

<https://doi.org/10.46861/bmp.32.133>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

# Studium přechodných členů řady kintoreit-segnitit-beudantit a doprovodných fosfátů z lokality Vlastkovec u Slavonic (Česká republika)

## Study of kintoreite-segnitite-beudantite series members and accompanying phosphates from Vlastkovec near Slavonice (Czech Republic)

LUBOŠ VRTIŠKA<sup>1)\*</sup>, JIŘÍ ZIKEŠ<sup>2)</sup>, RADANA VRTIŠKOVÁ<sup>1,3)</sup>, ZDENĚK DOLNÍČEK<sup>1)</sup>  
A JIŘÍ SEJKORA<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice;

\*e-mail: lubos.vrtiska@nm.cz

<sup>2)</sup>Fr. Ondříčka 34, 370 11 České Budějovice

<sup>3)</sup>Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 267/2, 611 37 Brno

VRTIŠKA L, ZIKEŠ J, VRTIŠKOVÁ R, DOLNÍČEK Z, SEJKORA J (2024) Studium přechodných členů řady kintoreit-segnitit-beudantit a doprovodných fosfátů z lokality Vlastkovec u Slavonic (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 32(2): 133-146 ISSN 2570-7337

### Abstract

Secondary phosphates and arsenates of alunite supergroup, kintoreite, segnitite, beudantite and plumbogummite in association with natrodufrénite, were found on newly collected samples from Stříbrný vrch Hill near Vlastkovec, South Bohemia region (Czech Republic). Minerals were detected on three samples of quartz vein in three different phosphate/arsenate associations. Sample 1: kintoreite-segnitite-beudantite, sample 2: kintoreite-plumbogummite and sample 3: kintoreite-natrodufrénite. The minerals of the alunite supergroup have been studied by means of WDS, PXRD analyses, IR and Raman spectroscopy. Increased  $(\text{CO}_3)^{2-}$  contents in the structure of kintoreite and plumbogummite were detected by IR and Raman spectroscopy.

**Key words:** Kintoreite-segnitite-beudantite series, natrodufrénite, plumbogummite, chemical composition, X-ray powder diffraction data, Raman spectroscopy, phosphate occurrence, Vlastkovec, Moravia, South Bohemia Region, Czech Republic

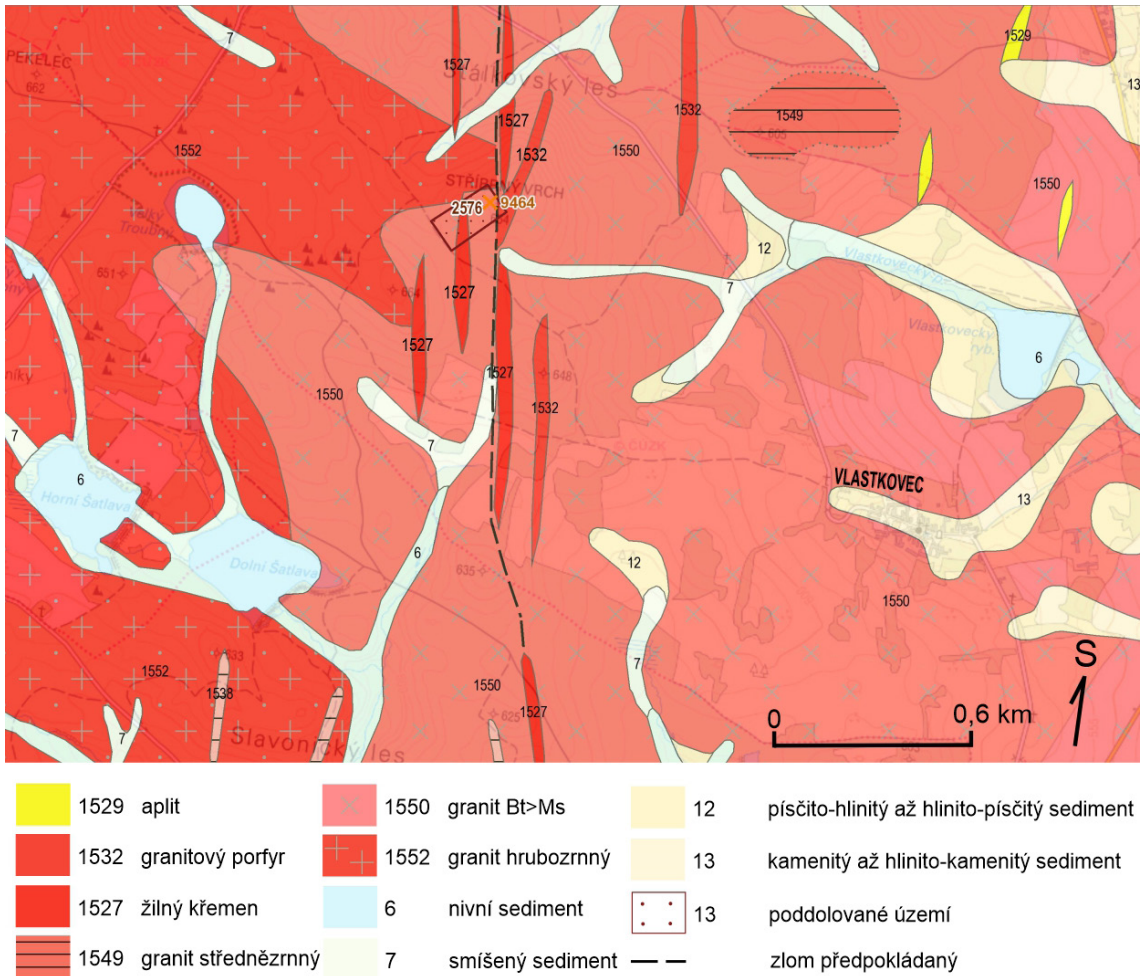
Obdrženo 26. 10. 2024; přijato 6. 12. 2024

### Úvod

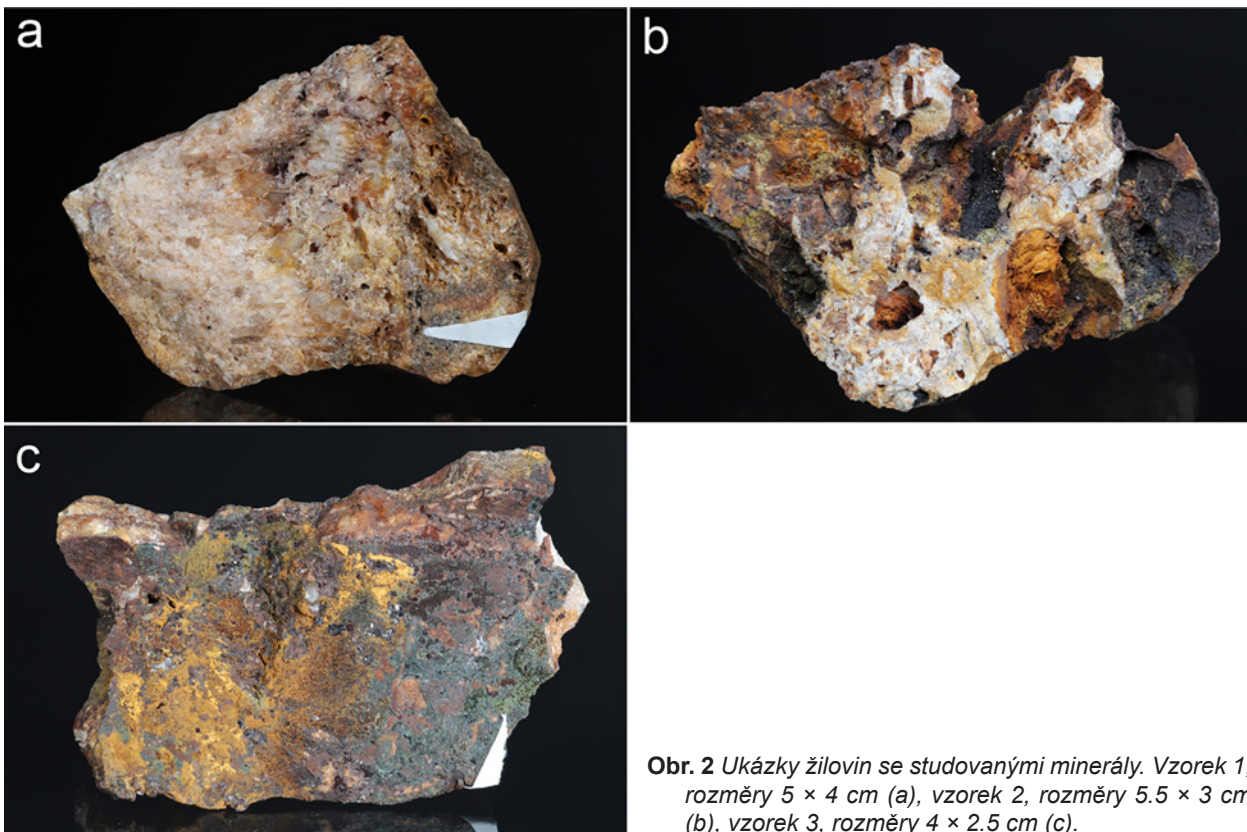
Na základě publikované studie o natrodufrénitu z Vlastkovce (Vrtiška et al. 2022) byly v oblasti provedeny další terénní práce za účelem ověření přítomnosti fosfátové mineralizace. V letech 2022 a 2023 došlo k objevu z lokality dosud neznámých minerálů z řady kintoreit-segnitit-beudantit  $[\text{PbFe}_3^{3+}(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6 - \text{PbFe}_3^{3+}(\text{AsO}_4)(\text{AsO}_3\text{OH})(\text{OH})_6] - \text{PbFe}_3^{3+}(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6]$  v asociaci s plumbogummitem  $[\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6]$  a již dříve studovaným natrodufrénitem. Všechny nově zjištěné minerály spadají do alunitové superskupiny, jejíž idealizovaný vzorec je možné vyjádřit při použití symbolů navrhaných Smithem et al. (1998) jako  $\text{DG}_3(\text{TX}_4)_2(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6$  (Jambor 1999; Bayliss et al. 2010). Pozice *D* je obsazovaná monovalentními ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ), divalentními ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) nebo trivalentními ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{REE}^{3+}$ ) kationty. Oktaedricky koordinovaná pozice *G* je obvykle obsazovaná trivalentními kationty jako  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$  a  $\text{Ga}^{3+}$ , v některých případech může obsahovat i divalentní (např.  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Zn}^{2+}$ ), tetravalentní ( $\text{Sn}^{4+}$ ) nebo pentavalentní ( $\text{Sb}^{5+}$ ) kationty. Pozice *X* je tetraedricky koordinovaná a obvykle zde vystupuje  $\text{S}^{6+}$ ,  $\text{P}^{5+}$  a  $\text{As}^{5+}$ , ale vzácněji může být obsazovaná i  $\text{C}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$

a  $\text{Si}^{4+}$ . V případě významného zastoupení divalentních kationtů v pozici *D* a převahy P nebo As v tetraedrické pozici *T* je část aniontových skupin protonována za vzniku skupin  $(\text{PO}_3\text{OH})^{2-}$  nebo  $(\text{AsO}_3\text{OH})^{2-}$ . Část OH skupin může být zastupovaná O, F nebo  $\text{H}_2\text{O}$  (Jambor, Dutrizac 1983; Scott 1987; Rattray et al. 1996; Jambor 1999; Kolitsch, Pring 2001; Sejkora et al. 2001a; Grey et al. 2008, 2009; Mills et al. 2008; Sato et al. 2008; Mills et al. 2009; Sejkora et al. 2009; Bayliss et al. 2010; Vrtiška et al. 2021).

