

Výskyt Mn-bohatého köttigitu v oblasti žil Marie - Geyer, Svornost, Jáchymov (Česká republika)

An occurrence of Mn-rich köttigite at the area of Marie and Geyer veins, Svornost, Jáchymov (Czech Republic)

JIŘÍ SEJKORA^{1)*}, BOHUSLAV BUREŠ²⁾ A JAN HYKŠ³⁾

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

*e-mail: jiri_sejkora@nm.cz

²⁾Plevenská 3111, 143 00 Praha 4

³⁾Branická 221, 140 00 Praha 4

SEJKORA J., BUREŠ B., HYKŠ J. (2014): Výskyt Mn-bohatého köttigitu v oblasti žil Marie - Geyer, Svornost, Jáchymov (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 22, 2, 233-239. ISSN 1211-0329.*

Abstract

An unusual occurrence of two types of Mn-rich köttigite was found at the area of Marie and Geyer veins, Daniel level of Svornost mine, the Jáchymov ore district (Czech Republic). Köttigite I occurs as rich light pink crystalline coatings formed by very brittle aggregates up to 1 - 2 mm in size. It is monoclinic, space group $C2/m$, the unit-cell parameters refined from the X-ray powder diffraction data are: a 10.283(1), b 13.448(1), c 4.7761(6) Å, β 105.18(1)° and V 637.4(1) Å³. Its chemical composition (mean of 6 point analyses) corresponds to the empirical formula $(Zn_{1.86}Mn_{0.44}Mg_{0.31}Co_{0.15}Ni_{0.12}Ca_{0.10})_{\Sigma 2.98}(AsO_4)_{1.98}(PO_4)_{0.02} \cdot 8H_2O$ on the basis of $(As+P) = 2$ apfu. Köttigite II forms dark red-violet to crimson aggregates and groups of well-formed tabular crystals up to 2 mm in size. Its unit-cell parameters refined from the X-ray powder diffraction data are: a 10.272(2), b 13.451(1), c 4.773(1) Å, β 105.18(1)° and V 636.4(2) Å³; its chemical composition (mean of 9 point analyses) can be expressed on the basis of $(As+P) = 2$ apfu as $(Zn_{1.46}Mn_{0.49}Co_{0.34}Mg_{0.29}Ni_{0.24}Ca_{0.07})_{\Sigma 2.89}(AsO_4)_{1.99}(PO_4)_{0.01} \cdot 8H_2O$.

Key words: köttigite, powder X-ray diffraction data, unit-cell parameters, chemical composition, the Jáchymov ore district, Czech Republic

Obdrženo: 18. 9. 2014; přijato: 24. 11. 2014

Úvod

Monoklinický minerál köttigit, $Zn_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$, je dlouho známým členem skupiny vivianitu. Chemické složení minerálů této skupiny je možné vyjádřit obecným vzorcem $M_3(TO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (Hill 1979). V současné době je ve skupině vivianitu známo sedm As-dominantních a čtyři P-dominantní členy (tab. 1); charakteristickým rysem je zejména pro Co-Ni-Cu-Mg a As členy velmi rozsáhlá izomorfie v obou neekvivalentních kationtových pozicích (M_1 a M_2 - Hill 1979; Jambor, Dutrizac 1995; Wildner et al. 1996; Plášil et al. 2012). Vzhledem k tomu, že dosud nebylo strukturním výzkumem jednoznačně prokázáno přednostní obsazení jedné ze strukturních pozic M_1 a M_2 některým chemickým prvkem, je pro klasifikaci členů této skupiny využíván princip převládajícího (dominantního) prvku v součtu obou pozic $M_1 + M_2$.

Předložená práce je součástí systematického mineralogického výzkumu supergenních minerálů lokalit Českého masívu a Západních Karpat (Frost et al. 2013; Ondruš et al. 2013; Pauliš et al. 2014; Plášil et al. 2013a,b, 2014a,b; Sejkora et al. 2013, 2014; Števko, Malíková 2014).

