SDĚLENÍ O VÝZKUMU/LETTER

Arthurit z Huberova pně v Krásně u Horního Slavkova - první výskyt v České republice

Arthurite from Huber stock in Krásno near Horní Slavkov - the first occurrence in the Czech Republic

Luboš Vrtiška*, Jiří Sejkora a Radana Malíková

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

Vrtiška L, Sejkora J, Malíková R (2018) Arthurit z Huberova pně v Krásně u Horního Slavkova - první výskyt v České republice. Bull Mineral Petrolog 26(1): 74-77. ISSN 2570-7337

Abstract

A rare copper-iron arsenate arthurite, monoclinic $CuFe^{3+}_2(AsO_4)_2(OH)_2 \cdot 4H_2O$ was found in an old abandoned Sn-W deposit Krásno near Horní Slavkov, Slavkovský les Mountains. This is the first occurrence of this mineral in the Czech Republic. Arthurite occurs there as apple-green radial aggregates in quarz cavities up to 1 mm in size. Its origin is connected to *in-situ* supergene weathering of primary arsenopyrite and primary phosphates and high activity of Cu, Fe and As in supergene fluids. Arthurite is monoclinic, space group $P2_1/c$ with following unit-cell parameters refined from the X-ray powder diffraction data: *a* 10.102(8), *b* 9.625(4), *c* 5.548(4) Å, *β* 92.2(1)° and *V* 539.1(6) Å^3. Chemical analyses of arthurite correspond to the empirical formula $(Cu_{1.05}Zn_{0.02})_{\Sigma 1.07}(Fe_{1.88}Al_{0.07})_{\Sigma 1.95}[(AsO_4)_{1.97}(PO_4)_{0.03}]_{\Sigma 2.00}(OH)_{2.01} \cdot 4H_2O$ on the basis of As+P= 2 *apfu*.

Key words: *arthurite, unit-cell parameters, chemical composition, Huber stock, Krásno near Horní Slavkov, Slavkovský les Mts., Czech Republic*

Obdrženo: 26. 4. 2018; přijato: 10. 7. 2018

Úvod

Arthurit, vzácný monoklinický hydratovaný arsenát mědi a železa s obecným vzorcem $CuFe^{3+}_2(AsO_4)_2(OH)_2 \cdot 4H_2O$ byl poprvé na světě zjištěn na lokalitě Hingston Down Consols, Cornwall, Anglie, kde se vyskytl v podobě jablečně zelených krust v asociaci s farmakosideritem a minerály alunitové superskupiny (Davis, Hey 1964). Později byl popsán z dalších lokalit ve světě, jeho výskyt v České republice ale dosud znám nebyl.

Minerály skupiny arthuritu (tab. 1) mají obecný vzorec $AB_2(TO_4)_2(OH,O)_2 \cdot 4H_2O$ (Sejkora et al. 2006c). Strukturní pozice A je obsazována především M^{2+} prvky, jako je Cu, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn, Co, Mg a Ca; podle práce Moore et al. (1974) zde mohou vystupovat i vakance a Fe^{3+}. Ve strukturní pozici B se uplatňuje Fe^{3+}, Al a pravděpodobně minoritně i Ti. V tetraedrické aniontové pozici T se vedle dominantního As a P mohou objevovat i nevelké obsahy S a Si. V České republice jsou známy výskyty minerálů skupiny arthuritu především z Krásna u Horního Slavkova - vedle earlshannonitu a whitmoreitu (Sejkora et al. 2006d) byl odsud (spolu s lokalitou La Boga v Austrálii) popsán kunatit jako nový minerální druh (Mills et al. 2008) a uváděny jsou zde i dvě pravděpodobně nové minerální fáze *UNK7* a *UNK8* (Sejkora et al. 2006c). Výskyty earlshannonitu a whitmoreitu jsou také známy z pegmatitů v Dolních Borech na západní Moravě (Staněk 1988, 1997), whitmoreit i z Vernéřova u Aše (Breiter et al. 2009).

