

Supergenní minerály As ze štoly č. 2 Preisselberg, rudní revír Krupka (Česká republika)

Supergene As minerals from the Gallery No. 2, Preisselberg, the Krupka ore district (Czech Republic)

JIRÍ SEJKORA^{1)*}, PETR PAULIŠ¹⁾²⁾, RADANA MALÍKOVÁ¹⁾, MIROSLAV ZEMAN³⁾ A VÁCLAV KRTEK⁴⁾

¹⁾ Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice; *e-mail jiri_sejkora@nm.cz

²⁾ Smíškova 564, 284 01 Kutná Hora

³⁾ Štrauchova 1043, 506 01 Jičín

⁴⁾ Teplická 1378/133, 419 01 Duchcov

SEJKORA J., PAULIŠ P., MALÍKOVÁ R., ZEMAN M., KRTEK V. (2013): Supergenní minerály As ze štoly č. 2 Preisselberg, rudní revír Krupka (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 21, 2, 201-209. ISSN 1211-0329.*

Abstract

An interesting As-rich supergene mineral association was found at abandoned Gallery No. 2 Preisselberg, the Krupka ore district, Krušné hory Mountains, Czech Republic. Scorodite forms there abundant greyish to light green earthy, massive to fine crystalline aggregates up to 3 cm; its hemispherical aggregates up to 3 mm in size was observed in their cavities. It is orthorhombic, space group *Pcab*, the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data are: *a* 8.939(2), *b* 10.279(3), *c* 9.999(3) Å and *V* 918.8(4) Å³; its chemical analyses correspond to the empirical formula $(\text{Fe}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{Cu}_{0.01})_{\Sigma 1.01}[(\text{AsO}_4)_{0.99}(\text{SO}_4)_{0.01}]_{\Sigma 1.00} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ on the basis of *As+P+S* = 1 *apfu*. Barium-rich pharmacosiderite-Q was found as greenish green, fine crystalline aggregates up to 1 cm in size with well-formed pseudocubic crystals up to 1 - 2 mm in cavities. It is tetragonal, space group *P-42m*, the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data are: *a* 7.959(2), *c* 8.0325(2) Å and *V* 508.8(1) Å³; its chemical analyses correspond to the empirical formula $(\text{K}_{0.36}\text{Ba}_{0.22}\text{Na}_{0.05}\text{Zr}_{0.63})_{\Sigma 0.63}(\text{Fe}_{3.98}\text{Al}_{0.12}\text{Cu}_{0.01})_{\Sigma 1.11}(\text{AsO}_4)_{3.00}(\text{OH})_{4.15} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ on the basis of *As+P* = 3 *apfu*. Rare mixite occurs there as green or bluish green acicular crystals up to 1 mm in length formed small groups or rich radial aggregates in cavities of scorodite - pharmacosiderite matrix. Mixite is hexagonal, space group *P6₃/m*, the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data are: *a* 13.631(1), *c* 5.912(1) Å, and *V* 951.3(1) Å³; its chemical analyses correspond to the empirical formula $(\text{Bi}_{0.75}\text{Ca}_{0.34}\text{Al}_{0.10})_{\Sigma 1.19}(\text{Cu}_{5.37}\text{Fe}_{0.40})_{\Sigma 5.77}[(\text{AsO}_4)_{2.97}(\text{SiO}_4)_{0.02}(\text{PO}_4)_{0.01}]_{\Sigma 3.00}(\text{OH})_{5.76} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ on the basis of *As+Si+P* = 3 *apfu*. The origin of this As-rich mineral association is interpreted as product of weathering of primary ore minerals (predominantly arsenopyrite) in conditions of supergene zone *in-situ*.

Key words: scorodite, pharmacosiderite-Q, mixite, powder X-ray diffraction data, unit-cell parameters, chemical composition, the Krupka ore district, Czech Republic

Obdrženo: 5. 11. 2013; přijato: 25. 11. 2013

Úvod

Historicky významný rudní revír Krupka nacházející se severozápadně od Teplic na svazích Krušných hor, patří k mineralogicky nejzajímavějším oblastem České republiky. Plošný rozsah tohoto rudního revíru je relativně velký, rozkládá se od vrcholové horské partie s Komářův hůrkou (807.5 m) až k okraji Bohosudova a od Vrchoslavi skoro až k Unčínu. Historicky zde byly dobývány zejména Sn rudy, v prvních etapách těžby je pravděpodobné i získávání rud Ag, Pb a Cu. Novodobý (20. století) průzkum a těžba byly vedle Sn zaměřeny i na W, Mo a nerudní suroviny - živec (ložisko Knötel) a fluorit (samostatně uváděné ložisko Vrchoslav). Souhrnné zpracování mineralogických poměrů tohoto rudního revíru bylo publikováno v práci Sejkory a Breitera (1999). Nověji zde byla studována zejména dříve neuváděná supergenní mineralizace (Škovíra et al. 2004; Sejkora, Škovíra 2007; Sejkora et al. 2007, 2008, 2009) a neobvyklá Sn-Ti mineralizace s významným zastoupením anatasu (Sejkora et al. 2011).

Předložená práce je součástí systematického minera-

logického výzkumu supergenních minerálů lokalit České-ho masívu a Západních Karpat (Frost et al. 2013; Ondruš et al. 2013; Plášil et al. 2011, 2012a,b, 2013; Sejkora et al. 2012a,b, 2013; Števkó et al. 2012).

