

Mottramit a Mn-oxidická mineralizace z přísečnického rudního revíru v Krušných horách (Česká republika)

Mottramite and Mn-oxide mineralization from the Přísečnice ore district, Krušné hory Mountains (Czech Republic)

JIŘÍ SEJKORA^{1)*}, PETR PAULIŠ¹⁾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⁾Smišková 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 (2019) Mottramit a Mn oxidická mineralizace z přísečnického rudního revíru v Krušných horách (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 27(1): 374-382 ISSN 2570-7337

Abstract

New finds of supergene minerals - Mn oxide (romaněchite) and PbCu vanadate (mottramite) in the Přísečnice ore district, Krušné hory Mountains (Czech Republic) are described in this paper. The studied mineralization was found at small dump of the mine Maria Kirchenbau, located in the peripheral part of this historical ore district, about 1 km SW from southern margin of the Přísečnice dam. Romaněchite occurs there as brown-black fragments up to 5 - 6 cm in size formed by hemispherical to spherical aggregates up to 0.5 cm across. It is monoclinic, space group $C2/m$, with unit-cell parameters (refined from X-ray powder pattern): a 13.936(7), b 2.845(2), c 9.685(8) Å, β 92.39(5)° and V 384.2(4) Å³. Mottramite forms rare yellow, yellow-green to brownish crystalline aggregates up to 0.5 cm in size, formed by tiny translucent to transparent prismatic crystals up to 0.2 mm in length. It is orthorhombic, space group $Pnma$, with the following unit-cell parameters refined from X-ray powder pattern: a 7.698(1), b 6.026(1), c 9.275(1) Å and V 430.3(1) Å³. The chemical composition of mottramite is possible to express by empirical formula $(\text{Pb}_{1.02}\text{Ca}_{0.01}\text{Zn}_{1.03})(\text{Cu}_{0.88}\text{Zn}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}\text{Ni}_{0.01}\text{Fe}_{0.01}\text{VO}_{4.99}(\text{SiO}_4)_{0.01}(\text{OH})_{0.98}$.

Key words: romaněchite, mottramite, powder X-ray diffraction data, unit-cell parameters, chemical composition, Maria Kirchenbaum, Přísečnice, Czech Republic

Obdrženo 18. 9. 2019; přijato 8. 11. 2019

Úvod

V letech 2016 - 2019 bylo v rámci mineralogického průzkumu pozůstatků po historické těžbě v přísečnickém rudním revíru nalezeno třetím z autorů (RG) několik zajímavých vzorků s Mn-oxidickou mineralizací a s mottramitem. Lokalitou je odval středověkého dolu Maria Kirchenbau (též Maria Kirchbaum), který se nachází na okraji lesa cca 1 km jz. od jižního okraje vodárenské nádrže Přísečnice a 3 km s. od Měděnce (GPS: 50°26'57.10"N, 13°7'20.89"E) v okrajové části přísečnického rudního revíru (obr. 1). Důl Maria Kirchenbau je tvořen především štolou, jejíž ústí je vzdáleno 123 m od ústí sousední štoly Baumgartner a 70 m jv. od mostu lesní cesty nad potokem Přísečnice. Před štolou, u lesní cesty, se nacházejí dvě středně velké haldy. Štola je ražena ve směru JJZ po žíle Kirchenbauer Gang. Asi 70 m j. od ústí se nachází první šachtice s malým odvalem a malým množstvím křemenné žiloviny. Cca 170 m jjz. od ústí štoly byla vyražena úklonná vodotěžná šachta se středně velkou haldou, ve které byly nalezeny popisované minerály (obr. 2). Jangl (1957) zmiňuje, že v dalším pokračování této štoly byla vyražena řada hloubení, komínů a komor. O dalších 35 m dále kříží štola žílu Prokop a ve vzdálenosti cca 270

m od ústí kříží další žílu Adalbert s mohutnými vyrubanými prostory. O dalších 100 m zastihuje štola Modrou žílu (Der blaue Gang). Vlastní žílu Maria Kirchenbau popisuje Jokély (1857) jako žílu směru h 12 upadající na západ s výplní tvořenou amfibolitem, jílem, křemenem a barytem. Z rud podle něj převládají černě. Místy byla žíla podle starých zpráv velmi bohatá. Podle mapy SÚA SNMP 635 měla žíla směr h 1 a úklon k západu 50 - 55°. Reuss (1801) uvádí, že žíla Kirchenbau měla výplň složenou převážně z masově růžového barytu a různě zbarveného fluoritu. Kdysi prý se z ní ve štolu a nad ní až k povrchu dobývalo ryzí stříbro a jiné rudy. Baryt sám byl prý stříbro-nosný a vedle fluoritu byl používán jako tavidlo v měděné hutí v Hoře Sv. Kateřiny. Štola Marie Kirchenbau, spolu se sousední štolou Baumgartner, byly pravděpodobně těženy již záhy po vzniku rudního revíru a později, v 18. století, zde byly prováděny patrně jen průzkumné práce, případně získávání tavicí přísady. Vzhledem k tomu, že udržování vodotěžného zařízení bylo příliš nákladné a nestačilo již zmáhat silné přítoky důlních vod, bylo doložení v roce 1785 zcela ukončeno (Jangl 1957).

Stručná historie dolování v přísečnickém rudním revíru a jeho geologické poměry

Jednou z nejstarších a v minulosti nejvýznamnějších báňských oblastí Krušných hor byl rudný revír v okolí Přísečnice (něm. Pressnitz). První písemný doklad o existenci této osady pochází z roku 1335, z doby vlády Jana Lucemburského. Vedle magnetitu ve skarnech a hematitových žil zde byly dobývány žíly jáchymovského typu se stříbrem. Nejstaršími doly v revíru byly železnorudné, které využívaly rudu skarnových ložisek. Patrně nejvýznamnějším ložiskem tohoto typu byl Kremsiger, kde byly ve 14. století patrně založeny i první stříbrné doly. Stříbrné doly, v nichž bylo dobýváno žilné zrudnění jáchymovského typu, západně a jihozápadně od Přísečnice, jsou patrně mladší. V těchto dolech se intenzivně pracovalo především v 16. století, ke krátkému oživení došlo počátkem 18. století (Příbil, Velebil 2019).

Z geologického hlediska je oblast přísečnického revíru budována především metamorfovanými proterozoickými a paleozoickými horninami krušnohorského krystalinika. Proterozoické horniny v Krušných horách tvoří přísečnickou skupinu, v jejíž spodní části se vyčleňuje rusovské souvrství tvořené převážně muskoviticko-biotickými pararulami a tělesy přeměněných bazických vulkanitů, kvarcitů, černých břidlic a drob. Nadložní měděnecké souvrství má ve spodní části ortoruly, ve vyšších partiích se nalézá pestrý sled různých typů pararul s tělesy metadrob, krystalických vápenců, bazických vulkanitů a metakonglomerátů (Chlupáč et al. 2011).