Metodika výzkumu

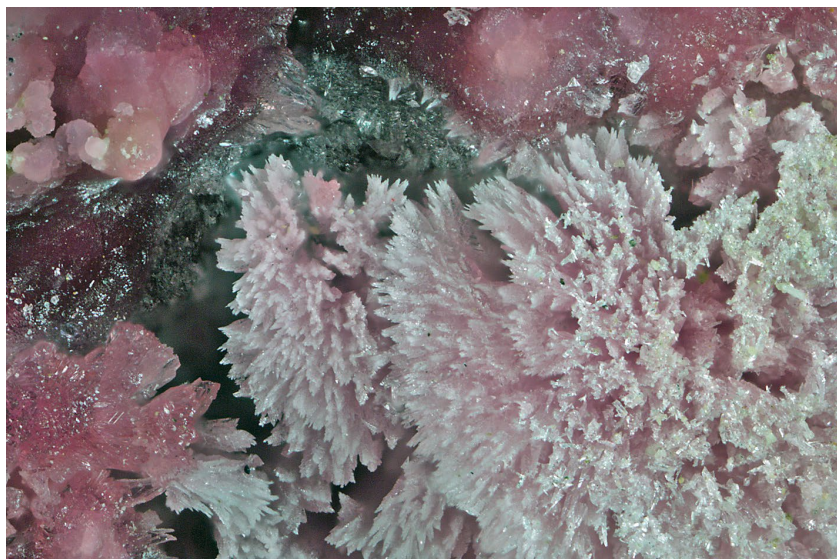
Povrchová morfologie vzorků byla sledována v dopadajícím světle pomocí optického mikroskopu Nikon SMZ1500 (Národní muzeum, Praha); tento mikroskop byl použit i pro detailní separaci monominerálních fází pro další podrobný výzkum. Fotografie köttigitu byly pořízeny fotoaparátem Canon D30 s objektivem Canon MP-E 65 technikou skládané fotografie systémem StackShot, software Helicon Focus 5.1.

Tabulka 1 Přehled známých členů skupiny vivianitu

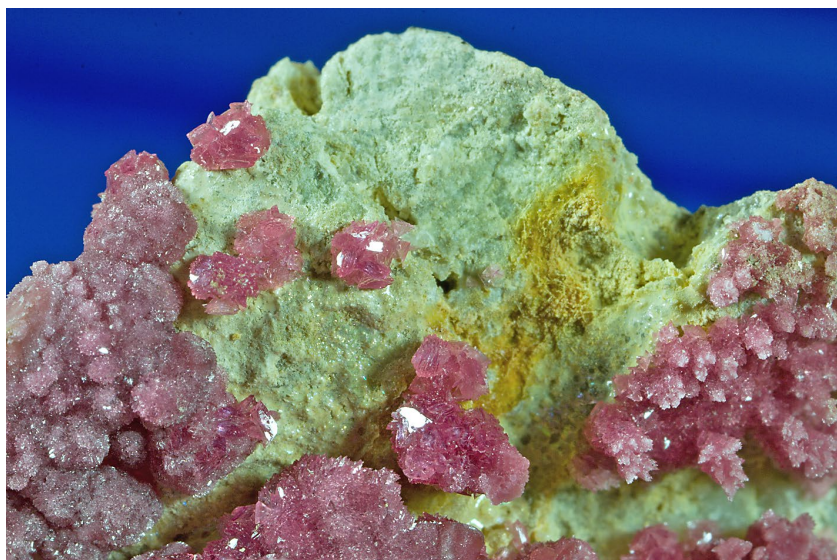
	M	T
annabergit	Ni	As
babánekite	Cu	As
erytrín	Co	As
höresit	Mg	As
köttigit	Zn	As
manganohöresit	Mn	As
parasymplesit	Fe	As
arupit	Ni	P
baricit	Mg	P
pachomovskiyit	Co	P
vivianit	Fe	P



Obr. 1 Světle růžové jemně krystalické agregáty köttigitu I narůstající na tmavě růžově fialové agregáty köttigitu II, Jáchymov, šířka obrázku 6 mm. Foto B. Bureš.



Obr. 2 Světle růžové jemně krystalické agregáty köttigitu I narůstající na tmavě růžově fialové agregáty köttigitu II, Jáchymov, šířka obrázku 6 mm. Foto B. Bureš.



Obr. 3 Skupiny tmavě růžově fialových krystalů köttigitu II, Jáchymov, šířka obrázku 9 mm. Foto B. Bureš.

Rentgenová difrakční data byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití CuK α záření (40 kV, 40 mA). Práškové preparáty byly nanášeny v acetonové suspenzi na nosič zhotovený z monokrystalu křemíku a následně pak byla pořízena difrakční data ve step-scanning režimu (krok 0.01°, načítací čas 8 s/krok detektoru, celkový čas experimentu cca 15 hod.). Získaná data byla vyhodnocena pomocí softwaru ZDS pro DOS (Ondruš 1993) za použití profilové funkce Pearson VII. Zjištěná rentgenová prášková data byla indexována na základě teoretického záznamu vypočteného programem Lazy Pulverix (Yvon et al. 1977) z publikovaných krystalových strukturních dat (Hill 1979), parametry základních cel pak byly zpřesněny pomocí programu Burnham (1962).

Chemické složení bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta, MU Brno, analytik J. Sejkora) za podmínek: vlnové disperzní analýza, napětí 15 kV, proud 5 nA, průměr svazku 10 μ m, standardy a použité vlnové délky: albit (NaK α), sanidin (AlK α , SiK α , KK α), spessartin (MnK α), Mg $_2$ SiO $_4$ (MgK α), fluorapatit (PK α , CaK α), almadin (FeK α), gahnit (ZnK α), lammerit (CuK α , AsL α), vanadin (PbM α , ClK α), Co (CoK α), Ni $_2$ SiO $_4$ (NiK α), ScVO $_4$ (VK α), Sb (SbL β) a SrSO $_4$ (SK α). Obsahy měřených prvků, které nejsou uvedeny v tabulkách, byly pod mezí detekce přístroje (cca 0.03 - 0.05 hm. %). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985). Vyšší sumy analýz po dopočtu teoretického obsahu vody jsou pravděpodobně vyvolány částečnou dehydratací köttigitu ve vakuu elektronového mikroanalýzátoru a nestabilitou při působení elektronového svazku.

