

Palygorskit se supergenními minerály olova z Křižanovic v Železných horách (Česká republika)

Palygorskite with supergene Pb-minerals from Křižanovice in the Železné hory Mts. (Czech Republic)

PETR PAULIŠ¹⁾, JAN MALEC²⁾, FRANTIŠEK NOVÁK³⁾, JIŘÍ ŠURA⁴⁾ A JAROSLAV HAK⁵⁾

¹⁾ Smíškova 564, 284 01 Kutná Hora

²⁾ Česká geologická služba, Klárov 3/131, 118 21 Praha 1

³⁾ Dolní 265, 284 01 Kutná Hora

⁴⁾ Východočeské muzeum v Pardubicích, Zámek 2, 530 02 Pardubice

⁵⁾ Městské sady 667, 284 01 Kutná Hora

Pauliš P., Malec J., Novák F., Šura J., Hak J. (2008): Palygorskit se supergenními minerály olova z Křižanovic v Železných horách (Česká republika). - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **16/2**, 197-200. ISSN: 1211-0329.

Abstract

Palygorskite has been identified during mineralogical studies of samples from the Křižanovice base metals deposit, the Železné hory Mts. (Czech Republic). It is a product of advanced hydrothermal alteration of granitoids, and its aggregates are impregnated by supergene Pb-minerals. Pyromorphite, probably anglesite and even galena originated during supergene processes that affected the upper parts of the deposit. Primary galena ores were the source of lead. The described minerals were identified by XRD and EDX microanalysis.

Key words: *palygorskite, pyromorphite, galena, Křižanovice ore deposit, Železné hory Mts., Czech Republic*

Úvod

Palygorskit se supergenními minerály Pb pochází z malého polymetalického ložiska Křižanovice, vyznačujícího se výraznou převahou zinku a hojným barytem. Toto skryté ložisko leží na sv. okraji obce Křižanovice, 10 km jiz. od Chrudimi (východní Čechy, Česká republika). Bylo objeveno až počátkem 80. let minulého století při rozsáhlém vyhledávacím průzkumu oblasti Železných hor. Zrudnění označuje Bernard (1991) jako „karbonskou metamorfovanou stratiformní barytovou Fe-Zn-Pb sulfidickou mineralizaci mylonitové zóny“.

Historie průzkumných prací na ložisku

Zrudnění bylo v 80. letech 20. století nejprve několik let zkoumáno vrtnými pracemi a poté i báňsky. Realizátorem průzkumných prací byl jihlavský závod n. p. Geoindustria, důlní práce prováděl kutnohorský závod RD. Báňský průzkum byl prováděn z 55 m hluboké průzkumné šachty PJ-1, situované přímo v centru ložiska. Na úrovni 1. patra, tj. v hloubce 50 m, byla ražena směrná chodba a překopy, sloužící k ověření mocnosti a kovnatosti. Pro budoucí těžbu byla mimo ložisko, cca 300 m směrem na SSV, vyhloubena hlavní těžní jáma TJ-1 o hloubce 265 m, která byla na 1. patře propojena překopem s jámou PJ-1.

Koncem 80. let 20. století probíhala příprava k těžbě a ložisko bylo rozfáráno ještě 3 mezipatry v úrovních 37, 25 a 12 m pod povrchem (1., 2. a 3. mezipatro). Na lokalitu Křižanovice byli postupně převáděni pracovníci z dotěžovaného ložiska Staré Ransko. Příprava přešla v pokusnou těžbu pomocí malých komor, střídajících se s pilíři. Jejím cílem bylo zajistit dostatek rudy pro optimalizaci technologie úpravy, prováděné v Rudných dolech v Kutné Hoře - Kaňku, a kromě toho také udržet kutnohorský závod při životě až do doby předpokládaného zahájení plné těžby.

V souvislosti s útlumem hornictví od počátku devadesátých let však již k těžbě nedošlo. Vytěžené pokusné dobývky a chodby třetího (nejvyššího) mezipatra byly vyplněny použitými slévárenskými písky s příměsí cementu, ostatní díla byla zabezpečena a zaplavena vodou (Špaček et al. 1990, 1995).

