

Supergenní As mineralizace odvalu Stará Plimle na Kaňku u Kutné hory (Česká republika)

Supergene As mineralization of the Stará Plimle mine dump, at Kaňk near Kutná Hora (Czech Republic)

JAN LOUN¹⁾, PETR PAULIŠ²⁾, FRANTIŠEK NOVÁK[†], JAKUB PLÁŠIL¹⁾ A JAROMÍR ŠEVCŮ³⁾

¹⁾ Národní muzeum, Václavské náměstí 68, 115 79 Praha 1

²⁾ Smíškova 564, 284 01 Kutná Hora

³⁾ Jana Palacha 161, 284 01 Kutná Hora

LOUN J., PAULIŠ P., NOVÁK F., PLÁŠIL J., ŠEVCŮ J. (2010): Supergenní As mineralizace odvalu Stará Plimle na Kaňku u Kutné hory (Česká republika). - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **18/1**, 73-77. ISSN: 1211-0329.

Abstract

In the area of the dumps of the Staročeské pásmo zone (mine dump Stará Plimle) at Kaňk near Kutná Hora (Czech Republic) a new occurrence of arsenic supergene mineralization has been found. The association of supergene minerals is similar to original findings from the Kuntery and Šafary medieval mines. Mineral assemblage includes kaňkite, scorodite and zýkaite formed as an alteration products of weathering of primary sulphide minerals, such as arsenopyrite that is abundant component of ores at Kaňk. Above mentioned minerals were identified by powder XRD and their chemical composition was determined semiquantitatively by EDX microanalysis.

Key words: kaňkite, scorodite, zýkaite, powder XRD data, chemical composition, supergene mineralization, Staročeské zone, Kaňk, Kutná Hora, Czech Republic

Úvod

Odvaly na Staročeském pásmu v obci Kaňk v severní části kutnohorského revíru prosluly výskytem supergenních minerálů arsenu, které vznikly alterací arsenopyritu. Vedle hojného skoroditu byly na odvalech středověkých dolů Kuntery a Šafary popsány nové minerály bukovskýit (Novák et al. 1967), kaňkit (Čech et al. 1976), zýkait (Čech et al. 1978) a paraskorodit (Ondruš et al. 1999). Nově byly supergenní arsenové minerály (kaňkit, skorodit a zýkait) zjištěny i na dalším středověkém odvalu (důl Stará Plimle) Staročeského pásma.

Studovaná lokalita

V severní části kutnohorského revíru má dominantní postavení Staročeské pásmo, které patří množstvím ve středověku vytěžené rudy k největším pásmům revíru. V mineralizaci Staročeského pásma převládají rudy Fe-As a Sn-Cu-Zn.

Hornická činnost na Staročeském pásmu začala později než na jiných kutnohorských pásmech, a to až ve 14. století. Pásmo totiž náleží k tzv. „kyzovým“, s nižším obsahem stříbra v těžných rudách, v důsledku čehož se zde dolování zpočátku rozvíjelo pomalu. Předpoklady pro permanentní těžbu se vytvořily až v 15. století po zavedení nové hutnické technologie, která začala jako přísady při tavení stříbrných rud využívat zvýšenou měrou zdejší kyzu. Na sklonku 15. století bylo na tomto pásmu v činnosti kolem 15 velkých dolů. Na začátku 16. století nabylo dolování na Staročeském pásmu obrovského rozsahu. Získávané kyzu obsahovaly sice v průměru jen kolem 200 - 300 g/t Ag, přesto se těžilo ročně více než 5 tisíc tun rudniny obsahující 1 - 1.5 tuny stříbra. Nejrozsáhlejší těžba byla na bohaté Hlavní žíle, která má severojižní směr se sklonem 75° k západu. Délka produktivního úseku je

až 1.7 km, mocnost žíly kolísá od 1.5 do 5 m. Za 150 let se na tomto pásmu vytěžilo cca 5000 tun mědi a nejméně 300 až 350 tun stříbra (Malec, Pauliš 1997).

