

Výsledky studia vivianitu, stilbitu-Ca a doprovodných minerálů z grafitového dolu Odolen v Českém Krumlově (Česká republika)

Results of the study of vivianite, stilbite-Ca and accompanying minerals from the Odolen graphite mine in Český Krumlov (Czech Republic)

LUBOŠ VRTIŠKA^{1)*}, PETR PAULIŠ^{1,2)}, PAVEL ČERNÝ³⁾, ZDENĚK DOLNÍČEK¹⁾
A RADANA VRTIŠKOVÁ¹⁾

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

*e-mail lubos.vrtiska@nm.cz

²⁾Smíškova 564, 284 01 Kutná Hora

³⁾Gorkého 257, 261 02 Příbram IV

VRTIŠKA L., PAULIŠ P., ČERNÝ P., DOLNÍČEK Z., VRTIŠKOVÁ R. (2025) Výsledky studia vivianitu, stilbitu-Ca a doprovodných minerálů z grafitového dolu Odolen v Českém Krumlově (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 33(1): 62-70. ISSN 2570-7337

Abstract

An unusual mineral association with stilbite-Ca, pyrite, rhodochrosite, siderite and vivianite was studied on historical samples from the Odolen graphite mine in Český Krumlov (local part Domoradice, South Bohemia, Czech Republic). This low-temperature mineral association was formed on fractures of graphite paragneisses, calc-silicate rocks and quartzites. The oldest studied mineral of this association is stilbite-Ca, which forms continuous layers up to 4 mm thick composed of pale yellow pearly lustrous elongated flat crystals. Carbonates of the rhodochrosite-siderite series occur on stilbite-Ca in 1 - 2 mm thick layers composed of spherical aggregates or as solitary 2 - 4 mm large spherical and sheaf-like aggregates. These translucent carbonates are brownish-yellow to brownish-orange. Two generations of pyrite have been observed in association with these carbonates. The first generation, older than the carbonates, is composed of up to 1 mm large, perfectly developed crystals with predominant octahedron faces. Second-generation pyrite locally overlies carbonate aggregates as isometric crystals up to 0.5 mm in size. The youngest mineral of the studied association is vivianite, which forms up to 38 mm large flat cleavable crystals of dark blue-green to green colour. The results of chemical composition studies and PXRD analysis of individual minerals are presented in this paper.

Key words: *vivianite, stilbite-Ca, rhodochrosite, siderite, amorphous Fe-Mn silicate, powder X-ray diffraction data, unit-cell parameters, chemical composition, Odolen graphite mine, Domoradice, Český Krumlov, Czech Republic*

Obdrženo 9. 5. 2025; přijato 26. 6. 2025

Úvod

Grafitové ložisko v Domoradicích (dř. Tuberovice, něm. Dumrowitz, dnes součást Českého Krumlova) bylo otevřeno jámou Odolen, která se nacházela na sv. okraji Českého Krumlova (GPS: 48°49'31.194" N, 14°19'29.556" E). Ložisko bylo dobýváno od října 1958, hned po skončení těžby grafitu v zátopové oblasti lipenské nádrže v Černé v Pošumaví.

Na Krumlovsku se „divoce“ těžil grafit na několika místech zdejšími obchodníky a sedláky od 20. let 19. století. Teprve z 30. let pocházejí první propůjčky (A. Neveklovský z Českých Budějovic). Od 60. let se těžbou grafitu zabývala rodina Poráková, z jejíhož podnětu bylo založeno Krumlovské grafitové těžařstvo (1865), které se soustředilo na jižní okraj města (Plešivec), kde se pracovalo až do doby před 1. světovou válkou. V okolí Domoradic a Přísečné byla ve druhé polovině 19. století založena řada důlních děl. Štola Josef Eggertova těžařstva z roku 1879, situovaná jižně od dolu Odolen, byla hluboká 34 m a zastihla ložisko směrem k SV v mocnosti až 5 m. Z dalších

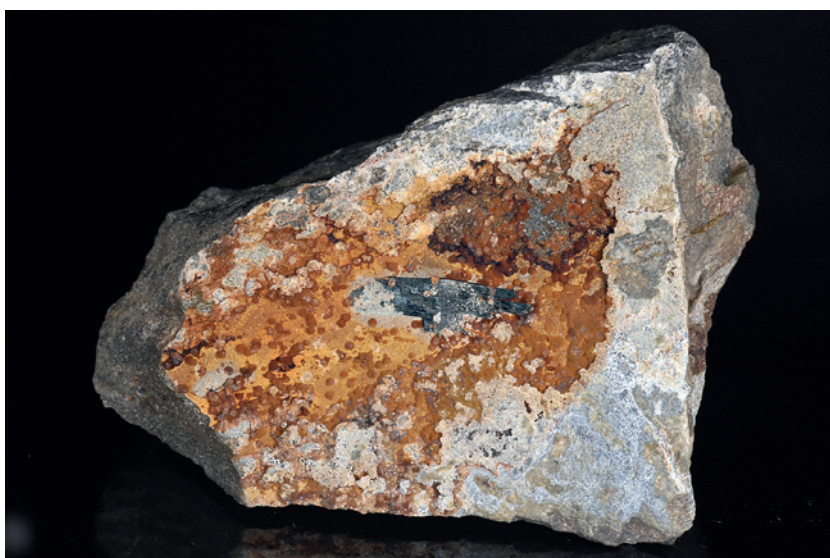
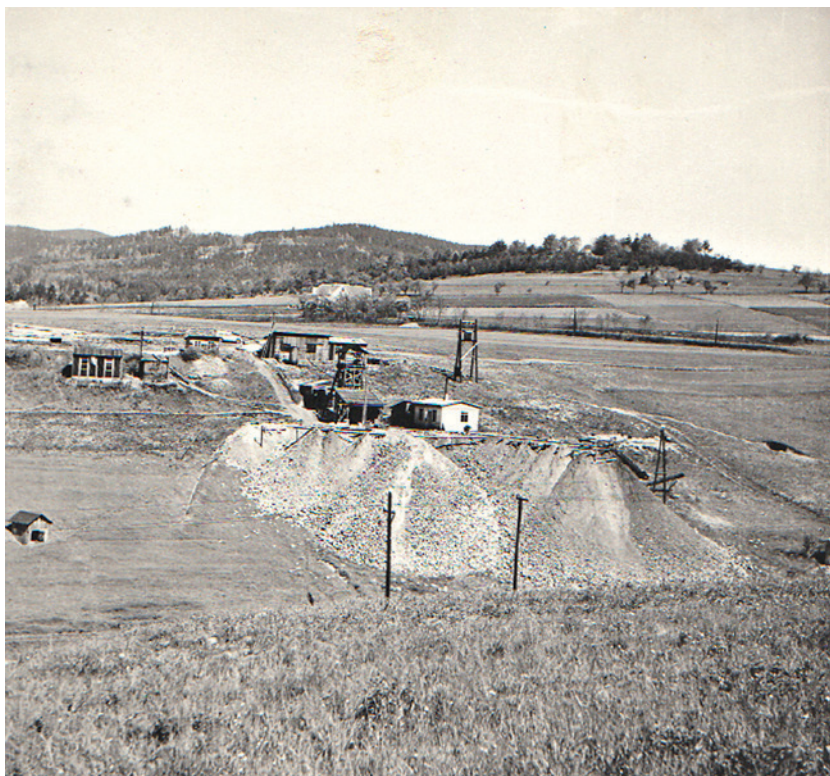
děl v okolí dolu Odolen šlo o štolu Emil (založena v roce 1880), jámu Emil (1889) a dvě jámy v měrách Gabriela (1876 a 1889) (Kořan 1949).

