

<https://doi.org/10.46861/bmp.28.048>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

Mineralogie antimonového výskytu Mikulovický vrch u Kadaně (Česká republika)

Mineralogy of the antimony occurrence Mikulovický vrch near Kadaň (Czech Republic)

JIRÍ SEJKORA^{1)*}, PETR PAULIŠ^{1,2)}, ROMAN GRAMBLIČKA³⁾ A ONDŘEJ POUR⁴⁾

¹⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice;
*e-mail: jiri.sejkora@nm.cz

²⁾Smíškova 564, 284 01 Kutná Hora

³⁾Severočeské doly a.s., ul. 5. května 213, 418 29 Bílina

⁴⁾Česká geologická služba, Geologická 6, 152 00 Praha 5

SEJKORA J, PAULIŠ P, GRAMBLIČKA R, POUR O (2020) Mineralogie antimonového výskytu Mikulovický vrch u Kadaně (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 28(1): 48-57 ISSN 2570-7337

Abstract

Two rare sulfosalt minerals, fülöppite and plagionite, have been determined in samples from a small abandoned Sb occurrence Mikulovický vrch near Kadaň, northern Bohemia, Czech Republic. The more abundant fülöppite forms grey aggregates (up to 5 mm in size) with metallic lustre in quartz gangue and rare crystals up to 1.5 mm across in association with stibnite, plagionite, sphalerite, pyrite and arsenopyrite. Fülöppite is monoclinic, space group C2/c with refined unit-cell parameters: a 13.443(2), b 11.737(2), c 16.953(2) Å, β 94.69(1)° and V 2665.9(5) Å³. Its empirical formula (mean of 93 point analyses) is $(\text{Pb}_{2.80}\text{Sn}_{0.01}\text{Hg}_{0.01})_{\Sigma 2.82}\text{Sb}_{8.18}\text{S}_{14.99}$. Two types of plagionite were found as irregular aggregates up to 200 µm in size in quartz gangue, usually in association with fülöppite. The first rarer one is close to the ideal composition with empirical formula (mean of 10 point analyses) $(\text{Pb}_{4.90}\text{Hg}_{0.01})_{\Sigma 4.91}\text{Sb}_{8.07}\text{S}_{17.02}$; the second is distinctly Pb-poor with the calculated N homologue number in the range of 1.37 - 1.74 and empirical formula (mean of 62 point analyses) $(\text{Pb}_{4.31}\text{Sn}_{0.02}\text{Hg}_{0.01})_{\Sigma 4.34}\text{Sb}_{8.53}\text{S}_{17.13}$. Determination of fülöppite and Pb-poor plagionite were also confirmed by Raman spectroscopy. Gypsum, valentinite, native sulphur and jarosite was detected as products of weathering of primary mineralization.

Key words: fülöppite, plagionite, powder X-ray diffraction data, unit-cell parameters, chemical composition, Raman spectroscopy, Mikulovický vrch near Kadaň, Czech Republic

Obdrženo 29. 1. 2020; přijato 3. 4. 2020

Úvod

Fülöppit ($\text{Pb}_3\text{Sb}_8\text{S}_{15}$) a plagionit ($\text{Pb}_5\text{Sb}_8\text{S}_{17}$) ze skupiny plagionitů patří na českých lokalitách k poměrně vzácným sulfidům. Fülöppit byl zjištěn v podloží karbonu na dole Slaný (Žáček, Opluštil 1992; Žáček et al. 1994) jako olověně šedá, kovově lesklá, až 5 mm velká zrna a vzácněji i krystaly o velikosti do 0.4 mm, vyskytující se v asociaci se semseyitem. Vzácně se vyskytla jeho až 3 cm velká zrna na dole Lill v Příbrami (Sejkora, Litochleb 2003) a nověji byl zjištěn na ložisku Sb rud v Boněnově u Chodové Plané (Sejkora et al. 2017). Plagionit je uváděn z několika míst v příbramské rudní oblasti, v makroskopické velikosti byl identifikován na historickém vzorku s antimonitem a zinkenitem z antimonitové žíly z 30. patra mezi doly Rudolf a Řimbaba v Bohutíně (Škácha 2015). V Bohutíně byl nalezen i na Příčné žíle (Bambas 1990) a Litochleb et al. (1994) ho zjistili i v tzv. plstnatých rudách z haldy dolu Lill. Nedávno byl popsán i jako součást submikroskopických srůstů s fülöppitem na Sb ložisku v Boněnově (Sejkora et al. 2017).

Recentní nález fülöppitu a plagionitu na drobném antimonitovém výskytu na Mikulovickém vrchu u Kadaně je, stejně jako popis celé zjištěné minerální asociace, námětem tohoto příspěvku.

Historie a geologie lokality

Studovaný výskyt Sb rud vystupuje na západním úpatí dvojrvcu Mikulovický vrch - Špičák, mezi Kadaní a Kláštercem nad Ohří (2.5 km z. od Kadaně, severní Čechy). Zrudnělá křemenná žíla probíhající migmatizovanou pararulou byla otevřena krátkou, dnes již zcela zasucenou průzkumnou štolou (obr. 1) neznámého stáří, jejíž ústí se nachází na břehu Hradištského potoka, asi 100 m od jeho vtoku do Ohře a asi 250 m západně od kóty 407 m n. m. GPS souřadnice lokality jsou: 50° 22' 49" N, 13° 14' 5" E.

Jediné historické zmínky o dolování v prostoru vrchu Špičák (něm. Spitzberg) pocházejí z počátku 19. století. V roce 1801 zmiňuje Reuss (in Kratochvíl 1963) těžbu kobaltové rudy (smaltin - grauer Speiskobalt) provázené pyritem a rohovcovou žilovinou v rule. Štola, která byla zaražena na severní straně vrchu, sledovala žílu o mocnosti 30 cm. Tato historická zmínka o starém dolování nemá však patrně s popisovanou lokalitou žádnou spojitost. Jedinou relevantní informaci o této lokalitě podává Rezek (1982), který v rámci revize starých důlních děl na Chomutovsku objevil zbytky odvalu zabořené štoly na západním svahu Špičáku. Štola, která byla ražena v migmatitech oháreckého krystalinika, sledovala křemennou žílu

pravděpodobně směru JV - SZ, jak nasvědčuje orientace propadlin v terénu nad zabořeným ústím. V křemenné žilovině zjistil Rezek (1982) shluky jehliček antimonitu nepatrných rozměrů (pod 0.0X mm) a v dutinách ojedinělé jehličkovité agregáty antimonitu, jejichž velikost nepřesahuje 2 mm. Místa jsou vtroušená zrna pyritu a markazitu o velikosti desetin mm. Autorem této krátké nálezné zprávy bylo též provedeno kvantitativní stanovení obsahu zlata v žilovině metodou atomové absorpce, který činil 0.12 g/t. O stáří těchto důlních prací neexistují žádné dostupné informace; důlní dílo není evidováno v registru starých důlních děl spravovaném Ministerstvem životního prostředí, jak vyplývá z mapových aplikací „stará důlní díla a poddolovaná území“ na webových stránkách České geologické služby - Geofondu.