Minerály segnitit a kintoreit byly poprvé popsány z dolu Kintore v australském Broken Hillu (Birch et al. 1992; Pring et al. 1995). **Segnitit** byl pojmenován na počest australského geologa a gemologa Edgara Ralpa Segnita (Birch et al. 1992). V České republice byl zjištěn v podobě jemně krystalických povlaků v křemenných dutinách na Cínovci (Jansa et al. 1998, Sejkora et al. 2001a), na Moldavě (Sejkora et al. 2001a) a Přebuzi v Krušných Horách (Řehoř a Rojík 2008). Nověji byl zjištěn v Pb-bohatém materiálu z pilíře opuštěné štoly v důlním poli Rovnost v Jáchymově (Sejkora et al. 2011) a na lokalitě Kvasetice u Havlíčkova Brodu (Višková et al. 2022). Z lokalit na Moravě je popisován z Havírny u Štěpánova nad



Obr. 1 Zjednodušená geologická mapa okolí Vlastkovce s vyznačením předpokládaného důlního díla (obdělík). Zdroj <https://mapy.geology.cz/geo/>



Obr. 2 Ukázky žilovin se studovanými minerály. Vzorek 1, rozměry 5 × 4 cm (a), vzorek 2, rozměry 5.5 × 3 cm (b), vzorek 3, rozměry 4 × 2.5 cm (c).

Svratkou, kde tvoří žluté práškovité povlaky na alterované rule (Sejkora et al. 2001b) a z uranového ložiska Zálesí u Javorníku, kde byl zjištěn v podobě mikroskopických agregátů v asociaci s chloritem na puklinách uraninitu (Dolníček 2018).

**Kintoreit** je z České republiky uváděn z Těškova (Sejkora, Kouřimský 2005). V mikroskopických rozměrech byl zjištěn v Komárovicích a Kosově u Jihlavy (Kocourková et al. 2010). Vzácně se vyskytl v asociaci s alterovaným zwieselitem v Dolních Borech (*J. Cempírek, nepubl. data in: Pauliš 2021*). Dále byl zjištěn jako až 1 mm velké, zelené až žlutozelené agregáty v Zálesí v Rychlebských horách (Pauliš et al. 2012). Nověji byly jeho žluté mikroskopické krystaly nalezeny v Líštenci u Votic (Vrtiška et al. 2016). Žluté až oranžové krystaly a práškovité agregáty v asociaci s pyromorfitem byly objeveny u Starohorského rybníka v Ratibořských Horách (Vrtiška et al. 2019).

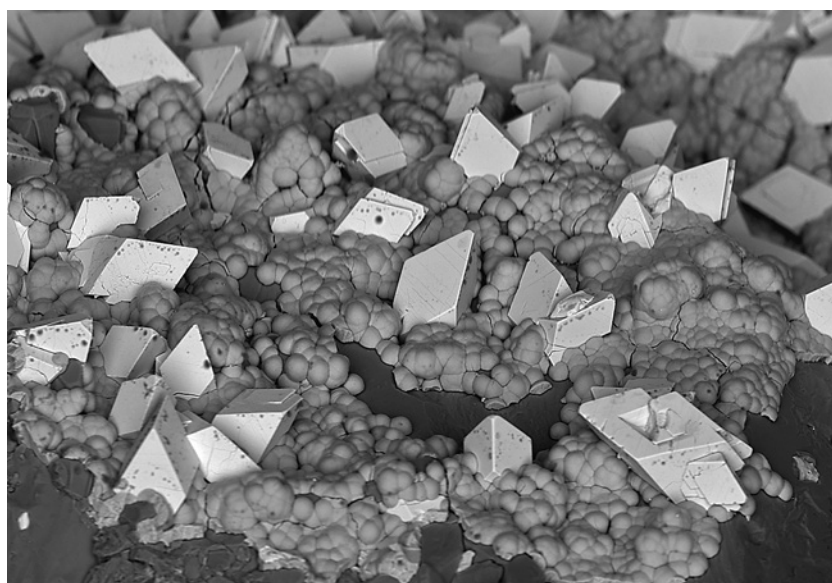
V této asociaci byly zjištěny domény kintoreitu s neobvykle vysokými obsahy cínu (Vrtiška et al. 2019, 2021). Kintoreit se vzácně vyskytl na lokalitě Pekelský vrch u Jihlavy (Pauliš et al. 2022).

**Beudantit** byl poprvé popsán z dolu Louise v Bürdenbachu v Německu, pojmenován byl na počest francouzského mineraloga Françoise Sulpice Beudanta (Lévy 1826). V České republice se nachází na Cínovci (Sejkora et al. 2001a), ve Stříbře a na Moldavě (Sejkora 1987). Cu-bohatý člen beudantit-segnititové série tvoří až 5 mm velké krystalické agregáty na haldě nad Stříbrnou štolou v Krupce (Sejkora et al. 2009). Vzácně byl zjištěn na vzorku se zlatem z Kašperských Hor (Litochleb et al. 2009). V asociaci s goethitem a skoroditem ho popisuje Víšková (2014) z Dlouhé Vsi u Havlíčkova Brodu. V kutnohorském revíru byl zjištěn ve směsi s dalšími minerály na haldách dolů Šafary (Víšková 2013) a Plimle (Pažout a Sejkora 2015). Vzácné žlutavé agregáty a povlaky beudantitu s azuritem byly zjištěny ve štole Mír v Borovci u Štěpánova nad Svratkou (Houzar, Malý 2002). Nazelenale žluté povlaky tvoří na starých odvalech u Dvorců v jihlavském rudním revíru (Pauliš et al. 2013).

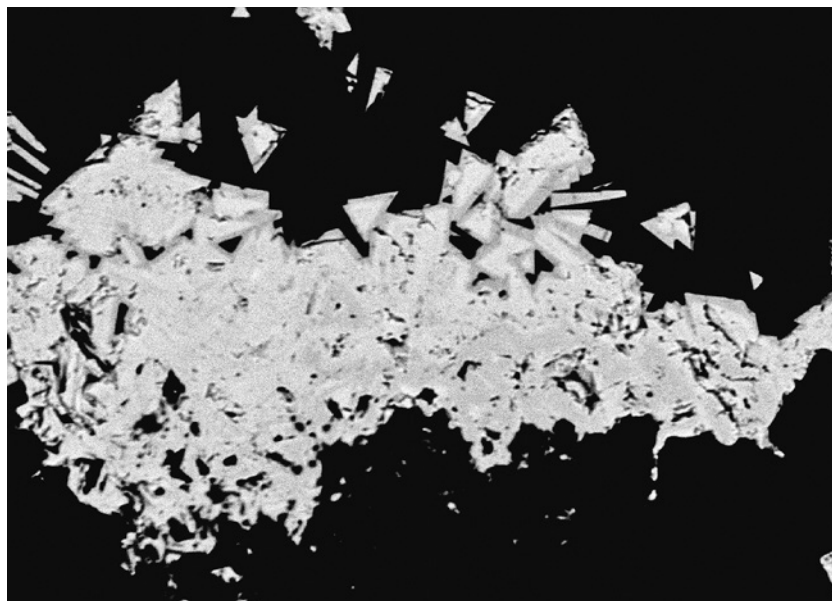
**Plumbogummit** byl v České republice zjištěn na lokalitě Nová Ves u Rýmařova (Jansa 1990), kde tvoří až 0.1 mm silné povlaky na pyromorfitu. Dále se vyskytl mikroskopicky jako součást tmelu pískovců na uranovém ložisku Hamr u Liberce (Scharm et al. 1994), v silexitech a stromatolitech v Kokšíně u Mítova (Scharm, Scharmová 1995; Johan et al. 1995), v podobě modrých a modrošedých jemnozrnných agregátů v dutinách fluoritové žiloviny na Moldavě (Sejkora et al. 1998), na

uranovém ložisku Medvědin v Krkonoších (Plášil 2007; Plášil et al. 2009), mikroskopický ve srůstech s pyromorfitem v Heleníně u Jihlavy (Kocourková et al. 2010) a v křemenných žilách v lomu v Těškově (Frost et al. 2013). Nověji byly zjištěny žluté agregáty plumbogummitu z odvalu u ústí štoly Kryštof dolu Mauritius na Hřebečné u Abertam (Sejkora et al. 2021), bílé, nažloutlé a namodralé mikrokrystaly v Líštenci u Votic (Vrtiška et al. 2016) a mikroskopické krystaly v žilovině s arsenopyritem na Jedové jámě u Vejprt (Pauliš et al. 2020). Mikroskopické kulovité agregáty plumbogummitu se zvýšenými obsahy Sn byly zjištěny na historickém Ag-Pb-Zn ložisku Ratibořské Hory (Vrtiška et al. 2019; 2021) a mikroskopické krystaly popsali z lokality Pekelský vrch u Jihlavy Pauliš et al. (2022).

Výsledky bližšího studia zmiňovaných, nově objevených minerálů z Vlastkovic jsou předmětem této práce.



**Obr. 3** Romboedrické krystaly přechodných členů kintoreit-segnitit-beudantit v asociaci s ledvinitým limonitem ze vzorku 1 z Vlastkovic. Šířka záběru 460  $\mu\text{m}$ , SEM-BSE foto B. Ekr.

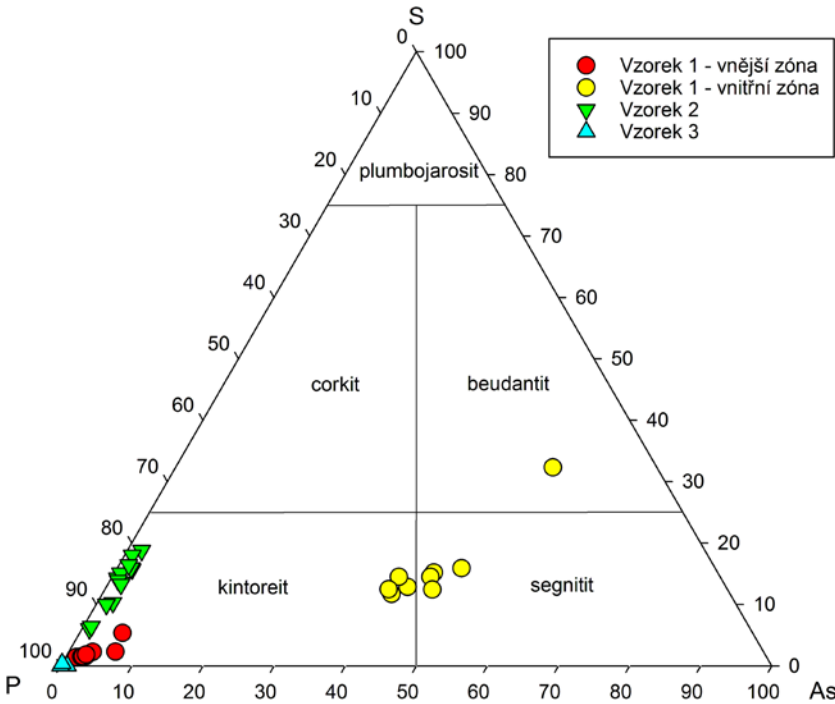


**Obr. 4** Zonalita minerálů ze vzorku 1. Vnitřní světlejší části patří přechodným členům kintoreit-segnitit-beudantit, tmavší okraje tvoří kintoreit blízký se koncovému členu. Šířka záběru 400  $\mu\text{m}$ , BSE foto Z. Dolníček.