Charakteristika nálezu a zjištěné mineralizace

Historicky velmi významný rudní revír Jáchymov v Krušných horách (Česká republika) je klasickým příkladem Ag + As + Co + Ni + Bi + U hydrotermální žilné mineralizace. Rudní žíly jsou zde lokalizovány v komplexu středně metamorfovaných sedimentárních hornin kambrického až ordovického stáří v kontaktní aureole variských granitoidů. Většina primárních rudních minerálů vznikla z mezotermálních fluid variského stáří (Ondruš et al. 2003a,c).

Primární i supergenní mineralizace jáchymovského rudního revíru je vzhledem k jejímu světově unikátnímu charakteru (více než 420 známých druhů) v posledních dvaceti letech velmi intenzivně studována (viz souhrnné práce Ondruše et al. 1997, 2003a,b,c; Hloušek et al. 2014).

Při dokumentaci mineralogických poměrů na patře Daniel v důlním poli jámy Svornost (centrální část jáchymovského rudního revíru) byl v oblasti křížení žil Marie a Geyer zjištěn pozoruhodný výskyt dvou morfologicky odlišných typů Mn-bohatého köttigitu.

Žíla Marie s generálním směrem 340° a strmým úklonem patří mezi severojižní žíly východní části důlního pole Svornost. Její mocnost se obvykle pohybuje mezi 3 - 30 cm a v její výplni převládá kalcit, křemen, alterované svory a tektonický jíl. Podle průzkumu na barevné kovy (Veselý 1982) je zrudnění nepravidelné ve formě hnízd nebo závalků ležících většinou v krátkých vzdálenostech od sebe. V největším rozsahu byla žíla Marie dobývána v blízkosti žíly Geyer a jejich odžilků, na patře Daniel byla rozfárána v délce 230 m.

Cca 60 m jižně (po žíle Marie) od křížení žil Marie a Geyer byla v dobývce zastížena nepojmenovaná východozápadní žilná struktura, která vzhledem ke svému směru náleží nejspíše k odžilkům žíly Geyer. Tato žilná struktura byla rozfárána od dobývky cca 20 m na V a 70 m na Z. Její žilná výplň je zcela odlišná od žíly Marie; je tvořena nepravidelnými čočkami a žilkami světlého až bílého křemene s dutinami (do 10 cm), vzniklými pravděpodobně rozpouštěním původní karbonátové výplně; z rudních minerálů byl lokálně zjištěn jen niklskutterudit. Cca 50 m od dobývky směrem na Z žilná struktura zřetelně nadužuje na cca 40 cm a dochází zde také ke změně hydrologických poměrů, kdy z relativně suchého prostředí dobývky a větší části chodby vedené po odžilku začíná přibývat vlhkosti až po zřetelné odkapávání vody ze žíly u stropu chodby. Na uvedeném místě nebyla pozorována žádná zřetelná tektonická porucha. Z odkapávající vody na stropě a počvě chodby vznikají (sub)recentně sintry a povlaky tvořené dvěma morfologicky odlišnými typy köttigitu, jejichž podrobné studium je námětem této práce.

Charakteristika köttigitu

Více zastoupený köttigit I se vyskytuje jako bohaté krystalické povlaky (na ploše až 150 cm^2) na stropě, v horní části stěn a na počvě štoly, kam dopadá voda ze stropu chodby. Je světle růžový, průsvitný jen v drobných úlomcích a vykazuje jen nevýrazný skelný lesk (obr. 1). Charakteristicky vytváří velmi křehké krystalické agregáty



Obr. 4 Agregáty köttigitu II složené z tabulkovitých krystalů, Jáchymov, šířka obrázku 5 mm. Foto B. Bureš.



Obr. 5 Skupina dokonale vyvinutých tabulkovitých krystalů köttigitu II, Jáchymov, šířka obrázku 4 mm. Foto B. Bureš.

o velikosti do 1 - 2 mm, vzhledu poloroztaženého vějíře, narůstající nejužší stranou na podložku (obr. 2). Agregáty jsou složené z nedokonale vyvinutých až kostrovitých krystalů o velikosti do 0.5 mm.

Vzácnější köttigit II byl zjištěn jen v okolí křemenných žilek na stropě chodby. Je sytě červenofialový až karmínový, agregáty jsou průsvitné s nevýrazným kolébavým leskem (obr. 1); jeho krystaly jsou průsvitné až průhledné s intenzivním skelným leskem (obr. 3 - 5). Jednotlivé dobře vyvinuté tabulkovité krystaly o velikosti do 2 mm srůstají do nevelkých skupin nebo vytvářejí krystalické povlaky, místy s nepravidelným až ledvinitým povrchem na ploše až 10 cm^2 .