Ložisko jámy Odolen zůstalo minulou těžbou nedotčeno a zůstalo až k povrchu nevytěženo. Proto zde mohla být po provedeném průzkumu v roce 1958 zahájena těžba, která byla ukončena v roce 1974. Jáma dolu Odolen (obr. 1) byla v nadloží ložiska založena v polovině roku 1954, s jejím hloubením bylo započato v červenci 1954. Zpočátku byla hloubena průzkumnou organizací na 1. a 2. patro. V roce 1958 převzal ložisko těžební podnik Rudné doly, n. p. Příbram, závod Netolice, který dokončil průzkum na 2. patře a otevřel a dokončil průzkum na 3. a 4. patře. Bylo zjištěno, že se ložiskové poměry do hloubky zhoršují. Průzkum na 4. patře byl ukončen v roce 1964. Veškeré další průzkumné práce byly ukončeny v roce 1971. Ohlubeň jámy Odolen se nachází v nadmořské výšce 530.8 m n. m., 1. patro je 29.4 m pod ohlubení, 2. patro 57.5 m a 3. patro 85.8 m pod ohlubení, 4. patro bylo otevřeno úpadnicí ze 3. patra. Celkově zde bylo vytěženo

191.651 t grafitové suroviny s obsahem 15 - 17 % C, která byla zpracovávána ve flotační úpravně v Netolících. Ložisko bylo vydobyto z 80 %, zbylé zásoby jsou vázány převážně v ochranných pilířích (Bambas et al. 1977).

Geologie ložiska

Grafitové polohy v okolí Českého Krumlova jsou součástí pestré skupiny moldanubika, v jejímž okolí vystupuje monotónní skupina, tvořená nejčastěji biotitickými pararulami se sillimanitem. V pestré skupině se střídá s grafitovými polohami řada jiných hornin, bývají to hlavně erlany, různé typy pararul, mramory, amfibolity, kvarcité a žíly aplitů a pegmatitů. Grafitové polohy bývají silně provrásněné. V rámci českokrumlovské pestré skupiny jsou vyvinuta dvě hlavní, ve směrném průběhu stálá grafitonosná pásma. Domoradické ložisko je vyvinuto ve směru V - Z se středním úklonem (40 - 60°) k severu. Je tvořeno hlavní grafitovou polohou s obsahem převážně vločkového grafitu o mocnostech 0.05 - 6.5 m. Jako vedlejší vystupuje druhá grafitová poloha s mocností kolem 0.7 m s mikrokrytalickým grafitem. Ta zpravidla není vyvinuta průběžně po celé délce ložiska. Místy spolu obě polohy splývají, jinde se vzájemně vzdalují, a to nejvýše na 10 m. V nadloží ložiska je vyvinutý mohutný komplex krystalického vápence s polohami amfibolitů, v podloží je zčásti biotitická pararula či krystalické vápence nebo amfibolity. Omezení ložiska je převážně tektonické, na západě je přerušeno a vy-

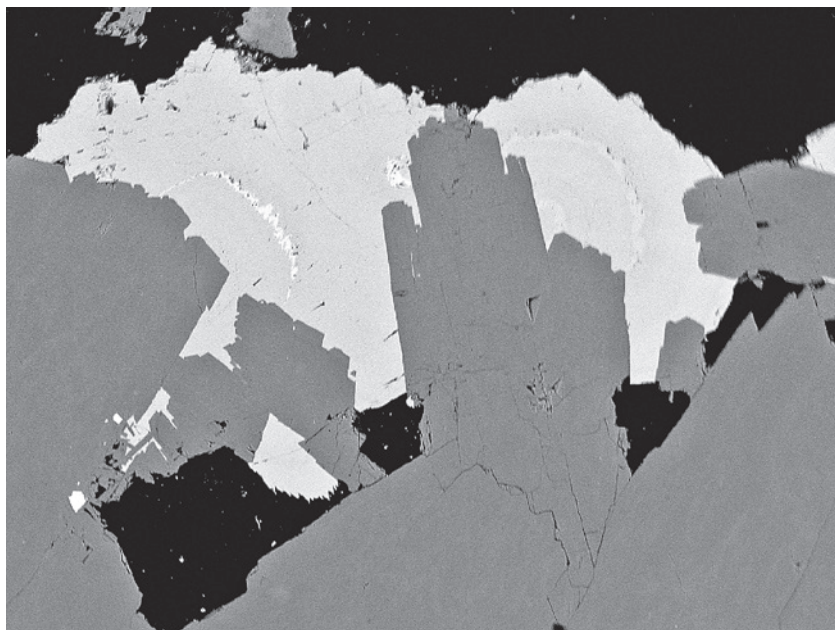


Obr. 1 Dobová fotografie jámy Odolen v Domoradicích z roku 1957. Převzato ze závěrečné zprávy Pulzové et al. (1958).

Obr. 2 Plochý, 38 mm velký modrozelený krystal vivianitu s kulovitým sideritem a pyritem na vrstvě stilbitu-Ca z dolu Odolen, vzorek P1N 111146 z mineralogické sbírky Národního muzea, rozměry vzorku 15 × 10 cm, foto L. Vrtiška.