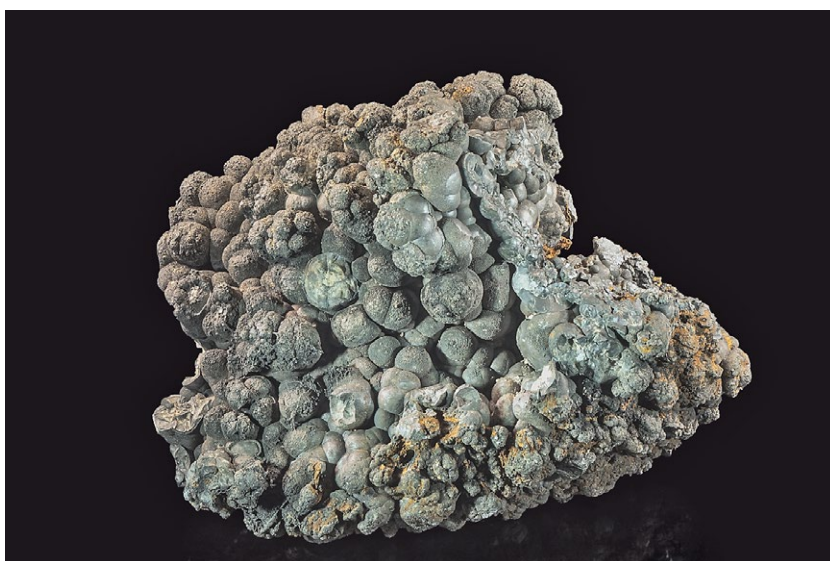
Historická těžba stříbra v přísečnickém revíru probíhala na hydrotermálních žilách vývojově spjatých s pozdně variskými horotvornými procesy. Zrudnění bylo vyvinuto většinou na zpeřených žilách směrů S - J a Z - V decimetrových mocností s mylonitovou, barytovou, fluoritovou a křemen-karbonátovou výplní s příměsí Co-Ni arsenidů, ryzího bismutu a stříbra, proustitu, uraninitu a obecných sulfidů. Charakter žilné výplně je chudší obdobou tzv. pětiprvkové formace Ag-Co-Ni-Bi-As jáchymovského typu. Zdejší žilný systém popisuje starší německá literatura čerpající z archivních pramenů, které ve své rešerši uvádí Jangl (1957). Detailnější informace o historii, ložiskových poměrech, mineralogii a topografii dolů zdejšího revíru uvádějí nové práce Příbila, Velebila (2019) a Sejkory et al. (2019).



Obr. 1 Zarostlý odval jámy Maria Kirchenbau s výskytem popisované mineralizace, foto P. Pauliš (2019).



Obr. 2 Odběr vzorků na odvalu jámy Maria Kirchenbau, foto P. Pauliš (2019).



Obr. 3 Agregát polokulovitých agregátů romanèchitu z odvalu jámy Maria Kirchenbau o rozměrech 5 × 4 cm, foto P. Fuchs.

Tabulka 1 Rentgenová prášková data romaněchitu z Přísečnice

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>l_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>l_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>l_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>
2	0	0	7.011	28	6.962	-1	1	1	2.682	9	2.688	5	1	2	1.8236	46	1.8225
0	0	2	4.825	1	4.838	-4	0	3	2.4141	100	2.4167	8	0	0	1.7363	8	1.7405
2	0	2	3.905	21	3.898	1	1	2	2.4085	25	2.4089	-5	1	3	1.7133	17	1.7175
4	0	0	3.485	71	3.481	-3	1	1	2.3683	83	2.3672	6	0	4	1.6402	10	1.6409
-4	0	1	3.324	42	3.320	2	0	4	2.2586	48	2.2561	-7	1	2	1.5631	31	1.5617
4	0	1	3.230	20	3.233	-3	1	2	2.1894	71	2.1893	3	1	5	1.4988	13	1.4975
-2	0	3	2.970	9	2.974	3	1	2	2.1522	10	2.1513	0	2	0	1.4242	39	1.4244
-4	0	2	2.885	38	2.883	-5	1	1	1.9656	6	1.9621	10	0	0	1.3933	9	1.3924

Tabulka 2 Parametry základní cely romaněchitu (pro monoklinickou prostorovou grupu C2/m)

	tato práce	Turner, Post (1988)
<i>a</i> [Å]	13.936(7)	13.929(1)
<i>b</i> [Å]	2.845(2)	2.8459(4)
<i>c</i> [Å]	9.685(8)	9.678(1)
β [°]	92.39(5)	92.39(1)
<i>V</i> [Å ³]	384.2(4)	383.31

Tabulka 3 Chemické složení romaněchitu z Přísečnice (hm. %)

	základní hmota								světlejší (BSE) ohraničené agregáty						
	mean	1	2	3	4	5	6	7	mean	1	2	3	4	5	6
CaO	0.32	0.29	0.33	0.30	0.31	0.23	0.40	0.38	0.21	0.23	0.20	0.21	0.22	0.21	0.18
FeO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.97	0.81	0.90	1.05	0.89	1.17	1.01
BaO	16.97	17.35	16.93	16.41	17.28	17.86	16.38	16.56	11.96	12.31	11.52	12.02	12.08	11.87	11.98
MgO	0.26	0.36	0.18	0.22	0.40	0.23	0.19	0.24	0.08	0.11	0.13	0.03	0.12	0.03	0.03
PbO	0.26	0.19	0.25	0.12	0.11	0.04	0.66	0.48	9.50	8.96	9.92	9.70	9.06	9.19	10.17
CuO	0.18	0.21	0.18	0.14	0.19	0.06	0.27	0.22	0.77	0.78	0.79	0.84	0.69	0.73	0.78
CoO	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.09	0.08	0.09	0.13	0.14	0.10	0.00
NiO	0.04	0.10	0.07	0.00	0.00	0.00	0.09	0.05	0.06	0.02	0.02	0.05	0.07	0.03	0.14
ZnO	0.08	0.06	0.13	0.10	0.02	0.00	0.17	0.08	0.07	0.10	0.17	0.00	0.08	0.00	0.09
Al ₂ O ₃	0.29	0.29	0.30	0.38	0.33	0.33	0.21	0.22	0.27	0.21	0.25	0.23	0.35	0.31	0.27
Mn ₂ O ₃	16.55	16.34	16.69	15.98	16.37	17.66	16.41	16.41	15.05	15.48	14.57	15.20	14.80	14.75	15.51
MnO ₂	52.07	51.98	51.29	52.65	53.14	52.48	51.21	51.74	48.17	47.54	48.47	47.63	48.67	48.78	47.91
SiO ₂	0.58	0.33	0.72	0.41	0.61	0.59	0.73	0.65	0.54	0.61	0.37	0.61	0.77	0.44	0.45
V ₂ O ₅	0.12	0.15	0.10	0.08	0.15	0.15	0.08	0.13	0.29	0.35	0.16	0.23	0.32	0.38	0.29
H ₂ O*	3.90	3.85	3.86	3.96	3.98	3.96	3.84	3.88	3.46	3.43	3.43	3.40	3.53	3.52	3.42
total	91.64	91.49	91.04	90.76	92.89	93.59	90.64	91.13	91.48	91.01	90.99	91.33	91.79	91.50	92.24
Ca	0.034	0.031	0.035	0.032	0.033	0.024	0.043	0.041	0.024	0.026	0.023	0.024	0.025	0.024	0.020
Ba	0.662	0.681	0.665	0.643	0.663	0.684	0.647	0.650	0.494	0.510	0.479	0.499	0.493	0.488	0.494
Pb	0.007	0.005	0.007	0.003	0.003	0.001	0.018	0.013	0.269	0.255	0.283	0.276	0.254	0.259	0.288
ΣA	0.703	0.717	0.708	0.679	0.699	0.709	0.708	0.703	0.787	0.791	0.785	0.799	0.772	0.771	0.802
Fe	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.086	0.072	0.080	0.093	0.078	0.103	0.089
Mg	0.039	0.054	0.027	0.033	0.058	0.033	0.029	0.036	0.012	0.017	0.021	0.005	0.019	0.005	0.005
Cu	0.014	0.016	0.014	0.011	0.014	0.004	0.021	0.017	0.061	0.062	0.063	0.067	0.054	0.058	0.062
Co	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.008	0.007	0.008	0.011	0.012	0.008	0.000
Ni	0.004	0.008	0.006	0.000	0.000	0.000	0.007	0.004	0.005	0.002	0.002	0.004	0.006	0.003	0.012
Zn	0.006	0.004	0.010	0.007	0.001	0.000	0.013	0.006	0.006	0.008	0.013	0.000	0.006	0.000	0.007
Al	0.035	0.034	0.035	0.045	0.038	0.038	0.025	0.026	0.034	0.026	0.031	0.029	0.043	0.038	0.033
Mn ³⁺	1.254	1.245	1.274	1.217	1.221	1.313	1.259	1.250	1.207	1.245	1.177	1.225	1.175	1.177	1.242
Mn ⁴⁺	3.583	3.596	3.556	3.641	3.598	3.544	3.568	3.580	3.506	3.472	3.555	3.485	3.506	3.536	3.483
Si	0.057	0.033	0.072	0.041	0.060	0.058	0.074	0.065	0.057	0.064	0.039	0.065	0.080	0.046	0.047
V	0.008	0.010	0.006	0.006	0.009	0.009	0.006	0.009	0.020	0.025	0.011	0.016	0.022	0.026	0.020
ΣB	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
H ₂ O	1.30	1.29	1.29	1.32	1.30	1.29	1.29	1.30	1.22	1.21	1.21	1.20	1.23	1.23	1.20

