

Chalkofylit z ložiska Sn-W rud Cínovec v Krušných horách (Česká republika)

Chalcophyllite from the Sn-W deposit Cínovec, Krušné hory Mountains (Czech Republic)

LUBOŠ VRTIŠKA^{1)*}, PETR PAULIŠ^{1,2)}, ZDENĚK DVOŘÁK³⁾, ONDŘEJ POUR⁴⁾, JIŘÍ SEJKORA¹⁾
A RADANA MALÍKOVÁ¹⁾

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

²⁾Smíškova 564, 284 01 Kutná Hora

³⁾Severočeské doly a. s. - doly Bílina, Důlní 375/89, 418 29 Bílina

⁴⁾Česká geologická služba, Geologická 6, 152 00 Praha 5

VRTIŠKA L., PAULIŠ P., DVOŘÁK Z., POUR O., SEJKORA J., MALÍKOVÁ R. (2016) Chalkofylit z ložiska Sn-W rud Cínovec v Krušných horách (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 24, 2, 234-237. ISSN 1211-0329.

Abstract

The rare supergene mineral, chalcophyllite, was found in the mine dump material of the abandoned Sn-W deposit Cínovec, Krušné Hory Mountains (Czech Republic). Chalcophyllite occurs there as light blue-green flattened pseudo-hexagonal crystals up to 0.1 mm across, filling cavities in vein quartz 5 - 15 mm in size, in association with *limonite* and clay mineral. Its origin is connected to *in-situ* supergene weathering of primary tennantite. Chalcophyllite is trigonal, space group *R-3H*, the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data are: *a* 10.768(9), *c* 28.5976(9) and *A* and *V* 2871(2) Å³. Chemical analyses of chalcophyllite correspond to empirical formula $\text{Cu}_{17.39}\text{Al}_{2.31}[(\text{AsO}_4)_{4/3.52}(\text{SO}_4)_{2.85}(\text{SiO}_4)_{0.63}]_{27.00}(\text{OH})_{22.92} \cdot 36 \text{H}_2\text{O}$ on the basis of (As+S+Si) = 7 *apfu*.

Key words: chalcophyllite, powder X-ray diffraction data, unit-cell parameters, chemical composition, Cínovec, Krušné hory Mts., Czech Republic

Obdrženo: 1. 11. 2016; přijato: 22. 12. 2016

Úvod

Chalkofylit, trigonální $\text{Cu}_{18}\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_4(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{24} \cdot 36\text{H}_2\text{O}$, vázaný na oxidační zóny Cu rud s obsahem arsenu, patří v rámci České republiky k poměrně vzácným minerálům. Zjištěn byl na Huberově pni v Krásně u Horního Slavkova (Sejkora et al. 2006), v Jáchymově (Ondruš et al. 1997), na haldě dolu Göppel v Krupce (Škovíra et al. 2004) a v Borovci u Štěpánova (Kolenatý 1854). Nový nález chalkofylitu na opuštěném ložisku Sn-W rud Cínovec v Krušných horách je námětem tohoto příspěvku.

Charakteristika výskytu

Historické cínovo-wolframové ložisko Cínovec leží ve východní části Krušných hor v oblasti státní hranice České republiky a Německa přibližně 11 km vzdušnou čarou sz. od Teplic. Cínové rudy ve zvětralém výchozu cínoveckého granitu objevili v roce 1378 prospektoři z nedaleké Krupy, k rozmachu těžby došlo po roce 1450. Povrchovým a později podzemním způsobem byl též kasiterit z impregnací v granitu a z greisenových sloupů zejména v dnešní německé části ložiska. Od roku 1879 byl hlavní získávanou surovinou wolframit z plochých křemen-zinnwalditových žil (*zinnwaldit*, dnes již neplatný název minerálu z řady siderofylit-polyolithionit), podíl kasiteritu na těžbě byl méně významný (Čada et al. 1978). V poslední etapě těžby žilného systému v letech 1959 - 1978 bylo vytěženo 658 700 t rudy s průměrnými obsahy 0.222 % Sn,

0.207 % W a 0.307 % Li. Intenzivní průzkum okolí starého ložiska v 50. a 60. letech minulého století přinesl nález zrudněných greisenových těles, tzv. ložiska Cínovec-jih. V období 1980 - 1990 odsud bylo vytěženo 451 300 t rudy s obsahem 0.183 % Sn a 0.024 % W (Fengl 1991).

