Acta Mus. Moraviae, Sci. geol.
LXXXVI (2001):85–92, 2001

SEGNITIT ZE ŠTĚPÁNOVA NAD SVRATKOU, ZÁPADNÍ MORAVA

SEGNITITE FROM ŠTĚPÁNOV NAD SVRATKOU, WESTERN MORAVIA

JIŘÍ SEJKORA, STANISLAV HOUZAR & VLADIMÍR ŠREIN

Abstract

Sejkora, J., Houzar, S., Šrein, V., 2001: Segnitite from Štěpánov nad Svratkou, Western Moravia, Acta Musei Moraviae, Sci. geol., 86:85–92 (with English summary).

Segnitite from Štěpánov nad Svratkou, western Moravia

Rare Pb-Fe arsenate segnitite was found among supergene minerals from Ag-Pb-Zn deposit Havírna near Štěpánov nad Svratkou, western Moravia. The X-ray powder diffraction pattern, unit cell parameters and chemical composition are given.

Key words: segnitite, supergene minerals, Ag-Pb-Zn mineralization, Štěpánov ore district Moravia, Czech Republic

Jiří Sejkora, Department of Mineralogy and Petrography, National Museum, Václavské nám. 68, 115 79 Praha, e-mail: jiri.sejkora@nm.cz

Stanislav Houzar, Department of Mineralogy and Petrography, Moravian Museum, Zelný trh 6, 659 37 Brno, e-mail: shouzar@mzm.cz

Vladimír Šrein, Institute of Rock Structure and Mechanics, Czech Academy of Science, V Holešovičkách 41, 182 09 Praha, e-mail: srein@alpha.irsm.cas.cz

Úvod

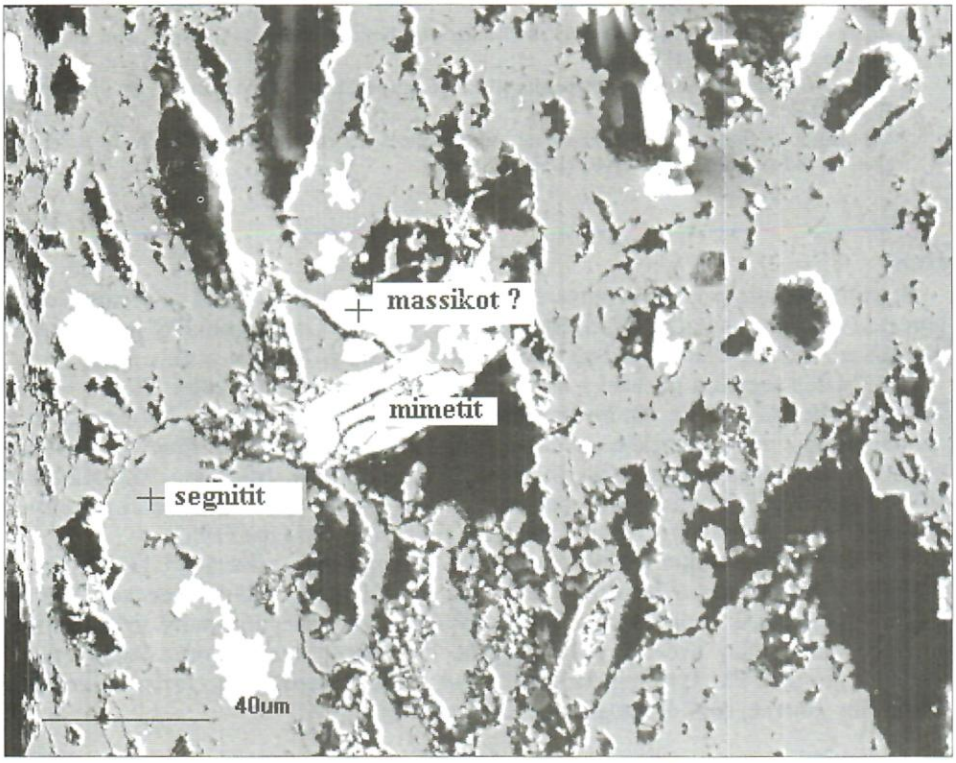
Segnitit, popsaný jako nový minerál v roce 1992, náleží k relativně vzácným minerálům oxidační zóny rudních ložisek (Birch et al. 1992) a z České republiky je dosud uváděn pouze z ložisek Cínovec (Jansa et al. 1998) a Moldava (Sejkora et al. v tisku).

