

Philipsburgit z Krásna u Horního Slavkova, Slavkovský les (Česká republika)

Philipsburgite from Krásno near Horní Slavkov, Slavkovský les Mts. (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. (2016) Philipsburgit z Krásna u Horního Slavkova, Slavkovský les (Česká republika). Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha), 24, 2, 243-251. ISSN: 1211-0329.

Abstract

A rare mineral philipsburgite, monoclinic $(\text{Cu,Zn})_6(\text{AsO}_4, \text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, was found in an old abandoned Sn-W deposit Krásno near Horní Slavkov, Slavkovský les Mountains (Czech Republic). Philipsburgite occurs there as dark green radial aggregates filling quartz cavities up to 10 x 7 x 5 mm in size and as flattened crystals forming spherical aggregates up to 4 mm across in association with pseudomalachite, Zn rich libethenite and olivenite. Its origin is connected to *in-situ* supergene weathering of primary arsenopyrite and primary phosphates and high activity of Cu, Zn, As and P in supergene fluids. Philipsburgite is monoclinic, space group $P2_1/c$ with following unit-cell parameters refined from the X-ray powder diffraction data: a 13.329(4), b 9.200(2), c 10.690(3) Å, β 96.91(5)° and V 1203.4(6) Å³. Its chemical analyses correspond to the empirical formula $(\text{Cu}_{4.64}\text{Zn}_{1.08}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 5.73}[(\text{AsO}_4)_{4.107}(\text{PO}_4)_{0.92}(\text{SiO}_4)_{0.01}\text{Si}_{2.00}(\text{OH})_{5.45} \cdot \text{H}_2\text{O}$ on the basis of $\text{As}+\text{P}+\text{Si} = 2$ apfu.

Key words: philipsburgite, pseudomalachite, libethenite, Cu-arsenates, Cu-phosphates, unit-cell parameters, chemical composition, Krásno near Horní Slavkov, Slavkovský les Mts., Czech Republic

Obdrženo: 30. 10. 2016; přijato 22. 12. 2016

Úvod

Philipsburgit, vzácný monoklinický hydratovaný arsenát a fosfát mědi a zinku s obecným vzorcem $(\text{Cu,Zn})_6(\text{AsO}_4, \text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, izomorfní s vzácnějším kipushitem, byl poprvé na světě zjištěn na lokalitě Black Pine mine ca 14.5 km sz. od města Philipsburg ve státě Montana, USA. Zde se philipsburgit vyskytuje v podobě smaragdově zelených krystalických povlaků o tloušťce do 0.5 mm pokrývajících dutiny v křemenu a kulovitých agregátů o velikosti do 0.2 mm nasedajících na drúzy bayldonitu, které překrývají světle žluté krystaly staršího mimetititu (Peacor et al. 1985).