## Charakteristika lokality

Stříbrný vrch (resp. Stříbrná hora, německy Silberberg) s kótou 654 m n. m. se nachází necelé 2 km zsz. od Vlastkovce, místní části Slavonic (obr. 1). Lokalita leží na historickém území Moravy, v rámci současného administrativního členění však spadá do Jihočeského kraje. Z geologického hlediska je oblast tvořena převážně granity moldanubického plutonu. Hlavními horninami jsou střednězrné až hrubozrné granity, místy prostoupené

žilným granitovým porfyrem. Dle geologické mapy ČR (1 : 50 000, mapový list 2334, dostupné online na <https://mapy.geology.cz/geo/>) prochází přes kótu 654 předpokládaný zlom směru S - J, na který je vázáno těleso žilného křemene (obr. 1). Na mapě důlních děl na stránkách [https://mapy.geology.cz/dulni\\_dila\\_poddolovani/](https://mapy.geology.cz/dulni_dila_poddolovani/) je západně od vrcholu Stříbrného vrchu a v jeho těsné blízkosti lokalizováno poddolované území (č. 2576) a blíže neurčené důlní dílo (č. 9464) na polymetalické rudy s předpokládaným stářím do 18. století.



**Obr. 5** Ternární diagram obsahů As, S a P pro minerály alunitové superskupiny z Vlastkovce.

daným stářím do 18. století. Hrazdil et al. (2018) zmiňují pozůstatky po dolech založených na několika křemenných žilách přibližně směru SZ - JV prorážejících granit centrálního plutonu. Mělké jámy s patrnými obvaly kopírují směr žíly a táhnou se v délce cca 200 m. U samotných dolů je umístěna informační tabule s životopisem známého loupežníka Jana Jiřího Grasele a místo je vedeno v turistických průvodcích pod jménem „Graselova sluj“. Z rudních minerálů je znám pouze sporadický pyrit, galenit a sfalerit v křemeni (Hrazdil et al. 2018). Dobu těžby na lokalitě nedokládají žádné historické prameny, dá se však předpokládat, že probíhala v 16. století. K roku 1542 existuje zmínka o udělení práva na těžbu zlata a stříbra u Telče a Slavonic (Peithner 1780). Tři nalezená hornická želízka vykazují masivní provedení a značné opotřebení, což poukazuje na těžbu v pevném horninovém prostředí (Hrazdil et al. 2008, 2018; Luna 2005).

**Tabulka 1** Chemické složení přechodných členů řady kintoreit-segnitit-beudantit, **vnitřní zóna vzorku 1** z Vlastkovce (hm. %)

		segnitit				kintoreit				beudantit
	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9
PbO	31.96	31.31	31.40	31.95	32.77	32.52	32.33	32.11	31.84	31.44
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.33	31.50	32.08	31.54	32.18	30.71	30.70	30.56	31.01	31.67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.31	0.73	0.83	1.04	0.59	1.63	1.67	2.06	2.00	1.24
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	14.58	15.75	14.46	14.95	14.74	14.20	13.49	13.51	13.39	16.72
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8.09	7.16	7.93	8.40	8.20	9.27	9.75	9.35	9.88	2.84
SO <sub>3</sub>	3.58	3.60	3.41	3.37	2.77	3.00	2.70	3.38	2.92	7.09
H <sub>2</sub> O*	7.45	7.20	7.52	7.26	7.58	7.31	7.39	7.46	7.55	7.74
total	98.30	97.25	97.63	98.52	98.83	98.65	98.03	98.43	98.59	98.74
Pb	1.003	0.992	1.004	0.985	1.055	0.999	1.004	0.987	0.976	1.028
Σ D	1.003	0.992	1.004	0.985	1.055	0.999	1.004	0.987	0.976	1.028
Fe	2.748	2.789	2.868	2.720	2.895	2.638	2.666	2.625	2.658	2.894
Al	0.180	0.101	0.116	0.140	0.083	0.219	0.227	0.277	0.269	0.178
Σ G	2.928	2.890	2.984	2.860	2.978	2.857	2.893	2.903	2.927	3.072
As	0.889	0.969	0.898	0.896	0.921	0.847	0.814	0.807	0.798	1.062
P	0.798	0.713	0.798	0.815	0.830	0.896	0.952	0.904	0.953	0.292
S	0.313	0.318	0.304	0.290	0.249	0.257	0.234	0.290	0.250	0.646
Σ T	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
OH	5.790	5.654	5.961	5.551	6.044	5.569	5.686	5.682	5.733	6.271

Mean - průměr devíti bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi P+S+As = 2 apfu; \*H<sub>2</sub>O - obsahy dopočteny na bázi vyrovnání nábojů.

Studované minerály z Vlastkovce byly nalezeny autory (LV a JZ) v místě akumulace žilného brekciovitého křemene, nacházející se na j. až jz. svahu cca 200 m od vrcholu. Tyto volné kusy křemene jsou na povrchu výrazně zvětralé. Z mineralogického hlediska jsou tvořeny především křemenem, který místy v dutinách tvoří krystaly do 1.5 cm. Vzácněji byly zjištěny také hematit a limonit vyplňující dutiny v křemeni.

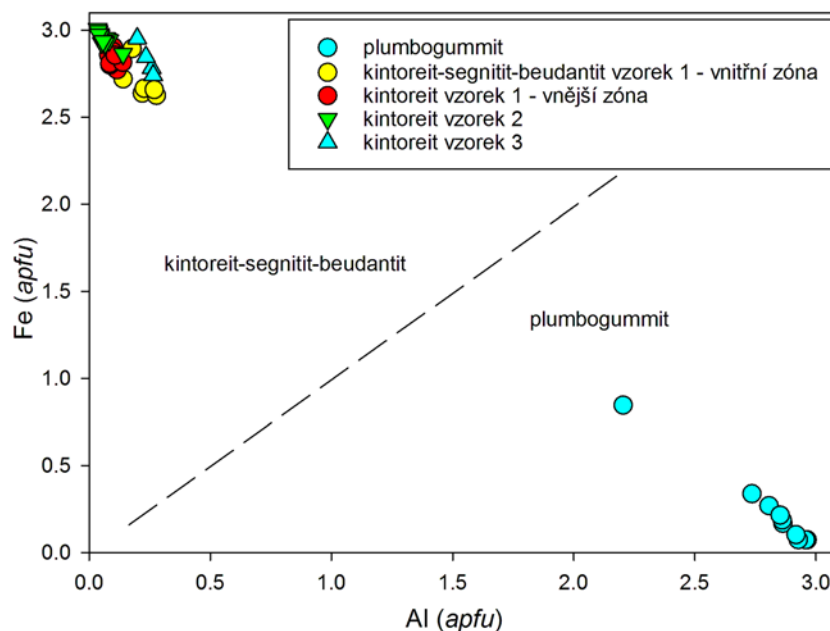
### Metodika výzkumu

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 minerálů ve zpětně rozptýlených elektronech (BSE) byly pořízeny na elektronovém skenovacím mikroskopu Hitachi S3700-N při napětí 15 kV (Boris Ekrť, Národní muzeum, Praha).

Rentgenová prášková difrakční data kintoreitu byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití CuK $\alpha$  záření (40 kV, 40 mA). Práškové preparáty byly naneseny v acetonové suspenzi na nosič zhotovený z monokrystalu křemíku a následně 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 minerálů bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha, analytik Z. Dolníček, L. Vrtiška). Podmínky měření: vlnově disperzní analýza, napětí 15 kV, proud 5 nA, průměr svazku 5  $\mu$ m, použité standardy a vlnové délky: apatit (PK $\alpha$ , CaK $\alpha$ ), sanidin (AlK $\alpha$ ), klinoklas (AsL $\alpha$ ), celestin (SK $\alpha$ ), hematit (FeK $\alpha$ ), LiF (FK $\alpha$ ), vanadinit (PbM $\alpha$ ). Kvantitativně analyzovány byly také obsahy dalších prvků (Na, Si, K, Mg, Mn, Sb, Sr, V, Cl, Co, Ni, Cu, Zn, N, Cr a Ba), zjištěné hodnoty však

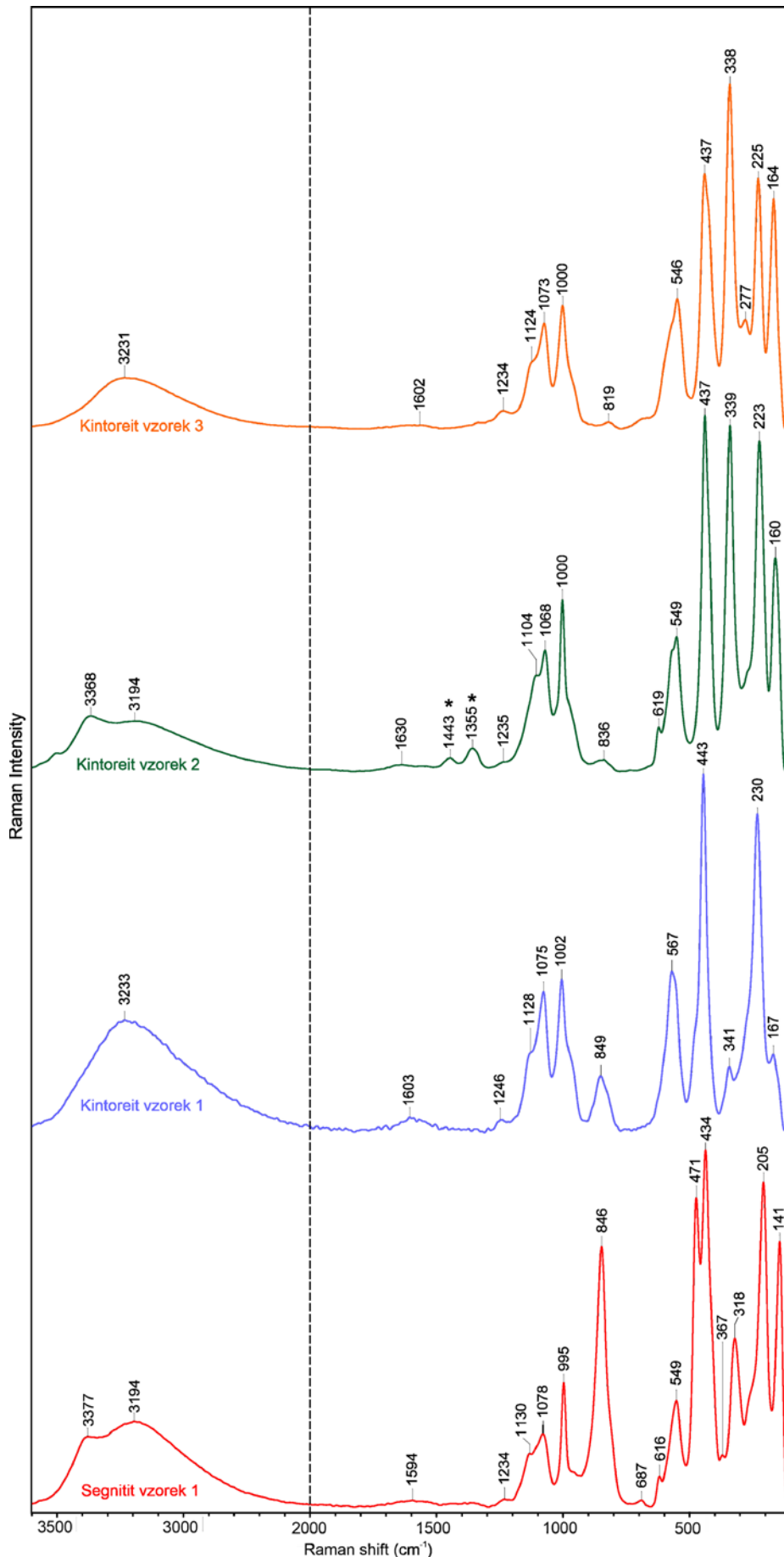


Obr. 6 Graf závislosti obsahů Fe a Al pro minerály alunitové superskupiny z Vlastkovce.

