

<https://doi.org/10.46861/bmp.30.001>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

Collinsit ze železnorudného dolu v Nučicích, nový minerál pro Českou republiku - popis a Ramanova spektroskopie

Collinsite from the Nučice iron mine, a new mineral for the Czech Republic - description and Raman spectroscopy

LUBOŠ VRTIŠKA*, JIŘÍ SEJKORA, ZDENĚK DOLNÍČEK A RADANA MALÍKOVÁ

Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice;
*email: lubos.vrtiska@nm.cz

VRTIŠKA L, SEJKORA J, DOLNÍČEK Z, MALÍKOVÁ R (2022) Collinsit ze železnorudného dolu v Nučicích, nový minerál pro Českou republiku - popis a Ramanova spektroskopie. Bull Mineral Petrolog 30(1): 1-10 ISSN 2570-7337

Abstract

A very rare phosphate collinsite was found on historical samples of chamosite from the abandoned iron mine Nučice near Prague, Central Bohemia (Czech Republic) located in Ordovician sediments of the Barrandian area. Collinsite forms white to beige radial aggregates up to 15 mm in size composed by platy crystals with pearly lustre. Its chemical composition corresponds to empirical formula: $(\text{Ca}_{1.87}\text{Sr}_{0.12}\text{Ba}_{0.01})_{\Sigma 2.00}(\text{Mg}_{0.57}\text{Fe}_{0.41}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 0.99}(\text{PO}_4)_{2.00} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sr-rich zones) and $(\text{Ca}_{1.98}\text{Sr}_{0.01})_{\Sigma 1.99}(\text{Mg}_{0.58}\text{Fe}_{0.40}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 0.99}(\text{PO}_4)_{2.00} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sr-poor zones). Collinsite is triclinic, space group *P*-1, unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data are *a* 5.734(3), *b* 6.779(3), *c* 5.441(2) Å, α 97.33(4)°, β 108.52(3)°, γ 107.25(3)° and *V* 185.7(1) Å³. Collinsite was found in association with siderite in fissures of chamosite iron ore.

Key words: collinsite, messelite, phosphates, chemical composition, powder X-ray diffraction data, unit-cell parameters, Raman spectra, iron deposit, Nučice, Czech Republic

Obdrženo 21. 4. 2022; přijato 3. 6. 2022

Úvod

Relativně vzácný sekundární triklinický fosfát vápníku a hořčíku ze skupiny fairfielditu - collinsit, byl jako nový minerální druh popsán z fosfátového výskytu na lokalitě Francois Lake v Britské Kolumbii v Kanadě (Poitevin 1927). Minerál s ideálním vzorcem $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ byl pojmenován na počest geologa Williama Henryho Collinse (1878 - 1937), ředitele Geologické služby Kanady. V rámci výzkumu sekundárních puklinových fosfátů Českého masivu byl nově zjištěn na vzorcích oolitické železné rudy s chamositem z opuštěných železnorudných dolů v Nučicích u Prahy. Identifikován byl na dvou ukázkách z mineralogické sbírky Národního muzea v Praze, pocházejících z první poloviny 20. století. Oba minerály byly původně považovány za wavellit. Jedná se o první výskyt collinsitu v České republice.

Geologie oblasti a historie těžby

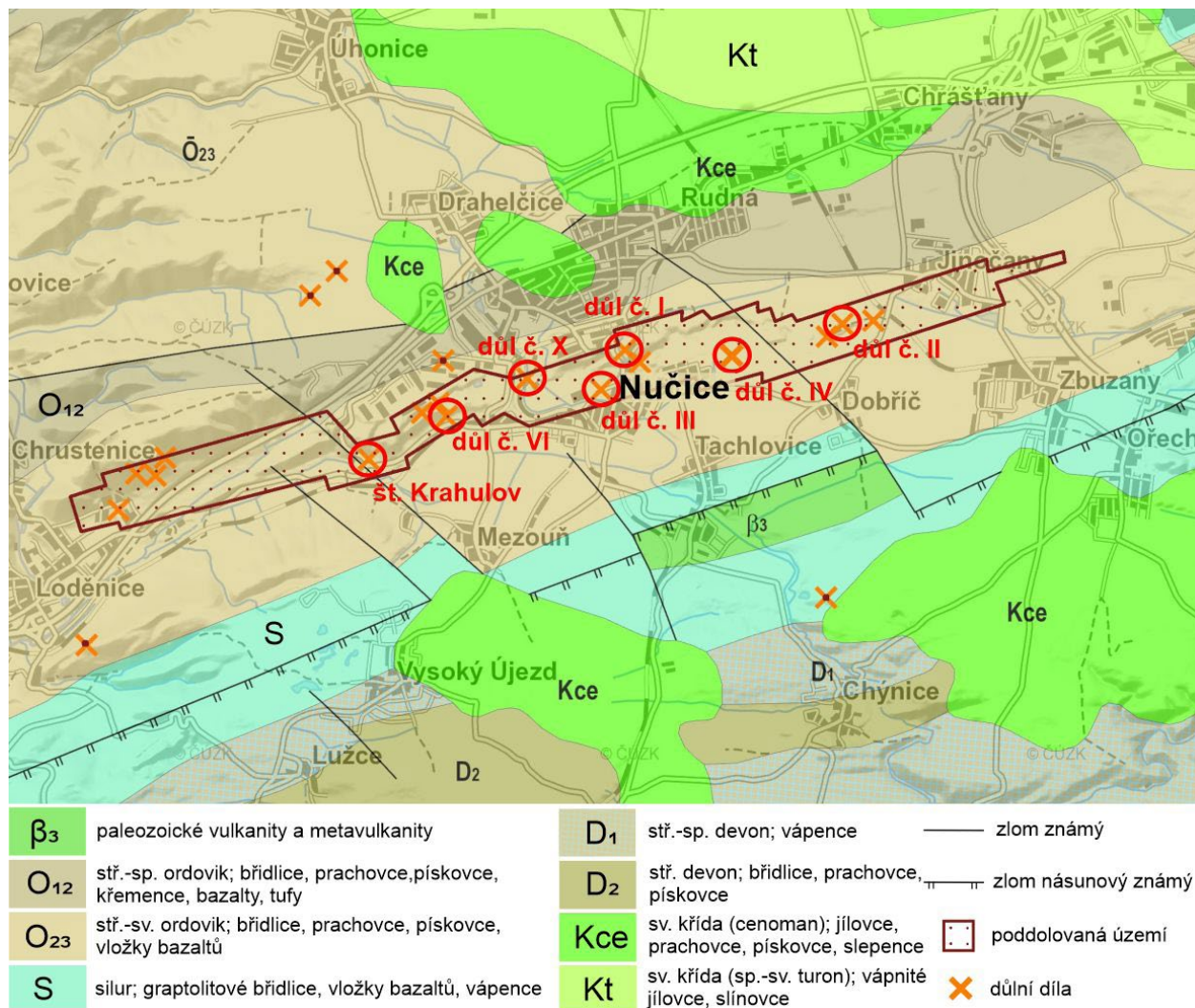
Obec Nučice se nachází ve Středočeském kraji, asi 6 km od zjz. okraje Prahy (obr. 1). Z geologického hlediska spadá do oblasti Barrandienu. Nučické železnorudné doly těžily ložiska vyvinutá v sedimentárních horninách svrchního ordoviku. V nich vyčleňují Svoboda a Prantl (1951) tři rudní obzory, a to nučický (resp. zdicko-nučický), karlický a podolský. Z nich měl ekonomický význam pouze obzor nučický. Nučický rudní obzor vznikl v období rychlé změny sedimentačních podmínek na vrstvách letenských, a na bázi jemných břidlic vinického souvrství (Vtělenský 1959). V minulosti byla ložiska v okolí Nučic

