PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

Pyromorfit, kintoreit a cerusit z historického Ag-Pb-Zn ložiska Ratibořské Hory (Česká republika)

Pyromorphite, kintoreite and cerussite from the historical Ag-Pb-Zn ore deposit Ratibořské Hory (Czech Republic)

Luboš Vrtiška*, Radana Malíková, Zdeněk Dolníček a Jiří Sejkora

Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice; *e-mail: lubos_vrtiska@nm.cz

VRTIŠKA L, MALÍKOVÁ R, DOLNÍČEK Z, SEJKORA J (2019) Pyromorfit, kintoreit a cerusit z historického Ag-Pb-Zn ložiska Ratibořské Hory (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 27(2): 394-410 ISSN 2570-7337

Abstract

Rich samples of supergene Pb minerals (pyromorphite, kintoreite and cerussite) were found at the historical Ag-Pb-Zn deposit Ratibořské Hory near Tábor (southern Bohemia, Czech Republic). Their occurrence is bound to cracks, cavities and quarz - opal veins in altered gneiss. Pyromorphite forms white, grey, yellow and green euhedral crystals up to 15 mm in size. Pyromorphite is hexagonal, space group $P6_{./m}$ with unit-cell parameters refined from the X-ray pow-der diffraction data: a 9.979(4), *c* 7.3315(2) Å and V 632.3(2) Å³ (greenish yellow pyromorphite). Empirical formulas are: Pb_{4.99}Ca_{0.22} [(PO₄)_{2.96}(AsO₄)_{0.03}(CrO₄)_{0.01}]_{23.00}Cl_{1.14} (yellow to green pyromorphite) and Pb_{4.53}Ca_{0.59} [(PO₄)_{2.95}(AsO₄)_{0.22}]_{23.00}Cl_{1.12} (white to grey pyromorphites). Kintoreite was observed as orange-yellow crust composed of euhedral crystals up to 30 µm in size and as a yellow radial aggregates up to 100 µm. Kintoreite is trigonal, space group R-3m with refined unit-cell parameters: a 7.316(7), *c* 16.854(1) Å, V 781.2(7) Å³. Its empirical formula is (Pb_{1.08}Ca_{0.03})_{21.11} (Fe_{2.99}Al_{0.07}Cu_{0.01}Zn_{0.01}Cr_{0.03})_{23.11}[(PO₄)_{0.94}(AsO₄)_{0.04}(SO₄)_{0.02}]_{21.00}(PO₃OH)_{1.00}(OH)_{5.51}. Cerussite forms beige up to 4 mm large subhedral crystals. Cerussite is orthorombic, space group *Pmcn* with refined unit-cell parameters: *a* 5.1835(4), *b* 8.5011(7), *c* 6.1464(5) Å, V 270.84(4) Å³. An occurrence of Sn-rich phosphates (probably kintoreite and plumbogummite) with content of SnO₂ up to 16 wt. % is very interesting, these minerals will be part of following detailed research.

Key words: pyromorphite, kintoreite, cerussite, Sn-rich phosphates, unit-cell parameters, chemical composition, Staré hory, Ratibořské Hory deposit, Czech Republic

Obdrženo 9. 9. 2019; přijato 8. 11. 2019

Úvod

Supergenní minerály, typické pro Ag-Pb-Zn ložiska, jsou z Ratibořských Hor, respektive z rudního revíru Stará Vožice - Ratibořské Hory, historicky považovány za velmi vzácné; v literatuře je často uváděna dokonce absence supergenní zóny. V nevelké míře však zde byly tyto minerály zjištěny, jejich výskyty jsou shrnuty v práci Vrtišky et al. (2019). Většinou se jedná o velmi drobné krystaly či práškovité povlaky vzniklé nejčastěji zvětráváním v haldovém materiálu. V této práci jsou studovány supergenní minerály z okolí Starohorského rybníka nedaleko Vřesců a Ratibořských Hor, které velikostí krystalů (pyromorfit, cerusit) přesahují dosud učiněné nálezy v tomto revíru nebo odsud nebyly známé (kintoreit) a dokazují přítomnost supergenní zóny in-situ v této části rudního revíru.



Obr. 1 Mapa s vyznačeným výskytem studované mineralizace u Ratibořských Hor (podle www.mapy.cz).

Geologická a mineralogická situace ložiska

Historický polymetalický rudní revír Stará Vožice - Ratibořské Hory se nachází přibližně 10 km vzdušnou čarou sv. od města Tábor (jižní Čechy, Česká republika). Těžba se zde soustřeďovala na dobývání stříbrných rud. Revír často bývá rozdělován na dva samostatné rudní okrsky navzájem oddělené několikakilometrovým hluchým pásmem: a) okrsek Stará Vožice, historicky známý také jako "hory hlasivské", rozprostírající se mezi Hlasivem, Rašovicemi a Řemíčovem; b) okrsek Ratibořské Hory, ležící mezi Vřesci a Ratibořicemi. Oba okrsky spadají v rámci Českého masivu do jednotky moldanubika a jsou situovány v okolí významné tektonické linie označované jako blanická brázda. Jedná se o zlomové pásmo probíhající v délce přes 200 km od Českého Brodu kolem Blaníku, Tábora k Českým Budějovicím a dále k jihu do Rakouska směrem na Linz. Jeho šířka kolísá mezi 5 - 12 km a název dostalo podle řeky Blanice, která jím protéká. Souhrnné informace o blanické brázdě podává Kadlec (2017).

Na blanickou brázdu je spolu s Ratibořskými Horami a Starou Vožicí vázáno množství dalších ložisek převážně Ag-Pb-Zn rud (např. Rudolfov, Stříbrná Skalice, Zvěstov) a Au rud (např. Roudný, Dobrá Voda). Prognózním oceněním ložisek blanické brázdy se zabýval Nouza (1988). Součástí blanické brázdy je i nejvýznamnější tektonická porucha studovaného revíru, tzv. jílová rozsedlina. Tato porucha má směr zhruba SSV - JJZ a odděluje biotitické pararuly na západě od dvojslídných pararul (tzv. chýnovských svorů) na východě. Rudní žíly vystupují po obou stranách jílové rozsedliny a zaujímají dva dominantní směry průběhu SZ - JV a SSV - JJZ (Koutek 1963).

Počet rudních žil v okrsku Stará Vožice se odhaduje na 20 (včetně odžilků a netěžitelných málo zrudněných rozsedlin), v okrsku Ratibořské Hory pak na 20 - 24. Jejich mocnost se pohybuje od 2 cm do 1 m (výjimečně až 1.5 m; průměrně se uvádí 10 - 15 cm) a dosahují délky okolo 1 km (Chábera, Ouředníková 1979). K nejvýznamnějším žilám starovožického okrsku patřily Dobrá naděje a Kateřina. Dále byly významné například žíly Nanebevstoupení Páně, Václav a Marie. Žíly byly těženy v hloubkách až 380 m (Čech et al.



Obr. 2 Starohorský rybník jz. od Ratibořských Hor, pohled od SV; stav srpen 2017, foto L. Vrtiška.



Obr. 3 Terénní průzkum na lokalitě Ratibořské Hory - Starohorský rybník; stav srpen 2017, foto L. Vrtiška.



Obr. 4 Letecké snímky oblasti Starohorského rybníka s patrnými (dnes již aplanovanými) pozůstatky po těžbě v místě dnešního pole, šířka zobrazeného území cca 700 m; rok 1953 (podle www.kontaminace.cenia.cz).



Obr. 5 Digitální model reliéfu 5. generace okolí Starohorského rybníka s patrnou pinkovou linií a vyznačením místa s výskytem studovaných minerálů. Model pořízen mezi roky 2009-2013 (podle www.arcgis.com).



1952). Obsahy stříbra se pohybovaly průměrně v rozmezí 600 - 5000 g/t, přičemž byly zastiženy akumulace s obsahy Ag přesahujících 20 000 g/t (Nouza 1986). V roce 1652 bylo na díle Boží Požehnání nafáráno žilné křížení s rudami obsahujícími až 16 424 g/t. Později byly zastiženy rudy s obsahem až 57 960 g/t. Mezi nejvýznamnější žíly okrsku Ratibořské Hory pak patřily například Trojická, Eleonora, Matyášova, Tří Králů, Karlova aj. Obsahy stříbra zde výjimečně dosahovaly až 2.5 % (např. některé partie na žíle Jan Antonín; Bernard et al. 1967). V 19. století byla na díle Lopeček místy těžena ruda bohatá argentitem, obsahující až 50 % stříbra (Bernard et al. 1967). Celková produkce stříbra z revíru je odhadována na 100 až 120 tun (Nouza 1986).

