

<https://doi.org/10.46861/bmp.28.069>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

Pyrostilpnit z ložiska Stará Vožice - Ratibořské Hory (Česká republika)

Pyrostilpnite from the Stará Vožice - Ratibořské Hory deposit (Czech Republic)

LUBOŠ VRTIŠKA*, PAVEL ŠKÁCHA, ZDENĚK DOLNÍČEK A RADANA MALÍKOVÁ

*Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice;***e-mail: lubos.vrtiska@nm.cz*

VRTIŠKA L, ŠKÁCHA P, DOLNÍČEK Z, MALÍKOVÁ R (2020) Pyrostilpnit z ložiska Stará Vožice - Ratibořské Hory (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 28(1): 69-73 ISSN 2570-7337

Abstract

A rare silver mineral pyrostilpnite, monoclinic Ag_3SbS_3 , was found on two museum specimens from the historical Ag-Pb-Zn ore deposit Ratibořské Hory-Stará Vožice near Tábor (southern Bohemia, Czech Republic). These samples come from the mineralogical collection of the National Museum in Prague. Pyrostilpnite forms tabular crystals or groups of small striated sharp crystals of red-orange to orange color up to 2.1 mm in size. Pyrostilpnite occurs in close association with pyrargyrite and dolomite. Pyrostilpnite is monoclinic, space group $P2_1/c$ with the following unit-cell parameters refined from the PXRD studies: a 6.857(5) Å, b 15.851(6) Å, c 6.236(7) Å, β 117.2(5)° and V 603.1(8) Å³. Its empirical formula on the base of 7 apfu is $\text{Ag}_{2.99}\text{Sb}_{1.01}\text{S}_{2.99}$.

Key words: pyrostilpnite, powder X-ray diffraction data, unit-cell parameters, chemical composition, Ag-Pb-Zn deposit, Stará Vožice, Ratibořské Hory, Czech Republic

Obdrženo 18. 3. 2020; přijato 4. 5. 2020

Úvod

Monoklinický pyrostilpnit je relativně vzácným minerálem stříbra, polymorfní modifikací hojnějšího trigonálního pyrargyritu Ag_3SbS_3 . V České republice byl zjištěn na řadě lokalit, většinou však v malém množství. Pyrostilpnit zpravidla vytváří tabulkovité protažené krystaly tmavě oranžové barvy.

Historicky známé jsou výskyty na štole Antonína Paduánského v Kutné Hoře, kde byly zjištěny krystaly v dutinách křemenné žiloviny do velikosti až 4 mm (Vepřek 1948; Mrázek, Zeman 1981). Z Oselského pásma v Kutné Hoře ho uvádí Pažout (2005). V březohorském polymetalickém rudním revíru byl zjištěn na několika výskytech na dole Anna (Klvaňa 1886), ojedinele na dole Jarošovka (Pošepného pavilon, Ostrava), v haldovém materiálu dolu Lill (Škácha, Plášil 2002) a spolu s miargyritem na vzorku z Březových Hor pocházejícího ze sbírek Naturhistorisches Museum Wien (Škácha et al. 2018). V příbramském uran-polymetalickém revíru byl poměrně často nalézán v materiálu rudní čočky na žíle T1 (Třebsko, šachta č. 7, 1. patro) v jižní části revíru (Šrein, Řídkošil 1981; Kašpar et al. 1983, 1985). Moderně zpracován byl bohatý výskyt pyrostilpnitu na žíle H61Z (Háje) pod 6. patrem šachty č. 21 (Sejkora et al. 2007). Pyrostilpnit zde vytvářel vějířovité a paralelní srůsty protáhlých, tenké tabulkovitých krystalů o délce 1 - 2 mm v asociaci s pyrargyritem, na puklinách kalcitu. Výjimečně tvořil až 7 mm mocné kůry složené z rozvětvených agregátů, spolu s až 2 cm velkými krystaly pyrargyritu. Výskyt pyrostilpnitu z jáchymovské rudní oblasti se nepodařilo ověřit (Škácha et al. 2019).