Charakteristika nálezů

Nově studovaná supergenní As mineralizace byla zjištěna v letech 2012 - 2013 v materiálu odebraném při dokumentaci mineralogických poměrů v opuštěné štolě č. 2 Preisselberg, jejíž dnes zavalené ústí je lokalizované cca 460 m zsz. od ostré pravotočivé zatáčky (nad štolou Starý Martin) silnice Krupka - Horní Krupka v krupeckém rudním revíru (Krušné hory, Česká republika). Supergenní mineralizace byla nalezena v blízkosti měřičského bodu č. 268 ve východním překopu směrem pod úsek Günther v ploché křemenné žíle č. 2. V místě nálezů má žíla mocnost kolem 10 cm, směr VSV - ZJZ, sklon 30° - 37° k SSZ a je vyvinuta v preisselberské žule. Podloží žíly je silně greisenizované (zwitter) s vývojem drobných křemenných žilek s kasiteritem. Supergenní mineralizace v ploché kře-

menné žíle vytvářela čočkovité těleso o rozměrech 2 x 3 m a mocnosti 6 - 10 cm a byla vyvinuta v místě křížení této žíly se svislou poruchou směru SSV - JJV o mocnosti 30 - 40 cm, vyplněnou silně alterovanou a rozpukanou žulou s jílovitými partiemi.

Metodika výzkumu

Povrchová morfologie vzorků byla sledována v dopadajícím světle pomocí optického mikroskopu Nikon SMZ1500 s digitální kamerou DXM1200F (Národní muzeum, Praha); tento mikroskop byl použit i pro detailní separaci monominerálních fází pro další podrobný výzkum.

Rentgenová prášková 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 naneseny v acetonové suspenzi na nosič zhotovené 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, parametry základní cely mixitu pak byly zpřesněny pomocí programu Burnhama (1962); farmakosideritu a skoroditu programem Celref (Laugier, Bochu 2011).

Chemické složení zjištěných minerálních fází bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta, MU Brno, analytik J. Sejkora) za podmínky: vlnově disperzní analýza, napětí 15 kV, skorodit a farmakosiderit: proud 4 nA, průměr svazku 10 μ m, standardy: baryt (BaL β), albit (NaK α), sanidin (AlK α , SiK α , K α), spessartin (MnK α), MgAl $_2$ O $_4$ (MgK α), fluorapatit (PK α , CaK α), almadin (FeK α), gahnit (ZnK α), lammerit (CuK α , AsL α), vanadinit (PbM α , ClK α) a SrSO $_4$ (SK α); mixit: proud 10 nA, průměr svazku 5 μ m, standardy: lammerit (CuK α , AsL α), YPO $_4$ (Yl α), sanidin (AlK α , SiK α), fluorapatit (PK α , CaK α),

DyPO $_4$ (DyL β), almadin (FeK α), gahnit (ZnK α), Bi (BiM β), CePO $_4$ (CeL α), vanadinit (PbM α), LaPO $_4$ (LaL α), CePO $_4$ (Ce) a topaz (FK 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).

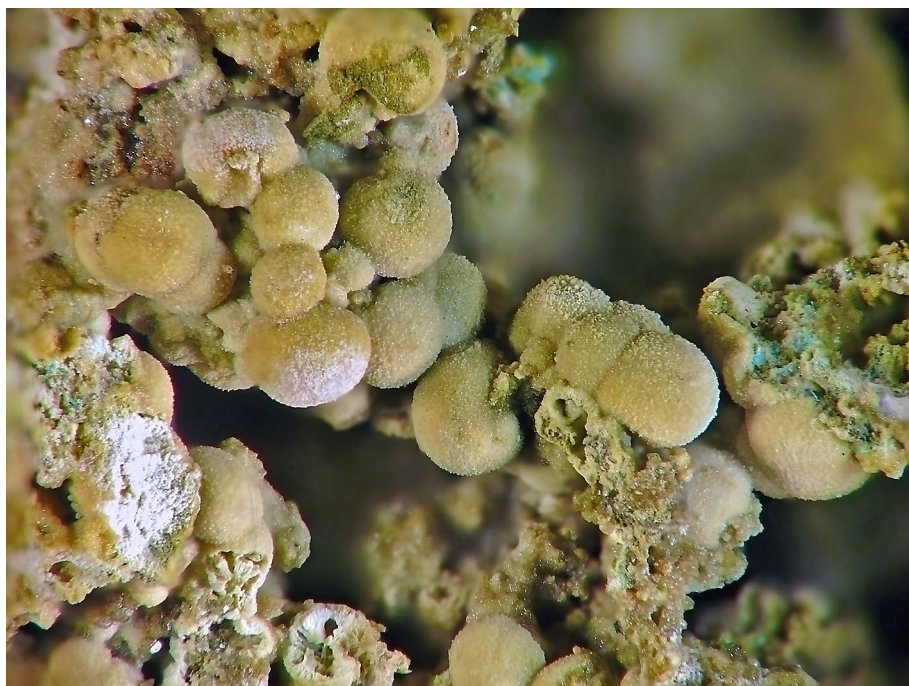
Charakteristika zjištěné mineralizace

Popisovaná supergenní minerální asociace je vyvinuta v relativně velkém rozsahu (2 x 3 m, mocnost 6 - 10 cm) v ploché křemenné žíle probíhající v granitoidech. V křemenné rozpraskané žilovině byly (vedle dále popisovaných supergenních minerálů) zjištěny porézní akumulace arsenopyritu o velikosti 4 cm silně postižené zvětrávacími procesy, velmi hojné agregáty bílých, světle žlutobílých a světle zelených jílových minerálů (kaolinit/dickit), rozpraskaná hnědá zrna kasiteritu o velikosti do 1 cm, drobné ploše tabulkovité krystaly wolframitu o velikosti do 5 mm, ojedinělé tabulkovité agregáty molybdenitu a drobné krystaly bílého a fialového fluoritu.

Skorodit

Skorodit je ve studované minerální asociaci zcela převládajícím minerálním druhem, obvykle vytváří šedozelené až světle zelené práškovité, celistvé až jemně krystalické (velikost krystalů pod 10 μ m) agregáty o velikosti do 3 cm v asociaci s bílými jílovými minerály a Ba-bohatým farmakosideritem-Q. V dutinách těchto agregátů byly pozorovány jeho světle krémové až šedozelené jemně krystalické polokulovité agregáty (obr. 1) o velikosti obvykle jen 0.2 - 0.5 mm, ojediněle až do 3 mm. V asociaci s polokulovitými agregáty skoroditu byly zjištěny krystaly Ba-bohatého farmakosideritu-Q a zelené jehličkovité agregáty mixitu.