Po hornické činnosti zde kromě rozlehlých hald zůstal vzájemně propojený komplex důlních děl, který tehdy patřil mezi největší na světě. Rozkládá se mezi starými doly Trmandlem a Tolpy, které dělí vzdálenost cca 1300 m. Haldy dolů na Kaňku jsou významnou technickou a kulturní památkou. Umožňují získání představ o rozsahu a charakteru středověkého dobývání a sloužily i při báňsko-historickém a mineralogickém výzkumu (Bílek et al. 1965).

K hlavním minerálům, které jsou na Hlavní žíle zastoupeny, patří vedle křemene pyrit, pyrhotin, arsenopyrit a sfalerit, vedlejší jsou kalcit, chalkopyrit, siderit, stanin a galenit. Středověké odvaly obsahují řadu zajímavých supergenních minerálů, které byly dosud studovány zejména na odvalech středověkých dolů Kuntery a Šafary (Novák et al. 1967; Čech et al. 1976, 1978; Ondruš et al. 1999).

Při drobných zemních pracích v prostoru středověkého odvalu dolu Stará Plimle na Kaňku (u domu č. p. 257; obr. 1 a 2), byly v letech 2007 a 2008 zjištěny další výskyty supergenních arsenových minerálů. Tato lokalita se nachází asi 500 m j. od odvalů dolů Kuntery a Šafary.

Metodika výzkumu

Popisované minerály byly předběžně identifikovány pomocí práškové RTG difrakce na přístroji Mikrometa II s pomocí difraktografu GON 3, CuK α záření a Ni filtru (analytik Ing. J. Ševců). EDX-analýzy byly provedeny na naleštěných zrnech v elektronovém mikroskopu Hitachi S4800 s energiově disperzním mikroanalýzátozem Noran system 6 (analytik Ing. Jiří Franc).

Rentgenová prášková difrakční data, použitá pro



Obr. 1 Část středověkého odvalu dolu Stará Plimle na Kaňku (u domu č. p. 257). Foto J. Loun, 2006.

vypřesnění mřížkových parametrů, byla získána pomocí difraktometru Bruker D8 Advance s detektorem LynxEye (úhlová citlivá délka $3.2^\circ 2\theta$) (Národní muzeum, analytik J. Plášil). Záznamy byly pořízeny v Bragg-Brentanově uspořádání difrakčního experimentu za použití záření Cu K α (nastavení generátoru: 40 kV, 40 mA; Ni filtr). Energiové diskriminační okno detektoru bylo nastaveno pro zlepšení poměru peak-to-background, kvůli značné fluorescenci práškových preparátů obsahujících Fe při dané použité vlnové délce bez použití sekundárního monochromátoru (okno 0.18 V s šíří 0.1 V). Další detaily týkající se jednotlivých difrakčních experimentů jsou uvedeny u jednotlivých tabulek difrakčních dat. Fázová analýza byla provedena pomocí software Diffrac^{plus} EVA (Bruker) za použití databáze ICDD PDF-2 (2009).

Pozice jednotlivých difrakčních maxim byly popsány profilovou funkcí PearsonVII a upřesněny pomocí profilovým fitováním softwarem Xfit (Cheary, Coelho 1996). Mřížkové parametry byly vypřesněny metodou nejmenších čtverců pomocí programu Celref (LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments, Jean Laugier a Bernard Bochu, ENSP/Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, BP 46. 38042 Saint Martin d'Hères, France. <http://www.inpg.fr/LMGP> a <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/>).



Obr. 2 Část středověkého odvalu dolu Stará Plimle na Kaňku (u domu č. p. 257). Foto P. Pauliš, 2008.



Obr. 3 Hroznovité agregáty skoroditu z odvalu dolu Stará Plimle, velikost 8 x 5 cm. Foto J. Loun.