řazena do spodního siluru do zahořanských vrstev (např. Bořický 1869a; Slavík 1919). Vznik rud byl zřejmě vázán na místní podélnou elevaci, při níž docházelo k chemo- genní či biochemické sedimentaci oolitických rud za sou- činnosti výstupných proudů z hlubších částí pánve (Petrá- nek 1991). Nučický obzor byl hornicky exploatován v 32 km dlouhém úseku od Jinočany, kde končí na pražském zlomu, přes Nučice, Chrustenice, Beroun, Zahořany, Tru- bín, Černín a Zdice k Chluštině. V nučickém obzoru byly zjištěny dva typy rud. První obsahuje v základní hmotě poměrně čistý siderit s chamositovými, místy i magne- titovými ooidy. Druhý typ má v základní hmotě siderit a illit, ooidy jsou sideritizované a obsahují méně chamosi- tu (Kořan 1978). Nučická rudní čočka, která se nachází mezi Jinočany a Chrustenicemi, dosahuje mocnosti až 20 m a byla postižena řadou příčných poruch, převážně jv. směru, které ji rozdělily na několik samostatně dobýva- ných ker. Nej kvalitnější nučické rudě, která obsahovala největší podíl magnetitu a chamositu, se říkalo „skleněn- ka“. Méně kvalitní ruda s menším podílem magnetitových ooidů se nazývala „makovka“ (Svoboda, Prantl 1951; Ko- řan 1978).

Z mineralogického hlediska je ložisko relativně chudé. Zaměříme-li se na minerály fosforu, relativně hojně do- provázal zdejší rudy červenozlutý až červenohnědý del- vauxit (dříve *bořickýit*; Bořický 1869a,b). Bořický (1869b a 1871) odsud popisuje světle hnědožluté až cihlově červe- né hlízy amorfního diadochitu. Slavík (1918) však uvádí, že „*diadochit*“ se pod mikroskopem jeví jako krystalický a jedná se tedy o destinezit. Slavíková, Slavík (1918) a Sla-

vík (1918) uvádějí ve zdejších rudách blíže neurčené koloidní fosforečnany s velmi kolísavým chemismem, které lze jen ve výjimečných případech přibližně definovat jako *kolofanit* (= apatit). Souborně je pak nazývají jako *fosfority*, které jako technický název reprezentují horniny bohaté na fosfáty bez bližší mineralogické definice. Vznik fosfo-

rečnanů interpretují jako primární, současný se vznikem oolitických minerálů a jako zdroj fosforu uvádějí schránky brachiopodů z rodu *Lingula*. Schránky těchto dosud žijících brachiopodů (ramenonožců) jsou nejčastěji tvořeny právě fosfáty, konkrétně karbonátem bohatým apatitem (např. McConnell 1963).



Obr. 1 Zjednodušená geologická mapa blízkého okolí Nučic, s vyznačením nejvýznamnějších důlních děl. Upraveno na základě podkladů z online aplikace *Důlní díla, Poddolovaná území a Geologická mapa 1 : 500 000* (dostupné online na www.geology.cz)



Obr. 2 Historická pohlednice z Nučic s doly č. III a X. Archiv J. Loun.

Oolitickou rudu u Nučic objevil v lomu na štěrkový kámen roku 1845 František Herda, který prováděl prospekci ve službách Fürstenbergů. Fürstenbergská správa si již roku 1846 zajistila rozsáhlé dolové pole na katastru Nučic a Hořelic. Další dolová pole v oblasti zakoupilo roku 1849 Kladenské kamenouhelné těžařstvo a v letech 1855 a 1863 Pražská železářská společnost. Vzhledem k tomu, že v nučickém úseku vycházela ruda na povrch, byla dobývána lomem. První lom byl založen asi 800 m severně od Nučic na Hájíčku a Vinici a patřil Fürstenbergům. Východně od fürstenbergské kutací oblasti byly oblasti kladenské s lomem a štolou, jdoucí k jihu. Na dolech nučického obzoru byly později oblíbeny tzv. vlečné jámy, tzn. úklonné jámy sledující ložisko v jeho podloží (Kořan 1978).

V 80. a 90. letech 19. století, kdy došlo k těsné spolupráci Pražské železářské společnosti s Českou montánní společností, bylo území od Jinočan po Chrutenice rozděleno podle hlavních dislokací na šest dolových polí. První pole bylo jinočanské s jámou č. II. Druhé bylo pole na Vinici s jámou č. I, pak následovaly dvě jámy Pražské železářské, a to svislá č. III a svislá č. IV. V oblasti Krahulova měla Česká montánní jáma č. VI. Jako poslední byla v úseku Jinočany - Krahulov založena roku 1915 v Nučicích jáma č. X (původně Ida), která byla nejhlubším dolem v oblasti jdoucím do svislé hloubky 280 m (obr. 2). Do této jámy se přenesla těžba z jam č. III a č. IV v Nučicích a č. VI v Krahulově, čímž se uvolnily šachetní pilíře těchto jam. Těžba na tomto dole skončila v roce 1964 a tím byla definitivně ukončena i těžba železných rud v okolí Nučic (Bláha 1965; Kořan 1978).

Metodika výzkumu

Barevné mikrofotografie byly pořízeny pomocí mikroskopu Nikon SMZ 25 s digitální kamerou Nikon DS-R12 a funkce skládání obrazu za použití programu NIS Elements AR verze 4.20. Rentgenová prášková difrakční data studovaných collinsitů 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 naneseny v acetonové suspenzi na nosič zhotovený z monokrystalu křemíku a následně pak byla pořízena difrakční data ve step-scanning režimu (krok 0.01°, načítací čas 8 s/krok detektoru, celkový čas experimentu cca 15 hod.). Pozice jednotlivých difrakčních maxim byly popsány profilovou funkcí Pseudo-Voigt a zpřesněny profilovým fitováním v programu HighScore Plus. Mřížkové parametry byly zpřesněny metodou nejmenších čtverců pomocí programu Celref (Laugier, Bochu 2011).

Chemické složení studovaných fází bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum Praha, analytik Z. Dolníček). Podmínky měření: WD analýza 15 kV, 5 nA, průměr svazku elektronů 5 μ m. Použité standardy: apatit (PK α ; CaK α - collinsit), wollastonit (CaK α - siderit), sanidin (AlK α), albit (NaK α), diopsid (MgK α), celestin (SrL β), hematit (FeK α), baryt (BaL α). Obsahy dalších prvků (As, Na, Si, S, Mn, Cl, Zn, V a F) byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0.01 - 0.06 hm. % vyjma Zn a As, u nichž jsou cca 0.1 - 0.2 hm. %). Získaná data byla korigována za použití algoritmu PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

Ramanova spektra collinsitu byla pořízena za pomoci disperzního spektrometru DXR (Thermo Scientific) spojeného s konfokálním mikroskopem Olympus (Národní muzeum Praha). Podmínky měření: zvětšení objektivu 20 \times , použitý laser 532 nm, rozsah měření 50 - 4000 cm^{-1} , doba expozice 1 s, celkový počet expozic 500, výkon laseru 10 mW, použitá apertura 50 μ m pinhole, velikost měřené stopy 1.3 μ m. Reprezentativní spektra byla vybrána ze



Obr. 3 Vzorek collinsitu P1N19001 darovaný do mineralogické sbírky Národního muzea F. Slavíkem v roce 1918. Rozměry 9 \times 6 cm, foto L. Vrtiška.