Rentgenová prášková data skoroditu z Krupky (tab. 1) velmi dobře odpovídají publikovaným údajům i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury skoroditu (Hawthorne 1976). Zpřesněné parametry základní cely jsou v tabulce 2 porovnány s publikovanými údaji pro tento minerální druh.



Obr. 1 Polokulovité agregáty skoroditu, Krupka. Šířka obrázku 3 mm, foto P. Fuchs.

Tabulka 1 Rentgenová prášková data skoroditu z Krupky

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> _{obs.}	<i>d</i> _{calc.}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> _{obs.}	<i>d</i> _{calc.}
1	1	1	5.592	92	5.592	4	0	2	2.0397	4	2.0402
0	2	0	5.146	7	5.139	4	2	1	2.0087	4	2.0077
0	0	2	5.006	31	5.000	4	1	2	2.0024	11	2.0012
0	1	2	4.502	11	4.496	3	4	0	1.9492	5	1.9460
1	2	0	4.460	100	4.455	3	4	1	1.9071	1	1.9101
1	2	1	4.076	24	4.070	1	5	2	1.8574	1	1.8597
1	1	2	4.020	10	4.017	4	0	3	1.8541	1	1.8562
2	1	1	3.792	24	3.793	4	3	1	1.8402	4	1.8398
2	2	0	3.374	7	3.373	2	1	5	1.7972	8	1.7973
1	2	2	3.325	14	3.326	4	3	2	1.7541	6	1.7530
2	1	2	3.172	79	3.170	2	2	5	1.7196	2	1.7201
1	3	1	3.053	54	3.047	0	0	6	1.6660	7	1.6665
1	1	3	2.994	31	2.988	4	4	1	1.6623	10	1.6628
3	1	1	2.751	7	2.751	2	6	0	1.5996	5	1.5996
1	3	2	2.693	5	2.695	4	2	4	1.5836	5	1.5849
2	0	3	2.675	23	2.672	5	3	1	1.5661	3	1.5655
2	1	3	2.590	27	2.586	6	0	1	1.4739	5	1.4736
3	2	0	2.577	33	2.578	5	4	1	1.4515	2	1.4520
3	2	1	2.4979	25	2.4962	5	1	4	1.4388	3	1.4398
1	3	3	2.3112	8	2.3081	1	5	5	1.4159	3	1.4154
4	0	0	2.2341	6	2.2348	0	4	6	1.3978	4	1.3982
4	0	1	2.1807	5	2.1810	2	7	1	1.3814	2	1.3816
2	4	1	2.1742	6	2.1744	2	5	5	1.3649	2	1.3650
4	2	0	2.0505	4	2.0494						

Tabulka 2 Parametry základní cely skoroditu (pro ortorombickou prostorovou grupu *Pcab*)

	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>V</i> [Å ³]
tato práce	8.939(2)	10.279(3)	9.999(3)	918.8(4)
Hawthorne (1976)	8.937(1)	10.278(2)	9.996(2)	918.18
Sejkora et al. (2006)	8.973(3)	10.334(4)	10.063(3)	933.1

Chemické složení skoroditu (tab. 3) je relativně jednoduché, dominantní Fe je jen velmi minoritně zastupován Al (do 0.05 *apfu*) a Cu (do 0.02 *apfu*); v aniontu byly vedle převažujícího As zjištěny i minoritní obsahy S do 0.01 *apfu*. Nižší sumy bodových analýz po dopočtu H₂O jsou pravděpodobně vyvolány mikrokrystalickým charakterem vzorku. Empirický vzorec skoroditu (průměr 5 bodových analýz) lze na bázi As+S+P = 1 *apfu* vyjádřit jako (Fe_{0.99}Al_{0.01}Cu_{0.01})_{Σ1.01}[(AsO₄)₄(SO₄)_{0.99}]_{Σ1.00} · 2H₂O.

Farmakosiderit-Q

Ba-bohatý farmakosiderit-Q byl zjištěn jako relativně hojně šedozelené, porézní až jemně krystalické (velikost krystalů do 100 μm) agregáty o velikosti do 1 cm v asociaci se zelenavým skoroditem a bílými jílovými minerály. V dutinách těchto agregátů byly vzácně pozorovány jeho dobře vyvinuté, průsvitné až průhledné, světle zelené, modrozelené až šedozelené pseudokubické krystaly o velikost do 1 - 2 mm (obr. 2), které vystupují v asociaci s polokulovitými agregáty skoroditu a jehlicovitými krystaly mixitu.

Prášková rentgenová data studovaného farmakosideritu-Q (tab. 4) dobře odpovídají publikovaným hodnotám pro tetragonální modifikace minerálů skupiny farmakosideritu (Hager et al. 2010; Števkó et al. 2011). Zpřesněné parametry základní cely jsou v tabulce 5 porovnány s publikovanými údaji pro Ba-bohaté členy skupiny farmakosideritu.

Tabulka 3 Chemické složení skoroditu z Krupky (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5
CuO	0.15	0.23	0.54	0.00	0.00	0.00
ZnO	0.02	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃	32.97	32.30	33.65	33.63	32.97	32.32
Al ₂ O ₃	0.30	0.09	0.20	0.16	0.10	0.95
As ₂ O ₅	47.72	47.94	47.07	47.79	48.45	47.34
P ₂ O ₅	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12
SO ₃	0.25	0.16	0.38	0.31	0.19	0.23
H ₂ O*	15.09	15.10	14.93	15.13	15.28	15.01
total	96.53	95.93	96.76	97.02	96.99	95.96
Cu	0.005	0.007	0.016	0.000	0.000	0.000
Zn	0.001	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe	0.986	0.965	1.017	1.003	0.974	0.972
Al	0.014	0.004	0.009	0.007	0.004	0.045
Σ <i>M</i>	1.005	0.980	1.043	1.011	0.978	1.016
As	0.992	0.995	0.989	0.991	0.994	0.989
P	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004
S	0.008	0.005	0.011	0.009	0.006	0.007
Σ <i>T</i>	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
H ₂ O	2.000	2.000	2.001	2.001	2.001	2.001

H₂O* - obsah vypočtený na základě teoretického obsahu 2H₂O ve skoroditu; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi As+P+S = 1 *apfu*.