Krystalické agregáty köttigitu II místy prorůstají s köttigitem I a není tedy možné jednoznačně určit jejich vztah a vzájemné stáří. Oba typy köttigitu narůstají pouze na povrch hornin důlní chodby, ani v jednom případě nebyl pozorován jejich výskyt přímo v puklinách nebo dutinách křemenné žiloviny, ty jsou bez jakékoliv pozorovatelné supergenní mineralizace.

Tabulka 2 Rentgenová prášková data köttigitu z Jáchymova

köttigit I						köttigit II		
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs.}</i>	<i>l_{obs.}</i>	<i>d_{calc.}</i>	<i>d_{obs.}</i>	<i>l_{obs.}</i>	<i>d_{calc.}</i>
1	1	0	7.966	8.6	7.985	7.963	3.6	7.980
0	2	0	6.714	100.0	6.724	6.717	100.0	6.725
2	0	0	4.957	2.6	4.962	4.954	1.0	4.957
0	0	1	4.604	5.7	4.610	4.606	0.2	4.606
1	1	-1	4.411	10.3	4.415	4.408	1.1	4.412
1	3	0	4.082	4.5	4.085	4.083	1.8	4.085
2	2	0	3.990	1.3	3.993	3.987	0.6	3.990
2	0	-1	3.926	4.5	3.929	3.923	0.7	3.925
1	1	1	3.669	4.5	3.671	3.668	0.4	3.669
0	4	0	3.361	7.0	3.362	3.362	3.1	3.363
1	3	-1	3.234	23.4	3.235	3.234	4.5	3.235
3	1	0	3.211	4.0	3.212	3.209	1.2	3.209
3	1	-1	3.019	6.0	3.020	3.017	1.2	3.017
2	0	1	3.007	13.0	3.007	3.005	2.1	3.005
2	4	0	2.783	4.6	2.783	2.782	1.9	2.783
2	2	1	2.745	13.5	2.745	2.744	2.9	2.743
0	4	1	2.716	18.1	2.716	2.715	3.9	2.716
3	3	0	2.661	7.6	2.662	2.660	2.7	2.660
1	5	0	2.596	0.7	2.596	2.596	0.2	2.596
2	4	-1	2.554	5.2	2.554	2.553	1.3	2.554
4	0	-1	2.4715	4.4	2.4713	2.4683	1.1	2.4688
1	1	-2	2.3502	5.5	2.3502	2.3491	0.2	2.3486
1	5	-1	2.3309	11.5	2.3311	2.3306	3.1	2.3312
4	2	-1	2.3201	2.7	2.3196			
2	2	-2	2.2076	3.3	2.2075	2.2051	0.3	2.2062
1	5	1	2.1983	2.9	2.1984	2.1982	0.7	2.1982
0	2	2	2.1802	1.0	2.1802			
1	1	2	2.0999	3.1	2.0997			
3	5	0	2.0870	6.3	2.0869	2.0863	2.2	2.0863
2	6	0	2.0426	0.9	2.0426	2.0433	0.4	2.0426
0	6	1	2.0157	2.5	2.0156	2.0159	0.5	2.0158
4	4	-1	1.9914	1.3	1.9912	1.9912	0.3	1.9901
5	1	0	1.9642	1.9	1.9636	1.9622	0.5	1.9615
3	3	-2	1.9587	2.5	1.9584	1.9571	0.3	1.9573
2	6	-1	1.9469	0.7	1.9468	1.9473	0.2	1.9467
1	3	2	1.9209	6.8	1.9207	1.9202	0.7	1.9196
2	0	2	1.9084	1.0	1.9081			
5	3	-1	1.8465	0.8	1.8461	1.8453	0.2	1.8445
2	6	1	1.7974	0.8	1.7971	1.7955	0.2	1.7968
3	5	1	1.7935	0.4	1.7931			
1	7	-1	1.7772	1.9	1.7769	1.7774	0.7	1.7770
3	5	-2	1.6927	2.9	1.6922	1.6925	0.5	1.6916
0	8	0	1.6813	13.0	1.6809	1.6819	4.5	1.6814
1	5	2	1.6681	4.4	1.6677	1.6675	0.9	1.6671
4	6	-1	1.6597	3.0	1.6602	1.6587	0.7	1.6597

Rentgenová prášková data

Rentgenová prášková data obou studovaných typů köttigitu jsou si velmi blízká (tab. 2) a odpovídají publikovaným údajům pro As-dominantní členy skupiny vivianitu i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury köttigitu publikovaného Hillem (1979); intenzity difrakčních maxim köttigitu II jsou výrazně ovlivněny přednostní orientací (*0k0*) typu vyvolanou dokonalou štěpností minerálu v tomto směru. Při porovnání zpřesněných parametrů základní cely obou studovaných typů köttigitu (tab. 3) s daty publikovanými pro köttigit a další As-dominantní členy skupiny vivianitu je zřejmé zvýšení hodnot všech parametrů o 0.02 - 0.05 Å; tento jev je pravděpodobně vyvolán zvýšenými obsahy Mn ve studovaných vzorcích.