Charakteristika zjištěné supergenní mineralizace

Jarosit tvoří hojně žluté až hnědožluté práškovité a zemité agregáty vyskytující se na zvětralé ruce spolu s „limonitem“, sádrovcem, kaňkitem a zýkaitem. Prášková difrakční data (tab. 1) odpovídají záznamům minerálů skupiny jarositu udávaných v databázi PDF-2. Vypřesněné mřížkové parametry studovaného minerálu z jarositové skupiny (tab. 2) odpovídají publikovaným údajům, i když se nepatrně odlišují, zejména ve velikosti parametru a možnému odpovídajícímu obsahu K^+ , jak tomu bylo zjištěno u syntetických vzorků skupiny jarositu substituční řady K-Na (Basciano, Peterson 2007). V difrakčním záznamu jarositu byla zjištěna příměs sádrovce. Semikvantitativní EDX analýza ukázala 6.3 K_2O , 3.4 Na_2O , 54.2 Fe_2O_3 a 36.1 hm. % SO_3 , odpovídá empirickému vzorci $(K_{0.55}Na_{0.45})_{\Sigma 1.00}Fe_{3.12}(SO_4)_{1.87}(OH)_{6.65}$ (báze K + Na + Fe + S = 6 *apfu*).

Kaňkit vytváří trávově zelené povlaky a drobně hrozovitě kůry hlavně na fragmentech křemenné žiloviny

s větším obsahem arsenopyritu. Prášková difrakční data kaňkitu (tab. 3) odpovídají datům uváděným Čechem et al. (1976) pro kaňkit z typové lokality. Difrakční linie kaňkitu z dolu Stará Plimle vykazují značně difúzní charakter. V agregátech kaňkitu byla rentgenometricky zjištěna příměs skoroditu. Vypřesněné mřížkové parametry studovaného kaňkitu (tab. 4) jsou blízké hodnotám udávaným Čechem et al. (1976). Semikvantitativní EDX analýza kaňkitu ze studované lokality (průměr ze 3 bodových analýz) Fe_2O_3 39.2; As_2O_5 58.8; SO_3 1.1 a 0.9 hm. % SiO_2 odpovídá empirickému vzorci $Fe_{1.00}[(AsO_4)_{0.94}(SO_4)_{0.03}(SiO_4)_{0.03}]_{\Sigma 1.00}(OH)_{0.03}$ (na bázi Fe + As + S + Si = 2 *apfu*).

Kaňkit porůstá starší skorodit a místy byla pozorována pozvolná přeměna kaňkitu ve stabilnější zelenavě šedobílý skorodit mladší generace a porůstání kaňkitu mladším zýkaitem.

Sádrovec je velmi hojným minerálem, který se na odvalech vyskytuje v podobě drobných jehličkovitých krystalků a kůr. Tvoří též zemité agregáty špinavě bílé

Tabulka 1 Práškový difrakční záznam minerálu ze skupiny jarositu z haldy dolu Stará Plimle

I_{obs}	d_{obs}	d_{calc}	h	k	l
19	5.98	6.01	1	0	1
17	5.66	5.67	0	0	3
100	5.11	5.12	0	1	2
9	3.70	3.71	1	1	0
9	3.54	3.55	1	0	4
37	3.15	3.15	0	2	1
43	3.10	3.10	1	1	3
9	3.00	3.00	2	0	2
11	2.836	2.836	0	0	6
14	2.561	2.562	0	2	4
13	2.335	2.335	1	0	7
12	2.274	2.273	3	0	3
8	2.003	2.002	0	2	7
6	1.938	1.938	0	0	9
11	1.892	1.891	2	2	0
6	1.853	1.853	2	2	3
6	1.761	1.761	3	1	2
6	1.743	1.743	1	3	4
8	1.644	1.642	1	2	8
8	1.599	1.599	0	4	2
8	1.578	1.577	2	2	6
8	1.552	1.551	0	2	10
7	1.504	1.503	2	3	2
5	1.452	1.451	3	0	9
5	1.393	1.394	2	0	11