Na základě výše uvedené zprávy Rezka (1982) byl tento výskyt znovuobjeven třetím z autorů (RG) v únoru 2017. Charakter lokality se od osmdesátých let minulého století nezměnil. Lokalitu tvoří zcela zava-



Obr. 1 Plánek lokality Mikulovický vrch u Kadaně (upraveno podle www.mapy.cz).



Obr. 2 Zabořené ústí štoly na úpatí Mikulovického vrchu, foto P. Pauliš (2018).



Obr. 3 Drobný odval s rudninou u štoly, foto P. Pauliš (2018).



Obr. 4 Rudnina u štoly, foto P. Pauliš (2018).

ná štola s dobře patrným zářezem (obr. 2) a malou, nenápadnou haldičkou po pravé straně ve směru od štoly (obr. 3, 4). Nad ní se ve svahu nachází propad či zavalená šachtice v podobě asi 2 m hluboké pinky. Štola zde sledovala křemennou žílu o předpokládané mocnosti 30 - 50 cm, prorážející světlo, drobnozrnou dvojslídou migmatizovanou pararulu, tvořící podklad terciérním vulkanitům - bazaltoidům a vulkanickým tufům, které tvoří vlastní masiv vrchu.

Metodika výzkumu

Rentgenová prášková difrakční data byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití $\text{CuK}\alpha$ záření (40 kV, 40 mA). Práškové preparáty byly nanášeny 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 a intenzity jednotlivých difrakčních maxim byly zpřesněny pomocí programu ZDS (Ondruš 1993) za užití profilové funkce

Pearson VII. Mřížkové parametry byly zpřesněny metodou nejmenších čtverců pomocí programu Burnham (1962), iniciální hodnoty byly použity z práce Nuffield (1975).

Předběžná identifikace zdejší rudní mineralizace i dalších minerálů (ryzí síra, valentinit) byla provedena energiově disperzním spektrometrem Oxford Instruments XMAX 80 spojeným se skenovacím elektronovým mikroskopem Tescan Mira3 (Česká geologická služba, Praha), operujícím při urychlovacím napětí 15 kV na naleštěných nábrusech a zrnech minerálů.

Chemické složení mineralizace bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha, analytik Jiří Sejkora, Zdeněk Dolníček) za podmínek: vlnově disperzní analýza, napětí 25 kV, proud 20 nA, průměr svazku $0.7 \mu\text{m}$, standardy a použité analytické čáry: Ag ($\text{AgL}\alpha$), apatit ($\text{CaK}\alpha$, $\text{PK}\alpha$), Au ($\text{AuM}\alpha$), baryt ($\text{BaL}\alpha$), Bi_2Se_3 ($\text{BiM}\beta$), CdTe ($\text{CdL}\alpha$), Co ($\text{CoK}\alpha$), CuFeS_2 ($\text{CuK}\alpha$, $\text{SK}\alpha$), FeS_2 ($\text{FeK}\alpha$), GaAs ($\text{GaL}\alpha$), Ge ($\text{GeL}\alpha$), HgTe ($\text{HgL}\alpha$), InAs ($\text{InL}\alpha$), Mn ($\text{MnK}\alpha$), NaCl ($\text{ClK}\alpha$), NiAs ($\text{AsL}\beta$), Ni ($\text{NiK}\alpha$), PbS ($\text{PbM}\alpha$), PbSe ($\text{SeL}\beta$), PbTe ($\text{TeL}\alpha$), sanidin

Tabulka 1 Chemické složení sulfosolí použitých jako referenční standardy pro Ramanovu spektroskopii

fülöppit, Baia Mare, Rumunsko (NM P1N 55988), potvrzen PXRD

Ag 0 - 0.35, Pb 27.54 - 30.27, Sn 0.10 - 0.18, Sb 45.81 - 49.68, S 22.11 - 23.28 hm. %

$\text{Pb}_{2.86}\text{Ag}_{0.04}\text{Sn}_{0.02}\text{Sb}_{8.16}\text{S}_{14.91}$ (průměr 13 bodových analýz, báze 26 *apfu*), N = 0.85 - 1.08

plagionit, Wolfsberg, SRN (NM P1N 547), potvrzen PXRD

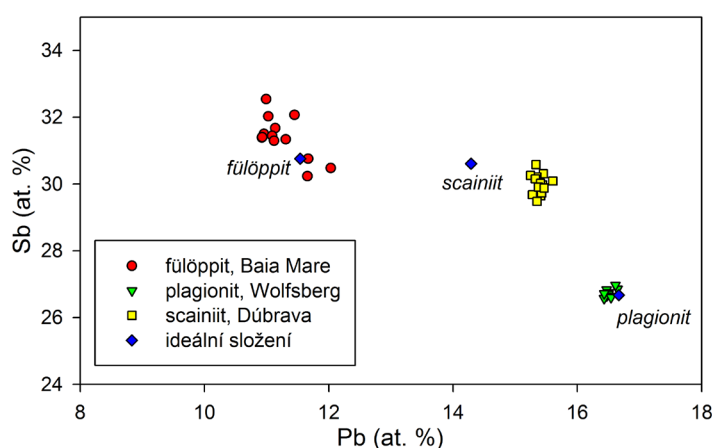
Pb 39.79 - 40.24, Sn 0.07 - 0.13, Sb 37.94 - 38.40, S 21.15 - 21.43 hm. %

$\text{Pb}_{4.93}\text{Sn}_{0.02}\text{Sb}_{8.01}\text{S}_{17.03}$ (průměr 10 bodových analýz, báze 30 *apfu*), N = 1.95 - 1.99

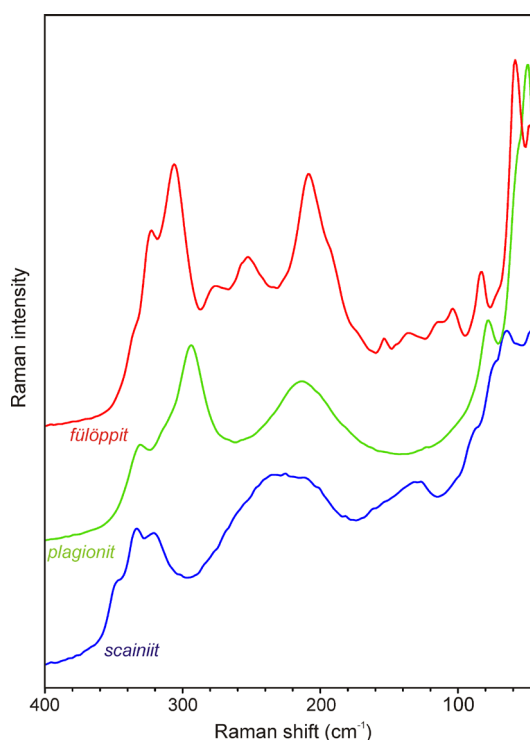
scainiit, Dúbrava, Slovensko, potvrzen PXRD

Pb 35.72 - 37.03, Sb 41.12 - 42.08, Bi 0 - 0.53, S 19.40 - 20.59, Cl 0.07 - 0.14 hm. %

$\text{Pb}_{15.08}(\text{Sb}_{29.33}\text{Bi}_{0.06})_{229.39}\text{S}_{53.52}\text{O}_{5.52}\text{Cl}_{0.25}$ (průměr 14 bodových analýz, báze 98 *apfu*)



Obr. 5 Graf Pb vs. Sb (at. %) pro sulfosole použité jako referenční standardy pro Ramanovu spektroskopii.