Nový nález segnititu pochází z oblasti štěpánovského rudního revíru (20 km ssz. od Tišnova), kde byla už ve středověku těžena menší ložiska Pb-Zn-Cu-Ag(-Sb-As) rud. Tato oblast je z mineralogického hlediska poměrně známá především výskyty ryzí mědi, kupritu a řady sekundárních minerálů mědi (Kolenati 1854, Burkart 1953, Kráčmar 1987, Pelz 2000). Žádná pozornost nebyla dosud věnována identifikaci některých „Sb-okrů" které odtud byly popsány Pelíškem (1951) a Burkartem (1953).

Podrobná revize těchto relativně vzácných supergenních minerálů z lokalit Sb-As zrudnění v Koroužném a Štěpánově nad Svratkou (Havírna) vedla k poněkud překvapivým výsledkům, kdy navzdory předpokladům byly na muzejním i nově sbíraném materiálu oxidační zóny ověřeny vedle běžného limonitu a cerusitu pouze velmi vzácně fosfáty a arsenáty Pb. Tyto minerály nikdy nebyly ze štěpánovského revíru v literatuře zmiňovány (srovnej např. Burkart 1953, Malý 2000).

Charakteristika lokality

Segnitit byl zjištěn na lokalitě Havírna, jižně od silnice Záskalí-Čtyři Dvory a asi 1,5 km v. od Záskalí (katastr Štěpánov nad Svratkou). Na zalesněném svahu je rozsáhlé obvalové pole (18 ha), často s mohutnými dobývkami a obvalovými tahy ve směrech SZ–JV, SSZ–JJV, S–J, V–Z a VSV–ZJZ (Houzar et al. 2000). Staré práce sledovaly pravděpodobně ankerit-křemenné žíly a žilníky s mocností 0,2–0,6 m, nebo spíše jejich supergenní zónu obohacenou stříbrem a železem. Žíly jsou uložené v bítešské rule s vložkami amfibolitu na jejím styku s metapelity olešnické skupiny svratecké klenby moravika. V relativně vzácném rudním materiálu na odvalech převládá sfalerit, méně častý je galenit s inkluzemi freibergitu a pyrargyritu (Malý 2000) a chalkopyrit. Z východnější části obvalů je uváděno i žilné antimonitové zrudnění s arzenopyritem (Sekanina 1965, Štancl 1980b). Nový geologický průzkum lokality proběhl po roce 1957 a byla při něm nově vyražena průzkumná štola Václav (Češková 1978, Štancl 1980a, b). Při dalším podrobném průzkumu v letech 1985–1990 bylo odvrtáno i několik vrtů a provedeno šlichové studium svahovin. Nové průzkumné práce však žádné primární zrudnění nezastihly (Abraham et al. 1990), přestože je tu významná těžba stříbra doložena už v druhé polovině 13. století, mj. i existencí zaniklé hornické osady včetně tavíren rud přímo v místech ložiska (Doležel a Sadílek 2001). S výjimkou hojného limonitu, vzniklého zvětráváním žilných Ca-Fe karbonátů a vzácnějšího cerusitu zatlačujícího galenit, jsou sekundární minerály na této lokalitě poměrně vzácné.



Obr. 1. Jemnozrnný agregát segnititu a mimetitu ze Štěpánova nad Svratkou. SEM, odražené elektrony.
Fig. 1. Fine-grained aggregate of segnitite and mimetite from Štěpánov nad Svratkou. SEM, backscattered electron images.

