

Supergenní mineralizace slivického pásma (žíla Karel) jv. od Příbrami, Česká republika

Supergene mineralization of the Slivice zone (the Karel vein) SE at Příbram (Czech Republic)

JIŘÍ SEJKORA¹⁾, JIŘÍ LITOCHEB¹⁾, JAN STRNAD²⁾ A JIŘÍ KUBICA³⁾

¹⁾ Národní muzeum, Václavské náměstí 68, 115 79 Praha 1

²⁾ V Nedanínách 1364, 250 88 Čelákovice

³⁾ Mariánská 411, 261 01 Příbram VII

SEJKORA J., LITOCHEB J., STRNAD J., KUBICA J. (2008): Supergenní mineralizace slivického pásma (žíla Karel) jv. od Příbrami, Česká republika. - *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **16/1**, 1-10. ISSN: 1211-0329.

Abstract

The iron ores were exploited from the Karel vein between villages Milín and Slivice (the Slivice tectonic zone), SE at Příbram (Czech Republic) up to 19th century. Majority of old mine dumps there are aplaned today. During field works in 2007 - 2008 years the fragments of quartz - hematite gangue with occurrence of supergene minerals were rarely found at the rest of dump materials. Mimetite forming there light greenish white crystalline aggregates up to 2 cm in size is hexagonal with unit-cell parameters a 10.2417(5), c 7.4431(7) Å, V 676.12(7) Å³ and empirical formula $(\text{Pb}_{5.15}\text{Ca}_{0.05})_{\Sigma 5.20} [(\text{AsO}_4)_{2.89}(\text{PO}_4)_{0.07}(\text{SiO}_4)_{0.02}(\text{VO}_4)_{0.02}]_{\Sigma 3.00} [\text{Cl}_{1.05}(\text{OH})_{0.24}\text{F}_{0.09}]_{\Sigma 1.38}$. Light green aggregates up to 1 - 2 cm formed by tiny columnar crystals are represented by strongly chemically zoned pyromorphite-like minerals: pyromorphite, Ca-rich pyromorphite and phosphohedyphane. Chemical composition data are given for all described members, the unit-cell parameters for Ca-rich pyromorphite are following: a 9.9608(5), c 7.3112(7) Å, V 628.21(7) Å³. The last found supergene mineral is malachite forming green acicular crystalline aggregates up to 3 mm in size with unit-cell parameters a 3.239(1), b 11.957(2), c 9.478(2) Å, β 98.58(2)° and V 363.0(1) Å³.

Key words: iron mineralization, history of mining, geology, supergene minerals, mimetite, phosphohedyphane, pyromorphite, malachite, X-ray powder data, unit-cell parameters, chemical composition, Slivice near Příbram, Czech Republic

Úvod

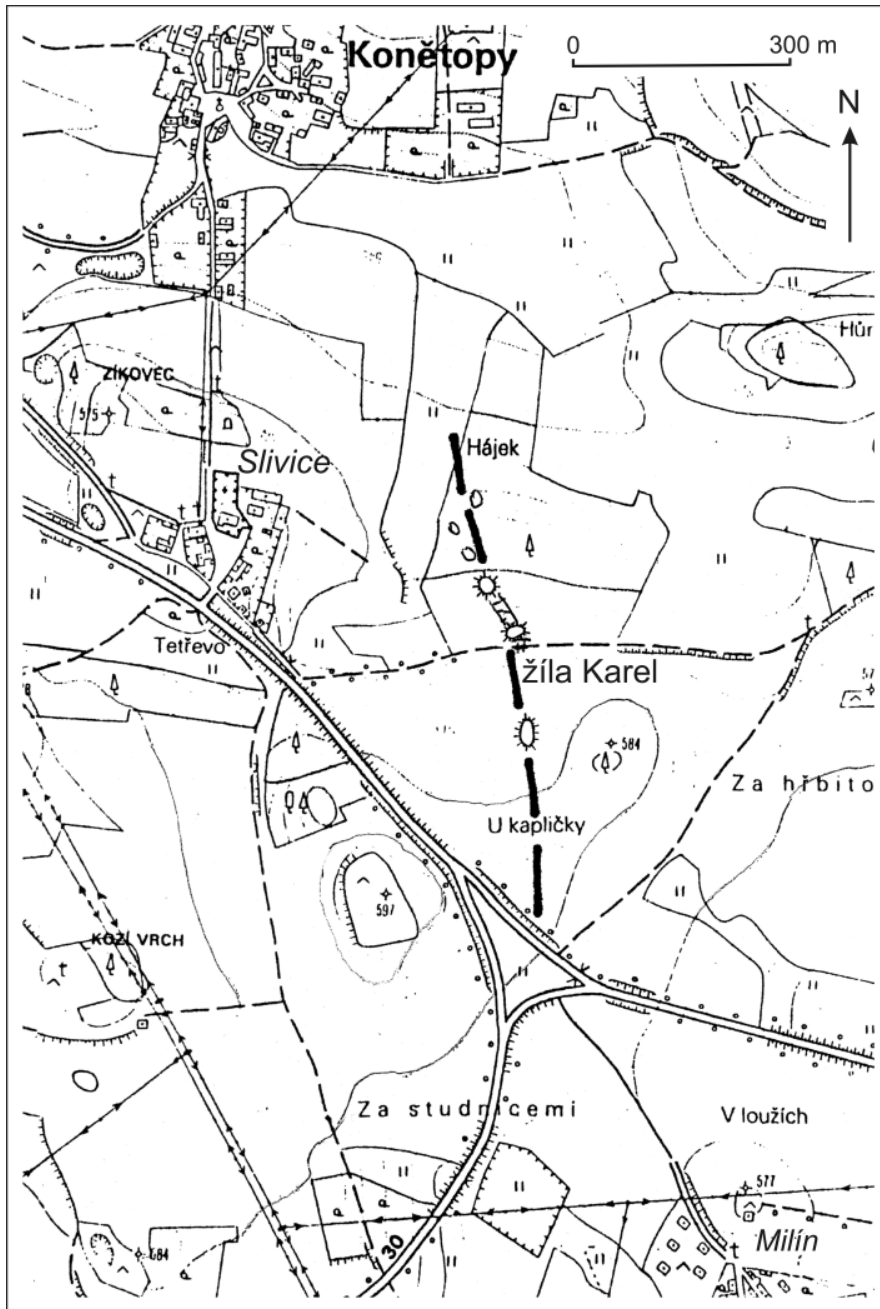
V letech 2007 - 2008 byla v místech povrchového průběhu historicky dobývané žíly Karel slivického pásma s Fe (+Pb,Zn,Ag) mineralizací mezi Slivicí a Milínem jv. od Příbrami v úlomcích nalezena zajímavá a z lokality dosud neznámá asociace supergenních minerálů Pb a Cu. Cílem předloženého příspěvku je jednak shrnout dosavadní historické, ložiskové a mineralogické poznatky o slivickém pásmu a jeho hlavní žíle Karel, jednak prezentovat výsledky provedeného terénního a laboratorního výzkumu s důrazem na zmíněné supergenní minerály.