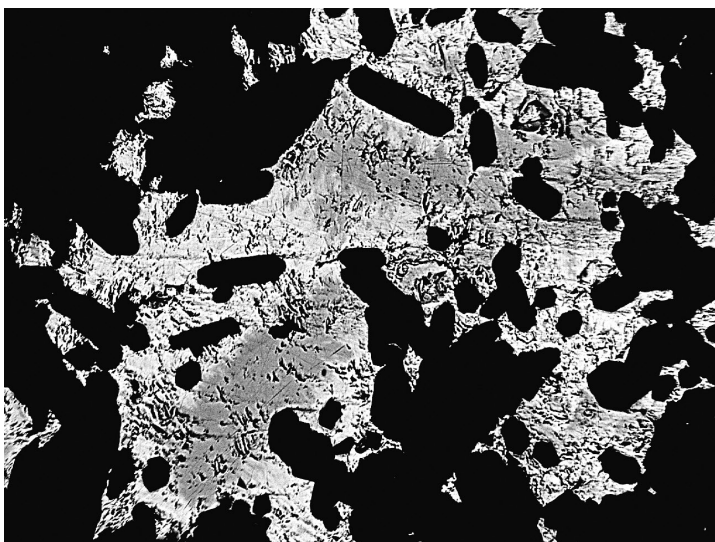
Obr. 6 Ramanova spektra sulfosolí použitých jako referenční standardy (tab. 1).

(KK α), Sb₂S₃ (SbLa), Sn (SnLa) a ZnS (ZnK α). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0.03 - 0.05 hm. % pro jednotlivé prvky). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985). Homologové číslo N minerálů skupiny plagionitu bylo vypočteno podle vztahu $N = 4Pb/Sb - 0.5$ (Makovický 2019).

Ramanova spektra byla pořízena za pomoci disperzního spektrometru DXR (Thermo Scientific) spojeného s konfokálním mikroskopem Olympus (Národní muzeum Praha). Podmínky měření: zvětšení objektivu 100 \times , použitý laser 633 nm, rozsah měření 40 - 4000 cm⁻¹, doba expozice 10 s, celkový počet expozic 100, výkon laseru 1 mW (sulfidy) a 8 mW (valentinit), použitá apertura 25 μ m (sulfidy) a 50 μ m (valentinit) pinhole, velikost měřené stopy 0.5 μ m. Reprezentativní spektra byla vybrána ze setu spekter měřených na různých zrnech/krystalech pro získání nejlepšího odstupu signálu od pozadí a minimálního rozsahu fluorescence. Možné termické poškození měřených bodů sledované pomocí vizuální kontroly povrchu vzorku po měření a případných změn spektra v průběhu měření, nebylo zjištěno. Spektrometr byl kalibrován pomocí softwarově řízené procedury s využitím emisních linií neonu (kalibrace vlnočtu), Ramanových pásů polystyrenu (kalibrace frekvence laseru) a standardizovaného zdroje bílého světla (kalibrace intenzity). Získaná spektra byla zpracována pomocí programu Omnic 9 (Thermo Scientific). Vzhledem k nedostatečné kvalitě Ramanových spekter studovaných sulfidů v databázi RRUFF (Lafuente et al. 2015) byla pro identifikaci fází naměřena referenční spektra z jednoznačně definovaných přírodních fází (tab. 1, obr. 5, 6).



Obr. 7 Kovově šedé agregáty fülöppitu v křemenné žilovině; Mikulovický vrch; šířka záběru 8 mm, foto J. Sejkora.



Obr. 8 Agregáty fülöppitu (tmavší) srůstající s plagionitem (světlejší) v křemenné žilovině; Mikulovický vrch; šířka záběru 700 μ m, foto v BSE J. Sejkora.

Tabulka 2 Rentgenová prášková data fülöppitu z Mikulovického vrchu

h	k	l	d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}	h	k	l	d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}	h	k	l	d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}
0	0	2	8.458	3.0	8.448	2	2	-4	3.138	55.6	3.137	4	4	-3	2.0926	4.9	2.0936
1	1	-2	6.286	52.6	6.275	1	1	5	3.106	18.0	3.101	6	2	1	2.0522	10.9	2.0523
0	2	1	5.551	6.8	5.544	2	2	4	2.974	10.9	2.973	1	1	8	2.0296	5.6	2.0295
2	0	2	5.063	3.4	5.052	3	3	-1	2.927	45.9	2.926	5	1	-6	1.9965	8.6	1.9961
1	1	-3	4.873	12.4	4.868	4	2	-1	2.905	14.3	2.901	6	2	2	1.9910	7.5	1.9910
2	2	0	4.417	1.5	4.414	3	1	4	2.862	7.9	2.862	3	3	6	1.9814	14.3	1.9820
2	2	-1	4.332	3.0	4.328	4	2	1	2.833	19.2	2.833	3	1	-8	1.9452	5.3	1.9453
3	1	0	4.178	5.3	4.174	3	3	-2	2.827	29.7	2.827	6	0	4	1.9102	5.3	1.9107
0	2	3	4.067	8.3	4.064	2	2	-5	2.756	58.3	2.756	4	4	-5	1.8947	7.1	1.8952
3	1	1	3.983	4.1	3.982	4	2	2	2.691	10.5	2.692	7	1	0	1.8889	2.6	1.8890
1	1	-4	3.895	100.0	3.893	3	3	-3	2.668	16.2	2.668	2	6	-1	1.8707	5.6	1.8710
1	3	0	3.758	18.4	3.756	2	4	-1	2.668	16.2	2.668	0	4	7	1.8630	6.0	1.8641
1	3	-1	3.686	22.6	3.684	2	2	5	2.614	4.1	2.616	5	1	-7	1.8474	2.6	1.8477
1	3	1	3.649	11.3	3.648	3	1	5	2.533	1.1	2.533	5	1	6	1.8423	9.0	1.8433
3	1	2	3.635	22.6	3.634	2	0	6	2.523	13.9	2.523	3	5	-5	1.7996	6.4	1.8008
2	2	-3	3.570	13.5	3.569	2	2	-6	2.4340	16.2	2.4343	3	1	-9	1.7634	3.0	1.7633
2	2	3	3.389	20.7	3.387	1	1	7	2.2997	3.0	2.2970	2	2	-9	1.7612	8.6	1.7621
3	1	3	3.238	28.9	3.237	0	4	5	2.2155	5.6	2.2156	5	5	1	1.7465	6.0	1.7465
1	1	-5	3.215	26.3	3.214	5	3	-1	2.2113	13.5	2.2114	6	2	-6	1.7412	2.6	1.7416
4	0	-2	3.207	35.0	3.205	1	5	3	2.1291	43.2	2.1285						

