

# Stolzit z Vysoké u Havlíčkova Brodu (Česká republika)

## Stolzite from Vysoká near Havlíčkův Brod (Czech Republic)

PETR PAULIŠ<sup>1,2)\*</sup>, STANISLAV KOPECKÝ<sup>3)</sup>, LUBOŠ VRTIŠKA<sup>2)</sup>, JIŘÍ ČEJKA<sup>2)</sup>, ONDŘEJ POUR<sup>4)</sup>  
A FRANTIŠEK LAUFEK<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>Smíškova 564, 284 01 Kutná Hora; \*e-mail: petr.paulis@post.cz

<sup>2)</sup>Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice

<sup>3)</sup>Žižkov II/1294, 580 01 Havlíčkův Brod

<sup>4)</sup>Česká geologická služba, Česká geologická služba, Geologická 6, 152 00 Praha 5

PAULIŠ P., KOPECKÝ S., VRTIŠKA L., ČEJKA J., POUR O., LAUFEK F. (2016) Stolzit z Vysoké u Havlíčkova Brodu (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 24, 1, 95-99. ISSN 1211-0329.*

### Abstract

Rare mineral, stolzite, was found at the locality of the W mineralization Vysoká hill (587 m) near Havlíčkův Brod, Czech Republic. It forms light grey irregular crystals up to 2 mm in size and grains up to 3 mm accross at limonitized quartz gangue in association with russellite, scheelite and relics of ferberite. Stolzite is tetragonal with space group  $I4_1/a$  and refined unit-cell parameters:  $a$  5.465(2),  $c$  = 12.050(1) Å and  $V$  = 359.9(1) Å<sup>3</sup>. Its chemical composition is close to ideal formula  $PbWO_4$ . Raman spectrum of stolzite agree very well with published data and tentative assignment of individual bands is given.

**Key words:** stolzite, unit-cell parameters, Raman spectroscopy, Vysoká near Havlíčkův Brod, Czech Republic

Obdrženo: 12. 4. 2016; přijato: 20. 7. 2016

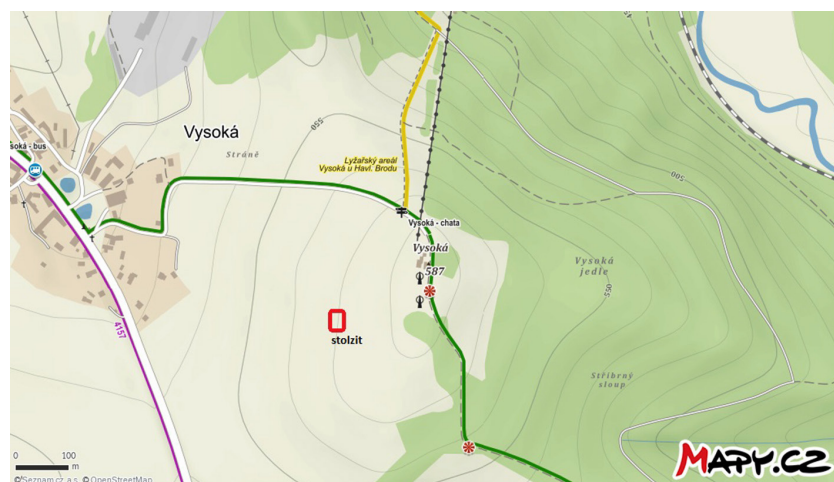
### Úvod

Studovaná lokalita se nachází u obce Vysoká na stejnojmenném vrchu (kóta 587 m n. m.) nedaleko Havlíčkova Brodu (asi 5 km jv.). V roce 2006 zde byla objevena zajímavá mineralizace s W-zrudněním (Pauliš, Kopecný 2007; Kopecný, Pauliš 2011), které je prostorově doprovázeno Bi-Te (Au) mineralizací (Pauliš et al. 2014; Kopecný et al. 2015).

Nově byl na lokalitě v roce 2015 nalezen stolzit, pro který je tato lokalita čtvrtým výskytem v ČR. Stolzit, tetragonální  $PbWO_4$ , byl jako nový minerál popsán v roce 1845 Haidingerem z křemenných žil na Cínovci, kde tvořil dipyramidální krystaly o velikosti do 1 cm (Haidinger 1845). Druhou lokalitou v ČR je Huberův peň v Krásné u Horního Slavkova, kde vzácně vytvářel světle hnědé až šedohnědé krystaly milimetrových rozměrů v dutinách mléčného křemene (Beran 1999). Vzácně byl v nedávné době zjištěn v Jeřmanicích u Liberce (Dobeš et al. 2011).

