ISSN 1211-8796

Acta Mus. Moraviae, Sci. geol.
CVIII (2023): 1, 41–56, 2023

MOTTRAMIT ZE ŠTOLY ALŽBĚTA V ČERNÉM DOLE V KRKONOŠÍCH (ČESKÁ REPUBLIKA)

MOTTRAMITE FROM THE GALLERY ELIZABETH IN ČERNÝ DŮL IN KRKONOŠE MOUNTAINS (CZECH REPUBLIC)

PETR PAULIŠ, JIŘÍ SEJKORA, PETR JANÁK, ZDENĚK DOLNÍČEK, RADKO TÁSLER, ONDŘEJ POUR

Abstract

Pauliš, P., Sejkora, J., Janák, P., Dolníček, Z., Tásler, R., Pour, O., 2023: Mottramit ze štoly Alžběta v Černém Dole v Krkonoších (Česká republika). – Acta Musei Moraviae, Scientiae geologicae, 108, 1, 41–56 (with English summary).

Mottramite from the gallery Elizabeth in Černý Důl in Krkonoše Mountains (Czech Republic)

Rare Pb-Cu vanadate, mottramite, was found at samples from the gallery Elizabeth in Černý Důl, Krkonoše Mountains (Czech Republic). It forms yellow to yellow-orange coatings and thin crusts formed by hemisperical aggregates with size up to 0.05–0.1 mm with vitreous lustre. Mottramite is orthorhombic, space group *Pnma*, the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data are: *a* 7.627(2), *b* 5.971(2), *c* 9.466(3) Å and *V* 431.1(1) Å^3. Three chemically different types of mottramite were to distinguished on the base of occupation of *B*- and *T*-sites of ideal formula $AB(XO_4)(OH)$. The first is As-poor mottramite with empirical formula $(Pb_{0.93}Ca_{0.05})_{\Sigma 0.98}(Cu_{0.62}Fe_{0.16}Zn_{0.09})_{\Sigma 0.87}(VO_4)_{0.80}(PO_4)_{0.09}(SiO_4)_{0.08}(AsO_4)_{0.02}(OH)_{0.63}$. The other two types are As-rich mottramite with different range of Fe and Zn substitution at *B*-site and empirical formulae $(Pb_{0.75}Ca_{0.11}Bi_{0.03})_{\Sigma 0.89}(Cu_{0.78}Fe_{0.05}Zn_{0.04})_{\Sigma 0.87}(VO_4)_{0.51}(AsO_4)_{0.32}(SiO_4)_{0.12}(PO_4)_{0.05}(OH)_{0.44}$ and $(Pb_{0.82}Ca_{0.12})_{\Sigma 0.94}(Cu_{0.34}Zn_{0.27}Fe_{0.18})_{\Sigma 0.79}(VO_4)_{0.56}(AsO_4)_{0.40}(SiO_4)_{0.03}(PO_4)_{0.01}(OH)_{0.42}$, respectively.

Key words: mottramite, powder X-ray diffraction data, unit-cell parameters, chemical composition, Černý Důl, Krkonoše Mts., Czech Republic

Petr Pauliš, Smíškova 564, 284 01 Kutná Hora; Department of Mineralogy and Petrology, National Museum, Cirkusová 1740, 193 00 Prague 9-Horní Počernice

Jiří Sejkora, Department of Mineralogy and Petrology, National Museum, Cirkusová 1740, 193 00 Prague 9-Horní Počernice, e-mail: jiri.sejkora@nm.cz

Petr Janák, Ulrichovo nám., 854, 500 02 Hradec Králové

Zdeněk Dolníček, Department of Mineralogy and Petrology, National Museum, Cirkusová 1740, 193 00 Prague 9-Horní Počernice

Radko Tásler, Czech Speleological Society, ZO 5-02 Albeřice, Stará alej 462, 542 24 Svoboda nad Úpou

Ondřej Pour, Czech Geological Survey, Geologická 6, 152 00 Praha 5

1. ÚVOD

Starý důlní revír u obce Černý Důl v Krkonoších je místo s dlouhou báňskou historií. Největší soustředění starých důlních děl se nachází cca 3 km s. od Černého Dolu v Černém (či Stříbrném) dole v údolí Čisté. Podle někdejší horské boudy bývá tato důl-

ní lokalita označována jako Berghaus. Nachází se tu řada historických důlních děl (Tásler 1997, 2005, 2009; Mikš *et al.* 2001) a děl po průzkumu na radioaktivní suroviny (Pazderský 1997; Pašek 2015). Lokalitou se zhruba od roku 1983 zabývají členové České speleologické společnosti (ZO 5-02 Albeřice). Jedním ze zdejších důlních děl je i štola Alžběta. V letech 1997 až 2001, kdy zde probíhalo vyhledávání starých důlních děl (Mikš *et al.* 2001; Tásler 2005), byla tato štola registrována jako zavalená. V roce 2017 se do ní podařilo proniknout a o rok později byla provedena její podrobná dokumentace (Tásler 2019, 2022).

2. STRUČNÁ HISTORIE DOLOVÁNÍ A MINERALOGICKÉHO VÝZKUMU

Historií tohoto rudního revíru se zabývala řada autorů (např. Bílek *et al.* 1980; Hošek a Jirásek 1984). Nejpodrobněji je historie dolování v Černém Dole popsána v práci J. Czerweneho (1880), která se však věnuje zdejší historické těžbě zlata lokalizované patrně v jiné části rudního revíru než na Berghausu. První zmínky o dobývání rud pocházejí z roku 1383, kdy zde byly založeny hamry na hutnění železných rud, které byly dobývány u Neudorfu v severní části obce. Stříbrné a zlaté rudy byly těženy až po roce 1534. Nejstarší zprávy o odvodech zlata pocházejí z roku 1562. V roce 1564 je již Černý Důl horním městem se zvláštními privilegii. V roce 1585 se intenzívně dolovalo na obou březích Stříbrného potoka (Silberbach) v několika jamách a štolách. Největší zisky z těžby v Černém Dole byly dosaženy kolem roku 1607. Od roku 1624 do počátků 18. století byly doly opuštěné. Nepříliš úspěšné pokusy byly podnikány v letech 1709–1817 (Sejkora 1994) a v druhé polovině 19. století. Lokalizace děl, respektive přiřazení jmen jednotlivým pozůstatkům po důlních dílech je velmi obtížné a nejisté. Pomístní názvy díky střídání obyvatelstva byly zapomenuty a celé území je poznamenáno silnou agrární a lesnickou činností a starší montánní tvary jsou překryty pozůstatky z důlní činnosti z 19. a 20. století. Z historických prací jsou připomínána důlní díla: štola Antonín, Kryštof, Dar Boží, jáma Am faulen Wasser, Alžběta, Stříbrný důl, Pomoc Boží aj., ale přiřazení jmen k jednotlivým dílům v terénu není v současném stavu poznání lokality zatím zcela jednoznačné (Tásler 2022).