Tabulka 2 Mřížkové parametry studovaného minerálu ze skupiny jarositu z Kaňku ve srovnání s údaji z literatury (pro hexagonální prostorovou grupu R-3m)

	Kaňk, tato práce	K-dominantní, přírodní, Basciano, Peterson (2007)	K-dominantní, syntetický, Nielsen et al. (2008)
a [Å]	7.412(3)	7.3128(1)	7.3258(4)
c [Å]	17.0179(3)	17.1973(4)	17.053(1)
V [Å ³]	809.7(3)	796.44(3)	-

Tabulka 3 Práškový difrakční záznam studovaného kaňkitu z haldy dolu Stará Plimle

I_{obs}	d_{obs}	d_{calc}	h	k	l
39	12.52	12.79	1	1	0
1	7.40	7.63	0	0	1
100	7.13	7.18	-1	0	1
5	5.44	5.56	1	3	0
6	4.95	4.95	-3	0	1
10	4.87	4.83	2	2	1
1	4.62	4.57	3	1	1
3	4.55	4.52	-1	3	1
4	4.39	4.36	0	4	0
3	4.23	4.25	1	4	0
18	4.15	4.16	3	2	1
17	4.12	4.14	4	2	0
20	3.96	3.96	2	4	0
11	3.68	3.69	-1	1	2
2	3.57	3.58	4	2	1
1	3.24	3.25	5	1	1
21	3.08	3.08	6	1	0
1	2.904	2.903	-6	1	1
6	2.783	2.773	-2	4	2
3	2.683	2.685	1	6	1
7	2.600	2.600	2	6	1
5	2.550	2.544	6	4	0
6	2.514	2.516	0	1	3
8	2.443	2.441	-6	4	1
2	2.303	2.300	3	1	3

Tabulka 4 Mřížkové parametry studovaného kaňkitu z Kaňku ve srovnání s daty uváděnými literaturou (monoklinická P buňka; prostorová grupa bez systematického vyhasínání)

	tato práce	Kaňk, Čech et al. (1976)
a [Å]	18.81(6)	18.803(15)
b [Å]	17.46(4)	17.490(18)
c [Å]	7.64(3)	7.633(5)
β [°]	92.6(10)	92.71(5)
V [Å ³]	2505(13)	-



Obr. 4 Zýkait z odvalu dolu Stará Plimle, velikost 4 x 14 cm. Foto P. Pauliš.

Tabulka 5 Práškový difrakční záznam skoroditu z haldy dolu Stará Plimle

l_{obs}	d_{obs}	d_{calc}	h	k	l
21	5.45	5.44	1	1	1
10	5.01	5.01	0	0	2
1	4.87	4.87	0	2	0
12	4.38	4.38	0	2	1
24	4.34	4.34	1	0	2
7	3.96	3.96	1	1	2
1	3.91	3.91	1	2	1
6	3.68	3.69	2	1	1
8	3.28	3.28	2	0	2
100	3.24	3.24	1	2	2
21	3.08	3.08	2	2	1
13	2.965	2.969	1	1	3
9	2.907	2.910	1	3	1
2	2.673	2.674	3	1	1
1	2.597	2.600	1	3	2
6	2.515	2.517	2	3	1
1	2.500	2.505	0	0	4
9	2.435	2.435	0	4	0
10	2.425	2.428	3	1	2
1	2.247	2.249	1	3	3
4	2.168	2.170	2	0	4
2	2.117	2.119	4	1	0
2	2.050	2.052	2	3	3
2	1.9896	1.9922	4	0	2
1	1.9443	1.9455	4	2	1
3	1.9328	1.9334	1	3	4
2	1.9195	1.9190	1	4	3
1	1.8929	1.8941	3	0	4
1	1.8679	1.8676	1	5	1
2	1.7041	1.7043	2	2	5
2	1.6216	1.6199	2	4	4
1	1.6175	1.6148	5	2	1
1	1.5872	1.5872	2	3	5
2	1.4961	1.4951	3	4	4
2	1.4698	1.4693	5	2	3
2	1.4321	1.4307	3	1	6
1	1.4105	1.4095	4	2	5