Obr. 3 Vrstva krystalů žlutého stilbitu-Ca (pravá dolní část), na kterou nasedají kulovité agregáty rodochrozipu-sideritu a štěpný krystal modrozeleného vivianitu, šířka záběru 12 mm, foto L. Vrtiška.



Obr. 4 Krystaly stilbitu-Ca (tmavě šedé), na které nasedají kulovité agregáty rodochrozu (centrální část agregátu) a sideritu (okrajová část agregátu), šířka záběru 1.6 mm, BSE foto Z. Dolníček.



vlečeno příkrou dislokací, východním směrem je ukončeno vyvlečením podél směrné dislokace. Délka hlavního ložiska je 290 m a délka východní čočky 160 m. Průměrná mocnost celého ložiska se pohybuje kolem 3.6 m. Grafit je většinou rozptýlen v podobě drobných šupinek do biotitických rul či v menší míře karbonátových hornin. Velikost šupinek dosahuje do 1 mm a klesá až na mikroskopické či submikroskopické rozměry (amorfní grafit). Obsah C se zvyšuje směrem do hloubky, vložkovitost silně kolísá a celkově se do hloubky zhoršuje. Obsah síry je vázán na pyrit, který je v grafitu buď nepravidelně vtoušen jako impregnace nebo tvoří ve směru foliace tenké polohy kolem 1 mm silné. Obsahy síry velmi kolísají od 0.0X % do 10 %. Rozkladem pyritu zde vznikají značně velká zvětralá pásma, obklopující grafitové ložisko. Zasahují do 20, někdy až do 50 m hloubky. Z hlediska geneze jde o sedimentárně-metamorfnní ložisko organogenního původu, vzniklé z bituminózních sedimentů (Tichý 1979, 1983; Bambas et al. 1977).

Charakteristika mineralizace ložiska

Po mineralogické stránce není zdejší ložisko příliš bohaté. Vedle grafitu je hojně zastoupen pouze pyrit, který je hlavním reprezentantem zdejší sulfidické mineralizace. Blíže se jí věnovali pouze Bernard a Hanuš (1965), kteří zde v létě 1961 na haldách zjistili poměrně bohatý výskyt hydrotermálního sulfidického zrudnění. Tvořily ho jednak křemenné žíly až 5 cm mocné s černým sfaleritem a v menší míře s dalšími sulfidy, jednak impregnace arsenopyritu v pararulách a krystalických vápencích. Vedle sfaleritu s obsahem 8 hm. % Fe s uzavřeními chalkopyritu a pyrotinu zde byly v malém množství zjištěny arsenopyrit, pyrit, galenit, covellin, klinochlor a kalcit (Bernard,

Obr. 5 Souvislá vrstva žlutých průhledných plochých krystalů stilbitu-Ca, na kterou nasedají agregáty karbonátů rodochrozu-sideritu, šířka záběru 4.5 mm, foto L. Vrtiška.

Obr. 6 Detail krystalů karbonátů nasedajících na žluté krystaly stilbitu-Ca, šířka záběru 4.2 mm, foto L. Vrtiška.

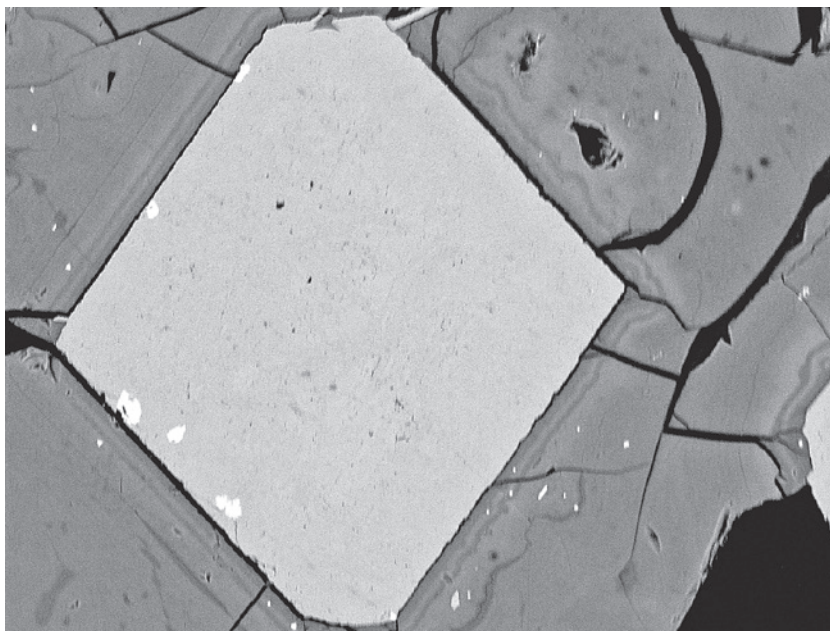
Hanuš 1965). Tento typ zrudnění svým charakterem souvisí s mineralizací krumlovského revíru, která byla v minulosti několik století těžena v rámci dolování stříbra a zlata (Klo-mínský 1964).

Z haldy dolu Odolen uvádí Lázníčka (1965) bez bližších analytických dat z krystalických vápenců pyrit, tremolit a forsterit. Zajímavým nálezem bylo několik vzorků smaragdově zelených chrom-vanadových granátů, objevených v letech 1969 - 1972 Pavlem Černým v haldovém materiálu. Až 5 mm velké krystaly granátu zarůstaly do karbonátové horniny s grafitem. Na základě mineralogického výzkumu bylo zjištěno, že se jedná o granát grosulár-spessartinového až spessartin-grosulárového složení s variabilním podílem goldmanitové (kolem 13 mol. %) a uvarovitové (5 mol. %) složky, který zarůstá do karbonát-silikátové horniny, tvořené Ca-Mn sideritem s Ca-silikáty (diopsid, anortit, zoisit a tremolit; Černý et al. 1995). Spolu s tímto granátem byly později zjištěny drobné krystaly vanadového dravitu (Novák et al. 2012). Další nálezy zeleného granátu s vysokým obsahem vanadu byly zaznamenány na nedalekém grafitovém ložisku Český Krumlov - Městský vrch. Jde o vanadový grosulár s maximálně 39.9 mol. % goldmanitové komponenty, druhým je hlinitý goldmanit (54.7 mol. % goldmanitové komponenty; Litochleb et al. 1997). Ve zjištěných silikátech z dolu Odolen byl zjištěn zvýšený obsah manganu, který vstupuje jak do sideritu, tak do struktury granátu, diopsidu, tremolitu i zoisitu (do 1.04 hmot. % MnO; Černý et al. 1995). Obdobný zoisit (*thulit*) s 0.76 hmot. % MnO popsal z grafitového ložiska Český Krumlov - Městský vrch Šarbach (1982). Zvýšený obsah manganu byl zjištěn i v grafitové surovině ložiska Domoradice (až 2.93 hmot. % MnO; Černý et al. 1995). Se zvýšeným obsahem manganu a s jeho metamorfní mobilizací souvisí i vznik alabandinu v sulfidické asociaci se sfaleritem zjištěné na grafitovém ložisku v Rybářské ulici v Českém Krumlově (Drozen, Rost 1977).

