

Serpierit a zinekrosasit z Herlíkovic u Vrchlabí

Serpierite and zincrosasite from Herlíkovice near the town of Vrchlabí (Czech Republic)

Petr Pauliš¹, František Novák² & Petr Janák³

¹ Smíškova 564, 284 01 Kutná Hora, E-mail: petr.paulis@post.cz

² Dolní 265, 284 01 Kutná Hora

³ Ulrichovo nám. 854, 500 02 Hradec Králové

Serpierit a zinekrosasit byly nalezeny v magnetitovém skarnu s podřadnou polymetalickou Cu-Zn mineralizací ve štolě č. 2 ložiska Herlíkovice u Vrchlabí. Chemické složení serpieritu odpovídá empirickému vzorci: $\text{Ca}_{0,97}(\text{Cu}_{3,01}\text{Zn}_{0,78})_{\Sigma 3,79}(\text{SO}_4)_{2,08}(\text{OH})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Empirický vzorec zinekrosasitu je $(\text{Zn}_{1,15}\text{Cu}_{0,85})_{2,00}\text{CO}_3(\text{OH})_2$ s atomovým poměrem Zn/Cu = 1,38. Oba minerály vznikají v oxidační zóně ložiska jako sekundární produkty přeměny chalkopyritu a sfaleritu.

Serpierite and zincrosasite were found on the magnetite scarn with subordinate polymetallic Cu-Zn mineralization in the gallery No.2 of Herlíkovice deposit near the town of Vrchlabí (Czech Republic). Chemical composition of serpierite corresponds to empirical formula: $\text{Ca}_{0,97}(\text{Cu}_{3,01}\text{Zn}_{0,78})_{\Sigma 3,79}(\text{SO}_4)_{2,08}(\text{OH})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Empirical formula of zincrosasite is $(\text{Zn}_{1,15}\text{Cu}_{0,85})_{2,00}\text{CO}_3(\text{OH})_2$ corresponds to atomic ratio Zn/Cu = 1,38. Both minerals originated in oxidized zone of Herlíkovice deposit as alteration products of chalkopyrite and sphalerite which occurred close to described secondary mineralization.

Klíčová slova: serpierit, zinekrosasit, skarnové železnorudné ložisko, Herlíkovice, Krkonoše, Česká republika

Keywords: serpierite, zincrosasite, skarn ferruginous deposit, Herlíkovice, the Giant Mountains, Czech Republic

ÚVOD

Od roku 1995 probíhá na železnorudném skarnovém ložisku Herlíkovice báňsko historická dokumentace, kterou provádí Česká speleologická společnost ZO 5-02 Albeřice. V rámci tohoto průzkumu objevil třetí z autorů zajímavou sekundární mineralizaci se serpieritem – $\text{Ca}(\text{Cu,Zn})_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ a zinekrosasitem – $(\text{Zn,Cu})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$. Soustava starých i novějších důlních děl, které jsou známé jako Herlíkovické štoly, se nachází asi 6 km severně od Vrchlabí po levé straně Labe, u silnice vedoucí ze Špindlerova Mlýna do Vrchlabí (Obr. 1.). Tyto štoly jsou přírodní památkou, neboť zde mají zimoviště vzácné druhy netopýrů.

V Herlíkovicích se těžily železné rudy pravděpodobně od 15. století. Během 16. a 17. století byly doly nejvýnosnějším podnikem na těžbu železa v celých Krkonoších. V pozdějším období měla již těžba jen epizodický charakter. V letech 1820 až 1889 byla s přestávkami ražena spodní dědičná

štola, kterou byl celý důl odvodněn. Těžilo se však pouze 6 let. Krátce byly aktivity na ložisku obnoveny v letech 1916–1920. Poslední činností byl průzkum uranového zrudnění probíhající v letech 1952–1953, který však byl negativní. Během těchto průzkumných prací byly částečně přefárány dědičné štolky a vyraženo několik set metrů nových sledných chodeb i krátkých překopů, které podsedaly nebo obkružovaly staré dobývky (TÁSLER 1998). Historií těžby na ložisku se podrobně zabýval JANGL (1956).