Během příprav nových expozic Národního muzea byly při čištění a výzkumu mineralogických vzorků zjiště-

ny drobné krystaly pyrostilpnitu jako další přítomný minerál na dvou historických ukázkách z revíru Stará Vožice - Ratibořské Hory, evidovaných v mineralogické sbírce NM pod označením pyrargyrit.

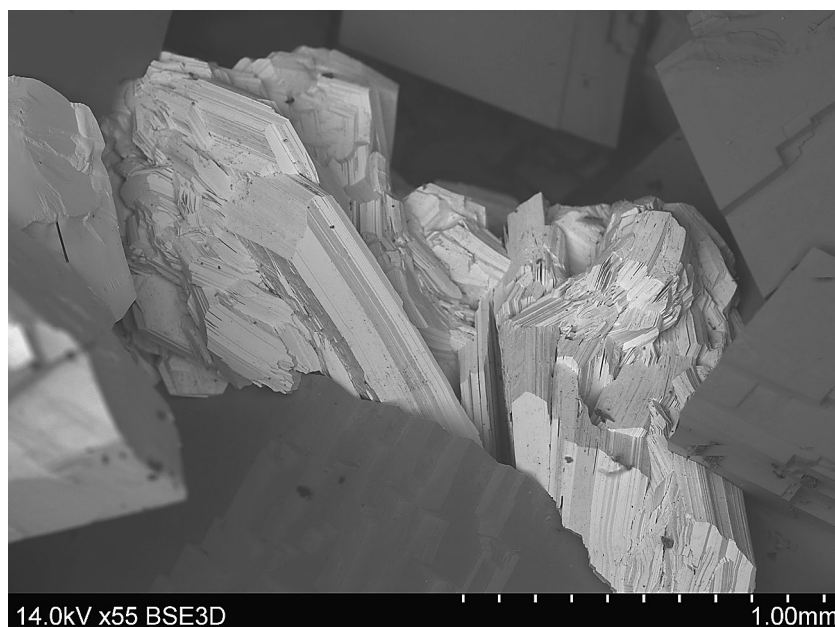
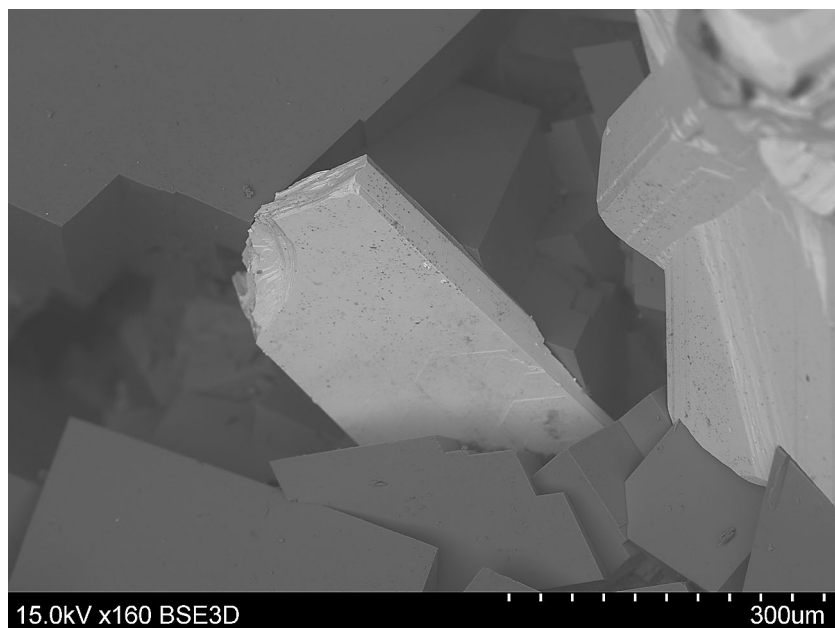
Charakteristika výskytu

Historický rudní revír Stará Vožice - Ratibořské Hory je typickým hydrotermálním žilným Ag-Pb-Zn ložiskem s relativně jednoduchou mineralizací, reprezentovanou především křemen-karbonátovými žilami s galenitem, sfaleritem, freibergitem, pyrargyritem, vzácněji stříbrem a doprovodnými sulfidy (chalkopyrit, pyrit, arsenopyrit, akantit aj.). Sekundární minerály se zde vyskytly relativně vzácně a až na výjimky v mikroskopických ukázkách. Primární mineralizace je charakterizována v práci Vrtišky et al. (2019b), výčet sekundárních minerálů pak shrnují Vrtiška et al. (2019a). V těchto pracích je také stručně nastíněna historie tohoto rudního revíru.