Poslední etapa důlních prací se odehrála v padesátých letech 20. století (1951–1958), kdy zde byl pomocí šachtic a několika štol ověřován uranový rudní výskyt. Průzkumné práce započaly revizí starých odvalů. Centrum hornických prací bylo soustředěno do údolí Čisté do prostoru mezi kótami Špičák (1001 m n.m.) a Zrcadla (1242 m n.m.) do ústí Železného dolu. Rozsáhlé průzkumné práce (2217 m překopů a 1647 m sledných chodeb) však nepřinesly žádaný efekt (Pazderský 1997). Celkem zde bylo při průzkumných pracech získáno 144 kg U z hloubky do 150 m (Kolektiv 2003). Antropogenní montánní tvary reliéfu v této oblasti jsou přehledně shrnuty v práci Pilouse (1985). Nověji zde v širším okolí proběhl průzkum na zlaté zrudnění (Tásler *et al.* 1989) prováděný firmou Geoindustria Praha. Mineralogicky byly v rozsypech pod odvaly zjištěny zlatinky s příměsí Ag, Pd a Hg. V letech 1997 až 2001 probíhalo vyhledání starých důlních děl (Mikš *et al.* 2001; Tásler 2005).

Z hlediska geologického a mineralogického poznání ložiska přispěly především průzkumné práce prováděné v rámci vyhledávání radioaktivních surovin. Celá hornická lokalita Berghaus je ve skarnovém tělese, které je podle Základní geologické mapy 1 : 25 000, listu 03–521, České geologické služby uloženo v ortorulách. Uranové zrudnění reprezentované uraninitem bylo vázáno na maximálně metr mocné karbonátové žíly sv. směru, které prostupují erlanové těleso. Přítomnost uranové mineralizace byla ověřena až do hloubky 150 m. Zrudnění bylo zjištěno na dvou žilách (Č-1 a Č-5). V jejich výplni se uplatňovaly bílý a růžový karbonát a uraninit (Markov *et al.* 1953). Rudní žíly obsahují kromě uraninitu a tmavofialového fluoritu i bohaté společenství vzácných minerálů. Jde především o čtyři nově popsané arsenidy mědi (popř. i stříbra): novákit, koutekit, paxit

a kutinait. Vedle toho tu byla zjištěna selenidová mineralizace (tiemannit, clausthalit, bukovit, hakit-(Hg), klockmannit), vzácná kosočtverečná modifikace arsenu – arsenolamprit, mikroskopický beta-domeykit, kongsbergit, pararammelsbergit, arsen, ryzí stříbro, chalkozín, skutterudit, löllingit a další (JOHAN 1960a,b, 1961, 1985; JOHAN a HAK 1961; HAK *et al.* 1970; KOPECKÝ *et al.* 2010; HOUZAR *et al.* 2022). Přesná lokalizace výskytu výše uvedené mineralizace včetně nových arsenidů mědi není známa, veškeré studované ukázky pocházejí z haldového materiálu a ani na konci 50. let 20. století se je přímo v podzemí objevit nepodařilo (HOUZAR *et al.* 2022). Vedle tohoto typu zrudnění se na lokalitě objevují sulfidické Pb-Zn rudy, které jsou vázány na tektonicky postižené partie erlanů. V křemen-mikroklinových výplních tektonických puklin byly zjištěny galenit, sfalerit, pyrit, chalkopyrit, pyrhotin a tetraedrit.

3. METODIKA VÝZKUMU

Povrchová morfologie vzorků byla sledována v dopadajícím světle pomocí optického mikroskopu Nikon SMZ1500. Nábrusy studovaných vzorků byly pro výzkum v odraženém světle a následné chemické analýzy připraveny standardním leštěním pomocí diamantové suspenze. Optické vlastnosti v odraženém světle byly studovány pomocí mikroskopu Nikon Eclipse ME600.

Rentgenová prášková difrakční data mottramitu byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití Cu$K\alpha$ záření (40 kV, 40 mA). Práškový preparát byl nanesen 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 mottramitu (COOPER a HAWTHORNE 1995), parametry základní cely byly následně zpřesněny pomocí programu BURNHAMA (1962).

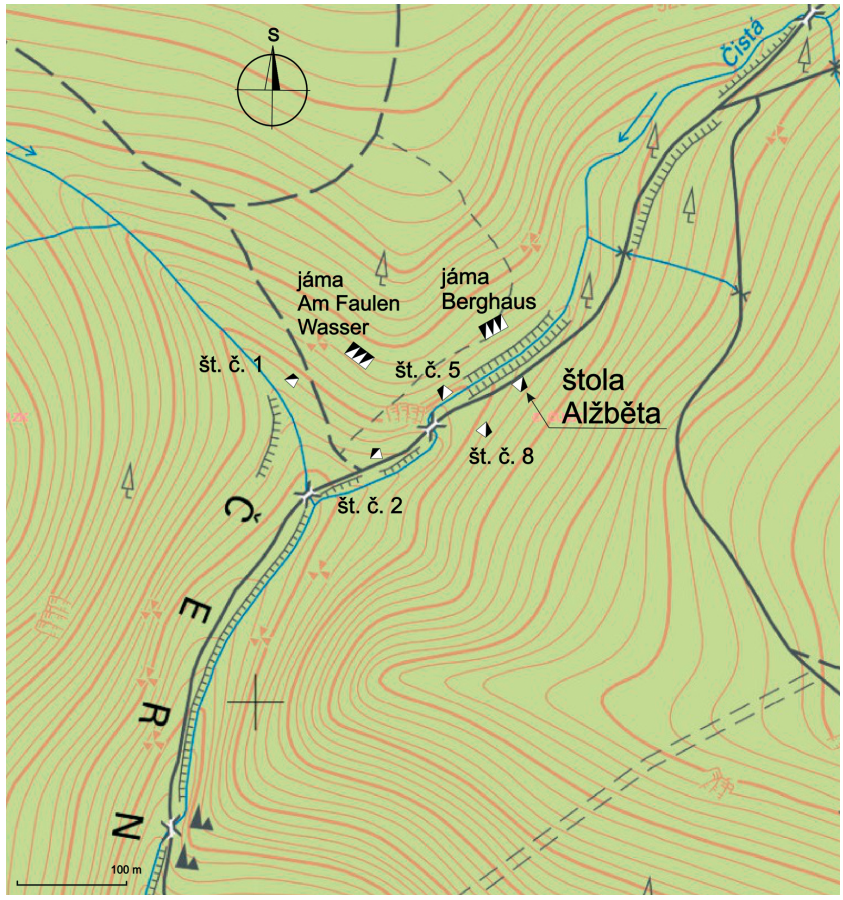
Chemické složení mottramitu bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha) za podmínek: WD analýza, 15 kV, 10 nA, průměr svazku elektronů 2 μm, použité standardy a vlnové délky: albit (Na$K\alpha$), apatit (P$K\alpha$, Ca$K\alpha$), baryt (Ba$L\alpha$), Bi (Bi$M\alpha$), celestin (S$K\alpha$, Sr$L\beta$), diopsid (Mg$K\alpha$), LiF (F$K\alpha$), hematit (Fe$K\alpha$), halit (Cl$K\alpha$), chalkopyrit (Cu$K\alpha$), BN (N$K\alpha$), klinoklas (As$L\alpha$), Co (Co$K\alpha$), Ni (Ni$K\alpha$), rodonit (Mn$K\alpha$), sanidin (Al$K\alpha$, Si$K\alpha$, K$K\alpha$), vanadinit (Pb$M\alpha$, V$K\alpha$), ZnO (Zn$K\alpha$). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0,03–0,08 hm. % pro jednotlivé prvky). Získaná data byla korigována za použití software PAP (POUCHOU a PICHOIR 1985).