mean - průměr ze 7 a 6 bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi Fe+Mg+Cu+Co+Ni+Zn+Al+Mn+Si+V = 5 apfu; H₂O* - dopočtený obsah na základě ideálního vzorce (Ba,H₂O)₂(Mn⁴⁺,Mn³⁺)₅O₁₀; obsahy Mn₂O₃ a MnO₂ rozpočteny na základě vyrovnání náboje.

Metodika výzkumu

Povrchová morfologie vzorků byla sledována v dopadajícím světle pomocí optického mikroskopu Nikon SMZ 1000 (Národní muzeum Praha); tento mikroskop byl použit také pro separaci jednotlivých fází pro další výzkum. Barevné mikrofotografie byly pořízeny pomocí mikroskopu Nikon SMZ 25 s digitální kamerou Nikon DS-Ri2 za použití programu NIS Elements AR verze 4.20. Nábrusy studovaných vzorků byly pro výzkum v odraženém světle a následné chemické analýzy připraveny standardním leštěním pomocí diamantové suspenze. Optické vlastnosti v odraženém světle byly studovány pomocí mikroskopu Nikon Eclipse ME600 s digitální kamerou Nikon DXM1200F.

Rentgenová prášková difrakční data studovaných minerálů byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití CuK α 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 stanoveny pomocí programu ZDS (Ondruš 1993) za užití profilové funkce Pearson VII. Mřížkové parametry byly zpřesněny metodou nejmenších čtverců pomocí programu Burnhama (1962).

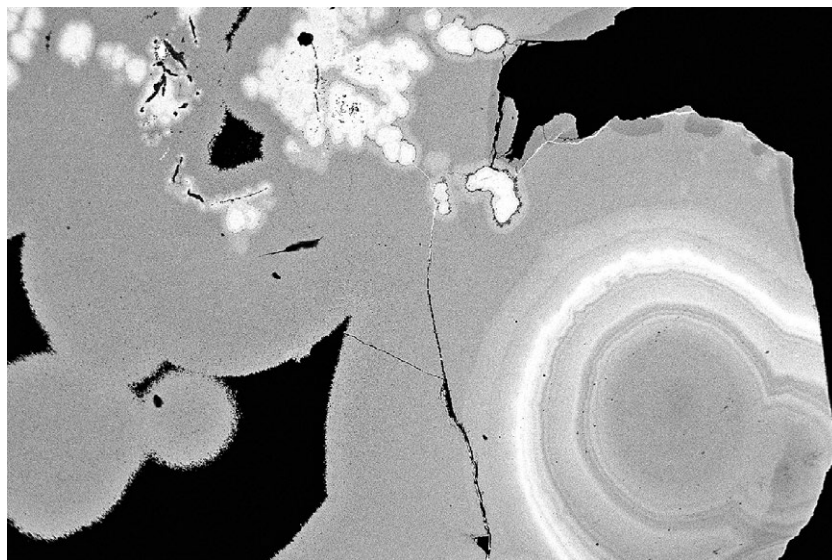
Prvotní semikvantitativní identifikace studovaných fází byla provedena na energiově disperzní spektrometru (EDS) Oxford Instruments XMAX 80 spojeném se skenovacím elektronovým mikroskopem Tescan Mira3 (Česká geologická služba, Praha), operujícím při urychlovacím napětí 15 kV na naleštěných zrnech identifikovaných minerálů.

Chemické složení studovaných minerálů bylo kvantitativně zjištěno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha, analytik Jiří Sejkora, Zdeněk Dolníček) za podmínek: *mottramit*: WD analýza, 15 kV, 10 nA, průměr svazku elektronů 5 μ m, použité standardy: klinoklas (AsLa), albit (NaK α), sanidin (SiK α , KK α , AlK α), fluorapatit (PK α , CaK α), V (VK α), ZnO (ZnK α), hematit (FeK α), rodonit (MnK α), halit (ClK α), chalkopyrit (CuK α), Co (CoK α), LiF (FK α), Bi (BiM α), baryt (BaL β), celestin (SK α , SrL β), diopsid (MgK α), Ni (NiK α), Cr $_2$ O $_3$ (CrK α) a vanadinit (PbM α). Podmínky měření pro *Mn minerály*: WD analýza, 15 kV, 15 nA, průměr svazku elektronů 5 μ m. Použité standardy: klinoklas (AsLa), chalkopyrit (CuK α), sanidin (KK α), wollas-

