

SBORNÍK NÁRODNÍHO MUZEA V PRAZE

ACTA MUSEI NATIONALIS PRAGAE

XXXIX B (1983), No. 1

REDAKTOR: JIŘÍ ČEJKA

ZDENĚK MRÁZEK

Katedra mineralogie VŠCHT, Praha

LADISLAV VAVŘINEC, JAN NOHA

Spolek pro chemickou a hutní výrobu, Ústí nad Labem

RUSSELLIT A BISMUTIT Z HORNÍ KRUPKY V KRUŠNÝCH HORÁCH

Na ložisku Sn-W rud v Horní Krupce byl v produktech přeměny ryzího bismutu a bismutitu nalezen karbonát bismutu — bismutit a kysličník bismutu a wolframu — russellit. Russellit tvoří obvykle tenké povlaky na primárních minerálech bismutu doprovázených wolframitem. Chemická analýza russellitu ($70,19\% \text{ Bi}_2\text{O}_3$, $29,81\% \text{ WO}_3$) dává krystalochemický vzorec $\text{Bi}_{1,40}\text{W}_{0,60}\text{O}_{3,90}$. Minerál je pravděpodobně krychlový s mřížkovým parametrem $a_0=0,5450(3)\text{nm}$ a prostorovou grupou $Fm\bar{3}m$.

ÚVOD

V haldovém materiálu štoly „Nový Martin“ v Horní Krupce v Krušných horách byly v letech 1971—1974 nacházeny hojně úlomky křemenné žiloviny s ryzím bismutem, bismutinem, wolframitem a některými dalšími minerály. Na vzorcích s ryzím bismutem byly zjištěny žluté povlaky, které byly určeny jako russellit a bismutit. Jak bylo potvrzeno studiem dalšího materiálu, uloženého ve sbírkách Krajského vlastivědného muzea v Teplicích, je tento minerál v Horní Krupce dosti rozšířen a dá se říci, že je pro zdejší křemenné žiloviny s ryzím bismutem a wolframitem charakteristický.

Charakteristika výskytu

Při průzkumu pláštové mineralizace v prostoru Horní Krupka — Preisselberg ve východních Krušných horách byly v roce 1967 naraženy ve štole č. 2 překopem P-I-1 dva vrchlíky skryté kopule mladé Li-topazové žuly cínoveckého typu (MALÁSEK et al. 1973). Těleso této žuly bylo také zastiženo na úrovni asi o 160 m níže překopem P-III-1 ze štoly „5. květen“. K upřesnění tvaru a mineralizace tohoto tělesa byla ražena štola

„Nový Martin“ s překopem P-II-1, situovaným asi 80 m pod překopem P-I-1. Mladá Li-topazová žula proráží preisselberskou žulu a její pláště, tvořený teplickým křemenným porfyrem a rulou. Li-topazová žula je velmi silně greisenizována, střední část tělesa o průměru asi 140 m je greisenizována v celé ploše. Ve vrchlicích na úrovni překopu P-I-1 převažuje mineralizace Sn a sulfidů Pb, Cu, Zn a Mo. Na úrovni překopu P-II-1 a P-III-1 převažuje mineralizace W. Jde o ložisko greisenových Sn-W rud (MALÁSEK et al. 1973).

Ražbou překopu P-II-1 byl v greisenizované žule zastižen v letech 1970–1973 systém plochých klenbovitých křemených žil o mocnosti 1–20 cm s wolframovým zrudněním.