Charakteristika segnititu

Segnitit byl zjištěn pouze v několika vzorcích. Má žlutou barvu, někdy se zelenavým odstínem. Tvoří práškovité povlaky na alterované prokřemeněné rule nebo jeho velmi jemnozrnné agregáty (obr. 1) vyplňují prostor mezi drobnými prizmatickými krystaly křemene v křemenné žílovině. Je doprovázený limonitem.

Rentgenová prášková data segnititu ze Štěpánova (tab. 1) velmi dobře odpovídají údajům pro tento minerál uváděným BIRCHEM et al. (1992) a SEJKOROU et al. (v tisku). Vypřesněné mřížkové parametry štěpánovského segnititu, které jsou ve velmi dobré shodě s ostatními publikovanými daty (tab. 2), byly vyneseny do a/c diagramu (obr. 2) spolu s parametry ostatních Pb dominantních členů alunit-crandallitové skupiny (SEJKORA et al. v tisku). Z obrázku vyplývá, že přes značnou sblíženost dat segnititu a beudantitu je tyto fáze možno rozlišit na základě jejich mřížkových parametrů spočítaných z precizně provedeného rentgenometrického záznamu.

Rentgenometrické určení segnititu bylo potvrzeno výsledky chemického studia za použití elektronového mikroanalyzátoru JEOL JXA-50A, EDAX PV 9400 (anal. A. Lan-

Tabulka 1. Rentgenová prášková data segnititu ze Štěpánova nad Svratkou.
Table 1. X-ray powder diffraction pattern of segnitite from Štěpánov nad Svratkou.

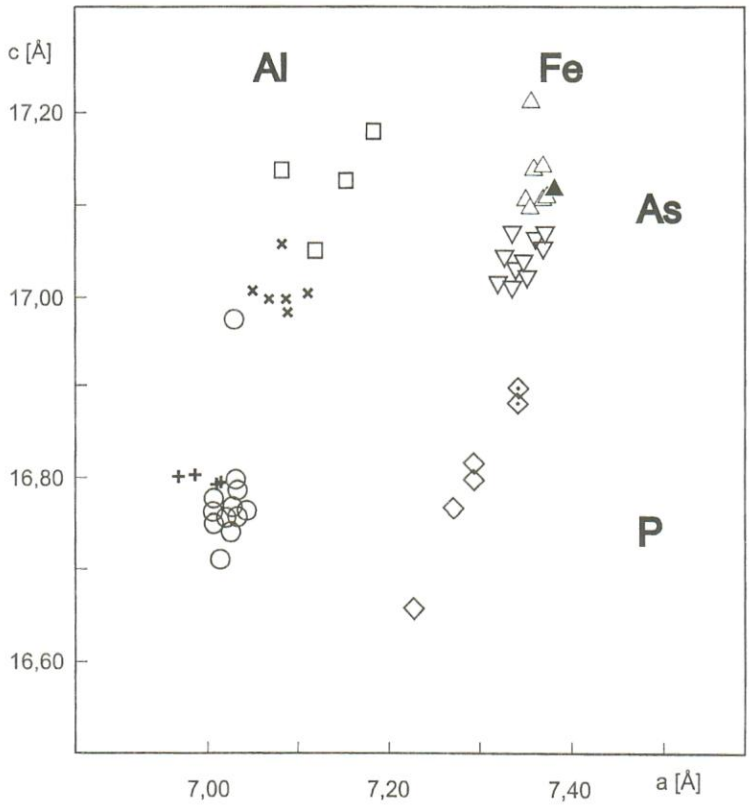
h	k	l	d_{obs}	I/I_o	d_{calc}
1	0	1	5,98	37	5,99
1	0	4	5,70	9	5,71
1	1	0	3,690	47	3,691
1	0	4	3,555	24	3,556
1	1	3	3,098	100	3,099
1	1	–3			3,099
2	0	2	2,998	35	2,994
0	0	6	2,882	36	2,853
0	2	4	2,560	27	2,561
1	2	–1	2,393	18	2,392
2	1	1			2,392
2	1	–2	2,326	16	2,325
1	2	2			2,325
1	0	7	2,284	35	2,284
1	1	6	2,257	20	2,257
1	1	–6			2,257
3	0	3	1,9958	36	1,9962
0	3	3			1,9962
2	1	–5	1,9720	13	1,9741
1	2	5			1,9741
2	2	0	1,8454	29	1,8454
2	1	7	1,7191	14	1,7188
1	2	–7			1,7188
1	1	9	1,6911	19	1,6907
1	1	–9			1,6907
2	2	6	1,5500	19	1,5495
2	2	–6			1,5495
0	2	10	1,5092	14	1,5091