Chemické složení

Pro chemické složení obou studovaných typů köttigitu (tab. 4 a 5) jsou charakteristické dominantní obsahy Zn a As; mezi kationty se významně uplatňují i další prvky - zejména Mn (0.30 - 0.60 *apfu*), Mg (0.16 - 0.58 *apfu*), Co (0.14 - 0.17 *apfu*) a Ni (0.09 - 0.55 *apfu*). Köttigit II se vyznačuje výrazně vyšší chemickou variabilitou (obr. 6 a 7) a současně i výrazně vyššími obsahy Co (do 0.17/0.52 *apfu*) a Ni (do 0.16/0.55 *apfu*) ve srovnání s köttigitem I. Obsahy P zjištěné v aniontové pozici jsou zcela minoritní a nepřesahují 0.04 *apfu*.

Empirický vzorec köttigitu I (průměr šesti bodových analýz) lze na bázi 2 *apfu* (As+P) vyjádřit jako $(\text{Zn}_{1.86}\text{Mn}_{0.44}\text{Mg}_{0.31}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.12}\text{Ca}_{0.10})_{\Sigma 2.98}(\text{AsO}_{4/1.98}(\text{PO}_{4/0.02})\cdot 8\text{H}_2\text{O}$; köttigitu II (průměr devíti bodových analýz) pak na stejné bázi jako $(\text{Zn}_{1.46}\text{Mn}_{0.49}\text{Co}_{0.34}\text{Mg}_{0.29}\text{Ni}_{0.24}\text{Ca}_{0.07})_{\Sigma 2.89}(\text{AsO}_{4/1.99}(\text{PO}_{4/0.01})\cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Tabulka 3 Parametry základní cely köttigitu a dalších As-dominantních členů skupiny vivianitu (pro monoklinickou prostorovou grupu C2/m)

			<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	β [°]	<i>V</i> [Å ³]
köttigit I	Zn	tato práce	10.283(1)	13.448(1)	4.7761(6)	105.18(1)	637.4(1)
köttigit II	Zn	tato práce	10.272(2)	13.451(1)	4.773(1)	105.18(1)	636.4(2)
köttigit	Zn	Hill (1979)	10.241(3)	13.405(3)	4.757(2)	105.21(2)	630.2(2)
köttigit	Zn	Sturman (1976)	10.240(6)	13.401(8)	4.752(2)	105.12(2)	629.5
manganohöresit*	Mn	Gabrielson (1954)	10.38(2)	28.09(5)	4.77(5)	105.70	1340
erytrín	Co	Wildner et al. (1996)	10.251(3)	13.447(4)	4.764(1)	104.98(1)	634.4
annabergit	Ni	Wildner et al. (1996)	10.179(2)	13.309(3)	4.725(1)	105.00(1)	618.2
höresit	Mg	Jambor, Dutrizac (1995)	10.137(2)	13.445(2)	4.754(1)	101.73(2)	634.2
parasympleisit	Fe	Sturman (1976)	10.276(4)	13.480(5)	4.771(2)	105.02(5)	638.3
babánekít	Cu	Plášil et al. (2012)	10.1742(2)	13.5104(3)	4.7489(1)	105.416(2)	629.28(3)

manganohöresit* - data jsou Gabrielsonem (1954) uváděny pro celu s dvojnásobným parametrem *b* v prostorové grupě *P2₁/c*.

Diskuse a závěr

Oba typy köttigitu zjištěné na popisovaném výskytu jsou (sub)recentním produktem supergenní depozice ze stékající a odkapávající vody, která protéká dutinatou žilnou strukturou odžilku žíly Geyer. Pozoruhodné je převládající zastoupení Zn v chemickém složení obou typů studovaného köttigitu; v žilném materiálu odkrytém v důlní chodbě byl jako jediný primární minerál zjištěn niklskutterudit. Dominantní zastoupení Zn (proti Co, Ni a dalším prvkům) je pravděpodobně způsobeno jeho řádově vyšší mobilitou v supergenních vodách (Williams 1990).

Velmi neobvyklé jsou také zvýšené obsahy Mn v obou typech köttigitu; Mn je obvykle v Co-Ni-Zn-Cu dominantních členech skupiny vivianitu zastoupen jen v minimální míře; Mn-dominantní člen skupiny manganohörnesitu vytváří nejčastěji přechodné členy s hörnesitem (Gabrielson 1954) nebo parasympletem (Sejkora, *nepublikovaná data*). Mn se do působících supergenních roztoků pravděpodobně uvolňuje rozkladem žilných karbonátů (dolomitu).