Mineralogie plochých klenbovitých žil

Tyto žily jsou tvořeny mléčně bílým hrubozrným křemencem s četnými drůzovými dutinami. Hojným minerálem je fluorit tvořící v dutinách charakteristické spojky tvaru {100} a {111}. Z rudních minerálů je častý wolframit, jehož krystaly zarůstají od krajů do středu žil. Černé tabulkovité krystaly dosahují velikosti až 4 cm a jsou často silně scheelitzovány. V drůzových dutinách se vyskytuje žlutohnědě krystaly scheelitu o velikosti až 1 cm. Hoený je hematit ve formě lupenitých krystalků nebo jen jako pigment na trhlinách křemene. K vzácnějším minerálům patří kasiterit a některé sulfidy — galenit, tennantit, chalkopyrit, molybdenit a bismutit. Některé partie žil obsahují bohaté akumulace ryzího bismutu, který tvoří nepravidelně omezená zrna do velikosti 1 cm. Bismutová zrna jsou někdy obalována lupeny molybdenitu. Přeměnou bismutu a bismutu vzniká bismutit a russellit.

RUSSELLIT

Tento minerál byl popsán v roce 1938 ze známé cornwallské lokality Castle-an-Dinas (HEY e. al 1938). Russellit zde tvořil jemně zrnité světle žluté výplně drobných drůzových dutin v křemenci nebo jen tenké povlaky na ryzím bismutu, bismutinu a wolframu. Další výskyt je uváděn z malého pegmatitu u Poona v Austrálii (HODGE 1970), kde je russellit doprovázen bismutem, koechlinitem a bismutitem. Dále je russellit uváděn z několika Sn-W ložisek v SSSR (ČUCHROV et al. 1965).

Na území ČSSR byl russellit poprvé zjištěn na známém Sn-W ložisku Cínovec v Krušných horách F. Čechem (ústní sdělení). Horní Krupka je jeho druhou československou lokalitou.

Výskyt

Vzorky s russellitem pocházejí z haldového materiálu před štolou „Nový Martin“. Tento minerál tvoří tenké žluté až žlutozelené povlaky na zrnech ryzích bismutu, vzácněji na jehlicích bismutinu. Tenké povlaky russellitu se vyskytují také v drůzových dutinách křemenné žily, často na krystalech fluoritu. Byly nalezeny i celistvé, místa až jemně zrnité výplně těchto dutin, tvořené směsí russellitu a bismutitu.

Chemická analýza

Russellit byl zpočátku pokládán za velmi vzácný minerál mědi — nantokit, který byl z této lokality nedávno popsán (ZEMAN, ČERNÝ 1978). Předběžnou kvalitativní analýzou však nebyly prokázány ani stopy mědi a chloru, typické pro nantokit. Naopak byla zjištěna vysoká koncentrace bismutu a wolframu a prokázána přítomnost karbonátu. Toto zjištění bylo prokázáno spektrální mikroanalýzou (provedl Ing. R. Malý, RD Příbram, přístroj LMA-1). Jako hlavní prvky byly zjištěny bismut a wolfram, v koncentraci 0, X % molybden a křemík, ve stopovém množství vápník a hliník. Pro kvantitativní analýzu bylo naseparováno 25 mg materiálu z drůzových dutin v křemenci. Výsledky chemické analýzy jsou uvedeny v tabulce I. Hodnotám obsahu Bi_2O_3 a WO_3 po odčtení části Bi_2O_3 jako karbonátu odpovídá krystalchemický vzorec $\text{Bi}_{1,40}\text{W}_{0,60}\text{O}_{3,90}$.

Tabulka I. Chemická analýza russellitu z Horní Krupky
Table I Chemical analysis of russellite from Horní Krupka

	1	2	3	4
Bi ₂ O ₃	70,02	70,19	0,1506	1,40
WO ₃	17,82	29,81	0,1287	0,60
CO ₂	2,65	—	—	—
R ₂ O ₃	2,53	—	—	—
SiO ₂	0,94	—	—	—
H ₂ O	5,16	—	—	—
celkem	99,12 %	100 %		

Analytik: Z. Mrázek

1 — chemická analýza; 2 — chemická analýza přeypočtená na 100 % po odečtení obsahu bismutu jako Bi₂CO₅, R₂O₃, SiO₂ a H₂O; 3 — molekulové kvocienty; 4 — počet atomů kovů na bázi dvou atomů [Bi + W]

Rentgenometrická analýza

Prášková difrakční data směsi russellitu a bismutitu jsou uvedena v tabulce II. Rentgenometrický výzkum několika vzorků prokázal, obdobně jako mikrochemická reakce, že jde vždy o směs russellitu s karbonátem bismutu a bismutitem. Téměř čistý russellit se vyskytuje jen na zrnech ryzího bismutu v těsné blízkosti wolframitu. Povlaky a výplně drůzových dutin křemenné žíly obsahují značné množství bismutitu, který místy zcela převládá.