Žilné Sn-W ložisko Cínovec je reprezentováno systémem 8 až 9 hlavních subhorizontálních žil doprovázených bočními greisenizací. Ve středu klenby jsou ploché žíly o mocnostech 0.10 - 2 m téměř vodorovné a ke krajům se uklánějí všemi směry pod úhly 15° - 25°. V podloží žilného pásma jsou ploše vyvinuté greisenové zóny, které byly ve větších mocnostech zjištěny v jižní části elevace, kde tvoří ložisko Cínovec - jih (Čabla, Tichý 1965; Štemprok 1965; Štemprok et al. 1987). Bohatá supergenní mineralizace, zastoupená více než 30 minerálními druhy, zde byla nověji zjištěna v pilířích žíly č. 1 v oblasti mezi prvními a druhými patrem žilného ložiska (Jansa et al. 1998), výskytu dalších supergenních minerálů ze stejné oblasti popisují Sejkora et al. (2001, 2009, 2011). Pauliš et al. (2008) pak studovali nálezy supergenní mineralizace v oblasti nedaleko jámy Traugott (3. patro dolu) a na 2. patře historického dolu Petry.

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. Fotografie chalkofylitu ve zpětně rozptýlených elektronech (BSE) byly pořízeny na elektronovém skenovacím mikroskopu Hitachi S3700-N (Národní muzeum, Praha).

Rentgenová prášková difrakční data chalkofylitu 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 nanášeny 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 (Lau-gier, Bochu 2011).

Chemické složení jednotlivých fází bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta, MU Brno, analytik R. Škoda a J. Sejkora) za podmínek: WD analýza. 15 kV, 10 nA, průměr svazku elektronů 7 μ m, použité standardy: almandin (FeK α), albit (NaK α), sanidin (AlK α , SiK α , KK α), Mg $_2$ SiO $_4$ (MgK α), spessartin (MnK α), fluorapatit (PK α , CaK α), topaz (FK α), SrSO $_4$ (SrLa), gahnit (ZnK α), vanadinit (ClK α , PbK α), lammerit (AsLa, CuK α), ScVO $_4$ (VK α), Ni $_2$ SiO $_4$ (NiK α), Sb (SbL β), Bi (BiM β), Co (CoK α). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0.01 - 0.05 hm. % pro jednotlivé prvky). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

Charakteristika nově zjištěné mineralizace s chalkofylitem

Vzorky s chalkofylitem byly nalezeny Pavlem a Zdeňkem Dvořákem v roce 1999 při sledování výstavby silnice k nové celnici na Cínovci (obr. 1 a 2). V prostoru západně od areálu bývalého dolu (obr. 3) přešly zemní práce drobné haldy po historickém dolování. V současnosti je v těchto místech protihluková zeď.

Celkem zde bylo nalezeno pět vzorků chalkofylitu, tvořícího drobné, světle zelenomodré, perleťově lesklé pseu-



Obr. 1 Výstavba nové silnice na Cínovci, která přešla haldy po historickém dolování. Foto Z. Dvořák, 1999.