Další minerály byly studovány pomocí elektronového scanovacího mikroskopu Tescan Mira3 GMU s energiově disperzním spektrometrem Oxford Instruments X-Max 20 v laboratoři České geologické služby (operátor O. Pour). Kvalitativní analýzy byly provedeny při urychlovacím napětí 15 kV, pracovní vzdálenost 15 mm za použití tovární standardizace z čistých kovů.

4. TERÉNNÍ VÝZKUM – ŠTOLA ALŽBĚTA

Ústí štoly Alžběta se nachází v údolí Čisté (obr. 1), po pravé straně cesty z Černého Dolu k Cihlářské boudě (GPS 50°39'30.73"N, 15°42'35.5"E). Detailní popis štoly a její geologie uvádí TÁSLER (2019). Celá štola (obr. 2) je ražena jako sledná, její celková délka i s odbočkami je 63 m a je zcela suchá. Na čelbě a těsně před ní je dochováno

několik vývrtů průměru cca 2 cm, které by mohly pocházet z 19. století. Metráž na čelbě i na několika místech ve štole značená bílou barvou naopak pocházejí z největší pravděpodobností z doby průzkumu na radioaktivní suroviny (zhruba 1952 až 1957). Prokazatelně štola prodělala tři hornické etapy. Hlavní ražba může pocházet z přelomu 16. a 17. století z doby dolování Kryštofa Gendorfa a následně jeho dcery Eustachie. Při průzkumu počvy štoly tu byl objevený fragment dřevěného koryta datovaný na počátek 16. století. Druhá etapa, pouze poslední metry v zadní části s vývrty, pochází dle charakteru vývrtů z 19. století. V třetí etapě, v době geologického průzkum v 50. letech 20. století, proběhla pouze revize štoly a odběr vzorků. Do štoly hornicky zasaženo nebylo (TÁSLER 2019).



Obr. 1. Mapa opuštěných důlních děl v údolí Čisté u Černého Dolu.
Fig. 1. Map of abandoned mine workings in the Čistá valley near Černý Důl.

Obr. 2. Štola Alžběta, foto R. Tásler.
Fig. 2. The Elizabeth Gallery, photo J. Tásler.

5. GEOLOGICKÁ CHARAKTERISTIKA

Štola Alžběta je vyražena v šedých až nazelenalých svorech a sleduje úzká tělesa velmi pestrých hornin, kde dochází ke střídání tenkých (cm až první desítky cm) proužků šedých až nazelenalých pyroxenických kalcitických mramorů až kalciticky bohatých erlanů, bělavých skarnů a našedlých kvarcitů. Ve skarnových polohách se objevují granáty a zcela ojediněle i drobná zrna sulfidů. Krystalické vápence jsou jemnozrnné až středně zrnité, cukrově bílé. Jejich vložky jsou mocné řádově pouze první mm až 5 cm, ostře ohraničené. V krystalických vápencích jsou tenké vložky křemenů mocných 2 až 5 mm, které pozitivně vyvětrávají. Pestrý sled výše popsaných hornin je na mnoha místech detailně provrásněný až prohnětený a silně alterovaný. Alterace se projevuje zjílověním, načervenalou až fialovočervenou barvou. V některých polohách pak mají vzhled brekcií, ale vždy se zde projevuje zjílovění. Některé partie obsahují hydroxidy železa. Pestrost horninového sledu kompletuje disperzně roztroušený rudní pigment a komplikuje mylonitizace. Foliační plochy mají strmé úklony zhruba k J i S. Štola a obě odbočky sledují 2 až 5 cm mocnou fialovočervenou alterovanou žílu. Je zcela zjílovělá s hydroxidy železa, sulfidy nalezeny nebyly. Lokálně má žíla brekciovitý vzhled. Otázkou je co zde „starci“ těžili. Podle všech rozborů by mohla být těžena chudší železná ruda. Tomu však neodpovídá poměrně velký rozsah díla. Nepotvrdilo se, že by zde byla těžena Ag-ruda, jak uvádějí historické zprávy. Na několika místech štoly jsou v karbonátech vyvinuty krasové dutiny. Detailní popis štoly i krasových jevů uvádí Tásler (2019, 2022). Geologická mapa štoly Alžběta je na obrázku 3.

6. MOTTRAMIT A DOPROVODNÁ MINERALIZACE

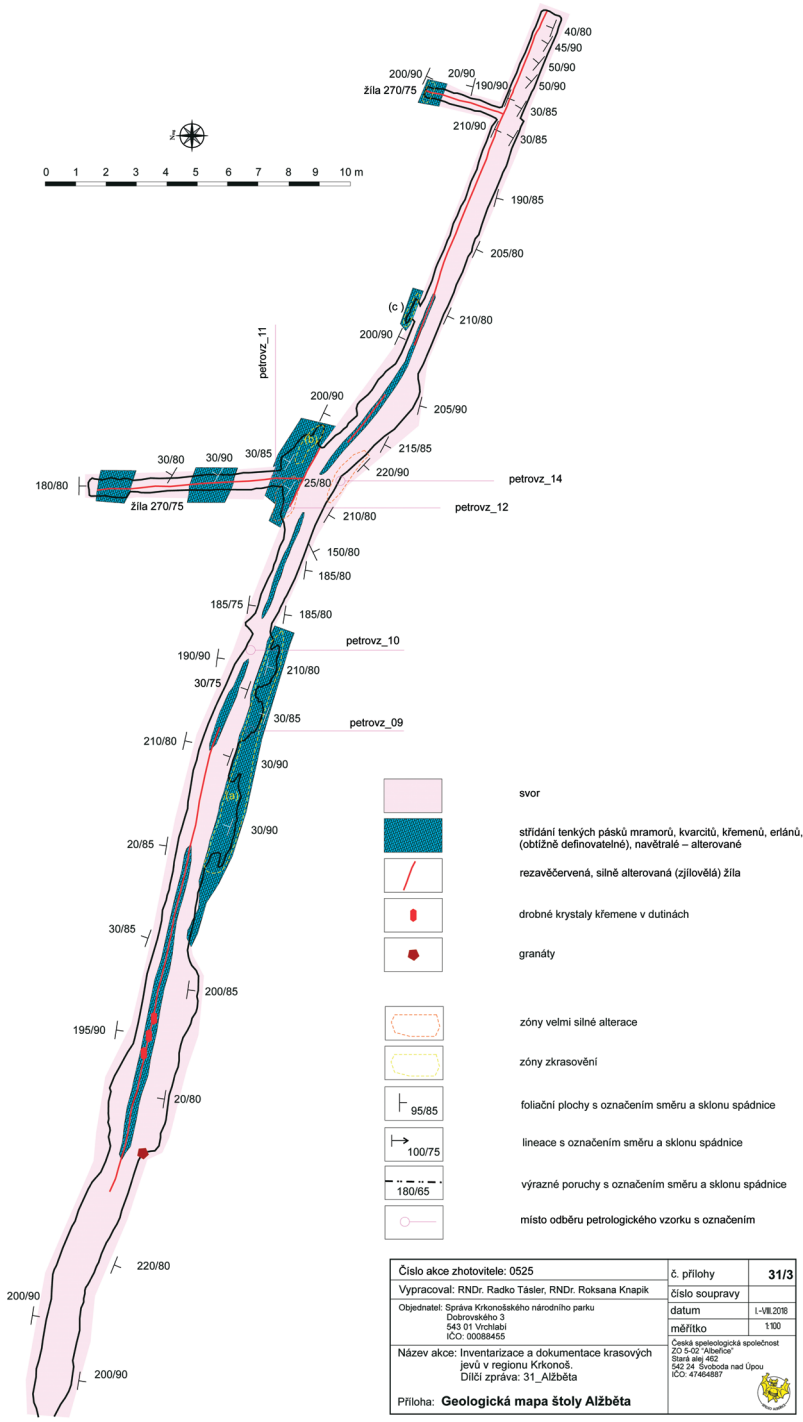
V rámci průzkumných a mapovacích prací bylo třetím z autorů (PJ) v materiálu získaném při čištění počvy štoly objeveno několik ojedinělých, makroskopicky nápadnějších vzorků, které byly podrobeny mineralogickému výzkumu.