Hlavními těženými minerály na ložisku byly převážně galenit a sfalerit obsahující inkluze stříbrných minerálů. Menší význam pro těžbu pak měl tetraedrit (resp. freibergit; Bernard, Hak 1960; Šrein 1985; Velebil et al. 2016), chalkopyrit, pyrit a arsenopyrit. Výnosnost žil zvyšovala hlavně přítomnost ušlechtilých stříbrných rud (stefanitu, pyrargyritu, akantitu) a vzácně i ryzího stříbra. Vzácně zde byl zjištěn také polybasit a xantokon (Šrein, Řídkošil 1981; Šrein 1985) a nejnověji na jednom vzorku z Ra-

- Obr. 6 Výřez historické mapy důlních děl v okolí Ratibořských Hor s vyobrazením pinkového pásma v okolí Starohorského rybníka (vpravo dole); v levé části mapy jsou vyobrazena paralelní důlní díla s šachtami Zdař Bůh, Dorota a Jiří; vznik 1797, autoři Jaresch, Johann. In: Báňské mapy [online]. Praha: Česká geologická služba. Dostupné z: https:// mapy.geology.cz/banske_mapy/; Státní oblastní archiv v Třeboni. Sig. D 1.
- Obr. 7 Čiré dokonale omezené hexagonální krystaly pyromorfitu, Starohorský rybník, šířka záběru 2 mm, foto L. Vrtiška.

tibořských Hor ze sbírky Národního muzea v Praze také pyrostilpnit (nepublikovaná data autorů). V historické literatuře je odsud často uváděn také proustit, jehož výskyt je však sporný. Nerudní výplň žil je tvořena převážně křemenem, dolomitem, ankeritem, vzácněji pak barytem, kalcitem a sideritem. V historické literatuře je zmiňován také výskyt palygorskitu (skalní kůže) (Ferber 1774; Fersman 1912). Bližší charakteristiku některých zdejších minerálů či minerálních asociací uvádějí například Vrba (1887); Kaplanová (1912); Rosický (1929); Čech et al. (1952); Pačes (1958); Bernard, Hak (1960); Sobotka (1961); Šrein (1985); Vrtiška (2015); Welser et al. (2018).

Historie těžby

První písemná zpráva o zdejší těžbě pochází z roku 1526, kdy král Ludvík Jagellonský propůjčil bratřím Měděncům práva na těžbu stříbra v okolí Ratibořic. Kořan (in: Čech et al. 1952) a Kořan (1954) uvádí teorii, že ložiska v okolí Ratibořských Hor musela být známa již ve 13. či 14. století. V této souvislosti se zmiňuje o stříbrných dolech u záhadného hornického města Bresnicz či Vřesník, uváděného v životopisu Karla IV. Toto město bylo různými autory spojováno s několika odlišnými lokalitami. Kořan (1954) se na základě toho, že toto město bylo stavěno téměř na úroveň Kutné Hory domnívá, že se muselo jednat o větší ložisko a Vřesník pak mohl být nejspíše totožný s Vřescemi u Ratibořských Hor. Tomu dle něj napovídá i transkripce Vřesců v historických pramenech ze 16. století, kde se nazývají Przisnic, Presnitz, Bssesnitz či Vreschnitz. Dle Kořana se v literatuře již v 16. století píše o dílech jv. od Podolí jako o starých dolech a toto území se dodnes nazývá "Staré hory" se "Starohorským rybníkem". O tom, že v oblasti Starých hor probíhala těžba již před zmiňovaným rokem 1526, by mohl svědčit také nález opracovaného, asi 80 cm dlouhého trámu s kruhovým otvorem uprostřed, učiněný během výkopových prací v rámci výzkumu pro tuto práci. Poslední letokruh tohoto opracovaného kmene byl dendrochronologickou metodou předběžně datován do roku 1259. Jednou z teorií je, že se mohlo jednat o ložisko vertikálního rumpálu. Přesnější interpretace toho, zda byl trám skutečně využíván k těžbě a především ve které době, je však dosud problematická.



Obr. 8 Bílé kulovité agregáty pyromorfitu, Starohorský rybník, šířka záběru 3 mm, foto L. Vrtiška.



Obr. 9 Bílé jehlicovité krystaly pyromorfitu částečně pokryté kůrou kintoreitu, Starohorský rybník, šířka záběru 3.5 mm, foto L. Vrtiška.



Obr. 10 Starší generace sloupcovitých krystalů pyromorfitu se žlutým kulovitým kintoreitem a mladším žlutozeleným pyromorfitem, Starohorský rybník, šířka záběru 3 mm, foto L. Vrtiška.



Obr. 11 Starší generace sloupcovitých krystalů pyromorfitu s kulovitým kintoreitem a mladším pyromorfitem, Starohorský rybník, šířka záběru 3 mm, BSE foto L. Váchová.



Obr. 12 Starší generace sloupcovitých krystalů pyromorfitu s kulovitým kintoreitem a mladším pyromorfitem, Starohorský rybník, šířka záběru 1.5 mm, BSE foto L. Váchová.



Souvislejší zprávy o těžbě v revíru se začínají objevovat až po roce 1550. V té době byla u Ratibořských Hor nalezena v hloubce 20 m kvalitní stříbrná ruda a na těžbě se začíná podílet rod Rožmberků. Rozmach dolování v revíru vedl k tomu, že již roku 1564 žádal táborský hormistr, aby byl ustanoven samostatný dozorce jak pro hory ratibořské, tak i košínské, ke kterým přibyly od roku 1561 hory hlasivské, tj. starovožické. Doly byly z počátku v majetku převážně měšťanských těžařů z Tábora, Příbrami, Jindřichova Hradce, Jihlavy, Prahy, Českých Budějovic a Týna nad Vltavou, ale i zahraničních těžařů či drobné šlechty. Po smrti Petra Voka roku 1611 připadly podle úmluvy z roku 1601 rožmberské doly v Ratibořských Horách králi (Čech et al. 1952).

V roce 1623 koupili Eggenberkové chýnovské panství, vesnici Blanici a Starou Vožici a v roce 1624 jim prodal král cech Tří králů. Roku 1627 pak koupili Vřesce, Ratibořice, Malenín a Podolí, čímž se stala větší část revíru součástí velkého panství. I když dolv během třicetileté války upadaly, probíhala zde poměrně intenzivní těžba, avšak s postupnou klesající tendencí. Těžba se částečně začíná obnovovat několik let po skončení třicetileté války. V té době (v roce 1654) byly Nové Ratibořice povýšeny na město a přejmenovány na Ratibořské Hory. Na přelomu 17. a 18. století však dochází k největšímu úpadku dolů. Po roce 1700 se prováděly jen nejnutnější udržovací práce. Roku 1719 zdědili eggenbergský majetek Schwarzenbergové, kteří po roce 1724 začali s obnovou těžby. V té době byl pořízen vodotěžný stroj a k těžbě se začalo využívat střelného prachu. Od roku 1745 se započalo s obnovou díla Dobrá naděje u Staré Vožice (Čech et al. 1952).

V roce 1751 se začal na těžbě podílet kníže František Josef Kuensburgský, který nechal razit štoly Sv.

Obr. 13 Vějířovité agregáty staršího šedého a mladšího zeleného pyromorfitu, Starohorský rybník, šířka záběru 6 mm, foto L. Vrtiška.

Trojice a Leopold v Řemíčově u Staré Vožice. Největšího rozmachu dosáhl revír v 70. letech 18. století. Situaci mezi Schwarzenbergy a Kuenburgy ve starovožickém okrsku vyjasnila vzájemná smlouva, podle které převzali Schwarzenbergové Leopoldovu štolu a razili ji dále na svoje náklady, právo na její používání však zůstalo i Kuenburgům a obě strany se dohodly, že každá bude dolovat pouze na svém území. Od roku 1771 do roku 1800 bylo vytěženo více než 39 tun stříbra. Na počátku 19. století začínají doly opět stagnovat. V té době dochází k pokusům o záchranu těžby. Kolem roku 1810 probíhala větší důlní činnost jen na řemíčovských dolech u Staré Vožice. Poslední pokusy o záchranu těžby však končí roku 1852, kdy bylo odvedeno poslední stříbro do pražské mincovny. Poté se prováděli jen drobné pokusné a udržovací práce a docházelo k částečnému přetěžování hald (Čech et al. 1952).