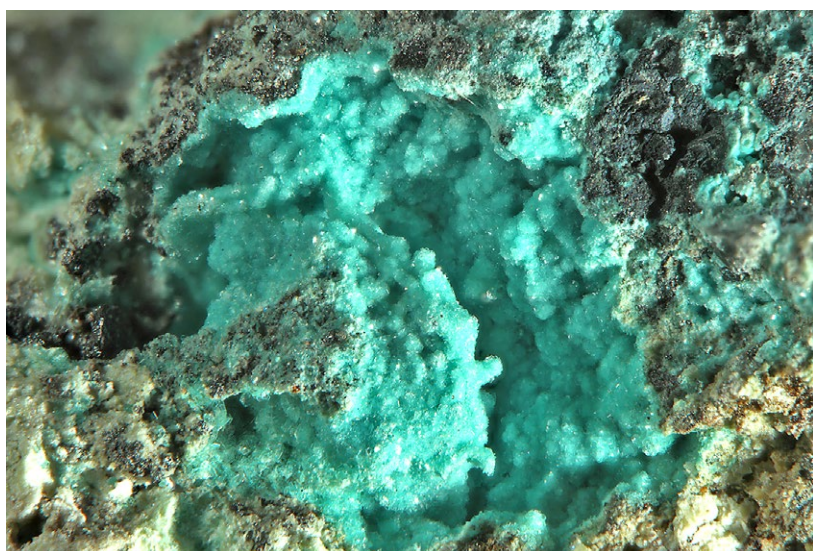
Obr. 2 Výstavba nové silnice na Cínovci, která přešla haldy po historickém dolování. Foto Z. Dvořák, 1999.



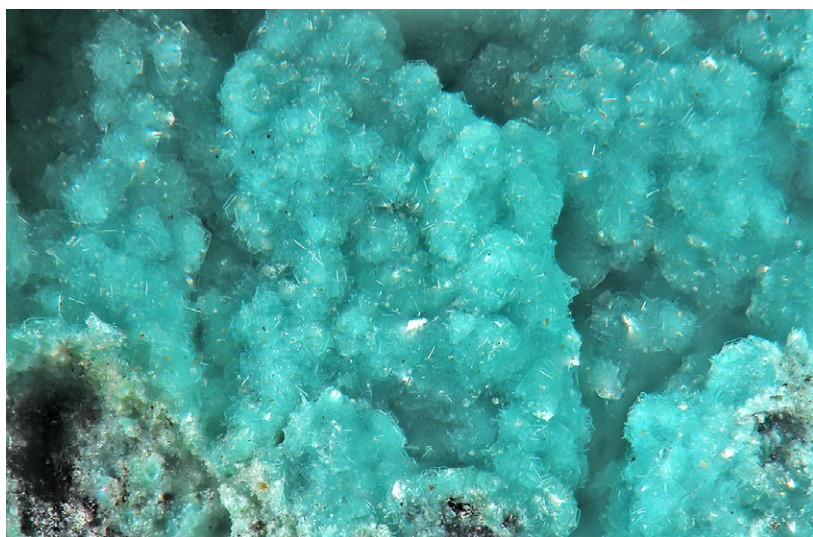
Obr. 3 Bývalý důlní areál na Cínovci. Foto P. Pauliš, 2011.



Obr. 4 Pseudohexagonální tabulkovité krystaly chalkofylitu z Čínovce, šířka záběru 0.4 mm. BSE foto L. Vrtiška.



Obr. 5 Kůry drobných pseudohexagonálních krystalů chalkofylitu z Čínovce, šířka záběru 5.5 mm. Foto L. Vrtiška.



Obr. 6 Kůry drobných pseudohexagonálních krystalů chalkofylitu z Čínovce, šířka záběru 1.1 mm. Foto L. Vrtiška.

dohexagonální krystaly do velikosti 0.1 mm (obr. 4), vyplňující 5 až 15 mm velké dutiny v drúzovité křemenné žilovině (obr. 5 a 6). Trhliny a další drobné dutiny v žilovině vyplňuje blíže nezkoumaný šedobílý jílovitý minerál; přítomny jsou též hnědé povlaky *limonitu*. Z rudních minerálů jsou v žilovině hojně zastoupeny navětralé zrnité agregáty tennantitu (ověřen pomocí rentgenové práškové difrakční analýzy).