### Mineralogická charakteristika lokality

Zájomová oblast se nachází v prostoru havlíčkobrodského rudního revíru. Pozůstatky hornických prací po těžbě polymetalických rud, které se dochovaly na západním svahu vrchu Vysoká, jsou datovány do 14. a 15. století (Obst a Rous 1999). V 60. letech minulého století zde byl prováděn geologický průzkum na ověření Pb-Zn ložisek (Pokorný 1964). Z regionálně-geologického hlediska se jedná o sz. část strážeckého moldanubika při hranici s českým moldanubikem, blízko východního okraje moldanubického plutonu. Okolní horninou W- a Bi-Te mineralizace jsou biotit až sillimanit-biotitické pararuly, které místy přecházejí do migmatitů (geologická mapa 1 : 50 000,



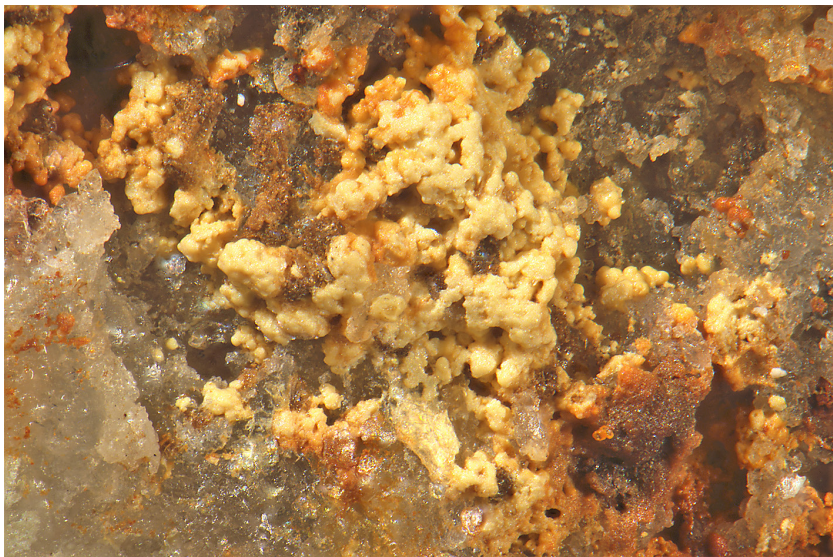
Obr. 1 Plánek nálezu vzorku se stolzitem na Vysoké u Havlíčkova Brodu.



Obr. 2 Naleziště stolzitu na Vysoké u Havlíčkova Brodu. Foto S. Kopecký (2015).



Obr. 3 Krystal stolzitu z Vysoké u Havlíčkova Brodu, velikost krystalu 2 mm. Foto L. Vrtiška.



Obr. 4 Russelit z Vysoké u Havlíčkova Brodu, šířka záběru 3 mm. Foto L. Vrtiška.

ČGS). W-mineralizace je vázána na systém křemenných žil a prezentovaná především ferberitem a scheelitem. Ferberit bývá velmi často postižen scheelitizací nebo limonitizací a tvoří krystaly do 10 cm. Scheelit byl zastížen v podobě samostatných zrn (do 3 mm) nebo zatlačuje wolframit (Pauliš, Kopecký 2007; Kopecký, Pauliš 2011). Poměrně vzácně je v žilném křemenu s ferberitem přítomna sulfidická mineralizace, reprezentovaná zrnitým arsenopyritem, pyritem, galenitem a molybdenitem, který se v některých případech asociuje s ferberitem. Na lokalitě byla nedávno zastížena Bi-Te mineralizace, která pocházela rovněž z křemenné žiloviny s limonitem. V asociaci bylo mimo ryzího bismutu, joséitu-A a B zjištěno i ryzí zlato s 18 hm. % Ag provázené supergenním russelitem (Pauliš et al. 2014; Kopecký et al. 2015). Mezi ostatní minerály, které byly na lokalitě nalezeny, patří corkit, baryumfarmakosdiderit (Pauliš et al. 2012) a baryt, rutil, brookit a fuchsit (Pauliš et al. 2013).