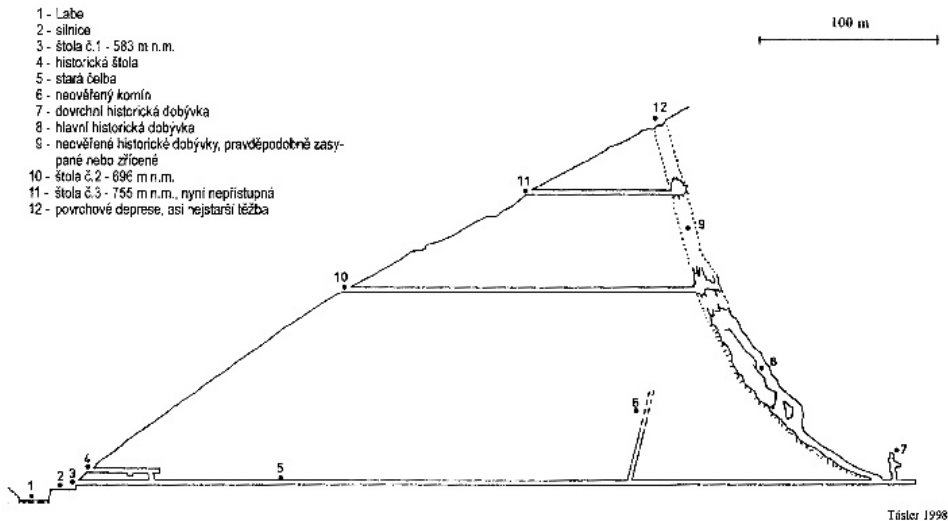
Na herlíkovicím ložisku byly těženy magnetitové skarny, které tvořily nepravidelná čočkovitá tělesa uložená konkordantně ve svorových rulách (TÁSLER 1998). Na mocnost rudního tělesa, které je strmě uložené, lze usuzovat pouze nepřímou, podle parametrů komory asi 150 m dlouhé a až 15 m mocné, vzniklé po selektivním dobývání magnetitu (KETTNER 1919). Mocnost jediné přístupné polohy magnetitu je pouze 10 až 60 cm. Směr magnetitových rudních poloh se pohybuje od SSV-JJZ až po Z-V (POŠMOURNÝ 1982).



Obr. 1. Ukázka středověké ražby v Herlíkovicích (štola č. 1), foto P. Janák

Fig. 1. Example of medieval mining at Herlíkovice (gallery No. 1), photo by P. Janák

ORIENTAČNÍ ŘEZ HERLÍKOVICKÝMI ŠTOLAMI



Obr. 2. Orientační řez Herlíkovicými štolami (podle Táslera 1998).

Fig. 2. Schematic cross-section of the Herlíkovic galleris (after Táslér 1998).

Rudní polohy obsahovaly kvalitní železnou rudu s obsahem železa od 50 do 70 %. (CHRT 1959). Vedle magnetitu jsou ve skarnech zastoupeny hlavně granáty andraditového složení, pyroxeny, epidot, amfiboly (ferohornblend, tremolit), chlority, stilpnomelan, kalcit a další. Charakteristická je přítomnost sulfidů, zejména pyritu a chalkopyritu (POŠMOURNÝ 1982). KRATOCHVÍL (1958) uvádí z Herlíkovic baryt, biotit, dolomit, fluorit, hematit, chalkopyrit s malachitem, kalcit, limonit, magnetit, pyrit, sfalerit, siderit, granát a skapolit. Nověji byl v Herlíkovicích zjištěn mikroskopický kasiterit (CHALOUPSKÝ & al. 1989) a stilpnomelan (MELKA & POŠMOURNÝ 1985).