Vzhledem k tomu, že v období těžby nebyl obvykle kladen důraz na



Obr. 7. Krystaly pyritu, na které nasedají agregáty karbonátů rodochrozipu-sideritu, šířka záběru 6.5 mm, foto L. Vrtiška.



Obr. 8. Řez dokonale omezeným krystalem sideritu v amorfním Fe-Mn silikátu, šířka záběru 1 mm, BSE foto Z. Dolníček.



Obr. 9 Romboedrické hnědooranžové krystaly sideritu s amorfním Fe-Mn silikátem, šířka záběru 6 mm, foto L. Vrtiška.

Tabulka 1 Rentgenová prášková data stilbitu-Ca z Domoradic

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>
0	2	0	9.116	100	9.120	-3	3	3	3.114	<1	3.1164	0	6	3	2.121	<1	2.1209
0	0	1	8.889	5	8.881	3	3	0	3.089	<1	3.0868	2	8	0	2.099	<1	2.0989
0	2	1	6.366	1	6.363	-1	5	2	3.032	8	3.0328	-1	5	4	2.063	1	2.0626
-2	0	2	5.451	<1	5.444	1	5	1	3.022	7	3.0236	-5	5	4	2.057	<1	2.0567
-2	0	0	5.381	<1	5.375	-1	3	3	3.000	2	2.9999	5	3	0	2.026	<1	2.0268
1	3	0	5.301	2	5.292	0	0	3	2.963	1	2.9604	-5	5	5	1.869	<1	1.8698
0	4	0	4.557	2	4.560	2	4	1	2.873	1	2.8725	0	10	0	1.822	2	1.8239
0	0	2	4.446	1	4.441	0	2	3	2.817	1	2.8157	-1	7	4	1.805	<1	1.8042
-3	1	2	4.286	2	4.294	-2	6	1	2.773	3	2.7765	-6	2	6	1.779	<1	1.7798
-3	1	1	4.266	1	4.269	-4	0	4	2.723	<1	2.7221	3	3	3	1.727	<1	1.7274
0	4	1	4.053	22	4.056	3	3	1	2.530	<1	2.5293	6	4	0	1.669	<1	1.6674
0	2	2	3.995	2	3.992	0	6	2	2.507	<1	2.5084	-7	3	1	1.636	<1	1.6362
-2	4	1	3.788	<1	3.791	0	4	3	2.481	<1	2.4830	-4	6	6	1.594	<1	1.5940
-2	0	3	3.743	1	3.744	1	1	3	2.466	<1	2.4659	0	8	4	1.590	<1	1.5906
-2	4	2	3.493	<1	3.496	-5	1	1	2.440	<1	2.4429	-7	5	6	1.554	<1	1.5543
2	4	0	3.476	1	3.477	-1	7	2	2.353	<1	2.3514	-3	11	1	1.552	<1	1.5512
-4	0	2	3.406	1	3.410	1	7	1	2.346	1	2.3471	-4	8	6	1.447	<1	1.4468
-1	1	3	3.390	2	3.3889	-4	4	4	2.337	<1	2.3373	4	8	2	1.436	<1	1.4363
1	1	2	3.370	1	3.3677	-5	3	4	2.305	<1	2.3044	-4	12	2	1.390	<1	1.3883
-4	2	2	3.188	2	3.1939	-4	6	2	2.270	<1	2.2691	5	7	2	1.357	<1	1.3566
-4	0	1	3.169	1	3.1692	4	2	1	2.160	<1	2.1578						

Tabulka 2 Parametry základní cely stilbitu-Ca (pro monoklinickou prostorovou grupu C2/m)

		<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	β [°]	<i>V</i> [Å ³]
Domoradice (ČR)	tato práce	13.641(2)	18.239(3)	11.270(2)	128.0(3)	2209.6(5)
Island	Galli (1971)	13.64(3)	18.24(4)	11.27(2)	128.00(25)	2209.51
Nova Scotia	Slaughter (1970)	13.69(1)	18.25(1)	11.31(2)	128.2(2)	2220.6
Oslavany (ČR)	Toman et al. (2014)	13.621(4)	18.233(2)	11.275(3)	127.89(1)	2210(1)
Růžová u Děčína (ČR)	Pauliš et al. (2019)	13.642(3)	18.238(1)	11.269(3)	128.0(1)	2209.4(6)

Tabulka 3 Chemické složení stilbitu-Ca z Domoradic (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6
Na ₂ O	1.87	0.92	1.65	1.64	2.30	2.42	2.29
K ₂ O	0.18	0.07	0.12	0.54	0.10	0.13	0.10
CaO	7.20	7.75	7.05	6.58	7.34	6.81	7.67
FeO	0.92	0.54	1.07	1.16	0.72	1.36	0.68
MnO	0.06	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13
Al ₂ O ₃	15.33	16.47	14.33	15.74	15.37	15.35	14.70
SiO ₂	55.46	58.23	54.96	56.98	56.82	52.03	53.71
H ₂ O*	17.31	18.12	16.95	17.69	17.67	16.56	16.86
total	98.32	102.30	96.13	100.33	100.32	94.66	96.14
Na	1.758	0.826	1.584	1.508	2.117	2.377	2.211
K	0.109	0.041	0.076	0.327	0.061	0.084	0.064
Ca	3.740	3.846	3.740	3.344	3.734	3.697	4.092
Fe	0.374	0.209	0.443	0.460	0.286	0.576	0.283
Mn	0.023	0.078	0.000	0.000	0.000	0.000	0.055
Σ	6.004	5.001	5.843	5.639	6.198	6.735	6.705
Al	8.758	8.990	8.362	8.799	8.601	9.166	8.627
Si	26.887	26.969	27.212	27.026	26.979	26.363	26.746
Σ	35.645	35.959	35.574	35.825	35.580	35.529	35.373
H ₂ O	28.000	28.000	28.000	28.000	28.000	28.000	28.000
T _{Si}	0.75	0.75	0.76	0.75	0.76	0.74	0.76