Obr. 4 Jedna ze dvou částí vzorku collinsitu P1N27063 darovaného do mineralogické sbírky Národního muzea F. Stuchlíkem. Rozměry 9 \times 6 cm, foto L. Vrtiška.

setu spekter měřených na různých místech agregátů pro získání nejlepšího odstupu signálu od pozadí a nejmenšího rozsahu fluorescence. Možné termické poškození měřených bodů sledované pomocí vizuální kontroly povrchu vzorku po měření a případných změn spektra v průběhu měření, nebylo zjištěno. Spektrometr byl kalibrován pomocí softwarově řízené procedury s využitím emisních linií neonu (kalibrace vlnočtu), Ramanových pásů polystyrenu (kalibrace frekvence laseru) a standardizovaného zdroje bílého světla (kalibrace intenzity). Získaná spektra byla zpracována pomocí programu Omnic 9 (Thermo Scientific).

Charakteristika collinsitu a sideritu

Fairfielditová skupina zahrnuje hydratované fosfáty a arsenáty s obecným chemickým vzorcem $\text{Ca}_2\text{M}[\text{TO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kde $M = \text{Mg, Fe, Zn, Ni}$ nebo Co a $T = \text{P}$ nebo As (např. Fanfani et al. 1970; Brotherton et al. 1974; Dunn et al. 1987; Liferovich et al. 2001; Yakubovich et al. 2003; Herwig, Hawthorne 2006, aj.). V České republice se z minerálů fairfielditové skupiny vyskytuje

fairfieldit, $\text{Ca}_2\text{Mn}^{2+}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, v podobě bílých a světle žlutobílých, radiálně paprscitých agregátů s perleťovým leskem a v podobě povlaků v pegmatitech v Otově (Masau et al. 2000), Dolních Borech (Staněk 1991) a nejistý je výskyt v Cyrilově u Velkého Meziříčí (Staněk 1955). Messelit, $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, byl popsán jako bělošedé a žlutobílé kůry a povlaky z Příbyslavic u Čáslavi (Povondra et al. 1987). Dále byl vzácně zjištěn talmessit, $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, na žíle Anna dolu Svornost v Jáchymově, kde tvoří špinavě krémově béžové ježkovité, vějířovité a radiálně paprscité agregáty (Ondruš et al. 1997).

Nově studovaný collinsit byl zjištěn na dvou vzorcích bohaté chamositové rudy „skleněnky“ z mineralogické sbírky Národního muzea v Praze. Vzorek s inventárním číslem P1N19001 o rozměrech 9×6 cm (obr. 3), byl do sbírky darován profesorem Karlovy univerzity Františkem Slavíkem v roce 1918. Druhá položka P1N27063 (obr. 4) je představována dvěma kusy o velikosti 8×3 a 9×6 cm a do sbírky byla zaevidována v roce 1936. Pochází z daru faráře Františka Stuchlíka z Čížkovic. Oba vzor-

ky byly původně považovány za wavelit. O wavelitu z Nučic se první zmiňují Slavíková a Slavík (1918) a Slavík (1918), které na něj upozornil Ing. V. Šusta. Slavík (1918) uvádí, že „wavelit“ z Nučic se vyskytuje na trhlínách rudy v podobě radiálních shluků bělavých jehliček s krystalickými kůrami sideritu.

Collinsit na vzorcích z Národního muzea tvoří hojné, až 15 mm velké, průsvitné, radiálně paprscité agregáty šedobílé až béžové barvy (obr. 5 a 6). Tyto agregáty jsou spíše než z jehliček, typických pro wavelit, složené z perleťově lesklých lupenitých krystalů.

Rentgenová prášková data collinsitu z Nučic (tab. 1) odpovídají publikovaným údajům pro tento minerální druh (Brotherton et al. 1974). Zpřesněné parametry jeho základní cely se shodují s publikovanými údaji pro tuto minerální fázi, pozorovatelné zvětšení objemu buňky se objevuje až pro collinsit s obsahy Sr nad 0.2 apfu (tab. 2).

Při podrobném studiu chemického složení collinsitu z Nučic (tab. 3, 4) byly v BSE obraze zjištěny dva typy ostře ohraničených paralelních zón (obr. 7). Tmavé zóny v BSE obraze odpovídají nulovým, či velmi nízkým obsahům Sr v collinsitu, světlé zóny jsou naopak bohaté Sr. Stroncium do collinsitu vstupuje substitucí $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow (\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+})$ (obr. 8).

Stroncium a baryum v collinsitu studovala již Rimskaya-Korsakova (1965) z karbonatitů Kovdorského masivu na Kole v Rusku. Ta uvádí pro collinsit z Koly obsahy 3.51 hm. % SrO a 1.23 hm. % BaO. Kapustin (1980) se domnívá, že přítomnost Sr



Obr. 5 Detail až 15 mm velkých agregátů collinsitu na krustě drobně krystalického sideritu. Šířka záběru 45 mm, vzorek P1N19001, foto L. Vrtiška.



Obr. 6 Detail 15 mm velkého radiálního agregátu collinsitu složeného z lupenitých krystalů. Vzorek P1N19001. Foto L. Vrtiška.

Tabulka 1 Rentgenová prášková data collinsitu z Nučic

d_{obs}	I_{obs}	d_{calc}	h	k	l	d_{obs}	I_{obs}	d_{calc}	h	k	l	d_{obs}	I_{obs}	d_{calc}	h	k	l
6.271	67	6.277	0	-1	0	2.2892	12	2.2889	-2	-1	1	1.7100	1	1.7103	-1	-3	2
5.019	11	5.002	0	0	1	2.2412	26	2.2417	0	-2	2	1.6977	8	1.6982	-2	-2	0
4.882	1	4.897	1	-1	0	2.1186	8	2.1201	1	-3	1	1.6767	11	1.6787	-1	4	0
4.519	9	4.508	-1	0	1	2.0926	23	2.0925	0	-3	0	1.6670	8	1.6674	0	0	3
3.504	14	3.503	-1	-1	1	2.0622	14	2.0641	2	-2	1	1.6637	6	1.6640	-2	-1	3
3.236	15	3.234	1	-1	1	2.0063	3	2.0052	-2	3	0	1.6193	1	1.6193	2	-4	0
3.144	100	3.139	0	2	0	1.9936	3	1.9923	1	-2	2	1.5550	1	1.5554	3	-2	1
3.041	95	3.038	1	0	1	1.9728	4	1.9729	-1	3	1	1.5215	4	1.5217	0	1	3
2.736	18	2.735	1	-2	1	1.8715	18	1.8698	1	2	1	1.4937	2	1.4945	0	-3	3
2.714	52	2.715	-2	1	0	1.8376	6	1.8368	-2	-2	1	1.4795	1	1.4790	3	-3	1
2.711	63	2.711	-2	0	1	1.8326	8	1.8308	-3	2	1	1.4205	<1	1.4206	-4	2	1
2.5384	<1	2.5378	-2	0	0	1.8220	<1	1.8227	2	-3	1	1.4095	2	1.4099	-3	2	3
2.4672	16	2.4654	-1	-2	1	1.8026	9	1.8041	-3	1	0	1.4023	3	1.4025	0	4	1
2.4122	3	2.4125	1	1	1	1.7652	4	1.7653	-3	1	2	1.3682	4	1.3675	2	-4	2
2.3683	1	2.3647	-2	2	1	1.7545	<1	1.7537	1	-3	2	1.3568	2	1.3575	-4	2	0