Tabulka 2 Chemické složení kintoreitu, vnější zóna vzorku 1 z Vlastkovce (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9
PbO	33.37	33.45	33.26	33.60	32.82	33.30	33.90	33.96	32.06	33.94
CaO	0.05	0.00	0.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.05	32.92	31.49	33.35	33.63	33.43	33.28	33.25	32.87	33.24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.75	0.59	0.70	0.89	0.74	0.72	0.65	0.64	1.03	0.80
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	19.64	19.31	18.26	20.75	19.99	19.75	20.36	20.22	19.82	18.34
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.08	1.12	2.13	0.57	0.50	0.92	0.73	0.80	0.90	2.02
SO <sub>3</sub>	0.50	0.53	0.52	0.32	0.33	0.37	0.36	0.37	0.43	1.25
H <sub>2</sub> O*	7.71	7.66	7.44	7.69	7.89	7.83	7.64	7.66	7.70	7.87
total	96.14	95.58	94.07	97.17	95.90	96.32	96.92	96.90	94.89	97.53
Pb	1.023	1.039	1.056	0.999	1.014	1.026	1.020	1.026	0.982	1.043
Ca	0.006	0.000	0.034	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010	0.009
$\Sigma D$	1.029	1.039	1.090	0.999	1.014	1.026	1.020	1.026	0.992	1.051
Fe	2.831	2.859	2.794	2.772	2.903	2.878	2.800	2.809	2.815	2.855
Al	0.101	0.080	0.097	0.116	0.100	0.097	0.086	0.085	0.138	0.108
$\Sigma G$	2.932	2.939	2.891	2.888	3.003	2.976	2.886	2.894	2.953	2.963
P	1.893	1.887	1.823	1.941	1.942	1.913	1.927	1.922	1.910	1.772
As	0.064	0.068	0.131	0.033	0.030	0.055	0.043	0.047	0.054	0.121
S	0.043	0.046	0.046	0.027	0.028	0.032	0.030	0.031	0.037	0.107
$\Sigma T$	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
OH	5.854	5.895	5.853	5.663	6.038	5.978	5.697	5.734	5.844	5.992

Mean - průměr devíti bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi P+S+As = 2 apfu; \*H<sub>2</sub>O - obsahy dopočteny na bázi vyrovnání nábojů.



Obr. 7 Porovnání Ramanových spekter studovaných vzorků kintoreitu a segnititu z Vlastkovce. \* pásy příslušející vibracím (CO<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>.

byly pod detekčním limitem. Získaná data byla korigována za použití algoritmu PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

Ramanova spektra studovaných minerálů byla pořízena na disperzním spektrometru DXR (Thermo Scientific) spojeném s konfokálním mikroskopem Olympus (Národní muzeum, Praha). Podmínky měření: rozsah 40 - 4000 cm<sup>-1</sup>, zvětšení objektivu 100×, použitý laser 532 nm, doba expozice 1 s, celkový počet expozic: 1000 (segnitit a kintoreit vzorek 3), 1800 (kintoreit vzorek 2 a plumbogummit) a 300 (kintoreit vzorek 1), nastavený výkon laseru 10 mW (5 mW pro plumbogummit a kintoreit vzorek 1), použita apertura 50 μm pinhole, velikost analyzované plochy 0.7 μm. Spektrometr byl kalibrován pomocí softwarově řízené procedury za využití emisních linií neonu (kalibrace vlnočtu), Ramanových pásů polystyrenu (kalibrace frekvence laseru) a standardizovaného zdroje bílého světla (kalibrace intenzity). Zpracování spektra bylo provedeno pomocí softwaru Omnic 9 (Thermo Scientific).

Infračervené vibrační spektrum kintoreitu bylo získáno metodou attenuated total reflection (ATR) na spektrometru Nicolet iS5 (Národní muzeum, Praha) za podmínek: rozsah 4000 - 400 cm<sup>-1</sup>, počet skenů 32, rozlišení 4 cm<sup>-1</sup>, rychlost zrcadla 0.4747 cm/s.

### Charakteristika zjištěné mineralizace

Studované minerály byly zjištěny na třech vzorcích ve třech různých fosfátových/arzenátových asociacích.

**Vzorek 1:** kintoreit-segnitit-beudantit

**Vzorek 2:** kintoreit-plumbogummit

**Vzorek 3:** kintoreit-natrodurfénit.

**Vzorek 1** tvoří na povrchu výrazně ohlazený žilný krystalický křemen s hojnými drobnými dutinami nejčastěji o velikosti 1 - 3 mm, vzácněji až 8 mm (obr. 2a). Tyto drobné

né dutiny jsou většinou porostlé drobnými krystaly čirého křemene, vzácněji pak krustami černého ledvinitého *limonitu* s krystaly žlutooranžového segnititu a kintoreitu. **Vzorek 2** je tvořen brekciovitým, výrazně dutinatým křemenem s *limonitem* (obr. 2b). Hojně nepravidelné dutiny jsou částečně vyplněné směsí práškovitého rezavého *limonitu* s makroskopicky nepozorovatelným plumbogummitem a bohatými krustami a srostlicemi krystalů kintoreitu. Na **vzorku 3**, který je tvořen celistvým šedavým křemenem s hojnými tenkými puklinami pokrytými *limonitem*, nasedají drobné lesklé krystaly kintoreitu na vrstvu polokulovitých agregátů natrodufrénu (obr. 2c). Bližší charakteristika jednotlivých minerálů je uvedena v následujícím textu. Dokladový materiál je uložen v mineralogické sbírce Národního muzea v Praze a v soukromé sbírce autora JZ.

## Výsledky studia

### Kintoreit, segnitit, beudantit

#### Vzorek 1

Studované minerály alunitové superskupiny z Vlastkovce na vzorku 1 tvoří v dutině křemene žlutooranžové krusty složené ze skelně lesklých průsvitných romboedrických krystalů dosahujících velikosti do 0.1 mm (obr. 3) v asociaci s *limonitem*. Jejich krystaly vykazují v řezu v BSE obraze výraznou zonalitu (obr. 4). Chemické složení vnitřní, v BSE obraze světlejší zóny spadá na pomezí polí minerálů kintoreitu a segnititu, jedna bodová analýza spadá do pole beudantitu (obr. 5). Vnější zóna je chemickým složením kintoreit blízký koncovému členu (obr. 5).

Výsledky studia chemického složení minerálů řady kintoreit-segnitit-beudantit z vnitřní zóny vzorku 1 z Vlastkovce jsou uvedeny v tabulce 1. Pozice *D* je v tomto případě obsazena pouze Pb a v pozici *G* je dominantní  $Fe^{3+}$  doprovázené obsahy Al v rozsahu 0.08 - 0.27 *apfu* (obr. 6). Zastoupení prvků v tetraedrické pozici je variabilní. V bodových analýzách 1 - 4 (tab. 1) převažuje As (0.90 - 0.97 *apfu*) nad P (0.71 - 0.83 *apfu*) a S (0.25 - 0.32 *apfu*) a spadají tak do pole segnititu. V analýzách 5 - 8 dominuje P (0.90 - 0.95 *apfu*) nad As (0.80 - 0.85 *apfu*) a S (0.24 - 0.29 *apfu*) a spadají do pole kintoreitu. V bodové analýze 9 (tab. 1) dominuje As (1.06 *apfu*) a zároveň S (0.65 *apfu*) převažuje nad P (0.30 *apfu*) a jako jediná spadá do pole beudantitu.



**Obr. 8** Srostlice romboedrických krystalů kintoreitu v asociaci s černým ledvinitým limonitem ze vzorku 2. Šířka záběru 4.5 mm, foto L. Vrtiška.



**Obr. 9** Srostlice izometrických krystalů kintoreitu ze vzorku 2. Šířka záběru 2.5 mm, foto L. Vrtiška.



**Obr. 10** Agregát smolně lesklých neprůhledných romboedrických krystalů kintoreitu ze vzorku 2. Šířka záběru 5 mm, foto L. Vrtiška.

Průměrné chemické složení vnitřní zóny vzorku 1 z Vlastkovce (devět bodových analýz) lze vyjádřit empirickým vzorcem  $Pb_{1.00}(Fe_{2.75}Al_{0.18})_{\Sigma 2.93}[(AsO_4)_{0.89}(PO_4)_{0.80}(SO_4)_{0.31}\Sigma 2.00](OH)_{5.79}$ .

Relativně homogenní chemické složení kintoreitu z vnější zóny vzorku 1 je uvedeno v tabulce 2. Do pozice D vstupuje vedle dominantního kationtu Pb také minoritní Ca (do 0.03 *apfu*). Pozice G je obsazena přede-

vším  $Fe^{3+}$  (2.77 - 2.88 *apfu*) a minoritně Al (0.08 - 0.14 *apfu*; obr. 6). V tetraedrické pozici převažuje P (1.77 - 1.94 *apfu*) nad minoritním As (do 0.13 *apfu*) a S (do 0.05 *apfu*; obr. 5). Průměrné chemické složení kintoreitu z vnější zóny vzorku 1 z Vlastkovce (devět bodových analýz) lze na bázi P+S+As = 2 *apfu* vyjádřit empirickým vzorcem  $(Pb_{1.02}Ca_{0.01})_{\Sigma 1.03}(Fe_{2.83}Al_{0.10})_{\Sigma 2.93}[(PO_4)_{1.89}(AsO_4)_{0.06}(SO_4)_{0.04}\Sigma 1.99](OH)_{5.85}$ .

**Tabulka 3** Rentgenová prášková data kintoreitu ze vzorku 2 z Vlastkovce

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub>	<i>l</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>calc</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub>	<i>l</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>calc</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub>	<i>l</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>calc</sub>
1	0	1	5.917	100	5.912	2	0	5	2.3043	2	2.3037	1	1	9	1.6654	9	1.6652
0	0	3	5.621	13	5.616	1	2	2	2.2964	8	2.2960	1	0	10	1.6284	5	1.6277
0	1	2	5.056	5	5.052	1	0	7	2.2490	56	2.2488	0	4	2	1.5532	4	1.5515
1	1	0	3.646	30	3.645	1	1	6	2.2240	7	2.2244	2	2	6	1.5297	6	1.5288
1	0	4	3.504	12	3.504	2	1	4	2.0760	3	2.0763	0	1	11	1.4876	4	1.4884
0	2	1	3.106	6	3.103	0	1	8	1.9971	4	1.9977	0	2	10	1.4863	13	1.4863
1	1	3	3.058	91	3.058	3	0	3	1.9703	20	1.9708	4	0	4	1.4776	2	1.4781
0	1	5	2.973	13	2.973	1	2	5	1.9474	5	1.9474	3	2	1	1.4432	1	1.4432
2	0	2	2.956	29	2.956	2	2	0	1.8223	12	1.8227	1	3	7	1.4163	2	1.4160
0	0	6	2.808	95	2.808	2	0	8	1.7523	7	1.7519	0	0	12	1.4035	2	1.4039
0	2	4	2.5262	18	2.5261	2	1	7	1.6944	4	1.6946	3	0	9	1.3982	2	1.3987
2	1	1	2.3632	8	2.3628												