#### Metodika výzkumu

Chemické složení stolzitu bylo stanoveno pomocí energiově disperzního spektrometru Oxford Instruments XMAX 80 spojeného se skenovacím elektronovým mikroskopem Tescan Mira3 (Česká geologická služba, Praha), operujícím při urychlovacím napětí 15 kV.

Prášková rentgenová difrakční data (PXRD) studovaného materiálu byla pořízena na difraktometru Bruker D8 Advance s detektorem LynxEye XE (Národní muzeum, Praha). Použito bylo CuK $\alpha$  záření. Práškový vzorek byl v suspenzi acetonu nanesen na nosič zhotovený z monokrystalu křemíku. Rentgenový difrakční záznam byl pořízen v rozsahu 4 - 80° 2 $\theta$  s krokem 0.02° a načítacím časem 0.4 s na krok. Pozice jednotlivých difrakcí stolzitu byly zpřesněny profilovým fitováním (funkce Pearson VII) v programu Topas (Bruker AXS). Mřížkové parametry byly zpřesněny metodou nejmenších čtverců v programu Celref (Laugier, Bochu 2004) na základě teoretických dat vypočtených z krystalové struktury stolzitu (Moreau et al. 1996). Pro zpřesnění mřížkových parametrů byly použity pouze difrakce, které nekoincidují s difrakcemi ostatních přítomných fází (ferberit, slídový minerál a křemen).

Ramanovo spektrum stolzitu bylo pořízeno za pomoci disperzního spektrometru DXR (Thermo Scientific) spojeného s konfokálním mikroskopem Olympus (Národní muzeum Praha). Podmínky měření: zvětšení objektivu 50 $\times$ , použitý laser 532 nm, rozsah měření 50 - 1800 cm<sup>-1</sup>, doba expozice 50 s, celkový počet expozic 1000, nastavený výkon laseru 4 mW, použitá apertura 50  $\mu$ m slit (štěrbinová), velikost paprsku 7  $\mu$ m.

### Charakteristika mineralizace

Vzorek se stolzitem našel druhý z autorů (SK) v místech, kde byly zastíženy úlomky křemenné žiloviny s Bi-Te(Au) mineralizací (Pauliš et al. 2014), tj. v horní partii lokality vlevo od remízu (obr. 1, 2). Rovněž zde byly nalezeny úlomky křemenné žiloviny se scheelitem (dipyramidální krystaly do 1 mm), který vykazuje výraznou bílou fluorescenci v krátkovlnném UV záření. Stolzit byl zjištěn v úlomku kavernózní křemenné žiloviny, která je na puklinách tmavohnědě zbarvena *limonitem*, vzniklého pravděpodobně rozkladem ferberitu. *Limonitová* celistvá až jemně práškovitá hmota též vyplňuje až 15 mm velké dutiny, místy s krystaly křemene o velikosti do 2 mm. Ferberit tvoří v popisovaném vzorku pouze drobné relikty v limonitu. Stolzit vytváří světle šedá, smolně lesklá zrna o velikosti do 3 mm a nedokonale vyvinuté krystaly charakteristicky „špačkovitého“ habitu (obr. 3) o velikosti do 2 mm narůstající na křemen v dutině zčásti vyplněné *limonitem*. Oproti scheelitu vykazuje stolzit v krátkovlnném UV záření jen velmi slabou a nevýrazně nažloutlou fluorescenci. V asociaci byly dále zastíženy žluté a světle hnědožluté práškovité agregáty russellitu (obr. 4).

Prášková RTG difrakční data stolzitu (tab. 1) byla využita pro zpřesnění parametrů jeho základní buňky; zjištěné hodnoty poloh difrakčních maxim jsou v tabulce 2 porovnány s publikovanými údaji (Xu et al. 1995; Moreau et al. 1996) pro tuto minerální fázi. Chemické složení, zjištěné na základě tří bodových stanovení (EDS), odpovídá stolzitu bez obsahu dalších prvků (průměr tří stanovení): PbO (49.1 hm. %) a WO<sub>3</sub> (50.9 hm. %).