Geologická a mineralogická situace ložiska

Ložisko Křižanovice se nachází v severní, nejmladší části nasavrckého masivu železnohorského plutonu, v závěru nejjihnější z několika oslabených zón, které probíhají směrem Z - V. V prostoru ložiska převládají tonality s řadou metabazitů, metatufů a amfibolických hornin, proniklé tělesy křižanovické žuly, mladšími diabasy a lamprofyry. Zrudnění je vázáno na velkou, až 350 m mocnou mylonitizovanou zónu v tonalitech, která má směr SZ - JV a velmi strmý úklon k JZ. Tonality v této zóně byly nejprve dynamicky změněny na porfyroidy a poté metasomaticky přeměněny na druhotné kvarcify s rudními minerály. Předpokládaným zdrojem zrudnění bylo prevariké vulkanosedimentární souvrství, postižené intenzivní metamorfni a tektonickou činností. Ložiskovou pastí se z důvodů zatím nejasných stal východní uzávěr oslabené zóny (Špaček et al. 1990, 1995).

Ložisko je představováno několika kulisovitě uspořádanými čočkovitými tělesy o rozměrech jednotek až několika desítek metrů. Rudní tělesa jsou přerušována několika tělesy gaber a zejména řadou příčných zlomů s posuny v řádu metrů až desítek metrů. Většina zásob ložiska je soustředěna do tzv. hlavní polohy, která má směrnou délku asi 150 m a maximální pravou mocnost 30 m. Pokračování zrudněných struktur bylo vrty zjištěno ještě v hloubkách více než 400 m.

Zjištěné zrudnění je dvou typů, vtroušené a masivní. Vtroušená zrudnění obsahuje sfalerit, galenit a baryt,



Obr. 1. Pseudokrasová dutina na 1. mezipatře ložiska Křížanovice, částečně vyplněná jílovitým materiálem, ve kterém byly nalezeny volné krystaly barytu a deskovité agregáty palygorskitu. Foto J. Šura, duben 1990.

drobně rozptýlené v pyritizovaném porfyroidu a v metasomatickém kvarcitu, přičemž vzájemné zastoupení minerálů je řádově stejné. Masivní zrudnění je představováno srůsty hrubě krystalického barytu a sfaleritu, místy s pyritem a s polohami téměř čistého barytu či sfaleritu. Masivní typ je především v centru hlavní polohy, vtroušený typ ho provází v bocích a nebo tvoří samostatné polohy. Galenit se vyskytuje jako nepravidelné šmouhy, žilky a impregnace. Ostatní rudní minerály jsou zastoupené málo až vzácně (Drožen et al. 1987). Rudy jsou díky své plasticitě místy detailně zvrásněné, podobně jako tomu bývá na ložiskách soli (Špaček et al. 1990, 1995).

Mineralizace ložiska Křížanovice není příliš bohatá na nerostné druhy, vznikla v šesti stadiích (Drožen et al. 1987): 1) magnetit, spinelidy, pyrit I, molybdenit, 2) baryt, 3) arsenopyrit, pyrit II, markazit I, křemen, 4) sfalerit, pyrit III, tetraedrit, pyrhotin, chalkopyrit, galenit a markazit II, 5) karbonáty, 6) supergenní minerály (kuprit, covellin a malachit). Gahnit, nalezený původně v kvartérmním pokryvu ložiska (Drožen et al. 1987), se vyskytuje i v masivním zrudnění. Podrobnější studium minerálů skupiny tetraedritu prokázalo přítomnost tetraedritu, tennantitu, Sb-tennantitu, As-tetraedritu a přechodného členu na rozhraní mezi tetraedritem a tennantitem (Kvaček 1988). V masivním zrudnění nebyly nalezeny žádné dutiny s krystalovanými nerosty. Drobné dutiny s nedokonalě krystalovaným křemenem, pyritem, sideritem, chloritem, ilmenitem a až několik cm velkými tabulkami světle zeleného titanitu se místy nacházely v okolních tonalitech a gabrech. Ojedinelý mikroskopický plíšek zlata s příměsí cca 10 % Ag a 1 % Cu, zarostlý v zrnu tennantitu, se vyskytl v narůžovělé křemen-baryt-živcové rudnině s vtroušenými zrny tmavého sfaleritu, pyritu, galenitu, tennantitu a chalkopyritu (Kvaček, Malec 1986). Přitom obsahy zlata na ložisku byly podle prvních výsledků průzkumu pouze na úrovni setin g/t (Jurák et al. 1983). Průměrná kovnatost rud je 4.4 % Zn, 0.5 % Pb, 0.1 % Cu, 19 % barytu a 9 g/t Ag. Vypočtené zásoby jsou přibližně 2 100 000 t (do hloubky cca 100 m v kategorii C₁, hlouběji v kategorii C₂). Ekonomicky významné pokračování ložiska do hloubky je pravděpodobné, ale nebylo dostatečně ověřeno (Špaček et al. 1990).