Tabulka 2 Parametry základní cely collinsitu pro triklinickou prostorovou grupu P-1

	Sr*	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]
tato práce	0.07	5.734(3)	6.779(3)	5.441(2)	97.33(4)	108.52(3)	107.25(3)	185.7(1)
Herwig, Hawthorne (2006)	0.00	5.729(1)	6.778(1)	5.444(1)	97.31(3)	108.56(3)	107.25(3)	185.6
Brotherton et al. (1974)	0.00	5.7344(8)	6.780(1)	5.4413(9)	97.29(1)	108.56(1)	107.28(1)	185.69
Yakubovich et al. (2003)	0.12	5.738(9)	6.772(8)	5.444(5)	97.3(2)	108.7(2)	107.2(2)	185.61
Yakubovich et al. (2003)	0.23	5.753(9)	6.775(8)	5.450(6)	97.3(2)	108.8(2)	107.2(2)	186.25
Yakubovich et al. (2003)	0.74	5.824(1)	6.800(1)	5.479(6)	97.6(2)	108.9(2)	107.3(3)	189.77

Sr* průměrný obsah Sr v apfu

Tabulka 3 Chemické složení Sr-bohatého collinsitu a messelitu z Nučic (hm. %)

	Sr-bohatý collinsit											messelit			
	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	mean	1	2	3
CaO	28.87	28.71	28.38	28.65	27.45	29.70	29.58	29.71	28.69	29.04	28.80	28.74	28.91	28.39	28.91
FeO	8.13	6.65	7.02	7.31	7.74	8.15	8.41	8.70	8.59	9.28	9.48	9.92	9.63	9.93	10.21
BaO	0.60	0.63	0.71	0.61	0.42	0.84	0.61	0.68	0.67	0.39	0.47	0.32	0.34	0.30	0.31
SrO	3.53	4.20	3.79	3.33	5.74	2.43	3.07	2.47	3.95	3.12	3.16	3.52	3.65	3.79	3.11
MgO	6.31	6.99	6.64	6.79	6.54	6.46	6.25	6.08	5.87	5.77	5.72	4.89	5.28	4.67	4.72
Al ₂ O ₃	0.10	0.00	0.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P ₂ O ₅	39.17	39.17	39.11	38.80	38.80	39.38	39.69	39.21	39.01	39.43	39.14	39.38	39.58	39.11	39.44
H ₂ O*	9.94	9.94	9.93	9.85	9.85	10.00	10.07	9.95	9.90	10.01	9.94	10.00	10.05	9.93	10.01
total	96.66	96.29	95.93	95.34	96.54	96.96	97.68	97.01	97.15	97.04	96.71	96.76	97.44	96.12	96.71
Ca	1.865	1.855	1.837	1.869	1.791	1.909	1.886	1.918	1.862	1.864	1.862	1.847	1.849	1.837	1.855
Ba	0.014	0.015	0.017	0.015	0.010	0.020	0.014	0.016	0.016	0.009	0.011	0.007	0.008	0.007	0.007
Sr	0.123	0.147	0.133	0.118	0.203	0.085	0.106	0.086	0.139	0.108	0.111	0.122	0.126	0.133	0.108
Σ	2.003	2.017	1.986	2.001	2.003	2.013	2.007	2.020	2.016	1.982	1.984	1.977	1.983	1.977	1.971
Mg	0.567	0.628	0.598	0.616	0.594	0.578	0.555	0.546	0.530	0.515	0.515	0.437	0.470	0.421	0.421
Fe	0.410	0.335	0.355	0.372	0.394	0.409	0.419	0.438	0.435	0.465	0.479	0.498	0.481	0.502	0.511
Al	0.007	0.000	0.025	0.000	0.000	0.000	0.000	0.015	0.034	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Σ	0.985	0.964	0.977	0.989	0.988	0.987	0.973	0.999	0.999	0.980	0.993	0.935	0.951	0.922	0.933
P	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
H ₂ O	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

mean - průměr 10 (collinsit) a tří (messelit) bodových analýz, báze přepočtu $P = 2$ apfu, H₂O* obsah vypočtený na základě teoretického obsahu 2 H₂O v collinsitu a messelitu.

je způsobena kontaminací nečistotami během chemické analýzy na mokré cestě a popisuje ze stejného masivu collinsit bez obsahu Sr. Sr-bohatý collinsit však byl z Kovdoru později opět zjištěn Britvinem et al. (1991) s obsahem 6.3 hm. % SrO v asociaci se strontiowhitlockitem. Liferovich et al. (2001) a Yakubovich et al. (2003) zjistili v collinsitech z Kovdoru ještě vyšší obsahy Sr dosahující až 20.9 hm. % SrO (0.74 *apfu*) a obsahy BaO do 3.27 hm. % (0.07 *apfu*).

V collinsitu z Nučic byly v tmavých zónách (v obraze BSE) zjištěny obsahy SrO do 0.98 hm. % (do 0.03 *apfu* Sr) a BaO do 0.43 hm. % (do 0.01 *apfu* Ba). Světlé (v obraze BSE) Sr-bohaté zóny obsahují SrO v rozsahu 2.43 - 5.74 hm. % (0.08 - 0.20 *apfu* Sr) a BaO do 0.84 hm. % (do 0.02 *apfu* Ba). V kationtové pozici byly dále zjištěny obsahy Ca

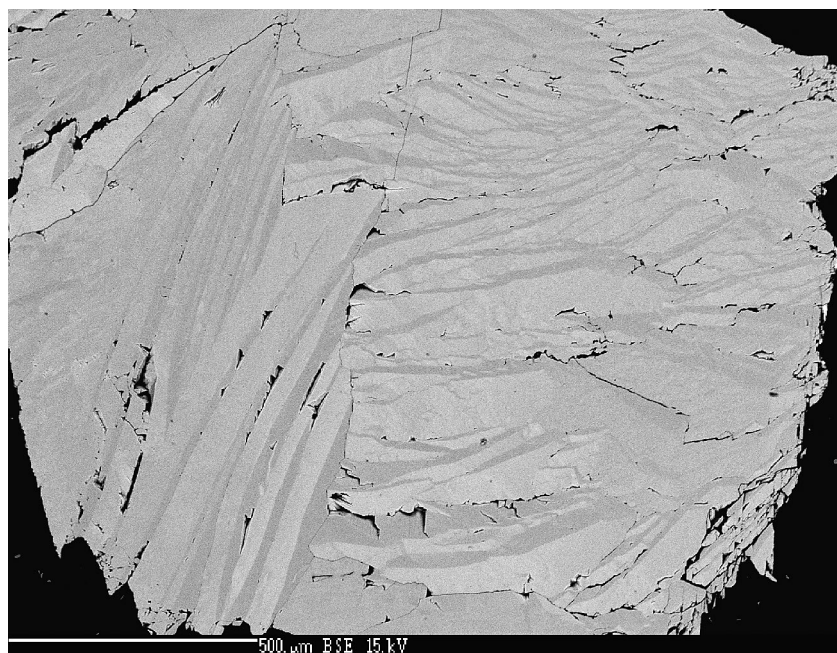
(1.79 - 1.92 *apfu*; světlé zóny a 1.96 - 2.00 *apfu*; tmavé zóny). V pozici M ve většině případů převažuje Mg (0.51 - 0.63 *apfu*; světlé zóny a 0.54 - 0.63 *apfu*; tmavé zóny) a jsou zde i vysoké obsahy Fe²⁺ (messelitové komponenty) v rozsahu 0.33 - 0.48 *apfu* pro světlé zóny a 0.38 - 0.45 *apfu* v tmavých zónách. V několika analýzách převažuje Fe²⁺ (0.48 - 0.51 *apfu*) nad Mg (0.42 - 0.47 *apfu*) a dle nomenklatury se již jedná o messelit (obr. 9). Dále byly zjištěny nepravidelné lokální minoritní obsahy Al (do 0.03 *apfu*). V aniontové pozici byl zjištěn pouze fosfor.

