

Supergenní mineralizace hydrotermálního Ag-Pb-Zn ložiska Hříva u Louňovic pod Blaníkem (Česká republika)

Supergene mineralization of the hydrothermal Ag-Pb-Zn deposit Hříva near Louňovice pod Blaníkem (Czech Republic)

PETR PAULIŠ^{1,2)*}, LUBOŠ VRTIŠKA²⁾, ZDENĚK DOLNÍČEK²⁾, JIŘÍ SEJKORA²⁾, BOHUSLAV BUREŠ³⁾,
RADANA MALÍKOVÁ²⁾ A ONDŘEJ POUR⁴⁾

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

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

³⁾Plevenská 3111, 143 00 Praha 4

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

PAULIŠ P, VRTIŠKA L, DOLNÍČEK Z, SEJKORA J, BUREŠ B, MALÍKOVÁ R, POUR O (2022) Supergenní mineralizace hydrotermálního Ag-Pb-Zn ložiska Hříva u Louňovic pod Blaníkem (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 30(1): 124-136 ISSN 2570-7337

Abstract

At the Ag-Pb-Zn deposit Hříva near Louňovice pod Blaníkem (Central Bohemian Region, Czech Republic), supergene mineralization with relatively abundant samples of coronadite, pyromorphite and hinsdalite was newly detected. Coronadite forms black to several mm thick crusts on quartz vein or hinsdalite crusts. Coronadite is monoclinic, space group $I2/m$, the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data are: a 9.946, b 2.866(2), c 9.839 Å, β 90.34(2)° and V 280.4(4) Å³. Chemical analyses of coronadite correspond to the empirical formula $(\text{Pb}_{1.32}\text{Na}_{0.05}\text{Co}_{0.03}\text{Ba}_{0.02}\text{K}_{0.01}\text{Ca}_{0.01}\text{Mg}_{0.01})_{\Sigma 1.45}\text{Mn}^{4+}_{5.25}(\text{Mn}^{3+}_{1.95}\text{Al}_{0.38}\text{Cu}_{0.30}\text{Fe}_{0.08}\text{Si}_{0.02}\text{Zn}_{0.01}\text{P}_{0.01})_{\Sigma 2.74}(\text{O}_{15.82}\text{F}_{0.17}\text{Cl}_{0.01})_{\Sigma 16}$ calculated on the basis $(\text{Mn}+\text{Fe}+\text{Al}+\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Si}+\text{P}) = 8 \text{ apfu}$. Pyromorphite occurs there as white to creamy crusts up to 2 mm thick. Its empirical formula calculated on the basis $\text{P}+\text{As} = 3 \text{ apfu}$ is $\text{Ca}_{0.04}\text{Pb}_{5.04}[(\text{PO}_4)_{2.98}(\text{AsO}_4)_{0.02}]_{\Sigma 3.00}\text{Cl}_{1.14}$. Most interesting is relatively rare hinsdalite, which forms light green to blue-green crystalline crusts up to 0.1 mm thick on quartz or pyromorphite. Hinsdalite is trigonal, space group $R\bar{3}m$, the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data are: a 7.002(6), c 16.807(7) Å and V 713.6(7) Å³. Chemical analyses of hinsdalite correspond to the empirical formula $\text{Pb}_{1.06}\text{Al}_{2.73}\text{Cu}_{0.11}[(\text{PO}_4)_{1.18}(\text{SO}_4)_{0.82}]_{\Sigma 2.00}(\text{OH})_{6.36}$ on the basis $\text{P}+\text{S}+\text{As} = 2 \text{ apfu}$.

Key words: hinsdalite, coronadite, pyromorphite, sulphide hydrothermal deposit, powder X-ray diffraction data, unit-cell parameters, chemical composition, Hříva near Louňovice pod Blaníkem, Czech Republic

Obdrženo 2. 6. 2022; přijato 8. 7. 2022

Úvod

Kóta Hříva (519.2 m n. m.) se nachází v CHKO Blaník, 2,5 km ssz. od Louňovic pod Blaníkem, na jv. okraji katastru obce Veliš, v těsném sousedství katastru obce Louňovice pod Blaníkem. V reliéfu Vlašimské pahorkatiny tvoří Hříva výraznou protáhlou elevaci (křemenný val) směru S - J (GPS: 49°39'17"N; 14°50'21"E; obr. 1-3), který patří k systému žil vázaných na významný zlomový systém blanické brázdy. Na tyto žíly je často vázána mineralizace různých kovů včetně zlata. Ve druhé polovině minulého století zde probíhaly geologicko-průzkumné práce, během kterých bylo zjištěno hydrotermální Ag-Pb-Zn zrudnění. V blízkém okolí Hřívy se nacházejí další projevy rudní mineralizace, cca 3 km jz. je známý výskyt polymetalických rud Stříbrnice u Zvěstova a cca 4.5 km jz. se nachází žilníkové ložisko Au-Ag rud Roudný.

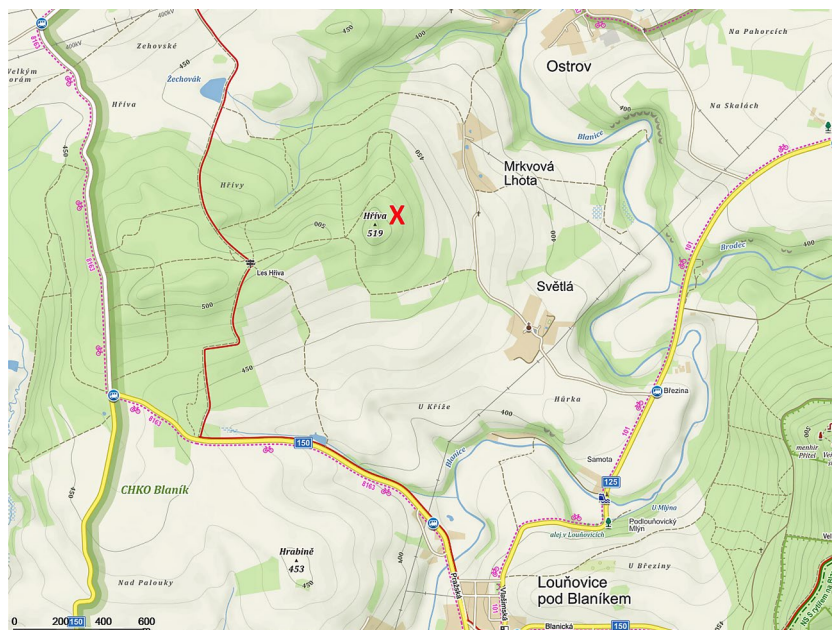
Historie geologicko-průzkumných prací a geologie ložiska

Staré důlní práce z oblasti Hřívy nejsou známé. V rámci úkolu ÚÚG Blanická brázda (Bernard et al. 1967) byly na tomto území provedeny první průzkumné práce, jejichž

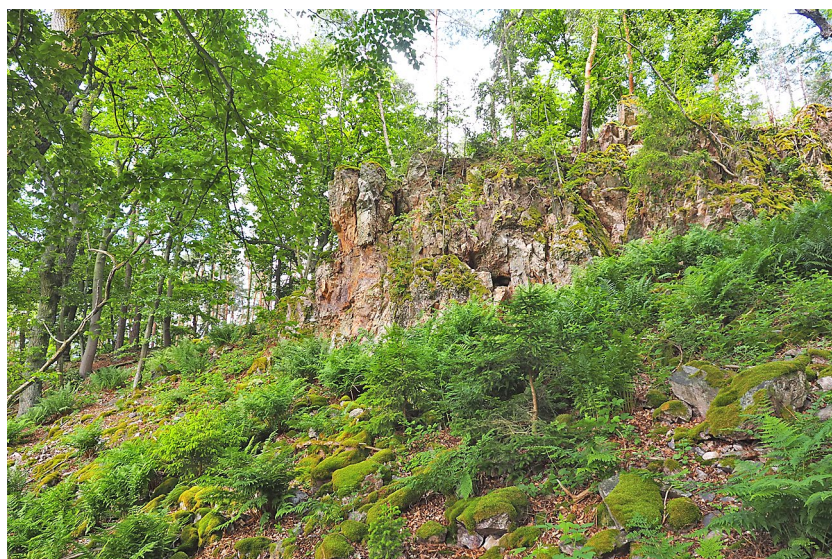
popudem byla snaha prověřit mohutný výchoz hydrotermálního křemene, který tvoří morfologicky významný hřbet Hřívy. Během průzkumu bylo vytyčeno pět geochemických profilů směru V - Z, na kterých bylo odebráno celkem 4 437 vpičů. V závěrečné zprávě byly zmíněny anomální obsahy Pb (0.05 až 0.1 %), Zn (0.03 až 0.06 %) a Ag (0.001 až 0.003 %). V roce 1964 zde byla provedena 2 m hluboká rýha, ve které byl zastížen žilný křemen s ojedinělými 3 - 5 mm velkými krystaly sfaleritu a 3 mm velkými zrny galenitu. Dále bylo na tomto profilu vyraženo osm šachtic bez výrazných stop po zrudnění. V roce 1966 bylo realizováno šest šikmých vrtů (HV 1 až HV 6) s velmi nízkým výnosem jádra. Výsledky těchto průzkumných prací nepřinesly pozitivní výsledky. V letech 1977 - 1978 zde provedla Geofyzika, závod Praha, kompletní geofyzikální průzkum, při kterém byly zjištěny výrazné anomálie, které byly interpretovány jako indicie sulfidické mineralizace. Všechny tyto práce byly vyhodnoceny v roce 1967 v závěrečné zprávě (Bernard et al. 1967) a později souhrnně publikovány (Bernard et al. 1979). Vyhodnocení těchto prací bylo velmi jednoduché, nebyla přiložena žádná geologická mapa nebo řez, ze kterých by vyplývaly informace o směrném či hloubkovém rozsahu mineralizace (Králík 1997).