Na přelomu 19. a 20. století se Schwarzenbergové neúspěšně pokoušejí doly pronajímat. Jejich doly si na krátkou dobu pronajala anglická firma J. Carrie Struthers Mac Lav v Londýně, která pracovala v Josefově štole v úseku žíly Všech svatých. Od roku 1919 byla obnovována štola Josef a byla otevřena šachta Hloubení na žíle Všech svatých, tyto práce však byly zastaveny roku 1927. V letech 1915 a 1927 byly doly nabídnuty státu, který však neprojevil zájem, čímž byly veškeré práce ukončeny a revír byl opuštěn. Dostupné historické údaje o revíru shrnuli Čech et al. (1952); na základě jejich publikace byla zpracována i tato kapitola. Dále se pak historií zabývají či ji stručněji shrnují například Grimm (1872); Majer (1956); Tywoniak (1974, 1978); Chábera, Ouředníková (1979); Nouza (1986); Velebil (2000) či Zemek (2012).

Metodika výzkumu

Barevné mikrofotografie byly pořízeny pomocí mikroskopu Nikon SMZ 25 s digitální kamerou Nikon DS-Ri2 a funkce skládání obrazu za použití programu NIS Elements AR verze 4.20. Fotografie obrazu zpětně rozptýlených elektronů (BSE) byly pořízeny na elektronovém skenovacím mikroskopu Hitachi S3700-N (Národní muzeum, Praha).

Rentgenová prášková difrakční data studovaných fází byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muze-



Obr. 14 Krystaly žlutého až žlutozeleného pyromorfitu s šedou centrální částí, Starohorský rybník, rozměry 120 x 60 mm, foto L. Vrtiška.



Obr. 15 Krystaly žlutého až žlutozeleného pyromorfitu s šedou centrální částí, Starohorský rybník, šířka záběru 25 mm, foto L. Vrtiška.



Obr. 16 Srostlice krystalů žlutého pyromorfitu, Starohorský rybník, šířka záběru 11 mm, foto L. Vrtiška.



Obr. 17 Sloupcovité krystaly žlutého pyromorfitu, Starohorský rybník, šířka záběru 1 mm, foto L. Vrtiška.



Obr. 18 Sloupcovité krystaly žlutozeleného pyromorfitu, Starohorský rybník, šířka záběru 8 mm, foto L. Vrtiška.



Obr. 19 Oboustranně ukončené sloupcovité krystaly žlutozeleného pyromorfitu, Starohorský rybník, šířka záběru 2 mm, foto L. Vrtiška.

um, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití CuKa záření (40 kV, 40 mA). Práškové preparáty byly naneseny 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 studovaných vzorků bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha, analytik Z. Dolníček a L. Vrtiška) za podmínek: WD analýza. 15 kV, 10 nA, průměr svazku elektronů 2 µm, použité standardy: albit (NaKa), sanidin (AlKa, SiKa, KKα), diopsid (MgKα), apatit (PKα, CaK α), vanadinit (PbM α), klinoklas (AsL α), YVO₄ (YL α), rodonit (MnK α), Sn (SnLα), halit (ClKα), Bi (BiMα), celestin (SrLβ, SKα), hematit (FeKα), V (VK α), cpx (CuK α), ZnO (ZnK α), Co (CoK α), baryt (BaL β), LiF (FK α), Cr_2O_3 (CrK α), InAs (InL β).

Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0.01 - 0.05 hm. % pro jednotlivé prvky). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

Charakteristika studované mineralizace

Studované ukázky pocházejí z terénních sběrů učiněných na poli 50 - 100 m jz. od Starohorského rybníka (cca 1.6 km zjz. od Ratibořských Hor; 1.2 km ssz. od Vřesců; GPS souřadnice 49.4586978°N, 14.7476461°E; obr. 1 a 2). Vyhledání lokality provedl první z autorů v roce 2015 na základě nepříliš konkrétních informací v literárních pramenech (např. Čech et al. 1952). V roce 2017 byly na lokalitě s povolením zde hospodařící zemědělské společnosti provedeny hloubkové terénní práce, které odkryly nálevkovité prohlubně starých důlních děl v minulosti zasypané vytěženou hlušinou (obr. 3). V tomto materiálu byly nalezeny velmi bohaté ukázky převážně pyromorfitu, vzácněji pak cerusitu. Historické práce byly

ověřeny do hloubky cca 3 - 4 metry, kde haldový materiál postupně vykliňoval. Tato důlní díla jsou součástí linie pinek, která pokračuje dále sz. směrem do přilehlého lesa, kde jsou pinky dodnes dobře patrné (obr. 4 -5). Vyobrazeny jsou téměř na všech historických důlních mapách, které tuto oblast zahrnují (obr. 6). Pinkové pásmo bylo od SZ podfáráno štolou Markéta. Od JZ pak bylo toto pásmo téměř kolmo kříženo štolou Ferdinand. Vzorky s kintoreitem byly sbírány pouze na povrchu v ornici a to cca 50 - 80 m jižněji od uvedených souřadnic.

Pyromorfit

Pyromorfit se na ložiscích geneticky spjatých se strukturou blanické brázdy vyskytuje relativně vzácně, většinou v podobě povlaků či drobných krystalů. Historicky jsou známé výskyty pyromorfitu v rudolfovském rudním revíru z lokalit Rudolfov, Adamov, Hůry a Libníč (Ulrich 1926; Kořan, Koutek 1947; Oswald 1959; Chábera 1982). Z ložiska Hříva u Louňovic pod Blaníkem uvádějí pyromorfit Hübst et al. (2011). Nově byl pyromorfit zjištěn z Kostelních Střimelic (Králová et al. 2017) v podobě jednotlivých krystalů a jejich skupinek či kůr s drúzovitým povrchem. Krystaly pyromorfitu z této lokality mají zvýšené obsahy Ca, jsou bílé, někdy lehce nažloutlé nebo slabě namodralé či našedlé, na některých vzorcích světle zelené, soudečkovitého tvaru, velké řádově desetiny mm. V mineralogické sbírce Národního muzea v Praze je uložena ukázka zeleného pyromorfitu z Tučap u Soběslavi. V současné době byl zjištěn v rámci probíhajícího mineralogického výzkumu lokality Stříbrnice u Zvěstova.

Z revíru Stará Vožice - Ratibořské Hory byl pyromorfit ojediněle nalezen prvním autorem na poli u haldy dolu Matyáš u Ratibořských Hor, kde tvoří zelené povlaky a kulovité agregáty do velikosti 4 mm v dutinách křemene. Předmětem této práce je pak studium pyromorfitu a doprovodných supergenních minerálů z pole u Starohorského rybníka u Ratibořských Hor, odkud ho zmiňují jako první Čech et al. (1952) v podobě žlutozelených krystalických agregátů na trhlinách ruly. Dále jsou zmíněny v nepublikovaných pracích Kebrta (1973) a Šreina (1985); dle ústního sdělení V. Šreina rovněž od Starohorského rybníka.

Na nově získaných vzorcích bylo

Obr. 20 Sloupcovité krystaly žlutozeleného pyromorfitu, Starohorský rybník, šířka záběru 5 mm, foto L. Vrtiška.



Obr. 21 Radiální agregáty krystalů žlutozeleného pyromorfitu, Starohorský rybník, šířka záběru 7 mm, foto L. Vrtiška.



Obr. 22 Barevně zonální sloupcovité krystaly žlutozeleného pyromorfitu, Starohorský rybník, šířka záběru 3 mm, foto L. Vrtiška.



Obr. 23 Radiální agregáty krystalů tmavě zeleného pyromorfitu, Starohorský rybník, šířka záběru 10 mm, foto L. Vrtiška.



Obr. 24 Barevně zonální sloupcovité krystaly zeleného pyromorfitu, Starohorský rybník, šířka záběru 4.5 mm, foto L. Vrtiška.



Obr. 25 Výrazně barevně zonální sloupcovité krystaly zeleného pyromorfitu, Starohorský rybník, šířka záběru 4 mm, foto L. Vrtiška.

pozorováno velké množství barevně i morfologicky odlišných typů pyromorfitu. Ten tvoří krystaly, kůry a povlaky v dutinách a na puklinách alterované ruly, nebo se vyskytl spolu s kintoreitem ve směsi s opálem jako součást křemenných žil v asociaci s rudními minerály.