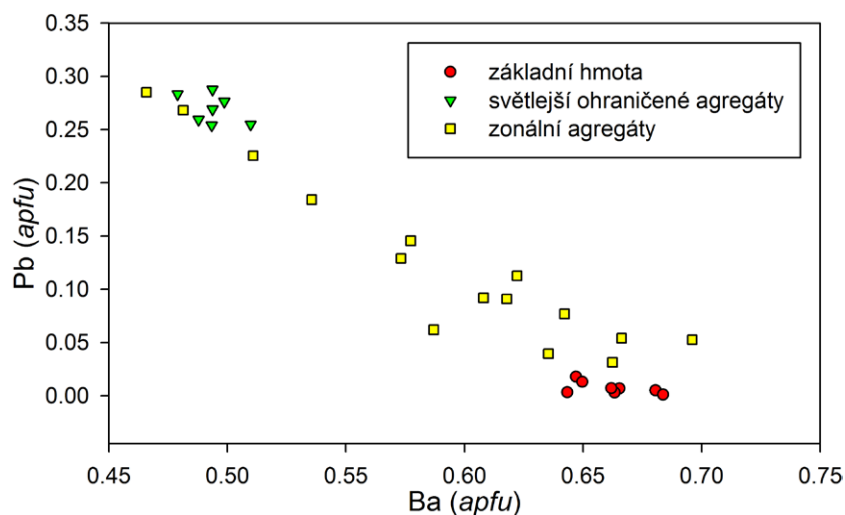
tonit (SiK α , CaK α), albit (NaK α), diopsid (MgK α), fluorapatit (PK α), vanadinit (PbM α), almandin (FeK α , AlK α), Ni (NiK α), ZnO (ZnK α), rodonit (MnK α), TiO $_2$ (Ti), Co (CoK α), LiF (FK α), celestin (SK α), baryt (BaL β), V (VK α), Cr $_2$ O $_3$ (CrK α), Sb $_2$ S $_3$ (SbL α) a halit (ClK 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).

Mineralogická charakteristika lokality

Zkoumané vzorky pocházejí z hlavní haldy vodotěžné jámy. V jejím materiálu naprosto převažuje nerudní materiál (různé typy alterovaných rul); žilovina je reprezentována především barytem a v menší míře křemenem. Baryt je přítomen ve dvou generacích: starší masově růžový, bez doprovodných minerálů, a mladší bílý s drobnými zrny sulfidů. V občasných drúzových dutinách tvoří



Obr. 4 Tmavěji šedé chemicky homogenní agregáty romaněchitu s minimálními obsahy Pb lokálně uzavírají menší kulovité až ledvinité agregáty minerálu s vyšším obsahem Pb (světlé), v pravé polovině snímku je vyvinut zřetelně koncentricky zonální agregát (světlejší zóny obsahují více Pb a méně Ba); úzké trhliny jsou lokálně vyplněny supergenním barytem (zcela bílý); Přísečnice; šířka obrázku 2.25 mm; BSE foto Z. Dolníček.



Obr. 5 Graf obsahů Ba vs. Pb (apfu) v agregátech romaněchitu z Přísečnice

baryt tabulkovité až rakvičkovité krystaly o velikosti do 5 mm. Na haldě před štolou byla na puklině alterované ruly nalezena další generace barytu, tvořená samostatnými čirými tabulkami kosočtverečného habitu. Křemen tvoří tenké palisádovité žilky nebo žilovinu s brekciovitou texturou. Vzácně se objevuje i ve formě rohovce (silicifikovaný mylonit?). V úlomcích šedozeleného rohovce bylo zjištěno chudé měděné zrudnění reprezentované patrně chalcokozinem, chryzokolem a malachitem. Z obecných sulfidů převažuje pyrit tvořící drobná zrna a žilky v křemenu nebo v bílém barytu, kde ho doprovázejí drobná zrna a krystaly chalkopyritu. Ve dvou ukázkách byl nalezen arzenopyrit, tvořící drobné, kolem 1 mm velké krystaly v křemenné žilce a v alterované rule. V haldovém materiálu byl v několika málo ukázkách nalezen černý manganový minerál (romaněchit), tvořící agregáty o velikosti do několika cm, vzácně i v asociaci s mottramitem. Asociaci doplňuje fluorit, který se na haldě vodotěžné jámy vyskytuje jen zřídka v bílém barytu nebo tvoří fialové žilky v rohovci. Běžný je však na haldě před štolou, kde vytváří v barytové žilovině zrna, žilky i drúzy kubických krystalů o velikosti do 10 mm převážně žluté a bledě zelené barvy. Odlišnou generaci

představují jeho čiré až fialové rombododekaedrické krystaly zarůstající do sítě žilek vyplněných jílovým minerálem, které pronikají silně alterovanou rulou.

Charakteristika zjištěné mineralizace

Jediný zjištěný Mn-oxidický minerál, **romaněchit**, byl nalezen v haldovině jako vzácné úlomky o velikosti do 5 - 6 cm hnědočerné barvy, místy s namodralým povrchem (obr. 3), které jsou složené ze srůstajících polokulovitých až kulovitých agregátů o velikosti do 0.5 cm. V přímé asociaci s romaněchitem byl zjištěn jen mottramit a supergenní baryt, který vytváří výplně drobných trhlin.

Rentgenová prášková data romaněchitu z Přísečnice (tab. 1) dobře odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi i teoretickému záznamu vypočtenému ze strukturálních dat publikovaných v práci Turner, Post (1988); v tabulce 2 jsou porovnány zpřesněné parametry jeho základní cely s publikovanými údaji.

Romaněchit patří k oxidům Mn s tunelovým strukturálním motivem 3×2 a jeho chemické složení lze vyjádřit obecným vzorcem $A_2B_5O_{10}$, kde v pozici A se uplatňuje Ba, Na, K, Ca, Sr a molekuly vody; v pozici B pak vedle Mn^{4+}

Tabulka 4 Chemické složení zonálních agregátů romaněchitu z Přísečnice (hm. %)

