

<https://doi.org/10.46861/bmp.29.281>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

Coronadit z dolu Řimbaba v Bohutíně u Příbrami (Česká republika)

Coronadite from the Řimbaba mine in Bohutín near Příbram (Czech Republic)

PETR PAULIŠ^{1,2)*}, LUBOŠ VRTIŠKA²⁾, ZDENĚK DOLNÍČEK²⁾, RADANA MALÍKOVÁ²⁾ A ONDŘEJ POUR³⁾

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⁾Česká geologická služba, Geologická 6, 152 00 Praha 5

PAULIŠ P, VRTIŠKA L, DOLNÍČEK Z, MALÍKOVÁ R, POUR O (2021) Coronadit z dolu Řimbaba v Bohutíně u Příbrami (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 29(2): 281-284 ISSN 2570-7337

Abstract

Along with the abundant pyromorphite, relatively frequent coronadite was found in the Řimbaba mine in Bohutín near Příbram (Czech Republic). Coronadite forms up to 5 mm thick black matt and greasy coatings and cavity fillings. The unit cell parameters of coronadite, refined from the powder X-ray diffraction data, are a 9.943(17), b 2.876(8), c 9.820(11) Å, β 90.4(5)° and V 280.8(9) Å³ (space group $I2/m$). Chemical analyses correspond to the empirical formula $\text{Pb}_{1.53}\text{Sb}_{0.07}\text{Zn}_{0.02}(\text{Mn}^{4+}_{5.62}\text{Mn}^{3+}_{2.06})\text{O}_{16}$.

Key words: coronadite, pyromorphite, powder X-ray diffraction data, unit-cell parameters, chemical composition, mine Řimbaba, Bohutín near Příbram, Czech Republic

Obdrženo 2. 10. 2021; přijato 6. 12. 2021

Úvod

Coronadit, monoklinický oxidický minerál manganu a olova, je členem hollanditové superskupiny, respektive skupiny coronaditu (Biagioni et al. 2013). Popsán byl z mědinového distriktu Clifton - Morenci v Arizoně v USA Lindgrenem a Hillebrandem v roce 1904. Chemická analýza typového materiálu odpovídá chemickému vzorci $\text{Pb}(\text{Mn}^{4+}_8\text{Mn}^{3+}_2)\text{O}_{16}$. Prostorová grupa symetrie *struktury* coronaditu je $I2/m$ (Post, Bish 1989). V ČR jde o poměrně řídký minerál. Bez analytických dat ho zmiňuje Scharm (1995) v přehledu minerálů z oblasti uranových koncentrací v severočeské části české křídové pánve, kde je mikroskopickou součástí pískovcového tmelu. Dále byl identifikován ve směsi s krystalickými agregáty pyrolusitu a kompaktními kůrami kryptomelanu v porézni křemenné žilovině ze starého důlního odvalu pod Popovskou horou u Mariánské u Jáchymova, odkud ho opět bez analytických údajů uvádějí Ondruš et al. (1997) a Hloušek (2016). Coronadit bez bližších údajů popisují z metamanganolitu z Kojetic u Třebíče Novák a Škoda (2007). Nedokonale určený coronadit ve směsi s hollanditem a kryptomelanem zmiňují Patočka a Leichmann (2013) z okolí Maršova u Tišnova (Jirásek et al. 2017). Coronadit, který tvoří nejčastěji černé až černošedé vláknité až kolomorfní agregáty, obvykle polokovového lesku, je bez provedených analýz lehce zaměnitelný za jiné oxidické minerály manganu. Lze předpokládat, že na řadě lokalit, především s výskytem Pb zrudnění, dosud uniká pozornosti. Dokladem tohoto tvrzení je výskyt coronaditu v dole Řimbaba v Bohutíně u Příbrami, jehož popis je předmětem této publikace.

Metodika výzkumu

Rentgenová prášková difrakční data coronaditu byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně 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).