Mean - průměr šesti bodových analýz; *H₂O - počítáno na bázi teoretického obsahu 28 molekul ve stilbitu-Ca; koeficienty empirického vzorce počítány na bázi 72 kyslíků.

provádění systematického mineralogického výzkumu, zde patrně řada dalších mineralogických zajímavostí unikla pozornosti. To se týká zvláště supergenní mineralizace poměrně rozsáhlého zvětralého pásma, vzniklého při větrání pyritových akumulací. V podstatě jedinými zdokumentovanými supergenními minerály této oblasti jsou evansit z grafitového ložiska Městský vrch (Pauliš 1980; Pauliš, Lukšan 1990) a todorokit z nedalekého ložiska Lazec u Českého Krumlova (Novák, Pauliš 2000). Informace o výskytu velkých krystalů vivianitu z grafitového ložiska v Domoradicích mezi sběratele minerálů v sedmdesátých letech minulého století „prosáklá“, nikdy však nedošlo k tomu, aby byl jeho výskyt vědecky a literárně zpracován. Jeho výzkum včetně doprovodné nízkoteplotní puklinové mineralizace je předmětem této práce.

Metodika výzkumu

Barevné mikrofotografie byly pořízeny pomocí mikroskopu Nikon SMZ 25 s digitální kamerou Nikon DS-Ri2 a funkce skládání obrazu za použití programu NIS Elements AR verze 4.20.

Rentgenová prášková difrakční data studovaných fází byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití $\text{CuK}\alpha$ záření (40 kV, 40 mA). Práškové preparáty byly nanášeny v acetonové suspenzi na nosič zhotovený z monokrystalu křemíku a následně byla pořízena difrakční data ve step-scanning režimu (krok 0.01° , načítací čas 4 s/krok detektoru, celkový čas experimentu cca 7 hod.). Pozice jednotlivých difrakčních maxim byly popsány profilovou funkcí Pseudo-Voigt a upřesněny profilovým fitováním v programu HighScore Plus. Mřížkové parametry byly zpřesněny metodou nejmenších čtverců pomocí programu Celref (Laudier, Bochu 2011).

Chemické složení jednotlivých fází bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum Praha, analytici Z. Dolníček a L. Vrtiška). Podmínky měření: WD analýza, 15 kV, 5 nA (pro vivianit a stilbit-Ca) a 10 nA (pro karbonáty a Fe-Mn silikát) průměr svazku elektronů 7 µm (pro stilbit a Fe-Mn silikát) 5 µm (pro vivianit) a 2 µm (pro karboná-

ty), použité standardy: wollastonit (SiK α , CaK α), sanidin (AlK α , KK α), apatit (PK α), celestin (SK α), rodonit (MnK α), hematit (FeK α), albit (NaK α), diopsid (MgK α) a LiF (FK α). Kvantitativně analyzovány byly také obsahy dalších prvků (Co, Zn, Ba, Pb, Rb, Cl, Ti, Ni, Cr, V, Cu, N, Sb, Cs a Sr), zjištěné hodnoty však byly pod detekčním limitem. Získaná data byla korigována za použití algoritmu PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

Charakteristika studovaných vzorků

Všechny studované vzorky nalezl Pavel Černý na hal-
dě v té době činného dolu Odolen v roce 1967. Tyto vzor-
ky pocházejí z druhého patra dolu, některé z nich jsou
součástí mineralogické sbírky Národního muzea. Studo-
vaná mineralizace se vyskytuje na puklinách grafitických
a pyroxenických pararul, erlanů a kvarcitů (obr. 2). Nej-
starším studovaným minerálem této parageneze je stil-
bit-Ca, který tvoří souvislé, až 4 mm silné vrstvy složené
ze světle žlutých, perleťově lesklých, protáhlých plochých
krystalů (obr. 3 a 4). Na stilbit-Ca narůstají karbonáty o
složení rodochrozit-siderit v 1 - 2 mm silných vrstvách
složených z kulovitých agregátů či v podobě solitérních
2 - 4 mm velkých kulovitých a snopkovitých agregátů (obr.
4 - 6). Tyto karbonáty jsou průsvitné, místy s neprůhled-
ným středem, a mají hnědožlutou až hnědooranžovou
barvu, často s povrchem pokrytým tenkou vrstvou Fe-oxi-
dů. V asociaci s těmito karbonáty byly pozorovány dvě
generace pyritu. První generace, starší než karbonáty, je
tvořena až 1 mm velkými, dokonale omezenými krystaly,
spojkami krychle a oktaedru s převahou ploch oktaedru
(obr. 7). Pyrit druhé generace místy nasedá na agregáty
karbonátů v podobě izometrických krystalů do velikosti
0.5 mm s převážujícími plochami krychle (obr. 7). Nej-
mladším minerálem studované asociace je vivianit, který
tvoří až 38 mm velké ploché krystaly tmavě modrozelené
až zelené barvy (obr. 2 a 3). Tyto dokonale štěpné kry-
staly jsou na čerstvých plochách průhledné a perleťově
lesklé. Druhou pozorovanou minerální asociací je side-
rit a blíže neurčený amorfni Fe-Mn silikát. Siderit v této
asociaci tvoří hnědooranžové, dokonale omezené rombo-
edrické krystaly o velikosti do 0.5 mm, které jsou obklo-
peny vrstvou lasturnatého hnědého až oranžohnědého
Fe-Mn silikátu (obr. 8 a 9).

Tabulka 4 Rentgenová prášková data vivianitu z Domoradic

[illegible]

Výsledky studia

Stilbit-Ca

Rentgenová prášková data stilbitu-Ca z Domoradic (tab. 1) jsou blízka datům uváděným pro tento minerální druh (Galli 1971). Zpřesněné parametry základní cely jsou v tabulce 2 porovnány s daty publikovanými pro tento zeolit z jiných nalezišť.