Čirý pyromorfit byl zjištěn v podobě dokonale omezených hexagonálních krystalů do velikosti 0.2 mm (obr. 7). Bílý pyromorfit tvoří radiálně paprsčité či kulovité agregáty do velikosti 2 mm (obr. 8 a 9). Pyromorfit různých odstínů šedé se vyskytuje nejčastěji v asociaci s kintoreitem jako součást žíloviny s křemenem, opálem, sulfidy a Sn fosfáty. V případě, že šedý pyromorfit krystalizuje do prostoru, tvoří protáhlé dokonale omezené hexagonální sloupcovité krystaly do 1 mm, často složené do polokulovitých agregátů. Tyto agregáty jsou vzácně porůstány žlutým kulovitým kintoreitem a dále zpravidla násobně většími krystaly mladšího zeleného pyromorfitu (obr. 10 - 12). Pyromorfit šedé až šedohnědé barvy také často tvoří starší části vějířovitých agregátů s mladším zeleným pyromorfitem (obr. 13) nebo centrální části na povrchu zelených sloupcovitých pyromorfitových krystalů (obr. 14 a 15), které dosahují velikosti až 15 mm.

Pyromorfity žluté barvy (obr. 16 a 17) a odstínů zelené (neičastěji žlutozelené; obr. 18 - 20) vytvářejí samostatné, dokonale omezené hexagonální krystaly nebo z nich složené bohaté kůry (obr. 21 a 22). Běžně jsou krystaly zeleného pyromorfitu uspořádány do radiálních agregátů (obr 21. a 23). Tyto krystaly jsou často výrazně zonální, centrální části jsou nejčastěji v odstínech tmavě zelené, vrcholové partie krystalů pak bývají světleji zelené až žluté, případně se rytmicky střídají různě barevné vrstvy kolmé k vertikální ose (obr. 24 - 27). Výrazná barevná zonalita byla u některých krystalů pozorována také směrem od centrální části k okrajům (v řezu kolmém k vertikální ose). Pyromorfity se liší i leskem a průhledností. Nejbohatší ukázky žlutozeleného pyromorfitu jsou tvořeny matnými, nedokonale omezenými neprůhlednými krystaly (obr. 28). Dokonale omezené hexagonální krystaly jsou nejčastěji skelně lesklé, často průsvitné až poloprůhledné. Velikost krystalů žlutých a zelených pyromorfitů dosahuje nejčastěji do 0.X cm, vzácněji tyto krystaly přesahují 15 mm. Největší zjištěné plochy pokryté pyromorfitem dosahovaly cca 30 × 25 cm.

V tabulce 1 jsou uvedena rentgenová prášková data z Ratibořských Hor nejhojnějšího žlutozeleného pyromorfitu. Tato data odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi i teoretickému záznamu vypočtenému ze strukturních dat (Okudera 2013). Zpřesněné parametry základních cel různých barevných typů pyromorfitu z Ratibořských Hor jsou v tabulce 2 porovnány s dalšími publikovanými daty pyromorfitů z odlišných lokalit.

Při studiu chemického složení pyromorfitů čiré, bílé a šedé barvy (tab. 3) byly kromě dominantního zastoupení Pb v kationtové pozici zjištěny zvýšené podíly Ca (fosfohedyfánové) komponenty v rozmezí 0.07 - 0.87 apfu (průměrně 0.59 apfu). V aniontové pozici byly vedle zcela převládajícího P zjištěny malé obsahy (do 0.14 apfu) As (mimetitové) komponenty. Na rozdíl od některých typů zelených pyromorfitů nebyla zjištěna přítomnost Cr. Empirický vzorec studovaných pyromorfitů čiré, bílé až šedé barvy lze na bázi P+As = 3 apfu vyjádřit jako Pb4.53Ca0.59[(PO4)2.95 $(AsO_4)_{0.25}]_{\Sigma 3.00}CI_{1.12}.$

Při studiu chemického složení pyromorfitů žluté až zelené barvy (tab. 4) byly vedle dominantního zastoupení Pb v kationtové pozici zjištěny rovněž zvýšené podíly Ca (fosfohedyfánové komponenty) v rozmezí 0.02 - 0.58 apfu (průměrně 0.22 apfu). Tyto obsahy jsou méně než poloviční v porovnání s pyromorfity čiré, bílé až šedé barvy. V pyromorfitech s odstíny zelené a žluté barvy byla v BSE obraze často pozorována výrazná zonalita obsahů Ca (obr. 29). V aniontové pozici byly vedle zcela převládajícího P zjištěny malé obsahy (do 0.25 apfu) As (mimetitové) komponenty. Zajímavé jsou minoritní obsahy Cr v rozsahu 0.02 - 0.06 apfu, zjištěné pouze u pyromorfitu tmavě zelené barvy (tab. 4; analýzy 13 -15). Empirický vzorec studovaných pyromorfitů žluté až zelené barvy lze na bázi P+As+Cr = 3 apfu vyjádřit jako Pb4.99 Ca0.22 [(PO4)2.96 (AsO4)0.03 $(CrO_4)_{0.01}]_{53.00} Cl_{1.14}$

Kintoreit

V České republice jsou známy výskyty kintoreitu v lomu Těškov (Sejkora, Kouřimský 2005), v mikroskopických rozměrech v asociaci s pyromorfitem v Komárovicích a Kosově u Jihlavy (Kocourková et al. 2010), v asociaci s alterovaným zwieselitem v Dolních Borech (*J. Cem*-



Obr. 26 Výrazně barevně zonální sloupcovité krystaly zeleného a žlutého pyromorfitu, Starohorský rybník, šířka záběru 5 mm, foto L. Vrtiška.



Obr. 27 Výrazně barevně zonální sloupcovité krystaly zeleného a žlutého pyromorfitu, Starohorský rybník, šířka záběru 3 mm, foto L. Vrtiška.



Obr. 28 Krystaly matného žlutozeleného pyromorfitu, Starohorský rybník, šířka záběru 10 mm, foto L. Vrtiška.

h	k	1	d _{obs}	I _{obs}	d _{calc}	h	k	1	d _{obs}	I _{obs}	d _{calc}	h	k	1	d _{obs}	I _{obs}	d _{calc}
0	1	1	5.588	1	5.591	0	3	2	2.2644	5	2.2651	3	3	1	1.6228	3	1.6220
1	1	0	4.995	5	4.990	1	1	3	2.1940	11	2.1947	0	4	3	1.6206	1	1.6187
0	2	0	4.320	20	4.321	0	4	0	2.1603	6	2.1606	1	2	4	1.5981	5	1.5984
1	1	1	4.124	39	4.125	2	2	2	2.0621	28	2.0625	2	4	1	1.5971	5	1.5942
0	2	1	3.721	2	3.723	1	3	2	2.0065	16	2.0062	0	5	2	1.5644	3	1.5634
0	0	2	3.660	7	3.666	2	3	0	1.9824	6	1.9827	1	5	0	1.5524	3	1.5522
0	1	2	3.374	25	3.375	1	2	3	1.9553	21	1.9568	0	3	4	1.5465	5	1.5464
1	2	0	3.265	28	3.267	2	3	1	1.9132	15	1.9140	2	3	3	1.5392	7	1.5397
1	2	1	2.983	74	2.984	1	4	0	1.8867	13	1.8859	1	5	1	1.5184	6	1.5186
1	1	2	2.952	100	2.954	0	4	2	1.8614	23	1.8613	3	3	2	1.5143	9	1.5146
0	3	0	2.880	41	2.881	0	0	4	1.8337	4	1.8329	2	4	2	1.4908	<1	1.4919
0	2	2	2.794	1	2.795	1	4	1	1.8259	1	1.8265	2	2	4	1.4769	1	1.4771
0	3	1	2.680	1	2.681	1	1	4	1.7206	1	1.7205	1	5	2	1.4289	<1	1.4294
2	2	0	2.4942	1	2.4948	1	3	3	1.7100	1	1.7112	0	4	4	1.3981	2	1.3977
1	2	2	2.4373	2	2.4388	0	5	1	1.6851	2	1.6824	2	5	0	1.3830	1	1.3839
1	3	0	2.3955	1	2.3970	1	4	2	1.6764	3	1.6770	3	3	3	1.3754	2	1.3750
0	1	3	2.3530	<1	2.3516	3	3	0	1.6628	<1	1.6632	2	5	1	1.3603	1	1.3599
1	3	1	2.2783	1	2.2783	2	4	0	1.6333	4	1.6333	2	3	4	1.3460	2	1.3459

Tabulka 1 Rentgenová prášková data zelenožlutého pyromorfitu z Ratibořských Hor

Tabulka 2 Parametry základních cel různých barevných typů pyromorfitu z Ratibořských Hor pro hexagonální prostorovou grupu $P6_3/m$ a jejich porovnání s publikovanými údaji.