Obr. 2 Pseudokubické krystaly Ba-bohatého farmakosideritu-Q, Krupka. Šířka obrázku 2 mm, foto P. Fuchs.

Tabulka 4 Rentgenová prášková data Ba-bohatého farmakosideritu-Q z Krupky

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$d_{obs.}$	$l_{obs.}$	$d_{calc.}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$d_{obs.}$	$l_{obs.}$	$d_{calc.}$
0	0	1	8.008	71	8.032	2	3	1	2.1283	3	2.1284
0	1	0	7.951	100	7.958	2	2	3	1.9385	1	1.9396
1	1	0	5.622	2	5.627	3	2	2	1.9318	2	1.9344
1	1	1	4.604	24	4.609	1	4	1	1.8776	6	1.8768
0	0	2	4.009	8	4.016	1	3	3	1.8339	1	1.8338
0	2	0	3.978	18	3.979	0	2	4	1.7925	2	1.7927
0	2	1	3.563	6	3.566	0	4	2	1.7825	6	1.7828
1	1	2	3.267	11	3.269	2	1	4	1.7486	<1	1.7489
1	2	1	3.253	43	3.254	4	1	2	1.7387	2	1.7397
0	2	2	2.826	21	2.827	2	3	3	1.7037	1	1.7031
2	2	0	2.814	20	2.814	2	2	4	1.6346	1	1.6345
2	1	2	2.663	3	2.664	2	4	2	1.6277	4	1.6270
2	2	1	2.654	10	2.656	0	4	3	1.5974	3	1.5970
1	0	3	2.536	7	2.538	3	3	3	1.5367	2	1.5363
0	3	1	2.519	14	2.519	3	2	4	1.4866	<1	1.4854
1	1	3	2.4164	5	2.4177	2	4	3	1.4823	1	1.4821
1	3	1	2.4022	14	2.4016	5	1	2	1.4550	2	1.4548
2	2	2	2.3045	6	2.3044	4	0	4	1.4138	4	1.4134
0	2	3	2.2209	1	2.2214	1	4	4	1.3918	1	1.3916
0	3	2	2.2116	<1	2.2135	3	0	5	1.3750	1	1.3741
1	2	3	2.1396	1	2.1396	1	3	5	1.3543	<1	1.3541
3	1	2	2.1322	2	2.1326	1	5	3	1.3469	1	1.3484

Tabulka 5 Parametry základní cely Ba-obsahující farmakosiderit-Q (pro tetragonální prostorovou grupu P-42m)

			<i>a</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>V</i> [Å ³]
Ba-bohatý farmakosiderit	Krupka	tato práce	7.959(2)	8.0325(2)	508.8(1)
bariofarmakosiderit	Sunny Corner	Hager et al. (2010)	7.947(1)	8.049(2)	508.33
bariofarmakosiderit	Farbiště	Števko et al. (2011)	7.9317(5)	8.0568(7)	506.87(4)
bariofarmakosiderit	Vysoká	Pauliš et al. (2012)	7.947(6)	8.0456(9)	508.1(4)
bariofarmakosiderit	Moldava	Pauliš et al. (2013)	7.944(7)	8.0657(7)	509.1(4)

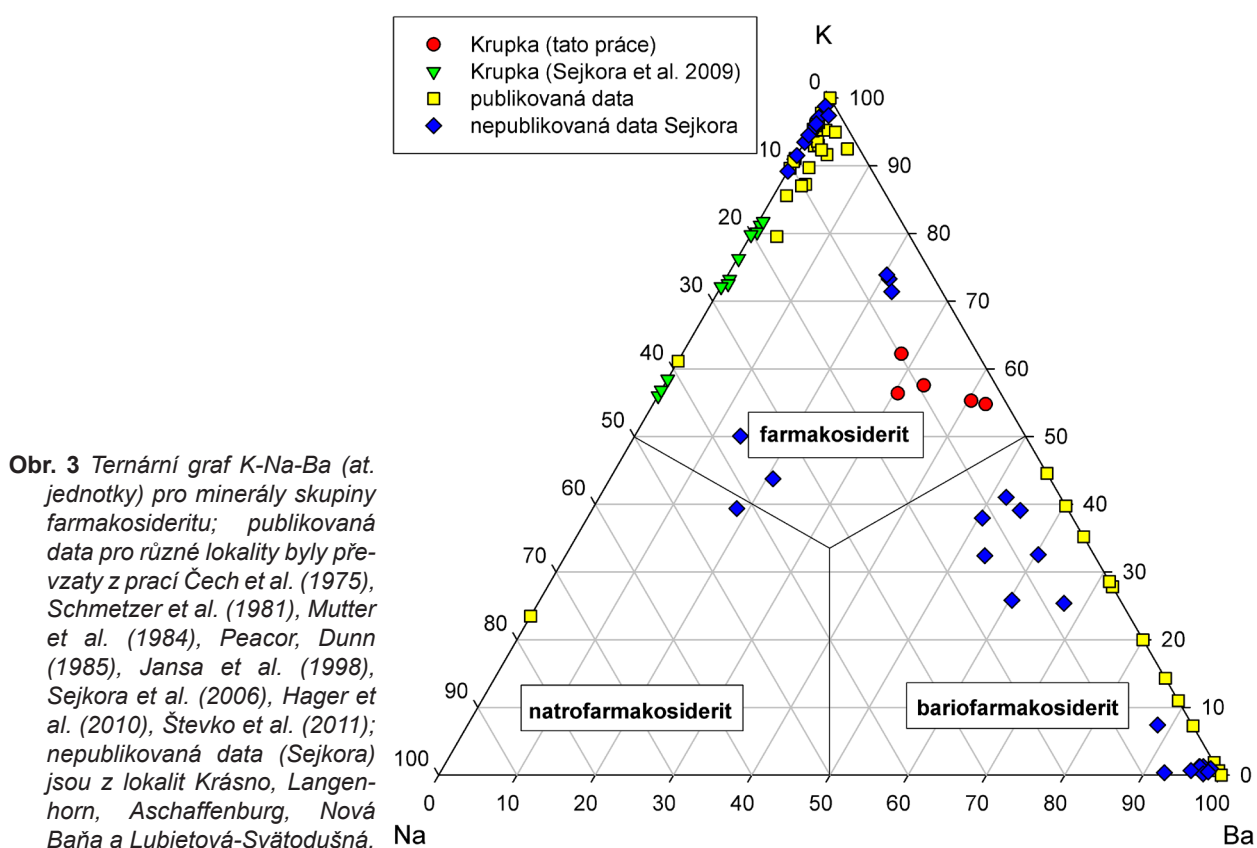
Chemické složení minerálů skupiny farmakosideritu je možno vyjádřit obecným vzorcem $AB_4(TO_4)_3(OH)_4 \cdot nH_2O$, kde v pozici *A* vystupuje velký kationt jako K, Na, Ba nebo H_3O , v *B* pozici Fe, Al a Ti, v tetraedrické pozici *T* pak As převládá na P (Rumsey et al. 2010). Pro chemické složení studovaného Ba-bohatého farmakosideritu-Q (tab. 6) je charakteristická mírná převaha K nad Ba v *A* pozici doprovázená minoritními obsahy Na (obr. 3), zvýšenými ob-

