s krystaly harmotomu (bílý) z Křižanovic. Velikost vzorku 30 × 25 mm, foto F. Novák.

Tabulka 1 Rentgenová prášková data harmotomu z Křižanovic

<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.}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> _{obs.}	<i>d</i> _{calc.}
-1	0	1	8.106	81	8.107	1	4	1	2.726	32	2.723	4	2	0	1.9541	6	1.9541
0	0	1	7.141	94	7.126	2	2	1	2.680	10	2.678	-4	4	1	1.9491	6	1.9479
-1	1	1	7.034	22	7.028	-2	2	3	2.667	36	2.670	-3	6	1	1.8971	2	1.8969
0	1	1	6.372	100	6.360	0	5	1	2.626	10	2.623	2	6	1	1.8247	3	1.8249
-1	2	1	5.304	4	5.320	3	2	0	2.529	15	2.531	-2	6	3	1.8217	6	1.8223
0	2	1	5.018	40	5.012	2	3	1	2.4670	9	2.4652	-5	3	3	1.8062	3	1.8064
1	0	1	4.290	27	4.288	-1	3	3	2.3624	2	2.3648	-4	5	3	1.7976	<1	1.7971
1	1	1	4.101	34	4.103	-1	5	2	2.3538	3	2.3544	-5	2	4	1.7646	5	1.7644
2	0	0	4.068	51	4.068	2	5	0	2.3177	8	2.3179	-4	4	4	1.7570	3	1.7571
-2	2	1	4.042	79	4.046	-4	1	3	2.3016	1	2.3003	-3	5	4	1.7104	6	1.7107
-2	1	2	3.899	18	3.896	2	4	1	2.2357	5	2.2375	-4	6	2	1.7028	3	1.7029
1	2	1	3.665	4	3.664	-4	2	3	2.2149	4	2.2136	-2	0	5	1.6746	4	1.6740
0	4	0	3.527	1	3.526	3	4	0	2.1493	9	2.1495	-4	6	1	1.6569	<1	1.6572
-2	3	1	3.401	7	3.406	-2	6	1	2.1221	4	2.1226	-3	3	5	1.6222	<1	1.6228
1	4	0	3.235	47	3.235	1	6	1	2.0628	8	2.0612	-2	8	2	1.6159	2	1.6166
-3	0	2	3.205	14	3.207	-4	0	4	2.0279	4	2.0267	-5	3	5	1.5319	4	1.5327
-1	3	2	3.164	48	3.163	2	5	1	2.0223	8	2.0203	-3	8	3	1.4766	<1	1.4765
-3	1	2	3.124	57	3.127	-2	5	3	2.0168	4	2.0169	-3	5	5	1.4742	2	1.4741
-2	3	2	3.073	24	3.070	1	1	3	1.9771	<1	1.9760						
-3	2	2	2.916	21	2.919	1	5	2	1.9649	3	1.9660						

profilovou funkcí Pseudo-Voigt a upřesněny profilovým fitováním v programu HighScore Plus. Mřížkové parametry byly zpřesněny metodou nejmenších čtverců pomocí programu Celref (Laugier, Bochu 2011).

Chemické složení zeolitů bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta, MU Brno, analytik J. Sejkora, R. Škoda), vlnové disperzní analýza, za následujících podmínek: napětí 15 kV, proud 10 nA, průměr svazku 5 μm ; standardy a použité vlnové délky: sanidin (AlK α , SiK α), wollastonit (CaK α), spessartin (MnK α), topaz (PK α), almandin (FeK α), baryt (BaL α), albit (NaK α), pyrop (MgK α) a SrSO $_4$ (SK α). Obsahy měřených prvků, které nejsou uvedeny v tabulce, byly pod mezí detekce přístroje (cca 0.03 - 0.05 hm. %). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

Tabulka 2 Parametry základní cely harmotomu (pro monoklinickou prostorovou grupu P2 $_1$ /m)

	tato práce	Stuckenschmidt et al. (1990)
a [Å]	9.882(2)	9.884(6)
b [Å]	14.104(3)	14.100(5)
c [Å]	8.657(2)	8.655(4)
β [°]	124.59	124.59(4)
V [Å 3]	993.3(3)	992.99