Difraktometr Philips APD, step-scanning 0,02°/10 s, měřené rozmezí vnitřní standard Si. Vypřesnění polohy difrakčních maxim pomocí profilové funkce Pearson VII (ZDS systém, ONDRUŠ, 1995). Výpočet parametrů základní cely programem BURNHAMA (1962).
Diffractometer Philips APD, step-scanning 0.02°/10 s, range 5–65 °2 CuK, Single peak profile fitting procedure using Pearson VII (ZDS ONDRUŠ 1995). Unit-cell parameters calculated by BURNHAM (1962).

grová, V. Šrein) za podmínek: napětí 20 kV, 1.5 . 10^{-10} A, průměr analyzované oblasti 7 μm, korekce ZAF. Vzhledem k minimálnímu množství materiálu dostupného pro studium nebyl kvantitativně zjištěn obsah H_2O; vzhledem k tomuto faktu, stejně jako jisté nestabilitě segnititu pod elektronovým paprskem, byly zjištěné obsahy (obdobně i teoretické složení) přepočteny na 100 hm. % bezvodé fáze (tab. 3).

Tabulka 2. Mřížkové parametry segnititu (trigonální, prostorová grupa R3m nebo R-3m).
Table 2. Unit-cell parameters of segnitite (trigonal, space group R3m or R-3m).

lokalita	citace	a (Å)	c (Å)	c/a	V
Štepánov	tato práce	7,382(1)	17,119(3)	2,319	807,8(2)
Moldava	SEJKORA et al. (v tisku)	7,373(1)	17,108(4)	2,320	805,4(2)
Cínovec	JANSA et al. (1998)	7,348(3)	17,09(1)	2,326	799,1
Broken Hill	BIRCH et al. (1992)	7,359(3)	17,113(8)	2,326	802,6
St. Andreasberg	BISCHOFF (1999)	7,376(1)	17,145(2)	2,324	807,7
Pützbach, Bad Ems	BISCHOFF (1999)	7,364(1)	17,145(4)	2,328	805,3