Tabulka 6 Mřížkové parametry skoroditu z Kaňku v porovnání s údaji z literatury (pro ortorombickou prostorovou grupu $Pbca$)

	tato práce	syntetický, Xu et al. (2007)
a [Å]	8.686(3)	8.942(7)
b [Å]	9.741(4)	10.075(8)
c [Å]	10.018(4)	10.339(8)
V [Å ³]	847.7(6)	931.5(12)

Tabulka 7 Práškový difrakční záznam zýkaitu z haldy dolu Stará Plimle

l_{obs}	d_{obs}	d_{calc}	h	k	l
1	13.70	13.81	1	0	2
100	10.57	10.74	-1	0	3
14	6.92	6.91	2	0	4
7	6.59	6.56	-3	0	2
1	5.95	5.97	-1	0	6
11	5.65	5.64	-2	1	2
6	5.05	5.06	3	0	5
1	4.62	4.62	3	1	3
3	4.29	4.31	-4	0	5
3	4.07	4.07	-1	0	9
3	3.77	3.76	-4	0	7
4	3.55	3.56	0	2	1
3	3.28	3.28	-6	0	4
1	3.03	3.03	-1	1	11
6	2.86	2.86	-2	2	7

Tabulka 8 Mřížkové parametry studovaného zýkaitu z Kaňku ve srovnání s daty uváděnými v literatuře (pro monoklinickou P buňka; prostorová grupa bez systematického vyhasínání)

	tato práce	Kaňk, Čech et al. (1978)	Jáchymov, Ondruš et al. (1997)
a [Å]	20.93(6)	20.853(20)	20.911(5)
b [Å]	7.15(2)	7.033(4)	7.062(2)
c [Å]	37.22(9)	36.991(23)	36.794(7)
β [°]	90.8(12)	-	90.99(1)
V [Å ³]	5715(20)	-	-

barvy. Rentgenometricky byl zjištěn i ve směsích s jarositem.

Skorodit je typickým minerálem kaňkovských hald, kde tvoří především šedozelené náteky, povlaky a slabé kůry (obr. 3). Nižší hodnoty mřížkových parametrů studovaného skoroditu vypřesněné na základě práškových difrakčních dat (tab. 5) jsou pravděpodobně vyvolány možnou izomorfní příměsí P (tab. 6).

Zýkait tvoří měkké, šedobílé a nažloutlé až 10 mm velké agregáty kulovitého tvaru a kůry (obr. 4). Vyskytuje se spolu s kaňkitem a skoroditem, je však pravděpodobně mladší. Prášková difrakční data studovaného zýkaitu (tab. 6) odpovídají datům udávaných Ondrušem et al. (1997) pro zýkait z Jáchymova. Oproti difrakčním datům pro zýkait v původním popisu (Čech et al. 1978) byla v difrakčním záznamu studovaného zýkaitu nalezena maxima, která nebylo možné spolehlivě přiřadit na základě indexů *hkl* udávaných v původním popisu. Byla proto zvolena monoklinická buňka. Vypřesněné mřížkové parametry jsou uvedeny v tabulce 7. Chemické složení studovaného zýkaitu je možné vyjádřit na základě semikvantitativní EDX analýzy (průměr ze 3 bodových analýz) Fe_2O_3 42.6, As_2O_5 46.9, SO_3 9.9 a 0.6 hm. % SiO_2 , empirickým vzorcem $\text{Fe}_{4.18}[(\text{AsO}_4)_{2.88}(\text{SO}_4)_{0.87}(\text{SiO}_4)_{0.07}]_{\Sigma 3.82}(\text{OH})_{1.88}$ (na bázi $\text{Fe} + \text{As} + \text{S} + \text{Si} = 8$ apfu).