sahy Ba se výrazně liší od farmakosideritu z blízké oblasti štoly Stříbrná v Krupce (Sejkora et al. 2009). V *B* pozici je dominantní Fe částečně nahrazováno Al (do 0.13 *apfu*), obsahy P zastupujícího As v tetraedrické pozici jsou pak zcela minimální (do 0.01 *apfu*). Empirický vzorec studovaného farmakosideritu-Q (průměr 5 bodových analýz) lze na bázi As+P = 3 *apfu* vyjádřit jako $(K_{0.36}Ba_{0.22}Na_{0.05})_{\Sigma 0.63}(Fe_{3.98}Al_{0.12}Cu_{0.01})_{\Sigma 1.11}(AsO_4)_{4.300}(OH)_{4.15} \cdot 6H_2O$.

Tabulka 6 Chemické složení farmakosideritu z Krupky (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5
Na ₂ O	0.17	0.08	0.06	0.26	0.29	0.17
K ₂ O	1.90	1.58	1.84	2.55	1.91	1.63
BaO	3.71	3.76	4.64	3.74	3.36	3.06
CuO	0.06	0.00	0.00	0.00	0.15	0.13
ZnO	0.03	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00
Al ₂ O ₃	0.66	0.72	0.46	0.67	0.69	0.76
Fe ₂ O ₃	35.58	36.12	35.20	35.82	34.93	35.84
As ₂ O ₅	38.57	38.51	38.21	38.33	38.20	39.61
P ₂ O ₅	0.03	0.05	0.08	0.00	0.00	0.00
H ₂ O*	16.29	16.40	16.08	16.48	16.09	16.39
total	97.00	97.23	96.57	97.85	95.76	97.60
Na	0.050	0.023	0.017	0.076	0.085	0.048
K	0.361	0.300	0.351	0.487	0.365	0.302
Ba	0.216	0.219	0.272	0.219	0.197	0.174
Na+K+Ba	0.627	0.542	0.641	0.783	0.648	0.524
Cu	0.006	0.000	0.000	0.000	0.017	0.014
Zn	0.003	0.000	0.000	0.000	0.016	0.000
Al	0.115	0.126	0.082	0.117	0.121	0.130
Fe	3.979	4.041	3.965	4.035	3.949	3.907
Cu+Zn+Al+Fe	4.104	4.168	4.047	4.152	4.103	4.051
As	2.997	2.993	2.990	3.000	3.000	3.000
P	0.003	0.007	0.010	0.000	0.000	0.000
As+P	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
OH	4.145	4.264	4.055	4.458	4.122	3.837
H ₂ O	6.001	6.000	6.001	5.998	6.000	6.000

H₂O* - obsah vypočtený na základě vyrovnání náboje a teoretického obsahu 6H₂O ve farmakosideritu; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi As+P = 3 apfu.



Obr. 3 Ternární graf K-Na-Ba (at. jednotky) pro minerály skupiny farmakosideritu; publikovaná data pro různé lokality byly převzata z prací Čech et al. (1975), Schmetzer et al. (1981), Mutter et al. (1984), Peacor, Dunn (1985), Jansa et al. (1998), Sejkora et al. (2006), Hager et al. (2010), Števko et al. (2011); nepublikovaná data (Sejkora) jsou z lokalit Krásno, Langenhorn, Aschaffenburg, Nová Baňa a Lubietová-Svätodušná.



Obr. 4 Jehlicovité krystaly mixitu, Krupka. Šířka obrázku 2 mm, foto P. Fuchs.



Obr. 5 Radiálně paprscité agregáty mixitu, Krupka. Šířka obrázku 3 mm, foto P. Fuchs.