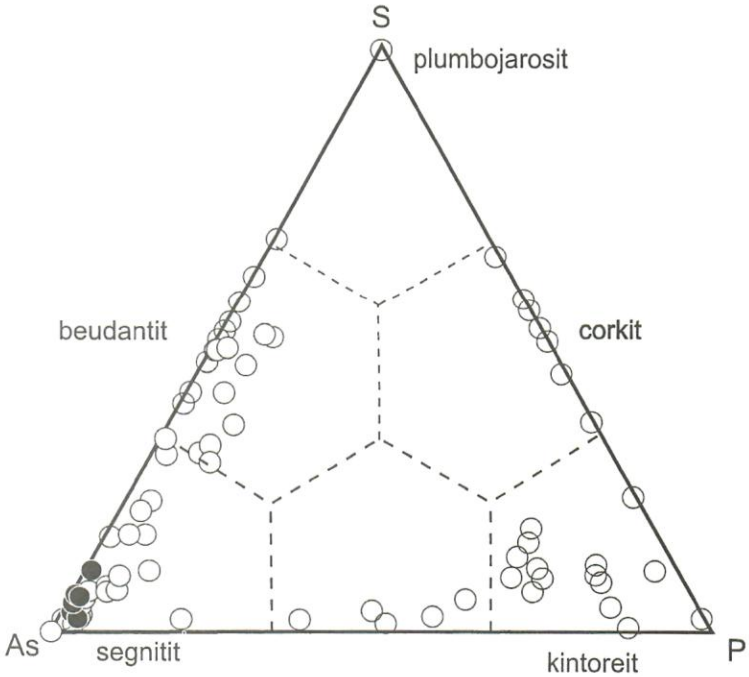
Obr. 2. a/c diagram (parametry základní cely) pro Pb dominantní členy alunit-crandallitové skupiny.
Fig. 2. a/c diagram (unit cell parametres) for Pb-dominant members of the alunit-crandallite group.
▲ – segnitit, Štěpánov, △ – segnitit, ∇ – beudantit, ◊ – corkit, ⊹ – kintoreite. o – plumbogummit, + – hinsdalit, × – hidalgoit, ? – philipsbornit.
▲ – segnitite, Štěpánov, △ – segnitite, ∇ – beudantite, ◊ – corkite, ⊹ – kintoreite. o – plumbogummite, + – hinsdalite, × – hidalgoite, ? – philipsbornite.

Pro členy alunit-crandallitové skupiny je charakteristická velmi rozsáhlá izomorfie ve všech třech pozicích obecného vzorce $AB_3(XO_4)_2(OH,H_2O)_6$, resp. $AB_3(XO_4)(XO_3OH)(OH,H_2O)_6$. Její podrobnější popis, stejně jako přehled starších pra-

Tabulka 3. Chemické složení segnititu ze Štěpánova nad. Svratkou.
Table 3. Chemical compositions of segnitite from Štěpánov nad Svratkou.

	průměr	rozmezí	*1		*2
Sb_2O_5	1,87	0,00–5,91		Sb	0,080
As_2O_5	29,53	28,50–30,49	33,19	As	1,785
P_2O_5	0,25	0,11–0,40		P	0,024
SO_3	1,31	0,62–2,31		S	0,114
PbO	33,59	32,60–34,23	32,23	Pb	1,046
CuO	0,42	0,15–0,71		Cu	0,036
ZnO	1,08	0,62–2,04		Zn	0,092
Al_2O_3	0,85	0,42–1,29		Al	0,116
Fe_2O_3	31,10	29,20–31,83	34,58	Fe	2,706
total	100,00		100,00		

*1 teoretické složení podle vzorce $PbFe_3(AsO_4)(AsO_3OH)(OH)_6$, přepočtené na bezvodou bázi.
*2 koeficienty empirického vzorce vypočtené na bázi 6 atomů.
*1 theoretical composition by ideal formula $PbFe_3(AsO_4)(AsO_3OH)(OH)_6$, calculated on the anhydrous basis.
*2 coefficients of empirical formula calculated on the basis 6 atoms.