Podle M. H. Heye et al. (HEY et al. 1938) je russellit čtverečný minerál s prostorovou grupou I42d nebo I4/amd. K tomuto závěru dospěli tito autoři na základě studia rotačního snímku syntetické sloučeniny Bi₂O₃ a WO₃, která poskytla stejný práškový snímek jako přírodní russellit. V této původní práci chybí prášková difrakční data, je uvedena pouze fotokopie debyrogramu. Indexovaná data cornwallského russellitu uvádí V. I. Michejev (MICHEJEV 1957), avšak indexy některých difrakcí jsou v rozporu s pravidly o vyhasínání pro uvedenou prostorovou grupu. Tyto nedostatky odstranil při indexování práškového snímku russellitu L. G. Berry (karta ASTM 2-589 v knize Selected powder diffraction data for minerals, Philadelphia 1974). Poněkud odlišné indexování snímku russellitu uvádí L. C. Hodge (HODGE 1970).

Na základě indexování práškového snímku russellitu z Poony byly počítány parametry mřížky russellitu z Horní Krupky. K výpočtu byla použita data kalibrována metodou vnitřního standardu (NaCl). Vypočtené parametry pro tetragonální mřížku jsou $a_0 = 0,5451$ nm, $c_0 = 1,1524$ nm. Vypočtené hodnoty d_{hkl} dobře souhlasí s měřenými hodnotami (tab. III).

Práškový difrakční snímek russellitu je velmi nápadně podobný snímkům některých krychlových látek. Tato skutečnost a práce G. Gattova a H. Schrödra (GATTOW, SCHRÖDER 1962) nás přivedly k domněnce, že by mohlo jít o minerál krychlový. Prášková difrakční data byla kubicky indexována a byl vypočten mřížkový parametr a_0 . Získané výsledky jsou překvapivě dobré, neboť hodnoty parametru a_0 se liší při výpočtu z jed-

Tabulka II. Rentgenometrická analýza směsi russellitu a bismutitu z Horní Krupky
Table II X-ray analysis of mixture of russellite and bismutite from Horní Krupka

směs minerálů		russellit HODGE 1970		bismutit ASTM 4-666	
d(nm)	I/I ₀	d(nm)	I/I ₀	d(nm)	I/I ₀
0,373	20	—	—	0,372	70
0,342	16	—	—	0,342	60
0,314	100	0,312	100	—	—
0,293	32	—	—	0,295	100
0,2726	73	0,271	80	0,273	80
0,2532	16	—	—	0,254	40
—	—	0,248	5	—	—
0,2273	8	—	—	0,228	70
0,2224	4	—	—	0,223	50
0,2136	12	—	—	0,214	100
0,1926	72	0,192	85	0,193	80
0,1852	4	—	—	0,186	50
0,1745	3	—	—	0,175	70
0,1643	63	0,164	95	0,168	70
—	—	—	—	0,162	100
0,1574	18	0,158	30	—	—
0,1432	3	—	—	0,148	70
—	—	—	—	0,146	30
—	—	—	—	0,142	20
0,1363	10	0,137	15	0,137	70
—	—	—	—	0,134	50
—	—	—	—	0,130	80
—	—	—	—	0,128	30
—	—	—	—	0,127	50
0,1250	22	0,125	45	0,124	70
—	—	—	—	0,122	80
0,1219	16	0,122	35	0,120	20
—	—	—	—	0,117	50
0,1113	11	0,111	30		
0,1049	15	0,105	30		
—	—	0,0965	10		

Difraktograf Rigaku Denki, záření Cu K α , Ni filtr, 0,5 °/min. Kalibrováno metodou vnitřního standardu — NaCl.

notlivých difrakcí v rozmezí několika desetitisícínm. Výsledná hodnota parametru $a_0 = 0,5450(3)$ nm. Také vypočtené hodnoty d_{hkl} velmi dobře souhlasí s hodnotami naměřenými.