Tabulka 1 *Ideální obsazení stukturních pozic v minerálech skupiny arthuritu*

	A	*B*	*T*
arthurit	Cu	Fe	As
bendadaite	Fe	Fe	As
kobaltarthurit	Co	Fe	As
ojuelait	Zn	Fe	As
earlshannonite	Mn	Fe	P
kunatite	Cu	Fe	P
whitmoreite	Fe	Fe	P
UNK7	Zn	Fe	P
UNK8	Fe	Al	P

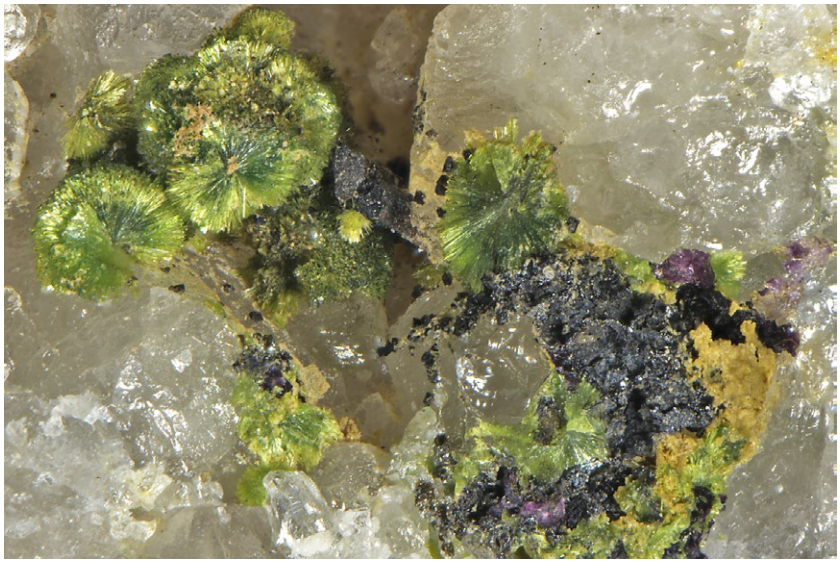
A, B a T - strukturní pozice obecného vzorce $AB_2(TO_4)_2(OH,O)_2 \cdot 4H_2O$

Charakteristika výskytu

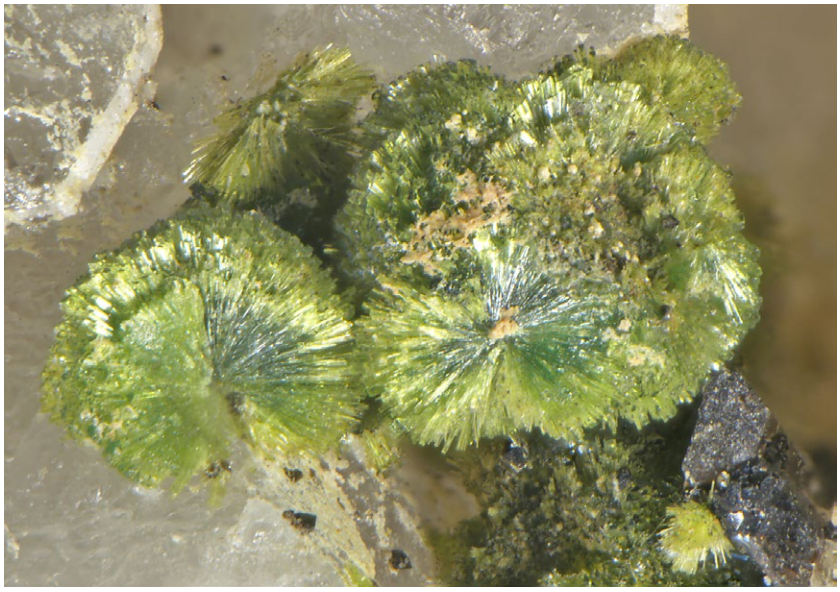
Historická oblast těžby Sn-W rud v okolí Krásna u Horní Slavkova v oblasti Slavkovského lesa v západních Čechách náleží z geologického hlediska do oblasti saxothuringika a je reprezentována mineralizací vázanou na několik granitových kupolí krušnohorského batolitu v podloží metamorfovaných hornin slavkovského krystalinika, zastoupeného zde převážně pararulami. Rudní oblast Krásno zahrnuje několik ložisek, mezi nejvýznamnější patří například Huberův, Schnödův peň a Vysoký kámen. Počátky těžby v této oblasti lze na základě archeologických nálezů datovat až do 12. století (Beran 1995), kasiterit zde byl však pravděpodobně rýžován již mnohem dří-