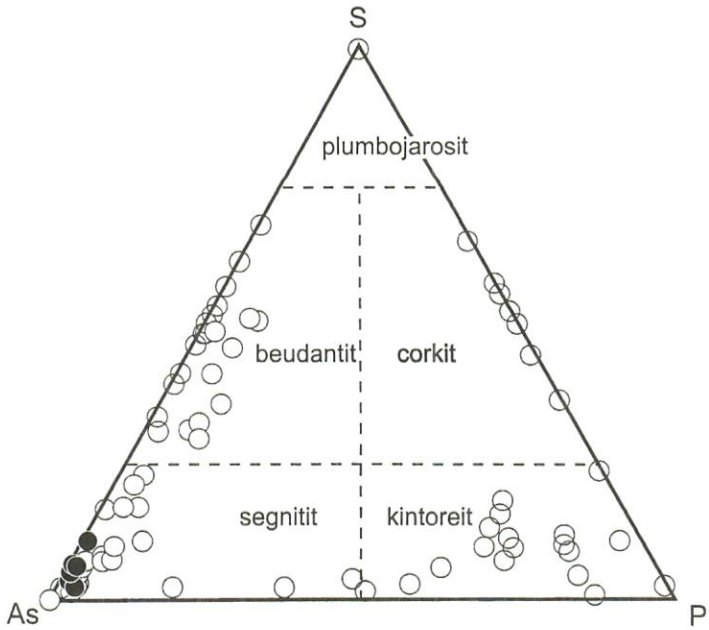
Obr. 3. As-P-S diagram pro Pb a Fe dominantní členy skupiny alunit-crandallitové skupiny.
Fig. 3. As-P-S diagram for Pb-dominant members of the alunit-crandallite group.
Černá kolečka odpovídají segnititu ze Štěpánova, prázdná kolečka pak publikovaným datům (Sejkora et al. v tisku). Rozdělení polí podle Nováka et al. (1994).
Dots = segnitite – Štěpánov nad Svratkou, circles = information from papers (Sejkora et al., in press). The fields of diagram according to Novák et al. (1994).

menů, lze najít zejména v pracech NOVÁKA et al. (1994), JAMBORA (1999) a SEJKORY et al. (v tisku). Ve studovaném segnititu ze Štěpánova se v A pozici uplatňuje výhradně Pb; obsazení B pozice je již značně komplikovanější. Jako dominantní prvek tu vystupuje Fe (83,5–92,8 mol. %), vedle něho v malých obsazích i Al (1,9–5,7 mol. %), Cu (0,4–2,1 mol. %) a Zn (1,8–5,6 mol. %). Zjištěné obsahy Sb (0–8,3 mol. %) také podle zjištění KOLITSCHE et al. (1999) v minerálech alunit-crandallitové skupiny náleží do B pozice. V aniontu (X pozice) je převažujícím prvkem As (88,9–95,2 mol. %); obsahy P (0,6–2,02 mol. %) a S (2,8–10,1 mol. %) jsou pouze minoritní.

Na základě klasifikace NOVÁKA et al. (1994) i SCOTTA (1987) náleží studovaná fáze jednoznačně do pole segnititu (obr. 3 a 4). Podle nově navržené klasifikace JAMBORA (1999) by však odpovídala nejspíše beudantitu – JAMBOROVA (1999) klasifikace však nebyla schválena Komisí IMA a její striktní používání by vedlo k diskreditaci celé řady minerálních druhů a pravděpodobně i značným zmatkům a omylům v mineralogické nomenklatuře.

Empirický vzorec segnititu ze Štěpánova (průměr ze 7 blízkých bodových analýz) vypočtený na bázi 6 atomů – $Pb_{1,05}(Fe_{2,71}Al_{0,12}Zn_{0,09}Sb_{0,08}Cu_{0,04})_{3,04}[(AsO_3OH)_{1,00}(AsO_4)_{0,79}(SO_4)_{0,11}(PO_4)_{0,02}]_{\Sigma 1,92}(OH,H_2O)_6$ se blíží idealizovanému vzorci $PbFe_3(AsO_3OH)(AsO_4)(OH,H_2O)_6$.