Empirické vzorce collinsitu z Nučic lze na bázi P = 2 *apfu* vyjádřit jako (Ca_{1.87}Sr_{0.12}Ba_{0.01})_{Σ2.00}(Mg_{0.57}Fe_{0.41}Al_{0.01})_{Σ0.99}(PO₄)_{2.00}·2H₂O (v BSE světlé, Sr-bohaté zóny, průměr 10 analýz) a (Ca_{1.98}Sr_{0.01})_{Σ1.99}(Mg_{0.58}Fe_{0.40}Al_{0.01})_{Σ0.99}(PO₄)_{2.00}·2H₂O (v BSE tmavé, Sr-chudé zóny, průměr 14

Tabulka 4 Chemické složení Sr-chudého collinsitu z Nučic (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
CaO	31.13	31.51	31.42	31.21	30.76	30.96	30.81	31.33	30.88	30.95	30.91	31.16	30.77	31.65	31.43
FeO	8.15	8.05	8.68	7.82	8.06	8.41	7.66	8.11	7.90	7.93	7.66	7.91	7.86	9.10	9.00
BaO	0.18	0.00	0.00	0.23	0.26	0.26	0.26	0.25	0.43	0.36	0.27	0.00	0.21	0.00	0.00
SrO	0.37	0.00	0.00	0.67	0.70	0.00	0.79	0.58	0.00	0.55	0.00	0.92	0.98	0.00	0.00
MgO	6.55	6.71	6.14	6.51	6.54	6.63	6.89	6.31	6.67	6.53	6.75	6.60	7.06	6.10	6.31
Al ₂ O ₃	0.19	0.34	0.30	0.24	0.19	0.13	0.00	0.11	0.32	0.00	0.38	0.34	0.30	0.00	0.00
P ₂ O ₅	39.82	40.15	40.38	40.38	39.56	39.66	39.07	40.08	39.42	39.24	39.37	40.00	39.77	40.10	40.33
H ₂ O*	10.11	10.19	10.25	10.25	10.04	10.07	9.92	10.17	10.01	9.96	9.99	10.15	10.10	10.18	10.24
total	96.50	96.95	97.17	97.31	96.11	96.12	95.40	96.94	95.63	95.52	95.33	97.08	97.05	97.13	97.31
Ca	1.978	1.986	1.969	1.956	1.968	1.976	1.996	1.979	1.983	1.996	1.987	1.972	1.958	1.998	1.973
Ba	0.004	0.000	0.000	0.005	0.006	0.006	0.006	0.006	0.010	0.008	0.006	0.000	0.005	0.000	0.000
Sr	0.013	0.000	0.000	0.023	0.024	0.000	0.028	0.020	0.000	0.019	0.000	0.032	0.034	0.000	0.000
Σ	1.995	1.986	1.969	1.984	1.998	1.982	2.030	2.004	1.993	2.024	1.994	2.003	1.997	1.998	1.973
Mg	0.580	0.589	0.536	0.568	0.582	0.589	0.621	0.554	0.596	0.586	0.604	0.581	0.625	0.536	0.551
Fe	0.405	0.396	0.425	0.383	0.403	0.419	0.387	0.400	0.396	0.399	0.384	0.391	0.390	0.448	0.441
Al	0.013	0.024	0.021	0.017	0.013	0.009	0.000	0.008	0.023	0.000	0.027	0.024	0.021	0.000	0.000
Σ	0.997	1.008	0.981	0.967	0.998	1.017	1.008	0.962	1.014	0.985	1.015	0.995	1.037	0.984	0.992
P	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
H ₂ O	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

mean - průměr 14 bodových analýz, báze přepočtu P = 2 *apfu*, H₂O* obsah vypočtený na základě teoretického obsahu 2 H₂O v collinsitu.



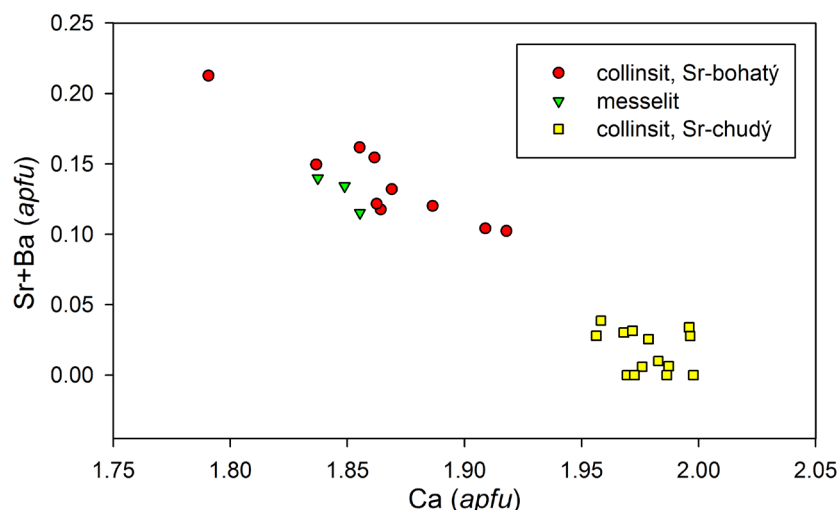
Obr. 7 Světlé zóny odpovídají Sr-bohatému a tmavé zóny Sr-chudému collinsitu. Šířka záběru 1.5 mm, BSE foto Z. Dolníček.

analýz). Průměrné chemické složení zón odpovídajících messelitu (tři bodové analýzy) lze vyjádřit vzorcem $(\text{Ca}_{1.85}\text{Sr}_{0.12}\text{Ba}_{0.01})_{\Sigma 1.98}(\text{Fe}_{0.50}\text{Mg}_{0.44})_{\Sigma 0.94}(\text{PO}_4)_{2.00} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