Historie těžebních a průzkumných prací

Těžební práce na žíle Karel slivického povrchového pásma mezi Milínem, Slivicí a Konětopy (obr. 1) jsou poprvé zmiňovány v 16. století, kdy je u Slivice v roce 1567 připomínán důl Šťastného zmrtychstání (Fröliche Auferstehung) (Diviš 1926; Valta 1936). Z kusých historických zmínek je zřejmé, že předmětem zájmu z počátku byly rudy stříbra, později jen rudy železa. Těžba železných rud však mohla probíhat již mnohem dříve. Na analogické a cca 5.5 km na V ležící lokalitě Raděnice Pleiner (1971) prokázal těžbu a zpracování Fe-rud v období od konce 12. století a v průběhu 13. století, v mladší etapě (14. - 15. století) byly zde zpracovávány i rudy olovené. K obnově dolování Fe-rud u Slivice a Milína dochází kolem roku 1770. Počátkem 19. století byl u Slivice v činnosti důl sv. Konráda (St. Conradszeche), kde se na žíle (patrně

Karel) o mocnosti 4 stopy ročně těžilo kolem 6000 centů rudy s obsahem 29 % Fe (Streinz 1828; Hrabák 1909). Ze železnorudných dolů, situovaných v okolí Příbrami na území panství Colloredo-Mansfeldském (včetně Slivice) byla ruda zpracovávána v železárnách v Obecnici u Příbrami a ve Staré Huti u Dobříše. Těžba Fe-rud u Slivice byla patrně ukončena v polovině 19. století.

Pásmo hald a pinek na výchozu žíly Karel bylo v průběhu 20. století předmětem několika ložiskově geologických průzkumů, které však v žádné etapě nepřinesly podrobnější informace o povaze a vývoji mineralizace. Po terénní revizi Kratochvíla (1943) s negativními závěry byl v letech 1950 - 1951 v rámci průzkumu na radioaktivní suroviny jv. od Slivice (cca 130 m z. od kóty 584 m n. m.) vyhlouben šurf č. 7 Slivice a z něj vyraženo 97 m chodeb. Hlubková úroveň báňského průzkumu a výsledky nejsou známy. Poslední průzkumné práce na žíle Karel se uskutečnily v 70. letech 20. století v rámci vyhledávacího průzkumu na Ag, Pb, Zn, Cu suroviny (projekt Milínsko) Geoindustrií Praha. Anomalie s. - j. směru, zjištěná půdní metalometrií, byla ověřována vrty a rýhami. Vrtným průzkumem byla sice ověřena až 14 m mocná zóna hydrotermálně rozložených (hematitizovaných) hornin, ale pro velmi nízký výnos jádra nebylo možné provést ložiskově geologické vyhodnocení (Králik 1978a). Žíla Karel byla později v hloubce 500 m pod povrchem překřížena překopem na 11. patře průzkumné šachty č. 68 Milín (vyhloubena nedaleko železniční stanice Milín) a pod označením žíla Mi-17 byla vysledována na vzdálenost 330 m. Pro nízké obsahy Ag, Pb a Zn v žilné výplni i báňský prů-



Obr. 1 Topografická situace žíly Karel u Slivice.



Obr. 2 Haldy po historické těžbě Fe-rud v lese v. od Slivice. Foto J. Litochleb, květen 2008.

zkum skončil negativně (Králík 1978b).

V současnosti jsou povrchové pozůstatky po těžbě železných rud mezi Milínem a Slivicí zcela aplanovány, pouze v s. části žíly Karel (les v poloze Hájek; obr. 1) směrem na Konětopy jsou zachovány hluboké pinky s velkými obvaly hematitizovaného materiálu (obr. 2).

Charakteristika mineralizace

Žíla Karel je jednou z mineralizovaných poruch v rámci slivického (někdy též rtišovického) tektonického pásma, které probíhá endokontaktní zónou středoečeského plutonu na vzdálenost 2 - 2.5 km od Rtišovic (na JV přes Milín a Slivici ke Konětopům (na SZ) do prostoru příbramského uran-polymetalického revíru. Vlastní žíla Karel má téměř s. - j. směr, úklon 70 - 75° k Z a mocnost 1.2 - 1.5 m a je vyvinuta v pásmu silně hydrotermálně alterovaných hornin (hematitizace, silicifikace) o mocnosti i přes 10 m (zejména v připovrchových částech). Je typickým příkladem mineralizovaných žilných struktur, vyskytujících se jak v periferních částech březohorského ložiska, tak v rámci příbramského železno-rudného revíru (Litochleb et al. 2003), které mají v připovrchových partiích vyvinuté poměrně bohaté Fe-zrudnění (v minulosti intenzívně těžené) a v hlubších částech naopak velmi chudé polymetalické zrudnění. Na tento fakt upozornil již Kettner (1917). Podle Píši (1966) náležejí železné rudy v okolí Příbrami zónám supergeneze hydrotermálních, převážně sideritových žil, které jsou součástí polyascendentní polymetalické mineralizace.

Podle skrovných literárních údajů (in Kratochvíl 1961, 1963) byla dobývána výplň žíly Karel tvořena při povrchu hlavně železitým křemenem, hematitem, goethitem, „limonitem“, „psilomelanem“, v hlubších partiích přibýval siderit, místy pyrit, galenit a sfalerit. Podle analýz vzorků z povrchového průřezu Geindustrie Praha dosahovaly obsahy sledovaných prvků ve výchozovém pásmu žíly jen ojediněle kolem 1 % Pb, 0.6 %

Zn a do 60 ppm Ag.

Žilná struktura Mi - 17, překřížená překopem z průzkumné šachty č. 68 Milín, představuje hloubkové pokračování žíly Karel. Při okrajích výplně žíly převládá hrubě krystalický načervenalý kalcit páskované textury, v centrálních partiích se objevuje hematit, goethit, křemen a místy i tabulkovitý baryt. Podle vyhodnocení souboru analýz vzorků z této žíly se jen ojediněle objevují zvýšené obsahy Pb (do 0.8 %) a Zn (do 0.1 %), místy i Ag a Sb (Králík 1978a,b).