Při studiu chemického složení stilbitu-Ca z Domoradic (tab. 3) byly vedle Ca (3.34 - 4.09 *apfu*) zjištěny zvýšené obsahy Na (0.83 - 2.38 *apfu*), Fe (0.21 - 0.58 *apfu*), K (0.04 - 0.33 *apfu*) a malé příměsi Mn (do 0.08 *apfu*). Obsahy Si jsou v rozsahu 26.36 - 27.21 *apfu* a Al 8.36 - 9.17 *apfu*. Hodnoty $T_{Si} = Si/(Si+Al)$ od 0.74 do 0.76 spadají do intervalu uváděného pro tuto fázi (0.71 - 0.78; Coombs et al. 1997). Průměr šesti bodových analýz při přepočtu na

bázi 72 kyslíků odpovídá empirickému vzorci $(Ca_{3.74}Na_{1.76}Fe_{0.37}K_{0.11}Mn_{0.02})_{\Sigma 6.00}(Si_{26.89}Al_{8.76})O_{72} \cdot 28 H_2O$.

Vivianit

Rentgenová prášková data vivianitu z Domoradic (tab. 4) odpovídají údajům publikovaným pro vivianit z lokality Ashio v Japonsku (Mori, Ito 1950). V experimentálním záznamu nebyla zjištěna přítomnost difrakcí triklinického metavivianitu, který obvykle vzniká oxidací vivianitu (Sameshima et al. 1985). Zpřesněné mřížkové parametry studovaného vivianitu dobře odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi (tab. 5).

V BSE obraze je studovaný vivianit chemicky zcela homogenní. Při studiu jeho chemického složení (tab. 6) byly vedle Fe a P zjištěny minoritní obsahy Mn do 0.22 hm. % MnO. Vyšší sumy bodových analýz po dopočtu te-

Tabulka 5 Parametry základní cely vivianitu (pro monoklinickou prostorovou grupu C2/m)

		a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
Domoradice (ČR)	tato práce	10.083(3)	13.448(2)	4.7039(16)	104.3(3)	617.9(3)
Ashio (JP)	Mori, Ito (1950)	10.08	13.43	4.7	104.3	616.55
synt.	Fejdi et al. (1980)	10.086	13.441	4.703	104.27	617.9
Pohled (ČR)	Venclík et al. (2013)	10.117(4)	13.446(2)	4.689(1)	104.63(2)	617.1(3)

Tabulka 6 Chemické složení vivianitu z Domoradic (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7
FeO	43.79	46.46	44.23	43.79	41.93	43.55	43.09	43.50
MnO	0.19	0.20	0.16	0.22	0.19	0.19	0.20	0.19
P ₂ O ₅	29.64	28.81	30.83	30.70	28.49	30.69	28.50	29.47
H ₂ O*	30.10	29.25	31.30	31.17	28.93	31.16	28.94	29.92
total	103.72	104.72	106.52	105.88	99.54	105.59	100.73	103.08
Fe	2.919	3.186	2.834	2.818	2.908	2.804	2.987	2.916
Mn	0.013	0.014	0.010	0.014	0.013	0.012	0.014	0.013
P	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
H ₂ O	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000

Mean - průměr sedmi bodových analýz; *H₂O - počítáno na bázi teoretického obsahu 8 molekul ve vivianitu; koeficienty empirického vzorce počítány na bázi P = 2 *apfu*.

Tabulka 7 Chemické složení karbonátů v asociaci se stilbitem-Ca (hm. %)

	rodochrozit										siderit			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
MnO	34.95	35.05	43.49	41.26	33.84	32.00	34.75	40.92	28.56	19.19	14.16	11.95	8.32	5.90
FeO	20.55	20.38	13.38	15.36	21.08	22.32	20.74	12.72	24.83	37.08	42.45	45.53	49.60	53.10
CaO	0.40	0.80	0.21	0.16	0.15	0.71	0.47	1.31	1.35	0.03	0.57	0.15	0.63	0.11
MgO	0.00	0.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.45	0.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
total	55.90	56.61	57.08	56.78	55.07	55.03	55.96	55.40	55.21	56.30	57.18	57.63	58.55	59.11
Mn	0.627	0.617	0.763	0.729	0.617	0.582	0.623	0.732	0.514	0.344	0.249	0.209	0.143	0.101
Fe	0.364	0.354	0.232	0.268	0.380	0.401	0.367	0.225	0.441	0.656	0.738	0.787	0.843	0.897
Ca	0.009	0.018	0.005	0.004	0.003	0.016	0.011	0.030	0.031	0.001	0.013	0.003	0.014	0.002
Mg	0.000	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.014	0.015	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Σ	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Rds	62.7	61.7	76.3	72.9	61.7	58.2	62.3	73.2	51.4	34.4	24.9	20.9	14.3	10.1
Sd	36.4	35.4	23.2	26.8	38.0	40.1	36.7	22.5	44.1	65.6	73.8	78.7	84.3	89.7
Cal	0.9	1.8	0.5	0.4	0.3	1.6	1.1	3.0	3.1	0.1	1.3	0.3	1.4	0.2
Mgs	0.0	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.4	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Hodnoty *apfu* počítány na bázi 1 kationtu kovů. Bodové analýzy jsou seřazeny od středu krystalů (č. 1) do jejich okrajů (č. 14).

oretického obsahu H_2O jsou vyvolány částečnou dehydratací studovaných vzorků ve vakuu komory elektronového mikroanalýzátoru. Empirický vzorec vivianitu z Domoradic (průměr sedmi bodových analýz) je na bázi $P = 2$ apfu možno vyjádřit jako $Fe_{2.92}Mn_{0.01}(PO_4)_{2.00} \cdot 8H_2O$.