**Tabulka 4** Parametry základní cely kintoreitu pro trigonální prostorovou grupu R-3m

		<i>a</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]
Vlastkovec	tato práce	7.2906(13)	16.8467(1)	775.5(1)
Kintore (Austrálie)	Kharisun et al. (1997)	7.3310(7)	16.885(2)	785.9(2)
Důl Schöne Aussicht, Dernbach (Německo)	Grey et al. (2009)	7.2963(5)	16.8491(5)	776.81
Zálesí (ČR)	Pauliš et al. (2012)	7.290(1)	16.8654(1)	776.2(2)
Ľubietová - Podlipa (Slovensko)	Štefko et al. (2016)	7.285(8)	16.883(5)	776(1)
Ratibořské Hory (ČR)	Vrtiška et al. (2019)	7.316(7)	16.854(1)	781.2(7)

**Tabulka 5** Chemické složení kintoreitu ze vzorku 2 z Vlastkovce (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
PbO	33.18	32.67	32.69	32.36	32.23	32.65	34.45	32.86	33.12	34.34	33.72	33.60	32.61	33.36	33.82
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35.59	35.24	35.40	35.79	36.25	35.24	35.32	35.83	34.73	35.67	34.74	36.22	36.40	36.09	35.32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.47	0.56	0.53	0.29	0.27	0.63	0.40	0.34	0.51	0.51	1.08	0.36	0.29	0.30	0.44
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	16.74	18.83	18.24	16.93	16.96	17.29	15.02	15.79	16.16	16.08	16.43	16.00	16.53	16.49	17.55
SO <sub>3</sub>	2.97	1.38	1.43	3.06	3.22	2.30	4.02	3.42	3.54	4.04	3.33	3.61	3.05	2.91	2.24
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.47	0.34	0.35	0.55	0.28	0.70	0.61	0.68	0.62	0.34	0.28	0.43	0.36	0.58	0.46
CO <sub>2</sub> *	1.09	0.61	0.98	0.79	0.89	0.95	1.55	1.33	0.85	1.11	1.24	1.38	1.33	1.32	0.97
H <sub>2</sub> O**	8.73	8.40	8.50	8.64	8.76	8.59	8.91	8.83	8.59	8.92	8.84	8.97	8.88	8.82	8.58
total	99.23	98.03	98.12	98.41	98.86	98.35	100.27	99.08	98.12	101.02	99.66	100.57	99.45	99.87	99.38
Pb	0.985	0.978	0.976	0.968	0.957	0.975	1.021	0.977	1.000	1.008	0.995	0.985	0.960	0.984	1.006
Σ D	0.985	0.978	0.976	0.968	0.957	0.975	1.021	0.977	1.000	1.008	0.995	0.985	0.960	0.984	1.006
Fe <sup>3+</sup>	2.954	2.949	2.955	2.994	3.008	2.942	2.927	2.979	2.932	2.927	2.865	2.969	2.996	2.977	2.937
Al	0.061	0.073	0.069	0.038	0.035	0.082	0.052	0.044	0.067	0.066	0.140	0.046	0.037	0.039	0.057
Σ G	3.015	3.022	3.024	3.032	3.043	3.025	2.979	3.023	3.000	2.992	3.005	3.015	3.034	3.016	2.994
P	1.563	1.773	1.713	1.593	1.583	1.624	1.400	1.477	1.535	1.484	1.525	1.475	1.531	1.530	1.642
S	0.246	0.115	0.119	0.255	0.266	0.192	0.332	0.284	0.298	0.331	0.274	0.295	0.250	0.239	0.186
As	0.027	0.020	0.020	0.032	0.016	0.041	0.035	0.039	0.036	0.019	0.016	0.024	0.021	0.033	0.027
C	0.164	0.092	0.148	0.120	0.134	0.144	0.232	0.200	0.131	0.166	0.185	0.205	0.198	0.197	0.146
Σ T	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
OH	6.425	6.230	6.291	6.407	6.444	6.360	6.543	6.507	6.428	6.488	6.464	6.515	6.482	6.452	6.326

Mean - průměr 14 bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi Pb+Fe+Al = 4 *apfu*; \*\*H<sub>2</sub>O - obsahy dopočteny na bázi vyrovnání nábojů; \*CO<sub>2</sub> - obsahy dopočteny na bázi P+S+As+C = 2 *apfu*. Body 1 - 5 reprezentují tmavší zóny v BSE obraze.



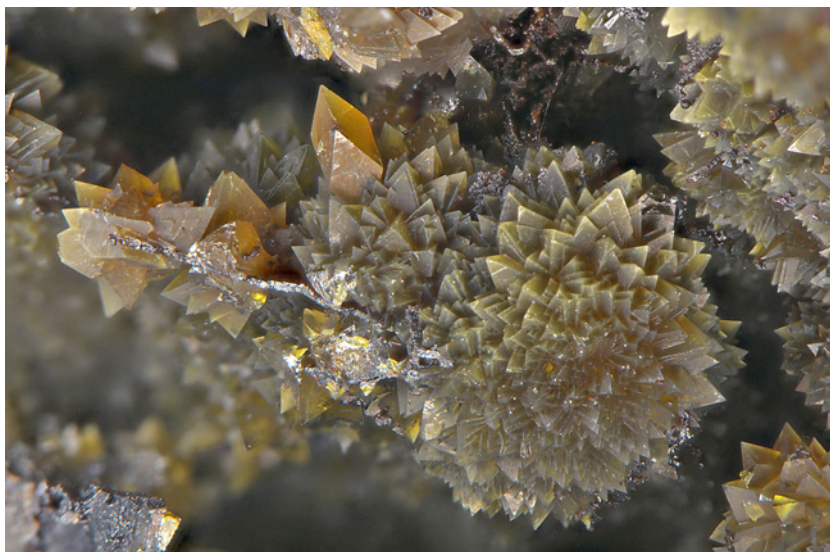
Rentgenová prášková data zmíněných minerálů nebylo možné získat pro nedostatek materiálu, příslušnost minerálů do alunitové superskupiny byla ověřena Ramanovou spektroskopií (obr. 7).

## Vzorek 2

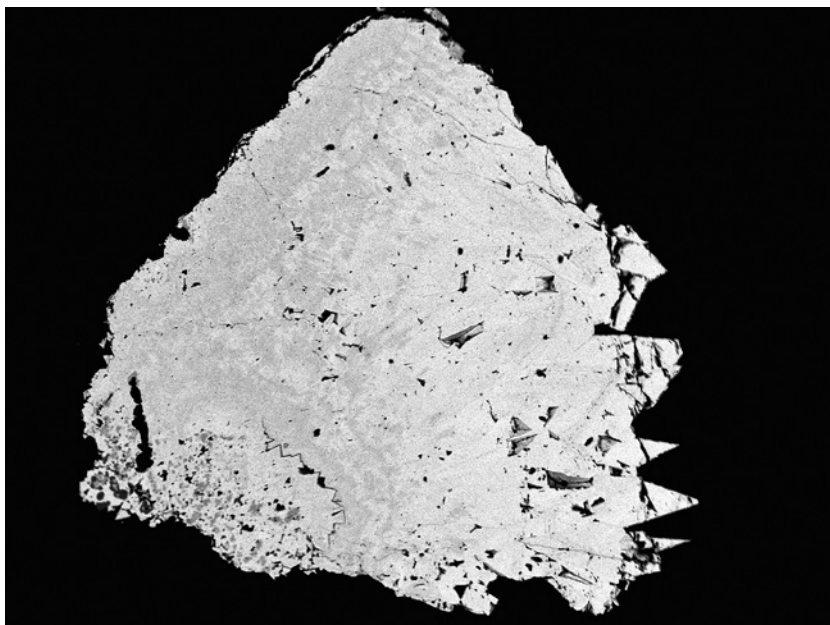
Kintoreit na vzorku 2 tvoří až 4 mm velké srostlice romboedrických (obr. 8) či izometrických (obr. 9), převážně skelně lesklých průsvitných oranžových, oranžovožlutých až zelenožlutých krystalů v dutině křemene, často v asociaci s černým ledvinitým *limonitem*. Velikost jednotlivých krystalů nejčastěji dosahuje do 0.5 - 1.5 mm. Místa jsou krystaly neprůhledné, smolně lesklé (obr. 10) či matné (obr. 11). Kintoreit dále tvoří drobně krystalické krusty a ježkovité agregáty (obr. 11) v dutinách křemene, částečně vyplněných rezavým porézním *limonitem* (obr. 2b).

Rentgenová prášková data kintoreitu ze vzorku 2 z Vlastkovce (tab. 3) odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi. V tabulce 4 jsou porovnány zpřesněné parametry jeho základní cely s údaji publikovanými pro kintoreit. Jelikož je kintoreit ze vzorku 2 jediným minerálem z této studie ověřeným PXRD analýzou, bylo jeho Ramanovo spektrum použito jako srovnávací pro ostatní minerály řady kintoreit-segnitit-beudantit (obr. 7).

Kintoreit vykazuje v BSE obraze nevýraznou růstovou zonálnost (obr. 12). Výsledky studia chemického složení jsou uvedeny v tabulce 5. Chemické složení kintoreitu na vzorku 2 je relativně homogenní. Pozice *D* je obsazena pouze kationty Pb. V pozici *G* dominuje  $\text{Fe}^{3+}$  s minoritními obsahy Al v rozsahu 0.04 - 0.14 *apfu*). V tetraedrické pozici *T* převažuje P (1.40 - 1.77 *apfu*) nad S (0.12 - 0.33 *apfu*) a minoritním As (0.02 - 0.04 *apfu*; obr. 5). Ze stechiometrie vychází v této pozici deficit, který je pravděpodobně způsoben obsahy  $(\text{CO}_3)^{2-}$  podobně jako u níže uvedeného plumbogummitu ze stejného vzorku. Obsahy  $(\text{CO}_3)^{2-}$  ve struktuře minerálů plum-

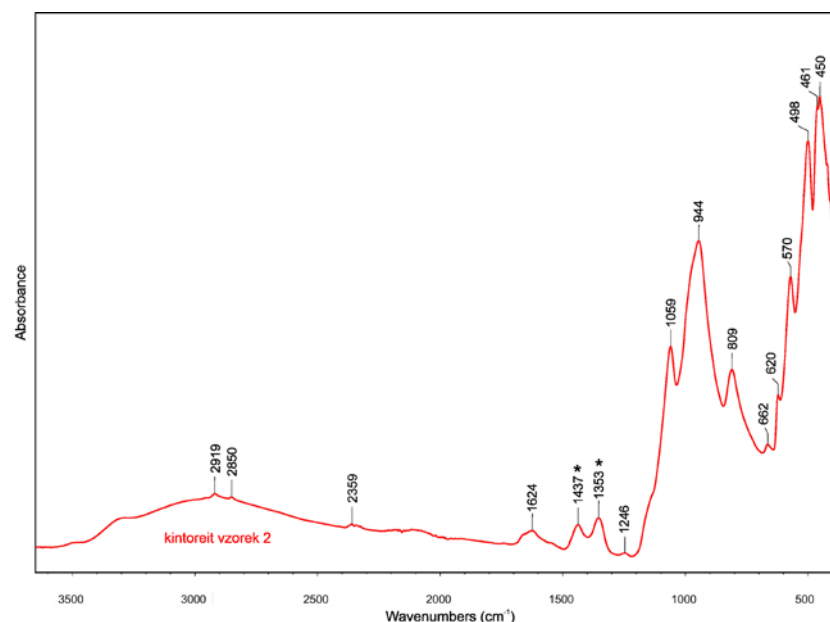


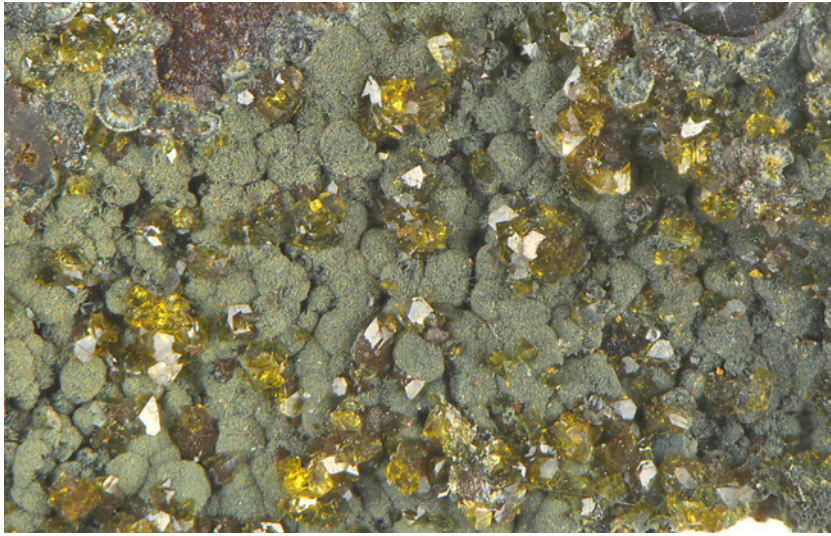
Obr. 11 Ježkovité agregáty a krusty tvořené idiomorfními krystaly kintoreitu. Vzorek 2, šířka záběru 3.5 mm, foto L. Vrtiška.