Mineralogicky nejzajímavějším minerálem, který byl ve štole Alžběta objeven, je poměrné vzácný ortorombický vanadát mědi a olova mottramit, který byl v ČR dosud zjištěn pouze na šesti lokalitách (Vrančice u Příbrami, Jáchymov, Zálesí u Javorníka, Jelen u Horních Hoštic, Smrčník u Horní Lipové a rudní revír Přísečnice – Pauliš 2021). Mottramit z Černého Dolu vytváří žluté až žlutooranžové, skelně lesklé povlaky a tenké kůry složené z 0,05–0,1 mm velkých kuličkovitých agregátů, které narůstají na křemen (obr. 4–6). Některé kuličkovité agregáty jsou tvořené srostlicemi tabulkovitých krystalů mikroskopických rozměrů. Podkladovou horninou je patrně značně alterovaný skarn, tvořený tmavohnědou jemnozrnnou hmotou.

Rentgenová prášková data mottramitu z Černého dolu (tab. 1) proti teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury motramitu (Cooper a Hawthorne 1995) vykazují jisté rozdíly v pozicích jednotlivých difrakčních maxim. Tyto pozorované rozdíly, stejně jako zjištěné hodnoty zpřesněných parametrů základní cely (tab. 2) jsou vyvolány významnějším rozsahem komplexních izomorfních substitucí ve studovaném minerálu (viz dále).

Pro chemické složení mottramitu, jako minerálu skupiny adelitu-descloizitu, je charakteristická široká izomorfie ve všech strukturních pozicích obecného vzorce $AB(XO_4)(OH)$; v pozici *A* se vedle Pb a Ca uplatňuje i Bi; v pozici *B* pak Cu, Zn, Fe, Mn, Mg, Co a Ni; v aniontové *X*-pozici V, As, P a v omezené míře patrně i Si (van der Westhuizen *et al.* 1986; Cooper a Hawthorne 1995; Krause *et al.* 2003; Pauliš *et al.* 2005). Tato široká izomorfie se projevuje i u studovaného mottramitu z Černého Dolu.

Při kvantitativním studiu chemického složení mottramitu byly zjištěny tři typy s částečně odlišným obsazením strukturních pozic. V případě nejhojnějšího relativně As-chudého mottramitu (tab. 3) byly v *A*-pozici vedle dominantního Pb zjištěny mino-



Obr. 3. Geologická mapa štoly Alžběta (Tásler 2022).
Fig. 3. The geological map of the Elizabeth Gallery (Tásler 2022).

Tabulka 1. Rentgenová prášková data mottramitu z Černého Dolu.
Table 1. X-ray powder diffraction data of mottramite from Černý Důl.

$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	$I_{obs.}$	h	k	l	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	$I_{obs.}$	h	k	l
5,048	5,050	100,0	0	1	1	2,2365	2,2397	5,4	3	0	2
4,732	4,733	12,6	0	0	2	2,1135	2,1139	5,0	1	1	4
4,209	4,211	39,6	1	1	1	2,0960	2,0971	6,9	3	1	2
4,022	4,022	7,8	1	0	2	2,0866	2,0860	11,8	1	2	3
3,812	3,814	3,5	2	0	0	1,9795	1,9797	4,9	3	0	3
3,540	3,537	22,2	2	0	1	1,9488	1,9479	3,2	0	3	1
3,214	3,214	63,8	2	1	0	1,9073	1,9068	3,2	4	0	0
2,986	2,986	31,9	0	2	0	1,8794	1,8791	11,7	3	1	3
2,917	2,916	26,8	1	0	3	1,8551	1,8546	3,8	0	2	4
2,669	2,668	27,8	1	2	1	1,8029	1,8021	1,8	1	2	4
2,658	2,659	53,4	2	1	2	1,7853	1,7839	3,8	4	1	1
2,622	2,620	27,4	1	1	3	1,7685	1,7687	7,7	4	0	2
2,524	2,525	19,7	0	2	2	1,7641	1,7646	5,4	2	3	0
2,4558	2,4554	13,9	3	0	1	1,7533	1,7562	3,1	1	1	5
2,3957	2,3973	5,8	1	2	2	1,6486	1,6500	23,1	3	2	3
2,3499	2,3509	1,0	2	2	0	1,6077	1,6070	4,8	4	2	0
2,2826	2,2816	28,1	2	2	1	1,5650	1,5649	2,5	1	2	5
2,2660	2,2602	14,4	1	0	4						

Tabulka 2. Parametry základní cely mottramitu v porovnání s descloizitem a duftitem (pro ortorombické prostorové grupy *Pnma* a $P2_12_12_1$).
Table 2. Unit-cell parameters of mottramite in comparison with descloizite and duftite (for orthorombic space groups *Pnma* a $P2_12_12_1$).

			a [Å]	*b [Å]*	*c [Å]*	*V [Å^3]*
mottramit						
Černý Důl	Česká republika	tato práce	7,627(2)	5,971(2)	9,466(3)	431,1(1)
Přísečnice	Česká republika	Sejkora *et al.* (2019)	7,698(1)	6,026(1)	9,275(1)	430,3(1)
Ford mine	Arizona, USA	Cooper, Hawthorne (1995)	7,667(4)	6,053(2)	9,316(4)	432,3(3)
Jáchymov	Česká republika	Ondruš *et al.* (1997)	7,65(1)	6,03(1)	9,25(1)	426,7
Timna Massif	Israel	Gross, Bartura (1984)	7,654	6,071	9,246	429,6
Cumberland	Great Britain	Kingsbury, Hartley (1956)	7,682	6,034	9,278	430,1
Jáchymov[1]	Česká republika	Ondruš *et al.* (1997)	7,545(4)	5,927(6)	9,550(8)	427,1
Jáchymov[1]	Česká republika	Ondruš *et al.* (1997)	7,50(1)	5,91(2)	9,66(4)	428,2
Payson[2]	Arizona, USA	Krause *et al.* (2003)	7,503(2)	5,875(1)	9,675(2)	426,5
Shaba[3]	DR Kongo	Krause *et al.* (2003)	7,486(1)	5,881(1)	9,620(2)	423,5
Krettnich[4]	Německo	Reiss, Raber (1998)	7,512(1)	5,902(1)	9,554(1)	423,6
descloizit						
Los Lamentos	Mexiko	Qurashi, Barnes (1964)	7,60	6,07	9,44	435,5
--		Hawthorne, Faggiani (1979)	7,593(2)	6,057(1)	9,416(2)	433,0
duftit						
synt.		Kharisun *et al.* (1998)	7,768(1)	5,999(1)	9,211(1)	429,2
--		Sokolova *et al.* (1982)	7,770	5,995	9,209	429,0