Poznatky terénní revize (2007 - 2008)

S výjimkou výrazných pinek a obvalů v lesíku v. od Slivice (obr. 2) jsou veškeré haldy po těžbě Fe-rud v polích mezi Slivicí a Milínem aplanovány. Na jejich dřívější existenci upozorňují nápadně červenohnědě zbarvená místa v orníční vrstvě (obr. 3) a mnohdy hojné úlomky Fe-zrudnění a křemenné žiloviny v půdním skeletu (např. v poloze U Kapličky a dále k JJV směrem k Milínu). V úlomcích o velikosti i přes 10 - 20 cm převažuje jasně červený, červenohnědý nebo žlutohnědý masivní až drobně kavernózní železitý křemen, v jeho drúzových partiích šedobílý až čirý obecný křemen, záhněda a místy i ametyst s vývojem krystalů do dutin, někdy s povlaky modravě bílého chalcedonu. Méně častý je žlutohnědý opál. Z rudních minerálů bývá v úlomcích přítomen masivní hematit, částečně přeměněný v „limonit“, paprscité agregáty goethitu a černý ledvinitý „psilomelan“, často ve vzájemných srůstech. Textura žilné výplně je masivní, páskovaná, drobně kavernózní nebo drúzová. V remízku na kótě 584 m n. m. nedaleko polohy U Kapličky (obr. 4) jsou v agrárních haldičkách (svezený kamenitý materiál z okolních polí) hojně zastoupeny kromě úlomků chudého Fe-zrudnění zejména zvětrávání odolné, až přes 50 cm velké bloky žlutohnědě až červenohnědě zbarveného drobně kavernózního křemene, který obsahuje nepravidelné žilky a čočky kouřového hřebenovitého křemene a mladšího bělavého až čirého křemene s krystalovým zakončením jedinců do dutin.

V dutinách nebo na trhlínách některých nalezených vzorků Fe-křemenné mineralizace byly zjištěny supergenní minerální fáze, které byly předmětem podrobnějšího mineralogického výzkumu, jehož výsledky jsou shrnuty v tomto příspěvku. Dokladový materiál je uložen v mineralogické sbírce Národního muzea (P1P 29/2008) a ve sbírkách spoluautorů článku (J. S., J. K.).

Použitá metodika výzkumu

Povrchová morfologie vzorků byla sledována v dopadajícím světle pomocí optického mikroskopu Nikon SMZ1500, její detaily pak v obrazu sekundárních elektronů na elektronovém scanovacím mikroskopu Jeol JSM-6380 (Přírodovědecká fakulta UK, Praha).

Rentgenová prášková data byla získána pomocí HZG4-AREM/Seifert za podmínek: záření CuK α , 50 kV, 40 mA, step-scanning. Získané difrakční záznamy byly zpracovány pomocí programu ZDS (Ondruš 1993), poloha jednotlivých difrakčních maxim byla vypřesněna za použití profilové funkce Pearson VII. Zjištěná difrakční maxima byla indexována na základě teoretických záznamů vypočtených programem Lazy Pulverix (Yvon et al. 1977) z krystalových strukturních dat publikovaných pro jednotlivé zjištěné minerální druhy, jejich mřížkové para-



Obr. 3 Místa aplanovaných hald v poli v poloze U Kapličky jv. od Slivice s úlomky mineralizace v půdním skeletu. Foto J. Litochleb, březen 2008.



Obr. 4 Agrární haldičky v remízku na kótě 584 m n. m. s úlomky a bloky granitoidních hornin a Fe-křemenné mineralizace sliivického pásma. Foto J. Litochleb, březen 2008.

metry pak byly vypřesněny metodou nejmenších čtverců pomocí programu Burnhama (1962).

Chemické složení bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta MU, Brno) za podmínek: WD analýza, 15 kV, 10 nA, průměr svazku elektronů 2 μ m, použité standardy: andradit (Ca, Fe), baryt (Ba, S), gahnit (Al), spinel (Mg), diopas (Cu), rodonit (Mn), ZnO (Zn), fluoraopatit (P, F), titanit (Ti), vanadinit (Cl), PbSe (Pb), SrSO₄ (Sr), V (V) a InAs (As). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0.02 - 0.05 hm. % pro jednotlivé prvky). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

Charakteristika zjištěných supergenních minerálů

Mimetit byl vzácně nalezen v podobě polokulovitěho agregátu o průměru 2 cm, světle zelenavě bílé barvy, mastného lesku s koncentrickými zónami jemně lístečkovitého hematitu a náznakem krystalového vývoje v centru agregátu (obr. 5). Zjištěn byl v čočce bělavého až kouřového křemene, vyvinuté v masivním až drobně kavernózní-



Obr. 5 Zelenavě bílý kulovitý agregát mimetitů se zónami hematitu v křemenné čočce. Šířka obrázku 22 mm, foto J. & E. Sejkora.

Tabulka 1 Rentgenová prášková data mimetitů

<i>h k l</i>	$d_{obs.}$	I/I_o	$d_{calc.}$	<i>h k l</i>	$d_{obs.}$	I/I_o	$d_{calc.}$	<i>h k l</i>	$d_{obs.}$	I/I_o	$d_{calc.}$
1 0 0	8.887	2	8.870	3 2 0	2.0335	8	2.0348	1 5 1	1.5576	8	1.5577
1 1 0	5.117	4	5.121	2 1 3	1.9938	20	1.9943	5 1 1			1.5577
2 0 0	4.432	20	4.435	1 2 3			1.9943	3 3 2	1.5513	10	1.5515
1 1 1	4.216	10	4.219	2 3 1	1.9624	25	1.9628	4 0 4	1.4249	3	1.4254
2 0 1	3.813	8	3.810	3 2 1			1.9628	2 5 0	1.4206	5	1.4203
0 0 2	3.720	7	3.722	4 1 0	1.9350	29	1.9355	5 2 0			1.4203
1 0 2	3.431	16	3.432	1 4 0			1.9355	3 3 3	1.4058	4	1.4063
1 2 0	3.351	46	3.352	4 0 2	1.9046	19	1.9049	5 2 1	1.3949	6	1.3951
2 1 0			3.352	0 0 4	1.8606	7	1.8608	2 5 1			1.3951
1 2 1	3.055	100	3.057	2 3 2	1.7851	2	1.7854	6 0 2	1.3737	3	1.3739
1 1 2	3.010	70	3.011	5 0 0	1.7724	2	1.7739	3 2 4			1.3732
3 0 0	2.955	93	2.957	3 1 3	1.7472	3	1.7469	2 1 5	1.3608	4	1.3605
2 0 2	2.849	3	2.851	1 4 2	1.7168	5	1.7172	1 2 5			1.3605
3 0 1	2.749	3	2.748	4 1 2			1.7172	4 3 2	1.3572	8	1.3577
2 2 0	2.560	3	2.560	2 0 4			1.7159	1 6 0	1.3523	6	1.3526
2 1 2	2.491	2	2.491	4 2 0	1.6758	8	1.6762	6 1 0			1.3526
2 2 1	2.421	1	2.421	2 4 0			1.6762	4 1 4	1.3411	10	1.3414
3 1 1	2.334	3	2.336	3 3 1	1.6633	9	1.6638	1 4 4			1.3414
3 0 2	2.313	2	2.315	2 1 4	1.6269	6	1.6270	5 1 3			1.3405
1 1 3	2.233	6	2.233	1 2 4			1.6270	1 5 3			1.3405
4 0 0	2.217	8	2.217	5 0 2	1.6011	8	1.6013	5 2 2	1.3268	8	1.3269
2 2 2	2.109	24	2.109	5 1 0	1.5929	4	1.5930	2 5 2			1.3269
3 1 2	2.052	11	2.052	1 5 0			1.5930	4 4 0	1.2800	6	1.2802
1 3 2			2.052	3 0 4	1.5740	13	1.5748				

step-scanning 0.05°/5 s.