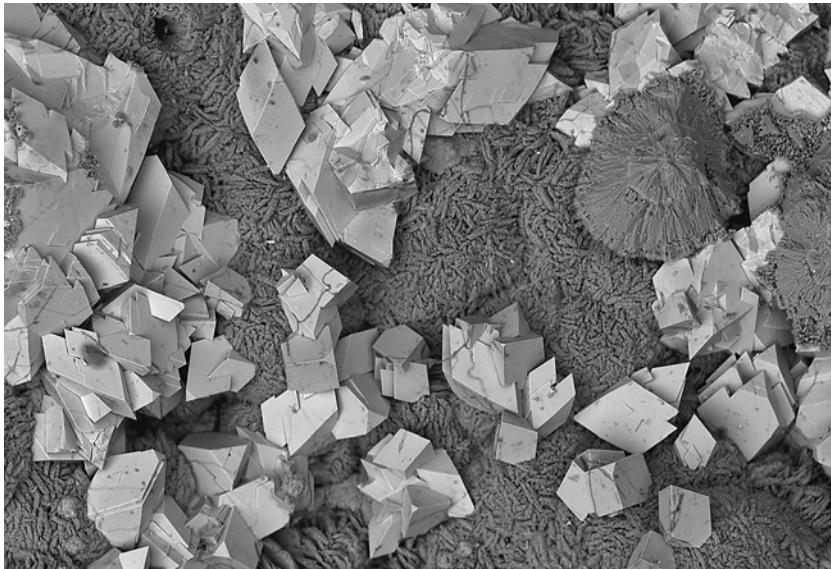
Obr. 12 Nevýrazná růstová zonálnost agregátů krystalů kintoreitu ze vzorku 2. Šířka záběru 2 mm, BSE foto Z. Dolníček.

Obr. 13 Infračervené spektrum kintoreitu ze vzorku 2 z Vlastkovce. \*pásky příslušející vibracím  $(\text{CO}_3)^{2-}$ .

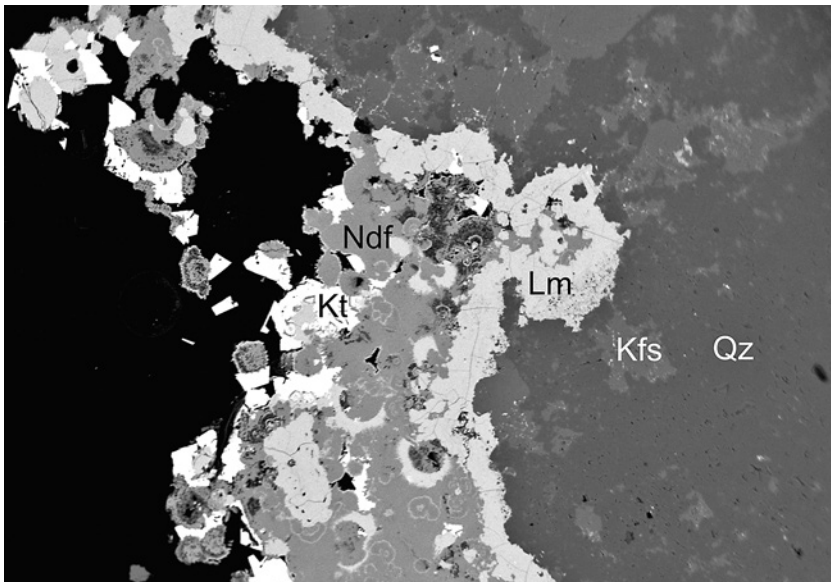




**Obr. 14** Oranžovožluté až zelenožluté skelně lesklé krystaly kintoreitu na zelených agregátech natrodurénitu. Vzorek 3, šířka záběru 2.2 mm, foto L. Vrtiška.



**Obr. 15** Romboedrické krystaly kintoreitu narůstající na vrstvu polokulovitých agregátů natrodurénitu. Vzorek 3, šířka záběru 600  $\mu\text{m}$ , SEM-BSE foto B. Ekrt.



bogummitové skupiny ověřili pomocí infračervené spektroskopie Frost et al. (2013) v plumbogummitu z Číny. Projevy dvojnásobně degenerované  $\nu_3$  ( $\text{CO}_3$ )<sup>2-</sup> antisymetrické stretching vibrace byly pozorovány na Ramanově (1443 a 1355  $\text{cm}^{-1}$ ; obr. 7) a infračerveném spektru (1437 a 1353  $\text{cm}^{-1}$ ; obr. 13) kintoreitu ze vzorku 2 z Vlastkovce. Obsahy ( $\text{CO}_3$ )<sup>2-</sup> v kintoreitu z Vlastkovce dopočítané na bázi  $\text{P+S+C} = 2$  *apfu* dosahují hodnot v rozmezí 0.09 - 0.23 *apfu*. Empirický vzorec kintoreitu ze vzorku 2 (průměr 14 bodových analýz) je možné na bázi přepočtu  $\text{Pb+Ca+Al+Fe} = 4$  *apfu* vyjádřit jako  $\text{Pb}_{0.99}(\text{Fe}^{3+}_{2.95}\text{Al}_{0.06})_{\Sigma 3.01}[(\text{PO}_4)_{4/1.56}(\text{SO}_4)_{0.25}(\text{CO}_3)_{3/0.16}(\text{SO}_4)_{0.03}]_{\Sigma 2.00}(\text{OH})_{6.43}$ .

### Vzorek 3

Kintoreit na vzorku 3 tvoří skelně lesklé oranžovožluté až zelenožluté trigonální krystaly do velikosti 140  $\mu\text{m}$  na puklině křemene (obr. 14 a 15). Tyto krystaly buď vystupují samostatně nebo tvoří srostlice a shluky narůstající na starší natrodurénit (obr. 16). Natrodurénit se na vzorku vyskytuje v podobě zelených, místy narezavělých, uvnitř zonálních polokulovitých agregátů do velikosti 0.5 mm (obr. 14 a 15).

Chemické složení natrodurénitu ověřené WDS analýzou je téměř identické se složením natrodurénitu z Vlastkovce publikovaným Vrtiškou et al. (2022), a není zde proto uvedeno. Výsledky studia kintoreitu ze vzorku 3 jsou uvedeny v tabulce 6. Pozice *D* je obsazena pouze Pb, v pozici *G* převažuje  $\text{Fe}^{3+}$  (2.74 - 2.95 *apfu*) nad Al (0.20 - 0.27 *apfu*; obr. 6). V tetraedrické pozici byly vedle dominantního P zjištěny minoritní obsahy As (do 0.02 *apfu*) a S (do 0.01 *apfu*; obr. 5). Průměrné chemické složení kintoreitu ze vzorku 3 z Vlastkovce (čtyři bodové analýzy) lze vyjádřit empirickým vzorcem  $\text{Pb}_{1.00}(\text{Fe}_{2.83}\text{Al}_{0.24})_{\Sigma 3.07}[(\text{PO}_4)_{4/1.99}(\text{AsO}_4)_{4/0.01}]_{\Sigma 2.00}(\text{OH})_{6.21}$ .

Stejně jako u minerálů na vzorku 1 byla pro nedostatek materiálu pro PXRD analýzu ověřena příslušnost

**Obr. 16** Krystaly kintoreitu (Kt) narůstající na starší radiálně koncentrické agregáty natrodurénitu (Ndf) s limonitem (Lm). Tyto minerály nasedají na žilovinu tvořenou křemenem (Qz) a draselným živcem (Kfs). Vzorek 3, šířka záběru 2.4 mm, BSE foto Z. Dolníček.

studovaného minerálu do alunitové superskupiny Ramonovou spektroskopii (obr. 7).

### Plumbogummit

Plumbogummit byl ve Vlastkovci zjištěn na vzorku 2 v asociaci s kintoreitem. Pozorován byl pouze v BSE obraze v podobě perimorfóz po sloupcovitých krystalech pravděpodobně pyromorfitu (obr. 17 a 18). Tyto perimorfózy dosahují délky do 150  $\mu\text{m}$ , jejich vnější část tvoří tenká kůra plumbogummitu, vnitřní část je tvořena limonitem případně mladším kintoreitem. Relikty původního minerálu nebyly pozorovány.

Chemické složení plumbogummitu je uvedeno v tabulce 7. V pozici D byly vedle dominantního Pb zjištěny obsahy Ca v rozsahu 0.02 - 0.03 *apfu*. V pozici G převažuje Al (obr. 6) v rozsahu 2.21 - 2.96 *apfu* nad  $\text{Fe}^{3+}$  (kintoreitovou komponentou) s obsahy v rozmezí 0.07 - 0.85 *apfu*. V tetraedrické pozici je P (1.82 - 1.95 *apfu*) doprovázen jen minoritními obsahy S ( $\leq 0.04$  *apfu*). Ze stechiometrie vychází v této pozici deficit, který je pravděpodobně způsoben obsahy  $(\text{CO}_3)^{2-}$  podobně jako u kintoreitu ze stejného vzorku. Obsahy  $(\text{CO}_3)^{2-}$  v plumbogummitu z Vlastkovce dopočítané na bázi P+S+C = 2 *apfu* dosahují hodnot v rozmezí 0.04 - 0.18 *pfu*. Obdobné obsahy (0.18  $(\text{CO}_3)^{2-}$  *pfu*) uvádějí Frost et al. (2013) pro plumbogummit z Číny. Zajímavé jsou také zvýšené obsahy F v rozmezí 0.00 - 0.12 *apfu*.

Empirický vzorec plumbogummitu (průměr 10 bodových analýz) je možné vyjádřit jako  $(\text{Pb}_{0.94}\text{Ca}_{0.02})_{\Sigma 0.96}(\text{Al}_{2.81}\text{Fe}^{3+}_{0.23})_{\Sigma 3.04}[(\text{PO}_4)_{1.87}(\text{SO}_4)_{0.01}(\text{CO}_3)_{0.12}]_{\Sigma 2.00}(\text{OH})_{6.07}\text{F}_{0.10}$ .