Rentgenová prášková data chalkofylitu z Čínovce (tab. 1) odpovídají údajům publikovaným pro tento minerální druh; v experimentálním záznamu se zřetelně projevuje přednostní orientace (00l) typu, vyvolaná dokonalou štěpností. Zpřesněné parametry základní cely (tab. 2) jsou ve velmi dobré shodě s publikovanými daty pro chalkofylit uvedenými v pracích Sabelliho (1980) a Sejkory et al. (2006).

V BSE obraze je studovaný minerál chemicky homogenní. Při studiu jeho chemického složení (tab. 3) byl vedle majoritních prvků (Cu, Al, As a S) zjištěn minoritní obsah Si v rozmezí 0.38 - 0.78 *apfu*. Nižší sumy chemických analýz po dopočtu obsahu H₂O jsou vyvolány velmi tenké tabulkovitým (jen 1 - 3 μm) charakterem studovaných vzorků; proto také nelze vyloučit ovlivnění analýz (obsah Si a možná části Al) submikroskopickými povlaky amorfni opálové fáze na analyzovaných vzorcích. Empirický vzorec chalkofylitu z Čínovce (průměr tří bodových analýz) lze na bázi (As+S+Si) = 7 *apfu* vyjádřit jako Cu_{17.39}Al_{2.31}[(AsO₄)_{3.52}(SO₄)_{2.85}(SiO₄)_{0.63}]_{27.00}(OH)_{22.92}·36 H₂O.

Závěr

Chalkofylit z nově zjištěného výskytu z dolu Čínovec vznikl *in-situ* zvětráváním primárního tennantitu vtroušeného v křemenné žilovině plochých žil ložiska. Jeho nález přispívá k rozšíření poznatků v rámci regionální mineralogie České republiky a zároveň rozšiřuje dosavadní výsledky výzkumu supergenních minerálů na Sn-W ložisku Čínovec. Dokladový materiál je uložen v mineralogické sbírce Národního muzea v Praze, Horních Počernicích.

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat Mgr. Radku Škodovi PhD. z Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity (Brno) za spolupráci při laboratorním výzkumu. Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národnímu muzeum (00023272 - cíl DKRVO 2016/01).

Tabulka 1 Rentgenová prášková data chalkofylitu z Cínovce

<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}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}
0	0	3	9.510	100	9.519	3	0	3	2.950	<1	2.954	0	2	13	1.9921	<1	1.9887
0	1	2	7.915	<1	7.908	2	0	8	2.836	<1	2.836	3	2	7	1.9020	<1	1.8944
1	1	0	5.403	<1	5.392	1	1	9	2.731	<1	2.735	0	5	1	1.8637	<1	1.8603
0	0	6	4.756	21	4.764	2	2	3	2.588	<1	2.590	2	2	12	1.7873	<1	1.7836
0	2	1	4.591	<1	4.600	0	1	11	2.505	<1	2.503	5	0	8	1.6514	<1	1.6528
1	1	6	3.560	<1	3.567	2	2	6	2.3418	<1	2.3430	2	0	17	1.5829	<1	1.5817
0	1	8	3.326	<1	3.337	1	1	12	2.1739	<1	2.1783	6	0	6	1.4769	<1	1.4770
2	1	4	3.170	3	3.160	3	2	4	2.0496	<1	2.0497						

Tabulka 2 Parametry základní cely chalkofylitu pro trigonální prostorovou grupu R-3H

	tato práce	Sabelli 1980	Sejkora et al. 2006
<i>a</i> [Å]	10.768(9)	10.756(2)	10.757(2)
<i>c</i> [Å]	28.5976(9)	28.678(4)	28.677(6)
<i>V</i> [Å ³]	2871(2)	2873.3	2873.7