Charakteristika primární mineralizace

Studované vzorky byly odebrány jak z haldového materiálu, tak zejména z balvanů ležících v zářezu před štolou (obr. 4). Zatímco materiál v haldě obsahuje převážně hluchou až slabě zrudněnou světlou křemennou žilovinu s pyritem, v zářezu bylo nalezeno několik až půl metru velkých balvanů tmavé, relativně bohatě zrudněné žiloviny s antimonitem a doprovodnou mineralizací. Žilovina má brekciovitou texturu a je tvořená křemenem, uzavírajícím četné úlomky světlé pararuly, místy silně altero-

vané a limonitizované. Křemen je převážně masivní až rohovcovitý, místy s patrnou proudovou texturou, s řídkými drobnými dutinami puklinovitého tvaru s drobně drůzovitým povrchem. Až 3 mm dlouhé krystaly křemene jsou krátce až dlouze prizmatické. Barva křemene je bělavá až modravě šedá, s přibývajícím obsahem antimonitu až tmavě šedá.

Fülöppit vytváří kovově šedá neštěpná zrna a jejich shluky o velikosti do 5 mm, které zarůstají do antimonitem bohatých partií křemenné žiloviny (obr. 7), místy srůstá s

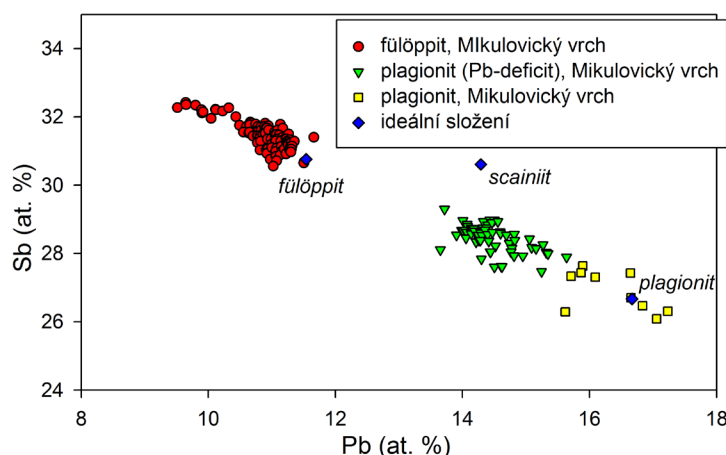
Tabulka 3 Parametry základní cely fülöppitu (pro monoklinickou prostorovou grupu C2/c)

	tato práce	Sejkora et al. (2017)	Nuffield (1975)	Edenharter, Nowacki (1975)
a [Å]	13.443(1)	13.444(4)	13.441(15)	13.435(5)
b [Å]	11.737(2)	11.727(2)	11.726(15)	11.727(4)
c [Å]	16.953(2)	16.934(3)	16.930(15)	16.934(5)
β [°]	94.69(1)	94.7(4)	94.71(8)	94.70(8)
V [Å ³]	2665.9(5)	2661(1)	2659.31	2659.0

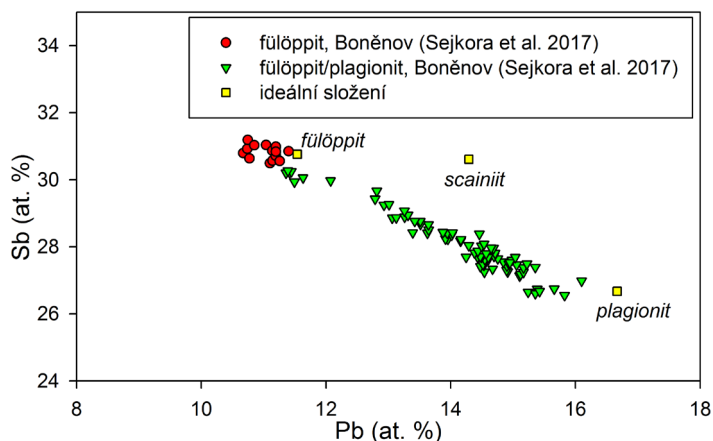
Tabulka 4 Chemické složení fülöppitu z Mikulovického vrchu (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Pb	28.19	25.45	26.08	26.46	28.03	28.15	28.20	28.68	28.49	28.60	28.79	28.86	28.90	29.52	29.71
Sn	0.06	0.09	0.07	0.09	0.08	0.00	0.00	0.11	0.09	0.10	0.15	0.08	0.11	0.10	0.11
Hg	0.11	0.00	0.00	0.00	0.63	0.17	0.11	0.00	0.47	0.08	0.27	0.00	0.06	0.21	0.37
Sb	48.35	51.04	49.91	49.83	48.98	48.97	48.38	48.41	47.49	47.60	47.50	48.30	47.84	46.83	47.92
Se	0.01	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.04
S	23.33	24.25	23.69	23.46	23.57	23.38	23.38	23.44	23.25	23.33	23.15	22.96	23.08	23.18	22.87
total	100.06	100.83	99.75	99.90	101.29	100.67	100.07	100.64	99.79	99.71	99.86	100.20	99.99	100.07	101.02
Pb	2.803	2.458	2.566	2.614	2.756	2.786	2.801	2.838	2.847	2.853	2.882	2.891	2.893	2.952	2.974
Sn	0.011	0.015	0.012	0.016	0.014	0.000	0.000	0.019	0.016	0.017	0.026	0.014	0.019	0.017	0.019
Hg	0.012	0.000	0.000	0.000	0.064	0.017	0.011	0.000	0.049	0.008	0.028	0.000	0.006	0.022	0.038
Σ	2.825	2.474	2.578	2.630	2.833	2.803	2.813	2.857	2.911	2.879	2.936	2.905	2.919	2.991	3.032
Sb	8.180	8.390	8.358	8.378	8.194	8.247	8.179	8.153	8.076	8.081	8.091	8.234	8.151	7.970	8.164
Se	0.003	0.000	0.000	0.016	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.060	0.011
S	14.992	15.136	15.064	14.977	14.973	14.950	15.008	14.990	15.013	15.040	14.973	14.862	14.931	14.979	14.794
Σ	14.994	15.136	15.064	14.992	14.973	14.950	15.008	14.990	15.013	15.040	14.973	14.862	14.931	15.039	14.805
N	0.88	0.68	0.73	0.76	0.88	0.86	0.88	0.90	0.94	0.92	0.95	0.91	0.93	1.00	0.99

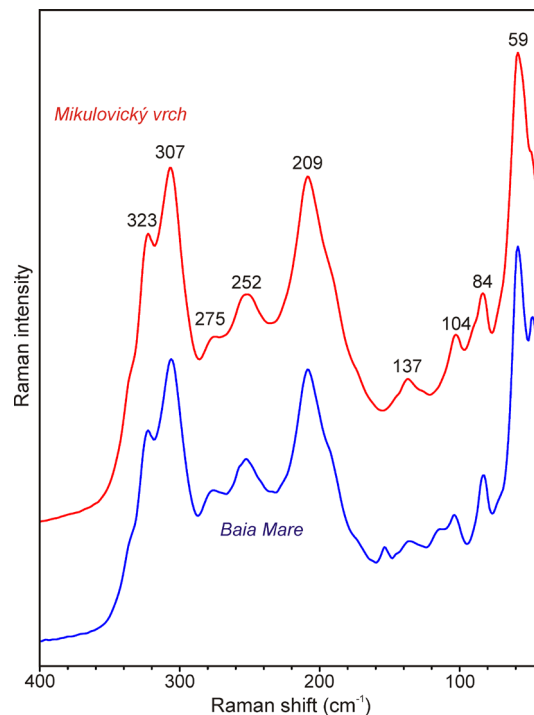
Mean - průměr 93 bodových analýz, 1 - 14 reprezentativní bodové analýzy; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 26 *apfu*; N - číslo homologu plagionitové skupiny (Makovický 2019).