Jáchymov[1] – mottramit s obsahem Ca a As; Payson[2] – mottramit s obsahem Bi a Ca („*duhamelite*"); Shaba[3] – mottramit s obsahem Bi a Ca („*duhamelite*"); Krettnich[4] – mottramit s obsahem Ca a As

Jáchymov[1] – mottramite with Ca and As contents ; Payson[2] – mottramite with Bi and Ca contents („*duhamelite*"); Shaba[3] – mottramite with Bi and Ca contents („*duhamelite*"); Krettnich[4] – mottramite with Ca and As contents.

ritní obsahy Ca (do 0,05 *apfu*) a Bi (do 0,01 *apfu*), v *B*-pozici je pak Cu výrazněji substituována Fe (0,09–0,22 *apfu*) a Zn (0,07–0,11 *apfu*). V aniontové *X*-pozici je převládající V zastupován P (do 0,11 *apfu*), Si (do 0,13 *apfu*) a jen v omezené míře As (do 0,05 *apfu*). Průměrné složení tohoto typu mottramitu lze na bázi V+As+P+Si = 1 vyjádřit empirickým vzorcem $(Pb_{0,93}Ca_{0,05})_{\Sigma 0,98}(Cu_{0,62}Fe_{0,16}Zn_{0,09})_{\Sigma 0,87}(VO_4)_{0,80}(PO_4)_{0,09}(SiO_4)_{0,08}(AsO_4)_{0,02}(OH)_{0,63}$.

Pro druhé dva typy (tab. 4) jsou charakteristické zvýšené obsahy As (0,24–0,42 *apfu*) v aniontu, navzájem se odlišují zejména obsazením *B*-pozice obecného vzorce – vždy dominantní Cu je substituována Fe a Zn v různém rozsahu: jen do 0,06 *apfu* Fe a 0,04 *apfu* Zn v prvním a až 0,19 *apfu* Fe a 0,31 *apfu* Zn v druhém případě. Průměrné empirické vzorce těchto typů mottramitu je možno na bázi V+As+P+Si = 1 vyjádřit jako $(Pb_{0,75}Ca_{0,11}Bi_{0,03})_{\Sigma 0,89}(Cu_{0,78}Fe_{0,05}Zn_{0,04})_{\Sigma 0,87}(VO_4)_{0,51}(AsO_4)_{0,32}(SiO_4)_{0,12}(PO_4)_{0,05}(OH)_{0,44}$ a $(Pb_{0,82}Ca_{0,12})_{\Sigma 0,94}(Cu_{0,34}Zn_{0,27}Fe_{0,18})_{\Sigma 0,79}(VO_4)_{0,56}(AsO_4)_{0,40}(SiO_4)_{0,03}(PO_4)_{0,01}(OH)_{0,42}$. Zjištěný rozsah substitucí (zejména v *B*-pozici) studovaného mottramitu je větší než než bylo dosud pro tento minerál z českých lokalit známo (obr. 7, 8), ze zahraničí byla popsána široká $CuZn_{-1}$ izomorfie například pro minerály řady mottramit – desclozit z oblasti Otavi v Africe (van der Westhuizen *et al.* 1986).

Tabulka 3. Chemické složení mottramitu z Černého Dolu (hm. %).
Table 3. Chemical composition of mottramite from Černý Důl (wt. %).

	průměr	1	2	3	4	5	6
CaO	0,71	0,70	0,69	0,80	0,60	0,73	0,72
FeO	3,03	1,56	1,74	3,12	3,52	3,58	4,68
PbO	54,13	55,85	55,24	51,76	55,72	53,09	53,10
CuO	12,93	12,80	13,02	13,64	12,47	12,58	13,07
ZnO	2,01	2,22	2,23	1,77	2,11	2,00	1,72
Bi_2O_3	0,28	0,29	0,14	0,22	0,28	0,36	0,37
SiO_2	1,26	0,78	0,90	1,01	1,33	1,18	2,33
As_2O_5	0,74	0,36	0,49	0,54	0,57	0,63	1,82
P_2O_5	1,69	1,87	1,95	1,45	1,87	1,86	1,16
V_2O_5	19,19	19,02	19,13	19,82	18,45	18,83	19,89
H_2O*	1,49	1,63	1,50	1,55	1,77	1,60	0,90
total	97,45	97,08	97,03	95,68	98,69	96,44	99,76
Ca	0,048	0,050	0,048	0,055	0,042	0,050	0,044
Pb	0,925	0,995	0,963	0,892	0,974	0,921	0,821
Bi	0,005	0,005	0,002	0,004	0,005	0,006	0,005
Σ *A*-pozice	0,978	1,049	1,013	0,951	1,020	0,977	0,871
Fe	0,161	0,086	0,094	0,167	0,191	0,193	0,225
Cu	0,620	0,640	0,637	0,660	0,612	0,612	0,567
Zn	0,094	0,108	0,107	0,084	0,101	0,095	0,073
Σ *B*-pozice	0,875	0,834	0,838	0,911	0,904	0,900	0,865
Si	0,080	0,052	0,058	0,065	0,086	0,076	0,134
As	0,024	0,012	0,017	0,018	0,019	0,021	0,055
P	0,091	0,105	0,107	0,079	0,103	0,101	0,056
V	0,805	0,831	0,818	0,839	0,791	0,801	0,755
Σ *T*-pozice	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
OH	0,631	0,719	0,648	0,662	0,767	0,687	0,345

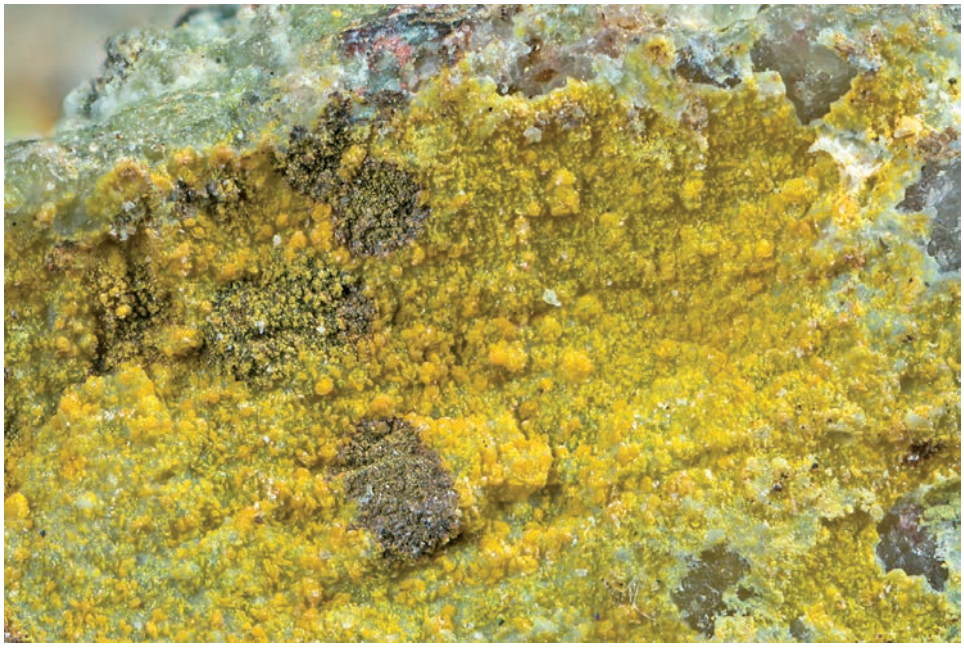
Empirický vzorec byl vypočten na základě V+As+P+Si = 1 *apfu;* obsah H_2O* byl dopočítán na základě vyrovnání náboje.
Empirical formula was calculated on the base V+As+P+Si = 1 *apfu;* content H_2O* was calculated on the base of charge balance