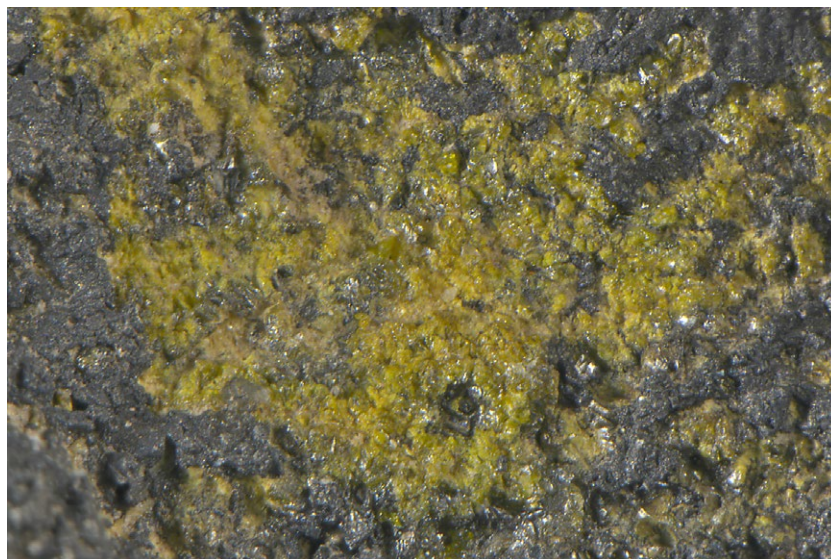
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
CaO	0.46	0.42	0.16	0.17	0.32	0.34	0.36	0.38	0.20	0.31	0.30	0.32	0.26	0.24	0.25
BaO	16.58	15.83	17.38	16.71	13.97	16.02	15.35	15.13	15.21	13.46	14.20	12.81	12.47	11.56	11.15
MgO	0.14	0.18	0.06	0.08	0.14	0.12	0.22	0.34	0.18	0.13	0.15	0.06	0.20	0.08	0.10
PbO	1.14	1.43	1.91	1.97	2.15	2.79	3.29	3.33	4.01	4.41	5.21	6.41	8.01	9.38	9.93
CuO	0.27	0.31	0.57	0.45	0.31	0.32	0.23	0.31	0.82	0.16	0.21	0.23	0.29	0.24	0.24
CoO	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.09	0.09	0.00	0.08	0.08	0.00	0.06	0.00	0.00
NiO	0.08	0.07	0.00	0.08	0.07	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00
ZnO	0.15	0.00	0.09	0.10	0.14	0.16	0.13	0.12	0.00	0.17	0.11	0.00	0.17	0.18	0.12
Al ₂ O ₃	0.28	0.25	0.31	0.18	0.19	0.24	0.12	0.18	0.25	0.20	0.37	0.31	0.19	0.12	0.24
Mn ₂ O ₃	17.07	16.72	18.09	17.59	14.98	17.63	17.31	16.26	16.72	16.40	17.12	17.57	17.24	18.06	17.84
MnO ₂	50.16	49.98	48.42	49.45	49.08	49.20	49.11	50.13	48.21	46.58	48.20	46.27	48.02	46.12	46.10
SiO ₂	0.34	0.62	0.42	0.49	0.44	0.52	0.66	0.47	0.38	0.44	0.73	0.79	0.51	0.73	0.67
V ₂ O ₅	0.07	0.10	0.47	0.41	0.06	0.11	0.13	0.11	0.44	0.22	0.13	0.13	0.13	0.19	0.12
H ₂ O*	3.70	3.75	3.62	3.72	3.68	3.64	3.65	3.68	3.57	3.48	3.60	3.50	3.54	3.45	3.43
total	90.53	89.66	91.50	91.40	85.53	91.13	90.66	90.62	89.98	86.05	90.50	88.40	91.10	90.35	90.19
Ca	0.050	0.046	0.018	0.019	0.037	0.037	0.040	0.042	0.022	0.036	0.033	0.037	0.029	0.027	0.029
Ba	0.662	0.635	0.696	0.666	0.587	0.642	0.618	0.608	0.622	0.573	0.577	0.536	0.511	0.481	0.466
Pb	0.031	0.039	0.053	0.054	0.062	0.077	0.091	0.092	0.113	0.129	0.146	0.184	0.225	0.268	0.285
Σ A	0.744	0.721	0.766	0.739	0.686	0.756	0.748	0.742	0.757	0.738	0.756	0.756	0.765	0.777	0.779
Mg	0.021	0.027	0.009	0.012	0.022	0.018	0.034	0.052	0.028	0.021	0.023	0.010	0.031	0.013	0.016
Cu	0.021	0.024	0.044	0.035	0.025	0.025	0.018	0.024	0.065	0.013	0.016	0.019	0.023	0.019	0.019
Co	0.007	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.007	0.007	0.000	0.007	0.007	0.000	0.005	0.000	0.000
Ni	0.007	0.006	0.000	0.007	0.006	0.000	0.000	0.007	0.000	0.000	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn	0.011	0.000	0.007	0.008	0.011	0.012	0.010	0.009	0.000	0.014	0.008	0.000	0.013	0.014	0.009
Al	0.034	0.030	0.037	0.022	0.024	0.029	0.015	0.022	0.031	0.026	0.045	0.039	0.023	0.015	0.030
Mn ³⁺	1.325	1.304	1.407	1.362	1.223	1.373	1.354	1.269	1.329	1.357	1.352	1.427	1.372	1.460	1.448
Mn ⁴⁺	3.535	3.539	3.421	3.478	3.637	3.479	3.486	3.553	3.478	3.499	3.456	3.412	3.470	3.387	3.397
Si	0.035	0.064	0.043	0.050	0.047	0.053	0.068	0.048	0.040	0.048	0.076	0.084	0.053	0.078	0.071
V	0.005	0.007	0.032	0.028	0.004	0.007	0.009	0.007	0.030	0.016	0.009	0.009	0.009	0.014	0.009
Σ B	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
H ₂ O	1.26	1.28	1.23	1.26	1.32	1.24	1.25	1.26	1.24	1.26	1.25	1.25	1.23	1.22	1.22

Koeficienty empirických vzorců počítány na bázi Fe+Mg+Cu+Co+Ni+Zn+Al+Mn+Si+V = 5 apfu; H₂O* - dopočtený obsah na základě ideálního vzorce (Ba,H₂O)₂(Mn⁴⁺,Mn³⁺)₅O₁₀; obsahy Mn₂O₃ a MnO₂ rozpočteny na základě vyrovnání náboje.

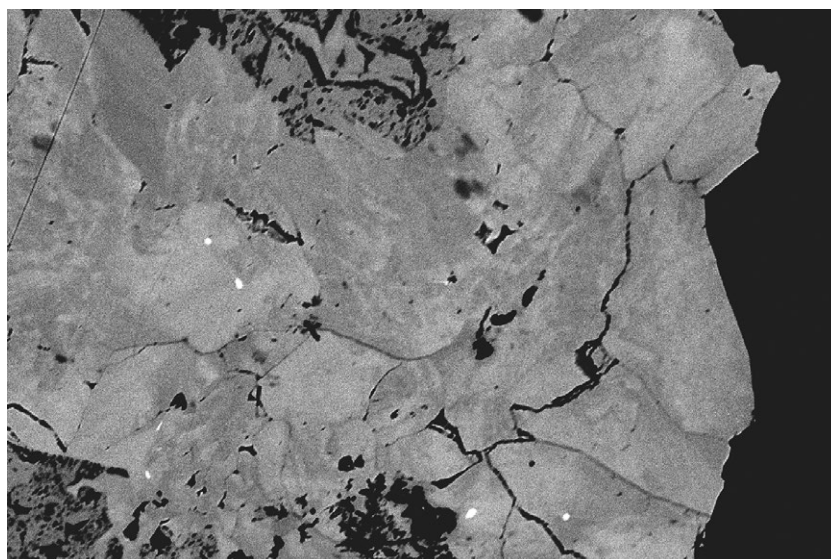
a Mn^{3+} i Si, Al, Mg, W, Cu, Zn, Ni a Co (Turner, Post 1988). Převládající část studovaných agregátů romaněchitu je tvořena podle BSE obrazu i výsledků kvantitativních chemických analýz (tab. 3) chemicky homogenní hmotou s dominantními obsahy Mn a Ba doprovázenými minoritně zastoupeným Ca, Mg, Pb, Cu, Co, Ni, Zn a V; zjištěné chemické složení velmi dobře odpovídá analýzám publikovaným pro romaněchit z lokality Schneeberg v Německu (Turner, Post 1988). Pouze v jednom ze studovaných agregátů (obr. 4) byly lokálně zjištěny jednak proti hlavní mase zřetelně ohraničené kulovité až ledvinité agregáty o velikosti do 100 μm , tvořené minerálem se zvýšenými obsahy Pb (0.25 - 0.29 *apfu*), a také zřetelně koncentricky zónální agregáty se zónami s obsahy Pb v rozmezí 0.03 - 0.29 *apfu*. Vzhledem k charakteru agregátů a jejich chemickému složení, ve kterém obsahy Pb zřetelně negativně korelují s obsahy Ba (obr. 5) je pravděpodobné, že i tyto Pb-bohatší agregáty náleží také spíše romaněchitu než jinému oxidickému minerálu manganu, například ze skupiny coronaditu. Jednotlivé bodové chemické analýzy i přepočtené koeficienty empirických vzorců jsou uvedeny v tabulkách 3 a 4.