### Ramanova spektroskopie

Ramanovo spektrum stolzitu z Vysoké (obr. 5) dobře odpovídá publikovaným údajům pro tuto minerální fázi (Griffith 1969; Griffith, Lesniak 1970; Crane et al. 2002) i spektru této minerální fáze v databázi RRUFF (www.rruff.info).

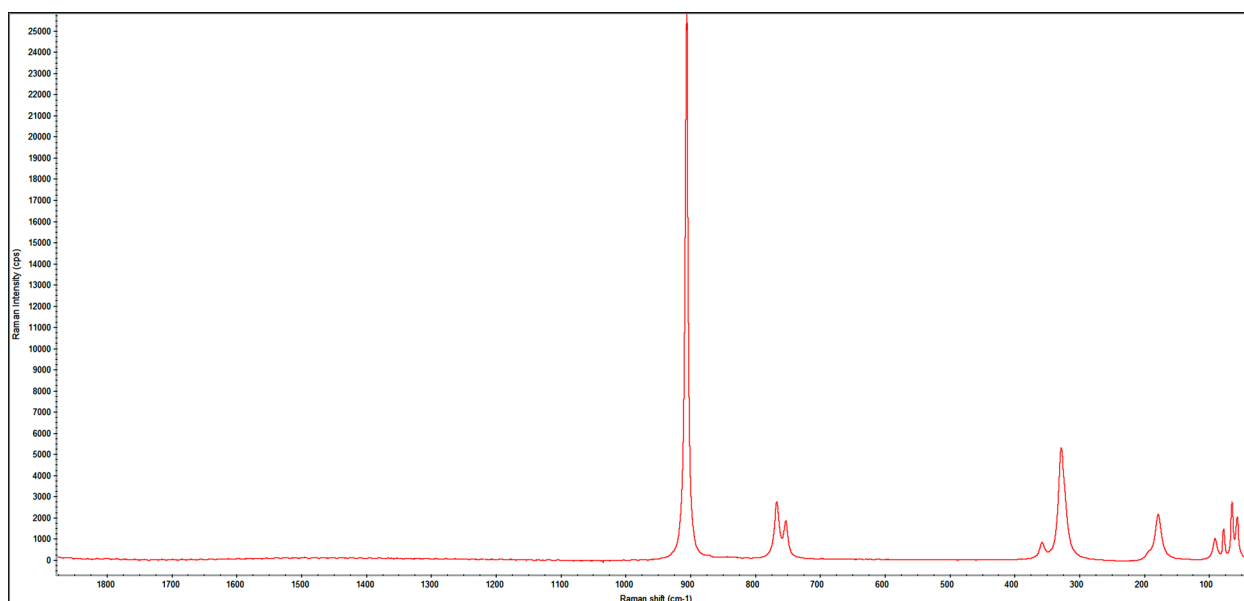
Interpretace získaného spektra (tab. 3) je založena na pracích Crane et al. (2002), Frost et al. (2004), Kloprogge et al. (2004) a Phuruangrat et al. (2012). Tetragonální stolzit, prostorová grupa C<sub>4h</sub><sup>s</sup> - I<sub>4</sub>/a, Z = 4, obsahuje ve své struktuře jeden strukturálně ekvivalentní Pb<sup>2+</sup> (PbO)

**Tabulka 1** Prášková rentgenová difrakční data stolzitu z Vysoké

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub>	<i>I</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>calc</sub>
1	1	2	3.255	100	3.253
0	0	4	3.015	19	3.013
0	2	0	2.733	26	2.732
0	2	4	2.0242	30	2.0241
2	2	0	1.9317	11	1.9320
1	1	6	1.7824	19	1.7824
2	2	4	1.6262	11	1.6264
0	0	8	1.5071	4	1.5067
0	4	0	1.3656	3	1.3661
2	0	8	1.3191	3	1.3194
3	1	6	1.3097	5	1.3101
3	3	2	1.2590	3	1.2596
0	4	4	1.2438	3	1.2442

**Tabulka 2** Parametry základní buňky stolzitu (pro tetragonální prostorovou grupu I<sub>4</sub>/a)

	tato práce	Xu et al. (1995)	Moreau et al. (1996)
<i>a</i> [Å]	5.465(2)	5.44505	5.456
<i>c</i> [Å]	12.050(1)	12.0495	12.020
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	359.9(1)	357.249	357.81