Tabulka 7 Rentgenová prášková data mixitu z Krupky

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$d_{obs.}$	$l_{obs.}$	$d_{calc.}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$d_{obs.}$	$l_{obs.}$	$d_{calc.}$
1	0	0	11.807	100	11.805	4	1	0	2.576	9	2.576
1	1	0	6.812	2	6.815	1	2	2	2.4639	1	2.4642
1	2	0	4.462	6	4.462	5	1	0	2.1202	2	2.1202
1	1	1	4.462	6	4.466	6	0	0	1.9675	1	1.9674
3	0	0	3.934	7	3.935	1	4	2	1.9420	1	1.9420
1	2	1	3.561	2	3.561	4	3	0	1.9407	1	1.9407
2	2	0	3.407	1	3.408	3	3	2	1.8008	1	1.8013
3	1	0	3.274	6	3.274	4	4	0	1.7035	1	1.7038
4	0	0	2.951	13	2.951	6	0	2	1.6382	1	1.6378
1	3	1	2.866	1	2.864	3	4	2	1.6226	1	1.6223
3	1	1	2.866	1	2.864	7	1	0	1.5635	1	1.5636
2	3	0	2.708	5	2.708						

Tabulka 8 Parametry základní cely mixitu (pro hexagonální prostorovou grupu $P6_3/m$)

mixit		a [Å]	c [Å]	V [Å ³]
Krupka	tato práce	13.631(1)	5.912(1)	951.3(1)
H. Slavkov	Sejkora et al. (2006)	13.605(2)	5.909(1)	947.2
Jáchymov	Frost et al. (2010)	13.620(1)	5.903(1)	948.2(2)
Smrkovec	Sejkora et al. (1997)	13.6482(9)	5.9148(8)	954.1(1)
Smrkovec	Frost et al. (2010)	13.637(1)	5.910(1)	951.8(2)
Cínovec	Sejkora, Šrein (1996)	13.598(6)	5.916(6)	947(1)
	Mereiter, Preisinger (1986)	13.646(2)	5.920(1)	954.7
zálesiit				
Zálesí	Sejkora et al. (1999)	13.571(1)	5.880(1)	937.8(2)
Zálesí	Čejka et al. (2011)	13.570(2)	5.887(2)	938.9(4)
S. Lucia	Olmí et al. (1991)	13.631	5.906	950.8
S. Lucia	Olmí et al. (1991)	13.615	5.900	946.4
S. Lucia	Olmí et al. (1991)	13.641	5.898	946.4
S. Lucia	Olmí et al. (1991)	13.625	5.903	949.2
M. Cidro	Olmí et al. (1991)	13.650	5.915	953.6
M. Cidro	Olmí et al. (1991)	13.613	5.899	946.4
S. Duchesa	Olmí et al. (1991)	13.633	5.906	950.8

Tabulka 9 Chemické složení mixitu z Krupky (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5
CaO	1.78	2.08	2.04	2.21	0.50	2.06
FeO	2.63	3.12	2.45	1.64	3.51	2.46
CuO	39.43	38.77	39.58	41.41	37.06	40.35
Al ₂ O ₃	0.48	0.59	0.55	0.48	0.26	0.55
Bi ₂ O ₃	16.09	14.71	15.81	15.48	19.54	14.93
SiO ₂	0.10	0.09	0.09	0.08	0.15	0.11
As ₂ O ₅	31.46	32.12	31.95	31.96	28.31	32.97
P ₂ O ₅	0.09	0.16	0.00	0.17	0.15	0.00
H ₂ O*	9.78	9.68	9.82	10.00	9.56	9.82
total	101.86	101.33	102.28	103.42	99.05	103.23
Ca	0.344	0.393	0.390	0.420	0.107	0.382
Fe	0.397	0.460	0.366	0.242	0.584	0.355
Cu	5.372	5.161	5.340	5.544	5.568	5.272
Al	0.103	0.122	0.115	0.100	0.062	0.111
Bi	0.749	0.669	0.728	0.707	1.002	0.666
Si	0.019	0.016	0.017	0.013	0.030	0.019
As	2.967	2.960	2.983	2.962	2.945	2.981
P	0.014	0.024	0.000	0.025	0.025	0.000
Bi+Ca+Al	1.195	1.184	1.233	1.227	1.171	1.159
Cu+Fe	5.770	5.621	5.706	5.787	6.152	5.628
OH	5.762	5.385	5.704	5.821	6.680	5.332
H ₂ O	3.002	2.998	2.998	3.001	3.002	3.000

H₂O* - obsah vypočtený na základě vyrovnání náboje a teoretického obsahu 3H₂O v mixitu; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi As+Si+P = 3 *apfu*.

Mixit

Mixit je ve studované minerální asociaci nejvýznamnějším minerálním druhem, zjištěn byl jen na velmi omezeném počtu vzorků. Vždy vystupuje jen v dutinách supergenně silně postižené žiloviny v asociaci s polokulovitými agregáty skoroditu nebo krystaly a krystalickými agregáty Ba-bohatého farmakosideritu-Q. Mixit zde byl nalezen

jako zelené až modravě zelené jehlicovité průsvitné krystaly o délce ojediněle až do 1 mm, které jsou seskupeny do malých skupin (obr. 4) nebo vytváří bohaté radiálně uspořádané krystalické agregáty o velikosti do 0.5 - 1 mm (obr. 5).

Rentgenová prášková data studovaného mixitu (tab. 7) odpovídají teoretickým hodnotám vypočteným z krystalové struktury publikované v práci Mereiter, Preisinger (1986); jisté rozdíly v intenzitách difrakčních maxim jsou pravděpodobně vyvolány přednostní orientací preparátu a jen zcela minimálním množstvím materiálu (pod 0.5 mg) dostupného pro difrakční experiment. Zpřesněné parametry jeho základní cely (tab. 8) jsou v souladu s publikovanými daty pro mixit. Vzhledem k rozsahu izomorfie v A- (REE-Y, Ca, Pb apod.) a T-pozici obecného vzorce (As-P) nelze na základě rentgenových práškových dat ani zpřesněných mřížkových parametrů jednotlivé Bi-Ca-REE As-dominantní členy skupiny mixitu zcela jednoznačně rozlišit (Olmí et al. 1991; Sejkora, Šrein 1996; Plášil et al. 2009).