Obr. 9 Graf Pb vs. Sb (at. %) pro sulfosole z Mikulovického vrchu u Kadaně.



Obr. 10 Graf Pb vs. Sb (at. %) pro füllöppit a (sub)mikroskopické srůsty füllöppitu a plagionitu z Boněnova (Sejkora et al. 2017).



Obr. 11 Ramanovo spektrum füllöppitu z Mikulovického vrchu v porovnání s referenčním spektrem füllöppitu z Baia Mare.

Tabulka 5 Chemické složení plagionitu z Mikulovického vrchu (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Pb	40.06	38.91	39.38	39.41	39.94	38.82	40.57	40.32	40.57	40.89	41.81
Hg	0.07	0.00	0.00	0.12	0.16	0.16	0.00	0.00	0.00	0.15	0.08
Sb	38.80	39.78	40.23	40.17	39.99	38.56	39.28	37.99	37.49	36.88	37.58
S	21.55	21.83	21.65	21.86	21.83	22.44	21.10	21.22	21.15	21.17	21.24
total	100.47	100.52	101.26	101.56	101.92	99.98	100.95	99.53	99.20	99.10	100.71
Pb	4.898	4.713	4.769	4.745	4.808	4.666	4.994	4.996	5.051	5.098	5.160
Hg	0.008	0.000	0.000	0.015	0.020	0.020	0.000	0.000	0.000	0.019	0.010
Σ	4.906	4.713	4.769	4.760	4.828	4.686	4.994	4.996	5.051	5.117	5.170
Sb	8.071	8.200	8.290	8.231	8.192	7.887	8.228	8.011	7.941	7.825	7.892
S	17.023	17.087	16.941	17.008	16.980	17.427	16.779	16.993	17.009	17.058	16.938
N	1.93	1.80	1.80	1.81	1.86	1.88	1.93	1.99	2.04	2.12	2.12

Mean - průměr 10 bodových analýz, 1 - 10 jednotlivé bodové analýzy; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 30 apfu; N - číslo homologu plagionitové skupiny (Makovický 2019).

Tabulka 6 Chemické složení Pb-deficitního plagionitu z Mikulovického vrchu (hm. %)

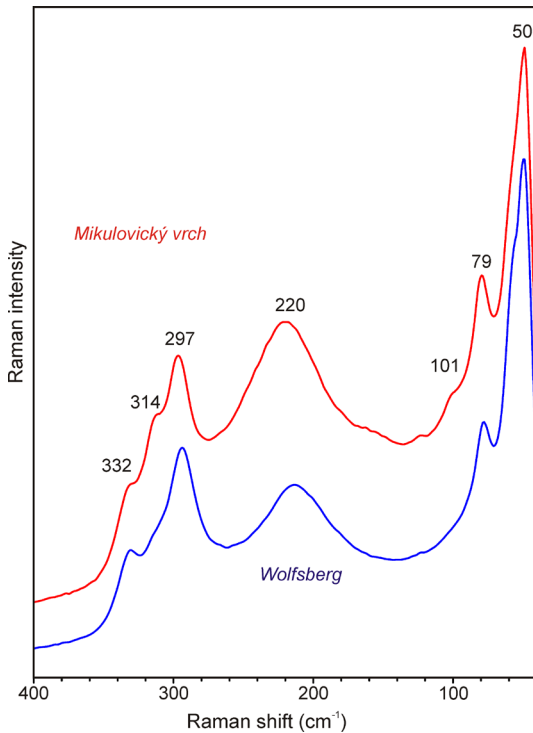
	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Pb	35.82	34.16	34.87	35.22	35.31	35.35	35.68	35.61	35.46	35.69	36.14	36.36	36.40	37.28	37.26
Sn	0.07	0.10	0.06	0.09	0.06	0.10	0.09	0.07	0.09	0.06	0.10	0.09	0.07	0.09	0.08
Hg	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	0.30	0.31	0.00	0.00	0.20	0.41	0.12
Sb	41.65	43.09	42.31	42.62	42.30	42.43	42.52	42.05	42.18	42.18	41.79	41.69	41.00	40.71	40.57
S	22.02	22.07	23.09	22.20	22.15	22.22	21.96	22.21	22.06	21.69	21.87	21.84	22.02	21.67	21.63
total	99.62	99.42	100.33	100.13	99.82	100.22	100.25	99.94	100.09	99.93	99.90	99.98	99.69	100.16	99.66
Pb	4.313	4.095	4.083	4.204	4.228	4.218	4.280	4.259	4.251	4.316	4.359	4.388	4.389	4.525	4.538
Sn	0.016	0.021	0.012	0.019	0.013	0.021	0.019	0.015	0.019	0.013	0.021	0.019	0.015	0.019	0.017
Hg	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.015	0.000	0.000	0.037	0.039	0.000	0.000	0.025	0.051	0.015
Σ	4.336	4.116	4.096	4.222	4.241	4.253	4.299	4.274	4.307	4.368	4.380	4.407	4.429	4.595	4.570
Sb	8.534	8.790	8.432	8.657	8.620	8.615	8.680	8.559	8.605	8.681	8.577	8.562	8.413	8.409	8.408
S	17.130	17.095	17.472	17.121	17.139	17.131	17.021	17.166	17.088	16.951	17.043	17.031	17.158	16.996	17.022
N	1.53	1.37	1.44	1.45	1.47	1.47	1.48	1.50	1.50	1.51	1.54	1.56	1.61	1.69	1.67

Mean - průměr 62 bodových analýz, 1 - 14 reprezentativní bodové analýzy; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 30 apfu; N - číslo homologu plagionitové skupiny (Makovický 2019).

plagionitem (obr. 8). Vzácnější jsou jeho až 1.5 mm velké krystaly. V žilovině je poněkud častější než sfalerit a plagionit. Rentgenová prášková data fülöppitu (tab. 2) jsou v dobré shodě s publikovanými údaji pro tento minerální druh i teoretickým záznamem vypočteným z jeho krystalové struktury (Nuffield 1975). Zpřesněné parametry jeho základní cely jsou v tabulce 3 porovnány s publikovanými údaji. Při studiu chemického složení fülöppitu z Mikulovického vrchu (tab. 4) byl pozorován vyšší rozsah variability obsahů Pb/Sb (obr. 9) než v případě vzorků z Baia Mare (obr. 5) nebo Boněnova (obr. 10). Relativní deficit Pb se odráží i v hodnotách homologového čísla N (0.68 - 1.00), které je pro většinu bodových analýz nižší než teoretická hodnota 1 (Makovicky 2019). Za zmínku stojí i lokálně zjištěné minoritní obsahy Hg (do 0.63 hm. %), Sn (do 0.15 hm. %) a Se (do 0.23 hm. %). Průměrné složení fülöppitu (93 bodových analýz) lze na bázi 26 *apfu* vyjádřit empirickým vzorcem $(\text{Pb}_{2.80}\text{Sn}_{0.01}\text{Hg}_{0.01})_{\Sigma 2.82}\text{Sb}_{8.18}\text{S}_{14.99}$.