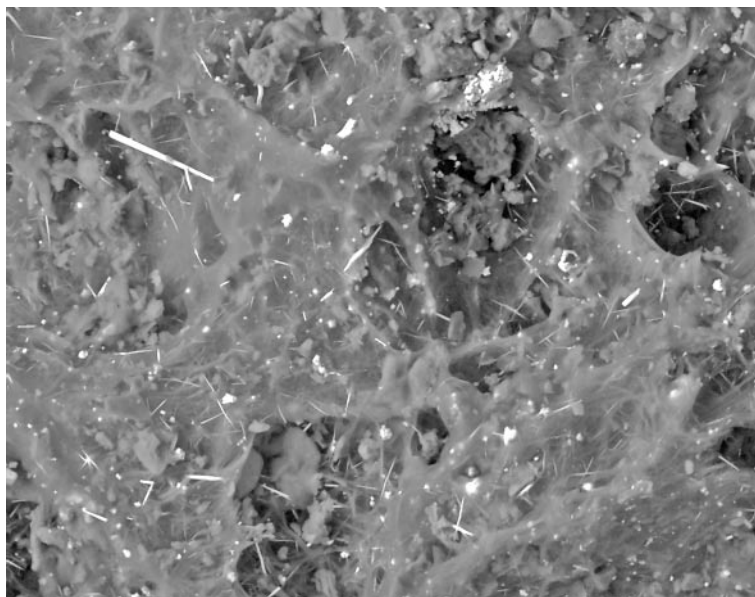
Vývoj supergenní zóny na ložisku je netypický, po dlouhou dobu byly známy jen projevy limonitizace rud a vznik pórů po vylouženém sfaleritu v krystalickém barytu. V hloubce 50 m, tj. na prvním patře průzkumné šachty, nebyl již vliv druhotných procesů znatelný. Teprve s pokračujícím rozfáráním ložiska na úrovni 1. a zejména 2. mezipatra (-25 m) byly objeveny zajímavé nerostné asociace. První byl grosulár-zoisitový metasomatit, v jehož sousedství byly nalezeny pseudokrasové dutiny (obr. 1), které byly více než z poloviny zaplněné jílovitým materiálem s volnými, dokonale omezenými krystaly barytu a s až 40 cm velkými zprohýbanými deskami palygorskitu. Další zvláštností byl nález pseudokrasové dutiny s výplněmi alofánu, částečně tvořenými až přes 1 m dlouhými stalaktity s bohatě skulptovaným povrchem (Novák 1999).

Tabulka 1. Rentgenová prášková data palygorskitu s pyromorfitem a galenitem z Křížanovic

Křížanovice (1)		pyromorfít (2)		palygorskit (3)		galenit (4)	
<i>l</i>	<i>d</i> (Å)	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)
40	10.33			100	10.4		
12	6.33			14	5.36		
11	5.38			10	5.40		
9	4.97	8	4.99				
19	4.46			20	4.47		
26	4.31	20	4.33	20	4.26		
28	4.11	45	4.13	2	4.13		
9	3.75	2	3.73				
38	3.43			2	3.44	84	3.429
18	3.37	25	3.38	8	3.35		
38	3.26	35	3.27				
20	3.17			12	3.18		
11	3.08			16	3.10		
100	2.969	2	2.959			100	2.969
48	2.872	60	2.885	4	2.889		
17	2.581			10	2.589		
15	2.508	2	2.497				
10	2.444	2	2.440				
10	2.270	6	2.266				
30	2.099					57	2.099
22	2.059	35	2.063				
14	2.003	18	2.007				
14	1.978	10	1.983				
13	1.955	20	1.957				
22	1.909	25	1.915				
23	1.882	20	1.886				
18	1.859	25	1.861				
8	1.833	10	1.833				
22	1.790					25	1.790
13	1.714	2	1.711			16	1.714
11	1.676	4	1.678				
11	1.630	8	1.633				

(1) - palygorskit s pyromorfitem a galenitem z Křížanovic; (2) - pyromorfít, JCPDS 19-701; (3) - palygorskit, JCPDS 21-550; (4) - galenit, JCPDS 5-0592

Obr. 2. Roztroušené jehličky pyromorfitu a zrna galenitu na palygorskitu, Křížanovice (velikost záběru $240 \times 192 \mu\text{m}$), BSE foto J. Malec.