V úzké asociaci se studovaným segnititem byly nalezena i mikroskopická zrna mimetitu max. velikosti okolo 20 μm. Pro mimetit byl na bázi 13 (O,Cl) vypočten empirický vzorec $(Pb_{4,55}Cu_{0,08}Zn_{0,06})_{4,69}[(AsO_4)_{2,90}(SO_4)_{0,12}(SbO_4)_{0,05}(PO_4)_{0,04}]_{3,11}Cl_{0,92}$ a ojedinělá zrna Pb-oxidu (největší izometrické zrno okolo 10 μm), která lze pravděpodobně



Obr. 4. As-P-S diagram pro Pb a Fe dominantní členy skupiny alunit-crandallitové skupiny.
Fig. 4. As-P-S diagram for Pb-dominant members of the alunit-crandallite group.
Černá kolečka odpovídají segnititu ze Štěpánova, prázdná kolečka pak publikovaným datům (SEJKORA et al. v tisku). Rozdělení polí podle SCOTTA (1987).
Dots = segnitite Štěpánov nad Svratkou, circles = information from papers (SEJKORA et al., in press). The fields of diagram according to SCOTT (1987).

přiřadit massikotu nebo lithargitu (96,44 hm. % PbO, minoritní obsahy Sb, P, S, Cu, Zn, Fe).

Diskuse a závěr

Segnitit představuje na lokalitě Havírna velmi vzácný minerál. Všechny jeho vzorky pocházejí z východnějších obvalů důlního pole, odkud jsou v literatuře uváděny i nálezy arzenopyritu a antimonitu (vedle běžných Pb-Zn sulfidů) v karbonát-křemenných žilách. Vzorky se segnititem odpovídají křemenné žílovině se zcela rozloženým galenitem a snad i s arzenopyritem. Segnitit tam vznikl vedle ojedinělého mimetitu a Pb-oxidu jako jeden z vzácných minerálů v supergenní zóně ložiska Ag-Pb-Zn (-Sb-As) rud. Tato zóna není však přístupná studiu, neboť byla vzhledem k významnému obsahu Ag a Fe prakticky zcela vytěžena během středověku. Pouze vzorky z odvalů naznačují, že vedle limonitu byl běžnou součástí supergenní zóny též cerusit. Při šlichové prospekci byl ve svahovinách dále zjištěn akantit, tetraedrit a vedle pyromorfitu i blíže neurčené arsenáty Pb a ojediněle rovněž vanadinit (Abraham et al. 1990, ústní sdělení M. Horákové 1999).

Poděkování

Předložená práce byla finančně podpořena Ministerstvem kultury ČR v rámci projektů č. RK99P03OMG014 a VZ F02/98 NMPM 00001 a v rámci úkolu ÚSMH AV ČR č. 340.410.

SUMMARY

Segnitite, rare mineral from the crandallite group, was found at medieval mine dumps in Štěpánov nad Svratkou (locality Havírna). It forms yellow fine-grained aggregate with the mimetite and rare grains of unspecified Pb-oxide (massicot?). Segnitite from Havírna is trigonal with a = 7.382(1), c = 17.119(3), V = 807.8(2) with the empirical formula $Pb_{1.05}(Fe_{2.71}Al_{0.12}Zn_{0.09}Sb_{0.08}Cu_{0.04})_{3.04}$ $[(AsO_3OH)_{1.00}$ $(AsO_4)_{0.79}$ $(SO_4)_{0.11}(PO_4)_{0.02}]_{1.92}$ $(OH,H_2O)_6$. Segnitite represents rare supergene mineral as product of weathering of galenite- and arsenopyrite-bearing ankerite-quartz veins in Ag-Pb-Zn (-Sb-As) deposit.

LITERATURA

Abraham, M., Komínek, E., Hájek, J., Lacinová, A., Turnovec, I., Holub, M., Tesař, M., Procházka, J., Beneš, V., Chocholík, S., Kočí, T., Doležalová, J., Zejda, R., 1990: Moravikum – Rudy, surovina polymetaly, baryt. – MS, Geofond Praha, P 50484.

Birch, W. D., Pring, A., Gatehouse, B. M., 1992: Segnitite, $PbFe_3H(AsO_4)_2(OH)_6$, a new mineral in the lusungite group from Broken Hill, New South Wales, Australia. – Am. Mineral. 77, 656–659.

Bischoff, W., 1999: Segnitit von St. Andreasberg im Harz. – Aufschluss 50, 102–104.