		a [Å]	c [Å]	V [Å ³]
Ratibořské Hory - bílé jehličky	tato práce	9.956(9)	7.3088(14)	627.3(8)
Ratibořské Hory - bílý kulovitý	tato práce	9.989(5)	7.3319(1)	633.6(3)
Ratibořské Hory - béžový	tato práce	9.981(3)	7.3372(1)	633.0(2)
Ratibořské Hory - šedý	tato práce	9.951(8)	7.3120(1)	627.6(9)
Ratibořské Hory - čirý	tato práce	9.968(8)	7.351(3)	632.5(8)
Ratibořské Hory - žlutý	tato práce	9.983(5)	7.3312(2)	632.8(3)
Ratibořské Hory - zelenožlutý	tato práce	9.979(4)	7.3315(2)	632.3(2)
Ratibořské Hory - jablečně zelený	tato práce	9.986(2)	7.3415(1)	633.98(1)
Ratibořské Hory - tmavě zelený	tato práce	9.987(2)	7.3439(1)	634.4(1)
Daoping, Čína	Okudera (2013)	9.979(1)	7.344(1)	633.34
Líštěnec u Votic, ČR - zelený	Vrtiška et al. (2016)	9.985(3)	7.3365(1)	633.5(2)
Čavoj, SR	Števko et al. (2015)	9.986(8)	7.3528(3)	635.0(5)
Slivice, ČR	Sejkora et al. (2008)	9.9608(5)	7.3112(7)	628.21(7)
Medvědín, ČR	Plášil et al. (2009)	10.051(3)	7.373(2)	645.1(1)
Jáchymov, ČR	Sejkora et al. (2011)	10.061(1)	7.381(1)	647.0(1)

Tabulka 3 Chemické složení pyromorfitů čiré, bílé až šedé barvy z Ratibořských Hor (hm. %)

				1.2		,			,		,	,	,			
	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
CaO	2.58	3.96	2.73	2.53	0.28	3.65	3.00	3.86	0.97	1.53	2.53	3.62	3.04	4.01	1.33	1.64
PbO	77.08	76.55	77.97	78.56	79.52	75.45	74.81	75.84	79.37	78.49	76.19	74.84	76.30	75.57	78.42	78.29
P_2O_5	16.15	17.23	16.65	16.55	14.41	16.71	15.94	16.65	15.09	15.28	16.18	17.34	16.47	16.66	15.62	15.49
As_2O_5	0.21	0.00	0.00	0.00	0.80	0.00	0.54	0.28	0.33	1.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr_2O_3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CI	3.05	3.24	3.21	3.09	2.89	3.04	2.81	3.17	2.94	2.96	3.10	3.15	3.08	3.22	2.94	2.86
O=CI	-0.69	-0.73	-0.72	-0.70	-0.65	-0.69	-0.63	-0.72	-0.66	-0.67	-0.70	-0.71	-0.69	-0.73	-0.66	-0.65
total	98.38	100.25	99.84	100.03	97.25	98.16	96.47	99.08	98.04	98.78	97.30	98.24	98.20	98.73	97.65	97.63
Са	0.592	0.873	0.623	0.580	0.071	0.829	0.700	0.871	0.241	0.363	0.594	0.793	0.701	0.914	0.323	0.402
Pb	4.527	4.238	4.467	4.528	5.090	4.307	4.385	4.300	4.951	4.675	4.492	4.117	4.419	4.327	4.789	4.821
Σ	5.119	5.111	5.090	5.109	5.161	5.137	5.085	5.172	5.191	5.038	5.086	4.910	5.120	5.241	5.112	5.223
Ρ	2.975	3.000	3.000	3.000	2.901	3.000	2.939	2.969	2.960	2.862	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
As	0.025	0.000	0.000	0.000	0.099	0.000	0.061	0.031	0.040	0.138	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Σ	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
CI	1.124	1.129	1.158	1.121	1.165	1.093	1.037	1.132	1.154	1.110	1.151	1.091	1.123	1.161	1.130	1.109
Koefici	enty en	npirický	ch vzo	rců jsoi	u počíta	ané na	bázi P	+As+C	r = 3 <i>a</i> µ	ofu; ana	alýzy 1	- 3 čirý	/ pyrom	norfit, 4	- 6 bíly	í pyro-
morfit.	7 - 9 sv	ětle še	dý pyro	omorfit.	10 - 12	2 šedý i	ovromo	orfit. 13	- 15 tm	avě še	dý pyro	omorfit.				

Tabulka 4 Chemické složení pyromorfitů žluté až zelené barvy z Ratibořských Hor (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
CaO	0.92	1.93	1.78	0.95	0.65	0.76	0.66	0.09	1.92	2.40	0.33	0.68	1.04	0.21	0.20	0.22
PbO	80.06	77.35	79.37	80.15	79.89	80.42	80.42	80.90	79.66	78.02	81.03	79.49	79.00	81.43	82.25	81.51
P ₂ O ₅	15.20	15.59	16.34	15.50	15.22	15.35	15.06	14.04	15.52	15.71	14.79	15.11	15.85	14.82	14.75	14.36
As ₂ O ₅	0.25	1.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.24	0.00	2.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr_2O_3	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.13	0.28
CI	2.90	3.04	3.06	2.99	2.95	2.92	2.95	2.69	2.95	2.88	2.79	2.98	2.95	2.75	2.83	2.75
O=CI	-0.65	-0.69	-0.69	-0.67	-0.67	-0.66	-0.67	-0.61	-0.67	-0.65	-0.63	-0.67	-0.67	-0.62	-0.64	-0.62
total	98.71	98.42	99.86	98.92	98.04	98.79	98.66	97.11	101.68	98.36	98.31	97.59	98.17	98.74	99.52	98.50
Са	0.221	0.449	0.414	0.233	0.162	0.188	0.165	0.024	0.430	0.580	0.085	0.171	0.249	0.054	0.051	0.058
Pb	4.989	4.518	4.634	4.933	5.007	4.998	5.044	5.497	4.486	4.737	5.226	5.018	4.755	5.241	5.319	5.415
Σ	5.209	4.967	5.047	5.165	5.169	5.186	5.209	5.521	4.916	5.317	5.311	5.189	5.004	5.295	5.371	5.473
P	2.965	2.864	3.000	3.000	3.000	3.000	2.971	3.000	2.748	3.000	3.000	3.000	3.000	2.972	2.975	2.945
As	0.028	0.136	0.000	0.000	0.000	0.000	0.029	0.000	0.252	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr	0.007	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.028	0.025	0.055
Σ	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
CI	1.135	1.118	1.125	1.158	1.164	1.142	1.165	1.151	1.046	1.101	1.133	1.184	1.118	1.114	1.152	1.150
Koefici	enty en	npirický	ch vzoi	rců jsou	ı počíta	né na b	oázi P+	As+Cr	= 3 apf	u; anal	ýzy 1 - 🕄	3 žlutý	pyromo	orfit, 4 -	6 žluto	zelený
pyromo	orfit, 7 -	9 světl	e zeler	ný pyroi	norfit, '	10 - 12	jablečr	ně zele	ný pyro	morfit,	13 - 15	i tmavě	zelen	/ pyrom	10rfit.	



Obr. 29 Zonalita pyromorfitu v BSE obraze způsobená rozdílnými obsahy Ca (tmavší partie jsou bohatší na Ca), Starohorský rybník, šířka záběru 0.6 mm, BSE foto L. Váchová.



Obr. 30 Kůry tvořené dokonale omezenými krystaly kintoreitu, Starohorský rybník, šířka záběru 0.9 mm, BSE foto L. Váchová.



Obr. 31 Kulovité agregáty žlutooranžového kintoreitu, Starohorský rybník, šířka záběru 3 mm, foto L. Vrtiška.



Obr. 32 Kulovité agregáty žlutooranžového kintoreitu, Starohorský rybník, šířka záběru 1.2 mm, foto L. Vrtiška.



pírek, nepubl. data in: Pauliš et al. 2012), v podobě kulovitých agregátů do velikosti 1 mm na ložisku uranových rud Zálesí (Pauliš et al. 2012) a v asociaci s plumbogummitem v Líštěnci u Votic (Vrtiška et al. 2016).