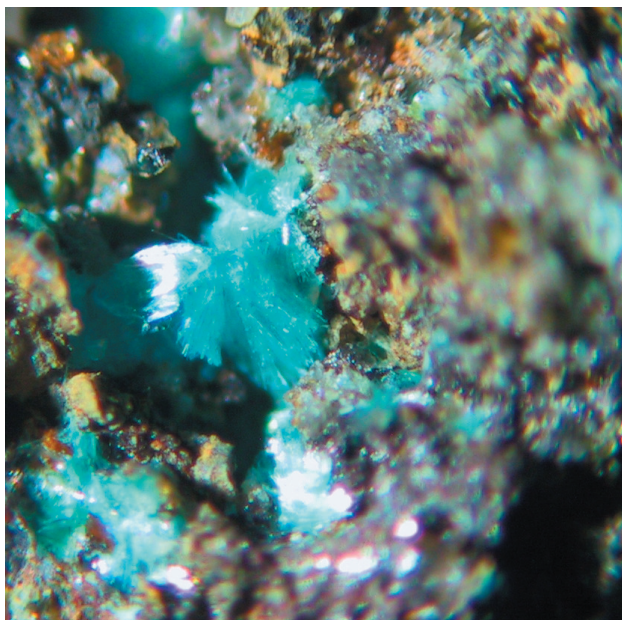
Popis starých důlních děl podává TÁSLER (1998). Ložisko otevíraly tři štoly: nejnižší je položená štola č. 1 (ústí v nadmořské výšce 583 m, Obr. 1.), nejvýše pak štola č. 3 (755 m). Řez ložiskem je na Obr. 2. Popisované minerály byly nalezeny v nevelké rozrážce v koncové části štoly č. 2. Oba minerály byly nalezeny na ploše o rozměrech cca 30 x 30 cm nápadně zeleným zbarvením.

METODIKA VÝZKUMU

Popisované minerály byly identifikovány rentgenograficky na přístroji Mikrometa II s pomocí difraktografu GON 3, CuK_α záření a Ni filtru (analytik Dr. J. Ševců). Chemické složení bylo sledováno energiově disperzním mikroanalyzátozem LINK 860/2 ve spojení s rastrovacím mikroskopem Tesla BS 300 v Ústavu nerostných surovin a.s. Kutná Hora (analyzoval ing. P. Pauliš).

POPIS SEKUNDÁRNÍ MINERALIZACE

Sekundární mineralizace byla zjištěna v alterovaném prokřemeněném jemnozrnném skarnu s převahou pyroxenu, který obsahuje jemně zrnité impregnace chalkopyritu a tmavého sfaleritu. Nápadnějším minerálem je serpierit, který tvoří nepravidelně vyvinuté, dlouze tabulkovité až jehličkovité krystalky o velikosti do 1 mm (Obr. 3.). Je blankytně modrý, průsvitný a skelně lesklý. Je vyvinut v puklinách, kde nasedá na zvětralou porézní až drobně kavernózní horninu. Vyskytuje se izolovaně nebo ve formě drobných,



2–3 mm velkých agregátů, které bývají někdy vějířnatě uspořádané. Na hornině též tvoří jemné povlaky světlejší barvy.

Obr. 3. Mikrofotografie serpieritu z Herlíkovic, velikost krystalu je 0,5 mm. Foto Z. Dvořák

Fig. 3. Photomicrograph of serpierite from Herlíkovic, crystal size 0,5 mm. Photo by Z. Dvořák