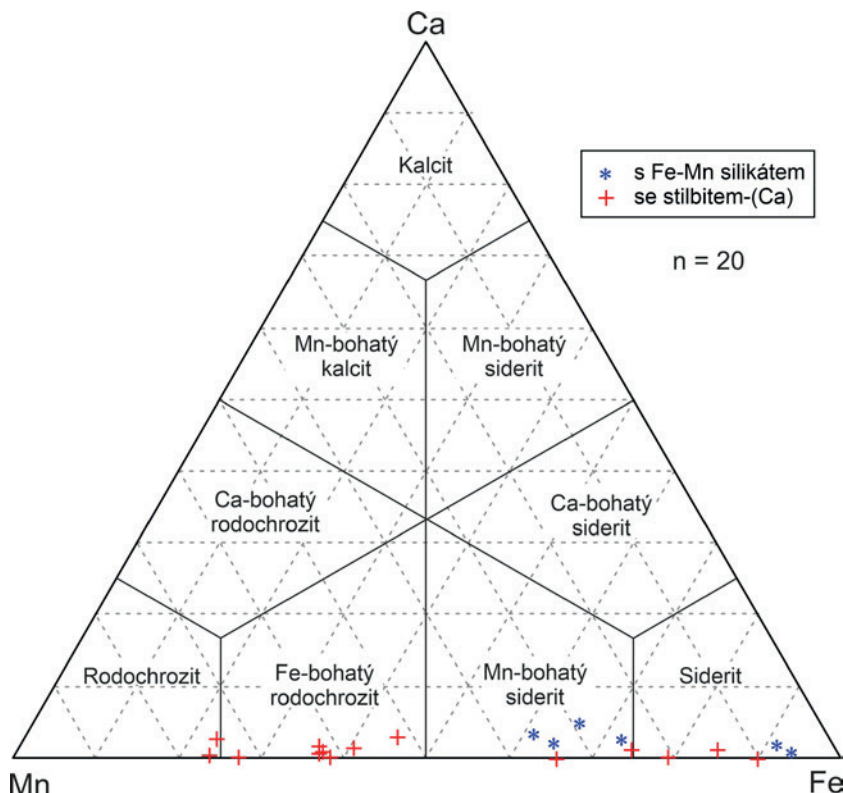
Karbonáty

Studované krystaly karbonátů v asociaci se stilbitem-Ca vykazují výraznou chemickou zonalitu (tab. 7; obr. 10). Centrální část krystalů je tvořena karbonátem s převahou rodochrozitové komponenty. Směrem do okrajových částí začíná převažovat sideritová komponenta. Analýzy v centrální části krystalů dosahují až 0.76 apfu Mn (tj. 76.3 mol. % rodochrozitové komponenty). Naopak v okrajových částech byly zjištěny obsahy až 0.90 apfu Fe (tj. 89.7 mol. % sideritové komponenty). V těchto karbonátech byly dále zjištěny obsahy Ca (0.03 apfu) a Mg (do 0.02 apfu).

V romboedrických krystalech karbonátu v asociaci s Fe-Mn silikátem dominuje sideritová komponenta (do 0.94 apfu Fe; obr. 10). Obsah této komponenty klesá směrem od středu krystalů do okrajů, kde je nahrazována rodochrozitovou komponentou (až do 0.36 apfu Mn; tab. 8). Trend zastoupení Fe a Mn od středu do okraje krystalů je tedy opačný, než u karbonátů v asociaci se stilbitem-Ca. V sideritu v asociaci s Fe-Mn silikátem byly rovněž zjištěny minoritní obsahy Ca (do 0.04 apfu).

Amorfní Fe-Mn silikát

Studovaný Fe-Mn silikát vyplňuje prostory mezi romboedrickými krystaly sideritu. Při pokusu ověření jeho krystalinity pomocí PXRD analýzy bylo zjištěno, že se jedná o amorfní fázi. V současné době jsou známy dva Fe a Fe-Mn amorfní silikáty. Prvním z nich je hisingerit s ideálním chemickým vzorcem $Fe_2^{3+}(Si_2O_5)(OH)_4 \cdot 2H_2O$, druhým je neotokit s ideálním vzorcem $(Mn,Fe)SiO_3 \cdot H_2O$ (?). Chemické složení Fe-Mn silikátu z Domoradic (tab. 9) je zastoupením prvků blíže neotokitu, při přepočtu na apfu však zastoupení jednotlivých prvků stechiometricky neodpovídá jeho ideálnímu vzorci. Oproti neotokitu je zde výrazný deficit Fe a Mn (dohromady cca o 0.5 apfu) a přebytek Si (cca o 10 hm. % SiO_2). Dále byly zjištěny zvýšené obsahy Al (do 4.02 hm. % Al_2O_3), Ca (do 1.24 hm. % CaO), S (do 5.49 hm. % SO_3) a minoritní obsahy K, F a Cl.



Obr. 10 Klasifikační diagram podle Trdličky a Hoffmana (1975) pro karbonáty z Domoradic.

Tabulka 8 Chemické složení sideritu v asociaci s amorfním Fe-Mn silikátem (hm. %)

	1	2	3	4	5
FeO	56.56	41.69	37.18	38.67	35.12
MnO	3.43	14.48	19.29	16.98	20.10
CaO	0.16	0.95	0.77	2.02	1.31
total	60.15	57.12	57.24	57.67	56.53
Fe	0.939	0.724	0.644	0.662	0.614
Mn	0.058	0.255	0.339	0.294	0.356
Ca	0.003	0.021	0.017	0.044	0.029
Σ	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Sd	93.9	72.4	64.4	66.2	61.4
Rds	5.8	25.5	33.9	29.4	35.6
Cal	0.3	2.1	1.7	4.4	2.9

Hodnoty apfu počítány na bázi jednoho kationtu kovů. Bodové analýzy jsou seřazeny od středu krystalu (č. 1) do jeho okraje (č. 5).

Tabulka 9 Chemické složení amorfního Fe-Mn silikátu z Domoradic (hm. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8
CaO	1.24	0.28	0.71	0.73	0.60	0.95	0.23	1.11
K ₂ O	0.12	0.11	0.05	0.08	0.20	0.42	0.16	0.44
Fe ₂ O ₃	16.21	13.39	14.33	14.81	14.40	15.34	14.36	14.40
Mn ₂ O ₃	11.01	16.25	14.19	13.26	12.02	9.63	14.64	11.03
Al ₂ O ₃	3.92	3.55	3.83	3.56	3.16	4.02	2.86	3.43
SiO ₂	52.64	48.28	49.69	52.62	52.09	55.84	51.47	52.19
SO ₃	2.43	5.49	3.84	2.91	3.14	2.06	3.98	1.65
F	0.26	0.00	0.35	0.25	0.00	0.31	0.37	0.33
Cl	0.08	0.04	0.04	0.04	0.03	0.00	0.00	0.00
total	88.91	89.39	90.03	92.26	90.64	94.57	95.07	92.58