Tabulka 4 Chemické složení köttigitu I (hm. %)

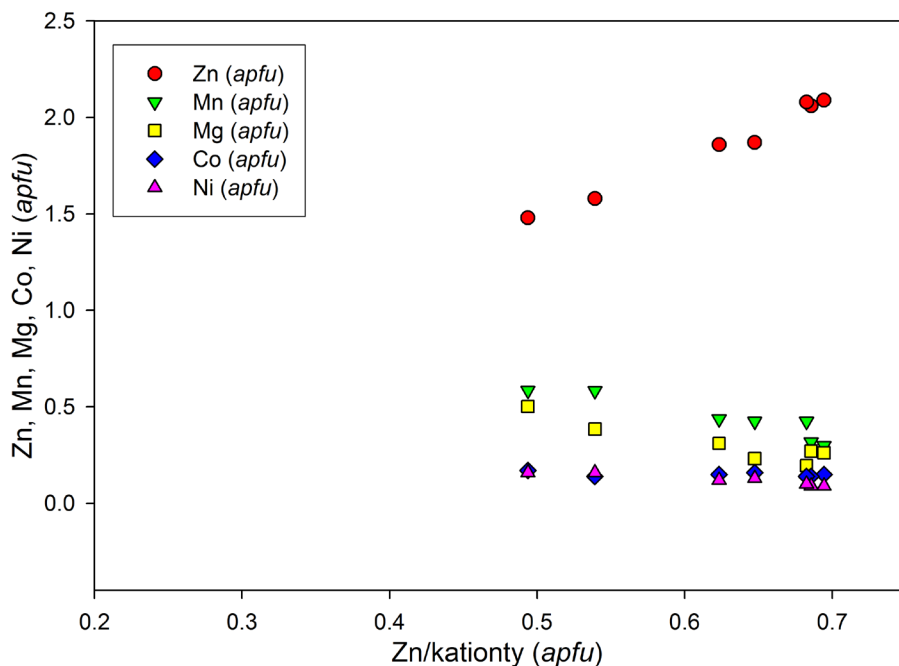
	mean	1	2	3	4	5	6
CaO	1.06	1.32	1.37	1.10	0.76	0.80	1.00
MgO	2.31	1.99	2.14	3.93	2.79	1.67	1.33
CuO	0.03	0.00	0.00	0.00	0.18	0.00	0.00
CoO	2.05	2.10	1.98	2.49	1.87	2.11	1.76
NiO	1.65	1.21	1.35	2.28	2.09	1.70	1.27
MnO	5.72	3.99	4.39	8.07	7.43	5.38	5.07
ZnO	27.81	32.04	32.65	23.38	23.08	27.26	28.44
As ₂ O ₅	41.80	42.57	44.15	44.29	40.78	40.55	38.47
P ₂ O ₅	0.32	0.50	0.44	0.23	0.27	0.33	0.14
H ₂ O*	26.53	27.20	28.13	28.00	25.85	25.76	24.27
total	109.27	112.91	116.60	113.77	105.09	105.57	101.74
Ca	0.102	0.124	0.125	0.101	0.075	0.080	0.106
Mg	0.311	0.262	0.271	0.502	0.385	0.232	0.196
Cu	0.002	0.000	0.000	0.000	0.012	0.000	0.000
Co	0.149	0.148	0.136	0.171	0.139	0.158	0.139
Ni	0.120	0.086	0.093	0.157	0.156	0.128	0.101
Mn	0.438	0.298	0.317	0.585	0.584	0.424	0.424
Zn	1.856	2.087	2.056	1.479	1.581	1.874	2.076
Σ M	2.978	3.005	2.998	2.996	2.933	2.895	3.042
As	1.976	1.963	1.968	1.984	1.978	1.974	1.988
P	0.024	0.037	0.032	0.016	0.022	0.026	0.012
Σ T	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
H ₂ O	7.999	8.001	8.000	7.999	7.999	8.000	8.001

H₂O* - obsah vypočtený na základě 8 H₂O v ideálním vzorci köttigitu; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi (As+P) = 2 apfu.