Metodika výzkumu

Popisované minerály byly identifikovány rentgenometricky (přístroj Mikrometa II s difraktometrem GON 3, záření CuK α , vyhodnotil F. Novák) a pomocí kvalitativních analýz energiově disperzním mikroanalýzátozem Oxford LINK Systems ISIS series 300, který je spojen s rastrovacím mikroskopem CamScan 3200 (urychlovací napětí 15 a 20 kV, analytik J. Malec, Česká geologická služba v Praze). Orientační mikroanalýza malé plošky palygorskitu byla provedena energiově disperzním mikroanalýzátozem Noram systems 6, spojeným s elektronovým mikroskopem Hitachi S4800 (urychlovací napětí 20 kV, analytik J. Franc, Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR).

Mikrosnímky povrchu vzorků byly pořizeny ve zpětně odražených elektronech (BSE) na rastrovacím elektronovém mikroskopu Camscan 3200 v laboratoři České geologické služby v Praze (napětí 20 kV a 15 kV, foto J. Malec).

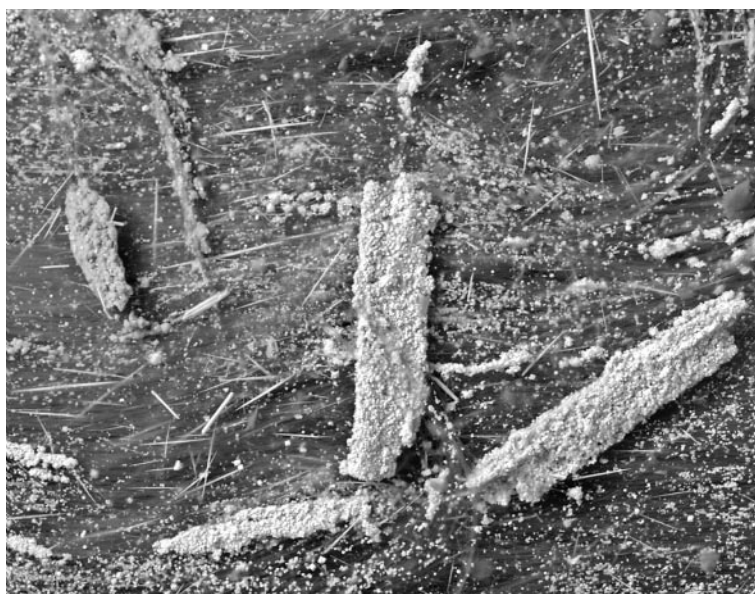
Popis studované mineralizace

Palygorskit, jehož vzorky počátkem roku 1990 z jílovité výplně pseudokrasové dutiny na 1. mezípatři odebral Jiří Šura, má většinou bílou barvu, pouze místy je zbarven do šeda až černošeda. Tvořen je velmi jemně vláknitými agregáty, jejichž vlákna o průměru $<1 \mu\text{m}$ jsou víceméně paralelní, ale zároveň vzájemně tak propletena, že mají vzhled kůže či papíru. Při rutinní ověřovací EDX-mikroanalýze z malé plošky jednoho vzorku byly vedle očekávaných obsahů Mg, Al a Si zjištěny i neobvyklé příměsi Pb a P. Kvantitativní analýzy ze tří bodů bez těchto příměsí dávají v průměru: MgO 17.6 %, FeO 1.1 %, Al $_2$ O $_3$ 8.1 %, SiO $_2$ 73.2 hm. %, což odpovídá palygorskitu bez započtení krystalové vody.

Následné podrobnější zkoumání pod elektronovým mikroskopem ukázalo, že na obou stranách povrchu palygorskitu i uvnitř mezi jeho vlákny se nacházejí mikroskopické jehlicovité agregáty i jednotlivá zrníčka a krystaly, projevující se v BSE obraze vysokým jasem (obr. 2), kterým se projevují látky



Obr. 3. Jehlickovité agregáty pyromorfitu narůstající na palygorskit, Křížanovice (velikost záběru $240 \times 192 \mu\text{m}$), BSE foto J. Malec.