Metodika výzkumu

Barevné mikrofotografie byly pořízeny pomocí mikroskopu Nikon SMZ 25 s digitální kamerou Nikon DS-Ri2 a funkce skládání obrazu za použití programu NIS Elements AR verze 4.20. Fotografie obrazu zpětně rozptýlených elektronů (BSE) byly pořízeny na elektronovém skenovacím mikroskopu Hitachi S3700-N (Národní muzeum, Praha).

Rentgenová prášková difrakční data pyrostilpnitu byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým, pozicičně citlivým detektorem LynxEye, za užití $\text{CuK}\alpha$ záření



(40 kV, 40 mA). Práškové preparáty byly nanášeny v acetonové suspenzi na nosič zhotovený 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 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 pyrostilpnitu bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum Praha, analytik Z. Dolníček) za podmínek: WD analýza, 25 kV, 5 nA, průměr svazku elektronů 10 μm , použité standardy: chalkopyrit (SK α , CuK α), Au (AuM α), Bi₂Se₃ (BiM β), CdTe (CdL α), Ag (AgL α), Sb₂S₃ (SbL α), PbS (PbM α), PbTe (TeL α), halit (ClK α), Sn (SnL α), HgTe (HgL α), pyrit (FeK α), ZnS (ZnK α), PbSe (SeL β), NiAs (AsL β), Ge (GeL α), Mn (MnK α), GaAs (GaL α). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0.03 - 0.07 hm. % vyjma Pb, Se, Hg, Au a Bi, u nichž jsou cca 0.1 - 0.2 hm. %). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

Obr. 1 Tabulkovitý krystal pyrostilpnitu (světlý uprostřed) spolu s pyrraryritem (světlý vpravo) a krystaly dolomitu; vzorek P1N 573; šířka záběru 0.75 mm, BSE foto L. Váchová.

Obr. 2 Tabulkovitý krystal oranžového pyrostilpnitu spolu s temně červeným pyrraryritem a krystaly dolomitu; vzorek P1N 573; šířka záběru 1 mm, foto L. Vrtiška.

Obr. 3 Srostlice krystalů pyrostilpnitu (světlý) spolu s krystaly dolomitu; vzorek P1N 9741; šířka záběru 2.1 mm, BSE foto L. Váchová.

Charakteristika vzorků s pyrostilpnitem

Krystaly pyrostilpnitu byly zjištěny na dvou ukázkách s téměř totožným charakterem minerální asociace avšak s různou lokalizací. Vzorek P1N 573 je lokalizován jako Stará Vožice, vzorek P1N 9741 jako Ratibořské Hory. Oba vzorky se pravděpodobně dostaly do NM již před rokem 1835 a poté byly součástí tzv. „české sbírky“, kdysi samostatně vedeného souboru minerálů z nalezišť na území Čech. Mineralogické vzorky z těchto dvou lokalit prakticky není možné od sebe odlišit a je pravděpodobné, že historicky docházelo k jejich zaměňování. Není tedy vyloučeno, že mohou pocházet ze stejného místa nálezů. Oba vzorky jsou tvořeny křemenem, na který narůstají krystaly galenitu a sfaleritu, dále mladší krystaly křemene, částečně pokryté drobnými klenčovými krystaly dolomitu. Dolomitová krusta porůstá i spodní část obou vzorků. Na tyto minerály narůstají bohaté shluky krystalů pyrargyritu a vzácného pyrostilpnitu. Pyrostilpnit tvoří na vzorku P1N 573 velmi vzácné tenké, protáhle tabulkovité krystaly oranžové barvy do velikosti 0.35 mm na jeho spodní straně (obr. 1 a 2). Na vzorku P1N 9741 tvoří oranžovočervené tabulkovité rýhované krystaly pyrostilpnitu srostlící o velikosti 2.1 mm (obr. 3 - 6).