Tabulka 3 Chemické složení harmotomu z Křížanovic (hm. %)

	mean	1	2	3	4
SiO $_2$	48.83	48.21	48.97	49.12	49.02
Al $_2$ O $_3$	18.27	17.78	18.55	18.13	18.63
CaO	0.55	0.49	0.63	0.52	0.55
BaO	19.34	19.45	19.11	19.00	19.80
Na $_2$ O	0.42	0.42	0.48	0.41	0.35
K $_2$ O	1.02	1.12	1.13	1.08	0.77
H $_2$ O*	15.78	15.42	15.75	15.67	15.76
total	104.21	102.89	104.62	103.93	104.88
Si $^{4+}$	11.131	11.250	11.187	11.277	11.193
Al $^{3+}$	4.909	4.891	4.994	4.906	5.013
Ca $^{2+}$	0.134	0.122	0.154	0.128	0.134
Ba $^{2+}$	1.727	1.779	1.710	1.709	1.771
Na $^+$	0.186	0.191	0.211	0.182	0.154
K $^+$	0.296	0.334	0.329	0.317	0.225
Σ^*	2.343	2.425	2.405	2.337	2.284
H $_2$ O	12	12	12	12	12
Si/Al	2.27	2.30	2.24	2.30	2.23
T $_{\text{Si}}$	0.69	0.70	0.69	0.70	0.69

Empirický vzorec byl přepočten na bázi 32 kyslíků.

H $_2$ O* byla dopočítána na základě teoretického obsahu 12 H $_2$ O. $\Sigma^* = \Sigma\text{Ca} + \text{Ba} + \text{Na} + \text{K}$.

Tabulka 4 Rentgenová prášková data stilbitu-Ca z Křížanovic

<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.}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> _{obs.}	<i>d</i> _{calc.}
0	2	0	9.090	100	9.119	2	4	1	2.873	2	2.872	-2	8	3	1.9491	<1	1.9472
0	0	1	8.873	5	8.881	0	2	3	2.818	1	2.816	-3	5	5	1.9019	<1	1.9016
-2	0	1	6.794	<1	6.819	-3	5	1	2.803	<1	2.805	1	9	1	1.8977	1	1.8974
0	2	1	6.354	1	6.362	-2	6	1	2.773	5	2.776	-4	8	2	1.8947	1	1.8951
-2	0	2	5.451	<1	5.444	-4	0	4	2.720	1	2.722	-6	6	3	1.8214	3	1.8203
-2	0	0	5.379	<1	5.374	4	0	0	2.683	<1	2.687	0	8	3	1.8059	1	1.8062
1	3	0	5.295	2	5.291	-4	4	3	2.617	<1	2.618	-5	3	6	1.7875	<1	1.7877
-1	1	2	5.224	<1	5.229	-2	2	4	2.613	<1	2.614	-6	6	2	1.7794	<1	1.7795
0	0	2	4.443	1	4.441	2	2	2	2.591	1	2.591	3	9	0	1.7636	<1	1.7638
-3	1	1	4.271	2	4.268	-3	5	3	2.570	1	2.573	-4	4	6	1.7316	<1	1.7318
0	4	1	4.053	24	4.056	3	5	0	2.555	1	2.556	3	3	3	1.7273	1	1.7273
1	3	1	4.037	18	4.039	3	3	1	2.528	<1	2.529	-7	5	3	1.7088	<1	1.7086
0	2	2	3.993	5	3.992	0	6	2	2.508	1	2.508	-8	0	3	1.6695	<1	1.6701
-2	4	1	3.784	<1	3.790	0	4	3	2.4837	1	2.4829	0	4	5	1.6553	<1	1.6551
-2	0	3	3.743	2	3.744	1	1	3	2.4658	<1	2.4658	-7	3	1	1.6366	<1	1.6360
2	0	1	3.696	1	3.699	1	7	1	2.3473	1	2.3469	-4	10	2	1.6075	<1	1.6081
-2	4	2	3.489	1	3.495	2	4	2	2.3252	<1	2.3247	1	1	5	1.5948	<1	1.5949
2	4	0	3.473	1	3.477	-5	3	4	2.3058	<1	2.3043	4	8	1	1.5912	<1	1.5907
2	2	1	3.424	<1	3.427	-4	6	2	2.2670	<1	2.2689	5	1	2	1.5832	<1	1.5829
-1	1	3	3.390	3	3.389	-3	7	1	2.2399	<1	2.2405	6	2	1	1.5548	<1	1.5547
1	1	2	3.368	1	3.368	-3	5	4	2.2309	<1	2.2298	-3	11	1	1.5519	<1	1.5510
0	4	2	3.185	2	3.181	-3	1	5	2.2131	<1	2.2120	2	8	3	1.5461	<1	1.5457
-4	0	1	3.171	1	3.169	0	6	3	2.1218	1	2.1208	-4	8	6	1.4463	<1	1.4468
-3	3	3	3.111	1	3.116	-1	7	3	2.0782	<1	2.0789	4	10	1	1.4096	<1	1.4094
3	3	0	3.084	<1	3.087	-5	5	4	2.0569	<1	2.0566	6	0	2	1.3903	<1	1.3906
-1	5	2	3.033	7	3.033	-5	3	5	2.0500	<1	2.0501	-1	1	7	1.3575	<1	1.3576
1	5	1	3.022	11	3.023	-2	6	4	2.0296	<1	2.0306	-3	13	3	1.3084	<1	1.3085
-1	3	3	2.999	2	3.000	5	3	0	2.0262	1	2.0266	8	2	7	1.3903	<1	1.3900
1	3	2	2.985	2	2.985	-1	9	1	1.9936	<1	1.9922	5	7	9	1.3575	<1	1.3574
0	0	3	2.963	1	2.960	-6	4	4	1.9896	<1	1.9881	9	7	0	1.3084	<1	1.3086