Tabulka 2 Mřížkové parametry Pb dominantních členů skupiny apatitů (pro hexagonální prostorovou grupu $P6_3/m$)

			a [Å]	c [Å]	V [Å ³]
mimetit	Slivice	tato práce	10.2417(5)	7.4431(7)	676.12(7)
mimetit	Durango	Dai et al. (1991)	10.211	7.4185	669.9
pyromorfit	Slivice	tato práce	9.9608(5)	7.3112(7)	628.21(7)
pyromorfit	Globe	Dai, Hughes (1989)	9.9764	7.3511	633.6
fosfohedyfán	Atacama	Kampf et al. (2006)	9.857(1)	7.130(2)	599.9(2)
vanadinit	New South Wales	Dai, Hughes (1989)	10.3174	7.3378	676.5

ním hnědém železitém křemeni. Zjištěná rentgenová data minerálu ze Slivice (tab. 1) velmi dobře odpovídají publikovaným údajům pro mimetit. Na základě práškových dat ale nelze ani vyloučit možné zastoupení monoklinického klinomimetitu (Dai et al. 1991), který má vzhledem ke svému výrazně pseudohexagonálnímu charakteru prakticky identická prášková data. Mřížkové parametry studovaného minerálu byly vypřesněny pro hexagonální celu mimetitu a jsou v tabulce 2 porovnány s publikovanými údaji pro Pb dominantní členy skupiny apatitu.

Zjištěné chemické složení studovaného minerálu ze Slivice (tab. 3) odpovídá mimetitu jen s minoritními obsahy dalších prvků. V kationtové pozici vzorce vedle dominantního Pb (5.05 - 5.22 *apfu*) byly zjištěny i obsahy Ca do 0.08 a Ba do 0.01 *apfu*. V tetraedrické aniontové pozici vedle převládajícího As (2.86 - 2.91 *apfu*) vystupuje je i P (do 0.11 *apfu*), V (do 0.02 *apfu*) a Si (do 0.03 *apfu*). V X-pozici je dominantní Cl v rozmezí 1.03 až 1.06 *apfu*. dále zde byly zjištěny i obsahy F (do 0.11 *apfu*) a dopočítané obsahy (OH) do 0.39 *pfu*. Empirický vzorec mimetitu ze Slivice (průměr 5 bodových analýz) je možno na bázi $\text{As+P+V+Si} = 3$ vyjádřit jako: $(\text{Pb}_{5.15}\text{Ca}_{0.05})_{\Sigma 5.20}[(\text{AsO}_4)_{2.89}(\text{PO}_4)_{0.07}(\text{SiO}_4)_{0.02}(\text{VO}_4)_{0.02}]_{\Sigma 3.00}[\text{Cl}_{1.05}(\text{OH})_{0.24}\text{F}_{0.09}]_{\Sigma 1.38}$.

Pyromorfit vytváří světle zelené drobně krystalované agregáty (obr. 6) na ploše až 1 - 2 cm² v dutinách hnědavého mikrokrytalického křemene (obr. 7). Sloupcovité krystaly (obr. 8) jsou v terminálních částech zřetelně alterované (obr. 9). Rentgenová prášková data byla zjištěna pro objemově zcela převažující Ca-obsahující pyromorfit (tab. 4), proti teoretickým hodnotám vykazují nevelký systematický posun k nižším hodnotám *d*. Vypřesněné parametry základní buňky pyromorfitu ze Slivice jsou v tabulce 2 porovnány s publikovanými údaji pro Pb dominantní členy skupiny pyromorfitu, zřetelně nižší hodnoty obou parametrů v porovnání s daty pyromorfitu (Dai, Hughes 1989) jsou pravděpodobně vyvolány zvýšenými obsahy Ca v krystalové struktuře studovaného minerálu.

Při studiu chemického složení pyromorfitu byla v BSE obraze zjištěna zřetelná zonalita (obr. 10) - nejstarší hexagonálně omezené krystaly jsou tvořeny pyromorfitem jen s minimálním obsahem Ca komponenty, které jsou pak v další etapě vývoje mineralizace zřetelně zatlačeny fosfohedyfánem. Nakonec jsou agregáty pyromorfitu

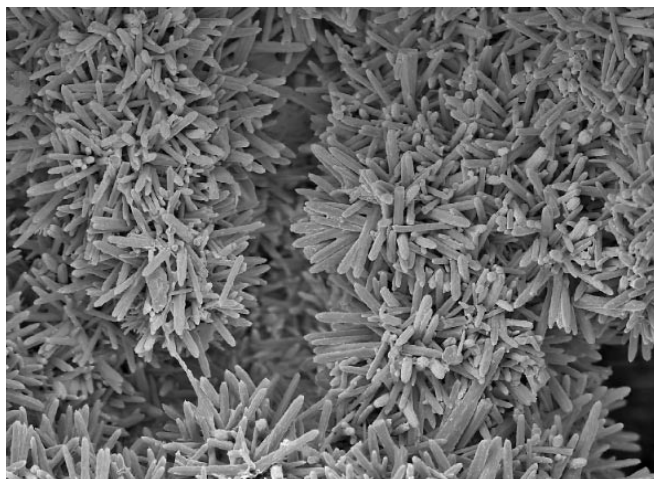
Tabulka 3 Chemické složení mimetitu (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5
CaO	0.17	0.15	0.08	0.16	0.17	0.28
BaO	0.05	0.07	0.09	0.08	0.00	0.00
PbO	75.41	74.45	75.48	76.31	75.14	75.66
SiO ₂	0.08	0.08	0.06	0.09	0.06	0.13
As ₂ O ₅	21.79	21.93	21.33	21.76	22.05	21.87
P ₂ O ₅	0.32	0.23	0.53	0.32	0.26	0.29
V ₂ O ₅	0.10	0.14	0.04	0.09	0.11	0.11
Cl	2.44	2.41	2.44	2.44	2.43	2.47
F	0.12	0.13	0.10	0.11	0.10	0.14
H ₂ O*	0.14	0.05	0.20	0.23	0.10	0.14
O=Cl	-0.55	-0.54	-0.55	-0.55	-0.55	-0.56
O=F	-0.05	-0.06	-0.04	-0.04	-0.04	-0.06
total	100.01	99.04	99.75	101.00	99.82	100.48
Ca ²⁺	0.046	0.039	0.023	0.045	0.045	0.077
Ba ²⁺	0.005	0.007	0.009	0.008	0.000	0.000
Pb ²⁺	5.154	5.078	5.218	5.222	5.109	5.142
Σ A-site	5.204	5.124	5.250	5.275	5.154	5.218
Si ⁴⁺	0.021	0.021	0.015	0.023	0.015	0.034
As ⁵⁺	2.892	2.905	2.864	2.892	2.911	2.887
P ⁵⁺	0.070	0.050	0.114	0.069	0.055	0.062
V ⁵⁺	0.017	0.024	0.007	0.016	0.019	0.018
Σ T-site	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Cl ⁻	1.048	1.034	1.061	1.049	1.041	1.058
F ⁻	0.094	0.106	0.082	0.085	0.083	0.112
(OH) ⁻	0.237	0.085	0.343	0.390	0.168	0.236
Σ X-site	1.379	1.224	1.485	1.525	1.292	1.405