Rentgenová prášková data pyrostilpnitu z Ratibořských Hor (tab. 1)



Obr. 4 Srostlice krystalů oranžovočerveného pyrostilpnitu, temně červeného pyrargyritu a krystaly dolomitu; vzorek P1N 9741; šířka záběru 3 mm, foto L. Vrtiška.

Obr. 5 Srostlice rýhovaných tabulkovitých krystalů oranžovočerveného pyrostilpnitu spolu s temně červeným pyrargyritem a krystaly dolomitu; vzorek P1N 9741; šířka záběru 2 mm, foto L. Vrtiška.

Obr. 6 Oranžové rýhované krystaly pyrostilpnitu s pyrargyritem a dolomitem; vzorek P1N 9741; šířka záběru 3 mm, foto L. Vrtiška.



Tabulka 1 Rentgenová prášková data pyrostilpnitu z Ratibořských Hor

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>
0	2	0	7.926	100	7.925	1	3	1	2.849	45	2.862	-2	6	1	2.086	4	2.088
1	0	0	6.102	8	6.102	1	5	0	2.815	21	2.813	0	8	0	1.9825	10	1.9813
1	1	0	5.696	12	5.694	0	6	0	2.643	52	2.642	3	3	0	1.8985	8	1.8981
-1	3	1	3.837	5	3.829	1	6	0	2.426	30	2.424	-2	7	1	1.8862	11	1.8863
-2	1	1	3.336	13	3.334	-2	5	1	2.320	1	2.322	-3	2	3	1.8027	1	1.8038
-1	4	1	3.231	60	3.226	-2	4	2	2.281	5	2.275	-1	8	2	1.6731	3	1.6723
-2	2	1	3.134	25	3.132	1	7	0	2.124	5	2.123	-1	11	1	1.3935	1	1.3948
2	0	0	3.051	14	3.051	-2	5	2	2.090	5	2.090						

Tabulka 2 Parametry základní cely pyrostilpnitu pro monoklinickou prostorovou grupu P2₁/c

	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	β [°]	<i>V</i> [Å ³]
Ratibořské Hory (tato práce)	6.857(5)	15.851(6)	6.236(7)	117.2(5)	603.1(8)
St. Andreasberg (Kutoglu 1968)	6.84	15.84	6.24	117.15	601.58
Třebsko (Kašpar et al. 1983)	6.840(4)	15.825(5)	6.239(3)	117.16(3)	600.9
Háje u Příbrami (Sejkora et al. 2007)	6.860(1)	15.854(2)	6.264(1)	117.18(1)	606.0(2)

Tabulka 3 Chemické složení pyrostilpnitu z Ratibořských Hor (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ag	59.06	58.81	58.98	60.11	59.64	59.11	59.15	57.98	58.58	58.50	59.78
Sb	22.58	23.45	22.87	22.06	21.69	22.74	23.04	22.89	23.04	22.20	21.78
S	17.55	17.85	17.75	17.21	17.31	17.54	17.55	17.57	17.72	17.75	17.29
total	99.19	100.11	99.60	99.38	98.64	99.39	99.74	98.44	99.34	98.45	98.85
Ag	2.994	2.948	2.971	3.059	3.045	2.993	2.987	2.955	2.958	2.970	3.049
Sb	1.014	1.042	1.021	0.995	0.981	1.020	1.031	1.033	1.031	0.999	0.984
ΣM	4.007	3.990	3.992	4.054	4.027	4.013	4.018	3.988	3.989	3.968	4.033
S	2.993	3.010	3.008	2.946	2.973	2.987	2.982	3.012	3.011	3.032	2.967

mean - průměr 10 bodových analýz, báze přepočtu 7 apfu

odpovídají údajům publikovaným pro tento minerální druh i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury (Kutoglu 1968). Zpřesněné parametry jeho základní cely jsou v tabulce 2 porovnány s publikovanými daty pro pyrostilpnit.