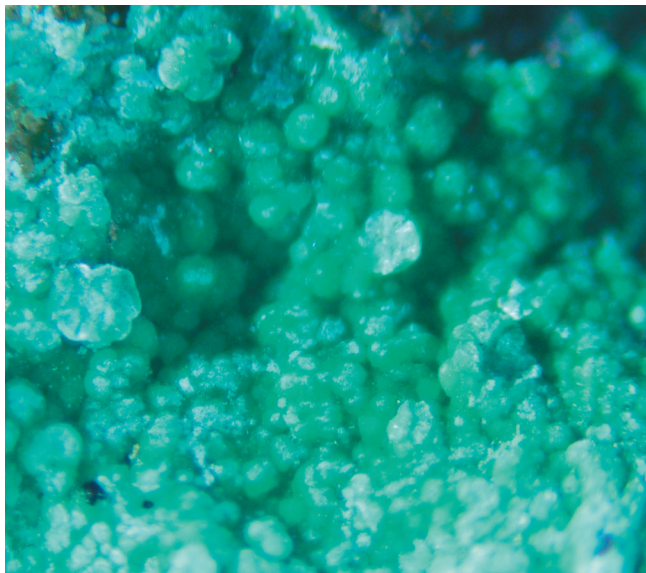
EDX analýza s dopočítanou H_2O a přepočtená na 100 hmot. % dává: 8,55 CaO; 37,67 CuO; 10,04 ZnO; 26,14 SO_3 ; 0,60 SiO_2 a 17,00 H_2O . Výpočtem na bázi 17 kyslíků odpovídá tato analýza empirickému vzorci: $Ca_{0,97}(Cu_{3,01}Zn_{0,78}/\Sigma_{3,79})(SO_4)_{2,08}(OH)_6 \cdot 3 H_2O$. Atomový poměr Cu/Zn = 3,86 svědčí o tom, že analyzovaný vzorek z Herlíkovic je chudší v obsahu Zn, než vzorek serpieritu z originální lokality Laurion v Řecku, který má Cu:Zn = 1 (ANTHONY & al. 2003). Obsah SiO_2 patří malé heterogenní příměsi křemene z podložky.

Prášková rentgenografická data serpieritu z Herlíkovic jsou blízka tabulkovým hodnotám pro tento minerál (JCPDS 22-148). Na záznamu byly změřeny tyto hlavní linie: 10,1 (86); 5,07 (82); 3,39 (100); 3,18 (50); 2,69 (20) a 2,45 (20).

Druhým popisovaným minerálem je zinekrosasit, tvořící světle až tmavě zelené tenké kůry a povlaky mikrokrytalických agregátů. Jsou hedvábně lesklé a místy mají hroznovitý povrch (Obr. 4.). V částečně dehydratovaných partiích jsou zelenavě šedé. Asociuje se serpieritem a limonitem.

EDX analýza potvrdila přítomnost hlavních složek Cu a Zn a malou příměs S a Si (< 1 hmot. %). Z přepočtu na vzorec zinekrosasitu $(Zn,Cu)_2CO_3(OH)_2$ vyplývá, že analyzovaný minerál obsahuje 41,89 ZnO a 30,27 hmot. % CuO, což odpovídá empirickému vzorci $(Zn_{1,15}Cu_{0,85})_{2,00}CO_3(OH)_2$. Atomový poměr Zn/Cu je 1,38. U rosasitů se tento poměr pohybuje kolem 0,69 a zinekrosasit z Tsumebu má 1,13 (STRUNZ 1959 in BERNARD, ROST & al. 1992).

Prášková rentgenografická data herlíkovského zinekrosasitu jsou blízka hodnotám rosasitu (JCPDS 35-502). Změřeny byly tyto hlavní linie: 6,00 (80); 5,097 (90); 3,709 (100); 3,028 (60); 2,600 (40) a 2,158 (60). Zinekrosasit má hodnoty d blízke rosasitu. Jako malé příměsi byla rentgenograficky zjištěna data malachitu.