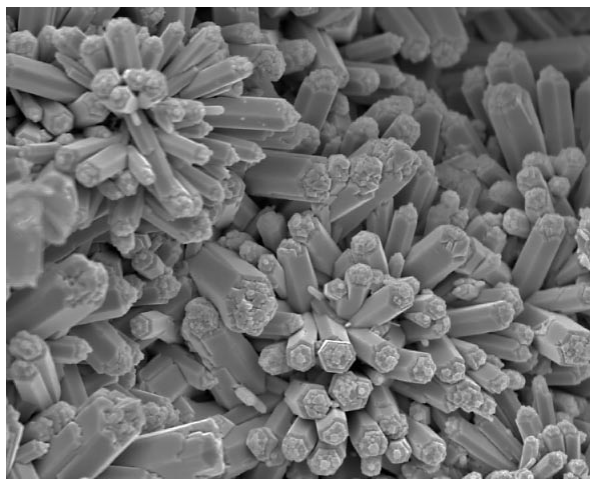
H₂O* - obsah H₂O počítaný na základě nábojového vyrovnání. Koefficienty empirického vzorce počítány na bázi $\text{As+P+V+Si} = 3$.

Obr. 6 Zelené krystalické agregáty pyromorfitu v hnědavém mikrokrytalickém křemeni. Šířka obrázku 2.5 mm, foto J. & E. Sejkora.

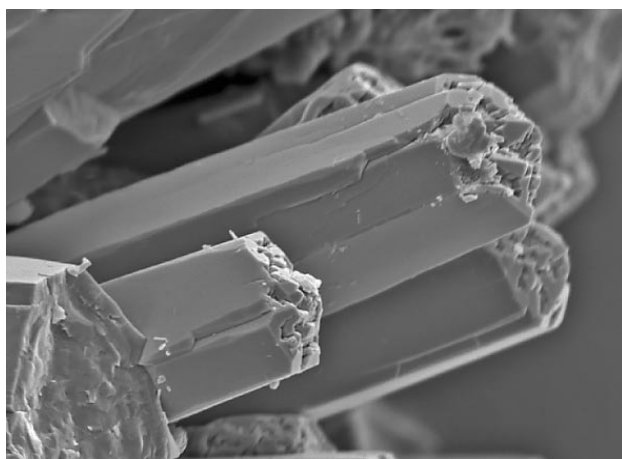




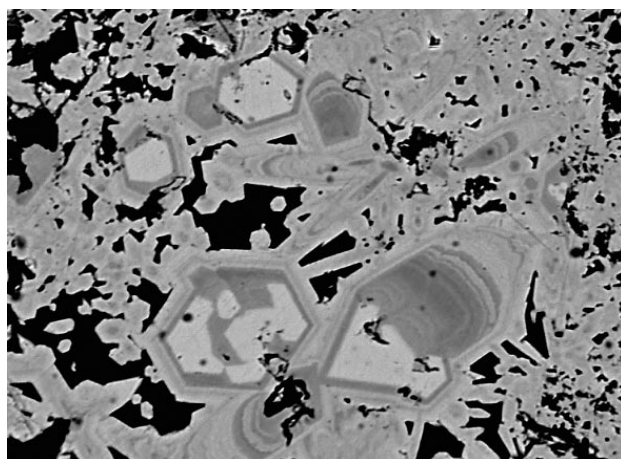
Obr. 7 Radiálně uspořádané sloupcovité krystaly křemene v drobných dutinách mikrokrystalického železitého křemene. Šířka obrázku 140 μm , SEM foto J. Sejkora.



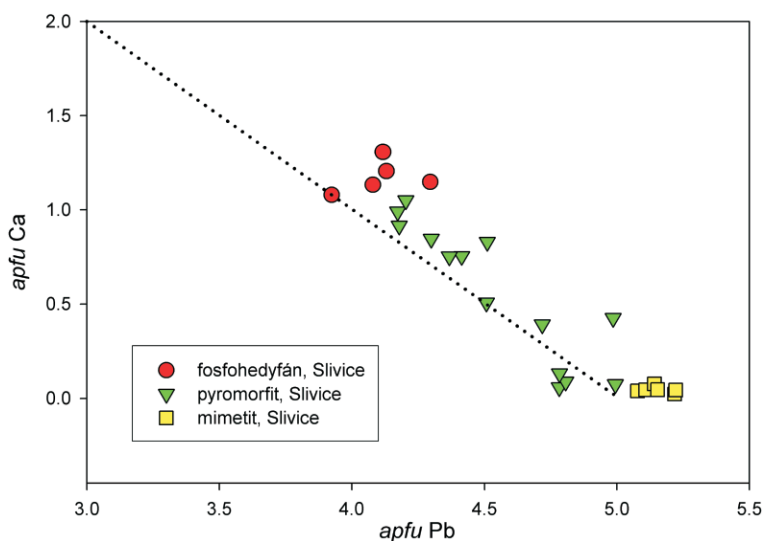
Obr. 8 Radiálně uspořádané sloupcovité krystaly pyromorfitu. Šířka obrázku 35 μm , SEM foto J. Sejkora.



Obr. 9 Alterovaná ukončení sloupcovitých krystalů pyromorfitu. Šířka obrázku 40 μm , SEM foto J. Sejkora.



Obr. 10 Krystaly pyromorfitu s hexagonálním průřezem (bílé) intenzivně zatlačované fosfohedyfánem (tmavě šedý), zarůstající do drobněji krystalovaného Ca bohatého pyromorfitu (světle šedý). Šířka obrázku 100 μm , BSE foto J. Sejkora.



Obr. 11 Graf apfu Pb vs. apfu Ca pro minerály skupiny pyromorfitu ze Slivice; tečkovaná linie vyjadřuje ideální korelaci $\text{Pb} + \text{Ca} = 1$.

tu/fosfohedyfánu obrůstány hojnými drobnějšími krystaly pyromorfitu s mírně zvýšenými obsahy Ca.