Tyto indicie byly podnětem pro jejich prověření v rámci projektu základního výzkumu „Zhodnocení prognóz zdrojů Ag v Českém masivu“, jehož řešení probíhalo v letech 1981 - 1985 (Králík 1990). Provedeny zde byly geofyzikální páce, geologické mapování (Beneš 1985), metalometrie, průzkumné rýhy a jádrové šikmé vrty (devět vrtů o celkové metrži 1033 m). Vrtnými pracemi zde byla prokázána mohutná slepá ležatá porucha přesmykového charakteru o úklonu 30 - 35° k Z o mocnosti 0.5 - 1 m, která je tvořena tmavošedým tektonickým jílem, v jejímž podloží byly navrtány karbonské sedimenty. Na základě provedených geologických prací bylo zjištěno, že jde o mohutnou, cca 1.3 km dlouhou mineralizovanou zónu směru S - J (protaženou ve směru blanické brázdy), která upadá pod úhlem cca 30° k Z a je tvořena žilníkem nepravidelných, málo mocných (několik cm) žilek křemene, vzácně barytu se sulfidy a zcela hydrotermálně rozloženými rulami. Mocnost tohoto mineralizovaného pásma se pohybuje mezi 45 a 60 m. Žilník, protínající pararuly popovickeho komplexu, je vyvinut v nadloží poruchy přesmykového charakteru (obr. 4 a 5) (Králík 1990, 1997). Metalogeneze ložiska je poměrně složitá, prokázané zde bylo vyluhování sulfidů. Zrudnění se výrazně zlepšuje do hloubky. Na základě geologických prací byl proveden výpočet zásob ve třech alternativách. Z toho ekonomická (střední) varianta vychází na 1 716 kt zásob s obsahem 1.06 % Pb, 0.76 % Zn a 87.6 g/t Ag (Králík 1990). Zlato zde nebylo prokázáno ani mikroskopicky, ani na základě chemických analýz. Podle zjištěných obsahů kovů představuje Hříva spíše ložisko stříbrnosné než běžné polymetalické. Obsah stříbra z analyzovaných vrtných jader kolísá mezi 45 - 173 g/t rubaniny. Nejvyšší obsah stříbra dosáhl 390 g/t. Po průzkumných pracích zůstalo na povrchu mnoho úlomků horniny s rudninou.

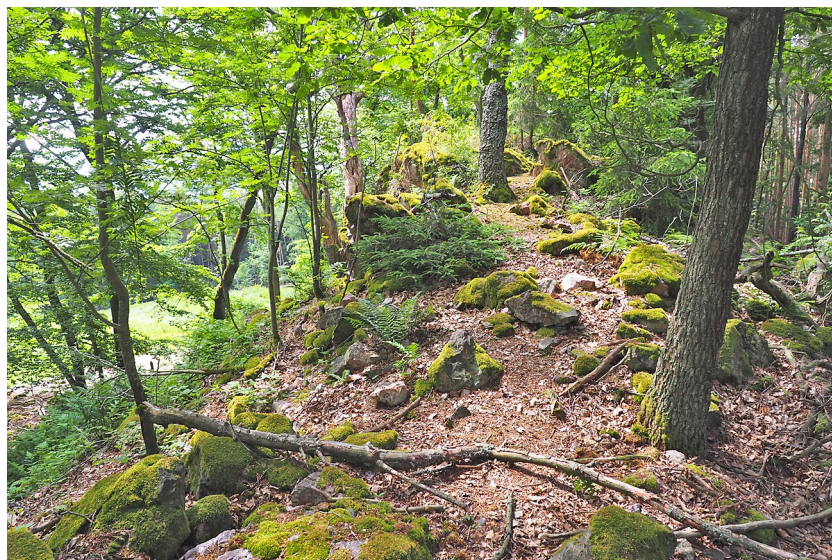
Geologicky patří toto území do moldanubické jednotky Českého masivu a je situováno v prostoru blanické brázdy. Ta představuje mohutnou a značně komplikovanou tektonickou zónu, jejíž průběh lze sledovat od Českého Brodu na severu a pokračuje okolo Českých Budějovic až do Rakouska, kde je překryta mladšími sedimenty. Její celková šířka je v průměru 4 - 5 km (Nouza 1988). Vlastní okolí Hřívy je na západě budováno biotitickými a sillimaniticko-biotitickými



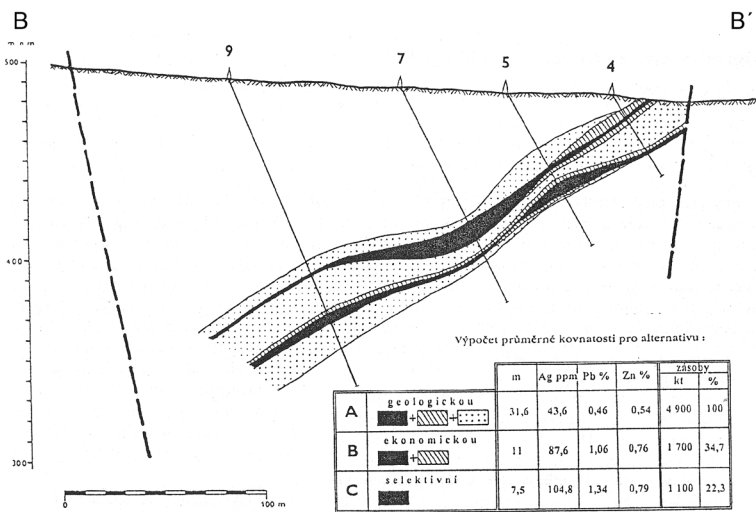
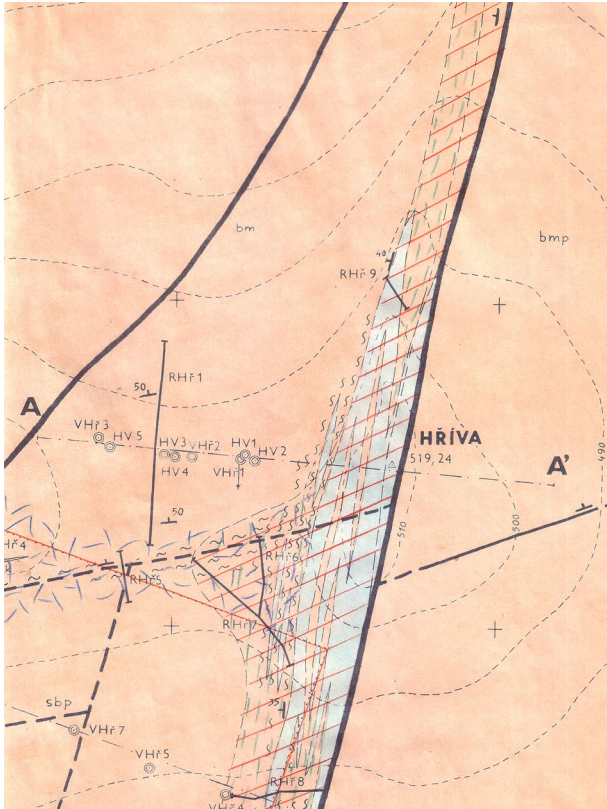
Obr. 1 Plánek lokality Hříva (X). Zdroj www.mapy.cz.



Obr. 2 Skalní výchoz vrcholu Hřívy, foto P. Pauliš (2021).



Obr. 3 Vrcholová partie Hřívy, foto P. Pauliš (2021).



Obr. 4 Výřez geologické mapy Hřívá 1 : 2 000, kreslili Vávra a Králík (Králík 1990). Modře jsou vyznačeny polohy žilného křemene, silnou čarou významné tektonické struktury.

Obr. 5 Řez ložiskem Hřívá (Králík 1997).

Obr. 6 Vzorek drúzového žilného křemene z Hřívá, foto P. Pauliš (2021).

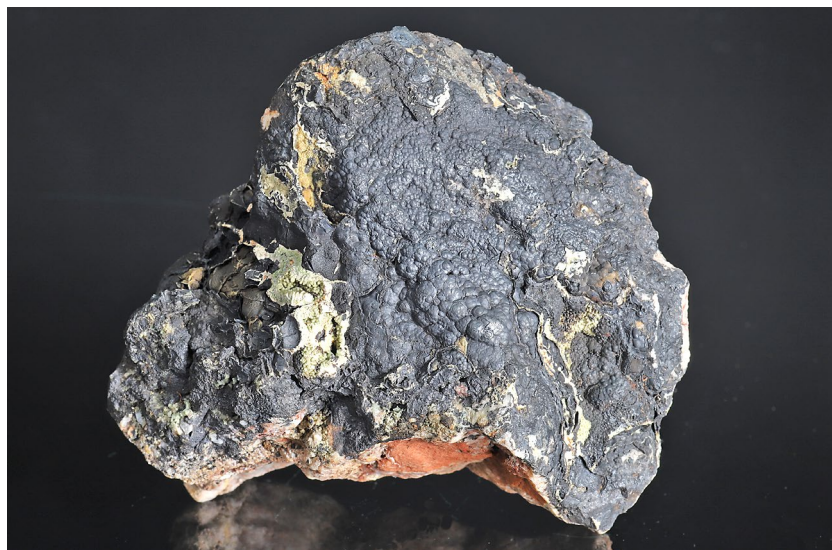
Obr. 7 Černý coronadit s hinsdalitem na puklině křemene na Hřívě, foto B. Bureš (2021).

mi pararulami, které jsou odděleny tektonikou směru S - J od dvojslíd-
ných pararul. Na tuto mohutnou tek-
tonickou linii je vázán křemenný val
o mocnosti cca 30 m, který se na po-
vrchu projevuje jako výrazný morfo-
logický hřbet s nejvyšší kótou 519.2
m n. m. Tento cca 400 m dlouhý val
vyplňuje zlomovou poruchu omezující
blanickou brázdou na východní straně.
Ve své centrální části je budován
kavernózním křemenem (obr. 6) se
slabou příměsí hematitu. Obdobnou
čočku žilného křemene vymapoval
Beneš (1985) v severním pokračová-
ní této struktury cca 900 m od vrcholu
Hřívý. Strukturu Hřívý doprovází 100
- 200 m mocné pásmo drčení, alte-
rací a mylonitizací. Nejintenzivnější
projevy jsou v prostoru pod kótou
Hřívý, kde dochází ke styku s příčnou
strukturou (Králík 1997). Těleso kře-
menného žilníku vzniklo minimálně
během dvou až tří etap křehké defor-
mace (Hübst et al. 2011).