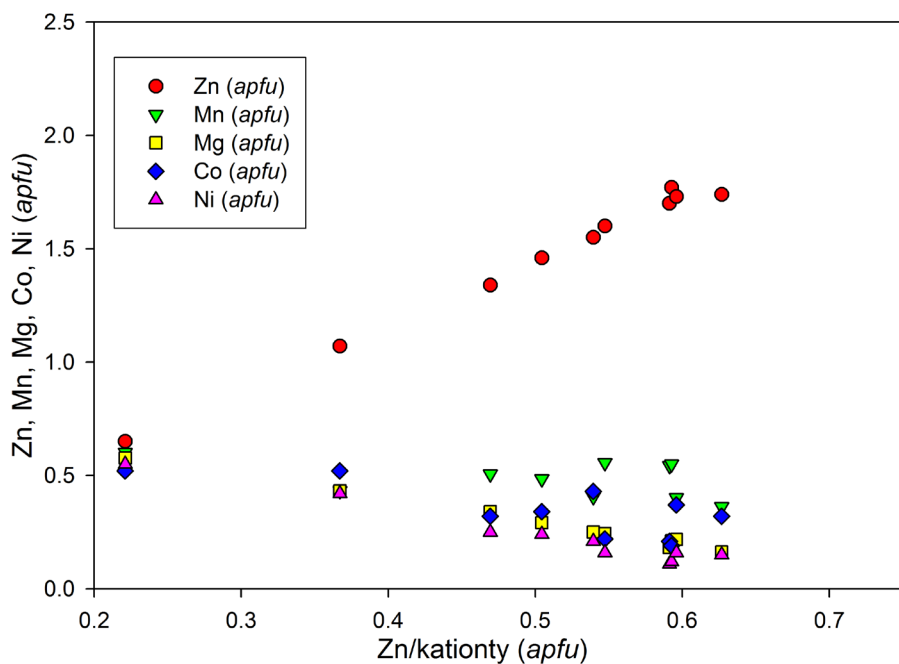
Tabulka 5 Chemické složení köttigitu II (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CaO	0.73	0.45	0.30	1.02	0.22	1.44	1.27	0.25	0.36	1.28
MgO	2.07	4.16	2.99	2.53	1.75	1.76	1.32	1.48	1.17	1.51
CuO	0.05	0.11	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20
CoO	4.53	6.98	6.71	4.35	5.63	2.93	2.79	4.65	4.27	2.49
NiO	3.15	7.34	5.39	3.49	2.68	2.16	1.52	2.07	2.06	1.61
MnO	6.08	7.61	5.27	6.60	4.99	7.06	6.90	4.80	4.58	6.89
ZnO	20.98	9.50	14.97	20.07	21.78	23.30	24.76	23.83	25.21	25.43
As ₂ O ₅	40.44	40.87	39.38	42.07	39.65	40.85	40.92	38.72	40.98	40.52
P ₂ O ₅	0.11	0.13	0.10	0.15	0.08	0.20	0.17	0.07	0.02	0.06
H ₂ O*	25.47	25.76	24.80	26.53	24.95	25.82	25.84	24.35	25.72	25.47
total	103.61	102.91	100.03	106.81	101.71	105.51	105.50	100.22	104.37	105.46
Ca	0.074	0.045	0.031	0.099	0.022	0.143	0.127	0.026	0.036	0.129
Mg	0.291	0.577	0.431	0.340	0.250	0.244	0.183	0.217	0.162	0.212
Cu	0.003	0.008	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.014
Co	0.342	0.521	0.521	0.315	0.434	0.219	0.208	0.367	0.319	0.188
Ni	0.238	0.549	0.419	0.254	0.207	0.161	0.113	0.164	0.154	0.122
Mn	0.485	0.601	0.431	0.505	0.406	0.555	0.543	0.401	0.361	0.549
Zn	1.459	0.653	1.069	1.340	1.546	1.598	1.697	1.734	1.736	1.768
Σ M	2.893	2.955	2.912	2.854	2.866	2.920	2.870	2.909	2.769	2.983
As	1.991	1.990	1.992	1.988	1.993	1.985	1.986	1.994	1.998	1.995
P	0.009	0.010	0.008	0.012	0.007	0.015	0.014	0.006	0.002	0.005
Σ T	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
H ₂ O	8.000	8.001	8.001	7.999	8.001	8.001	8.001	7.999	8.000	8.000

H₂O* - obsah vypočtený na základě 8 H₂O v ideálním vzorci köttigitu; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi (As+P) = 2 apfu.



Obr. 6 Graf Zn/kationty vs. obsahy Zn, Mn, Mg, Co, Ni (vše v apfu) pro studovaný köttigit I z Jáchymova.



Obr. 7 Graf Zn/kationty vs. obsahy Zn, Mn, Mg, Co, Ni (vše v apfu) pro studovaný köttigit II z Jáchymova.

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat za spolupráci při laboratorním studiu R. Škodovi (Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita Brno). Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2014/01, 00023272).

Literatura

- Burnham Ch. W. (1962) Lattice constant refinement. *Carnegie Inst. Washington Year Book* 61, 132-135.
- Frost R. L., Palmer S. J., Xi Y., Čejka J., Sejkora J., Plášil J. (2013) Raman microscopic study of the hydroxyphosphate mineral plumbogummite $PbAl_3(PO_4)_2(OH, H_2O)_6$. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 103, 431-434.
- Gabrielson O. (1954) Manganiferous hoernesite and manganese-hoernesite from Långban, Sweden. *Arkiv Mineral. Geol.*, 1, 333-337.
- Hill R. J. (1979) The crystal structure of köttigit. *Am. Mineral.* 64, 376-382.
- Jambor J. L., Dutrizac J. E. (1995) Solid solutions in anabergite-erythrite-hörnesite synthetic system. *Can. Mineral.* 33, 1063-1071.
- Ondruš P. (1993) ZDS - A computer program for analysis of X-ray powder diffraction patterns. *Materials Science Forum*, 133-136, 297-300, EPDIC-2. Enchede.
- Ondruš P., Skála R., Plášil J., Sejkora J., Veselovský F., Čejka J., Kallistová A., Hloušek J., Fejfarová K., Škoda R., Dušek M., Gabašová A., Machovič V., Lapčák L. (2013) Švenekite, $Ca[AsO_2(OH)_2]$, a new mineral from Jáchymov, Czech Republic. *Mineral. Mag.* 77, 2711-2724.