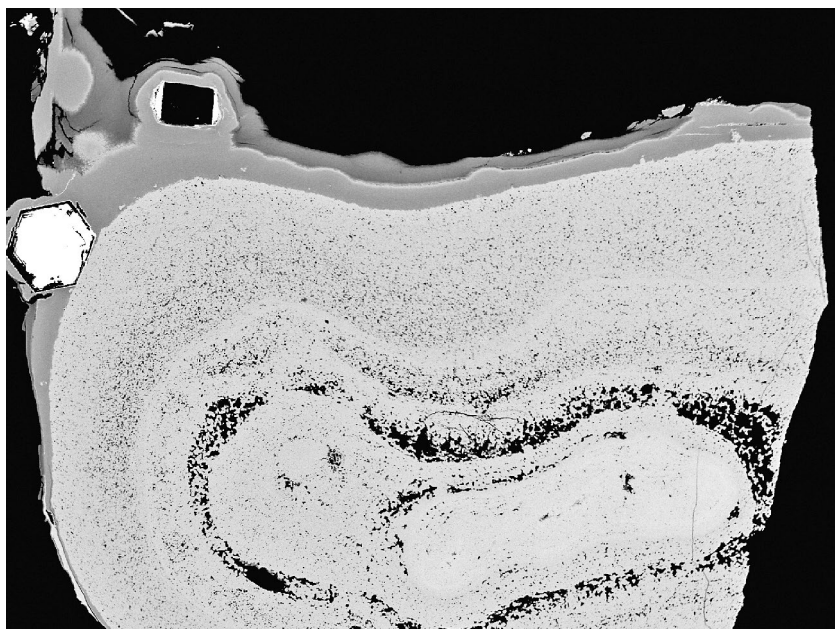
Chemické složení coronaditu bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha, analytik Z. Dolníček) za podmínek: vlnové disperzní analýza, napětí 15 kV, proud 10 nA, průměr svazku 2 μm , použité standardy a vlnové délky: albit ($\text{NaK}\alpha$), apatit ($\text{PK}\alpha$), baryt ($\text{BaL}\alpha$), Co ($\text{CoK}\alpha$), diopsid ($\text{MgK}\alpha$), almandin ($\text{FeK}\alpha$), halit ($\text{ClK}\alpha$), chalkopyrit ($\text{CuK}\alpha$), Cr_2O_3 ($\text{CrK}\alpha$), LiF ($\text{FK}\alpha$), Ni ($\text{NiK}\alpha$), rodonit ($\text{MnK}\alpha$), sanidin ($\text{AlK}\alpha$, $\text{KK}\alpha$), Sb_2S_3 ($\text{SbL}\alpha$), TiO_2 ($\text{TiK}\alpha$), vanadinit ($\text{VK}\alpha$), wollastonit ($\text{SiK}\alpha$, $\text{CaK}\alpha$), wulfenit (PbMa), ZnO ($\text{ZnK}\alpha$). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0.03 - 0.05 hm. % pro jednotlivé prvky). Získaná data byla korigována za použití algoritmu PAP (Pouchou, Pichoir 1985).



Obr. 1 Coronadit z Řimbaby, šířka záběru 7.8 mm, foto B. Bureš.



Obr. 2 Coronadit z Řimbaby, šířka záběru 18 mm, foto B. Bureš.



Charakteristika studované mineralizace s coronaditem

Důl Řimbaba se nachází v osadě Vysoká Pec, části Bohutína u Příbrami. Jedná se o jednu z méně významných šachet bohutínského ložiska, která byla v aktivním provozu v letech 1843 - 1900. Původní pojmenování bylo Důl Božího požehnání (Segen Gottes Schacht). Hloubení jámy Na Řimbabě bylo zahájeno v roce 1843. Za dobu své existence dosáhl důl 270 m kolmé hloubky a bylo zde vyraženo téměř 6000 m chodeb a překopů. Těžil se zde ze žil především stříbrnosný galenit. Od roku 1900 sloužila jáma jako pomocný provoz a větrací jáma pro ostatní šachty bohutínského ložiska a v letech 1954 - 1969 také jako školní důl pro studenty SPŠH v Příbrami (Valta 1936; Kolektiv 2003). Po ukončení hornické činnosti v oblasti je tato šachta používána jako přístupový bod do dědičné štoly. V současnosti je v areálu dolu regionální muzeum Bohutínska.

Z dolu Řimbaba pocházejí krásné, většinou do 1 cm velké zelené krystaly pyromorfitu. Tyto vzorky se vyskytovaly v podzemí patrně již od 5. patra směrem k povrchu. Historicky jsou známy z 2. patra Řimbabské sz. žíly (Škácha 2020).

Při rozvážení řimbabské haldy v první polovině devadesátých let minulého století byl pyromorfit hojný na puklinách silně limonitizovaných hornin v podobě nejčastěji zelených šestibokých sloupečků či jehlic až 15 mm dlouhých. Vyskytoval se spolu s mimetitem, cerusitem a *kampylitem*, často v doprovodu ledvinitých či kulovitých agregátů či dendritů blíže neidentifikovaných Mn oxidů (Černý et al. 1995). Na základě provedených analytických prací (analyzováno bylo pět vzorků) bylo zjištěno, že část těchto hmot odpovídá coronaditu.