Nejstarší krystaly odpovídají pyromorfitu jen s minorními obsahy dalších prvků. V kationtové pozici vzorce

byly vedle dominantního Pb (4.78 - 4.99 apfu) zjištěny jen nevelké obsahy Ca do 0.13 apfu. V aniontové pozici pak byly vedle převládajícího P (2.94 - 2.96 apfu) zjištěny i obsahy As, V a Si (do 0.02 apfu). V X-pozici vzorce pak

Tabulka 4 Rentgenová prášková data pyromorfitu

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs.}</i>	<i>I/I_o</i>	<i>d_{calc.}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs.}</i>	<i>I/I_o</i>	<i>d_{calc.}</i>
1	1	0	4.980	6	4.980	2	3	1	1.9097	29	1.9103
2	0	0	4.313	25	4.313	3	2	1			1.9103
1	1	1	4.115	34	4.116	4	1	0	1.8824	28	1.8824
2	0	1	3.715	7	3.715	1	4	0			1.8824
0	0	2	3.654	11	3.656	4	0	2	1.8578	31	1.8574
1	0	2	3.365	21	3.366	0	0	4	1.8285	13	1.8278
1	2	0	3.260	36	3.260	2	0	4	1.6831	3	1.6829
2	1	0			3.260	4	1	2	1.6735	4	1.6736
2	1	1	2.977	100	2.978	1	4	2			1.6736
1	2	1			2.978	4	2	0	1.6305	4	1.6302
1	1	2	2.947	94	2.947	2	4	0			1.6302
3	0	0	2.875	59	2.875	3	3	1	1.6188	5	1.6189
2	2	0	2.4889	6	2.4902	2	1	4	1.5941	8	1.5944
1	3	0	2.3926	6	2.3925	1	2	4			1.5944
3	0	2	2.2611	9	2.2601	5	0	2	1.5606	3	1.5602
1	1	3	2.1877	16	2.1891	5	1	0	1.5495	5	1.5493
4	0	0	2.1561	13	2.1566	1	5	0			1.5493
2	2	2	2.0574	31	2.0581	3	0	4	1.5430	7	1.5425
3	1	2	2.0017	19	2.0019	2	3	3	1.5369	9	1.5363
1	3	2			2.0019	3	2	3			1.5363
2	3	0	1.9786	15	1.9790						
2	1	3	1.9513	25	1.9520						
1	2	3			1.9520						

step-scanning 0.05°/8 s.

Tabulka 5 Chemické složení pyromorfitu a fosfohedyfánu (hm. %)

	pyromorfit					fosfohedyfán				
CaO	0.31	1.67	2.19	3.28	4.43	5.03	4.99	5.08	5.31	
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	
PbO	81.27	79.79	77.59	76.46	74.22	74.87	72.22	72.81	72.32	
ZnO	0.03	0.02	0.09	0.07	0.10	0.14	0.20	0.18	0.27	
SiO ₂	0.07	0.05	0.25	0.10	0.13	0.08	0.12	0.09	0.08	
As ₂ O ₅	0.18	0.17	0.64	0.37	0.24	0.13	0.28	0.10	0.21	
P ₂ O ₅	15.34	15.91	15.56	15.96	16.45	16.43	17.19	16.73	16.36	
V ₂ O ₅	0.00	0.07	0.19	0.28	0.28	0.04	0.05	0.16	0.16	
Cl	2.70	2.61	2.44	2.49	2.50	2.33	2.36	2.25	2.28	
H ₂ O*	0.05	0.17	0.08	0.30	0.32	0.76	0.19	0.48	0.65	
O=Cl	-0.61	-0.59	-0.55	-0.56	-0.56	-0.53	-0.53	-0.51	-0.51	
total	99.32	99.87	98.49	98.75	98.10	99.27	97.15	97.37	97.12	
Ca ²⁺	0.075	0.392	0.507	0.754	0.990	1.148	1.080	1.133	1.206	
Ba ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	
Pb ²⁺	4.994	4.720	4.511	4.414	4.172	4.295	3.926	4.080	4.130	
Zn ²⁺	0.004	0.004	0.015	0.011	0.016	0.023	0.030	0.028	0.043	
Σ A-site	5.072	5.116	5.033	5.180	5.178	5.466	5.041	5.241	5.379	
Si ⁴⁺	0.016	0.012	0.055	0.021	0.028	0.017	0.024	0.019	0.017	
As ⁵⁺	0.021	0.019	0.072	0.042	0.026	0.014	0.030	0.010	0.023	
P ⁵⁺	2.963	2.959	2.846	2.898	2.908	2.963	2.939	2.948	2.938	
V ⁵⁺	0.000	0.010	0.028	0.039	0.038	0.006	0.007	0.022	0.022	
Σ T-site	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	
Cl ⁻	1.044	0.973	0.893	0.906	0.885	0.840	0.806	0.794	0.819	
(OH) ⁻	0.076	0.249	0.115	0.429	0.446	1.080	0.256	0.666	0.920	
Σ X-site	1.120	1.222	1.008	1.335	1.331	1.921	1.062	1.461	1.739	

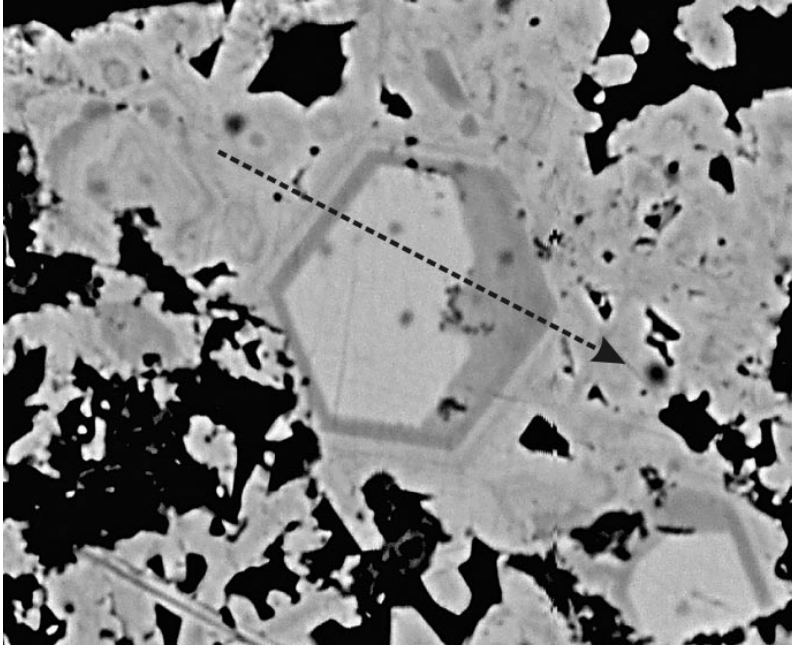
H₂O* - obsah H₂O počítaný na základě nábojového vyrovnání. Koeficienty empirického vzorce počítány na bázi As+P+V+Si = 3.

vystupuje jen Cl v rozmezí 1.00 - 1.04 *apfu*.