- Ondruš P., Veselovský F., Gabašová A., Hloušek J., Šrein V. (2003a) Geology and hydrothermal vein system of the Jáchymov (Joachimsthal) ore district. *J. Czech Geol. Soc.* 48, 3-18.
- Ondruš P., Veselovský F., Gabašová A., Hloušek J., Šrein V. (2003b) Supplement to secondary and rock-forming minerals of the Jáchymov ore district. *J. Czech Geol. Soc.* 48, 149-155.
- Ondruš P., Veselovský F., Gabašová A., Hloušek J., Šrein V., Vavřín I., Skála R., Sejkora J., Drábek M. (2003c) Primary minerals of the Jáchymov ore district. *J. Czech Geol. Soc.* 48, 19-147.
- Ondruš P., Veselovský F., Hloušek J., Skála R., Vavřín I., Frýda J., Čejka J., Gabašová A. (1997) Secondary minerals of the Jáchymov (Joachimsthal) ore district. *J. Czech Geol. Soc.* 42, 3-6.
- Hloušek J., Plášil J., Sejkora J., Škácha P. (2014) Novinky a nové minerály z Jáchymova (2003 - 2014). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 22, 2, 155-181.
- Pauliš P., Toegel V., Malíková R. (2014) Eulytin z ložiska uranových rud Zálesí v Rychlebských horách (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 22, 1, 120-122.
- Plášil J., Čejka J., Škoda R. (2014a) Chalkoalunit, $\text{Cu}^{2+}\text{Al}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_3$, z Červené žíly, Jáchymov (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 22, 2, 227-232.
- Plášil J., Fejfarová K., Hloušek J., Škoda R., Novák M., Sejkora J., Čejka J., Dušek M., Veselovský F., Ondruš P., Majzlan J. (2013a) Štěpíte, $\text{U}(\text{AsO}_3\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, from Jáchymov, Czech Republic: the first natural arsenate of tetravalent uranium. *Mineral. Mag.* 77, 137-152.
- Plášil J., Fejfarová K., Škoda R., Škácha P., Sejkora J., Veselovský F., Hloušek J., Novák M. (2012) Babánekit, IMA 2012-007. CNMNC Newsletter No. 13, June 2012, page 814. *Mineral. Mag.* 76, 807-817.
- Plášil J., Hloušek J., Škoda R. (2013b) Chalkonatronit, $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3$, ze žíly sv. Ducha, Jáchymov (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 21, 2, 228-233.
- Plášil J., Sejkora J., Škoda R., Škácha P. (2014b) The recent weathering of uraninite from the Červená vein, Jáchymov (Czech Republic): a fingerprint of the primary mineralization geochemistry onto the alteration association. *J. Geosci.* 59, 223-253.
- Pouchou J. L., Pichoir F. (1985) "PAP" ($\phi\rho Z$) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.)*. San Francisco Press, San Francisco, 104-106.
- Sejkora J., Čejka J., Malíková R., López A., Xi, Y., Frost R. L. (2014) A Raman spectroscopic study of hydrated molybdate mineral ferrimolybdate, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7-8\text{H}_2\text{O}$. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 130, 83-89.
- Sejkora J., Litochleb J., Čejka J., Černý P. (2013) Výskyt silikátů uranylu (weeksit, kasolit) na uranovém rudním výskytu Zborovy - Nicov u Plánice (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 21, 1, 37-46.
- Sturman B. D. (1976) New data for köttigite and parasymplectite. *Can. Mineral.* 14, 437-441.
- Števkó M., Malíková R. (2014) Supergénne minerály zo štôlne Juraj, Hodruša-Hámre (Slovenská republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 22, 2, 261-268.
- Veselý T. (1982) Lokalizace zrudnění na žilách v důlním poli jámy Svornost a Josef ložiska Jáchymov. MS, závěr. zpráva ÚÚG Praha, duben 1982, 14-15.
- Wildner M., Giester G., Lengauer C. L., McCammon C. A. (1996) Structure and crystal chemistry of vivianite-type compounds: crystal structures of erythrite and anabergite with a Mössbauer study of erythrite. *Eur. J. Mineral.* 8, 187-192.
- Williams P. A. (1990) Oxide zone geochemistry. 285 pp. *Ellis Horwood Ltd., Chichester*.
- Yvon K., Jeitschko W., Parthé E. (1977) Lazy Pulverix, a computer program for calculation X-ray and neutron diffraction powder patterns. *J. Appl. Cryst.* 10, 73-74.