Rentgenová prášková data plumbogummitu nebylo možné získat pro nedostatek materiálu. Příslušnost minerálu do alunitové superskupiny byla ověřena Ramonovou spektroskopii (obr. 19). Spektrum plumbogummitu z Vlastkovce bylo porovnáno se záznamem plumbogu-

mmitu z neznámé lokality R060684 z databáze RRUFF (Lafuente et al. 2015). Vzhledem k vysoké fluorescenci spektra plumbogummitu z Vlastkovce ve vyšších vlnotech byla pro porovnání použita pouze jeho část v oblasti do 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Ze stejného důvodu nebylo možné ověřit přítomnost pásů  $(\text{CO}_3)^{2-}$ .

**Tabulka 6** Chemické složení kintoreitu ze vzorku 3 z Vlastkovce (hm. %)

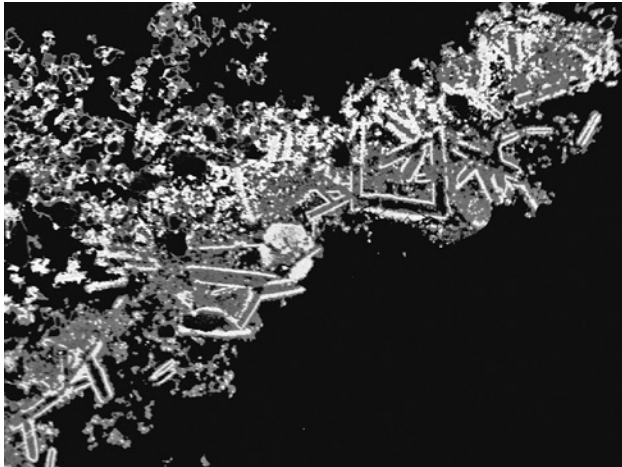
	mean	1	2	3	4
PbO	33.69	33.56	33.55	33.95	33.71
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	34.15	33.60	33.61	34.84	34.53
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.84	1.99	2.07	1.49	1.81
$\text{P}_2\text{O}_5$	21.37	21.26	21.79	20.97	21.47
$\text{As}_2\text{O}_5$	0.08	0.33	0.00	0.00	0.00
$\text{SO}_3$	0.03	0.00	0.00	0.00	0.10
$\text{H}_2\text{O}^*$	8.45	8.32	8.27	8.67	8.54
total	99.61	99.06	99.29	99.92	100.16
Pb	0.999	0.994	0.979	1.030	0.994
$\Sigma D$	0.999	0.994	0.979	1.030	0.994
Fe	2.831	2.783	2.742	2.954	2.847
Al	0.239	0.258	0.265	0.198	0.234
$\Sigma G$	3.070	3.041	3.007	3.151	3.081
P	1.993	1.981	2.000	2.000	1.992
As	0.005	0.019	0.000	0.000	0.000
S	0.002	0.000	0.000	0.000	0.008
$\Sigma T$	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
OH	6.211	6.112	5.978	6.513	6.240

Mean - průměr čtyř bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi P+S+As = 2 *apfu*; \* $\text{H}_2\text{O}$  - obsahy dopočteny na bázi vyrovnání nábojů.

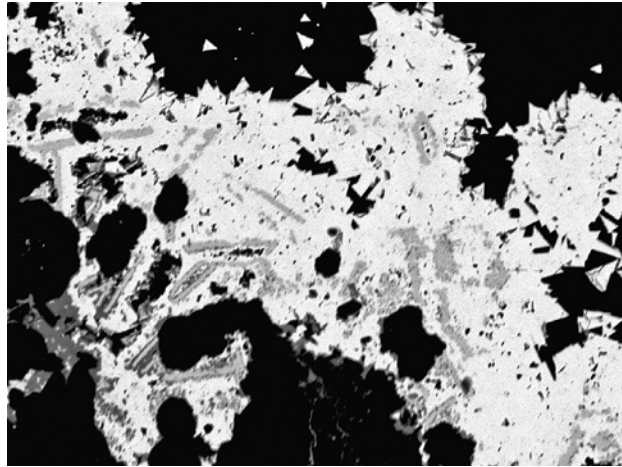
**Tabulka 7** Chemické složení plumbogummitu ze vzorku 2 z Vlastkovce (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
PbO	37.35	38.22	37.69	37.05	36.15	38.52	36.57	37.80	37.12	38.46	35.95
CaO	0.22	0.20	0.24	0.34	0.16	0.22	0.23	0.18	0.17	0.16	0.33
$\text{Al}_2\text{O}_3$	25.69	27.43	26.93	25.95	19.50	26.40	26.01	26.44	26.41	26.63	25.18
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3.33	1.06	1.04	2.38	11.71	1.05	3.91	2.70	3.12	1.47	4.88
$\text{P}_2\text{O}_5$	23.80	23.53	24.23	24.62	22.42	24.00	23.44	24.36	23.48	24.49	23.38
$\text{SO}_3$	0.10	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.12	0.57
$\text{CO}_2^*$	0.97	1.39	0.70	0.29	1.37	0.69	1.46	0.85	1.36	0.50	1.08
$\text{H}_2\text{O}^{**}$	9.80	9.96	9.65	9.53	9.73	9.55	10.06	9.87	10.04	9.68	9.98
F	0.34	0.42	0.40	0.42	0.00	0.33	0.40	0.37	0.37	0.30	0.39
F=-O	-0.14	-0.18	-0.17	-0.18	0.00	-0.14	-0.17	-0.16	-0.16	-0.13	-0.16
total	101.45	102.03	100.71	100.56	101.04	100.61	101.92	102.41	102.04	101.69	101.57
Pb	0.934	0.943	0.945	0.934	0.934	0.976	0.901	0.934	0.916	0.963	0.892
Ca	0.022	0.020	0.024	0.034	0.016	0.022	0.023	0.018	0.017	0.016	0.033
$\Sigma D$	0.956	0.963	0.969	0.968	0.950	0.998	0.924	0.952	0.932	0.979	0.925
Al	2.812	2.964	2.958	2.864	2.205	2.928	2.807	2.861	2.852	2.918	2.736
$\text{Fe}^{3+}$	0.233	0.073	0.073	0.168	0.845	0.074	0.269	0.187	0.215	0.103	0.339
$\Sigma G$	3.045	3.037	3.031	3.032	3.050	3.002	3.076	3.048	3.068	3.021	3.075
P	1.871	1.826	1.912	1.952	1.821	1.912	1.817	1.894	1.822	1.928	1.825
C	0.122	0.174	0.088	0.038	0.179	0.088	0.183	0.106	0.170	0.064	0.135
S	0.007	0.000	0.000	0.011	0.000	0.000	0.000	0.000	0.008	0.008	0.039
$\Sigma T$	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
OH	6.073	6.089	6.001	5.956	6.229	5.992	6.143	6.047	6.139	6.005	6.136
F	0.100	0.122	0.118	0.124	0.000	0.098	0.116	0.107	0.107	0.088	0.114

Mean - průměr 10 bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi Pb+Ca+Fe+Al = 4 *apfu*; \*\* $\text{H}_2\text{O}$  - obsahy dopočteny na bázi vyrovnání nábojů; \* $\text{CO}_2$  - obsahy dopočteny na bázi P+S+C = 2 *apfu*.



**Obr. 17** Perimorfózy plumbogummitu (bílý) a limonitu (šedý) po krystalech pravděpodobného pyromorfitu. Vzorek 3, šířka záběru 1.1 mm, BSE foto Z. Dolníček.



**Obr. 18** Tyčinkovité perimorfózy plumbogummitu (světlé šedý) v asociaci s mladším kintoreitem (bílý). Vzorek 3, šířka záběru 0.6 mm, BSE foto Z. Dolníček.

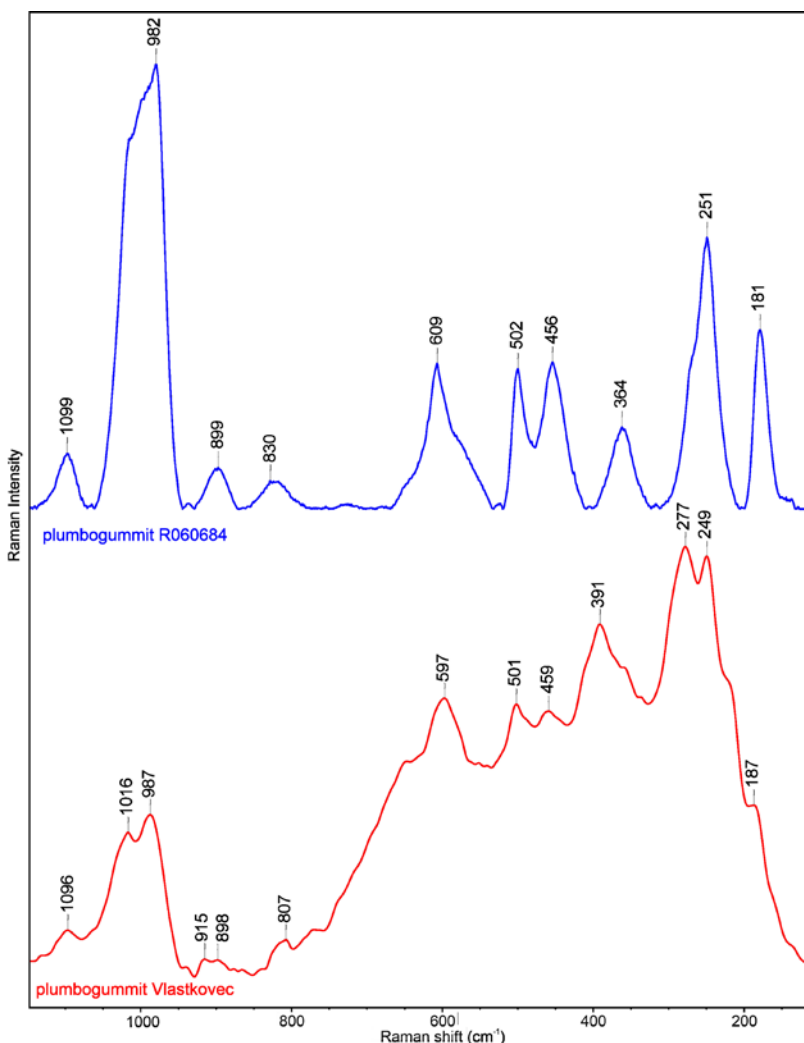
## Závěr

Supergenní minerály olova (kintoreit, segnitit, beudantit a plumbogummit) v neobvyklé asociaci s natrodfrénitem z drobného rudního výskytu z Vlastkovce u Slavonic dosud unikaly větší pozornosti geologů i mineralogů. Jejich vzácný výskyt byl zjištěn zatím pouze na několika málo vzorcích na puklinách křemene s *limonitem* na j. až jz. svahu cca 200 m od vrcholu Stříbrného vrchu.

Tyto minerály zde vznikly v rámci supergenních procesů. Zdrojem Pb, Fe a S byly pravděpodobně galenit a pyrit, jejichž výskyt na lokalitě zmiňují Hrazdil et al. (2018), zatímco P a Al patrně pocházejí z okolních hornin. Zdroj As rovněž není potvrzen, lze předpokládat přítomnost arsenopyritu v křemenných žilách podobně, jako je tomu na nedalekém nalezišti Horní Radíkov (Hrazdil et al. 2018). Zajímavá je přítomnost  $(\text{CO}_3)^{2-}$  zjištěná v tetraedrické pozici kintoreitu a plumbogummitu, a to pouze na vzorku 2, kde částečně zastupuje P, S a As. Obdobné obsahy zjistili Frost et al. (2013) u plumbogummitu z Číny. Zonalita studovaných minerálů alunitové superskupiny na vzorku 1 ukazuje na vysokou variabilitu především As a P ve fluidech. Počáteční nabohacení roztoků As předurčilo vznik segnititu a As-bohatých minerálů kintoreitu a beudantitu. Následný úbytek As v roztocích a jejich nabohacení P mělo za následek vznik zón kintoreitu s chemickým složením blízkým koncovému členu.