Závěr

Předkládaná studie přináší informace o neobvyklé minerální asociaci stilbitu-Ca s vivianitem, karbonáty a pyritem, pozorované na historických vzorcích z dob těžby grafitu na dole Odolen v Domoradicích (místní část Českého Krumlova). Vznik této minerální asociace je pravděpodobně vázán na pozdní nízké temperované roztoky a je možné je přirovnat k tzv. alpské paragenezi. Obsahy Mn v těchto roztocích se uplatňovaly nejen při krystalizaci karbonátů a Fe-Mn amorfního silikátu, ale v malé míře vstupují také do stilbitu-Ca a vivianitu. Zajímavé jsou také zvýšené obsahy Fe ve stilbitu-Ca. Vzhledem k přítomnosti zcela nealterovaných karbonátů v přímé asociaci s vivianitem není pravděpodobný vznik vivianitu v rámci supergenních procesů či alterací pyritu. Zdrojem fosforu v závěrečné fázi vzniku studované mineralizace a krystalizace vivianitu, byly zřejmě okolní grafitem bohaté horniny. Tato studie rozšiřuje poznatky o zdánlivě mineralogicky fádých ložiscích grafitu v okolí Českého Krumlova.

Poděkování

Srdečný dík za poskytnutí historických dokumentů o ložisku patří zaměstnancům kutnohorského oddělení ČGS-Geofond. Tato práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2024-2028/1.II.b, 00023272).

Literatura

- BAMBAS J, ŠARBACH M, VRBA J (1977) Domoradice, závěrečná zpráva s výpočtem zásob k 1. 1. 1975. MS, RD n.p. Příbram, archiv ČGS-Geofond, P100245
- BERNARD JH, HANUŠ V (1965) Polymetalické zrudnění kutnohorského typu na tuhovém dole Odolen v Domoradicích u Českého Krumlova. Čas Miner Geol 10(2): 179-183
- COOMBS DS, ALBERTI A, ARMBRUSTER T, ARTIOLI G, COLELLA C, GALLI E, GRICE JD, LIEBAU F, MANDARINO JA, MINATO H, NICKEL EH, PASSAGLIA E, PEACOR DR, QUARTIERI S, RINALDI R, ROSS M, SHEPPARD RA, TILLMANN S, VEZZALINI G (1997) Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, commission on new minerals and mineral names. Can Mineral 35: 1571-1606
- ČERNÝ P, LITOHLEB J, ŠREIN V (1995) Chrom-vanadové granáty z grafitového ložiska Domoradice u Českého Krumlova. Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 3: 205-209
- DROZEN J, ROST J (1977) Charakteristika sulfidické parageneze na grafitovém ložisku Rybářská ulice v Českém Krumlově. Sbor Symp Horn Příbram ve vědě a techn, sekce Mineralogie rudních ložisek: 9-16
- FEJDI P, POULLEN JF, GASPERIN M (1980) Affinement de la structure de la vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Bull Minéral 103: 135-138
- GALLI E (1971) Refinement of the crystal structure of stilbite. Acta Crystallogr B27: 833-841
- KLOMÍNSKÝ J (1964) Polymetalické rudní žíly a impregnace v okolí Českého Krumlova. Acta Univ Carol, Geol 3: 189-206
- KOŘAN J (1949) Topografie a dějiny dolování grafitových ložisek jihočeských. Sbor St geol Úst Čs Republ, Odd geol 16(2): 465-519
- 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
- LÁZNÍČKA P (1965) Nové nálezy nerostů v Čechách. Nár muz a Spol Nár muz v Praze 1-194
- LITOHLEB J, SEJKORA J, ŠREIN V (1997) Vanadové granáty z grafitového ložiska Český Krumlov - Městský vrch. Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 4-5: 159-161
- MORI H, ITO T (1950) The structure of vivianite and symplectite. Acta Crystallogr 3: 1-6
- NOVÁK F, PAULIŠ P (2000) Todorokit z grafitového ložiska Lazec, sz. od Českého Krumlova. Sbor Jihočes Muz, přír Vědy 40(1-2): 15-19
- NOVÁK M, BAČÍK P, HOUZAR S (2012) Turmalíny známé z území bývalého Československa. Minerál 20(5): 390-402
- PAULIŠ P (1980) Výskyt evansitu na grafitovém ložisku v Českém Krumlově. Čas Mineral Geol 25(3): 321
- PAULIŠ P, LUKŠAN J (1990) Evansit z grafitového ložiska v Českém Krumlově. Sbor Jihočes Muz, přír Vědy 30(3): 105-107
- PAULIŠ P, HRŮZEK L, SEJKORA J, VRTIŠKA L, MALÍKOVÁ R, FEDIUK F, POUR O (2019) Zeolitová mineralizace z Pastevního vrchu u Růžové u Děčína (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 27(2): 290-296
- POUCHOU JL, PICHOT F (1985) "PAP" (φρΖ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: ARMSTRONG JT (ED) Microbeam Analysis: 104-106, San Francisco Press, San Francisco
- PULZOVÁ A, KLEGA V, KARÁSEK M (1958) Závěrečná zpráva s výpočtem zásob Domoradice - jáma Odolen k 1. 1. 1958. MS, RD n.p. Geologický průzkum n.p. Praha, Příbram, archiv ČGS-Geofond, FZ 2674
- SAMESHIMA T, HENDERSON GS, BLACK PM, RODGERS KA (1985) X-ray diffraction study of vivianite, metavivianite and baričite. Mineral Mag 49: 81-85
- SLAUGHTER M (1970) Crystal structure of stilbite. Am Mineral 55(3-4): 387-397
- ŠARBACH M (1982) Manganatý zoisit z dolu Český Krumlov. Sbor Jihočes Muz, přír Vědy 22: 105-107
- TICHÝ L (1979) Příspěvek k poznání předmetamorfni povahy jihočeských grafitonosných struktur. Sbor Jihočes muz, přír vědy 19: 77-86
- TICHÝ L (1983) Vznik grafitu. Acta Univ Carol, Geol 4: 346-353
- TOMAN J, SEJKORA J, HOUZAR S (2014) Revize zeolitů v alpské paragenezi z historické lokality Oslavany (Česká republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz 22(1): 46-55
- TRDLÍČKA Z, HOFFMAN V (1975) Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung der Gangkarbonate von Kutná Hora (ČSSR). Freiberg Forschungshefte 6: 29-81
- VENCLÍK V, SEJKORA J, ŠKÁCHA P, PAULIŠ P, STÍSKAL O (2013) Vivianit z lomu Pohled u Havlíčkova Brodu (Česká republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 21(2): 191-194