Obr. 4. Mikrofotografie zinekrosasitu z Herlíkovic, velikost záběru 2 mm. Foto Z. Dvořák
Fig. 4. Photomicrograph of zincrosasite from Herlíkovic, size of detail 2 mm. Photo by Z. Dvořák

ZÁVĚR

Serpierit i minerály z rosasitové skupiny patří v České republice k poměrně vzácným minerálům, které vznikají v oxidační zóně ložisek Zn a Cu. Serpierit byl u nás nalezen na dolech Anna, Prokop a Lill v Příbrami, na Schnödově pni v Krásně a v Modré štole ve Zlatých Horách (PAULIŠ 2003). Zinekrosasit dosud u nás nebyl zjištěn. Rosasit je znám z Vrančic u Příbrami (PAULIŠ 2003) a z Horní Rokytnice (ústní sdělení J. Malec).

Oba popisované minerály vznikly v oxidační zóně ložiska druhotnou přeměnou primárních sulfidů, přičemž hlavním zdrojem Cu a Zn byly chalkopyrit a sfalerit, jejichž přítomnost byla v blízkosti popisované supergenní mineralizace ověřena.

SUMMARY

Secondary minerals serpierite and zincrosasite were found on the magnetite scarn with subordinate polymetallic Cu-Zn mineralization in the gallery No.2 of Herlíkovice deposit near the town of Vrchlabí (Czech Republic). Serpierite has sky blue colour, glass lustre. It forms irregularly developed tabular or acicular crystals up to 1 mm in size and finegrained aggregates. Chemical composition corresponds to empirical formula: $\text{Ca}_{0.97}(\text{Cu}_{3.01}\text{Zn}_{0.78})_{\Sigma 3.79}(\text{SO}_4)_{2.08}(\text{OH})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ with atomic ratio Cu/Zn = 3,86. Zincrosasite has light to dark green colour, silk lustre and forms coatings or thin crusts with microcrystalline structure. Empirical formula $(\text{Zn}_{1.15}\text{Cu}_{0.85})_{2.00}\text{CO}_3(\text{OH})_2$ corresponds to atomic ratio Zn/Cu = 1,38 showed dominant Zn component. Both minerals originated in oxidized zone of Herlíkovice deposit as alteration products of chalkopyrite and sphalerite which occurred close to described secondary mineralization.

LITERATURA

- ANTHONY J. W., BIDEAUX R. A., BLADT K. W. & NICHOLS M. C. 2003: Handbook of mineralogy, volume V: Borates, Carbonates, Sulfates. Mineral data publishing, Tucson.
- BERNARD J. H., ROST R. & al. 1992: Encyklopedický přehled minerálů. Academia, Praha.
- CHALOUPSKÝ J. & al. 1989: Geologie Krkonoš a Jizerských hor. Ústřední ústav geologický, Praha.
- CHRT J. 1959: Dosavadní výsledky vyhledávacího průzkumu na ložiskách skarnového typu v Krkonoších a v Krušných horách. – Geol. Průzk., 1 (1): 3–8.
- JANGL L. 1956: Krkonošská ložiska, IV. Historie dolování na lokalitách Herlíkovice a Hanapetrova Paseka. MS Geofond, Praha.
- KETTNER R. 1919: O magnetovcovém ložisku u Herlíkovic (Hackelsdorfu) sev. od Vrchlabí. – Horn. věst., 1: 82–85, 93–96.
- KRATOCHVÍL J. 1958: Topografická mineralogie Čech II. Nakladatelství ČAV, Praha.
- MELKA K. & POŠMOURNÝ K. 1985: Stilpnomelane from the proterozoic of the Krkonoše Mts. 5th Meeting of the European clay groups, Univ. Karlova, 169–179. Praha.
- PAULIŠ P. 2003: Minerály České republiky. Kuttna, Kutná Hora.
- POŠMOURNÝ K. 1982: Stratiformní železné rudy v krystaliniku sv. části Českého masívu (Krkonoše, Železnobrodsko, Orlické hory). – Sbor. geol. Věd, Lož. geol. mineral., 23: 125–170.
- TÁSLER R. 1998: Historické dobývky v Herlíkovických štolách. – Speleo, 27: 27–31.