Metodika výzkumu

Rentgenová prášková difrakční
data popsaných minerálů byla získá-
na pomocí práškového difraktometru
Bruker D8 Advance (Národní muze-
um, Praha) s polovodičovým pozičně
citlivým detektorem LynxEye za užití
CuK α záření (40 kV, 40 mA). Práš-
kové preparáty byly naneseny v ace-
tonové suspenzi na nosič zhotovený
z monokrystalu křemíku a následně
pak byla pořízena difrakční data ve
step-scanning režimu (krok 0.01°, na-
čítací čas 8 s/krok detektoru, celkový
čas experimentu cca 15 hod.). Po-
zice jednotlivých difrakčních maxim
byly popsány profilovou funkcí Pse-
udo-Voigt a upřesněny profilovým fi-
továním v programu HighScore Plus.
Mřížkové parametry byly zpřesněny
metodou nejmenších čtverců pomo-
cí programu Celref (Laugier, Bochu
2011).

Chemické složení minerálů bylo
kvantitativně studováno pomocí elek-
tronového mikroanalyzátoru Came-
ca SX100 (Národní muzeum, Praha,
analytik Z. Dolníček, L. Vrtiška). Pod-
mínky měření pyromorfitu a hinsdali-
tu: vlnově disperzní analýza, napětí
15 kV, proud 5 nA, průměr svazku 7
 μ m, použité standardy a vlnové dél-
ky: albit (NaK α), apatit (PK α , CaK α),
Al₂O₃ (AlK α), klinoklas (AsL α), ba-
ryt (BaL α), Bi (BiM α), celestin (SK α ,
SrL α), Co (CoK α), diopsid (MgK α),
hematit (FeK α), halit (ClK α), chalkopy-
rit (CuK α), LiF (FK α), rodonit (MnK α),
sanidin (SiK α , KK α), vanadinit (PbM α ,
VK α), ZnO (ZnK α), BN (NK α).



Obr. 8 Kůry černého ledvinitého coronaditu s pyromorfitem a hinsdalitem z Hřívý, rozměry 8 × 7 cm, foto L. Vrtiška.



Obr. 9 Černé kruhové agregáty coronaditu na žlutozeleném hinsdalitu z Hřívý, šířka záběru 8 mm, foto B. Bureš.



Obr. 10 Černý kruhovitý agregát coronaditu na žlutozeleném hinsdalitu z Hřívý, šířka záběru 5.2 mm, foto B. Bureš.



Obr. 11 Kůra světle zeleného až modrozeleného hinsdalitu spolu s černým coronaditem z Hřivý, rozměry 8.5 × 6.5 cm, foto L. Vrtiška.



Obr. 12 Vrstva bílých reliktů krystalů pyromorfitu a krápníkovitých agregátů černého coronaditu porostlých hinsdalitem, šířka záběru 2.5 mm, foto L. Vrtiška.



Obr. 13 Relikty bílých krystalů pyromorfitu porostlých vrstvou hinsdalitu, šířka záběru 2.2 mm, foto L. Vrtiška.

Podmínky měření coronaditu a kaolinitu: vlnově disperzní analýza, napětí 15 kV, proud 10 nA, průměr svazku 3 μm , použité standardy a vlnové délky: albit (NaK α), apatit (PK α), baryt (BaL α), Co (CoK α), diopsid (MgK α), almandin (FeK α), halit (ClK α), chalkopyrit (CuK α), Cr₂O₃ (CrK α), LiF (FK α), Rb-Ge sklo (RbL α), rodonit (MnK α), sanidin (AlK α , KK α), Sb₂S₃ (SbL α), TiO₂ (TiK α), vanadinit (VK α), wollastonit (SiK α , CaK α), wulfenit (PbM α), ZnO (ZnK α), Sn (SnL α), BN (NK α).

Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0.03 - 0.15 hm. % pro jednotlivé prvky). Získaná data byla korigována za použití algoritmu PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

Charakteristika zjištěné mineralizace

Z minulosti, před průzkumnými pracemi, jsou z Hřivý z dutin křemenné žíly uváděny pouze hroznovité a kuličkové agregáty chalcedonu, krystaly křemene a křišťálu, limonitové výplně dutin a masivní kůry *psilomelanu* ledvinitého vzhledu, které narůstají na *limonit* (Kratochvíl 1958).

Mineralogickými poměry v materiálu z vrtů průzkumných prací z let 1981 - 1985 se zabýval Šrein (1985). Polymetalické zrudnění je tvořeno galenitem, sfaleritem, pyritem, markazitem, chalkopyritem a tetraedritem. Vzácné jsou chalkozín a covellin. S pyritem byl vzácně zjištěn mikroskopický arzenopyrit. Sulfidické zrudnění postupuje žilovinu, tvořenou v převážné míře křemem v drobných žilkách, případně jako jemně vtrošená zrna. V dutinách a mikrotrhlinách s galenitem, tetraedritem (s obsahem Ag pod 0.5 hm. %) a Ag bohatým tetraedritem (Ag do 10 hm. %) se akcesoricky vyskytují drátkovité ryzí stříbro, akantit, pyrrargyrit, bornit a jalpait. Žilovinu tvoří křemen ve třech generacích (mikrokrystalické šedé „krušky“, několik cm mocné žilky bílého křemene se sulfidy a křišťálové krystaly v dutinách). V křemenné žilovině je nepříliš hojný baryt, vzácný je kalcit. Nositeli stříbra ve svrchní zóně jsou především akantit a ryzí stříbro, od hloubky cca 100 m a více pod povrchem lze předpokládat i stříbro vázané v Ag bohatém tetraedritu (Šrein 1985). Ze supergenních minerálů uvádí Šrein (1985) bez bližších dat pyromorfit, cerusit a sádrovec. V mineralogické

Tabulka 1 Rentgenová prášková data coronaditu z Hřivý

| d_{obs} | l_{obs} | d_{calc} | h | k | l | d_{obs} | l_{obs} | d_{calc} | h | k | l | d_{obs} | l_{obs} | d_{calc} | h | k | l |
|-----------|-----------|------------|-----|-----|-----|-----------|-----------|------------|-----|-----|-----|-----------|-----------|------------|-----|-----|-----|
| 7.022 | 5 | 7.015 | -1 | 0 | 1 | 2.4000 | 32 | 2.4013 | 1 | 1 | 2 | 1.7520 | 24 | 1.7539 | -4 | 0 | 4 |
| 4.919 | 17 | 4.919 | 0 | 0 | 2 | 2.2306 | 9 | 2.2244 | -4 | 0 | 2 | 1.6407 | 1 | 1.6398 | 0 | 0 | 6 |
| 3.501 | 100 | 3.508 | -2 | 0 | 2 | 2.2132 | 24 | 2.2139 | 4 | 0 | 2 | 1.6213 | 2 | 1.6222 | 0 | 1 | 5 |
| 3.478 | 43 | 3.487 | 2 | 0 | 2 | 2.1613 | 2 | 2.1580 | 0 | 1 | 3 | 1.5427 | 9 | 1.5444 | -2 | 1 | 5 |
| 3.109 | 55 | 3.109 | 1 | 0 | 3 | 1.8322 | 3 | 1.8330 | 1 | 1 | 4 | 1.3761 | 5 | 1.3758 | 0 | 2 | 2 |
| 2.4664 | 9 | 2.4597 | 0 | 0 | 4 | | | | | | | | | | | | |

Tabulka 2 Parametry základní cely coronaditu (pro monoklinickou prostorovou grupu I2/m)

| | tato práce | Post, Bish (1989) | Pauliš et al. (2021) |
|-----------------------|------------|-------------------|----------------------|
| a [Å] | 9.946(9) | 9.938(2) | 9.943(17) |
| b [Å] | 2.866(2) | 2.8678(5) | 2.876(8) |
| c [Å] | 9.839(6) | 9.834(2) | 9.820(11) |
| β [°] | 90.34(2) | 90.39(2) | 90.4(5) |
| V [Å ³] | 280.4(4) | 280.26 | 280.8(9) |

Tabulka 3 Chemické složení coronaditu z Hřivý (hm. %)