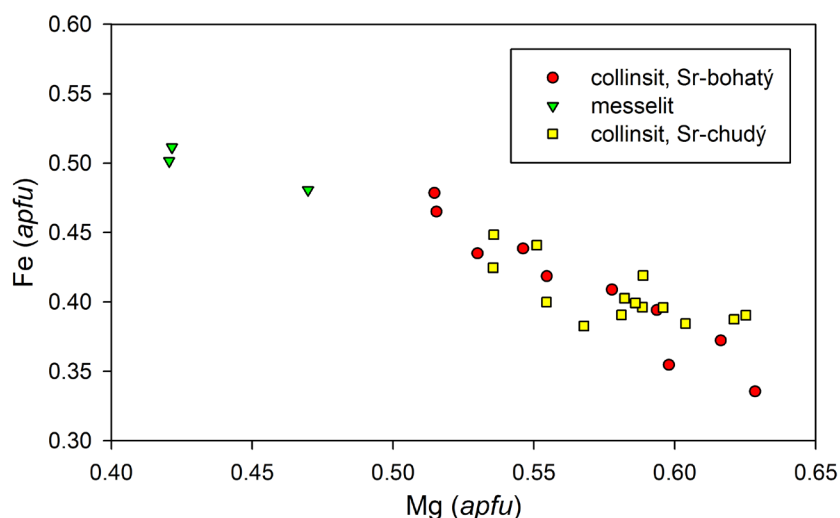
Studiu chemického složení byl podroben také siderit (tab. 5), který tvoří oranžovohnědé, drobně krystalické krusty o tloušťce do 0.2 mm na puklinách chamositové rudy. Zmiňují se o něm již Slavíková a Slavík (1918) v souvislosti se vzorky nučických „wavelitů“. Siderit je geneticky starší než collinsit a vedle Fe (0.67 - 0.79 apfu; obr. 10) byly zjištěny zvýšené obsahy Ca (0.10 - 0.17 apfu), Mg (0.09 - 0.16 apfu) a P (do 0.86 hm. %).

Ramanova spektroskopie collinsitu

Ramanova spektra obou typů collinsitu z Nučic jsou prakticky identická (obr. 11) a odpovídají spektrům tohoto minerálu z lokalit Big Fish River, Kanada (R060140), Messel, SRN (R120022) a Meekatharra Shire, Austrálie (R140622) obsažených v databázi RRUFF (Lafuente et al. 2015). Interpretace Ramanova spektra collinsitu dosud publikována nebyla. Krystalová struktura triklinického collinsitu je charakterizována izolovanými $\text{MgO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ oktaedry, které sdílením rohů spolu s tetraedry PO_4 vy-



Obr. 8 Graf obsahů Ca vs. Sr+Ba (apfu) pro collinsit a messelit z Nučic.



Obr. 9 Graf obsahů Mg vs. Fe (apfu) pro collinsit a messelit z Nučic.

Tabulka 5 Chemické složení sideritu z Nučic (hm. %)

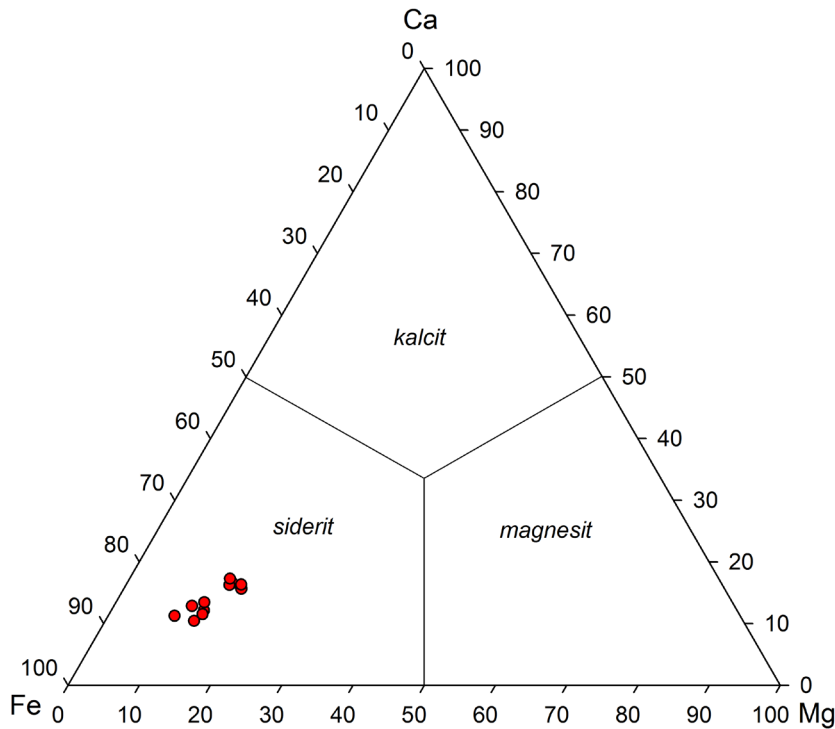
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
CaO	4.98	8.20	7.79	7.79	8.05	8.29	5.94	6.14	6.48	5.36	5.69
FeO	47.16	43.47	43.26	42.52	42.68	42.23	47.01	46.66	45.76	48.49	47.69
MgO	4.30	5.26	5.91	5.01	5.73	4.88	4.60	3.78	4.31	3.20	4.67
P ₂ O ₅	0.86	0.23	0.08	0.59	0.71	0.54	0.33	0.32	0.47	0.11	0.33
CO ₂ *	36.95	38.65	39.02	37.26	38.27	37.36	38.27	37.33	37.52	37.33	38.57
total	94.25	95.81	96.06	93.17	95.44	93.30	96.15	94.23	94.54	94.49	96.95
Ca	0.104	0.166	0.156	0.162	0.163	0.173	0.121	0.128	0.134	0.112	0.115
Fe	0.771	0.686	0.678	0.692	0.675	0.686	0.748	0.762	0.741	0.794	0.753
Mg	0.125	0.148	0.165	0.145	0.162	0.141	0.131	0.110	0.124	0.093	0.132
P	0.014	0.004	0.001	0.010	0.011	0.009	0.005	0.005	0.008	0.002	0.005
C	0.986	0.996	0.999	0.990	0.988	0.991	0.995	0.995	0.992	0.998	0.995

Báze přepočtu Ca+Fe+Mg = 1 apfu, CO₂* obsah vypočtený na základě teoretického obsahu 1 C+P = 1 apfu v sideritu.