Obr. 4. Svazky vláken palygorskitu obalené jemnými zrny anglesitu (prostřední a pravá část obrázku) a pyromorfitu (temnější v levé části); Křížanovice (velikost záběru $240 \times 192 \mu\text{m}$), BSE foto J. Malec.

s vyšší průměrnou molární hmotností. Kvalitativní mikroanalýzy prokázaly, že se jedná o pyromorfit, galenit a na jiném vzorku méně často i další oxidický minerál Pb, nejpravděpodobněji anglesit. Minerály Pb na palygorskite vytvářejí jakési řídké šmouhy, v nichž jsou jednotlivé minerály zastoupeny velmi nerovnoměrně. Určení palygorskite, pyromorfitu a galenitu bylo potvrzeno i pomocí rentgenových práškových dat (tab. 1). Linie těchto minerálů jsou v dobré shodě s tabelárními hodnotami pro palygorskite (JCPDS 21-550), pyromorfit (JCPDS 19-701) a galenit (JCPDS 5-0592). Anglesit se pro příliš malé množství ani v jednom ze dvou získaných záznamů neprojevil.

Pyromorfit tvoří jemné jehlicovité krystaly a jejich svazky; délka jehlicek je 2 - 70 μm , tloušťka <1 - 5 μm (obr. 2 a 3). Náznaky pseudohehexagonálního omezení jsou patrné pouze na silnějších jehlicích. Zjištěn byl i ve formě agregátů jemných izometrických zrn narostlých na svazcích vláken palygorskite. Orientační mikroanalýza (průměr ze tří bodových stanovení na relativně větších krystalech) odpovídá složení pyromorfitu s malou příměsí Ca: PbO 80.2 %, CaO 1.1 %, CuO 0.6 %, Cl 2.2 %, P_2O_5 15.9 hm. %. Místa byly zjištěny také nevelké obsahy Ce, La, Nd (do 2 %).

Galenit se na povrchu palygorskite nachází jako jednotlivá maličká izometrická zrnka se špatně rozlišitelnými tvary a nebo shluky několika zrn. Jejich velikost je od několika desetin do cca 10 μm (obr. 2). Pravděpodobný **anglesit** byl pozorován ve formě izometrických, nezřetelně krystalovaných zrn o velikosti pouze 1 - 3 μm , soustředěných do několik desítek μm velkých agregátů, které narůstají na svazky vláken palygorskite, místa spolu s pyromorfitem (obr. 4).

Závěr

Na mineralogických vzorcích, pocházejících z dutiny nehluboko pod povrchem baryt-polymetalického ložiska v Křižanovicích, byl v jílovité výplni s volným barytem zjištěn bílý palygorskite s jemnou impregnací makroskopicky neviditelných supergenických minerálů Pb. Palygorskite je produktem pokročilé hydrotermální alterace zrudněných metasomatitů, které vznikly přeměnou tektonicky postižených partií granitoidů (tonalitů nasavrckého masivu).

Za zdroj supergenických minerálů Pb je možno považovat primární galenit, rozložený zvětráním připovrchových partií ložiska. Pro sestupující roztoky s obsahem Pb pak palygorskite sloužil jako mechanická a sorpční bariéra, na níž došlo k vysrážení pyromorfitu, anglesitu (?) a druhotného galenitu. Jedná se o velmi neobvyklý typ mineralizace, který dosud nebyl na rudních ložiscích České republiky pozorován.

Literatura

- Bernard J. H. (1991): Empirical types of ore mineralizations in the Bohemian massif. - Geol. Survey, Prague.
- Drozen J., Hájek J., Špaček J. (1987): Kyzové ložisko Křižanovice v Železných horách. - *Věst. Ústř. Úst. geol.* **62**, 6, 351-361.
- Jurák L., Špaček J., Abraham M., Březina S. (1983): Předběžné výsledky průzkumu ložiska polymetalických rud Křižanovice. - *Geol. Průzk.* **25**, 6, 170-172.
- Kvaček M. (1988): Sulfidy. - MS, Ústav nerost. surovin, Kutná Hora.
- Kvaček M., Malec J. (1986): Výskyt zlata na Zn-Pb-Cu ložisku Křižanovice (Železné hory). - *Věst. Ústř. Úst. geol.* **61**, 1, 41-42.
- Novák F. (1999): Alofán, grosulár a ilmenit z Křižanovic v Železných horách. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **7**, 183-185.
- 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.