ve. Nejvýznamnějším obdobím těžby bylo 16. století, kdy zdejší ložiska patřila produkcí cínu k největším v Evropě. Během I. světové války se kromě cínu začíná těžit také wolfram do speciálních ocelí (Beran, Tvrdý 2008). V období po II. světové válce těžba cínu a wolframu stagnovala až do roku 1957, kdy došlo k průzkumu a později v roce 1966 otevření ložiska Huberův peň. V roce 1971 pak byla vyražena nová jáma Huber dolu Stannum. Těžba v okolí Krásna a Horního Slavkova byla ukončena v roce 1991 uzavřením posledního dolu Stannum (Beran, Tvrdý 2008). Komplexním zpracováním historie těžby v oblasti Krásna se zabývali například Majer (1970, 1995); Beran, Sejkora (2006) a Beran, Tvrdý (2008).

Z mineralogického hlediska patří tato oblast k nejbohatším v rámci České republiky, zjištěno zde bylo více než 170 minerálních druhů. Pestrá mineralizace je zde zastoupena jak primárními rudními i nerudními minerály (kasiterit, ferberit-hübnerit, chalkopyrit, molybdenit, sfalerit, apatit, topaz, fluorit, křemen aj.), tak zajímavou asociací fosfátů vznikajících pozdně hydrotermálními přeměnami a v neposlední řadě i řadou supergenních minerálů. Do současné doby bylo v této oblasti popsáno pět nových minerálních druhů, které až na alumosilikát manganu karfolit (Werner 1817) patří právě do zmiňovaných skupin fosfátů a supergenních minerálů. Jedná se minerály kunatit (Mills et al. 2008) s kotypovou lokalitou Lake Boga v Austrálii; iangreyit (Mills et al. 2011) a krásnoit (Mills et al. 2012), oba s kotypovou lokalitou Silver Coin Mine v Nevadě, USA a tvrdýit (Sejkora et al. 2016). Minerály kunatit, iangreyit a krásnoit byly spolu s dalšími osmi dosud nepojmeno-



Obr. 1 *Radiálně paprsčité kulovité agregáty arthuritu v dutině mléčného křemene společně s fialovým fluoritem a černými minerály z řady ferberit - hübnerit, šířka záběru 5 mm. Foto L. Vrtiška.*



Obr. 2 *Radiálně paprsčité agregáty arthuritu v dutině křemene společně s černými krystaly minerálu z řady ferberit - hübnerit, šířka záběru 2.5 mm. Foto L. Vrtiška.*

Tabulka 2 *Prášková rentgenová data arthuritu z Krásna*

h	*k*	*l*	d_{obs}	I_{obs}	d_{calc}	*h*	*k*	*l*	d_{obs}	I_{obs}	d_{calc}	*h*	*k*	*l*	d_{obs}	I_{obs}	d_{calc}
1	0	0	10.160	100	10.095	0	0	2	2.769	11	2.772	-1	5	1	1.7922	<1	1.7936
1	1	0	6.988	49	6.966	3	1	1	2.714	7	2.715	-2	5	1	1.7161	1	1.7176
2	0	0	5.080	11	5.047	0	1	2	2.666	1	2.664	2	4	2	1.6954	<1	1.6965
0	2	0	4.815	11	4.813	-2	3	1	2.4522	2	2.4526	-4	4	1	1.6733	2	1.6740
2	1	0	4.492	18	4.470	-2	1	2	2.3930	<1	2.3918	-5	3	1	1.6457	1	1.6478
1	2	0	4.350	2	4.344	1	4	0	2.3409	2	2.3407	4	5	0	1.5295	2	1.5306
1	1	1	4.303	3	4.284	0	4	1	2.2102	2	2.2074	-4	5	1	1.4838	<1	1.4841
2	2	0	3.493	2	3.483	-3	0	2	2.1792	1	2.1802	-6	3	1	1.4514	1	1.4511
-1	2	1	3.457	1	3.447	1	4	1	2.1513	<1	2.1497	5	3	2	1.4336	<1	1.4344
1	2	1	3.386	17	3.393	-2	4	1	2.0313	2	2.0336	2	4	3	1.3956	2	1.3964
1	3	0	3.061	6	3.058	-3	2	2	1.9878	2	1.9859	0	6	2	1.3897	<1	1.3885
2	2	1	2.926	4	2.915	1	5	0	1.8914	1	1.8910						