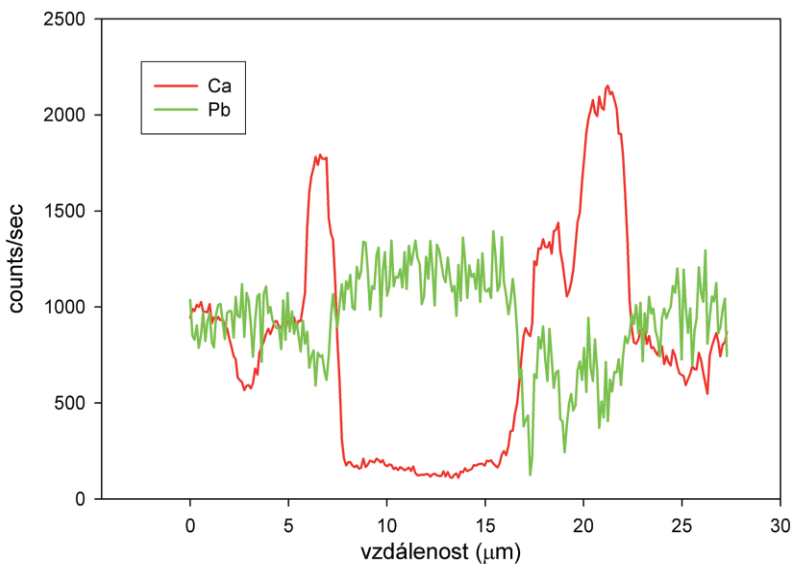
Nejmladší hojně drobnější krystaly Ca-obsahujícího pyromorfitu obsahují v kationtové části vzorce dominantní Pb (4.17 - 4.72 *apfu*) a obsahy Ca v rozmezí 0.39 - 0.99 *apfu* (obr. 11). V aniontové části vzorce byly vedle převládajícího P (2.84 - 2.96 *apfu*) zjištěny i zvýšené obsahy As

(do 0.07), Si (do 0.06) a V (do 0.05 *apfu*). V X-pozici vedle dominantního Cl (0.85 až 0.97 *apfu*) vystupují i dopočítané obsahy (OH)⁻ v rozmezí 0.12 až 0.75 *pfu*. Koeficienty empirických vzorců pro reprezentativní bodové analýzy obou typů pyromorfitu jsou uvedeny v tabulce 5.

Nedávno definovaný **fosfohedyfán** (Kampf et al.



Obr. 12 Průběh liniového WD scanu přes krystal pyromorfitu s hexagonálním průřezem (bílý) intenzivně zatlačovaný fosfohedyfánem (tmavě šedý), zarůstající do drobněji krystalovaného Ca bohatého pyromorfitu (světle šedý). Šířka obrázku 50 μm , BSE foto J. Sejkora.



Obr. 13 Profil obsahů Ca a Pb (WD, $\text{CaK}\alpha$, $\text{PbM}\alpha$ counts/sec) v silně zonálním agregátu minerálů skupiny pyromorfitu.



Obr. 14 Jehlicovitý agregát malachitu v hnědavém křemenu. Šířka obrázku 4 mm, foto J. & E. Sejkora.

Tabulka 6 Rentgenová prášková data malachitu

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> / <i>I</i> _o	<i>d</i> _{calc.}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> / <i>I</i> _o	<i>d</i> _{calc.}
0	1	1	7.377	17	7.376	1	4	0	2.1826	10	2.1853
0	2	0	5.972	70	5.978	0	2	4			2.1815
0	2	1	5.037	100	5.040	0	5	2	2.1304	14	2.1300
0	0	2	4.689	17	4.686	1	4	1	2.0830	3	2.0819
0	2	2	3.686	78	3.688	1	3	-3	2.0729	4	2.0713
0	3	1	3.667	40	3.668	1	4	-2	2.0640	5	2.0626
0	1	3	3.021	21	3.023	1	1	3	2.0562	6	2.0552
0	4	0	2.991	27	2.989	1	0	-4	2.0441	2	2.0417
1	0	-2	2.849	66	2.850	0	3	4	2.0190	1	2.0199
1	2	0	2.824	23	2.823	0	6	0	1.9946	5	1.9928
1	1	1			2.819	1	2	3	1.9700	4	1.9698
1	1	-2	2.770	35	2.772	0	6	1	1.9497	3	1.9492
0	4	2	2.520	51	2.520	1	2	-4	1.9300	4	1.9321
1	3	0	2.4960	9	2.4966	1	5	-1	1.9100	2	1.9111
1	0	2	2.4778	7	2.4777	0	5	3	1.8987	5	1.8989
0	3	3	2.4581	8	2.4588	0	6	2	1.8353	3	1.8338
1	1	2	2.4252	6	2.4262	1	3	-4	1.8169	3	1.8172
0	0	4	2.3420	10	2.3431	0	2	5	1.7891	6	1.7886
0	5	1	2.3167	9	2.3171	1	4	-4	1.6865	5	1.6860
1	2	2	2.2867	4	2.2889	0	7	1	1.6793	6	1.6804
1	2	-3	2.2460	4	2.2467	0	6	3			1.6801

step-scanning 0.05°/7 s.

Tabulka 7 Mřížkové parametry malachitu (pro monoklinickou prostorovou grupu *P2₁/c*)

		<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	β [°]	<i>V</i> [Å ³]
Slivice	tato práce	3.239(1)	11.957(2)	9.478(2)	98.58(2)	363.0(1)
	Zigan et al. (1977)	3.24	11.974	9.502	98.75	364.3
N. Huta	Řídkošil (1977)	3.243(1)	11.960(4)	9.490(4)	98.65(3)	363.9
Piesky	Řídkošil (1981)	3.243(1)	11.985(9)	9.494(8)	98.68(7)	364.8(4)
Gelnice	Sejkora et al. (2001)	3.2439(5)	11.944(1)	9.492(1)	98.72(1)	363.50(7)

2006) byl ve studovaných vzorcích zjištěn až při podrobném studiu chemického složení. Vystupuje jen jako 1 - 10 μm velké zóny a nepravidelné agregáty intenzivně zatlačující (obr. 12) starší hexagonálně omezené krystaly pyromorfitu jen s minimálním zastoupením Ca složky. Změny obsahu Ca (a v menší míře i Pb) jsou dobře patrné z WD linového scanu na obrázku 13. Při studiu chemického složení fosfohedyfánu ze Slivice (tab. 5) byly v kationtové pozici zjištěny vedle Pb (3.92 - 4.30 *apfu*) obsahy Ca v rozmezí 1.08 - 1.31 *apfu* a minoritní obsahy Zn do 0.04 *apfu*. Hodnoty poměru 5Ca/(Ca+Pb) se pro studovaný minerál pohybují od 1.05 do 1.20, minimální hodnota pro fosfohedyfán je podle Kampfa et al. (2006) rovna 1.00. V tetraedrické aniontové pozici vedle převládajícího P (2.94 - 2.96 *apfu*) vystupuje je i As (do 0.03 *apfu*), V a Si (do 0.02 *apfu*). V X-pozici byl zjištěn Cl v rozmezí 0.79 až 1.84 *apfu*, ze stechiometrie dopočítané obsahy (OH) se pohybují v rozmezí 0.25 - 1.10 *pfu*.