Nejvíce Pb-deficitní agregáty fülöppitu byly ověřeny pomocí Ramanovy spektroskopie (obr. 11); získaná spektra jsou prakticky identická s referenčním spektrem fülöppitu z Baia Mare v Rumunsku.

Plagionit je ve studovaných vzorcích výrazně vzácnější než fülöppit a vytváří v křemenné žilovině nepravidelné agregáty o délce do 200 μm obvykle srůstající s fülöppitem (obr. 8). Při studiu chemického složení byly zjištěny dva typy plagionitu (obr. 9). Ojedinelé drobné izolované agregáty odpovídají velmi dobře stechiometrii (tab. 5) s homologovým číslem N v rozmezí 1.80 - 2.12 (ideální hodnota $N = 2$; Makovicky 2019) a jejich průměrné složení (10 bodových analýz) lze vyjádřit na bázi 30 *apfu* empirickým vzorcem $(\text{Pb}_{4.90}\text{Hg}_{0.01}\text{S}_{4.91}\text{Sb}_{8.07}\text{S}_{17.02})$. Hojnější agregáty (obvykle srůstající s fülöppitem) jsou představovány zřetelně Pb-deficitní fází (obr. 9) s hodnotami homologového čísla N v rozmezí 1.37 - 1.74 (tab. 6). Chemicky obdobné agregáty zjištěné na lokalitě Boněnov



Obr. 13 Skupiny tenké jehlicovitých krystalů antimonitu v dutině křemenné žiloviny; Mikulovický vrch; šířka záběru 14 mm, foto J. Sejkora.

Obr. 12 Ramanovo spektrum Pb-deficitního plagionitu z Mikulovického vrchu v porovnání s referenčním spektrem plagionitu z Wolfsbergu.

Tabulka 7 Chemické složení antimonitu z Mikulovického vrchu (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Pb	0.58	0.08	0.14	0.17	0.23	0.26	0.30	0.33	0.34	0.38	0.39	0.41	0.83	1.50	2.76
Sn	0.11	0.00	0.14	0.12	0.16	0.12	0.00	0.16	0.00	0.17	0.14	0.15	0.13	0.13	0.12
Hg	0.16	0.32	0.07	0.09	0.45	0.00	0.00	0.19	0.19	0.00	0.21	0.51	0.23	0.00	0.00
Sb	70.65	70.94	71.12	71.56	71.15	70.70	70.92	70.18	70.79	70.60	70.80	70.50	71.07	70.58	68.25
S	27.83	27.62	28.12	28.05	27.74	27.87	27.54	28.02	27.78	27.80	28.10	27.57	28.03	28.01	27.33
total	99.33	98.96	99.59	99.99	99.73	98.95	98.76	98.88	99.10	98.95	99.64	99.14	100.29	100.22	98.46
Pb	0.010	0.001	0.002	0.003	0.004	0.004	0.005	0.005	0.006	0.006	0.006	0.007	0.014	0.025	0.047
Sn	0.003	0.000	0.004	0.003	0.005	0.003	0.000	0.005	0.000	0.005	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
Hg	0.003	0.006	0.001	0.002	0.008	0.000	0.000	0.003	0.003	0.000	0.004	0.009	0.004	0.000	0.000
Sb	1.997	2.015	1.996	2.006	2.009	1.999	2.019	1.982	2.004	1.999	1.989	2.004	1.993	1.983	1.964
Σ	2.013	2.022	2.003	2.014	2.025	2.007	2.024	1.995	2.013	2.011	2.003	2.024	2.015	2.012	2.014
S	2.987	2.978	2.997	2.986	2.975	2.993	2.976	3.005	2.987	2.989	2.997	2.976	2.985	2.988	2.986

Mean - průměr 14 bodových analýz, 1 - 14 jednotlivé bodové analýzy; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 5 *apfu*.

(obr. 10) byly interpretovány jako (sub)mikroskopické srůsty plagonitu a fülöppitu (Sejkora et al. 2017), čemuž odpovídal i jejich charakter v BSE obraze. Pb-deficitní fáze z Mikulovického vrchu je však podle BSE obrazu homogenní. Vzhledem k tomu, že se její chemické složení blíží analyzám scainiitu ($\text{Pb}_{14}\text{Sb}_{10}\text{S}_{54}\text{O}_5$ - Orlandi et al. 1999; Moëlo et al. 2000) bylo pro jednoznačnou identifikaci využito Ramanovy spektroskopie. Získaná spektra minerálu z Mikulovického vrchu jsou prakticky identická s referenčním spektrem plagonitu z Wolfsbergu (obr. 12) a zřetelně odlišná od spekter fülöppitu i scainiitu (obr. 6). Je tedy zřejmé, že se jedná o mimořádně Pb-deficitní plagonit; jeho chemické složení (průměr 62 bodových analýz) je možno na bázi 30 *apfu* vyjádřit empirickým vzorcem $(\text{Pb}_{4,31}\text{Sn}_{0,02}\text{Hg}_{0,01})_{\Sigma 4,34}\text{Sb}_{8,53}\text{S}_{17,13}$.