vanými minerály z Krásna popsány jako pravděpodobné nové fáze již Sejkorou et al. (2006c). Mineralogii Sn-W ložisek v oblasti Krásna podrobněji zpracovali Beran (1995, 1999); Beran, Sejkora (2006); Sejkora et al. (2006a-d); Sejkora, Beran (2008) a Sejkora, Tvrdý (2008). Nová data některých arsenátů, včetně pro Českou republiku nově zjištěného philipsburgitu, publikovali Vrtiška et al. (2016). Mineralogii blízkého uranového revíru Horní Slavkov pak shrnuli Sejkora a Plášil (2008).

Metodika výzkumu

Povrchová morfologie vzorků byla sledována v dopadajícím světle pomocí optického mikroskopu Nikon SMZ 1000 (Národní muzeum Praha); tento mikroskop byl použit také pro separaci jednotlivých fází pro další výzkum. Barevné mikrofotografie byly pořízeny pomocí mikroskopu Nikon SMZ 25 s digitální kamerou Nikon DS-Ri2 a funkce skládání obrazu za použití programu NIS Elements AR verze 4.20.

Rentgenová prášková difrakční data arthuritu byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým, pozičně citlivým detektorem LynxEye, za užití CuKα záření (40 kV, 40 mA). Práškové preparáty byly naneseny 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.). Pozice jednotlivých difrakčních maxim byly popsány profilovou funkcí Pseudo-Voigt a upřesněny profilovým fitováním v programu HighScore Plus. Mřížkové parametry byly zpřesněny metodou nejmenších čtverců pomocí programu Celref (Laugier, Bochu 2011).

Chemické složení arthuritu bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta, MU Brno, analytik J. Sejkora, R. Škoda) za podmínek: vlnově disperzní analýza, napětí 15 kV, proud 10 nA, průměr svazku 5 μm, standardy: lammerit (CuKα, AsLα), sanidin (AlKα, SiKα, KKα), fluorapatit (PKα), almadin (FeKα), gahnit (ZnKα), Bi (BiMβ), vanadinit (PbMα, ClKα), albit (NaKα), Mg_2SiO_4 (MgKα), $SrSO_4$ (SrLα, SKα), $ScVO_4$ (VKα), topaz (FKα), baryt (BaLα), wollastonit (CaKα), Sb (SbLβ), Mn_2SiO_4 (MnKα), Co (CoKα), Ni_2SiO_4 (NiKα). Obsahy měřených prvků, které nejsou uvedeny v tabulce, byly pod mezí detekce přístroje (cca 0.03 - 0.05 hm. %). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

Tabulka 3 *Parametry základní buňky arthuritu z Krásna (pro monoklinickou prostorovou grupu $P2_1/c$)*

	tato práce	Davis, Hey 1964
a [Å]	10.102(8)	10.09
b [Å]	9.625(4)	9.62
c [Å]	5.548(4)	5.55
β [°]	92.2(1)	92.2
V [Å^3]	539.1(6)	583.32

Tabulka 4 *Chemické složení arthuritu z Krásna (hm. %)*

	mean	1	2	3	4	5
CuO	15.17	14.73	15.32	15.21	15.01	15.59
ZnO	0.35	0.41	0.37	0.25	0.38	0.35
Fe_2O_3	27.35	27.29	26.86	27.15	27.21	28.22
Al_2O_3	0.65	0.46	0.54	1.18	0.51	0.57
As_2O_5	41.07	41.25	41.45	40.27	41.18	41.21
P_2O_5	0.40	0.42	0.43	0.42	0.31	0.43
H_2O*	16.39	16.19	16.23	16.52	16.23	16.76
total	101.38	100.74	101.19	101.00	100.82	103.13
Cu	1.049	1.015	1.050	1.073	1.039	1.069
Zn	0.024	0.028	0.025	0.017	0.026	0.023
Σ	1.073	1.043	1.075	1.091	1.064	1.093
Fe	1.884	1.874	1.834	1.909	1.876	1.928
Al	0.070	0.049	0.058	0.129	0.055	0.061
∑	1.955	1.923	1.892	2.038	1.931	1.989
As	1.969	1.968	1.967	1.967	1.976	1.967
P	0.031	0.032	0.033	0.033	0.024	0.033
Σ	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
OH	2.010	1.855	1.826	2.296	1.922	2.151
H_2O	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000