| | mean | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Na ₂ O | 0.14 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.34 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.15 | 0.12 | 0.18 | 0.11 | 0.10 | 0.11 |
| K ₂ O | 0.06 | 0.27 | 0.29 | 0.26 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.00 |
| CaO | 0.06 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.06 | 0.09 | 0.07 | 0.05 | 0.05 | 0.03 | 0.05 | 0.13 | 0.09 | 0.07 | 0.07 |
| BaO | 0.23 | 0.92 | 1.22 | 1.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| MgO | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.08 | 0.00 | 0.16 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| PbO | 28.29 | 24.05 | 24.56 | 24.56 | 27.87 | 28.81 | 28.89 | 29.22 | 29.32 | 29.33 | 29.37 | 29.65 | 29.78 | 30.14 | 30.44 |
| CuO | 2.26 | 2.46 | 2.67 | 2.72 | 2.86 | 1.67 | 1.49 | 1.59 | 2.21 | 2.91 | 2.21 | 2.41 | 2.03 | 2.83 | 1.64 |
| CoO | 0.22 | 0.25 | 0.27 | 0.27 | 0.17 | 0.22 | 0.20 | 0.24 | 0.24 | 0.20 | 0.22 | 0.11 | 0.19 | 0.34 | 0.10 |
| NiO | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.09 |
| ZnO | 0.05 | 0.22 | 0.00 | 0.00 | 0.19 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.27 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.64 | 0.64 | 0.73 | 0.69 | 0.00 | 0.25 | 0.29 | 0.30 | 0.29 | 0.39 | 0.30 | 2.19 | 1.30 | 0.18 | 1.42 |
| Al ₂ O ₃ | 1.88 | 2.18 | 2.58 | 2.40 | 2.21 | 1.20 | 1.27 | 1.14 | 1.82 | 1.77 | 1.82 | 1.80 | 2.06 | 1.79 | 2.30 |
| Mn ₂ O ₃ * | 14.76 | 9.73 | 11.45 | 9.64 | 13.82 | 18.07 | 17.89 | 18.39 | 15.39 | 14.13 | 15.87 | 12.39 | 15.35 | 15.76 | 14.65 |
| MnO ₂ * | 43.79 | 52.00 | 50.55 | 53.02 | 44.32 | 43.96 | 44.22 | 43.02 | 42.35 | 43.07 | 41.85 | 40.68 | 39.13 | 40.31 | 39.01 |
| SiO ₂ | 0.10 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.26 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.23 | 0.51 | 0.19 | 0.26 | 0.00 |
| P ₂ O ₅ | 0.08 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.09 | 0.14 | 0.00 | 0.42 |
| Cl | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.00 |
| F | 0.30 | 0.00 | 0.43 | 0.00 | 0.49 | 0.48 | 0.47 | 0.40 | 0.36 | 0.44 | 0.38 | 0.00 | 0.41 | 0.40 | 0.00 |
| O=F | -0.13 | 0.00 | -0.18 | 0.00 | -0.21 | -0.20 | -0.20 | -0.17 | -0.15 | -0.19 | -0.16 | 0.00 | -0.17 | -0.17 | 0.00 |
| O=Cl | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | -0.01 | -0.01 | -0.01 | 0.00 | 0.00 | -0.01 | -0.01 | 0.00 | 0.00 | -0.01 | 0.00 |
| total | 92.79 | 92.76 | 94.58 | 94.59 | 92.44 | 94.66 | 94.62 | 94.34 | 91.88 | 92.53 | 92.30 | 90.14 | 90.61 | 92.09 | 90.26 |
| Na | 0.047 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.114 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.051 | 0.041 | 0.064 | 0.039 | 0.035 | 0.039 |
| K | 0.014 | 0.057 | 0.060 | 0.054 | 0.007 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.009 | 0.000 |
| Ca | 0.011 | 0.007 | 0.000 | 0.000 | 0.011 | 0.016 | 0.013 | 0.009 | 0.010 | 0.006 | 0.009 | 0.025 | 0.018 | 0.013 | 0.014 |
| Ba | 0.015 | 0.060 | 0.078 | 0.065 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Mg | 0.010 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.020 | 0.000 | 0.041 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Pb | 1.321 | 1.070 | 1.074 | 1.071 | 1.296 | 1.320 | 1.323 | 1.353 | 1.403 | 1.395 | 1.397 | 1.460 | 1.458 | 1.459 | 1.507 |
| Co | 0.030 | 0.033 | 0.035 | 0.035 | 0.024 | 0.030 | 0.027 | 0.033 | 0.034 | 0.028 | 0.031 | 0.016 | 0.028 | 0.049 | 0.015 |
| Ni | 0.002 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.013 |
| ΣA | 1.450 | 1.226 | 1.247 | 1.225 | 1.451 | 1.387 | 1.363 | 1.437 | 1.446 | 1.480 | 1.479 | 1.566 | 1.542 | 1.565 | 1.588 |
| Mn ⁴⁺ | 5.250 | 5.938 | 5.674 | 5.936 | 5.291 | 5.171 | 5.200 | 5.115 | 5.201 | 5.257 | 5.110 | 5.144 | 4.919 | 5.008 | 4.959 |
| Mn ³⁺ | 1.949 | 1.224 | 1.416 | 1.189 | 1.816 | 2.342 | 2.316 | 2.408 | 2.082 | 1.899 | 2.135 | 1.726 | 2.126 | 2.157 | 2.052 |
| Cu | 0.297 | 0.307 | 0.327 | 0.333 | 0.373 | 0.215 | 0.191 | 0.207 | 0.297 | 0.388 | 0.295 | 0.333 | 0.279 | 0.384 | 0.228 |
| Fe | 0.084 | 0.080 | 0.089 | 0.084 | 0.000 | 0.032 | 0.037 | 0.039 | 0.039 | 0.052 | 0.040 | 0.301 | 0.178 | 0.024 | 0.197 |
| Zn | 0.006 | 0.027 | 0.000 | 0.000 | 0.024 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.035 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Al | 0.385 | 0.425 | 0.494 | 0.458 | 0.450 | 0.241 | 0.255 | 0.231 | 0.381 | 0.368 | 0.379 | 0.388 | 0.442 | 0.379 | 0.499 |
| Si | 0.018 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.045 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.041 | 0.093 | 0.035 | 0.047 | 0.000 |
| P | 0.012 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.014 | 0.022 | 0.000 | 0.065 |
| $\Sigma M2$ | 2.750 | 2.062 | 2.326 | 2.064 | 2.709 | 2.829 | 2.800 | 2.885 | 2.799 | 2.743 | 2.890 | 2.856 | 3.081 | 2.992 | 3.041 |
| Cl | 0.005 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.012 | 0.012 | 0.012 | 0.000 | 0.000 | 0.012 | 0.015 | 0.000 | 0.000 | 0.015 | 0.000 |
| F | 0.167 | 0.000 | 0.221 | 0.000 | 0.268 | 0.258 | 0.253 | 0.218 | 0.202 | 0.246 | 0.212 | 0.000 | 0.236 | 0.227 | 0.000 |
| O | 15.828 | 16.000 | 15.779 | 16.000 | 15.721 | 15.730 | 15.736 | 15.782 | 15.798 | 15.742 | 15.773 | 16.000 | 15.764 | 15.757 | 16.000 |

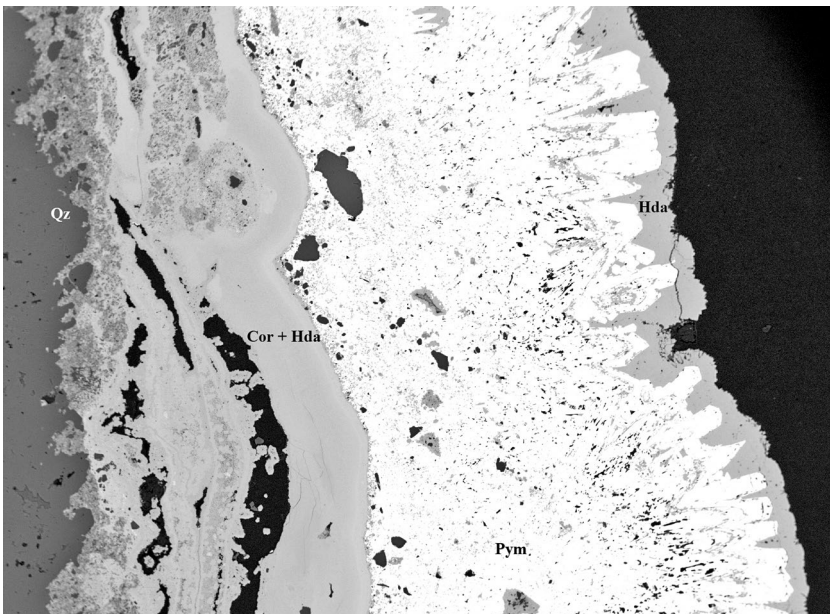
mean - průměr 14 bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi (Mn+Fe+Al+Cu+Zn+Si+P) = 8 apfu; obsahy Mn₂O₃* a MnO₂* rozpočteny na bázi vyrovnání nábojů.



Obr. 14 Světle žlutozelený drobně kuličkovitý zelený povlak hinsdalitu z Hřivý, šířka záběru 4.5 mm, foto B. Bureš.



Obr. 15 Drobně kuličkovitý modrozelený povlak hinsdalitu z Hřivý, šířka záběru 5 mm, foto B. Bureš.



sbírcе Národního muzea jsou z Hřivý uloženy čtyři vzorky s hojnými krystalickými agregáty šedobílého až žlutozeleného pyromorfitu s inventárními čísly P1N62652 - P1N62655.

V roce 2021 zde byla spoluautory článku (BB, LV, PP) zjištěna zajímavá supergenní mineralizace s coronaditem, hinsdalitem, pyromorfitem a doprovodným kaolinitem, která je předmětem této studie. Vzorky zmíněných minerálů, které spolu úzce asociují, byly nalezeny na puklině křemene (obr. 7) na východní straně úbočí Hřivý, přibližně v prostoru pod jejím vrcholem. Tuto pozdní puklinu zmiňují ve své práci Hübst et al. (2011). Ti uvádějí směr a sklon pukliny ($320/80^\circ$) a bez bližší analýzy zmiňují na puklině přítomnost Mn-oxidů, pyromorfitu a plumbogummitu. Celistvý křemen je na puklinách hnědočerveně zbarven (hydro)oxidy trojmocného železa.

Coronadit

Coronadit, člen hollanditové superskupiny s ideálním vzorcem $\text{Pb}(\text{Mn}^{4+}_6\text{Mn}^{3+}_2)\text{O}_{16}$, patří k oxidům Mn s tunelovým strukturálním motivem 2×2 . Chemické složení členů této superskupiny lze podle platné nomenklatury (Biagioni et al. 2013) vyjádřit obecným vzorcem $A(M1_6M2_2)\text{O}_{16}$, kde v pozici A vystupují především K, Na, Pb, Ba, Sr, v pozici M1 převážně Mn^{4+} a v pozici M2 Mn^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} a V^{3+} . Prostorová grupa symetrie struktury coronaditu je $I2/m$ (Post, Bish 1989). V ČR jde o relativně vzácný minerál, který byl publikován pouze z pěti míst, většinou však bez analytických dat. Nově byl analyticky doložen na odvalech dolu Řimbaba v Bohutíně u Příbrami (Pauliš et al. 2021).