Tato studie se zaměřuje na supergenní mineralizaci, která se vyskytuje na ložiscích a rudních výskytech spojených s horninami moldanubického plutonu v okolí Dačic a Slavonic. Tento typ mineralizace je zde relativně vzácný a doposud nebyl podrobněji zkoumán, což činí tuto oblast zajímavou a důležitou pro lepší pochopení geologických procesů, které v regionu probíhají.

Tato studie se zaměřuje na supergenní mineralizaci, která se vyskytuje na ložiscích a rudních výskytech spojených s horninami moldanubického plutonu v okolí Dačic a Slavonic. Tento typ mineralizace je zde relativně vzácný a doposud nebyl podrobněji zkoumán, což činí tuto oblast zajímavou a důležitou pro lepší pochopení geologických procesů, které v regionu probíhají.



**Obr. 19** Část Ramanova spektra plumbogummitu z Vlastkovce v porovnání se spektrem plumbogummitu z databáze RRUFF(R060684).

## Poděkování

Autoři děkují RNDr. Borisu Ekrtovi za pořízení SEM fotografií. Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (00023272 - cíl DKRVO 2024/2028 1.II.a).

## Literatura

- BAYLISS P, KOLITSCH U, NICKEL EH, PRING A (2010) Alunite supergroup: recommended nomenclature. *Mineral Mag* 74(5): 916-927
- BIRCH WD, PRING A, GATEHOUSE BM (1992) Segnitite,  $PbFe_3H(AsO_4)_2(OH)_6$ , a new mineral in the lusungite group from Broken Hill, New South Wales, Australia. *Am Mineral* 77: 656-659
- DOLNÍČEK Z (2018) Vanadem, niklem a olovem bohaté fylosilikáty z U-Ni-Co-As-Ag/Bi ložiska Zálesí u Javorníka. *Bull Mineral Petrolog* 26(2): 196-205
- FROST RL, PALMER SJ, XI Y, ČEJKA J, SEJKORA J, PLÁŠIL J (2013) Raman spectroscopic study of the hydroxy-phosphate mineral plumbogummite  $PbAl_3(PO_4)_2(OH,H_2O)_6$ . *Spectrochim Acta A: Mol Biomol Spectrosc* 103: 431-434
- GREY IE, MUMME WG, BORDET P, MILLS SJ (2008) A new crystal-chemical variation of the alunite-type structure in monoclinic  $PbZn_{0.5}Fe_3(AsO_4)_2(OH)_6$ . *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
- HOUZAR S, MALÝ K (2002) Přehled mineralogie, ložiskových poměrů a historie štěpánovského rudního revíru na západní Moravě. *Acta Mus Moraviae, Sci Geol* 87: 5-59
- HRAZDIL V, DOČKAL P, VOKÁČ M (2008) Rudní lokality na Českomoravské vrchovině s nálezy hornických nástrojů. *Stříbrná Jihlava 2007*: 282-305
- HRAZDIL V, HOUZAR S, VÍŠKOVÁ E (2018) Hydrotermální stříbrnosná Pb-Zn mineralizace v moldanubickém plutonu v okolí Dačic a Slavonic. *Acta Mus Moraviae, Sci geol* 103(2): 17-37
- JANSA J (1990) „Florencit“ z Nové Vsi u Rýmařova je plumbogummit. *Čas Mineral Geol* 35(3): 305-307
- JANSA J, NOVÁK F, PAULIŠ P, SCHARMOVÁ M (1998) Supergenní minerály Sn-W ložiska Cínovec v Krušných horách (Česká republika). *Bull mineral-petrol Odd Nár Muz* 6: 83-101
- 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
- JOHAN Z, JOHAN V, SCHARM B, POUBA Z (1995) Mineralogie et geochemie des terres rares et du chrome dans les cherts protérozoïques de Kokšín, République Tchèque. *C. R. Acad Sci* 321(IIa): 1127-1138
- KHARISUN, TAYLOR MR, BEVAN DJM, PRING A (1997) The crystal structure of kintoreite,  $PbFe_3(PO_4)_2(OH,H_2O)_6$ . *Mineral Mag* 61: 123-129
- 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
- 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
- LAUGIER J, BOCHU B (2011) LMGP-suite of programs for the interpretation of X-ray experiments. <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp>, přístup duben 2011
- LÉVY A (1826) Descriptions of two new minerals. *The Annals of Philosophy* 11: 194-196
- LITOCHLEB J, SEJKORA J, ŠREIN V, MALEC J (2009) Kašperskohorské zlato (Šumava, Česká republika). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 17(1): 1-13
- LUNA J (2005) Geologická stavba, těžba nerostných surovin, mineralogické poměry. In: NEKUDA V (ed) *Vlastivěda Moravská, Dačicko, Slavonicko, Telčsko*: 11-26
- MILLS SJ, GREY IE, MUMME WG, MIAWAKI R, MATSUBARA S, BORDET P, BIRCH WD, RAUDSEPP M (2008) Koltischite,  $Pb[Zn_{0.5}Fe_{0.5}Fe_3(AsO_4)_2(OH)_6]$ , 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
- PAULIŠ P (2021) Nový přehled minerálů České republiky a jejich lokalit. Část 2. karbonáty, boráty, sulfáty, fosfáty, arsenáty, silikáty. 118-240. Kuttna, Kutná Hora
- 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
- PAULIŠ P, KOPECKÝ S, JEBAVÁ I (2013) Beudantit z lokality Dvorce u Jihlavy. *Minerál* 21(3): 234-236
- PAULIŠ P, DOLNÍČEK Z, GRAMBLIČKA R, POUR O (2020) Neobvyklá žilná Cu-Zn-Ag-Pb-As-Sb-Se-Sn-Bi mineralizace z Jedové jámy u Vejprt v Krušných horách (Česká republika). *Bull Mineral Petrolog* 28(2): 385-405
- PAULIŠ P, KOPECKÝ S, DOLNÍČEK Z, SEJKORA J, POUR O, ULMANOVÁ J, KOPECKÝ S JUN (2022) Wolframová a sulfidická hydrotermální mineralizace z Pekelského vrchu u Jihlavy (Česká republika). *Bull Mineral Petrolog* 30(1): 73-94
- PAŽOUT R, SEJKORA J (2015) Nadorit,  $PbSb^{3+}O_2Cl$ , z rudních žil kutnohorského revíru - první výskyt v České republice. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 23(2): 214-217
- PEITHNER VON LICHTENFELS JTA (1780) Versuch über die natürliche und politische Geschichte der böhmischen und mährischen Bergwerke. 1-464. Wien
- PLÁŠIL J (2007) Výzkum supergenní mineralizace uranového ložiska Medvědin, Krkonoše, ČR. MS, bakalářská práce, PŘF UK Praha
- PLÁŠIL J, SEJKORA J, ČEJKA J, ŠKÁCHA P, GOLIÁŠ V (2009) Supergene mineralization of the Medvědin uranium deposit, Krkonoše Mountains, Czech Republic. *J Geosci* 54: 15-56
- POUCHOU JL, PICOIR F (1985) "PAP" (φρΖ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: Armstrong JT (ed): *Microbeam Analysis*. San Francisco Press, San Francisco: 104-106

- PRING A, BIRCH WD, DAWE J, TAYLOR M, DELIENS M, WALENTA K (1995) Kintoreite,  $PbFe_3(PO_4)_2(OH, H_2O)_6$ , a new mineral of the jarosite-alunite family, and lusungite discredited. *Mineral Mag* 59: 143-148
- 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
- ŘEHOŘ M, ROJÍK P (2008) Pravděpodobný výskyt vzácného segnititu na lokalitě Přebuz. *Minerál* 16(1): 49-52
- 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
- SCHARM B, SCHARMOVÁ M (1995) Akcesorické minerály v proterozoických silexitech z Kokšína u Mítova. MS, Karlova Universita. Praha.
- SCHARM B, SCHARMOVÁ M, KUNDRÁT M (1994) Crandallite group minerals in the uranium ore of Northern Bohemia (Czech Republic). *Věst Čes geol Úst* 69(1): 79-85
- SEJKORA J (1987) Supergenní mineralizace ložiska Moldava. *Národní muzeum v Praze a Společnost přátel Národního muzea* 4: 1-12
- SEJKORA J, KOUŘIMSKÝ J (2005) Atlas minerálů České a Slovenské republiky. 1-226, Academia, Praha
- SEJKORA J, ČEJKA J, ŠREIN V, NOVOTNÁ M, EDEROVÁ J (1998) Minerals of plumbogummite - philipsbornite series from Moldava deposit, Krušné hory Mts, Czech Republic. *N Jb Mineral, Mh*, 4: 145-163
- SEJKORA J, ČEJKA J, ŠREIN V (2001a) 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, HOUZAR S, ŠREIN V (2001b) Segnitit ze Štěpánova nad Svratkou, západní Morava. *Acta Mus Morav, Sci Geol* 86(1-2): 85-92
- 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
- SEJKORA J, PLÁŠIL J, CÍSAŘOVÁ I, ŠKODA R, HLOUŠEK J, VESELOVSKÝ 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, PAULIŠ P, URBAN M, DOLNÍČEK Z, ULMANOVÁ J, POUR O (2021) Mineralogie křemenných žil ložiska cínových rud Hřebečná u Abertam v Krušných horách. *Bull Mineral Petrolog* 29(1): 131-163
- SMITH DK, ROBERTS AC, BAYLISS P, LIEBAU F (1998) A systematic approach to general and structure-type formulas for minerals and other inorganic phases. *Am Mineral* 83: 126-132
- ŠTEVKO M, SEJKORA J, MALÍKOVÁ R (2016) Nové údaje o supergenných minerálech z banského poľa Rainer, ložisko Ľubietová - Podlipa (Slovenská republika). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 24(1): 1-12
- VÍŠKOVÁ E (2013) Studium arzenové supergenní mineralizace na odvalech polymetalických ložisek centrální části Českomoravské vrchoviny. MS, disertační práce, Ústav geol věd Masaryk Univ, Brno
- VÍŠKOVÁ E (2014) Arzenová supergenní mineralizace a chování arzenu na odvalech polymetalického ložiska Dlouhá Ves u Havlíčkova Brodu na Českomoravské vrchovině. *Acta Mus Moraviae, Sci geol* 99(1): 31-56
- VÍŠKOVÁ E, HOUZAR S, ŠKODA R, KOPECKÝ S, TOMAN J, PAULIŠ P (2022) Olovem bohatá oxidační zóna polymetalické mineralizace na lokalitě Kvasetice u Havlíčkova Brodu: distribuce minerálních asociací s pyromorfitem a arzenáty. *Bull Mineral Petrolog* 30(2): 171-187
- 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, SEJKORA J (2019) Pyromorfít, kintoreit a cerusit z historického Ag-Pb-Zn ložiska Ratibořské hory (Česká republika). *Bull Mineral Petrolog* 27(2): 394-410
- VRTIŠKA L, SEJKORA J, DOLNÍČEK Z, MALÍKOVÁ R (2021) Sn-rich phosphates kintoreite and plumbogummite from Ratibořské Hory Ag-Pb-Zn deposit, Czech Republic. *Acta Mineral-Petrogr, Abstr Ser* 11: 52
- VRTIŠKA L, MALÍKOVÁ R, DOLNÍČEK Z, SEJKORA J (2022) Natrodufrénit z Vlastkovce u Slavonic, Morava, Česká republika. *Acta Mus Moraviae, Sci geol*, 107(2): 145-154