Malachit byl nalezen na trhlinách hnědého jemnozrnného křemene ve formě jasně zelených agregátů do velikosti 3 mm (obr. 14) tvořených jemně jehlicovitými krystaly skelného lesku. Jeho rentgenová prášková data (tab. 6) dobře odpovídají publikovaným údajům pro malachit. V tabulce 7 jsou porovnány vypřesněné parametry základní cely malachitu ze Slivice s údaji uváděnými pro tento minerální druh.

Závěr

Žíla Karel představuje hlavní mineralizovanou strukturu v rámci slivického poruchového pásma, probíhajícího mezi Milínem, Slivicí a Konětopy endokontaktní zónou středočeského plutonu v prostoru mezi přibranským uran-polymetalickým revírem na SZ a vrančicko-radětickým revírem na JV. Starší publikované údaje stejně jako výsledky opakovaného novodobého geologického průzkumu neposkytují žádné podrobnější informace o paragenetických poměrech, texturním charakteru a vertikálním nebo horizontálním vývoji mineralizace v hloubkovém intervalu historické těžby Fe-rud.

Studované vzorky z terénní revize výchozového pásma žíly Karel (úlomkový materiál v orniční vrstvě, agrární haldičky při okrajích polí) však naznačují, že minerální složení žilné výplně bylo mnohem pestřejší. Novým poznatkem je zjištění přítomnosti fosfátů, arsenátů a karbonátů v supergenní zóně, které ukazují na výrazně proměnlivé fyzikálně chemické podmínky při jejím vzniku.

Poděkování

V práci jsou uvedeny výsledky výzkumu, který byl finančně podpořen Ministerstvem kultury ČR v rámci projektu MK00002327201 a DE07P04OMG004. Zvláštní poděkování autorů patří R. Škodovi (Masarykova univerzita, Brno) za spolupráci při studiu chemického složení a D. Velebilovi (Národní muzeum) za spolupráci při archivní rešerši.

Literatura

- Burnham Ch. W. (1962): Lattice constant refinement. - *Carnegie Inst. Washington Year Book* **61**, 132-135.
- Dai Y., Hughes J. M. (1989): Crystal-structure refinement of vanadinite and pyromorphite. - *Can. Mineral.* **27**, 189-192.
- Dai Y., Hughes J. M., Moore P. B. (1991): The crystal structure of mimetite and clinometite, $Pb_5(AsO_4)_3Cl$. - *Can. Mineral.* **29**, 369-376.
- Diviš J. (1926): Státní doly na stříbro a olovo v Příbrami. - Nakl. Prometheus, Praha.
- Hrabák J. (1909): Železářství v Čechách jindy a nyní. (Dějiny železa). - Praha.
- Kampf A. R., Steele I. M., Jenkins R. A. (2006): Phosphohedyphane, $Ca_2Pb_3(PO_4)_3Cl$, the phosphate analog of hedyphane: Description and crystal structure. - *Amer. Mineral.* **91**, 1909-1917.
- Kettner R. (1917): Z novějších výzkumů o rudních nalezištích v Čechách. - Zvl. tisk nákladem čas. Horn. hutn. Listy (Praha), 3-75.
- Králík M. (1978a): Závěrečná zpráva o provedených průzkumných pracích na šachtě č. 68 Milín, okr. Příbram. - MS, Geindustria Praha, Geofond Praha (P 26 720).
- Králík M. (1978b): Zpráva o dosavadních výsledcích průzkumných prací na Milínsku v okolí stávajících báňských děl. - MS, Geindustria Praha, Geofond Praha (P 29 263).
- Kratochvíl F. (1943): Zpráva o výzkumu rudních ložisek mezi Boroticemi, Kamýkem n. Vl., Mirovicemi, Milínem a Příbramí (list sp. m. č. 4152). - MS, Geofond Praha (P 252).
- Kratochvíl J. (1961): Topografická mineralogie Čech IV (heslo Milín). - Nakl. ČSAV, Praha.
- Kratochvíl J. (1963): Topografická mineralogie Čech VI (heslo Slivice). - Nakl. ČSAV, Praha.
- Litochleb J., Černý P., Litochlebová E., Sejkora J., Šreinová B. (2003): Ložiska a výskyty nerostných surovin v oblasti Středních Brd a Podbrdská. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **11**, 57-86.
- Ondruš P. (1993): ZDS - A computer program for analysis of X-ray powder diffraction patterns. - *Materials Science Forum*, 133-136, 297-300, EPDIC-2. Enche-de.
- Píša M. (1966): Geneze železných rud na Příbramsku. - *Věst. Ústř. Úst. geol.* **41**, 6, 451-456.
- Pleiner R. (1971): Archeologický výzkum středověkých železáren u Radčic. - *Vlastivěd. Sbor. Podbrdská (Příbram)* **5**, 42-63.
- Pouchou J. L., Pichoir F. (1985): „PAP“ procedure for improved quantitative microanalysis. - *Microbeam Analysis* **20**, 104-105.
- Řídkošil T. (1977): Některé druhotné minerály ze Španí Doliny a Novoveské Huty. - MS, Dipl. práce., Přírodověd. fakulta, Univerzita Karlova, Praha.
- Řídkošil T. (1981): Azurit a malachit z Piesků u Banské Bystrice. - *Čas. Mineral. Geol.* **26**, 3, 263-271.
- Sejkora J., Duďa R., Novotná M. (2001): Minerály oxidacioní zóny žíly Krížová, Gelnica, Slovenské Rudohorie. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **9**, 121-139.
- Streinz W. M. (1828): Topografie des Berauner Kreises. - Prag.
- Valta K. (1936): Po stopách utrpení a slávy hornictva na Příbramsku. Druhé rozšířené vydání. - Nákladem St. báň. ředitelství v Příbrami.
- 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.
- Zigan F., Joswig W., Schuster H. U., Mason S. A. (1977): Verfeinerung der Struktur von Malachit. $Cu_2(OH)_2CO_3$, durch Neutronenbeugung. - *Zeit. Krist.* **145**, 412-426.