Coronadit se na vzorcích z Hřivý vyskytuje v podobě hojných černých matných a mastně lesklých, až několik mm silných povlaků a ledvinitých kůr, které pokrývají křemennou žilovinu v těsné asociaci s hinsdalitem a pyromorfitem (obr. 8 - 10). V některých partiích obrůstá drobné kulovité

Obr. 16 Vrstva submikroskopicky srostlého coronaditu (Cor) s hinsdalitem (Hda) na křemenu (Qz), na kterou nasedají krystaly pyromorfitu (Pym) obrůstané mladším hinsdalitem, BSE foto Z. Dolníček, šířka záběru 2.5 mm.

agregáty staršího hinsdalitu (obr. 11). Místy tvoří coronadit kůry ve směsi s hinsdalitem, které narůstají přímo na křemen (obr. 12). Tyto kůry jsou přerůstány vrstvou krystalů mladšího pyromorfitu, která je dále porostlá krustou ještě mladšího hinsdalitu. Na některých místech utváří coronadit povlaky kruhového tvaru (obr. 8 a 9), které vznikly postupným srážením roztoků bohatých na olovo a mangan kolem zárodečného jádra a nasedají na zmíněnou mineralizaci jako pravděpodobně nejmladší fáze.

Rentgenová prášková data coronaditu z Hřivý (tab. 1) odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi. V tabulce 2 jsou porovnány zpřesněné parametry jeho základní cely s publikovanými údaji.

Převládající část studovaných agregátů coronaditu je podle BSE obrazu i výsledků kvantitativních chemických analýz (tab. 3) chemicky poměrně homogenní. V pozici A obecného vzorce zřetelně převládá Pb (1.07 - 1.51 *apfu*) nad minoritně (do 0.11 *apfu*) zastoupenými Na, K, Ca,

Tabulka 4 Rentgenová prášková data hinsdalitu z Hřivý

| 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 |
|-----------|-----------|------------|-----|-----|-----|-----------|-----------|------------|-----|-----|-----|-----------|-----------|------------|-----|-----|-----|
| 5.717 | 100 | 5.704 | 1 | 0 | 1 | 2.2354 | 19 | 2.2324 | 1 | 0 | 7 | 1.6486 | 2 | 1.6477 | 1 | 1 | 9 |
| 5.611 | 31 | 5.602 | 0 | 0 | 3 | 2.2162 | 1 | 2.2111 | 1 | 2 | 2 | 1.6213 | 2 | 1.6196 | 1 | 0 | 10 |
| 4.926 | 16 | 4.917 | 0 | 1 | 2 | 2.1910 | 8 | 2.1872 | 1 | 1 | 6 | 1.5647 | 1 | 1.5614 | 1 | 3 | 4 |
| 3.509 | 81 | 3.501 | 1 | 1 | 0 | 2.0163 | 1 | 2.0213 | 3 | 0 | 0 | 1.5477 | 2 | 1.5487 | 1 | 2 | 8 |
| 3.460 | 19 | 3.454 | 1 | 0 | 4 | 1.9860 | 4 | 1.9851 | 0 | 1 | 8 | 1.5082 | 2 | 1.5098 | 4 | 0 | 1 |
| 2.975 | 92 | 2.984 | 0 | 2 | 1 | 1.9064 | 15 | 1.9013 | 3 | 0 | 3 | 1.4962 | 1 | 1.5040 | 3 | 1 | 5 |
| 2.954 | 9 | 2.969 | 1 | 1 | 3 | 1.8887 | 4 | 1.8936 | 1 | 2 | 5 | 1.4873 | 2 | 1.4919 | 0 | 4 | 2 |
| 2.858 | 12 | 2.852 | 2 | 0 | 2 | 1.8619 | 2 | 1.8675 | 0 | 0 | 9 | 1.4721 | 4 | 1.4700 | 0 | 2 | 10 |
| 2.805 | 13 | 2.801 | 0 | 0 | 6 | 1.7552 | 10 | 1.7505 | 2 | 2 | 0 | 1.3896 | 1 | 1.3864 | 3 | 2 | 1 |
| 2.4633 | 9 | 2.4587 | 0 | 2 | 4 | 1.7285 | 1 | 1.7268 | 2 | 0 | 8 | 1.3801 | 1 | 1.3819 | 0 | 4 | 5 |
| 2.2765 | 11 | 2.2709 | 2 | 1 | 1 | 1.6603 | 1 | 1.6578 | 2 | 1 | 7 | 1.3739 | <1 | 1.3775 | 1 | 3 | 7 |
| 2.2547 | 7 | 2.2514 | 2 | 0 | 5 | | | | | | | | | | | | |

Tabulka 5 Parametry základní cely hinsdalitu (pro trigonální prostorovou grupu R-3m)

| | tato práce | Kolitsch et al. (1999) |
|-----------------------|------------|------------------------|
| a [Å] | 7.002(6) | 7.029(4) |
| c [Å] | 16.807(7) | 16.789(4) |
| V [Å ³] | 713.6(7) | 718.36 |

Tabulka 6 Chemické složení hinsdalitu z Hřivý (hm. %)

| | mean | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| PbO | 38.57 | 37.83 | 38.49 | 38.71 | 38.45 | 38.66 | 41.48 | 38.65 | 37.73 | 38.84 | 37.85 | 39.18 | 38.01 | 39.27 | 37.59 | 37.86 |
| MgO | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.19 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.15 |
| CuO | 1.46 | 1.30 | 1.24 | 1.20 | 1.31 | 1.35 | 1.39 | 1.29 | 2.05 | 1.41 | 1.25 | 1.89 | 1.90 | 1.40 | 1.24 | 1.67 |
| Al ₂ O ₃ | 22.65 | 22.78 | 22.29 | 22.53 | 22.82 | 22.98 | 23.70 | 22.80 | 22.49 | 22.62 | 22.73 | 22.29 | 22.02 | 22.41 | 22.73 | 22.57 |
| SO ₃ | 10.64 | 10.73 | 10.68 | 10.03 | 10.30 | 9.85 | 10.52 | 10.65 | 11.26 | 10.02 | 11.25 | 11.34 | 11.07 | 10.52 | 10.88 | 10.55 |
| P ₂ O ₅ | 13.62 | 13.69 | 13.31 | 14.46 | 14.15 | 14.42 | 14.77 | 13.85 | 12.39 | 13.69 | 13.13 | 12.82 | 12.76 | 13.88 | 13.55 | 13.50 |
| As ₂ O ₅ | 0.08 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.27 | 0.22 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.34 | 0.32 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| *H ₂ O | 9.33 | 9.27 | 9.18 | 9.06 | 9.27 | 9.32 | 9.72 | 9.30 | 9.60 | 9.50 | 9.26 | 9.36 | 9.25 | 9.18 | 9.23 | 9.40 |
| total | 96.38 | 95.59 | 95.19 | 95.98 | 96.30 | 96.85 | 101.80 | 96.55 | 95.52 | 96.26 | 95.81 | 97.20 | 95.01 | 96.66 | 95.22 | 95.70 |
| Pb | 1.062 | 1.037 | 1.075 | 1.054 | 1.050 | 1.054 | 1.089 | 1.055 | 1.073 | 1.094 | 1.033 | 1.080 | 1.071 | 1.076 | 1.031 | 1.054 |
| Mg | 0.004 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.030 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.023 |
| Σ | 1.065 | 1.037 | 1.075 | 1.054 | 1.050 | 1.054 | 1.089 | 1.055 | 1.073 | 1.124 | 1.033 | 1.080 | 1.071 | 1.076 | 1.031 | 1.077 |
| Cu | 0.113 | 0.100 | 0.097 | 0.092 | 0.100 | 0.103 | 0.102 | 0.099 | 0.164 | 0.111 | 0.096 | 0.146 | 0.150 | 0.108 | 0.095 | 0.130 |
| Al | 2.730 | 2.734 | 2.725 | 2.687 | 2.729 | 2.744 | 2.724 | 2.725 | 2.800 | 2.790 | 2.715 | 2.690 | 2.717 | 2.688 | 2.728 | 2.750 |
| Σ | 2.843 | 2.834 | 2.822 | 2.779 | 2.829 | 2.847 | 2.826 | 2.824 | 2.963 | 2.902 | 2.810 | 2.836 | 2.867 | 2.796 | 2.824 | 2.880 |
| S | 0.817 | 0.820 | 0.831 | 0.762 | 0.784 | 0.749 | 0.770 | 0.811 | 0.893 | 0.787 | 0.855 | 0.872 | 0.870 | 0.804 | 0.832 | 0.818 |
| P | 1.179 | 1.180 | 1.169 | 1.238 | 1.216 | 1.237 | 1.219 | 1.189 | 1.107 | 1.213 | 1.127 | 1.111 | 1.130 | 1.196 | 1.168 | 1.182 |
| As | 0.004 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.014 | 0.011 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.018 | 0.017 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Σ | 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 | 2.000 |
| OH | 6.362 | 6.296 | 6.349 | 6.115 | 6.271 | 6.295 | 6.323 | 6.294 | 6.764 | 6.629 | 6.255 | 6.395 | 6.462 | 6.236 | 6.269 | 6.482 |

mean - průměr 15 bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi P+S+As = 2 *apfu*; *H₂O - obsahy dopočteny na bázi vyrovnání nábojů.

Ba, Mg, Co a Ni. Proti teoretickému složení coronaditu obsahuje tento minerál z Hřivý zvýšené obsahy (až 1.51 *apfu*) Pb; obdobné obsahy jsou uváděny i pro coronadit z Broken Hill v Austrálii (1.4 *apfu*; Post, Bish 1989) nebo z dolu Řimbaba v Bohutíně (do 1.63 *apfu*; Pauliš et al. 2021). V *M2* pozici vzorce se vedle Mn³⁺ uplatňují i obsahy Al (do 0.50 *apfu*), Cu (do 0.39 *apfu*) a Fe (do 0.30 *apfu*), minoritně jsou přítomny i Zn, Si a P. Empirický vzorec coronaditu z Hřivý (průměr 14 bodových analýz) je možno na bázi *M1+M2 = 8 apfu* vyjádřit jako (Pb_{1.32}Na_{0.05}Co_{0.03}Ba_{0.02}K_{0.01}Ca_{0.01}Mg_{0.01})_{Σ1.45}Mn⁴⁺_{5.25}(Mn³⁺_{1.95}Al_{0.38}Cu_{0.30}Fe_{0.08}Si_{0.02}Zn_{0.01}P_{0.01})_{Σ2.74}(O_{15.82}F_{0.17}Cl_{0.01})_{Σ16}.