Kintoreit je členem superskupiny alunitu (Pring et al. 1995; Jambor 1999; Bayliss et al. 2010). Idealizovaný vzorec minerálů této superskupiny je možno vyjádřit jako AB₃(XO₄)₂(OH, H₂O)₆. Pozice A je obsazovaná velkými monovalentními (Na+, K+, Rb+, Ag^{+} , NH_{4}^{+} , $H_{3}O^{+}$, TI^{+}), divalentními (Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺) nebo trivalentními [Bi³⁺, REE³⁺ (REE = prvky vzácných zemin, nejčastěji Ce3+, La³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺)] kationty. Pozice B je obvykle obsazovaná trivalentními kationty jako Fe3+, Al3+, Cr3+, V3+ a Ga3+, v některých případech může obsahovat i divalentní (např. Cu2+ a Zn²⁺), nebo pentavalentní (Sb⁵⁺) kationty. Pozice X je tetraedricky koordinovaná a obvykle zde vystupuje S6+, P5+ a As5+, ale vzácněji může být obsazovaná i C4+, Cr6+ a Si4+. V případě významného zastoupení divalentních kationtů v pozici A a převahy P nebo As v tetraedrické pozici X je část aniontových skupin protonována za vzniku skupin (PO₂OH)²⁻ nebo (AsO₂ OH)². Část OH skupin může být zastupovaná O, F nebo H₂O (Jambor, Dutrizac 1983; Scott 1987; Rattray et al. 1996; Jambor 1999; Kolitsch, Pring 2001; Sejkora et al. 2001; Grey et al. 2008; Mills et al. 2008; Sato et al. 2008; Grey et al. 2009; Mills et al. 2009; Sejkora et al. 2009; Bayliss et al. 2010).

Na studované lokalitě byl kintoreit nalezen v podobě oranžovo-žlutých, diamantově lesklých, idiomorfních trigonálních krystalů o velikosti do 30 µm, které tvoří kůry na puklině alterované ruly (obr. 30 - 32); dále zde tvoří žluté kulovité agregáty o velikosti nejčastěji 50 - 100 µm narůstající na starší krystaly šedého pyromorfitu v asociaci s krystaly mladšího zele-

Obr. 33 Bohatě rozptýlené kulovité agregáty kintoreitu (bílý) v SiO₂ (křemen, opál; odstíny šedé), Starohorský rybník, šířka záběru 0.3 mm, BSE foto Z. Dolníček.

ného (obr. 10 - 12) a bílého jehličkovitého a kulovitého pyromorfitu (obr. 9); velmi bohaté ukázky kintoreitu byly zjištěny jako součást křemenných žil, kde tvoří žluté práškovité agregáty ve směsi s opálem. Při mikroskopickém pozorování je patrné, že kintoreit je velmi jemně rozptýlen v opálových partiích žíly v podobě žilek a kulovitých agregátů o velikosti nejčastěji v rozmezí 10 - 50 µm (obr. 33), kde je doprovázen převážně bílým, šedým a vzácněji zeleným pyromorfitem. Dále byl v těchto žilách zjištěn relativně hojný akantit, galenit, sfalerit, vzácný mikroskopický jodargyrit, a další, dosud blíže neurčené Ag-Hg sulfidy (pravděpodobně imiterit).

K velice zajímavým minerálním fázím patří hojné Pb-Fe-Al fosfáty (pravděpodobný Sn bohatý kintoreit a plumbogummit), které obsahují relativně vysoké obsahy cínu (do 16 hm. % SnO₂; nejčastěji v rozmezí 3 -9 hm. % SnO₂). Minerály ze skupiny fosfátů s takto vysokými obsahy cínu jsou ve světě patrně dosud neznámé. Tato mineralizace z Ratibořských Hor bude součástí samostatného výzkumu, který je i přes relativní četnost, avšak malé rozměry agregátů těchto minerálů (nejčastěji v rozmezí 10 - 30 µm) a jejich rozptýlení v opálu, komplikovaný.

Rentgenová prášková data kintoreitu z Ratibořských Hor (tab. 5) odpovídají publikovaným údajům (Pring et al. 1995). Zpřesněné parametry základní cely studovaného kintoreitu jsou v tabulce 6 porovnány s publikovanými údaji pro tuto minerální fázi.

Při studiu chemického složení plumbogummitu z Ratibořských Hor (tab. 7) byly v kationtové pozici A vedle dominantního Pb zjištěny také minoritní obsahy Ca (do 0.04 apfu). V kationtové pozici B převládá Fe, minoritně zde byly zjištěny i obsahy Al (do 0.18 apfu), Cr (do 0.05 apfu), Cu (do 0.04 apfu) a Zn (do 0.04 apfu). V aniontové pozici je zcela dominantní P (1.90 - 2.00 apfu), který je jen ve velmi malé míře izomorfně zastupován As (do 0.09 apfu) a S (do 0.04 apfu). Empirický vzorec lze na bázi přepočtu P+As+S = 2 apfu (průměr šesti bodových analýz) vyjádřit jako: $\begin{array}{l} (Pb_{1.08}Ca_{0.03})_{\Sigma1,11}(Fe_{2.99}AI_{0.07}Cu_{0.01}Zn_{0.01}\\ Cr_{0.03})_{\Sigma3,11}[(PO_4)_{0.94}(AsO_4)_{0.04}(SO_4)_{0.02}]_{\Sigma1.00} \end{array}$ (PO₃OH)(OH)_{5.51}.

Cerusit

Spolu se studovanými Pb fosfáty byl na lokalitě zjištěn další supergenní minerál olova - cerusit. Ten je z rudního revíru Stará Vožice - Ra-

Tabulka 5 Rentgenová prášková data kintoreitu z Ratibořských Hor

h	k	1	d _{obs}	I _{obs}	d _{calc}	h	k	Ι	d _{obs}	I _{obs}	d _{calc}
1	0	1	5.926	97	5.931	1	1	6	2.2264	8	2.2279
0	0	3	5.628	3	5.618	2	1	4	2.0775	2	2.0819
0	1	2	5.058	5	5.064	3	0	3	1.9734	20	1.9768
1	1	0	3.650	27	3.658	1	2	5	1.9486	2	1.9522
1	0	4	3.508	10	3.508	2	2	0	1.8244	14	1.8290
0	2	1	3.106	7	3.113	1	3	1	1.7536	5	1.7477
1	1	3	3.060	100	3.065	2	1	7	1.6960	3	1.6979
0	1	5	2.974	8	2.976	1	1	9	1.6670	5	1.6669
2	0	2	2.961	24	2.965	1	0	10	1.6337	1	1.6287
0	0	6	2.810	22	2.809	0	4	2	1.5552	3	1.5567
0	2	4	2.528	19	2.532	2	2	6	1.5303	5	1.5327
2	1	1	2.3654	8	2.3709	4	0	4	1.4878	5	1.4826
1	2	2	2.2994	10	2.3035	1	3	7	1.4184	<1	1.4194
1	0	7	2.2512	29	2.2506	3	2	4	1.3778	1	1.3741

Tabulka 6 Parametry základní cely kintoreitu pro trigonální prostorovou grupu R-3m

	tato práce	Pring et al. (1995)
a [Å]	7.316(7)	7.325(1)
c [Å]	16.854(1)	16.900(3)
V [ų]	781.2(7)	785.3(5)

Tabulka 7 Chemické složení kintoreitu z Ratibořských Hor (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6
PbO	30.70	30.67	29.20	31.04	30.93	31.86	30.51
CaO	0.19	0.18	0.28	0.22	0.17	0.13	0.15
CuO	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.30	0.39
ZnO	0.07	0.00	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃	30.43	28.28	31.44	29.24	30.27	29.61	33.74
Al ₂ O ₃	0.43	0.68	1.14	0.48	0.00	0.00	0.29
Cr ₂ O ₃	0.25	0.30	0.29	0.26	0.18	0.00	0.48
P_2O_5	17.58	17.49	17.02	18.16	17.82	17.20	17.76
As_2O_5	0.48	1.25	0.00	0.96	0.00	0.00	0.65
SO₃	0.16	0.16	0.16	0.12	0.14	0.00	0.36
H ₂ O*	7.47	6.75	8.20	6.79	7.18	7.25	8.65
total	87.86	85.76	88.13	87.28	86.69	86.35	92.98
Pb	1.079	1.060	1.033	1.037	1.096	1.178	1.073
Са	0.026	0.025	0.039	0.029	0.024	0.019	0.021
Σ	1.106	1.085	1.072	1.066	1.120	1.197	1.094
Fe	2.991	2.731	3.108	2.731	2.998	3.060	3.318
Al	0.066	0.103	0.177	0.070	0.000	0.000	0.045
Cu	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000	0.031	0.038
Zn	0.006	0.000	0.039	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr	0.026	0.030	0.030	0.026	0.019	0.000	0.050
Σ	3.101	2.865	3.354	2.826	3.017	3.092	3.451
Р	1.942	1.901	1.893	1.908	1.986	2.000	1.965
As	0.043	0.084	0.091	0.081	0.000	0.000	0.000
S	0.015	0.015	0.016	0.011	0.014	0.000	0.035
Σ	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
OH*	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
OH**	5.511	4.779	6.182	4.623	5.306	5.638	6.538

Koeficienty empirických vzorců jsou počítané na bázi P+As+S = 2 *apfu;* obsah OH^{-*} v (PO₃OH) skupině, obsah OH^{-**} byl dopočítaný na základě rozdílu nábojových bilancí.