Burkart, E., 1953: Moravské nerosty a jejich literatura. Mährens Minerale und ihre Literatur. – Nakl. ČSAV Praha, 1009 pp.

Burnham, Ch. W., 1962: Lattice constants refinement. – Carnegie Inst. Washington Year-book 61, 132–135.

Češková, L., 1978: Metalogenetická charakteristika některých jednotek při východním okraji Českého masívu. – Folia Univ. J. E. Purkyně, 19, 3, 7–99. Brno.

Doležel, J., Sadílek, J., v tisku: Středověký důlní komplex v trati Havírna, k. ú. Štěpánov nad Svratkou, okr. Žďár nad Sázavou. Příspěvek k dějinám těžby stříbra v oblasti severozápadní Moravy. – Mediaevalia Arch., 5.

Houzar, S., Hrazdil, V., Malý, K. Pfeiferová, A., Sadílek, J. 2000: Charakteristika pozůstatků po historickém dolování Ag-Pb-Cu rud ve štěpánovském rudním revíru na západní Moravě. – Vlastiv. Sbor. „Západní Morava", 4, 000–000, SOKA Třebíč a Žďár nad Sázavou.

Jambor, J. L., 1999: Nomenclature of the alunite supergroup. – Canad. Mineral. 37, 1323–1341.

Jansa, J., Novák, F., Pauliš, P., Scharmová, M., 1998: Supergenní minerály Sn-W ložiska Cínovec v Krušných horách (Česká republika). – Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha), 6, 83–101.

KOLITSCH, U., SLADE, P. G., TIEKINK, E. R. T., PRING, A., 1999: The structure of antimonian dussertite and the role of antimony in oxysalt minerals. – Min. Mag. 63, 1, 17–26.

KOLENATI, F. A., 1854: Die Mineralien Mährens und Österr. – Schlesiens, deren Fundorte und ökonomisch-technische Verwendung. Brünn, s. 76.

KRÁČMAR, L. 1987: Geochemie suprgeneze mědi vybraných rudních lokalit. – MS Dipl. práce, katedra mineralogie, petrografie a geochemie přír. fak. MU. Brno.

MALÝ, K., 2000: Mineralogie polymetalických rudních výskytů ve svratecké klenbě moravika. MS, Disertační práce, Katedra mineralogie, petrografie a geochemie přírod. fak. MU v Brně

NOVÁK, F., JANSA, J., PRACHAŘ, I., 1994: Classification and nomenclature of alunite-jarosite and related mineral groups. – Věst. Čes. geol. Úst., 69, 2, 51 – 57.

ONDRUŠ, P., 1995: ZDS – software for analysis of X-ray powder diffraction patterns. Version 6.01. User's guide. – 208 pp. Prague.

PELÍŠEK, J., 1951: Cervantit z Borovce u Štěpánova (západní Morava). – Příroda, 44, 190.

PELZ, J., 2000: Borovec – několik poznámek k mineralogii lokality. – Minerál, 8, 1:20–26.

SEKANINA, J., 1965: Minerály a jejich genetické vztahy k horninám na území geologické mapy 1:50 000, list M 33-93-B (Bystřice nad Pernštejnem). – MS, Miner. petr. odd. MZM v Brně, 129 s.

SCOTT, K. M., 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., v tisku: Pb-dominant members of crandallite group from Cínovec and Moldava deposits, Krušné hory Mts. (Czech Republic). – Journ. Czech geol. Soc.

ŠTANCL, R., 1980a: Geologicko-ložisková charakteristika některých rudních výskytů ve svratecké klenbě. – MS, Diplomová práce, Kat. geol. a paleont. přírod. fak. UJEP v Brně, 1–87.

ŠTANCL, R., 1980b: Geologicko-ložisková charakteristika některých rudních výskytů ve svratecké klenbě. – MS, Rigorózní práce, Kat. geol. a paleont. přírod. fak. UJEP v Brně, 1–84.