Hinsdalit

Druhým nově zjištěným minerálem na Hřivě je hinsdalit, trigonální PbAl₃(SO₄)(PO₄)(OH)₆, který je relativně vzácným členem alunitové superskupiny, respektive skupiny beudantitu (Bayliss et al. 2010). Idealizovaný vzorec minerálů alunitové superskupiny je možno vyjádřit jako AB₃(XO₄)₂(OH, H₂O)₆. Ikosaedricky koordinovaná pozice *A* je obsazována velkými monovalentními (Na⁺, K⁺, Rb⁺, Ag⁺, NH₄⁺, H₃O⁺, TI⁺), divalentními (Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺) nebo trivalentními (Bi³⁺, REE³⁺) kationty. Oktaedricky koordinovaná pozice *B* je obvykle obsazována trivalentními kationty jako Fe³⁺, Al³⁺, Cr³⁺,

Tabulka 7 Rentgenová prášková data pyromorfitu z Hřivý

| <i>d</i> _{obs} | <i>I</i> _{obs} | <i>d</i> _{calc} | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>d</i> _{obs} | <i>I</i> _{obs} | <i>d</i> _{calc} | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>d</i> _{obs} | <i>I</i> _{obs} | <i>d</i> _{calc} | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------|----------|----------|----------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|----------|----------|----------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|----------|----------|----------|
| 4.994 | 13 | 4.995 | 1 | 1 | 0 | 2.4972 | 3 | 2.4973 | 2 | 2 | 0 | 1.8878 | 20 | 1.8878 | 1 | 4 | 0 |
| 4.323 | 54 | 4.325 | 0 | 2 | 0 | 2.4396 | 1 | 2.4412 | 1 | 2 | 2 | 1.8630 | 18 | 1.8632 | 0 | 4 | 2 |
| 4.127 | 54 | 4.129 | 1 | 1 | 1 | 2.3673 | 3 | 2.3642 | 2 | 2 | 1 | 1.8353 | 9 | 1.8348 | 0 | 0 | 4 |
| 3.736 | 1 | 3.726 | 0 | 2 | 1 | 2.2671 | 4 | 2.2674 | 0 | 3 | 2 | 1.7439 | 1 | 1.7457 | 2 | 3 | 2 |
| 3.667 | 11 | 3.670 | 0 | 0 | 2 | 2.1962 | 11 | 2.1970 | 1 | 1 | 3 | 1.7141 | <1 | 1.7130 | 1 | 3 | 3 |
| 3.376 | 33 | 3.378 | 0 | 1 | 2 | 2.1631 | 9 | 2.1627 | 0 | 4 | 0 | 1.6894 | 1 | 1.6891 | 0 | 2 | 4 |
| 3.269 | 46 | 3.270 | 1 | 2 | 0 | 2.0652 | 28 | 2.0646 | 2 | 2 | 2 | 1.6793 | 2 | 1.6787 | 1 | 4 | 2 |
| 2.985 | 94 | 2.987 | 1 | 2 | 1 | 2.0083 | 12 | 2.0082 | 1 | 3 | 2 | 1.6351 | 3 | 1.6349 | 2 | 4 | 0 |
| 2.956 | 100 | 2.957 | 1 | 1 | 2 | 1.9853 | 8 | 1.9847 | 2 | 3 | 0 | 1.6232 | 3 | 1.6236 | 3 | 3 | 1 |
| 2.883 | 80 | 2.884 | 0 | 3 | 0 | 1.9582 | 16 | 1.9588 | 1 | 2 | 3 | 1.6002 | 4 | 1.6001 | 1 | 2 | 4 |
| 2.799 | 4 | 2.798 | 0 | 2 | 2 | 1.9159 | 16 | 1.9158 | 2 | 3 | 1 | | | | | | |

Tabulka 8 Parametry základní cely pyromorfitů (pro hexagonální prostorovou grupu P63/m)

| | | <i>a</i> [Å] | <i>c</i> [Å] | <i>V</i> [Å ³] |
|----------------------|-----------------------|--------------|--------------|----------------------------|
| Hřiva u Vlašimi, ČR | tato práce | 9.989(4) | 7.3393(2) | 634.2(3) |
| Daoping Mine, Čína | Okudera (2013) | 9.9791(14) | 7.3439(11) | 633.34 |
| Slivice, ČR | Sejkora et al. (2008) | 9.9608(5) | 7.3112(7) | 628.21(7) |
| Medvědín, ČR | Plášil et al. (2009) | 10.051(3) | 7.373(2) | 645.1(1) |
| Jáchymov, ČR | Sejkora et al. (2011) | 10.061(1) | 7.381(1) | 647.0(1) |
| Líštěnec u Votic, ČR | Vrtiška et al. (2016) | 9.985(3) | 7.3365(1) | 633.5(2) |
| Dolní Kramolín, ČR | Vrtiška et al. (2017) | 9.986(8) | 7.3498(8) | 634.7(6) |
| Ratibořské Hory, ČR | Vrtiška et al. (2019) | 9.951(8) | 7.3120(1) | 627.6(9) |
| Čavoj, SR | Števko et al. (2015) | 9.986(8) | 7.3528(3) | 635.0(5) |

Tabulka 9 Chemické složení pyromorfitu z Hřivý (hm. %)

| | mean | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| PbO | 80.79 | 80.86 | 80.60 | 81.75 | 80.94 | 79.31 | 80.69 | 81.41 | 80.63 | 80.82 |
| CaO | 0.17 | 0.17 | 0.49 | 0.14 | 0.15 | 0.00 | 0.10 | 0.14 | 0.15 | 0.16 |
| P ₂ O ₅ | 15.17 | 14.79 | 15.35 | 15.42 | 15.35 | 14.88 | 15.27 | 15.16 | 15.24 | 15.37 |
| As ₂ O ₅ | 0.18 | 0.51 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.34 | 0.39 | 0.52 | 0.36 |
| Cl | 2.91 | 2.96 | 2.92 | 2.95 | 2.99 | 2.77 | 2.92 | 2.83 | 2.86 | 2.88 |
| Cl=O | -0.66 | -0.67 | -0.66 | -0.67 | -0.67 | -0.63 | -0.66 | -0.64 | -0.65 | -0.65 |
| total | 98.57 | 98.62 | 98.70 | 99.59 | 98.76 | 96.33 | 98.66 | 99.29 | 98.75 | 98.94 |
| Pb | 5.043 | 5.107 | 5.009 | 5.057 | 5.030 | 5.084 | 4.972 | 5.042 | 4.943 | 4.944 |
| Ca | 0.042 | 0.043 | 0.121 | 0.034 | 0.037 | 0.000 | 0.025 | 0.035 | 0.037 | 0.039 |
| Σ | 5.085 | 5.149 | 5.130 | 5.092 | 5.067 | 5.084 | 4.997 | 5.077 | 4.979 | 4.983 |
| P | 2.979 | 2.937 | 3.000 | 3.000 | 3.000 | 3.000 | 2.959 | 2.953 | 2.938 | 2.957 |
| As | 0.021 | 0.063 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.041 | 0.047 | 0.062 | 0.043 |
| Σ | 3.000 | 3.000 | 3.000 | 3.000 | 3.000 | 3.000 | 3.000 | 3.000 | 3.000 | 3.000 |
| Cl | 1.142 | 1.177 | 1.142 | 1.149 | 1.170 | 1.118 | 1.133 | 1.104 | 1.104 | 1.109 |

mean - průměr 9 bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi (P+As) = 3 *apfu*.

V^{3+} a Ga^{3+} , v některých případech může obsahovat i divalentní (např. Cu^{2+} a Zn^{2+}), tetravalentní (Sn^{4+}) nebo pentaivalentní (Sb^{5+}) kationty. V případě kolitschitu a Zn-bohatého kintoreitu Zn^{2+} nevstupuje do pozice B, ale obsazuje samostatnou pozici s trigonálně dipyramidální koordinací. Pozice X je tetraedricky koordinovaná a obvykle zde vystupuje S^{6+} , P^{5+} a As^{5+} , ale vzácněji může být obsazována i C^{4+} , Cr^{6+} a Si^{4+} . V případě významného zastoupení divalentních kationtů v pozici A a převahy P nebo As v tetraedrické pozici X je část aniontových skupin protonována za vzniku skupin $(PO_3OH)^{-2}$ a $(AsO_3OH)^{-2}$. Část OH skupin může být zastupovaná O, F nebo H_2O (Jambor, Dutrizac 1983; Scott 1987; Rattray et al. 1996; Jambor 1999; Kolitsch, Pring 2001; Sejkora et al. 2001; Grey et al. 2008; Mills et al. 2008; Sato et al. 2008; Grey et al. 2009; Mills et al. 2009; Sejkora et al. 2009; Bayliss et al. 2010; Vrtiška et al. 2021).