Mottramit byl ve studovaném materiálu zjištěn jen velmi vzácně jako žluté, žlutozelené až hnědavé krystalické agregáty se skelným leskem (obr. 6) o velikosti do 0.5 cm narůstající a zarůstající do polokulovitých agregátů romaněchitu. Jednotlivé prizmatické krystaly mottramitu jsou průsvitné až průhledné a jejich velikost nepřevyšuje 0.1 - 0.2 mm.

Jeho rentgenová prášková data (tab. 5) velmi dobře odpovídají publikovaným údajům pro tento minerál



Obr. 6 Drobně krystalické agregáty žlutozeleného mottramitu narůstající na agregáty romaněchitu z odvalu jámy Maria Kirchenbau, foto J. Sejkora, šířka záběru 2.2 mm.



Obr. 7 Zonální agregáty mottramitu z odvalu jámy Maria Kirchenbau, BSE foto J. Sejkora, šířka záběru 350 μm .

Tabulka 5 Rentgenová prášková data mottramitu z Přísečnice

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>l_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>l_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>l_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>
0	1	1	5.055	43.0	5.053	0	2	2	2.527	10.6	2.527	3	1	3	1.8762	7.8	1.8764
0	0	2	4.636	10.1	4.638	3	0	1	2.4732	6.5	2.4732	0	2	4	1.8380	3.3	1.8376
1	1	1	4.225	33.4	4.224	1	2	2	2.4017	4.2	2.4006	4	1	1	1.7985	6.7	1.7985
1	0	2	3.973	14.7	3.973	2	2	0	2.3720	3.0	2.3725	2	3	0	1.7809	3.2	1.7808
2	0	0	3.848	4.0	3.849	2	2	1	2.2982	24.7	2.2985	4	0	2	1.7782	13.0	1.7776
2	0	1	3.555	20.1	3.555	3	0	2	2.2452	3.7	2.2453	1	1	5	1.7270	3.3	1.7278
1	1	2	3.317	11.9	3.317	1	0	4	2.2192	4.8	2.2203	2	3	2	1.6644	2.5	1.6624
2	1	0	3.243	100.0	3.244	3	1	2	2.1041	8.4	2.1040	3	2	3	1.6509	18.5	1.6515
0	2	0	3.012	20.7	3.013	1	1	4	2.0812	8.0	2.0834	4	2	0	1.6214	8.2	1.6219
2	0	2	2.963	7.2	2.962	1	2	3	2.0792	11.3	2.0777	1	2	5	1.5474	6.5	1.5474
1	0	3	2.868	28.3	2.869	3	0	3	1.9726	3.1	1.9746	3	0	5	1.5044	4.3	1.5034
1	2	1	2.685	24.9	2.686	0	3	1	1.9609	1.7	1.9631	3	1	5	1.4602	3.2	1.4587
2	1	2	2.658	33.4	2.658	4	0	0	1.9240	4.5	1.9246	3	3	3	1.4085	1.9	1.4081
1	1	3	2.590	3.0	2.590	1	3	1	1.9015	1.3	1.9023	2	1	6	1.3951	2.7	1.3955

i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury (Cooper, Hawthorne 1995). Zpřesněné parametry základní cely studovaného minerálu (tab. 6) jsou blízké hodnotám uváděným pro mottramit bez rozsáhlejšího rozsahu izomorfních substitucí. Významnější obsahy Ca, Bi, As (tab. 6) nebo Zn (Van der Westhuizen et al. 1986) vyvolávají poměrně výrazné změny jejich hodnot.

Pro chemické složení mottramitu, jako minerálu skupiny adelitu-descloizitu, je charakteristická široká izomorfie ve všech strukturálních pozicích obecného vzorce $AB(XO_4)(OH)$; v pozici A se vedle Pb a Ca uplatňuje i Bi; v B-pozici pak Cu, Zn, Fe, Mn, Mg, Co a Ni; v aniontové X-pozici pak V, As, P a v omezené míře pravděpodobně i Si (Van der Westhuizen et al. 1986; Cooper, Hawthorne

Tabulka 6 Parametry základní cely mottramitu (pro ortorombickou prostorovou grupu Pnma)

		a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]
Přísečnice	tato práce	7.698(1)	6.026(1)	9.275(1)	430.3(1)
Ford mine	Cooper, Hawthorne (1995)	7.667(4)	6.053(2)	9.316(4)	432.3(3)
Jáchymov	Ondruš et al. (1997)	7.65(1)	6.03(1)	9.25(1)	426.7
Timna Massif	Gross, Bartura (1984)	7.654	6.071	9.246	429.6
Cumberland	Kingsbury, Hartley (1956)	7.682	6.034	9.278	430.1
Bisbee	JCPDS 43-1463	7.693(2)	6.040(1)	9.267(2)	430.6
Jáchymov ¹	Ondruš et al. (1997)	7.545(4)	5.927(6)	9.550(8)	427.1
Jáchymov ¹	Ondruš et al. (1997)	7.50(1)	5.91(2)	9.66(4)	428.2
Payson ²	Krause et al. (2003)	7.503(2)	5.875(1)	9.675(2)	426.5
Shaba ³	Krause et al. (2003)	7.486(1)	5.881(1)	9.620(2)	423.5
Krettnich ⁴	Reiss, Raber (1998)	7.512(1)	5.902(1)	9.554(1)	423.6

Jáchymov¹ - mottramit s obsahem Ca a As; Payson² - mottramit s obsahem Bi a Ca („duhamelite“); Shaba³ - mottramit s obsahem Bi a Ca („duhamelite“); Krettnich⁴ - mottramit s obsahem Ca a As

Tabulka 7 Chemické složení mottramitu z Přísečnice (hm. %)