Koeficienty empirických vzorců počítány na bázi As+P = 2 *apfu*; H_2O* obsah počítaný na bázi vyrovnání náboje a obsahu čtyř molekul H_2O v ideálním vzorci arthuritu.

Charakteristika studovaného vzorku

Studovaný vzorek arthuritu byl nalezen L. Šimčíkem z Karlových Varů na jaře roku 2016 na dně Huberova pně v Krásně. Arthurit tvoří žlutozelené až jablečně zelené kulovité agregáty o velikosti do 1 mm nasedající do dutiny mléčného křemene v asociaci se zrnitým fialovým fluoritem a minerály z řady ferberit - hübnerit (obr. 1). Agregáty jsou složeny z radiálně uspořádaných, dlouze prizmatických, průsvitných krystalů se skelným leskem (obr. 2)

Rentgenová prášková data arthuritu z Krásna (tab. 2) odpovídají údajům publikovaným pro tento minerální druh. Zpřesněné parametry jeho základní cely (tab. 3) jsou v dobré shodě s publikovanými údaji uvedenými v práci Davise a Heye (1964).

Při studiu chemického složení arthuritu z Krásna (tab. 4) byly v aniontové části krystalové struktury vedle převládajícího obsahu As (1.97 - 1.98 *apfu*) zjištěny i minoritní obsahy P (0.02 - 0.03 *apfu*). V kationtové části byly v pozici M^{2+} zjištěny vedle dominantní Cu (1.02 - 1.07 *apfu*) také obsahy Zn (ojuelaitové komponenty) do 0.03 *apfu*. Do pozice M^{3+} vstupuje vedle dominantního Fe (1.83 - 1.93 *apfu*), také Al (0.05 - 0.13 *apfu*). Empirický vzorec arthuritu z Krásna (průměr pěti bodových analýz) lze na bázi As + P = 2 *apfu* vyjádřit jako $(Cu_{1.05}Zn_{0.02})_{\Sigma 1.07}(Fe_{1.88}Al_{0.07})_{\Sigma 1.95}[(AsO_4)_{1.97}(PO_4)_{0.03}]_{\Sigma 2.00}(OH)_{2.01}\cdot 4H_2O$.

Závěr

Studovaný arthurit z Huberova pně v Krásně u Horního Slavkova je prvním zjištěným výskytem tohoto minerálního druhu v České republice. Jeho vznik je vázán na *in-situ* supergenní zónu, kde vedle vysoké aktivity mědi v supergenních fluidech, byla rovněž vysoká aktivita arsenu uvolněného alterací primárního arzenopyritu.

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat Luďku Šimčíkovi, Ing. Karlu Jakobcovi a Ing. Milanu Krištůfkovi za zprostředkování studijního materiálu. Dále pak Mgr. Radku Škodovi PhD. z Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity (Brno) za spolupráci při laboratorním studiu. Předložená práce vznikla za finanční podpory Grantové agentury ČR v rámci projektu 17-09161S.

Literatura

Beran P (1995) Mineralogie a petrologie Sn-W ložiska Krásno u Horního Slavkova. Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz(Praha) 3: 108-124

Beran P (1999) Nerosty cíno-wolframových ložisek Slavkovského lesa. Okresní muzeum a knihovna Sokolov, 1-288

Beran P, Sejkora J (2006) The Krásno Sn-W ore district near Horní Slavkov: Mining history, geological and mineralogical characteristics. J Czech Geol Soc 51: 3-42

Beran P, Tvrdý J (2008) Historie dobývání rud v Slavkovském lese. Minerál, Speciál Krásno-Horní Slavkov, 13-21

Breiter K, Škoda R, Veselovský F (2009) Neobvyklý P-, Li- a Sn-bohatý pegmatit z Vernéřova u Aše, Česká republika. Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 17(1): 41-59

Davis RJ, Hey MH (1964) Arthurite, a new copper-iron arsenate from Cornwall. Mineral Mag 33: 937-941

Laugier J, Bochu B (2011) LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray experiments. http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp, přístup duben 2011

Majer J (1970) Těžba cínu ve Slavkovském lese v 16. století. Národní technické muzeum Praha, 227

Majer J (1995) Historie těžby ložiska Krásno. Likvidační zpráva závodu Stannum Horní Slavkov Rudných dolů Příbram s.p., Geomont s.r.o. Příbram. Geofond Praha.