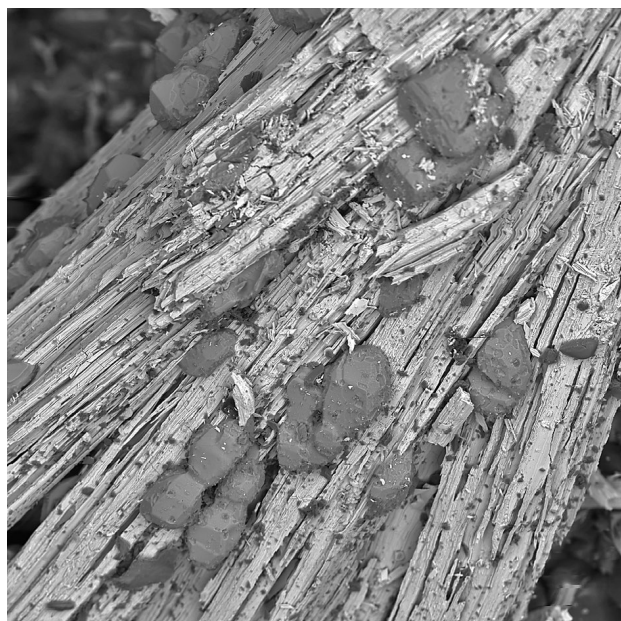
Hlavním rudním minerálem je **antimonit**, tvořící jehlicovité krystaly o délce do 5 mm, zarostlé v křemenu, které mu dodávají světle až tmavě šedou barvu. Místy přechází v jemně stébelnaté až plstnaté agregáty. V drobnějších dutinkách tvoří do prostoru vyvinuté drobné jehlice a snopkovité až plstnaté agregáty o velikosti do 10 mm (obr. 13), mnohdy v asociaci se sfaleritem. Ojedinelé jsou jeho tlustě jehlicovité, až 7 mm dlouhé krystaly a jejich až 15 mm dlouhé hypoparalelní srůsty v puklinových dutinách asociující s fülöppitem, sfaleritem, ryzí sírou a sádrovcem. Nežádka bývají jeho jehlice částečně až zcela nahrazené Sb-okry. Chemické složení antimonitu (tab. 7) odpovídá stechiometrii tohoto minerálního druhu; vedle Sb a S bylo zjištěno i minoritní zastoupení Pb (do 2.76 hm. %), Hg (do 0.51 hm. %) a Sn (do 0.17 hm. %). Empirický vzorec antimonitu (průměr 14 bodových analýz) je možno na bázi 5 *apfu* vyjádřit jako $(\text{Sb}_{2,00}\text{Pb}_{0,01})_{\Sigma 2,01}\text{S}_{2,99}$.

K běžně zastoupeným sulfidům patří rovněž **pyrit**, který se častěji vyskytuje ve světlejším typu křemenné žiloviny; s rostoucím zastoupením antimonitu jeho obsah klesá. Tvoří většinou 1 - 5 mm velké zrnité agregáty zarůstající do křemene a vzácněji i do okoložilné pararuly. Ojedinelé tvoří v drobných dutinách malé pentagondodekaedrické krystaly. Problematická a analyticky nepotvrzená je přítomnost dalších sulfidů Fe - pyrotinu a markazitu, které uvádí Rezek (1982). Ojedinelé zjištěným sulfidem je **arzenopyrit**, který tvoří inkluze v pyritu o velikosti do 5 μm ; vzhledem k minimálním rozměrům byl ověřen pomocí energiově disperzní analýzy.

Tabulka 8 Chemické složení sfaleritu z Mikulovického vrchu (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8
Fe	0.49	0.19	0.45	0.46	0.46	0.47	0.58	0.64	0.64
Cd	0.31	1.22	0.30	0.11	0.15	0.07	0.14	0.23	0.22
Zn	64.23	64.21	61.39	64.61	65.04	65.36	64.23	64.26	64.77
Cu	0.15	0.00	0.83	0.00	0.00	0.00	0.08	0.19	0.07
Sb	0.77	0.56	2.44	0.65	0.22	0.23	0.55	0.99	0.53
S	32.77	31.87	32.72	32.91	32.79	33.23	32.37	33.15	33.15
Cl	0.10	0.09	0.27	0.13	0.00	0.00	0.06	0.15	0.08
total	98.81	98.14	98.40	98.87	98.66	99.36	98.01	99.61	99.46
Fe	0.009	0.003	0.008	0.008	0.008	0.008	0.010	0.011	0.011
Cd	0.003	0.011	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002
Zn	0.969	0.983	0.934	0.972	0.981	0.977	0.977	0.961	0.969
Cu	0.002	0.000	0.013	0.000	0.000	0.000	0.001	0.003	0.001
Sb	0.006	0.005	0.020	0.005	0.002	0.002	0.004	0.008	0.004
Σ	0.989	1.002	0.978	0.987	0.992	0.987	0.994	0.985	0.987
S	1.008	0.995	1.015	1.010	1.008	1.013	1.004	1.011	1.011
Cl	0.003	0.003	0.008	0.004	0.000	0.000	0.002	0.004	0.002
Σ	1.011	0.998	1.022	1.013	1.008	1.013	1.006	1.015	1.013

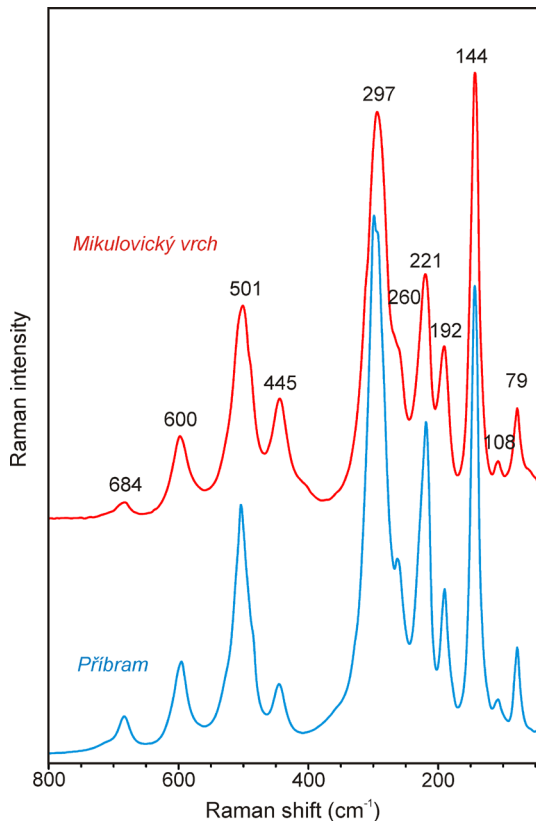
Mean - průměr osmi bodových analýz, 1 - 8 jednotlivé bodové analýzy; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 2 *apfu*.



Obr. 14 Krystaly ryzí síry narostlé na jehlicích antimonitu z Mikulovického vrchu; šířka záběru 550 μm , foto v BSE O. Pour.



Obr. 15 Pseudomorfózy valentinitu po jehlicovitých krystalech antimonitu v dutině křemenné žiloviny; Mikulovický vrch; šířka záběru 4 mm, foto P. Fuchs.



Obr. 16 Ramanovo spektrum valentinitu z Mikulovického vrchu v porovnání s referenčním spektrem valentinitu z Příbrami - Březových Hor.

Poměrně řídký je **sfalerit**, který tvoří buď zrnité hnědovité agregáty v tmavě šedém křemenu anebo častěji doprovází antimonit a fülöppit v drúzových dutinách v podobě drobných izometrických krystalů o velikosti 0.1 - 0.5 mm, oranžové až medově hnědé barvy. Po chemické stránce (tab. 8) je sfalerit chudý Fe (do 0.64 hm. %) se zvýšenými obsahy Cd (do 1.22 hm. %) a nepravidelnými minoritními obsahy Cu (do 0.83 hm. %), Sb (do 2.44 hm. %) a Cl (do 0.27 hm. %). Jeho průměrné chemické složení (osm bodových analýz) je možno na bázi 2 *apfu* vyjádřit empirickým vzorcem $(\text{Zn}_{0.97}\text{Fe}_{0.01}\text{Sb}_{0.01})_{20.99}\text{S}_{1.01}$.