Tabulka 5 Parametry základní cely stilbitu-Ca (pro monoklinickou prostorovou grupu C 2/m)

	tato práce	Galli (1971)
a [Å]	13.640(2)	13.64(3)
b [Å]	18.238(2)	18.24(4)
c [Å]	11.271(1)	11.27(2)
β [°]	128.00	128.00(25)
V [Å ³]	2209.4(4)	2209.51

Charakteristika zeolitů

Vzorky obou zeolitů byly odebrány třetím z autorů z boku chodby S 1114 na 1. mezipatře (13 m nad 1. patrem a 37 m pod povrchem), které se razilo v letech 1990 - 1991. Byly zjištěny v několik cm mocné výplni drobné tektonické struktury v tonalitech, ve které byly v menší míře zastoupeny útržky tzv. metasomatických kvarcitů a savorů. Žilná výplň je tvořena křemenem s drobnými krystaly zelenavého grosuláru a až 2 mm velkými zrny a krystaly pyritu a tmavého sfaleritu. Nejmladší mineralizaci této struktury tvoří zeolity. Starší a hojnější z nich je stilbit-Ca, vytvářející v drobných dutinách tmavozluté, žlutohnědé a oranžové, perleťově lesklé, kolem 5 mm velké vějířovité agregáty a krystaly (obr. 3 - 5). Na stilbit-Ca narůstají bělavé a žlutobílé zrnité agregáty a až 5 mm velké, většinou nedokonale ohraničené krystaly harmotomu (obr. 3 - 5). Vzácnější jsou jeho 2 - 3 mm velké sloupečkovité krystaly hexagonálního habitu.

Rentgenová prášková data obou studovaných zeolitů z Křížanovic (tab. 1 a 4) dobře odpovídají publikovaným údajům i teoretickým záznamům vypočteným z jejich krystalových struktur (Stuckenschmidt et al. 1990; Galli 1971). Jejich zpřesněné parametry základních cel jsou v tabulkách 2 a 5 porovnány s publikovanými údaji.

V BSE obraze jsou oba studované minerály chemicky homogenní. Při studiu chemického složení harmotomu (tab. 3) byly zjištěny obsahy Si, Al, Ca, Ba, Na a K; ostatní měřené prvky byly pod mezí detekce. Empirický vzorec harmotomu z Křížanovic (průměr 4 bodových analýz) je na bázi 32 kyslíků možno vyjádřit jako $(\text{Ba}_{1.73}\text{K}_{0.30}\text{Na}_{0.19}\text{Ca}_{0.13})_{\Sigma 2.35}(\text{Si}_{11.13}\text{Al}_{4.91})\text{O}_{32} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. V kationtové části jsou vedle dominantně zastoupeného Ba (1.73 *apfu*), zastoupeny menší podíly K (0.30 *apfu*), Na (0.19 *apfu*) a Ca (0.13 *apfu*). Hodnota $T_{\text{Si}} = \text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}) = 0.69$ se nachází ve střední části intervalu uváděného pro harmotom (0.68-0.71) (Coombs et al. 1997).