Mills SJ, Kampf AR, Sejkora J, Adams PM, Birch WD, Plášil J (2011) Iangreyite: a new secondary phosphate mineral closely related to perhamite. Mineral Mag 75: 327-336

Mills SJ, Kolitsch U, Birch WD, Sejkora J (2008) Kunatite, $CuFe_2(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 4H_2O$, a new member of the whitmoreite group, from Lake Boga, Victoria, Australia. Austral J Mineral 14: 3-12

Mills SJ, Sejkora J, Kampf AR, Grey IE, Bastow TJ, Ball NA, Adams PM, Raudsepp M, Cooper MA (2012) Krásnoite, the fluorophosphate analogue of perhamite, from the Huber open pit, Czech Republic and the Silver Coin mine, Nevada, USA. Mineral Mag 76: 625-634

Moore PB, Kampf AR, Irwing AJ (1974) Whitmoreite, $Fe^{2+}Fe^{3+}_2(OH)_2(H_2O)_4[PO_4]_2$, a new species: its description and atomic arrangement. Am Mineral 59: 900-905

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

Sejkora J, Beran P (2008) Minerály Sn-W revíru Krásno u Horního Slavkova. Minerál, Speciál Krásno-Horní Slavkov, 21-59

Sejkora J, Grey IE, Kampf AR, Price JR, Čejka J (2016) Tvrdýite, $Fe^{2+}Fe^{3+}_2Al_3(PO_4)_4(OH)_5(OH_2)_4 \cdot 2H_2O$, a new phosphate mineral from Krásno near Horní Slavkov, Czech Republic. Mineral Mag 80(6): 1077-1088

Sejkora J, Ondruš P, Fikar M, Veselovský F, Mach Z, Gabašová A (2006a) New data on mineralogy of the Vysoký Kámen deposit near Krásno, Slavkovský les area, Czech Republic. J Czech Geol Soc 51: 43-55

Sejkora J, Ondruš P, Fikar M, Veselovský F, Mach Z, Gabašová A, Škoda R, Beran P (2006b) Supergene minerals at the Huber stock and Schnöd stock deposits, Krásno ore district, the Slavkovský les area, Czech Republic. J Czech Geol Soc 51: 57-101

Sejkora J, Plášil J (2008) Minerály uranového revíru Horní Slavkov. Minerál, Speciál Krásno-Horní Slavkov, 13-21

Sejkora J, Tvrdý J (2008) Minerály ložisek Vysoký Kámen u Krásna (greisen a živec). Minerál, Speciál Krásno -Horní Slavkov, 13-21

Sejkora J, Škoda R, Ondruš P (2006c) New naturally occurring mineral phases from the Krásno-Horní Slavkov area, western Bohemia, Czech Republic. J Czech Geol Soc 51: 159-187

Sejkora J, Škoda R, Ondruš P, Beran P, Süsser C (2006d) Mineralogy of phosphate accumulations in the Huber stock, Krásno ore district, Slavkovský les area, Czech Republic. J Czech Geol Soc 5: 103-147

Staněk J (1988) Paulkerrite and earlshannonite from pegmatite near Dolní Bory, western Bohemia. Čas Morav Muz, Vědy přír 73:29-34

Staněk J (1997) Asociace minerálů významnějších pegmatitových žil v Hatích u Dolních Borů na západní Moravě. Acta Mus Morav, Sci natur 82: 3-19

Vrtiška L, Sejkora J, Malíková R. (2016) Philipsburgit z Krásna u Horního Slavkova, Slavkovský les (Česká republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 24(2): 243-251

Werner AG (1817) Karpholith. in: Letztes Mineral-System 10: 43-44