**Obr. 5** Ramanovo spektrum stolzitu z Vysoké.

Tabulka 3 Interpretace Ramanova spektra stolzitu

pozice (cm <sup>-1</sup> )	rel. int. (%)	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	Crane et al. (2002)	Griffith (1969)	interpretace pásů
905	100.0	1.7	905	906	symetrická valenční vibrace $\nu_1$ (WO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>
766	16.2	2.4	766	767	antisymetrická valenční vibrace $\nu_3$ (WO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>
752	8.1	3.0	752	753	
357	3.9	5.1		360	deformační vibrace $\nu_2$ (WO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>
				337	
328	17.7	2.4	326	329	deformační vibrace $\nu_4$ (WO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>
324	26.8	5.2			
192	1.1	5.6		221	
178	17.9	3.9		158	
90	4.6	4.7			mřížkové vibrace
77	3.1	2.3			
71	0.1	4.8			
64	6.6	2.3			
56	6.5	3.7			

a jeden strukturně ekvivalentní W<sup>6+</sup> ve formě wolframanového aniontu WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Moreau et al. 1996; Xu et al. 1995). Volný anion WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, symetrie T<sub>d</sub>, je charakterizován devíti normálními vibracemi a čtyřmi fundamentálními vibračními mody: symetrickou valenční vibrací  $\nu_1$  (A<sub>1</sub>), aktivní v Ramanově spektru, dvojnásobně degenerovanou deformační vibrací  $\nu_2$  ( $\delta$ ) (E), aktivní v Ramanově spektru, trojnásobně degenerovanou antisymetrickou valenční vibrací  $\nu_3$  (F<sub>2</sub>), aktivní v infračerveném a Ramanově spektru, a trojnásobně degenerovanou deformační vibrací  $\nu_4$  ( $\delta$ ) (F<sub>2</sub>), aktivní v infračerveném a Ramanově spektru. Snížení T<sub>d</sub> symetrie může vést k aktivaci všech vibrací v infračerveném i Ramanově spektru a k rozštěpení degenerovaných vibrací (Nakamoto 2009).

Velmi intenzivní pás při 905 cm<sup>-1</sup> byl přiřazen symetrické valenční vibraci  $\nu_1$  WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a pásy při 766 a 752 cm<sup>-1</sup> rozštěpené antisymetrické valenční vibraci  $\nu_3$  WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Velmi slabý pás při 357 cm<sup>-1</sup> souvisí s deformační vibrací  $\nu_2$  ( $\delta$ ) WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a intenzivnější pás při 329 cm<sup>-1</sup> s deformační vibrací  $\nu_4$  ( $\delta$ ) WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Při dekonvoluci se projevilo rozštěpení degenerované vibrace  $\nu_4$  ( $\delta$ ) WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> na pásy při 328 a 324 cm<sup>-1</sup>. Slabé pásy při 192, 178, 90, 78, 64 a 56 cm<sup>-1</sup> byly přiřazeny mřížkovým vibracím. Při dekonvoluci bylo pozorováno rozštěpení pásu při 78 cm<sup>-1</sup> na pásy při 77 a 71 cm<sup>-1</sup>.

## Závěr

Z vrchu Vysoká na Havlíčkovobrodsku, kde byla v nedávné době zjištěna wolframová mineralizace reprezentovaná ferberitem a scheelitem, byl nově zjištěn výskyt vzácného stolzitu, pro který je tato lokalita čtvrtým výskytem v ČR. Stolzit zde vznikl v podmínkách supergenní zóny *in-situ* v blízkosti dnešního zemského povrchu; W je odvozen ze zvětrávajícího ferberitu a Pb z koexistujícího galenitu. Relativně vzácný vznik stolzitu na lokalitách v České republice je pravděpodobně způsoben nutností současného výskytu W (wolframit, scheelit) a Pb (galenit) mineralizace na stejných strukturách.

## Poděkování

Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národnímu muzeu (cíl DKRVO 2016/01, 00023272).