Literatura

- Čabla V., Tichý K. (1965) Nové výsledky geologického průzkumu na Cínovci. *Sbor. geol. Věd, ložisk. Geol.* 5, 107-133.
- Čada M., Götz B., Mag M., Procházka J., Urbanec J. (1978) Šest set let dolování na Cínovci. *Krajské muzeum Teplice, 197 s. Teplice.*
- Fengl M. (1991) Závěrečná likvidační zpráva Cínovec-jih. RD Teplice. *MS Čes. geol. služba, Praha, P103281.*
- Jansa J., Novák F., Pauliš P., Scharmová M. (1998) Supergenní minerály Sn-W ložiska Cínovec v Krušných horách (Česká republika). *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 6, 83-101.
- Kolenatý B. A. (1854) Die Mineralien Mährens und österreichisch Schlesiens deren Fundorte und ökonomisch-technische Verwendung, 123 s. *Brno.*
- Laugier J., Bochu B. (2004) LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray experiments. *ENSP/Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Grenoble, France.*
- 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. *J. Czech Geol. Soc.* 42, 4, 3-76.
- Pauliš P., Novák F., Koťátko L., Jonáš J., Dvořák Z., Ševců J. (2008) Nové výskyty nerostů na Sn-W ložisku Cínovec. *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 16, 1, 113-117.
- Pouchou J. L., Pichoir F. (1985) "PAP" (φρZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.)*. San Francisco Press, San Francisco, pp 104-106.
- Sabelli C. (1980) The crystal structure of chalcophyllite. *Z. Krist.*, 151, 129-140.
- Sejkora J., Čejka J., Šrein V. (2001) Pb-dominant members of crandallite group from Cínovec and Moldava deposits, Krušné hory Mts. (Czech Republic). *J. Czech Geol. Soc.* 46, 1, 53-68.
- Sejkora J., Ondruš P., Fikar M., Veselovský F., Mach Z., Gabašová A., Škoda R., Beran P. (2006) 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.

Tabulka 3 Chemické složení chalkofylitu z Cínovce (hm. %)

	mean	1	2	3
CuO	41.19	42.27	41.41	39.90
Al ₂ O ₃	3.50	3.69	3.56	3.25
SiO ₂	1.12	1.43	0.68	1.26
As ₂ O ₅	12.05	11.25	13.00	11.90
SO ₃	6.80	7.35	7.02	6.02
H ₂ O*	25.46	26.15	25.88	24.36
total	90.13	92.14	91.56	86.69
Cu	17.389	17.430	17.172	17.576
Al	2.306	2.377	2.303	2.234
Si	0.629	0.780	0.375	0.735
As	3.521	3.210	3.732	3.628
S	2.850	3.010	2.892	2.636
Σ	7.000	7.000	7.000	7.000
OH	22.918	23.220	22.768	22.754
H ₂ O	36	36	36	36

H₂O* - obsah vypočtený na základě rozdílu nábojových bilancí (OH) a teoretického obsahu 36 H₂O v ideálním vzorci chalkofylitu; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi As+S+Si = 7 apfu.

Sejkora J., Pauliš P., Kopista J. (2011) Agardit-(Y) z ložiska Sn-W Cínovec v Krušných horách (Česká republika). *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 19, 1, 64-68.

Sejkora J., Škoda R., Škácha P., Bureš B., Dvořák Z. (2009) Nové mineralogické nálezy na Sn-W ložisku Cínovec v Krušných horách (Česká republika). *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 17, 2, 23-30.

Škovíra J., Sejkora J., Dvořák Z., Řehoř M. (2004) Nové poznatky o supergenních minerálech revíru Krupka, Krušné hory. *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 12, 228-232.

Štemprok M. (1965): Petrografie a vertikální rozsah mineralizace v cínovecké žulové klenbě. - *Sbor. geol. Věd, ložisk. Geol.* 5, 7-106.

Štemprok M. a kolektiv (1987) Závěrečná likvidační zpráva Cínovec-žily. *MS, Rudné doly Příbram*, 328 s.