Chemické složení minerálů skupiny mixitu lze vyjádřit obecným vzorcem $ACu_6(TO_4)_3(OH)_6 \cdot 3H_2O$. Na základě obsazení A- a T- pozic obecného vzorce jsou pak definovány jednotlivé minerální druhy této skupiny. V A-pozici strukturního vzorce je možná široká izomorfie - zjištěny zde byly obsahy Bi, Al, Y a REE, Ca, Pb a menší míře i Fe a dalších prvků, v aniontové T-pozici se izomorfně zastupují především As a P a v menší míře i Si a další prvky (Olmí et al. 1991). Ve strukturní pozici A studovaného mixitu z Krupky (tab. 9) vždy převládá Bi (0.67 - 1.00 *apfu*) nad minoritním Ca (zálesiit 0.11 - 0.42 *apfu*) a Al (goudeyit 0.06 - 0.12 *apfu*); obsahy agaritové (Y,REE) komponenty ve studovaných vzorcích zjištěny nebyly. Minoritní obsahy Fe (0.24 - 0.58 *apfu*) podle stechiometrie analýz nejspíše vystupují v „Cu“ pozici obecného vzorce, tento

jev je pravděpodobně vyvolán vysoce dominantním zastoupením Fe v popisovaném prostředí. V aniontové T pozici vzorce As vysoce převládá nad minoritními Si a P (s obsahy do 0.03 *apfu*). Empirický vzorec studovaného mixitu (průměr 5 bodových analýz) lze na bázi As+Si+P 3 *apfu* vyjádřit jako $(Bi_{0.75}Ca_{0.34}Al_{0.10}Si_{1.19}(Cu_{5.37}Fe_{0.40})_{25.77}[(AsO_4)_{2.97}(SiO_4)_{0.02}(PO_4)_{0.01}Si_{3.00}(OH)_{5.76} \cdot 3H_2O$.

Závěr

Popisovaná minerální asociace je produktem supergenních přeměn *in-situ* primárního zrudnění reprezentovaného hojným arsenopyritem s pravděpodobnou minoritní příměsí minerálů Bi (ryzí bismut, minerály řady bismutinit-aiunit nebo emplektit) a Cu (chalkopyrit nebo tennantit). Vznik zjištěné supergenní mineralizace v relativně větší hloubce pod dnešním povrchem byl pravděpodobně umožněn průnikem meteorických vod po výrazné strmé tektonické struktuře, obdobně jak je to známo u prostorově výrazně rozsáhlejších supergenních zón na krušnohorských ložiskách Moldava nebo Cínovec.

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat za spolupráci při laboratorním studiu R. Škodovi (Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita Brno), Z. Dvořákovi (Bílina) za poskytnutí vzorků a P. Fuchsovi (Teplice) za spolupráci při fotodokumentaci vzorků. Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2013/02, 00023272).

Literatura

- Burnham Ch. W. (1962) Lattice constant refinement. *Carnegie Inst. Washington Year Book* 61, 132-135.
- Čech V., Fediuková E., Kotrba Z., Táborský Z. (1975) Výskyt bariu-farmakosideritu v turmalinitu z jižních Čech. *Čas. Mineral. Geol.* 20, 423-425.
- Čejka J., Sejkora J., Plášil J., Keeffe E. C., Bahfenne S., Palmer S. J., Frost R. L. (2011) A Raman and infrared spectroscopic study of Ca^{2+} dominant members of the mixite group from the Czech Republic. *J. Raman Spectrosc.* 42, 1154-1159.
- Frost R. L., Čejka J., Sejkora J., Plášil J., Bahfenne S., Palmer S. J. (2010) Raman spectroscopy of the mixite mineral $\text{BiCu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ from the Czech Republic. *J. Raman Spectrosc.* 41, 566-570.
- Frost R. L., Palmer S. J., Xi Y., Čejka J., Sejkora J., Plášil J. (2013) Raman microscopic study of the hydroxyphosphate mineral plumbogummite $\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6$. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 103, 431-434.
- Hager S. L., Leverett P., Williams P. A., Mills S. J., Hibbs D. E., Raudsepp M., Kampf A. R., Birch W. D. (2010) The single-crystal X-ray structures of bariopharmacosiderite-C, bariopharmacosiderite-Q and natropharmacosiderite. *Can. Mineral.* 48, 1477-1485.
- Hawthorne F. C. (1976) Hydrogen positions in scorodite. *Acta Cryst.* B32, 2891-2892.
- 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, 83-112.
- Laugier J., Bochu B. (2011) LMGP-Suite of Programs for the Interpretation of X-ray Experiments. *Přístup duben 2011 na adrese* <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp>.
- Mereiter K., Preisinger A. (1986) Kristallstrukturdaten der Wismutminerale Atelestite, Mixit und Pucherit. *Anz. d. Österr. A. d. Wissenschaft., math.-naturwiss. Klasse* 123, 79-81.
- Mutter G., Eysel W., Greis I., Schmetzer K. (1984) Crystal chemistry of natural and ion-exchanged pharmacosiderites. *N. Jb. Miner. Mh.*, 183-192.
- Olimi F., Sabelli C., Trosti Ferroni R. (1991) A contribution to the crystal chemistry of mixite group minerals from Sardinia (Italy). *N. Jb. Miner. Mh.*, 487-499.
- 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, $\text{Ca}[\text{AsO}_2(\text{OH})_2]$, a new mineral from Jáchymov, Czech Republic. *Mineral. Mag.* 77, 2711-2724.
- Pauliš P., Dvořák Z., Jebavá I., Zeman M. (2013) Bariofarmakosiderit-Q z fluoritového ložiska Moldava v Krušných horách (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 21, 1, 74-77.
- Pauliš P., Kopecný S., Jebavá I. (2012) Corkit a bariofarmakosiderit-Q z Vysoké u Havlíčkova Brodu (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 20, 1, 106-109.
- Peacor D. R., Dunn P. J. (1985) Sodium-pharmacosiderite a new analog of pharmacosiderite from Australia and new occurrences of Barium-pharmacosiderite. *Mineral. Record* 16, 121-124.
- Plášil J., Fejfarová K., Wallwork K. S., Dušek M., Škoda R., Sejkora J., Čejka J., Veselovský F., Hloušek J., Meisser N., Brugger J. (2012a) Crystal structure of pseudojohannite, with a revised formula $\text{Cu}_3(\text{OH})_2[(\text{UO}_2)_4\text{O}_4(\text{SO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_{12}$. *Am. Mineral.* 97, 10, 1796-1803.
- Plášil J., Fejfarová K., Hloušek J., Škoda R., Novák M., Sejkora J., Čejka J., Dušek M., Veselovský F., Ondruš P., Majzlan J. (2013) 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., Hloušek J., Veselovský F., Fejfarová K., Dušek M., Škoda R., Novák M., Čejka J., Sejkora J., Ondruš P. (2012b) Adolfpateraite, $\text{K}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, a new uranyl sulphate mineral from Jáchymov, Czech Republic. *Am. Mineral.* 97, 447-454.
- Plášil J., Mills S. J., Fejfarová K., Dušek M., Novák M., Škoda R., Čejka J., Sejkora J. (2011): The crystal structure of natural zippeite $\text{K}_{1,85}\text{H}_{0,15}[(\text{UO}_2)_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_2\text{OH}_2](\text{H}_2\text{O})_4$, from Jáchymov, Czech Republic. *Can. Mineral.* 49, 1089-1103.
- Plášil J., Sejkora J., Čejka J., Škácha P., Goliáš V. (2009) Supergene mineralization of the Medvědí uranium deposit, Krkonoše Mountains, Czech Republic. *J. Geosci.* 54, 15-56.
- Pouchou J. L., Pichoir F. (1985) "PAP" ($\phi\rho Z$) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.)*, 104-106. San Francisco Press, San Francisco.
- Rumsey M. S., Mills S. J., Spratt J. (2010) Natropharmacosiderite, $\text{NaAl}_4[(\text{OH})_4(\text{AsO}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a new mineral of the pharmacosiderite supergroup and the renaming of aluminopharmacosiderite to pharmacosiderite. *Mineral. Mag.* 74, 929-936.
- Sejkora J., Babka K., Pavlíček R. (2012a) Saléit z uranového rudního revíru Jáchymov (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 20, 2, 208-212.
- Sejkora J., Breiter K. (1999) Historický rudní revír Krupka, Krušné hory. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 7, 29-45.