## Literatura

- Beran P. (1999) Nerosty cíno-wolframových ložisek Slavkovského lesa. *Okresní muzeum a knihovna Sokolov*, 1-288.
- Crane M., Frost R. L., Williams P. A., Klopogge J. T. (2002) Raman spectroscopy of the molybdate minerals chillagite (tungsteinian wulfenite - I4), stolzite, scheelite, wolframite and wulfenite. *J. Raman Spectrosc.* 33, 62-66.
- Dobeš P., Vondrovič L., Trubač J., Dolejš D. (2011) Cassiterite-wolframite mineralization at Jermanice in the Krkonose-Jizera pluton (Czech Republic) - mineral chemistry, fluid inclusions, and stable isotopes. *European Current Research on Fluid Inclusions (ECROFI-XXI) Montanuniversität Leoben, Austria, 9-11 August, 2011. Abstracts*, p. 62.
- Frost R. L., Duong L., Weier M. (2004) Raman microscopy of selected tungstate minerals. *Spectrochim. Acta A60*, 1853-1859.
- Griffith W. P. (1970) Raman studies on rock-forming minerals. Part II Minerals containing MoO<sub>3</sub>, MoO<sub>4</sub> and MoO<sub>6</sub> groups. *J. Chem. Soc. A*, 286-291.
- Griffith W. P., Lesniak P. J. B. (1969) Raman studies on species in aqueous solutions. Part III. Vanadates, molybdates, and tungstates. *J. Chem. Soc. A*, 1066-1071.
- Haidinger W. (1845) Zweite Klasse: Geogenide. II. Ordnung. Baryte VII. Bleibaryt. Stolzit., in *Handbuch der Bestimmenden Mineralogie. Braumüller and Seidel, (Wien)* 499-506.
- Klopogge J. T., Weier M. L., Duong L.V., Frost R. L. (2004) Microwave assisted synthesis of divalent metal tungstate minerals: ferberite, hübnerite, sanmartinite, scheelite and stolzite. *Mater. Chem. Phys.* 88, 438-443.
- Kopecký S., Pauliš P. (2011) Nový výskyt wolframitu na Vysoké u Havlíčkova Brodu. *Minerál* 19, 3, 220-222.
- Kopecký S., Pauliš P., Pour O. (2015) Zlato z Vysoké u Havlíčkova Brodu (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 23, 2, 218-220.
- Moreau J. M., Galez P., Peigneux J. P., Korzhik M. V. (1996) Structural characterization of PbWO<sub>4</sub> and related new phase Pb<sub>7</sub>W<sub>8</sub>O<sub>32-x</sub>. *J. Alloys Compounds* 238, 46-48.

- Nakamoto K. (2009) Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination compounds . Part A, 6th Edition, Wiley and Sons, Hoboken.
- Obst P., Rous P. (1999) Zaniklý hornický areál s tvrzí na vrchu Vysoká u Šlapanova. In: *Dolování stříbra a mincování v Jihlavě. Jihlava*, s. 40-48.
- Pauliš P., Kopecký S. (2007) Výskyt wolframové mineralizace u Vysoké u Havlíčkova Brodu. *Acta rerum naturalium* 3, 47-50.
- Pauliš P., Kopecký S., Jebavá I. (2012) Corkit a bariofarmakosiderit-Q z Vysoké u Havlíčkova Brodu (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 20, 1, 106-109.
- Pauliš P., Kopecký S., Jebavá I. (2013) Nově zjištěná mineralizace na lokalitě s wolframovým zrudněním Vysoká u Havlíčkova Brodu. *Minerál* 21, 4, 291-295.
- Pauliš P., Kopecký S., Pour O., Sejkora J., Malíková R., Civiš S. (2014) Bi-Te mineralizace z Vysoké u Havlíčkova Brodu (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 22, 2, 275-280.
- Phuruangrat A., Thongtem T., Thongtem S. (2012) Characterization of starfruit-like  $PbWO_4$  microstructural clusters synthesized by a solution route. *J. Ceramic Process. Res.* 13, 514-516.
- Pokorný J. (1964) Závěrečná zpráva o vyhledávacím průzkumu Pb-Zn ložisek havlíčkobrodského rudního uzlu. *MS, Geologický průzkum Brno, závod Jihlava. Geofond, P 016609.*
- Xu K., Xue J., Ding Y., Lu G. (1995) Discovery of stolzite in China and refinement of its crystal structure. *Acta Geologica Sinica*, 8, 111-116.
- www.ruff.info; přístup 6. 4. 2016.