Při studiu chemického složení stilbitu-Ca (tab. 6) byly zjištěny obsahy Si, Al, Ca, Mg, Ba, Na a K; ostatní měřené prvky byly pod mezí detekce. Empirický vzorec stilbitu-Ca z Křížanovic (průměr 3 bodových analýz) je na bázi 72 kyslíků možno vyjádřit jako $(\text{Ca}_{4.01}\text{Na}_{0.88}\text{K}_{0.21}\text{Mg}_{0.03}\text{Ba}_{0.02})_{\Sigma 5.15}(\text{Si}_{26.72}\text{Al}_{9.31})\text{O}_{72} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$. V kationtové části jsou vedle dominantně zastoupeného Ca (4.01 *apfu*), zastoupeny menší podíly Na (0.88 *apfu*), K (0.21 *apfu*), Mg (0.03 *apfu*) a Ba (0.02 *apfu*). Hodnota $T_{\text{Si}} = \text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}) = 0.74$ se nachází ve střední části intervalu uváděného pro stilbit-Ca (0.70-0.78) (Coombs et al. 1997).

Tabulka 6 Chemické složení stilbitu-Ca z Křížanovic (hm. %)

	mean	1	2	3
SiO ₂	61.29	61.47	60.83	61.58
Al ₂ O ₃	18.12	17.94	18.32	18.09
MgO	0.05	0.08	0.05	0.03
CaO	8.59	8.59	8.58	8.59
BaO	0.09	0.02	0.05	0.19
Na ₂ O	1.04	0.91	1.14	1.06
K ₂ O	0.39	0.40	0.44	0.34
H ₂ O*	19.26	19.26	19.20	19.32
total	108.83	108.67	108.61	109.17
Si ⁴⁺	26.716	26.197	26.589	26.432
Al ³⁺	9.308	9.221	9.439	9.263
Mg ²⁺	0.031	0.052	0.032	0.018
Ca ²⁺	4.012	4.013	4.018	4.000
Ba ²⁺	0.016	0.003	0.008	0.031
Na ⁺	0.880	0.770	0.966	0.893
K ⁺	0.215	0.220	0.247	0.188
Σ^*	5.154	5.059	5.271	5.130
H ₂ O	28	28	28	28
Si/Al	2.87	2.84	2.82	2.85
T _{Si}	0.74	0.74	0.74	0.74

Empirický vzorec byl přepočten na bázi 72 kyslíků.

H₂O* bylo dopočítáno na základě teoretického obsahu 28 H₂O. $\Sigma^* = \Sigma\text{Mg}+\text{Ca}+\text{Ba}+\text{Na}+\text{K}$.

Závěr

Zeolity vznikly na baryt-polymetalickém ložisku Křížanovice na trhlinách magmatických hornin během procesů odpovídajících vzniku alpské parageneze. Zeolity se vyskytují v rámci alpské parageneze především v horninách bohatých Ca. Minerály charakteristické pro tento typ mineralizace byly ve zdejších tonalitech a gabrech zjištěny již dříve Šurou (2003) či Novákem (1999). Jedná se např. o krystalovaný křemenem, *chlorit*, *ilmeniit*, *klinozoisit*, *prehnit* a *laumontit*. Výskyt barnatého zeolitu harmotomu má z genetického hlediska úzký vztah k přítomnosti barytu, jehož zastoupení tu má ložiskový charakter.

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat za spolupráci při laboratorním studiu R. Škodovi z Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity (Brno). Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2014/02, 00023272).