	tmavší v BSE						světlejší v BSE							
	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CaO	0.18	0.04	0.11	0.14	0.29	0.14	0.13	0.18	0.24	0.18	0.28	0.28	0.20	0.25
FeO	0.11	0.37	0.42	0.27	0.16	0.19	0.00	0.05	0.25	0.17	0.00	0.35	0.49	0.00
PbO	55.12	54.22	55.04	53.87	53.94	54.17	55.90	55.12	55.53	54.91	54.36	54.30	54.46	54.75
CuO	16.82	17.13	17.43	17.50	17.61	17.80	16.20	16.62	16.81	17.06	17.09	17.12	17.24	17.59
CoO	0.01	0.11	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NiO	0.20	0.31	0.17	0.24	0.45	0.46	0.00	0.25	0.12	0.15	0.16	0.00	0.53	0.10
MnO	0.28	1.13	0.69	0.99	0.78	0.95	0.00	0.15	0.00	0.22	0.06	0.00	0.11	0.09
ZnO	0.78	0.31	0.45	0.15	0.38	0.32	1.13	1.19	1.01	1.15	0.70	0.72	0.74	0.91
Bi ₂ O ₃	0.19	0.10	0.15	0.18	0.22	0.23	0.20	0.18	0.31	0.09	0.28	0.24	0.19	0.13
SiO ₂	0.14	0.00	0.09	0.00	0.11	0.17	0.00	0.12	0.07	0.19	0.54	0.40	0.51	0.37
V ₂ O ₅	21.74	22.68	21.42	21.58	21.70	21.40	21.86	21.98	22.13	21.91	21.08	21.31	21.63	21.43
H ₂ O*	2.12	2.09	2.45	2.39	2.38	2.49	2.00	2.06	2.10	2.13	2.00	2.05	2.10	2.16
total	97.69	98.49	98.42	97.35	98.02	98.32	97.42	97.90	98.57	98.16	96.55	96.77	98.20	97.78
Ca	0.013	0.003	0.008	0.011	0.022	0.010	0.010	0.013	0.018	0.013	0.021	0.021	0.014	0.018
Fe	0.006	0.021	0.025	0.016	0.009	0.011	0.000	0.003	0.014	0.010	0.000	0.020	0.028	0.000
Pb	1.023	0.974	1.040	1.017	1.005	1.019	1.042	1.013	1.018	1.008	1.012	1.010	0.991	1.014
Cu	0.876	0.863	0.924	0.927	0.921	0.940	0.847	0.857	0.864	0.879	0.892	0.893	0.880	0.914
Co	0.001	0.006	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.011	0.017	0.010	0.014	0.025	0.026	0.000	0.014	0.007	0.008	0.009	0.000	0.029	0.006
Mn	0.016	0.064	0.041	0.059	0.046	0.056	0.000	0.009	0.000	0.013	0.004	0.000	0.006	0.005
Zn	0.040	0.015	0.023	0.008	0.019	0.017	0.058	0.060	0.051	0.058	0.036	0.037	0.037	0.046
Bi	0.003	0.002	0.003	0.003	0.004	0.004	0.004	0.003	0.005	0.002	0.005	0.004	0.003	0.002
Si	0.010	0.000	0.006	0.000	0.008	0.012	0.000	0.008	0.005	0.013	0.037	0.028	0.034	0.025
V	0.990	1.000	0.994	1.000	0.992	0.988	1.000	0.992	0.995	0.987	0.963	0.972	0.966	0.975
OH	0.975	0.930	1.147	1.118	1.099	1.161	0.924	0.938	0.953	0.969	0.922	0.944	0.946	0.992

Mean - průměr 36 bodových analýz; 1 - 5 a 6 - 13 reprezentativní bodové analýzy pro mottramit tmavší, resp. světlejší v BSE obraze; obsah H₂O* dopočítán na základě vyrovnání náboje; koeficienty empirických vzorců vypočteny na základě V+Si = 1 apfu.

1995; Krause et al. 2003; Ondruš et al. 1997; Pauliš et al. 2005). Při studiu mottramitu z Přísečnice v BSE obraze (obr. 7) byla zjištěna nevyrazná nepravidelná zonalita, která podle výsledků kvantitativních analýz (tab. 7) odráží minoritní obsahy zejména Zn, Ni a Mn, které substitují Cu v B-pozici ideálního vzorce. Pro tmavší (v BSE obraze) části agregátů jsou charakteristické nižší obsahy Zn (obr. 8) a vyšší zastoupení Ni (obr. 9) a Mn (obr. 10). Celkový rozsah substitucí v obou typech mottramitu ale není příliš významný (v součtu 0.06 - 0.16 apfu). Průměrné chemické složení mottramitu z Přísečnice (36 bodových analýz) lze vyjádřit empirickým vzorcem $(\text{Pb}_{1.02}\text{Ca}_{0.01})_{\Sigma 1.03}(\text{Cu}_{0.88}\text{Zn}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}\text{Ni}_{0.01}\text{Fe}_{0.01})_{\Sigma 0.96}(\text{VO}_{4/0.99}(\text{SiO}_4)_{0.01}(\text{OH})_{0.98})$ na bázi $\text{V}+\text{Si} = 1$ apfu.

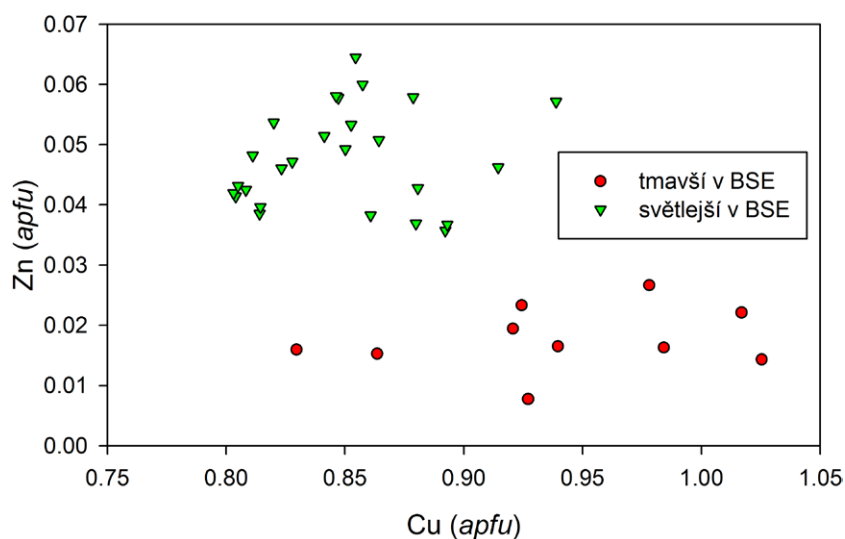
Závěr

Výskyt Mn-oxidického minerálu romaněchitu dosud z lokalit v České republice uváděn nebyl. Otázkou ale je, zda vzhledem k obtížím při jednoznačné determinaci oxidických minerálů Mn (např. Jirásek et al. 2017) nemohou být jeho další výskyty skryty pod skupinovými označeními „psilomelan“ a „wad“ nebo pod publikovanými výskyty hollanditu, které nebyly ověřeny pomocí rentgenových dat.

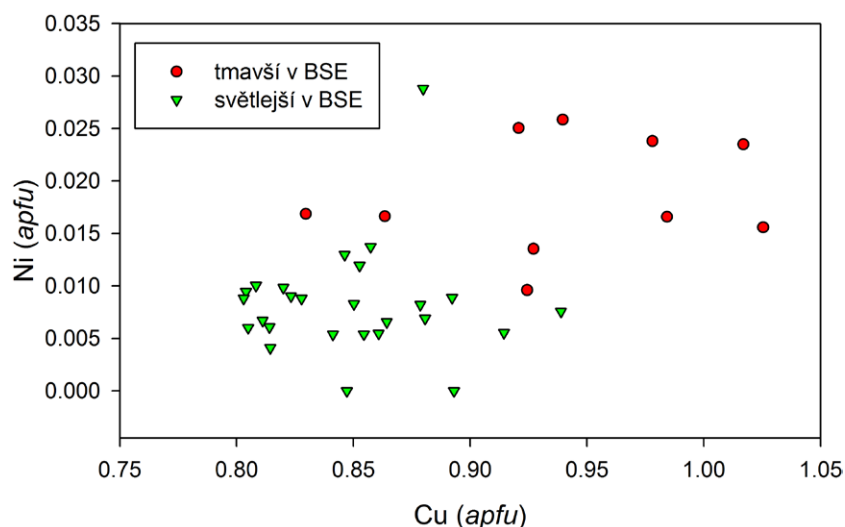
Vanadát Pb a Cu mottramit patří k poměrně vzácným minerálním druhům. V České republice byl nalezen pouze na několika lokalitách; první lokalitou v ČR, kde byl zjištěn, jsou výchozy žíly Pošepný ve Vrančicích (Mrázek, Švihnos 1980), další výskyty mottramitu jsou uváděny z Jáchymova (Ondruš et al. 1997), ložisek uranových rud Zálesí u Javorníka ve Slezsku (Pauliš et al. 2005), Jelen u Horních Hoštic (Pauliš et al. 2004) a z vápencového lomu Smrčnick v Horní Lipové (Pauliš et al. 2009).