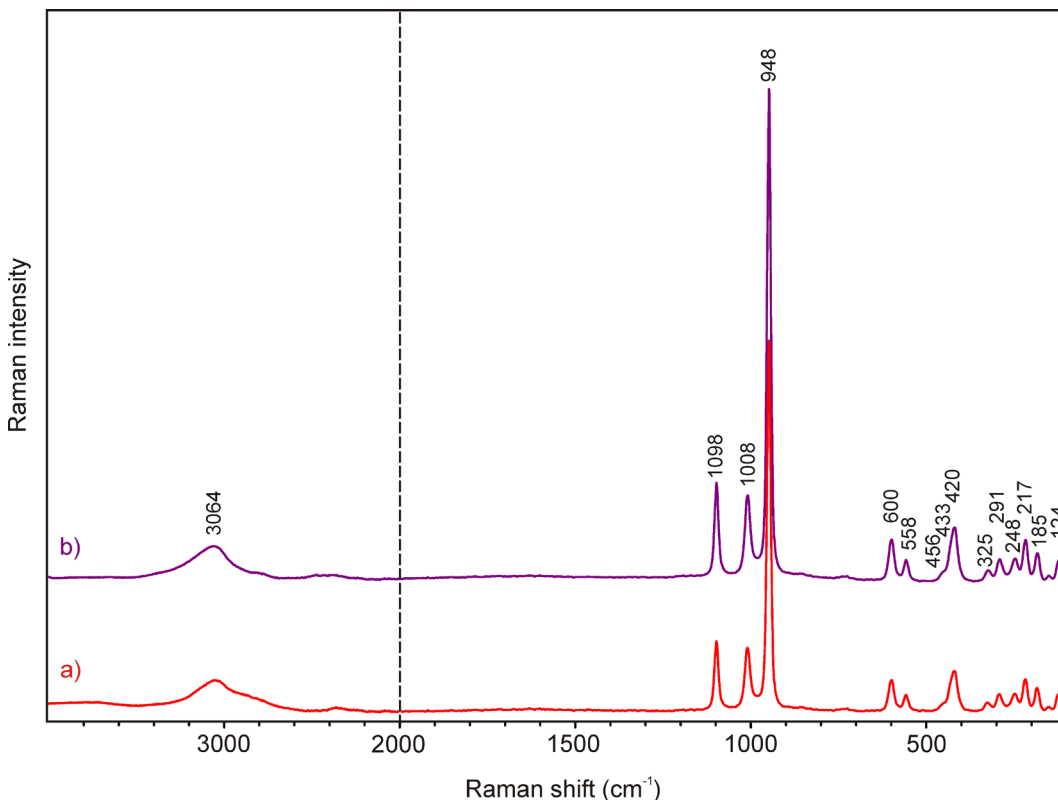
tváří řetězce $[\text{Mg}(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ paralelní s osou c . Tyto řetězce jsou navzájem spojeny intersticiálními velkými Ca kationty a vodíkovými vazbami skupin H_2O (Herwig, Hawthorne 2006). Můžeme tedy předpokládat, že v Ramanově spektru collinsitu se budou projevovat pásy náležejícím vibracím tetraedrů PO_4 , oktaedrů $\text{MgO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ a molekulární vodě.

Volné tetraedry $(\text{PO}_4)^{3-}$ (symetrie T_d) vykazují čtyři fundamentální vibrace (Nakamoto 2009): symetrickou valenční vibraci ν_1 (A_1) ($\sim 938 \text{ cm}^{-1}$), dvojnásobně de-

generovanou deformační vibraci ν_2 (δ) (E) ($\sim 420 \text{ cm}^{-1}$), trojnásobně degenerovanou antisymetrickou valenční vibraci ν_3 (F_2) ($\sim 1017 \text{ cm}^{-1}$) a trojnásobně degenerovanou deformační vibraci ν_4 (δ) (F_2) ($\sim 567 \text{ cm}^{-1}$). Vibrace ν_1 a ν_2 jsou aktivní v Ramanově spektru, vibrace ν_3 a ν_4 v Ramanově a infračerveném spektru. Změny v délkách vazeb P-O, spolu se snížením symetrie tetraedrů ($T_d \rightarrow C_{3v}, C_{2v}, C_1$), mohou způsobit posuny pásů a rozštěpení degenerovaných vibrací. Podle Nakamota (2009) vykazují oktaedry XY_6 šest normálních vibračních módů - tři



Obr. 10 Ternární graf Fe-Ca-Mg (apfu) pro siderit z Nučic.



Obr. 11 Ramanova spektra collinsitu z Nučic: a) - bez Sr; b) - s obsahy Sr (split u 2000 cm^{-1}).

z nich jsou Raman aktivní - ν_1 (A_{1g}) a ν_2 (E_g) valenční a ν_5 (F_{2g}) deformační vibrace. Vzhledem k delším délkám vazeb (1.996 - 2.146 Å pro Mg-O, Herwig, Hawthorne 2006) se valenční a deformační Mg-O vibrace projevují v oblasti nízkých vlnočtů nebo se mohou částečně překrývat s deformačními vibracemi PO_4 tetraedrů. Molekulární voda, H_2O (symetrie C_{2v}), je charakterizována třemi fundamentálními vibracemi: symetrickou valenční vibrací ν_1 (A_1) (~3655 cm^{-1}), deformační vibrací ν_2 (δ) (A_1) (1595 cm^{-1}) a antisymetrickou valenční vibrací ν_3 (B_1) (3755 cm^{-1}) (Ryskin 1974).

Široký pás s maximem u 3064 cm^{-1} (obr. 11) je projevem překrývajících se valenčních vibrací v O-H v molekulách vody. Tomuto maximu, na základě empirického vztahu (Libowitzky 1999), odpovídá přibližná délka vodíkových vazeb 2.65 Å, která je v souladu s hodnotami 2.57 - 2.61 Å zjištěnými při studiu krystalové struktury collinsitu (Herwig, Hawthorne 2006). Pásky odpovídající deformačním vibracím molekul vody v oblasti 1600 - 1700 cm^{-1} nebyly ve studovaném spektru pozorovány, což může souviset s obecně nižší citlivostí Ramanovy spektroskopie na obsah vody než je třeba v případě infračervené spektroskopie (Frost et al. 2013).

V další části spektra se dominantně projevují pásky související s vibracemi fosfátových tetraedrů, pásky 1098 a 1008 cm^{-1} odpovídají trojnásobně degenerované antisymetrické valenční vibraci ν_3 (PO_4)³⁻ a nejvíce intenzivní pás s maximem u 948 cm^{-1} pak symetrické valenční vibraci ν_1 (PO_4)³⁻. Pásky s maximy u 600 a 558 cm^{-1} jsou projevem trojnásobně degenerované deformační vibrace ν_4 (PO_4)³⁻. Následující pás s maximem 420 cm^{-1} a raménky u 433 a 456 cm^{-1} lze přiřadit dvojnásobně degenerované deformační vibraci ν_2 (PO_4)³⁻ s možným přispěním valenčních vibrací Mg-O vazeb. Pásky v oblasti 350 - 200 cm^{-1} s maximy 325, 291, 248 a 217 cm^{-1} jsou spojeny s valenčními a deformačními vibracemi $MgO_4(H_2O)_2$ oktaedrů (Frost et al. 2002, 2013; Tvrdý et al. 2021). Pásky s vlnočty pod 200 cm^{-1} (185 a 124 cm^{-1}) je pak možno přiřadit mířkovým vibracím.

Závěr

Nález Sr-bohatého collinsitu na puklinách ordo-vických železných rud z opuštěných dolů v Nučicích u Prahy je prvním zdokumentovaným výskytem tohoto minerálu v České republice. Geneze hořčnatého členu fairfielditové skupiny dobře koreluje s horninovým prostředím na lokalitě. Chamosit spolu se sideritem, jako dominantní složky zdejších oolitických rud, sloužily jako zdroj Mg a Fe. Zdroj fosforu lze patrně hledat ve *fosforitech*, respektive ve fosilních schránkách brachiopodů, které ze sedimentů nučického obzoru popisuje Slavík (1918). V těchto fosilích jsou ve světě známy také zvýšené obsahy Sr (např. Shields et al. 2003) a lze je tedy patrně uvažovat jako zdroj Sr pro vznik Sr-bohatých domén v collinsitu.

Poděkování

Autoři by rádi poděkovali Janu Lounovi za poskytnutí historických vyobrazení dolů v Nučicích. Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2019-2023/1.II.d, 00023272).