Tabulka 4. Chemické složení dvou typů As-bohatého mottramitu z Černého Dolu (hm. %).
Table 4. Chemical composition of two types of As-rich mottramite from Černý Důl (wt. %).

	průměr	1	2	3	průměr	1	2	3
CaO	1,64	1,34	1,89	1,68	1,72	1,78	1,85	1,53
FeO	0,96	0,99	0,97	0,93	3,33	3,50	3,24	3,24
PbO	43,77	43,92	42,34	45,05	48,53	48,98	46,15	50,47
CuO	16,16	15,99	15,38	17,11	7,23	7,49	6,52	7,67
ZnO	0,78	0,97	0,68	0,69	5,71	5,32	5,41	6,41
Bi_2O_3	2,12	2,30	1,86	2,21	0,15	0,16	0,20	0,10
SiO_2	1,95	2,33	1,58	1,93	0,50	0,53	0,65	0,33
As_2O_5	9,52	7,27	9,87	11,42	12,04	11,43	13,44	11,26
P_2O_5	0,98	1,08	0,86	1,00	0,14	0,14	0,23	0,04
V_2O_5	12,00	13,73	10,29	11,99	13,58	13,43	13,30	14,00
H_2O*	1,03	0,72	1,46	0,90	1,01	1,25	0,25	1,53
total	90,91	90,64	87,18	94,91	93,94	94,01	91,24	96,58
Ca	0,112	0,089	0,142	0,108	0,116	0,123	0,119	0,106
Pb	0,751	0,734	0,799	0,728	0,822	0,851	0,746	0,877
Bi	0,035	0,037	0,034	0,034	0,002	0,003	0,003	0,002
Σ *A*-pozice	0,898	0,860	0,974	0,870	0,941	0,977	0,868	0,984
Fe	0,051	0,051	0,057	0,047	0,175	0,189	0,163	0,175
Cu	0,778	0,749	0,814	0,775	0,344	0,365	0,296	0,374
Zn	0,037	0,044	0,035	0,031	0,266	0,253	0,240	0,305
Σ *B*-pozice	0,866	0,845	0,906	0,853	0,784	0,807	0,698	0,854
Si	0,124	0,145	0,111	0,116	0,032	0,034	0,039	0,021
As	0,317	0,236	0,362	0,358	0,396	0,386	0,422	0,380
P	0,053	0,057	0,051	0,051	0,007	0,008	0,012	0,002
V	0,506	0,563	0,477	0,475	0,565	0,573	0,527	0,597
Σ *T*-pozice	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
OH	0,438	0,298	0,683	0,360	0,424	0,538	0,100	0,658

Empirický vzorec byl vypočten na základě V+As+P+Si = 1 *apfu;* obsah H_2O* byl dopočítán na základě vyrovnání náboje.
Empirical formula was calculated on the base V+As+P+Si = 1 *apfu;* content H_2O* was calculated on the base of charge balance.

Obr. 4. Mottramit z Černého Dolu. Šířka záběru 3,65 mm, foto B. Bureš.
Fig. 4. Mottramite from Černý Důl. Field of view 3.65 mm, photo B. Bureš.

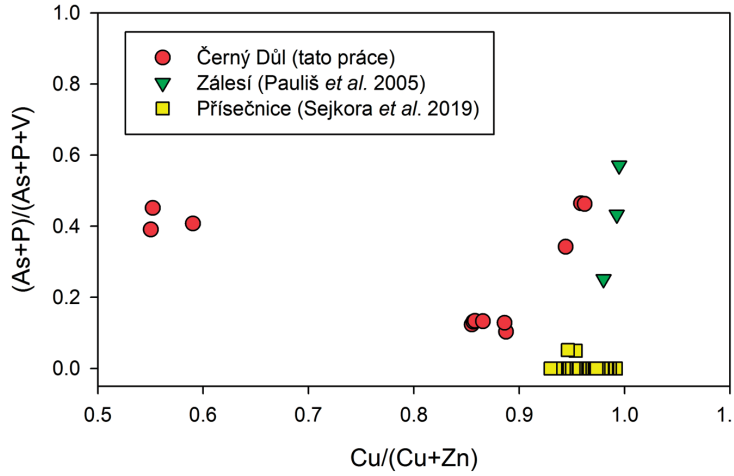


Obr. 5. Mottramit z Černého Dolu. Šířka záběru 4 mm, foto B. Bureš.
Fig. 5. Mottramite from Černý Důl. Field of view 4 mm, photo B. Bureš.

Obr. 6. Mottramit z Černého Dolu. Šířka záběru 3,8 mm, foto B. Bureš.
Fig. 6. Mottramite from Černý Důl. Field of view 3.8 mm, photo B. Bureš.

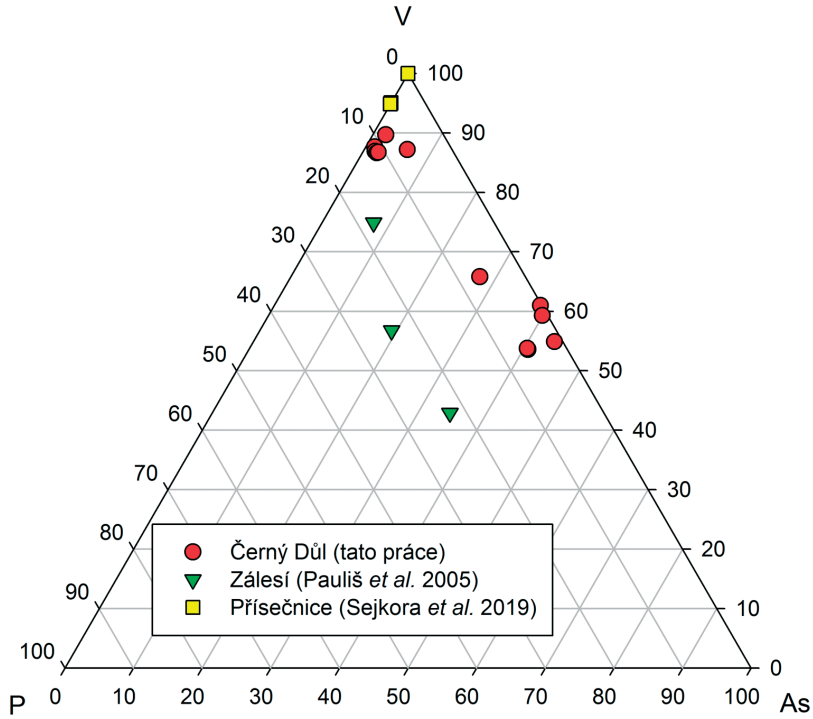
V nábrusech pozorované typy mottramitu vytvářejí izolované agregáty, místy srůstající s *limonitem*, takže není možné posoudit jejich vzájemný vztah. Spolu s mottramitem byla v ploše nábrusu identifikována především jemnozrnná chloriticko-illitická hmota. V okolí nebyl zjištěn žádný primární rudní minerál, ani horninové fylosilikáty s obsahem vanadu.