Výše uvedení autoři (GATTOW, SCHRÖDER 1962) zjistili, že při teplotě 720–725 °C přechází monoklinický Bi₂O₃ na modifikaci krychlovou, kterou označili jako δ -Bi₂O₃. Zpětná přeměna krychlové modifikace na monoklinickou je okamžitá i při velmi prudkém zchlazení. Bylo však prokázáno, že strukturu δ -Bi₂O₃ lze uchovat i při normální teplotě, jsou-li v jeho mřížce obsaženy kysličníky některých prvků, např. WO₃, As₂O₅, Ta₂O₅ aj. Zmínění autoři připravili sloučeninu o složení 2Bi₂O₃·WO₃. Tato krychlová fáze poskytla stejný práškový difrakční snímek jako russellit z Horní Krupky.

Tabulka III. Srovnání naměřených hodnot d_{hkl} russellitu z Horní Krupky s hodnotami vypočtenými pro kubickou a tetragonální mřížku

Table III Correlation of measured values d_{hkl} of russellite from Horní Krupka with values calculated for cubic and tetragonal lattice

d/měř	kubická mřížka		tetragon. mřížka	
	hkl	d/poč	hkl	d/poč
0,314	111	0,1346	103	0,314
0,2726	200	0,2725	200	0,2725
0,1926	220	0,1927	220	0,1927
0,1643	311	0,1643	303	0,1642
			312	0,1611
0,1574	222	0,1573	107	0,1576
0,1363	400	0,1362	400	0,1363
0,1250	331	0,1250	413	0,1250
			109	0,1246
0,1219	420	0,1219	420	0,1219
0,1113	422	0,1112	406	0,1111
			327	0,1114
0,1049	511	0,1048	503	0,1048
	$a_0 = 0,5450 \text{ nm}$		$a_0 = 0,5451 \text{ nm}$	
			$c_0 = 1,1524 \text{ nm}$	

U rentgenových práškových dat russellitu z Castle-an-Dinas i Poony jsou uvedeny difrakční linie, které však nelze kubicky indexovat. V prvním případě jde o linii $d = 0,211 \text{ nm}$, která však může být způsobena příměsi bismutitu. V druhém případě, u russellitu z Poony, je uvedena slabá linie $d = 0,248 \text{ nm}$. Je možné, že tato linie je způsobena příměsi koechlinitu, ve směsi se kterým se russellit vyskytuje. Tato linie však může být také způsobena vznikem tetragonální superstruktury.

Z literárních údajů o systému $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ (SILLÉN, LUNDBORG 1943, GATTOW, SCHRÖDER 1962) vyplývá, že vysokoteplotní modifikace Bi_2O_3 se strukturou CaF_2 je izomorfň mísivá s WO_3 . L. Žák (ústní sdělení) předpokládá, že při vstupu atomu wolframu za atom bismutu vstupují do neobsazených pozic kyslíku a dutin ve struktuře $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ aditivně $3/2$ atomu kyslíku. Uvedená substituce s adicí kyslíku vede ke snižování mřížkového parametru a za určitých okolností k deformaci základní krychlové buňky a snad i ke vzniku tetragonální superstruktury (uspořádání atomů wolframu) s $c_0 = 2a_0$ při vyšších obsazích wolframu. Deformace při nízkých obsazích wolframu může být práškovou rentgenovou metodou nepostřehnutelná. S ohledem na uvedenou izomorfii je správné psát vzorec russellitu $(\text{Bi}_{2-x}\text{W}_x)\text{O}_{3+3/2x}$.