Literatura

- BLÁHA A (1965) Nučické doly, jejich vznik a zánik (1845-1946). XI. příloha ke kronice obce Mezouně 1-85
- BOŘICKÝ E (1869a) O nerostech v pásmu železných rud silurských se objevujících. Živa 2: 3-22
- BOŘICKÝ E (1869b) Zur Entwicklungsgeschichte der in dem Schichtencomplex der silurischen Eisensteinlager Böhmen's vorkommenden Minerale. Sitz-Ber K Akad Wiss, math-naturwiss Kl 59: 155-165
- BOŘICKÝ E (1871) Verzeichniss der in dem Schichtencomplex der silurischen Eisensteinlager Böhmens vorkommenden Minerale. Lotos 21: 155-165
- BRITVIN SN, PAKHOMOVSKII YA, BOGDANOVA AN, SKIBA VI (1991) Strontiowhitlockite, $Sr_9Mg(PO_3OH)(PO_4)_6$, a new mineral species from the Kovdor deposit, Kola Peninsula, U.S.S.R. Canad Mineral 29: 87-93
- BROTHERTON PD, MASLEN EN, PRYCE MW, WHITE AH (1974) Crystal structure of collinsite. Aust J Chem 27: 653-656
- DŮLNÍ DÍLA, PODOLOVANÁ ÚZEMÍ. In Důlní díla a poddolování [online]. Praha: Česká geologická služba [cit. 2022-04-20]. Dostupné z: https://mapy.geology.cz/dulni_dila_poddolovani/
- DUNN PJ, PEACOR DR, SU S-C, WICKS FJ, PARKER FJ (1987) Parabrantite, the manganese analogue of talmessite, from Sterling Hill, Ogdensburg, New Jersey. N Jahrb Mineral, Abh 157:113-119
- FANFANI L, NUNZI A, ZANAZZI PF (1970) The crystal structure of fairfieldite. Acta Crystallogr B26: 640-645
- FROST RL, MARTENS W, WILLIAMS PA, KLOPROGGE JT (2002) Raman and infrared spectroscopic study of the vivianite-group phosphates vivianite, baricite and bobierrite. Mineral Mag 66: 1063-1073
- FROST RL, XI Y, SCHOLZ R, BELOTTI FM, LOPEZ A (2013) Infra-red and Raman spectroscopic characterization of the phosphate mineral fairfieldite - $Ca_2(Mn^{2+}, Fe^{2+})_2(PO_4)_2 \cdot 2(H_2O)$. Spectrochim Acta Part A: Molec Biomolec Spectrosc 106: 216-223
- GEOLOGICKÁ MAPA 1 : 500 000. In Geovědní mapy 1 : 500 000 [online]. Praha: Česká geologická služba [cit. 2022-04-20]. Dostupné z: <https://mapy.geology.cz/geocr500/>
- HERWIG A, HAWTHORNE FC (2006) The topology of hydrogen bonding in brandtite, collinsite and fairfieldite. Canad Mineral 44: 1181-1196
- KAPUSTIN YUL (1980) Mineralogy of Carbonatites. Amerind Publ Co, New Delhi, India, 1-259
- KOŘAN J (1978) České železářství v době průmyslové revoluce. Sbor Nár Tech Muz 17: 1-350
- 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, 1-30. W. De Gruyter Berlin
- 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
- LIBOWITZKY E (1999) Correlation of O-H stretching frequencies and O-H...O hydrogen bond lengths in minerals. Monat Chem 130: 1047-1059
- LIFEROVICH RP, PAKHOMOVSKY YA, BAGDANOVA AN, BALAGANSKAYA EG, LAAJOKI KVO, GEHÖR S, CHUKANOV NV (2001) Collinsite in hydrothermal assemblages related to carbonatites in the Kovdor complex, northeastern Russia. Canad Mineral 39: 1081-1094

- MASAU M, STANĚK J, ČERNÝ P, CHAPMAN R (2000) Metasomatic wolfeite and associated phosphates from the Otov I granitic pegmatite, western Bohemia. *J Czech Geol Soc* 45(1-2): 159-173
- MCCONNELL D (1963) Inorganic constituents in the shell of the living brachiopod *Lingula*. *GSA Bull* 74(3): 363-364
- NAKAMOTO K (2009) Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A, Theory and applications in inorganic chemistry. 419 s, J. Wiley and Sons, Hoboken
- ONDRUŠ P, VESELOVSKÝ F, HLOUŠEK J (1997) A review of mineral associations and paragenetic groups of secondary minerals of the Jáchymov (Joachimsthal) ore district. *J Czech Geol Soc* 42(4): 109-114
- PETRÁNEK J (1991) Ordovician oolitic ironstones and their source of iron. *Věst Ústř Úst geol*, 66: 321-327
- POITEVIN E (1927) A new Canadian occurrence of phosphorite from near Francois Lake, British Columbia. *Canada Department of Mines, Bulletin* 46: 2-13
- POUCHOU J, PICHOIR F (1985) „PAP“ (φρZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: ARMSTRONG JT (ed): *Microbeam analysis*: 104-106, San Francisco Press, San Francisco
- POVONDRA P, PIVEC E, ČECH F, LANG M, NOVÁK F, PRACHAŘ I, ULRYCH J (1987) Příbyslavice peraluminous granite. *Acta Univ Carol, Geol* 3: 183-283
- RIMSKAYA-KORSAKOVA OM (1965) Collinsite. In KUKHARENKO AA (ED.) *The Caledonian Complexes of Alkaline-Ultrabasic and Carbonatite Rocks on Kola Peninsula and in Northern Karelia*: 521-522. Nedra, Moscow, Russia (in Russ.)
- RYSKIN YA I (1974) The vibrations of protons in minerals: Hydroxyl, water and ammonium. In: FARMER VC (ed): *The infrared spectra of minerals*, 111-118, Mineralogical Society London
- SHIELDS GA, CARDEN GAF, VEIZER J, MEIDLA T, RONG J-Y, LI R-Y (2003) Sr, C, and O isotope geochemistry of Ordovician brachiopods: A major isotopic event around the Middle-Late Ordovician transition. *Geochim Cosmochim Acta* 67(11): 2005-2025
- SLAVÍK F (1918): O fosforu v železných rudách českého siluru. *Horn hutn listy* 19(2-4): 26-28; 33-36; 49-51
- SLAVÍK F (1919): Nové výskyty minerálů v Čechách. *Čas Nár Mus* 93:28-32
- SLAVÍKOVÁ L, SLAVÍK F (1918) Studie o železných rudách českého spodního siluru, část III. *Rozpr Čes Akad Věd a Umění, třída II.*, 26(62): 1-50
- STANĚK J. (1955) K paragenezi fosfátů z Cyrilova u Velkého Meziříčí. *Čas Mor Mus* 40: 69-80
- STANĚK J (1991) Paragenese minerálů pegmatitových žil z Hatí u Dolních Borů na západní Moravě. *Acta Mus Morav, Sci nat* 76: 19-49
- SVOBODA J, PRANTL F (1951) Z nového výzkumu českých ordovických železných rud. *Věst Ústř Úst Geol* 26: 274-278
- TVRDÝ J, SEJKORA J, ROSSEEL P, DOLNÍČEK Z (2021) Ferraioilite from the Sitio do Castelo mine, Folgoso (Guarda, Portugal), description and Raman spectroscopy. *J Geosci* 66(3): 139-146
- VTĚLENSKÝ J (1959) Mineralogie oolitických železných rud z některých ložisek Barrandienu. *Geotechnica* 26: 1-71
- YAKUBOVICH OV, KABALOV YK, GAVRILENKO PG, LIFEROVICH RP, MASSA W (2003) Strontium in the collinsite structure: Rietveld refinement. *Crystallogr Rep* 48(2): 226-232