Poděkování

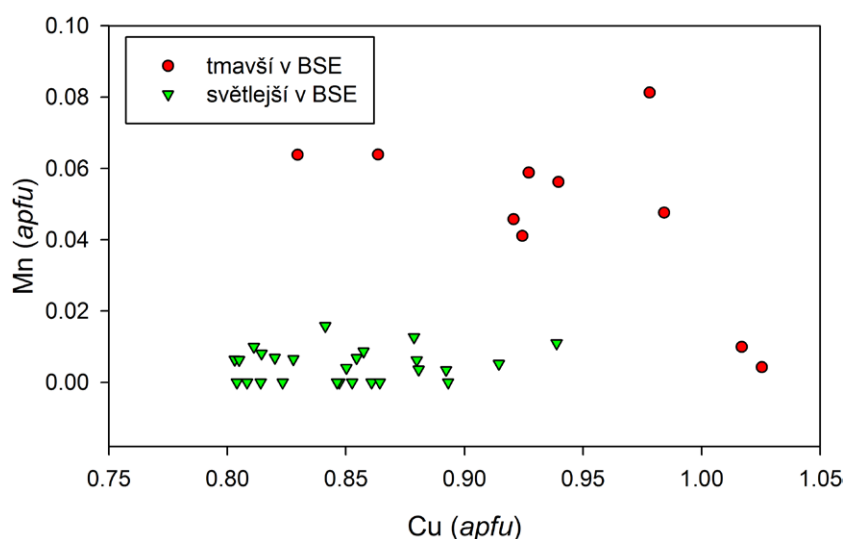
Milou povinností autorů je poděkovat P. Fuschsovi (Teplice) za pořízení fotografií studovaného vzorku a Z. Dolníčkovi (Národní muzeum, Praha) za spolupráci při laboratorním výzkumu. Tato práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2019-2023/1.1.a, 00023272).



Obr. 8 Graf obsahů Cu (apfu) vs. Zn (apfu) pro mottramit z Přísečnice.



Obr. 9 Graf obsahů Cu (apfu) vs. Ni (apfu) pro mottramit z Přísečnice.



Obr. 10 Graf obsahů Cu (apfu) vs. Ni (apfu) pro mottramit z Přísečnice.

Literatura

- COOPER MA, HAWTHORNE FC (1995) The crystal structure of mottramite, and the nature of Cu↔Zn solid solution in the mottramite-descloizite series. *Can Mineral* 33: 1119-1124
- GROSS S, BARTURA Y (1984) Mottramite, lead copper zinc vanadate hydroxide (Pb(Cu,Zn)(VO₄)OH), from the Timna Massif (southern Israel). *Israel J Earth Sci* 33(1-2): 43-47
- CHLUPÁČ I, BRZOBHATÝ R, KOVANDA J, STRÁNIK Z (2011) Geologická minulost České republiky. Academia Praha
- JANGL L A KOLEKTIV (1957) Zpráva o výsledcích báňskohistorického výzkumu Přísečnice. MS, Geofond Kutná Hora, GF P008804
- JIRÁSEK J, MATÝSEK D, MINAŘIKOVÁ A (2017) Oxidické minerály manganu: vymezení, krystalové struktury, identifikace a výskyt na území České republiky. *Bull Mineral Petrolog* 25(1): 55-68
- JOKÉLY J (1857) Die geologischen Beschaffenheit des Erzgebirges im Saazer Kreis im Böhmen. *Jb kaiser-könig Geol Reichsanst (Wien)* 8: 516-607
- KINGSBURY AWG, HARTLEY J (1956) New occurrences of vanadium minerals (mottramite, descloizite, and vanadinite) in the Caldbeck area of Cumberland. *Miner Mag* 31: 289-295
- KRAUSE W, KOLITSCH U, BERNHARDT HJ, EFFENBERGER H (2003) Duhamelite discredited. *N Jb Mineral, Mh* 2003(2): 75-96
- MIRÁZEK Z, ŠVIHNOS I (1980) Nové minerály z Vrančic. *Čas Mineral Geol* 25(1): 95-96
- ONDROUŠ P, VESELOVSKÝ F, HLOUŠEK J, SKÁLA R, VAVŘÍN I, FRÝDA J, ČEJKA J, GABAŠOVÁ A (1997) Secondary minerals of the Jáchymov (Joachimsthal) ore district. *J Czech Geol Soc* 42(4): 3-76
- PAULIŠ P, NOVÁK F, ŠEVCŮ J (2004) Sekundární minerály z uranového ložiska Jelení vrch u Horních Hoštic v Rychlebských horách. *Čas Morav Mus, Geol* 89: 121-138
- PAULIŠ P, NOVÁK F, ŠEVCŮ J, ŠKODA R, NĚMEC Z, ADAM M (2005) Nové sekundární minerály z uranového ložiska Zálesí v Rychlebských horách. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 13: 179-185
- PAULIŠ P, TOEGEL V, VESELOVSKÝ F, FRANC J (2009) Mottramit z vápencového kamenolomu Smrčnick, Horní Lipová u Jeseníku (Česká republika). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 17(2): 69-72
- POUCHOU JL, PICOIR F (1985) "PAP" (φρΖ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis* (J. T. Armstrong, ed.). San Francisco Press, San Francisco, 104-106
- PŘIBIL M, VELEBIL D (2019) Historický rudní revír Přísečnice v Krušných horách - geologické, ložiskové a mineralogické poměry, topografie dolů a historické dolování. *Bull Mineral Petrolog* 27(1): 172-192
- REISS GJ, RABER T (1998) Mottramit aus Krettnich (Saarland). *Lapis* 23(11): 39
- REUSS F A (1801) Mineralogische und bergmännische Bemerkungen über Böhmen. Berlin, Hamburg
- SEJKORA J, PAULIŠ P, GRAMBLIČKA R, MALÍKOVÁ R, POUR O, DOLNÍČEK Z, ULMANOVÁ J, VRTIŠKA L (2019) Nově zjištěná Bi-Co-Ni-As-U-V mineralizace přísečnického rudního revíru v Krušných horách (Česká republika). *Bull Mineral Petrolog* 27(1): 1-37
- TURNER S, POST JE (1988) Refinement of the substructure and superstructure of romanechite. *Am Mineral* 73: 1155-1161
- VAN DER WESTHUIZEN WA, DE BRUIJN H, TORDIFFE EAW, BOUTH BJV (1986) The descloizite-mottramite series of vanadates from the Otavi Mountain Land, South West Africa: an X-ray study. *Miner Mag* 50: 137-140