Závěr

V prostoru hald Staročeského pásma na Kaňku u Kutné Hory byl zjištěn další výskyt supergenní arsenové mineralizace částečně odpovídající původním nálezům na haldách středověkých dolů Kuntery a Šafary. Kaňkit, skorodit i zýkait zde vznikly přeměnou arsenopyritu, který je hojnou složkou kaňkovských rud. Z pozorovaných vztahů vyplývá, že skorodit je v této asociaci nejstarší, následuje kaňkit, zýkait a nejmladší druhotné sulfáty (jarosit, sádrovec). V popisované asociaci, která se vyskytuje především v úlomkovitých partiích hald, není přítomen bukovskýit, který je jinak velmi hojný na obdobných haldách dolů Kuntery a Šafary. Je to dáno odlišnými podmínkami vzniku bukovskýitu v hlinitých a jílovitých partiích hald (Loun 2010). Lze předpokládat, že obdobná supergenní mineralizace bude přítomna i na dalších středověkých odvalech Staročeského pásma v obci Kaňk.

Poděkování

V práci jsou uvedeny výsledky výzkumu, který byl finančně podpořen Ministerstvem kultury ČR v rámci výzkumného záměru MK00002327201.

Literatura

- Basciano L. C., Peterson R. C. (2007): Jarosite-hydroni-um jarosite solid-solution series with full iron site occupancy: Mineralogy and crystal chemistry. - *Amer. Mineral.* **92**, 1464-1473.
- Bílek J., Hoffman V., Trdlička Z. (1965): Kutnohorské odvaly. - *Sbor. Oblast. Muz. (Kutná Hora), Ř. B, 7*, 3-40.
- Cheary R. W., Coelho A. A. (1996): Programs XFIT and FOURYA, deposited in CCP14 Powder Diffraction Library, Engineering and Physical Sciences Research Council, Daresbury Laboratory, Warrington, England. (<http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/xfit-95/xfit.htm>).
- Čech F., Jansa J., Novák F. (1976): Kaňkite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a new mineral. - *N. Jb. Miner. Mh.*, **9**, 426-436.
- Čech F., Jansa J., Novák F. (1978): Zýkaite, $\text{Fe}^{3+}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, a new mineral. - *N. Jb. Miner. Mh.*, **3**, 134-144.
- Loun J. (2010): Sekundární minerály As z hald na lokalitě Kaňk u Kutné Hory. - MS, diplomová práce, PŘF MU, Brno, 49 s.
- Malec J., Pauliš P. (1997): Kutnohorský rudní revír a projevy zaniklé důlní a hutní činnosti na jeho území. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **4-5**, 84-105.
- Nielsen U. G., Majzlan J., Clare P. G. (2008): Determination and Quantification of the Local Environments in Stoichiometric and Defect Jarosite by Solid-State ^2H NMR Spectroscopy. - *Chem. Mater.* **20**, 2234 - 3341.
- Novák F., Povondra P., Vtělenský J. (1967): Bukovskýite, $\text{Fe}^{3+}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, from Kaňk, near Kutná Hora - a new mineral. - *Acta Univ. Carol., Geol.*, **4**, 297-325. Praha.
- Ondruš P., Veselovský F., Hloušek J., Skála R., Vavřín I., Frýda, J., Čejka J., Gabašová A. (1997): Secondary minerals of the Jáchymov (Joachimsthal) ore district. - *J. Czech Geol. Soc.* **42**, 3-76.
- Ondruš P., Skála R., Viti C., Veselovský F., Novák F., Jansa J. (1999): Parascorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - new mineral from Kaňk near Kutná Hora, Czech Republic. - *Amer. Mineral.* **84**, 1439-1444.
- Xu Y., Zhou G. P., Zheng X. F. (2007): Redetermination of an iron(III) arsenate dihydrate. - *Acta Cryst.* **E63**, 67-69.