Obr. 3 Coronadit (bělavý agregát) z Řimbaby, při levém okraji je zachycen průřez hexagonálním krystalem pyromorfitu (bílý), coronadit je potažen několika desítkami μm silnou povrchovou vrstvou (světle šedá), která obsahuje vedle Pb a Mn příměs SiO_2 , přecházející do jílovité alumosilikátové hmoty s podílem Fe a příměsí K, Mg, Mn a Ca (tmavě šedá). Šířka záběru 1.5 mm. Nábrus, foto BSE Z. Dolníček.

Tabulka 1 Rentgenová prášková data coronaditu z Příbrami

| <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>d_{obs}</i> | <i>I_{obs}</i> | <i>d_{calc}</i> |
|----------|----------|----------|------------------------|------------------------|-------------------------|
| 1 | 0 | 1 | 6.894 | 7 | 6.963 |
| -3 | 0 | 1 | 3.142 | 44 | 3.147 |
| 1 | 0 | 3 | 3.098 | 100 | 3.103 |
| -1 | 1 | 2 | 2.4042 | 31 | 2.4098 |
| -2 | 0 | 4 | 2.2100 | 16 | 2.2072 |
| -4 | 1 | 1 | 1.8528 | 5 | 1.8489 |
| -5 | 0 | 3 | 1.7036 | 2 | 1.7047 |
| -2 | 0 | 6 | 1.5587 | 2 | 1.5577 |
| -4 | 0 | 6 | 1.3713 | 10 | 1.3712 |

Tabulka 2 Parametry základní cely coronaditu (pro monoklinickou prostorovou grupu I2/m)

| | tato práce | Post, Bish (1989) |
|----------------------------|------------|-------------------|
| <i>a</i> [Å] | 9.943(17) | 9.938(2) |
| <i>b</i> [Å] | 2.876(8) | 2.8678(5) |
| <i>c</i> [Å] | 9.820(11) | 9.834(2) |
| β [°] | 90.4(5) | 90.39(2) |
| <i>V</i> [Å ³] | 280.8(9) | 280.26 |

Coronadit tvoří na vzorcích časté černé, matné a mastně lesklé povlaky a až 5 mm silné kúry či výplně dutin na puklinách silně limonitizované žiloviny, v těsné asociaci se zeleným krystalovaným pyromorfitem (obr. 1 a 2).

Rentgenová prášková data coronaditu z dolu Řimbaba (tab. 1) odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi. V tabulce 2 jsou porovnány zpřesněné parametry jeho základní cely s publikovanými údaji. V provedených rentgenových analýzách byla zjištěna přítomnost pyromorfitu, jehož mikroskopická zrna jsou v coronaditu většinou přítomna.

Coronadit, člen hollanditové superskupiny, patří k oxidům Mn s tunelovým strukturálním motivem 2×2 a jeho chemické složení lze vyjádřit obecným vzorcem $A^{2+}(M^{4+}_6 M^{3+}_2)O_{13}$, kde v pozici $A^{2+} = Pb, Ba, Sr$; $M^{4+} = Mn, Ti$ a $M^{3+} = Mn, Fe, Cr, V$ (Biagioni et al. 2013). Převládající část studovaných agregátů coronaditu je podle BSE obrazu (obr. 3) i výsledků kvantitativních chemických analýz (tab. 3) chemicky homogenní s dominantními obsahy Mn a Pb doprovázenými minoritně zastoupenými Sb a Zn. Agregát coronaditu je potažen několik desítek μm silnou povrchovou vrstvou (na obr. 3 je světle šedá), která obsahuje vedle Pb a Mn příměs SiO_2 (do 10 hm. %), přecházející do jílovité alumosilikátové hmoty (tmavě šedá), obsahující vedle SiO_2 a Al_2O_3 zvýšený podíl Fe (8 hm. % FeO) a příměsi K, Mg, Mn a Ca (do 1 hm. %).

Oproti teoretickému složení coronaditu obsahuje tento minerál z Řimbaby zvýšený podíl Pb (1.51 - 1.63 *apfu*). Obdobně zvýšený obsah Pb (1.4 *apfu*) byl zjištěn u coronaditu z Broken Hill v Austrálii (Post, Bish 1989). Minoritně zastoupenými prvky jsou ve studovaném minerálu Sb (0.07 - 0.08 *apfu*) a Zn (0.02 - 0.03 *apfu*). Průměrné chemické složení tohoto coronaditu (6 bodových analýz) lze vyjádřit empirickým vzorcem $Pb_{1.53}Sb_{0.07}Zn_{0.02}(Mn^{4+}_{5.62}Mn^{3+}_{2.06})O_{16}$ na bázi 16 atomů kyslíku.