Charakteristika supergenní mineralizace

Supergenní mineralizace je reprezentovaná především charakteristickými světle hnědými oxidační lemy kolem zrn fülöppitu a žlutými Sb-okry na puklinách a v dutinách s antimonitem. V několika málo dutinách se vyskytla **ryzí síra**, tvořící lesklé, světle žluté, izometricky hojnoploché krystaly o velikosti 0.1 - 0.5 mm, které narůstají na jehlice antimonitu a křemenu (obr. 14). Tento výskyt krystalované ryzí síry má obdobný charakter jako již dříve studované nálezy ze štoly sv. Antonína Paduánského v Kutné Hoře (Pauliš et al. 2012) či z kamenolomu ve Vlastějovicích (Kadlec 2009). V obou těchto případech však narůstá ryzí síra na jehlice berthieritu. Určení síry bylo ověřeno energiově disperzním spektrometrem.

Místy častější je **sádrovec**, tvořící v dutinách samostatné čiré prizmatické krystaly nebo jejich ježkovité srůsty. Jejich délka obvykle nepřesahuje 3 mm, největší nalezený krystal dosáhl rozměrů 10 × 1 mm. Vedle morfologického charakteru byl ověřen i pomocí rentgenových práškových dat.

Dominantní součástí žlutých a bílých Sb-okrů, které vytvářejí povlaky na puklinách křemene žiloviny a až 1 mm velké pseudomorfozy po jehlicovitých krystalech antimonitu (obr. 15), je **valentinit**. Vedle energiově disperzní analýzy byl ověřen i pomocí Ramanovy spektroskopie; získaná spektra jsou velmi blízká referenčnímu spektru valentinitu z Příbrami - Březových Hor (obr. 16). Vedlejší součástí některých povlaků žlutých Sb-okrů je i **jarosit**, potvrzený pomocí rentgenové práškové difrakce a energiově disperzní analýzy.

Závěr

Zjištěná sulfidická mineralizace s antimonitem, fülöppitem a plagionitem z Mikulovického vrchu je po chemické i paragenetické stránce obdobná mineralizací z Boněnova u Chodové Plané (Sejkora et al. 2017). Vedle topografické vzdálenosti je zřetelně odlišná jejich geologická pozice, žíly v Boněnově jsou vyvinuty v metabazitech, na Mikulovickém vrchu ve světlých pararulách. Pro nově studovaný výskyt na Mikulovickém vrchu je také charakteristická úplná absence karbonátů v žilovině.

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat Zdeňku Dolníčkovi z Národního muzea v Praze za spolupráci při laboratorním výzkumu a Petru Fuchsovi za poskytnutí fotografií. Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2019-2023/1.1.b, 00023272).

Literatura

- BAMBAS J (1990) Březohorský rudní revír. Publ symp Horn Příbram ve vědě a techn Příbram
- BURNHAM CHW (1962) Lattice constant refinement. *Carnege Inst Washington Year Book* 61: 132-135
- EDENHARTER A, NOWACKI W (1975). Die Kristallstruktur von Fülöppit ($\text{Sb}_8\text{S}_{15}|\text{Pb}^{\text{VIII}}\text{Pb}_2^{\text{VII}}$). *Zeit Krist* 142(8): 196-215
- KADLEC T (2009) Antimonová mineralizace ve Vlastějovicích. *Minerál* 17(3): 220-228
- KRATOCHVÍL J (1963) Topografická mineralogie Čech VI. NČAV Praha
- LAFUENTE B, DOWNS RT, YANG H, STONE N (2015) The power of databases: the RRUFF project. In: Armbruster T, Danisi RM, eds, *Highlights in Mineralogical Crystallography*, Berlin, Germany, W. De Gruyter, 1-30
- LITOCHEB J, ŠREIN V, SKÁLA R, ČERNÝ P (1994) Paragenese andoritu se sulfoantimonidy olova z Pb-Zn-Ag ložiska Příbram - Březové Hory (šachta Lill). In: *Sbor Mineralogie, geochemie a životní prostředí*, Ostrava-Poruba (Praha), *Čes geol Úst*, 10-12
- MAKOVICKÝ E (2019) Algorithms for calculations of homologue order N in the homologous series of sulfosalts. *Eur J Mineral* 31: 83-97
- MOÉLO Y, MEERSCHAUT A, ORLANDI P, PALVADEAU P (2000) Lead-antimony sulfosalts from Tuscany (Italy) II-Crystal structure of scainiite, $\text{Pb}_{14}\text{Sb}_{30}\text{S}_{54}\text{O}_5$, an expanded monoclinic derivative of $\text{Ba}_{12}\text{Bi}_{24}\text{S}_{48}$ hexagonal sub-type (zinkenite group). *Eur J Mineral* 12(4): 835-846
- NUFFIELD EW (1975) The crystal structure of fülöppite, $\text{Pb}_3\text{Sb}_8\text{S}_{15}$. *Acta Cryst B* 31: 151-157
- ONDRUŠ P (1993) ZDS - A computer program for analysis of X-ray powder diffraction patterns. *Materials Science Forum*, 133-136, 297-300, EPDIC-2. Enchede

- ORLANDI P, MOËLO Y, MEERSCHAUT A, PALVADEAU P (1999) Lead-antimony sulfosalts from Tuscany (Italy); I, Scainiite, $Pb_{14}Sb_{30}S_{54}O_{57}$, the first Pb-Sb oxy-sulfosalts, from Buca della Vena Mine. *Eur J Mineral* 11(6): 949-954
- PAULIŠ P, KADLEC T, JEBAVÁ I (2012) Ryzí síra ze štoly Sv. Antonína Paduánského u Kutné Hory. *Minerál* 20, 6: 501-502
- POUCHOU JL, PICOIR F (1985) "PAP" ($\varphi\rho Z$) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis* (J. T. Armstrong, ed.). San Francisco Press, San Francisco, 104-106
- REZEK K (1982) Antimonit z Kadaně. *Čas Mineral Geol* 27(2): 205-206
- SEJKORA J, LITICHLEB J (2003) Die primäre Mineralisation der Příbramer Erzzone und ihre interessantesten Mineralien. *Lapis* 28(7-8): 32-59
- SEJKORA J, PAULIŠ P, GRAMBLIČKA R, MALÍKOVÁ R (2017) Fülöppit a pligionit z antimonového ložiska Boněnov u Chodové Plané (Česká republika). *Bull Mineral Petrolog* 25(2): 201-208
- ŠKÁCHA P (2015) Novinky z mineralogie březohorského a příbramského uran-polymetalického revíru. *Minerál* 23(1): 24-35
- ŽÁČEK V, FRÝDA J, ONDRUŠ P, OPLUŠTIL S (1994) Polymetalická mineralizace v proterozoiku v podloží karbonské pánve na dole Slaný. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 2: 123-126
- ŽÁČEK V, OPLUŠTIL S (1992) Eine ungewöhnliche Sulfid-Vererzung neben Dawsonit aus dem Bergbau von Slaný in Mittelböhmen, CSFR. *Mineralien Welt* 1: 27-29