Obr. 34 Béžové krystaly cerusitu, Starohorský rybník, šířka záběru 4 mm, foto L. Vrtiška.



tibořské Hory historicky známý. Ze Staré Vožice ho v mikroskopickém měřítku popisuje Pačes (1958); z haldy dolu Marie u Staré Vožice byl nově pozorován jako čiré, dokonale omezené zploštělé krystaly do 0.6 mm v dutině galenitu (Vrtiška et al. 2019). Studovaný cerusit z Ratibořských Hor tvoří až 4 mm velké, nedokonale omezené krystaly béžové barvy (obr. 34 - 35) v asociaci s pyromorfitem; jedná se pravděpodobně o doposud největší dokumentované krystaly cerusitu z tohoto revíru.

Rentgenová prášková data cerusitu z Ratibořských Hor (tab. 8) odpovídají publikovaným údajům. Jeho zpřesněné parametry se dobře shodují s publikovanými údaji pro tuto minerální fázi (tab. 9).

Závěr

Výskyt bohatých ukázek různých barevných i morfologických typů pyromorfitu spolu s kintoreitem a vzácnějším cerusitem u Starohorského rybníka nedaleko Vřesců a Ratibořských Hor poukazuje na přítomnost bohatě vyvinuté supergenní zóny insitu dosud z Ag-Pb-Zn revíru Stará Vožice - Ratibořské Hory neznámé. Asociace z lokality nově zjištěného kintoreitu spolu s doposud blíže nestudovanými Sn bohatými fosfáty (pravděpodobného plumbogummitu a kintoreitu) patří ve světovém měřítku k unikátním a bude podrobena dalšímu výzkumu. Dokumentační materiál je uložen v mineralogické sbírce Národního muzea.

Obr. 35 Béžové krystaly cerusitu, Starohorský rybník, šířka záběru 3.5 mm, foto L. Vrtiška.

Tabulka 8 Rentgenová prášková data cerusitu z Ratibořských Hor

		-						-								
k	1	d _{obs}	I _{obs}	d _{calc}	h	k	Ι	d _{obs}	I _{obs}	d _{calc}	h	k	Ι	d _{obs}	I _{obs}	d _{calc}
1	0	4.428	23	4.426	2	2	0	2.2132	13	2.2128	0	4	2	1.7484	4	1.7480
2	0	4.252	9	4.251	0	4	0	2.1253	2	2.1253	3	1	0	1.6931	4	1.6932
1	1	3.592	100	3.592	0	3	2	2.0834	28	2.0833	2	4	0	1.6437	2	1.6434
2	1	3.496	75	3.496	2	2	1	2.0819	2	2.0820	3	1	1	1.6324	10	1.6324
0	2	3.073	31	3.073	0	4	1	2.0081	27	2.0086	1	5	0	1.6158	1	1.6155
1	2	2.890	7	2.890	2	0	2	1.9812	12	1.9812	2	4	1	1.5872	10	1.5876
0	2	2.644	2	2.644	1	3	2	1.9328	38	1.9330	1	5	1	1.5624	9	1.5625
0	0	2.592	16	2.592	2	1	2	1.9290	5	1.9295	0	0	4	1.5362	3	1.5366
1	2	2.524	26	2.524	1	1	3	1.8592	26	1.8592	2	2	3	1.5034	8	1.5034
2	2	2.4901	39	2.4904	0	2	3	1.8449	22	1.8456	3	3	0	1.4753	15	1.4752
3	0	2.4851	33	2.4864	2	2	2	1.7963	7	1.7958	0	2	4	1.4458	7	1.4451
	k 1 2 1 2 0 1 0 0 1 2 3	k I 1 0 2 0 1 1 2 1 0 2 1 2 0 2 0 0 1 2 0 0 1 2 3 0	$\begin{array}{c ccccc} k & I & d_{obs} \\ \hline 1 & 0 & 4.428 \\ 2 & 0 & 4.252 \\ 1 & 1 & 3.592 \\ 2 & 1 & 3.496 \\ 0 & 2 & 3.073 \\ 1 & 2 & 2.890 \\ 0 & 2 & 2.644 \\ 0 & 0 & 2.592 \\ 1 & 2 & 2.524 \\ 2 & 2 & 2.4901 \\ 3 & 0 & 2.4851 \end{array}$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$								

Tabulka 9 Parametry základní cely cerusitu pro ortorombickou prostorovou grupu Pmcn

	tato práce	Antao, Hassan (2009)
a [Å]	5.1835(4)	5.18324(2)
b [Å]	8.5011(7)	8.49920(3)
c [Å]	6.1464(5)	6.14746(3)
V [Å ³]	270.84(4)	270.82

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat Ing. Lence Váchové z Národního muzea v Praze za zhotovení BSE fotografií. Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2019-2023/1.I.a, 00023272).

Literatura

- ANTAO SM, HASSAN I (2009) The orthorhombic structure of CaCO₃, SrCO₃, PbCO₃ and BaCO₃: Linear structural trends. Can Mineral 47: 1245-1255
- BAYLISS P, KOLITSCH U, NICKEL EH, PRING A (2010) Alunite supergroup: recommended nomenclature. Mineral Mag 74: 919-927
- BERNARD JH, HAK J (1960) Stříbrem bohatý tetraedrit z Kutné Hory, Staré Vožice a Příbrami. Čas Mineral Geol 5: 1-9
- BERNARD JH, DUDEK A, SUK M (1967) Závěrečná zpráva o základním geologickém výzkumu blanické brázdy a severovýchodní části středočeského plutonu. Prognózy rudních a nerudních surovin v oblasti blanické brázdy. MS Geofond Praha
- Čесн V, Kořan J, Koutek J (1952) Rudní ložiska v okolí Ratibořských Hor a Staré Vožice u Tábora. Geotechnica 13: 1-70
- FERBER JJ (1774) Beiträge zu der Mineral-Geschichte von Böhmen. 1-162
- FERSMAN A (1912) O plstnatých asbestech českých a moravských. Rozpravy Čes akad tř II. 21(15): 1-14
- GREY IE, MUMME WG, BORDET P, MILLS SJ (2008) A new crystal-chemical variation of the alunite-type structure in monoclinic PbZn_{0.5}Fe₃(AsO₄)₂(OH)₆. Can Mineral 46: 1355-1364
- GREY IE, MUMME WG, MILLS SJ, BIRCH WD, WILSON NC (2009) The crystal chemical role of zinc in alunite-type minerals: structure refinements for pure and zincian kintoreite. Am Mineral 94: 676-683
- GRIMM J (1872) Der Ratibořicer, Alt- und Jung Woschitzer Bergbaubezirk in Böhmen. Berg und hüttenman Jahrb 20: 185-232
- HÜBST Z, ZACHARIÁŠ J, SELMI M (2011) Stříbronosný žilník na Hřívě u Louňovic pod Blaníkem: strukturní vývoj a složení fluid. Sbor Jihočes Muz, Přír vědy 51: 43-56
- CHÁBERA S (1982) Geologické zajímavosti jižních Čech. Jihočes vlastivěda, řada B: 1-157
- CHÁBERA S, OUŘEDNÍKOVÁ D (1979) Současný stav montánních forem antropogenního reliéfu v bývalém rudním revíru ratibořsko-vožickém. Sbor Jihočes Muz, přír Vědy, 19(1): 1-12
- JAMBOR JL (1999) Nomenclature of the alunite supergroup. Can Mineral 37: 1323-1341
- JAMBOR JL, DUTRIZAC JE (1983) Beaverite-plumbojarosite solid solutions. Can Mineral 21: 101-113
- KADLEC J (2017) Blanická brázda. Edice Přírodou Podblanicka 1-83
- KAPLANOVÁ L (1912) Příspěvek k morfologii českých pyrargyritů. Rozpr Čes akad, tř II, 21(17): 1-16
- KEBRT M (1973) Minerály okolí Ratibořských Hor a Staré Vožice. Středoškolská odb činnost, 9. Praha In: Šrein V (1985) Příspěvek k mineralogii rudního okrsku v oblasti Mladé Vožice a Ratibořských Hor. Nepubl práce v rámci "Stříbrné studie" pro n.p. Geoindustria Praha 1-21