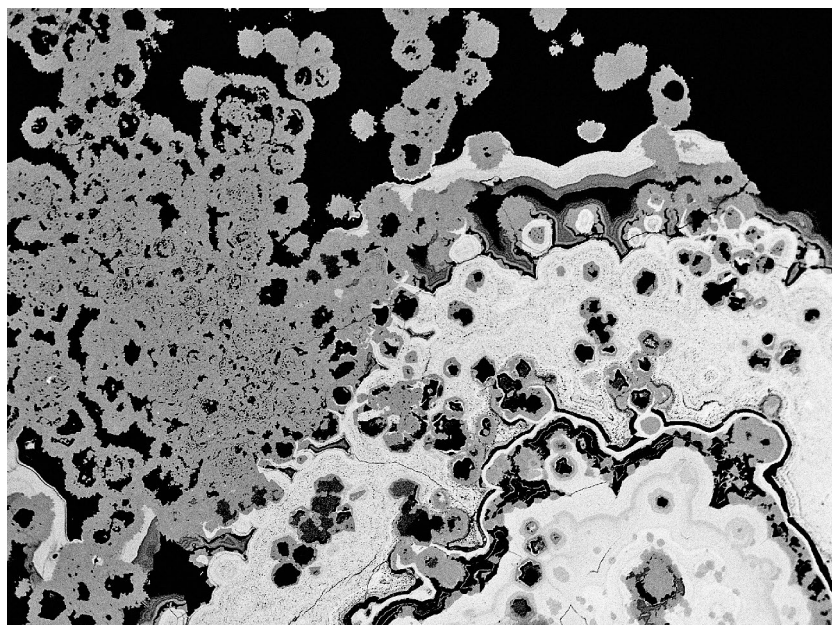
Hinsdalit byl celosvětově zaznamenán z necelých 90 nalezišť. Poprvé byl popsán z dolu Golden Fleece, Hinsdale County v Coloradu, USA (Larsen, Schaller 1911). V ČR byl zjištěn pouze v mikroskopické podobě ve vypálených horninách hořící haldy dolu Novátor u Žacléře (Kříbek et al. 2017).

Hinsdalit tvoří na Hřivě nejčastěji žlutozelené, světle zelené až modrozelené tenké krystalické kůry o tloušťce do 0.1 mm, které narůstají přímo na křemennou žilovinu nebo na starší celistvé agregáty nebo sloupcovité krystaly pyromorfitu (obr. 11 - 13). Tyto kůry jsou složeny z polokulovitých agregátů do velikosti 0.2 mm nebo vzácněji z krápníkovitých agregátů do velikosti 0.5 mm (obr. 14 a 15). Místy pokrývá krusty krápníkovitých agregátů coronaditu (obr. 12) nebo tvoří submikroskopické inkluze v coronaditu, které nejsou patrné v BSE obraze, ale jsou dobře rozlišitelné za pomoci PXRD analýzy (obr. 16). Nejstarší generace hinsdalitu byla pozorována v podobě drobných agregátů o rozměrech 0.1 - 0.3 mm (obr. 17) zarostlých v coronaditu.

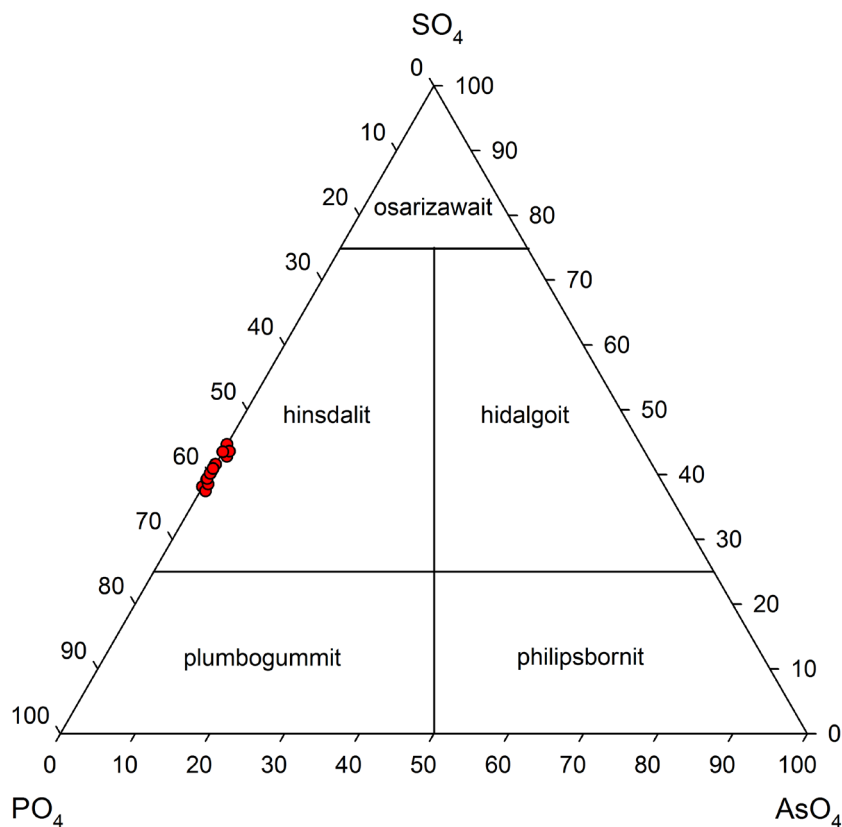
Rentgenová prášková data hinsdalitu z Hřivý (tab. 4) odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi. V tabulce 5 jsou porovnány zpřesněné parametry jeho základní cely s publikovanými údaji.

Výsledky studia chemického složení hinsdalitu z Hřivý jsou uvedeny v tabulce 6. Pozice A je v tomto případě obsazena kationem Pb^{2+} s minoritní příměsí Mg^{2+} (do 0.03 *apfu*). Pozice B je dominantně obsazena kationem Al^{3+} se zvýšenými obsahy

Cu^{2+} (0.09 - 0.16 *apfu*). V pozici X převládá P^{5+} (1.11 - 1.24 *apfu*) nad S^{6+} (0.75 - 0.89) a je zde minoritně zastoupen As^{5+} (do 0.02 *apfu*). Dle diagramu na obrázku 18 splňují všechny analyzované body podmínky pro hinsdalit. Průměrné chemické složení hinsdalitu (15 bodových analýz) lze vyjádřit empirickým vzorcem $Pb_{1.06}Al_{2.73}Cu_{0.11}[(PO_4)_{1.18}(SO_4)_{0.82}]_{22.00}(OH)_{6.36}$ na bázi $P+S+As = 2$ *apfu*.



Obr. 17 Coronadit (bílé agregáty) s kruhovitými krystalickými agregáty hinsdalitu (šedý) z Hřivý, šířka záběru 2.5 mm, BSE foto Z. Dolníček.



Obr. 18 Ternární diagram PO_4 - SO_4 - AsO_4 pro minerály superskupiny alunitu s dominantním Pb v pozici A a Al > Fe v pozici B. V diagramu jsou znázorněna data pro hinsdalit z Hřivý.

Pyromorfit

Vedle hinsdalitu byl ve studované mineralizaci zjištěn další fosfát olova - pyromorfit. Ten zde tvoří bílé, smetanové či nazelenalé kůry o síle do 2 mm, které mají většinou celistvý charakter. Místy však lze pozorovat relikty sloupcovitých krystalů (obr. 12 a 13). Pyromorfit je téměř

vždy pokryt tenkou vrstvou nejmladšího hinsdalitu (obr. 16), místy i mladším coronaditem.

Rentgenová prášková data pyromorfitu (tab. 7) se velmi dobře shodují s daty uváděnými pro tento minerál. Zpřesněné parametry základní cely jsou v tabulce 8 porovnány s údaji publikovanými pro pyromorfity z dalších nalezišť v ČR i ve světě.



Obr. 19 Uzavřenina bílého kaolinitu v coronaditu z Hřivý, šířka záběru 7 mm, foto L. Vrtiška.

Pyromorfit z Hřivý je chemicky relativně čistý (tab. 9). Vedle dominantního Pb v kationtové pozici byly zjištěny jen malé příměsi Ca (fosfohedyfánové komponenty) v rozmezí 0.00 - 0.12 *apfu*. V aniontové pozici dominuje Pb s minoritním zastoupením As (mimetitové komponenty) v rozmezí 0.00 - 0.06 *apfu*. Empirický vzorec pyromorfitu lze na bázi přepočtu $P+As = 3$ *apfu* (průměr devíti bodových analýz) vyjádřit jako $Ca_{0.04}Pb_{5.04}[(PO_4)_{2.98}(AsO_4)_{0.02}]_{\Sigma 3.00}Cl_{1.14}$.

Kaolinit

Dalším doprovodným minerálem zjištěným ve studované asociaci Pb minerálů z Hřivý je kaolinit. Ten zde tvoří nepravidelné, křídově bílé zemité agregáty do velikosti 5 mm uzavřené v coronaditu (obr. 19) nebo vyplňuje dutiny v křemenné žilovině.

Rentgenová prášková data kaolinitu z Hřivý uvedená v tabulce 10 velmi dobře korespondují s údaji publikovanými pro tento minerální druh. Zpřesněné parametry základní buňky jsou v tabulce 11 porovnány s daty, které pro kaolinit publikovali Bisch, Von Dreele (1989).

Chemické složení kaolinitu (tab. 12) je velmi blízké ideálnímu vzorci. V kationtové pozici se vedle dominantního Al uplatňuje minoritní příměs Fe^{3+} , Mg, K (do 0.01 *apfu*) a Ca (do 0.003 *apfu*).

Závěr

Minerály olova coronadit a hinsdalit, doprovázené pyromorfitem, dosud unikaly na vrchu Hřivý větší pozornosti geologů i mineralogů, kteří zde v minulosti prováděli průzkumné práce. Jejich relativně hojná akumulace byla zjištěna zatím pouze na jediné puklině na východním svahu vrchu. Uvedené minerály zde vznikly v rámci supergenních procesů, zdrojem olova a síry byl především galenit, fosfor i mangan pocházejí patrně z okolních hornin. Tato studie přispívá k poznání nepříliš hojné a dosud málo prozkoumané supergenní mineralizace ložisek a rudních výskytů vázaných na strukturu blanické brázdy.