- Sejkora J., Gabašová A., Novotná M. (1997) Mixit ze Smrkovce u Mariánských Lázní. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 4-5, 185-187.
- Sejkora J., Litochleb J., Čejka J., Černý P. (2013) Výskyt silikátů uranylu (wecksit, kasolit) na uranovém rudním výskytu Zborovy - Nicov u Plánice (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 21, 1, 37-46.
- Sejkora J., Ondruš P., Fikar M., Veselovský F., Mach Z., Gabašová A., Škoda R., Beran P. (2006) Supergene minerals at the Huber stock and Schöd stock deposits, Krásno ore district, the Slavkovský les area, Czech Republic. *J. Czech Geol. Soc.* 51, 57-101.
- Sejkora J., Pauliš P., Rus P., Škoda R., Kořátko L. (2012b) Anomální výskyt metazeuneritu na hořicím uhelném odvalu u Bečkově u Trutnova (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 20, 2, 177-182.
- Sejkora J., Řídkošíl T., Šrein V. (1999) Zálesiite, a new mineral of the mixite group, from Zálesí, Rychlebské hory Mts., Czech Republic. *N. Jb. Miner. Abh.* 175, 2, 150-124.
- Sejkora J., Škovíra J. (2007) Výskyt cyanotrichitu na haldách ložiska Krupka v Krušných horách. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 14-15, 126-127.
- Sejkora J., Škovíra J., Čejka J., Plášil J. (2009) Cu-rich members of the beudantite-segnitite series from the Krupka ore district, the Krušné hory Mountains, Czech Republic. *J. Geosci.* 54, 355-371.
- Sejkora J., Škovíra J., Losos Z., Litochleb J. (2011): Sn-Ti mineralizace z revíru Krupka v Krušných horách (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 19, 2, 148-163.
- Sejkora J., Škovíra J., Škoda R. (2007) Minerál ze skupiny mixitu z ložiska Krupka v Krušných horách. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 14-15, 128-130.
- Sejkora J., Škovíra J., Škoda R. (2008) Zinkolivenit z rudního revíru Krupka, Krušné hory (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 16, 1, 24-29.
- Sejkora J., Šrein V. (1996) Příspěvek ke krystalochemii mixitu z lokalit v Českém masivu. *Zpr. geol. Výzk. v R.* 1995, 153-155.
- Schmetzer K., Horn W., Bank H. (1981) Alumopharmakosiderit, $KAl_4[(OH)_4(AsO_4)_3] \cdot 6,5H_2O$, ein neues Mineral. *N. Jb. Miner. Mh.*, 97-102.
- Škovíra J., Sejkora J., Dvořák Z., Řehoř M. (2004) Nové poznatky o supergenních minerálech revíru Krupka, Krušné hory. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 12, 228-232.
- Števko M., Sejkora J., Bačík P. (2011) Mineralogy and origin of supergene mineralization at the Farbištie ore occurrence near Poniky, central Slovakia. *J. Geosci.* 56, 3, 273-298.
- Števko M., Sejkora J., Plášil J. (2012) Supergénna uranová mineralizácia na ložisku Banská Štiavnica (Slovenská republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 20, 1, 110-120.
- 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.