- KOCOURKOVÁ E, HOUZAR S, HRAZDIL V (2010) Pyromorfit z jihlavského rudního revíru. Acta Mus Moraviae Sci geol 95: 105-120
- KOLITSCH U, PRING A (2001) Crystal chemistry of the crandallite, beudantite, and alunite groups: A review and evaluation of the suitability as storage materials for toxic metals. J Miner Petrol Sci 96: 67-78
- KOŘAN J (1954) K topografii dolování v Českých zemích v době předhusitské. Věst Ústř Úst geol 29: 1-12
- KOŘAN J, KOUTEK J (1947) Rudní ložiska oblasti rudolfovské a jejich dějiny. Geotechnica 2: 1-84
- KOUTEK J (1963) Geologie československých rudních ložisek I. (Ložiska českého jádra). Učební texty vysokých škol, SPN. Praha
- KRÁLOVÁ J, ŠREINOVÁ B, SCHWEIGSTILLOVÁ J, ŠREIN V (2017) Výzkum strusek a geologických vzorků z archeologického nálezu v Kostelních Střimelicích. Bull Mineral Petrolog 25(2): 183-190
- LAUGIER J, BOCHU B (2004) LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray experiments. ENSP/Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Grenoble, France
- MAJER J (1956) Organisace a správa stříbrných hor ratibořských v letech 1586 - 1611. Sbor Nár Tech Muz 2: 19-52
- MILLS SJ, GREY IE, MUMME WG, MIAWAKI R, MATSUBARA S, BORDET P, BIRCH WD, RAUDSEPP M (2008) Kolitschite, Pb[Zn_{0.5}□_{0.5}]Fe₃(AsO₄)₂(OH)₆, a new mineral from the Kintore opencut, Broken Hill, New South Wales. Austral J Mineral 14: 63-67
- MILLS SJ, KAMPF AR, RAUDSEPP M, CHRISTY AG (2009) The crystal structure of Ga-rich plumbogummite from Tsumeb, Namibia. Mineral Mag 73: 837-845
- Nouza R (1986) Ložiskově geologické poměry a stav starých hornických prací v rudním revíru Ratibořské Hory - Stará Vožice. Studie z dějin hornictví 18: 32-48. NTM Praha
- Nouza R (1988) Prognózní ocenění Ag-Pb-Zn rud blanické brázdy. MS Kandidátská disertační práce, katedra ložiskové geologie, PřF UK, Praha 1-143
- OKUDERA H (2013) Relationships among channel topology and atomic displacements in the structures of Pb₅ $(BO_4)_3$ Cl with B = P (pyromorphite), V (vanadinite), and As (mimetite). Am Mineral 98, 1573-1579
- OswaLD J (1959) Jihočeské nerosty a jejich naleziště. 1-144. České Budějovice
- Pačes T (1958) Příspěvek k chemismu rudních žil ze Staré Vožice u Tábora. Čas Mineral Geol 3: 43-48
- PAULIŠ P, TOEGEL V, JEBAVÁ I (2012) Kintoreit z ložiska uranových rud Zálesí v Rychlebských horách (Česká republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz 20(2): 223-225
- PLÁŠIL J, SEJKORA J, ČEJKA J, ŠKÁCHA P, GOLIÁŠ V (2009) Supergene mineralization of the Medvědín uranium deposit, Krkonoše Mountains, Czech Republic. J Geosci 54: 15-56
- Pouchou JL, Pichoir F (1985) "PAP" (φρΖ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: Microbeam Analysis (JT ARMSTRONG ED). 104-106, San Francisco Press, San Francisco
- PRING A, BIRCH WD, DAWE J. TAYLOR M, DELIENS M, WALEN-TA K (1995) Kintoreite, PbFe₃(PO₄)₂(OH, H₂O)₆, a new mineral of the jarosite-alunite family, and lusungite discredited. Mineral Mag 59: 146-148

- RATTRAY KJ, TAYLOR MR, BEVAN DJM, PRING A (1996) Compositional segregation and solid solution in the lead-dominant alunite-type minerals from Broken Hill, N.S.W. Mineral Mag 60: 779-785
- Rosický V (1929) Galenit-Durchkreuzungszwilling von Ratibořice in Böhmen. Z Kristallogr 71: 326-330
- SATO E, NAZAI I, TERADA Y, TSUTSUMI Y, YOKOYAMA K, MIAWAKI R, MATSUBARA S (2008) Study of Zn-bearing beaverite $Pb(Fe_2Zn)(SO_4)_2(OH)_6$ obtained from Mikawa mine, Niigata Prefecture, Japan. J Miner Petrol Sci 103: 141-144
- Scott KM (1987) Solid solution in, and classification of, gossan-derived members of the alunite-jarosite family, northwest Queensland, Australia. Am Mineral 72: 178-187
- SEJKORA J, ČEJKA J, ŠREIN V (2001) Pb dominant members of crandallite group from Cínovec and Moldava deposits, Krušné hory Mts. (Czech Republic). J Czech Geol Soc 46(1-2): 53-68
- SEJKORA J, LITOCHLEB J, STRNAD J, KUBICA J (2008) Supergenní mineralizace slivického pásma (žíla Karel) jv. od Příbrami, Česká republika. Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 16: 1-10
- SEJKORA J, KOUŘIMSKÝ J (2005) Atlas minerálů České a Slovenské republiky. 1-226, Academia, Praha
- SEJKORA J, PLÁŠIL J, CÍSAŘOVÁ I, ŠKODA R, HLOUŠEK J, VESE-LOVSKÝ F, JEBAVÁ I (2011) Interesting supergene Pb-rich mineral association from the Rovnost mining field, Jáchymov (St. Joachimsthal), Czech Republic. J Geosci 56: 257-271
- SEJKORA J, ŠKOVÍRA J, ČEJKA J, PLÁŠIL J (2009) Cu-rich members of the beudantite-segnitite series from the Krupka ore district, the Krušné hory Mountains, Czech Republic. J Geosci 54: 355-371
- Sobotka J (1961) Výskyt erythrinu na rudních žilách u Ratibořských Hor. Čas Mineral Geol 6: 495-496
- ŠREIN V (1985) Příspěvek k mineralogii rudního okrsku v oblasti Mladé Vožice a Ratibořských Hor. MS Nepubl práce v rámci "Stříbrné studie" pro n. p. Geoindustria Praha 1-21
- ŠREIN V, Řídkoši∟ T (1981) Genetické postavení xantokonu a pyrostilpnitu na některých lokalitách Českého masívu. In: Sbor I. cykl mineralogický seminář 14-15, ČSVTS, Ústí nad Labem

- ŠTEVKO M, GRAMBLIČKA R, MALÍKOVÁ R (2015) Nové údaje o supergénnych mineráloch z polymetalického ložiska Čavoj, Strážovské vrchy (Slovenská republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 23(1): 63-74
- TYWONIAK J (1974) K těžbě stříbra na panství Mladá Vožice v 18. a 19. století. Studie z dějin hornictví 5: 69-81. NTM Praha
- TYWONIAK J (1978) Poslední pokus o záchranu kuenburských dolů na Mladovožicku. Studie z dějin hornictví 9: 50-58. NTM Praha
- ULRICH F (1926) Příspěvky k topografické mineralogii Čech I. Věst Stát Geol Úst Českosl Republ 2: 292-301
- VELEBIL D (2000) Rudní revír Ratibořské Hory Stará Vožice. Minerál 7(5): 363-374
- VELEBIL D, MACEK I, SOUMAR J (2016) Příspěvek k poznání chemismu tetraedritů z českých lokalit: Příbram, Obecnice, Zvěstov, Mníšek pod Brdy, Ratibořské Hory, Stará Vožice, Jáchymov, Kutná Hora a Stříbrná Skalice. Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz 24(1): 132-143
- VRBA K (1887) Beitrag zu einer Monographie des Stephanit. Sitzungsberichte der königl. Böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften in Prag, math. Naturwiss. Cl. Jahrg. 1886: 119-194. Praha
- VRTIŠKA L. (2015) Polymetalické ložisko Stará Vožice Ratibořské Hory: zastoupení mineralogických ukázek ve sbírkách Národního muzea. Minerál 23(1): 46-59
- VRTIŠKA L, MALÍKOVÁ R, SEJKORA J (2016) Zajímavý výskyt fosfátů v okolí Líštěnce u Votic (Česká republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 23(1): 114-131
- VRTIŠKA L, MALÍKOVÁ R, DOLNÍČEK Z (2019) Parasymplesit z haldy dolu Marie u Staré Vožice (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 27(2): 324-330
- Welser P, Zikeš J, Vrtiška L (2018) Nové nálezy nerostů v ratibořsko-vožickém rudním revíru. Minerál 26(1): 20-28
- ZEMEK V (2012) Ratibořské Hory, Stará Vožice. Historie hornictví na Podblanicku, 18. samostatná příloha Pod Blaníkem 61-72; 83-91. ČSOP Vlašim