V BSE obraze je studovaný minerál chemicky homogenní. Vedle Ag, Sb a S nebyly zjištěny obsahy jiných prvků (tab. 3). Empirický vzorec pyrostilpnitu (průměr 10 bodových analýz) je při přepočtu na bázi 7 apfu možno vyjádřit jako $Ag_{2.99}Sb_{1.01}S_{2.99}$.

Závěr

Pyrostilpnit byl nově zjištěn jako vzácný doprovodný minerál v rudách historického Ag-Pb-Zn revíru Stará Vožice - Ratibořské Hory. Toto zjištění rozšiřuje současné znalosti o této oblasti a podává nové informace o variabilitě zdejší ušlechtilé stříbrné mineralizace. Studované vzorky jsou součástí mineralogické sbírky Národního muzea a budou vystaveny v rámci nově připravované mineralogické expozice v historické budově Národního muzea na Václavském náměstí v Praze.

Poděkování

Autoři děkují Ing. Lence Váňkové z Národního muzea v Praze za zhotovení BSE fotografií. Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národního muzea (00023272 - cíl DKRVO 1.II.b).

Literatura

- KAŠPAR P, ŘÍDKOŠIL T, ŠREIN V (1983) Minerogeneze žíly T1 z Třebska u Příbrami. Acta Univ Carol Geol 1-2: 61-96
- KAŠPAR P, ŘÍDKOŠIL T, ŠREIN V (1985) Silver-rich minerals from Třebsko near Příbram, Central Bohemia, Czechoslovakia. N Jb Miner Mh 1: 19-28
- KLVAŇA J (1886) Nerosty království Českého. Uherské Hradiště: 1-201 (heslo: Příbram)
- KUTOGLU A (1968) Die Struktur des Pyrostilpnits (Feuerblende) Ag_3SbS_3 . N Jb Miner, Monatsh: 145-160
- LAUGIER J, BOCHU B (2004) LMGP-suite of programs for the interpretation of X-ray experiments. ENSP/Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Grenoble, France
- MRÁZEK Z, ŽEMAN M (1981) Pyrostilpnit z Kutné Hory. Čas Mineral Geol 26: 432
- PAŽOUT R. (2005) Minerály stříbra v kutnohorském rudním revíru. Minerál 13(1): 3-13
- POUCHOU JL, PICHOU 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
- SEJKORA J, LITOCHEB J, KNIŽEK F, ŠKÁCHA P (2007) Charakteristika výskytu Ag-mineralizace na žíle H61Z pod 6. patrem, šachta 21, příbramský uran-polymetalický revír. Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz 14-15: 107-113

- ŠKÁCHA P, KOLITSCH U, SEJKORA J (2018) Miargyrit v asociaci s pyrostilpnitem z březohorského ložiska, Příbram (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 26(2): 247-249
- ŠKÁCHA P, PLÁŠIL J (2002) Minerály březohorského rudního revíru. Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz 10: 43-77
- ŠKÁCHA P, PLÁŠIL J, HORÁK V (2019) Jáchymov, mineralogická perla Krušnohoří. Academia: 1-688
- ŠREIN V, ŘÍDKOŠIL T (1981) Genetické postavení xantokonu a pyrostilpnitu na některých lokalitách Českého masívu. In sborn: I. cyklický mineralogický seminář: 14-15, DT ČSVTS, Ústí nad Labem
- VEPŘEK J (1948) Nové nálezy minerálů na Kutnohorsku. Výroční zpráva reálného gymnasia v Kutné Hoře 1947-1948: 1-7
- VRTIŠKA L, MALÍKOVÁ R, DOLNÍČEK Z (2019a) Parasymplesit z haldy dolu Marie u Staré Vožice (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 27(2): 324-330
- VRTIŠKA L, MALÍKOVÁ R, DOLNÍČEK Z, SEJKORA J (2019b) Pyromorfit, kintoreit a cerusit z historického Ag-Pb-Zn ložiska Ratibořské Hory (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 27(2): 394-410