Vedle mottramitu bylo v materiálu ze štoly zjištěno ještě několik minerálů, které pro doplnění celkového přehledu mineralizace štoly stručně zmíníme. Všechny byly identifikovány pomocí energiově disperzního spektrometru. Pátrání po rudní sulfidické mineralizaci, která zde mohla být v minulosti předmětem hornického zájmu, vyznělo negativně. Pouze na jednom vzorku křemene byla zjištěna drobná impregnace s navětralým chalkopyritem a sfaleritem, která se projevovala přítomností zelených supergenních povlaků malachitu a kůr chryzokolu (obr. 9, 10). Rozměry zrn sulfidů se pohybovaly kolem 0,1 mm, plocha s malachitem a chryzokolem kolem 1 cm. V těsné asociaci s chryzokolem byly zjištěny nažloutlé jehličkovité agregáty mikroskopických rozměrů, které byly na základě chemického složení identifikovány jako mimetit. Stechiometrie sfaleritu odpovídá jeho teoretickému složení, je bez Fe, z příměsí bylo zjištěno pouze Cd (kolem 0,5 hm.%). Ve složení malachitu se v kationtové složce uplatňuje pouze Cu. Chryzokol obsahuje vedle dominantního Cu a Si i menší podíl Al_2O_3 (5,7 hm.%, průměr 3 měření) a příměsi ZnO (1,7 hm.%) a CaO (1,3 hm.%). V mimetitu jsou vedle Pb, As a Cl zastoupeny i příměsi CaO (2,2 hm.%), CuO (2,0 hm.%) a ZnO (2,2 hm.%).



Obr. 7. Chemické složení mottramitu z Černého Dolu (at. jednotky) v porovnání s publikovanými údaji pro mottramit ze Zálesí a Přísečnice.

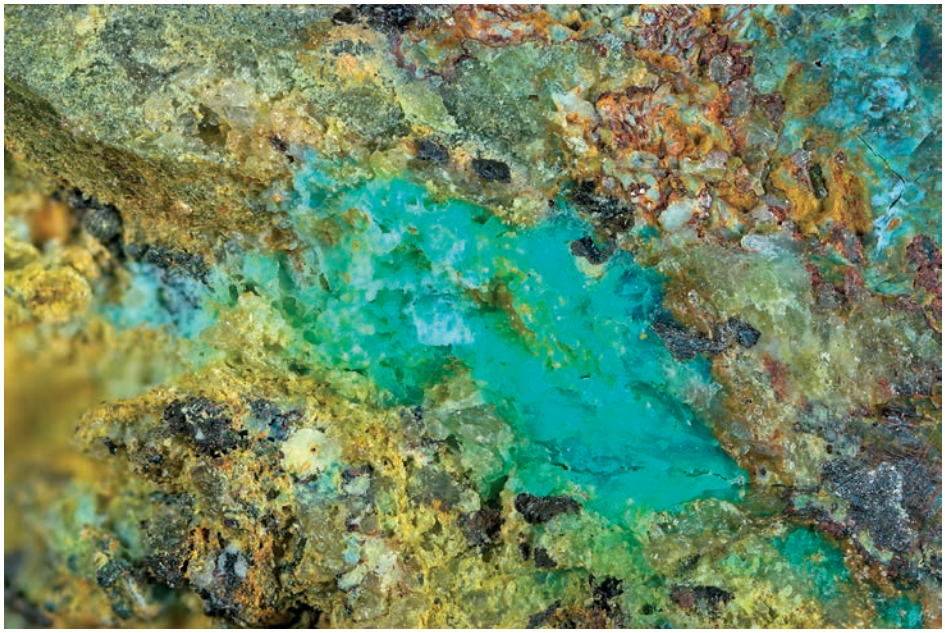
Fig. 7. Chemical composition of mottramite from Černý Důl (at. units) in comparison with published data for mottramite from Zálesí and Přísečnice.



Obr. 8. Chemické složení mottramitu z Černého Dolu (at. jednotky) v porovnání s publikovanými údaji pro mottramit ze Zálesí a Přísečnice.

Fig. 8. Chemical composition of mottramite from Černý Důl (at. units) in comparison with published data for mottramite from Zálesí and Přísečnice.

Obr. 9. Chryzokol (modrý, modrozelený) s malachitem (zelený) z Černého Dolu. Šířka záběru 5,5 mm, foto B. Bureš.
Fig. 9. Chrysocolla (blue, bluish green) and malachite (green) from Černý Důl. Field of view 5.5 mm, photo B. Bureš.



Obr. 10. Chryzokol z Černého Dolu. Šířka záběru 6,8 mm, foto B. Bureš.
Fig. 10. Chrysocolla from Černý Důl. Field of view 6.8 mm, photo B. Bureš.

7. ZÁVĚR

Mottramit ze štoly Alžběta v Černém Dole v Krkonoších vznikl v supergenních podmínkách ve starém, rozsahem nevelkém důlním díle. Zdrojem Pb, Cu a As jsou nejspíše sulfidy, které byly ve štole v malé míře zjištěny. Zdrojem vanadu jsou patrně okolní horniny (svory, erlány, skarny) krkonošsko-jizerského krystalinika. Vedle mottramitu byly v odebraných vzorcích zjištěny jen nepatrné rudní indicie s chalkopyritem a sfaleritem v úzké prostorové asociaci s malachitem a mimetitem.

PODĚKOVÁNÍ

Milou povinností autorů je poděkovat B. Burešovi z Prahy za fotografie studovaných vzorků a L. Vrtiškovi za spolupráci při laboratorním výzkumu. Tato práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2019-2023/1.II.e, 00023272). Recenzentům K. Pošmournému a D. Ozdínovi děkujeme za vstřícné posouzení rukopisu.

LITERATURA

Bílek, J. a kolektiv, 1980: Výsledky studia materiálů státního archivu v Třeboni a v Českém Krumlově k dějinám těžby zlata. – MS Geofond Kutná Hora.

Burnham, Ch. W., 1962: Lattice constant refinement. – Carnegie Institut Washington Year Book, 61, 132–135.

Cooper, M. A., Hawthorne, F. C., 1995: The crystal structure of mottramite, and the nature of Cu ↔Zn solid solution in the mottramite-descloizite series. – Canadian Mineralogist, 33, 1119–1124.

Czerweny, J., 1880: Geschichte der Schwarzwalder Goldgruben im Riesengebirge. Mittheilungen des Vereines für Geschichte der Detchen in Böhmen, XVIII. – Druck von A. Haase, Gottlieb Haase Söhne: 1–22, Prag.

Gross, S., Bartura, Y., 1984: Mottramite, lead copper zinc vanadate hydroxide (Pb(Cu,Zn) $(VO_4)OH$), from the Timna Massif (southern Israel). – Israel Journal of Earth Sciences, 33, 1–2, 43–47.