Literatura

- Coombs D. S., Alberti A., Armbruster T., Artioli G., Coella C., Galli E., Grice J. D., Liebau F., Mandarino J. A., Minato H., Nickel E. H., Passaglia E., Peacor D. R., Quartieri S., Rinaldi R., Ross M., Sheppard R. A., Tillmanns E., Vezzalini G. (1997) Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, commission on new minerals and mineral names. *Can. Mineral.* 35, 1571-1606.
- Drožen J., Hájek J., Špaček J. (1987) Kyzové ložisko Křižanovice v Železných horách. *Věst. Ústř. Úst. geol.* 62, 6, 351-361.
- Galli E. (1971) Refinement of the crystal structure of stilbite. *Acta cryst.* B27, 833-841.
- Gramblička R., Pauliš P., Fediuk F., Malíková R. (2014) Nový výskyt harmotomu z Přisečnice v Krušných horách. *Minerál* 22, 1, 34-39.
- Jirásek J., Martinec P. (2004) Stilbit-Ca z kamenolomu v Mistrovicích u Jablonného nad Orlicí. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 12, 223-224.
- Jurák L., Špaček J., Abraham M., Březina S. (1983) Předběžné výsledky průzkumu ložiska polymetalických rud Křižanovice. *Geol. Průzk.* 25, 6, 170-172.
- Karel V., Solnický J., Ševců J. (1976) Nález harmotomu na žíle Václav ve stříbrském rudním obvodu. *Čas. Mineral. Geol.* 21, 4, 423.
- 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. (1972) K výskytu a genezi zeolitů v jílovském zlatonosném revíru. *Čas. Nár. Muz., Odd. přírodověd.* 141, 133-136.
- Litochleb J., Černý P., Lantora M., Šrein V., Sejkora J. (2000) Podzemní zásobník plynu Háje (Příbram) - poznatky z mineralogického výzkumu. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 8, 68-74.
- Litochleb J., Sejkora J., Krejča F., Šindelář J. (1997) Mineralogický výzkum Chýnovské jeskyně a lomu na Pacově hoře u Chýnova. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 4-5, 154-159.
- Novák F. (1999) Alofan, grosulár a ilmenit z Křižanovic v Železných horách. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 7, 183-185.
- Pauliš P., Dvořák Z., Jebavá I. (2012) Stilbit-Ca a apofylit z Bezděčína u Turnova. *Minerál* 20, 6, 510-512.
- Pauliš P., Heřmánek J., Jebavá I., Zahradníček L. (2011) Stilbit-Ca z amfibolitového kamenolomu Markovice u Čáslavi (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 19, 1, 52-55.
- Pauliš P., Janák P., Macháček V. (2001) Harmotom ze Studence, 7 km s. od Nové Paky. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 9, 311.
- Pauliš P., Malec J., Novák F., Šura J., Hak J. (2008) Paľygorisit se supergenními minerály olova z Křižanovic v Železných horách (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 16, 2, 197-200.
- Pauliš P., Moravec B. (1991) Harmotom z Bezděčína s. od Turnova. *Čas. Nár. Muz. (Praha), Ř. přírodověd.* 160, 1-4, 47-50.
- Pouchou J. L., Pichoir F. (1985) "PAP" (φρZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.)*. San Francisco Press, San Francisco, 104-106.
- Radoň M. (2006) Nové paleontologické nálezy v terciérních intravulkanických sedimentech Českého středohoří. *Zpr. geol. Výzk. v Roce 2005*, 94-97.
- Růžička J. (1987) Nerosty přibramského uranového ložiska. *Nár. muzeum a společnost přátel Nár. muzea*, 1, 1-40. Praha.
- Stuckenschmidt E., Fuess H., Kvick A. (1990) Investigation of the structure of harmotome by X-ray (293 K, 100 K) and neutron diffraction (15 K). *Eur. J. Mineral.*, 2, 861-874.
- Špaček J. a kolektiv (1990) Závěrečná zpráva podrobného průzkumu Křižanovice. *MS, Geofond Praha*.
- Špaček J. a kolektiv (1995) Závěrečná likvidační zpráva za ložisko Křižanovice. Surovina: Zn, Pb, Cu, Ag a baryt. *MS, Geofond Praha*.
- Šura J. (2003) Ložisko Křižanovice. *Minerál* 11, 5, 348-349.
- Veselovský F., Rychlý R. (1988) Offretit a harmotom z lokality Stupná u Nové Paky. *Čas. Mineral. Geol.* 33, 1, 109-110.
- Welser P., Zikeš J. (2007) Zeolity z lokality Rejta u Trhových Svinů. *Sbor. Jihočes. Muz. (České Budějovice), přír. Vědy* 47, 59-64.