Tabulka 10 Rentgenová prášková data kaolinitu z Hřivý

| d_{obs} | I_{obs} | d_{calc} | h | k | l | d_{obs} | I_{obs} | d_{calc} | h | k | l |
|-----------|-----------|------------|-----|-----|-----|-----------|-----------|------------|-----|-----|-----|
| 7.131 | 100 | 7.134 | 0 | 0 | 1 | 2.3813 | 6 | 2.3779 | 0 | 0 | 3 |
| 5.708 | 15 | 5.661 | 0 | -1 | 1 | 2.3341 | 8 | 2.3329 | -2 | 0 | 2 |
| 4.910 | 1 | 4.974 | -1 | 0 | 0 | 2.2487 | <1 | 2.2500 | 0 | 3 | 2 |
| 4.461 | 7 | 4.463 | 0 | 2 | 0 | 2.2142 | 2 | 2.2153 | -2 | 2 | 1 |
| 4.354 | 6 | 4.360 | 1 | -1 | 0 | 2.1854 | 1 | 2.1842 | 2 | 0 | 1 |
| 4.174 | 3 | 4.157 | -1 | -1 | 1 | 2.1271 | 1 | 2.1267 | 0 | -2 | 3 |
| 4.120 | 1 | 4.113 | -1 | 1 | 1 | 1.9820 | 2 | 1.9853 | -2 | 0 | 3 |
| 3.831 | 2 | 3.839 | 0 | -2 | 1 | 1.9373 | 1 | 1.9361 | -2 | 3 | 1 |
| 3.731 | 1 | 3.731 | 0 | 2 | 1 | 1.9040 | 1 | 1.9049 | 1 | 1 | 3 |
| 3.571 | 75 | 3.567 | 0 | 0 | 2 | 1.7869 | 2 | 1.7852 | 0 | -5 | 0 |
| 3.367 | 1 | 3.369 | 1 | 1 | 1 | 1.6659 | 1 | 1.6667 | -2 | -3 | 3 |
| 3.340 | 5 | 3.336 | -1 | 2 | 0 | 1.6590 | 1 | 1.6579 | -3 | 0 | 0 |
| 2.970 | 10 | 2.975 | 0 | -3 | 0 | 1.6198 | 1 | 1.6197 | 1 | -5 | 1 |
| 2.856 | 2 | 2.867 | 1 | -2 | 1 | 1.4849 | 3 | 1.4847 | -3 | 3 | 1 |
| 2.562 | 4 | 2.563 | 1 | -3 | 0 | 1.4500 | <1 | 1.4498 | 0 | -5 | 3 |
| 2.490 | 4 | 2.487 | -2 | 0 | 0 | 1.3715 | <1 | 1.3716 | 0 | -2 | 5 |
| 2.457 | 1 | 2.455 | -2 | 1 | 1 | | | | | | |

Tabulka 11 Parametry základní cely kaolinitu (pro triklinickou prostorovou grupu P1)

| | tato práce | Bish, Von Dreele (1989) |
|-----------------------|------------|-------------------------|
| a [Å] | 5.138(5) | 5.14 |
| b [Å] | 8.930(6) | 8.93 |
| c [Å] | 7.373(8) | 7.37 |
| α [°] | 91.75(9) | 91.8 |
| β [°] | 104.52(7) | 104.5 |
| γ [°] | 90.02(8) | 90.016 |
| V [Å ³] | 327.3(6) | 327.35 |

Tabulka 12 Chemické složení kaolinitu z Hřívý (hm. %)

| | mean | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| CaO | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.04 |
| Al ₂ O ₃ | 37.00 | 36.25 | 33.44 | 37.67 | 39.16 | 38.50 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.16 | 0.18 | 0.19 | 0.15 | 0.14 | 0.14 |
| K ₂ O | 0.07 | 0.00 | 0.03 | 0.03 | 0.18 | 0.11 |
| MgO | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.08 | 0.00 | 0.16 |
| SiO ₂ | 44.39 | 43.64 | 40.87 | 45.44 | 45.28 | 46.74 |
| *H ₂ O | 13.09 | 12.78 | 11.72 | 13.29 | 14.09 | 13.58 |
| total | 94.81 | 92.90 | 86.30 | 96.70 | 98.90 | 99.27 |
| Ca | 0.002 | 0.002 | 0.003 | 0.002 | 0.002 | 0.002 |
| Al | 1.975 | 1.972 | 1.955 | 1.969 | 2.018 | 1.960 |
| Fe | 0.008 | 0.009 | 0.011 | 0.008 | 0.007 | 0.007 |
| K | 0.004 | 0.000 | 0.002 | 0.002 | 0.010 | 0.006 |
| Mg | 0.003 | 0.000 | 0.000 | 0.005 | 0.000 | 0.010 |
| Σ | 1.992 | 1.984 | 1.970 | 1.986 | 2.037 | 1.985 |
| Si | 2.011 | 2.015 | 2.027 | 2.015 | 1.980 | 2.019 |
| OH | 3.953 | 3.936 | 3.876 | 3.931 | 4.109 | 3.912 |

mean - průměr 5 bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 7 atomů kyslíku; *H₂O - obsahy dopočteny na bázi vyrovnání nábojů.

Poděkování

Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (00023272 - cíl DKRVO 2019/2023 1.1.d).

Literatura

- BAYLISS P, KOLITSCH U, NICKEL EH, PRING A (2010) Alunite supergroup: recommended nomenclature. *Mineral Mag* 74(5): 916-927
- BENEŠ V (1985) Ložiskové poměry oblasti Hřívý u Louňovic pod Bláníkem. MS Dipl práce PŘF UK Praha
- BERNARD JH, DUDEK A, SUK M (1967) Základní geologický výzkum blanické brázdy a sv. části středočeského plutonu. MS ÚÚG Praha, archiv Geofond GF P19354
- BERNARD JH, PETRÁK P, ŠKVR V (1979) Prognózní význam blanické brázdy. *Geol Průzk* 6: 167-170
- BIAGIONI C, CAPALBO CM, PASERO M (2013) Nomenclature tunings in the hollandite supergroup. *Eur J Mineral* 25: 85-90
- BISH DL, VON DREELE RB (1989) Rietveld refinement of non-hydrogen anatomic positions in kaolinite. *Clays Clay Miner* 37: 289-296
- 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
- HÜBST Z, ZACHARIÁŠ J, MOUSTAFA S (2011) Stříbronosný žilník na Hřívě u Louňovic pod Bláníkem: strukturní vývoj a složení fluid. *Sbor Jihočes Muz v Čes Buděj* 51: 43-56
- 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
- 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
- KOLITSCH U, TIEKINK ERT, SLADE PG, TAYLOR MR, PRING A (1999) Hinsdalite and plumbogummite, their atomic arrangements, and disordered lead sites. *Eur J Mineral* 11: 513-520
- KRÁLÍK M (1990) Hřívá u Louňovic. Souhrnná závěrečná zpráva. MS Geindustria, Praha
- KRÁLÍK M (1997) Stříbronosný žilník na Hřívě pod Bláníkem. In Zachariáš E (ed.) *Sbor Sem Poucha 75 let*: 51-59. Vyd PŘF UK Praha
- KRATOCHVÍL J (1958) Topografická mineralogie Čech II (H-Ch). NČSAV, Praha
- KŘÍBEK B, SÝKOROVÁ I, VESELOVSKÝ F, LAUFKEK F, MALEC J, KNĚSL I, MAJER V (2017) Trace element geochemistry of self-burning and weathering of a mineralized coal waste dump: The Novátor Mine, Czech Republic. *Int J Coal Geol* 173: 158-175
- LARSEN JR ES, SCHALLER WT (1911) Hinsdalite. *Am J Sci* 4(32): 251
- 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
- MILLS SJ, GREY IE, MUMME WG, MIWAKI R, MATSUBARA S, BORDET P, BIRCH WD, RAUDSEPP M (2008) Kolitschite, $Pb[Zn_{0.5}□_{0.5}]Fe_3(AsO_4)_2(OH)_6$, 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
- NOUZA R (1988) Prognózní ocenění Ag-Pb-Zn mineralizace blanické brázdy. Kandidátská disertační práce, kat ložisk geol, PŘF UK, Praha, 1-143
- OKUDERA H (2013) Relationships among channel topology and atomic displacements in the structures of $Pb_5(BO_4)_3Cl$ with $B = P$ (pyromorphite), V (vanadinite), and As (mimetite). *Am Mineral* 98: 1573-1579

- PAULIŠ P, VRTIŠKA L, DOLNÍČEK Z, MALÍKOVÁ R, POUR O (2021) Coronadit z dolu Řimbaba v Bohutíně u Příbrami (Česká republika). *Bull Mineral Petrolog* 29(2): 281-284
- PLÁŠIL J, SEJKORA J, ČEJKA J, ŠKÁCHA P, GOLIÁŠ V (2009) Supergene mineralization of the Medvědí uranium deposit, Krkonoše Mountains, Czech Republic. *J Geosci* 54: 15-56
- POST JE, BISH DL (1989) Rietveld refinement of the coronadite structure. *Am Mineral* 74: 913-917
- POUCHOU JL, PICOIR F (1985) "PAP" ($\varphi\rho Z$) procedure for improved quantitative microanalysis. In: Armstrong JT (ed): *Microbeam Analysis*. San Francisco Press, San Francisco: 104-106
- 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
- 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
- SEJKORA J, ČEJKA J, ŠREIN V (2001) 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, LITOCHEB J, STRNAD J, KUBICA J (2008) Supergenní mineralizace slivického pásma (žíla Karel) jv. od Příbrami, Česká republika. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 16: 1-10
- SEJKORA J, ŠKOVÍRA J, ČEJKA J, PLÁŠIL J (2009) Cu-rich members of the beudantite-seginitite series from the Krupka ore district, the Krušné hory Mountains, Czech Republic. *J Geosci* 54: 355-371
- SEJKORA J, PLÁŠIL J, CISAŘOVÁ 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
- ŠREIN V (1985) Mineralogický výzkum vybraných lokalit úkolu „Zhodnocení prognóz zdrojů Ag v Českém masivu“. MS ÚGG ČSAV Praha
- ŠTEVKO M, GRAMBLIČKA R, MALÍKOVÁ R (2015) Nové údaje o supergenných minerálech z polymetalického ložiska Čavoj, Strážovské vrchy (Slovenská republika). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 23(1): 63-74
- 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, PAULIŠ P, GRAMBLIČKA R, SEJKORA J, MALÍKOVÁ R, POUR O (2017) Supergenní mineralizace rudního revíru Michalovy Hory (Česká republika). *Bull Mineral Petrolog* 25(2): 228-244
- VRTIŠKA L, MALÍKOVÁ R, DOLNÍČEK Z, SEJKORA J (2019) Pyromorfit, 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