ZÁVĚR

Rentgenometrickou a chemickou analýzou byly prokázány dva nové minerály pro Horní Krupku — russellit a bismutit. Tyto minerály zde vznikají druhotně přeměnou ryzího bismutu a bismutinu. Nutnou podmínkou pro vznik russellitu je přítomnost minerálů wolframu. Russellit lze pokládat za typický minerál Sn-W ložisek, obsahující minerály Bi. Dá se předpokládat širší výskyt tohoto minerálu na ložiskách uvedeného typu.

Na základě studia práškových difrakčních snímků russellitu a literárních údajů o jeho chemickém složení lze předpokládat, že russellit představuje přírodní výskyt krychlové modifikace Bi_2O_3 stabilizované proměnlivým obsahem WO_3 .

Autoři děkují prof. F. Čechovi a doc. L. Žákovi za cenné připomínky k některým proběmům russellitu.

Dokladový vzorek russellitu je uložen ve sbírce Národního muzea v Praze pod evidenčním číslem 64 218.

LITERATURA

- ČUCHROV, F. V. [1965]: Mineraly, T3, vyp. 2, s. 108. Nauka, Moskva.
GATTOW, G., SCHRÖDER, H. [1962]: Die Kristallstruktur der Hochtemperaturmodifikation von Wismut (III)-oxid ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$). Z. anorg. allg. Chem. **318**, 176—189.
HEY, M. H., BANNISTER, F. A., RUSSEL, A. [1938]: Russellite. Min. Mag. **25**, 41—45.
HODGE, L. C. [1970]: Russellite, a second occurrence. Min. Mag. **37**, 705—707.
MALÁSEK, F., TICHÝ, K., CHRT, J. [1973]: Probematika skrytých Sn-W ložisek východních Krušných hor. Geol. průz. **15**, 97—130.
MICHEJEV, V. I. [1957]: Rentgenometričeskij opredelitel mineralov. Nauka, Moskva.
SILÉN, L. G., LUNDBORG, K. [1943]: X-ray studies on the systems $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, PbO-WO_3 , and PbO-MoO_3 . Arkiv. Kemi. Min. Geol. **17A**, No. 21.

ZDENĚK MRÁZEK, LADISLAV VAVŘINEC and JAN NOHA

RUSSELLITE AND BISMUTITE FROM HORNÍ KRUPKA IN THE KRUŠNÉ HORY MTS.

A system of flat vault-like quartz veins tungsten mineralization was found in greisenized granite at the investigation of mantle mineralization in the area of Horní Krupka — Preisselberg in the Eastern part of Krušné Hory Mts. The veins consist of coarse grained quartz and contain numerous drusy cavities.

Native bismuth, wolframite, scheelite, and fluorite are the main minerals of these veins. In addition to them, cassiterite, molybdenite, hematite, bismuthinite and further sulphides are present.

Russellite and bismutite were formed by a secondary transformation of native bismuth and bismuthinite in the presence of tungsten minerals. Russelite forms thin yellow to yellow-green coatings on native bismuth, less frequently on bismuthinite needles, and in mixture with bismutite yellowish fine granular to impalpable fillings of drusy cavities in quartz veins. Its identity was confirmed by chemical and X-ray diffraction analysis (tab. 1, 2). According to the chemical analysis, its crystallochemical formula is $\text{Bi}_{1.40}\text{W}_{0.60}\text{O}_{3.90}$. X-ray diffraction analysis indicated that the crystal structure of russelite most probably is cubic with the $\text{Fm}3\text{m}$ space group and a $a_0 = 0.5460 \text{ nm}$ unit cell edge.

SBORNÍK NÁRODNÍHO MUZEA V PRAZE — ACTA MUSEI NATIONALIS PRAGAE

Volumen XXXIX B (1983), No. 1

Redaktor: Ing. JIŘÍ ČEJKA, CSc.

Cena tohoto čísla 6,— Kčs