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

| | mean | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| PbO | 32.98 | 33.65 | 33.32 | 32.84 | 32.86 | 32.69 | 32.51 |
| ZnO | 0.17 | 0.13 | 0.18 | 0.13 | 0.22 | 0.12 | 0.21 |
| Sb ₂ O ₃ | 1.03 | 1.13 | 1.11 | 1.05 | 0.98 | 0.94 | 0.97 |
| Mn ₂ O ₃ | 15.72 | 15.67 | 15.74 | 15.79 | 15.64 | 15.78 | 15.71 |
| MnO ₂ | 47.19 | 47.04 | 47.25 | 47.42 | 46.94 | 47.35 | 47.15 |
| Total | 97.09 | 97.62 | 97.60 | 97.23 | 96.64 | 96.88 | 96.55 |
| Pb ²⁺ | 1.531 | 1.563 | 1.542 | 1.518 | 1.532 | 1.515 | 1.512 |
| Zn ²⁺ | 0.022 | 0.017 | 0.023 | 0.016 | 0.028 | 0.016 | 0.027 |
| Sb ³⁺ | 0.074 | 0.081 | 0.079 | 0.074 | 0.071 | 0.072 | 0.069 |
| Mn ³⁺ | 2.063 | 2.057 | 2.060 | 2.064 | 2.062 | 2.067 | 2.063 |
| Mn ⁴⁺ | 5.622 | 5.607 | 5.613 | 5.628 | 5.620 | 5.633 | 5.629 |

Empirický vzorec byl přepočten na bázi 16 atomů kyslíku; obsahy Mn₂O₃ a MnO₂ byly rozpočítány na základě vyrovnání náboje.

Závěr

Coronadit patří v ČR ke vzácným minerálům, v podstatě na žádné z několika našich lokalit, odkud je uváděn, nebyl tento minerál důkladněji studován a nebyla publikována jeho analytická data. Přitom je pravděpodobné, že řada výskytů oxidických minerálů Mn, které jsou skryty pod skupinovým označením *psilomelan* či *wad*, mohou coronadit obsahovat. Coronadit je na vzorcích s pyromorfitem z dolu Řimbaba poměrně častý, dosud však unikl větší pozornosti mineralogů. Coronadit tu vznikl v rámci supergenních procesů, zdrojem olova byl především galenit, mangan se uvolňoval při zvětrávání karbonátů s obsahem Mn (Mn bohatý kalcit).

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat za poskytnutí fotografii B. Burešovi z Prahy. Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (00023272 - cíl DKRVO 2019/2023 1.II.c).

Literatura

- BIAGIONI C, CAPALBO C, PASERO M (2013) Nomenclature tunings in the hollandite supergroup. *Eur J Mineral* 25: 85-90
- ČERNÝ P, JINDRA J, ČERNÝ P JUN (1995) Nové nálezy nerostů na odvalech šachet Řimbaba a Lill. *Minerál* 3(2): 91-96
- HLOUŠEK J (2016) Jáchymov = Joachimsthal: Jáchymov, horský urbanistický skvost, který o návštěvníky nestojí Díl II. Kateřina Hloušková, Jáchymov
- JIRÁSEK J, MATÝSEK D, MINAŘIKOVÁ A (2017) Oxidické minerály manganu: vymezení, krystalové struktury, identifikace a výskyt na území České republiky. *Bull Mineral Petrolog* 25(1): 55-68
- KOLEKTIV (2003) Rudné a uranové hornictví České republiky. Anagram Ostrava
- 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

- LINDGREN W, HILLEBRAND WF (1904) Minerals from the Clifton-Morenci district. *Am J Sci* 18: 448-460
- NOVÁK M, ŠKODA R (2007) Mn³⁺-rich andalusite to kanonite and their breakdown products from metamanganolite at Kojetice near Třebíč, the Moldanubian Zone, Czech Republic. *J Czech Geol Soc* 52: 161-167
- ONDŘUŠ 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: 3-69
- PATOČKA M, LEICHMANN J (2013) Limonitizované kvarcify s Fe-Mn-Ba-Co zrudněním ve svratecké klenbě moravika jižně od Maršova u Tišnova. *Acta Mus Moraviae, Sci geol* 98: 115-140
- POST JE, BISH DL (1989) Rietveld refinement of the corundite structure. *Am Mineral* 74: 913-917
- POUCHOU JL, PICOIR F (1985) "PAP" (φρZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: ARMSTRONG JT (ed): *Microbeam Analysis*. San Francisco Press, San Francisco: 104-106
- SCHARM B (1995) Přehled minerálů nalezených v oblasti uranových koncentrací v severočeské křídě. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 3: 169-172
- ŠKÁCHA P (2020) Minerály série mimetit-pyromorfit na Příbramsku. *Minerál* 28(1): 66-73
- VALTA K (1936) Po stopách utrpení a slávy hornictva na Příbramsku. Příbram