Hak, J., Johan, Z., Skinner, B. J., 1970: Kutinaite a new copper-silver arsenide mineral from Černý Důl, Czechoslovakia. – American Mineralogist, 55, 1083–1087.

Hawthorne, F. C., Faggiani, R., 1979: Refinement of the structure of descloizite. – Acta Crystallographica Section B, 35, 3, 717–720.

Hošek, M., Jirásek, L., 1984: Problematika výskytů a těžby zlata v jihovýchodní části Krkonoš. – Sborník symposia Hornická Příbram, 101–116.

Houzar, S., Pošmourný, K., Sejkora, J., 2022: Zdeněk Johan a unikátní nerosty z Krkonoš aneb historie objevu čtyř nových minerálů v Černém Dole. – Krkonoše Jizerské hory, 10, 8–11.

Johan, Z., 1960a: Koutekit – Cu_2As, ein neues Mineral. – Chemie der Erde, 20, 4, 217–226.

Johan, Z., 1960b: Předběžná zpráva o výskytu tiemannitu – HgSe v Černém Dole v Krkonoších. – Časopis pro mineralogie a geologii, 5, 1, 65.

Johan, Z., 1961: Paxit – Cu_2As_3, nový arsenid mědi z Černého Dolu v Krkonoších. – Acta Universitatis Carolinae, Geologica, 2, 77–86.

Johan, Z., 1985: The Černý Důl deposit (Czechoslovakia): An example of Ni-, Fe-, Ag-, Cu Arsenide Mineralization with Extremely High Activity of Arsenic; New Data on Paxite, Novakite and Kutinaite. – Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen, 34, 167–182.

Johan, Z., Hak, J., 1961: Novákite, $(Cu,Ag)_4As_3$, a new mineral. – American Mineralogist, 46, 885–891.

Kharisun, Taylor, M. R., Bevan, D. J. M., Pring, A., 1998: The crystal chemistry of duftite, $PbCuAsO_4(OH)$ and the β-duftite problem. – Mineralogical Magazine, 62, 1, 121–130.

Kingsbury, A. W. G., Hartley, J., 1956: New occurrences of vanadium minerals (mottramite, descloizite, and vanadinite) in the Caldbeck area of Cumberland. – Mineralogical Magazine 31, 289–295.

Kolektiv, 2003: Rudné a uranové hornictví České republiky. – Anagram, Ostrava, 648 s.

Kopecký, S., Pauliš, P., Škoda, R., 2010: Nový nález selenidů na výskytu uranových rud Černý Důl v Krkonoších. – Bulletin mineralogicko–petrologického oddělení Národního muzea v Praze, 18, 2, 43–49.

Krause, W., Kolitsch, U., Bernhardt, H. J., Effenberger, H., 2003: Duhamelite discredited. – Neues Jahrbuch für Mineralogie,Monatshefte, 2, 95–96.

Mikš, O., Tásler, R., Tomášková, Z., 2001: Vyhledávání starých důlních děl na území královéhradeckého kraje. – MS, Česká speleologická společnost Albeřice, Geofond, P101171.

Markov, I., Sabolis, V., Knjazev, A., Gromov, L., 1953: Otčet o geologo-razvedočnych rabotach za 1952 god. – MS, DIAMO Příbram.

Ondruš, P., 1993: ZDS – A computer program for analysis of X-ray powder diffraction patterns. – Materials Science Forum, 133–136, 297–300, EPDIC-2. Enschede.

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. – Journal of the Czech Geological Society, 42, 4, 3–76.

Pašek, L., 2015: Historie vyhledávacího průzkumu uranových rud v oblasti krkonošsko-jizerského krystalinika. – Opera Corcontica, 52, 73–92.

Pauliš, P., 2021: Nový přehled minerálů České republiky a jejich lokalit. – Kuttna, Kutná Hora.

Pauliš, P., Novák, F., Ševců, J., Škoda, R., Němec, Z., Adam, M., 2005: Nové sekundární minerály z uranového ložiska Zálesí v Rychlebských horách. – Bulletin mineralogicko–petrologického oddělení Národního muzea v Praze, 13, 179–185.

Pazderský, J., 1997: Rudní výskyty a ložiska uranových rud v Krkonoších. – Opera Corcontica, 34, 5–24.

Pilous, V., 1985: Antropogenní montánní tvary reliéfu v Krkonošském národním parku – II. část (důlní díla). – Opera Corcontica, 22, 13–78.

Pouchou, J. L., Pichoir, F., 1985: "PAP" (ϕρZ) procedure for improved quantitative microanalysis. – In: Armstrong, J., T., (ed): Microbeam Analysis. San Francisco Press, San Francisco: 104–106.

Qurashi, M. M., Barnes, W. H., 1964: The structures of the minerals of the descloizite and adelite groups: V – descloizite and conichalcite (part 3). The structure of descloizite. – Canadian Mineralogist, 8, 1, 23–39.

Reiss, G. J., Raber, T., 1998. Mottramit aus Krettnich (Saarland). – Lapis 23, 11, 39.

Sejkora, J., 1994: Arsenidová mineralizace lokality Černý Důl (Krkonoše). – Minerál 2, 2, 69–71.

Sejkora, J., Pauliš, P., Gramblička, R., Pour, O., 2019: Mottramit a Mn oxidická mineralizace z přísečnického rudního revíru v Krušných horách (Česká republika). – Bulletin Mineralogie Petrologie, 27, 1, 374–382.

Sokolova, E. V., Egorov-Tismenko, Y. K., Yakhontova, L. K., 1982:. Study of crystalline structures of rare arsenates: duftite and mimetite. – Vestnik Moskovskogo Universiteta, Geologiya, 37, 50–56.

Tásler, R., 1997: Historické důlní dílo Berghaus v Krkonoších. – Speleo, 24, 54–56.

Tásler, R., 2005: Orientační mapa pozůstatků po hornické činnosti na lokalitě Berghaus v k.ú. Černý Důl. – MS, závěrečná zpráva, Česká speleologická společnost ZO 5-02 Albeřice.

Tásler, R., 2009: Černý Důl – Krkonošské dolování 9. – Krkonoše a Jizerské hory 3, 4–9.

Tásler, R., 2019: Štola Alžběta a krasové dutiny v Černém Dole v Krkonoších. – Speleo, 38, 44–47.

Tásler, R., 2022: Inventarizace a dokumentace krasových jevů v regionu Krkonoš číslo projektu: CZ.05.4.27/0.0/0.0/15_009/0004533: 31-Alžběta. – MS Česká speleologická společnost, ZO 5-02 Albeřice 1–19.

Tásler, R. a kolektiv, 1989: Český masiv-ověřování prognóz Au. Dílčí úkol: Rýchorské hory. – MS, Geofond Praha.

van der Westhuisen, W. A., De Bruiyn, H., Tordiffe. E. A. W., Botha, B. J. V., 1986: The descloizite-mottramite series od vanadates from Otavi Mountain Land, South West Africa: an X-ray study. – Mineralogical Magazine, 137–140.

Yvon, K., Jeitschko, W., Parthé, E., 1977: Lazy Pulverix, a computer program for calculation X-ray and neutron diffraction powder patterns. – Journal of Applied Crystallography, 10, 73–74.