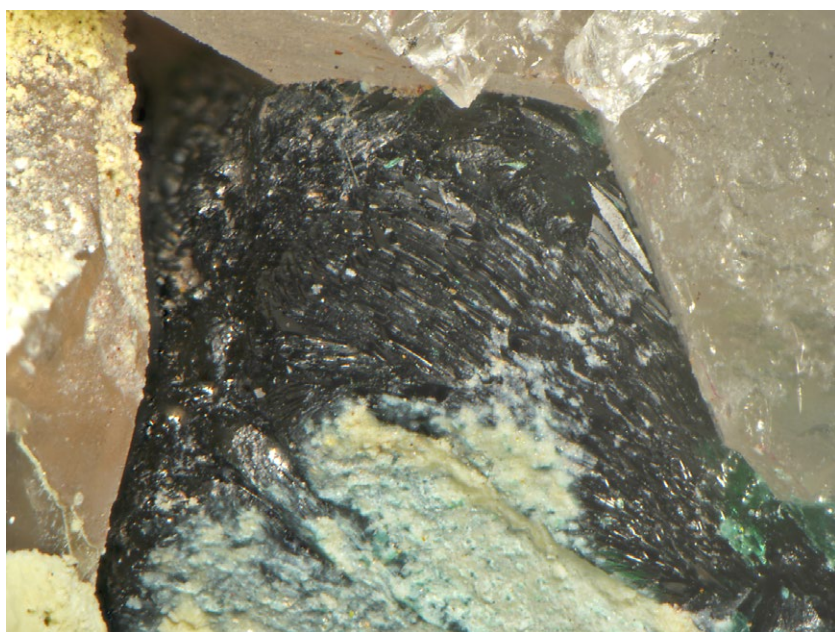
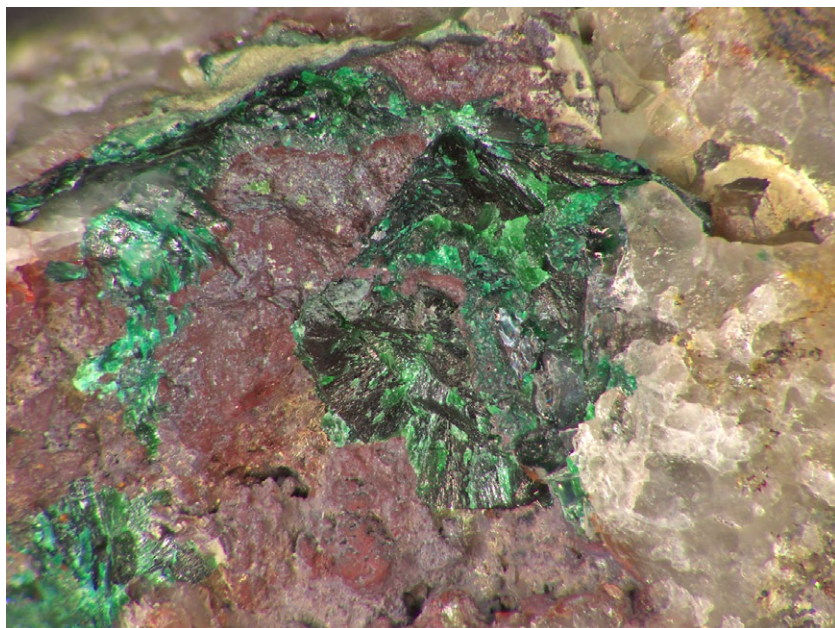
V České republice byl philipsburgit poprvé zjištěn na vzorku žilného křemene z Huberova pně v Krásně u Horního Slavkova v asociaci s pseudomalachitem, Zn bohatým libethenitem a olivenitem. Po zjištění výskytu philipsburgitu v Krásně byl analyticky ověřován analogický materiál z této lokality; tyto práce pak vedly ke zjištění nových poznatků o chemickém složení minerálů izomorfních řad pseudomalachit - cornwallit a libethenit - olivenit, které jsou také předloženy v této práci.

Charakteristika výskytu

Historická oblast těžby Sn-W rud v okolí Krásna u Horního Slavkova ve Slavkovském lese v Západních Čechách náleží z geologického hlediska do oblasti saxothuringika. Mineralizace je vázaná na několik granitových kupolí krušnohorského batolitu v podloží metamorfovaných hornin slavkovského krystalinika, zastoupeného zde

převážně pararulami. Rudní oblast Krásno zahrnuje několik ložisek; mezi nejznámější patří například Huberův a Schnödův peň a Vysoký kámen. Počátky těžby v této lize na základě archeologických nálezů datovat až do 12. století (Beran 1995), kasiterit byl však pravděpodobně ryžován již mnohem dříve. Nejvýznamnějším obdobím těžby bylo 16. století, kdy zdejší ložiska patřila produkci cínu k největším v Evropě. Během I. světové války se kromě cínu začíná těžit také wolfram jako přísada 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 pak byla ukončena v roce 1991, uzavřením posledního dolu Stannum (Beran, Tvrdý 2008). Komplexním zpracováním historie těžby v oblasti Krásna se zabývají například Majer (1970; 1995); Beran, Sejkora (2006); 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, wolframit, hübnerit, chalkopyrit, molybdenit, sfalerit, apatit, topaz, fluorit, křemen apod.), tak hojnými supergenními, často vzácnými minerály převážně ze skupiny fosfátů a arsenátů. Do současné doby bylo odšud popsáno pět nových minerálních druhů, které až na alumosilikát manganu karfolit (Werner 1817), patří právě do zmiňovaných skupin supergenních minerálů. Jedná se minerály kunatit (Mills et al. 2008) s co-typovou loka-

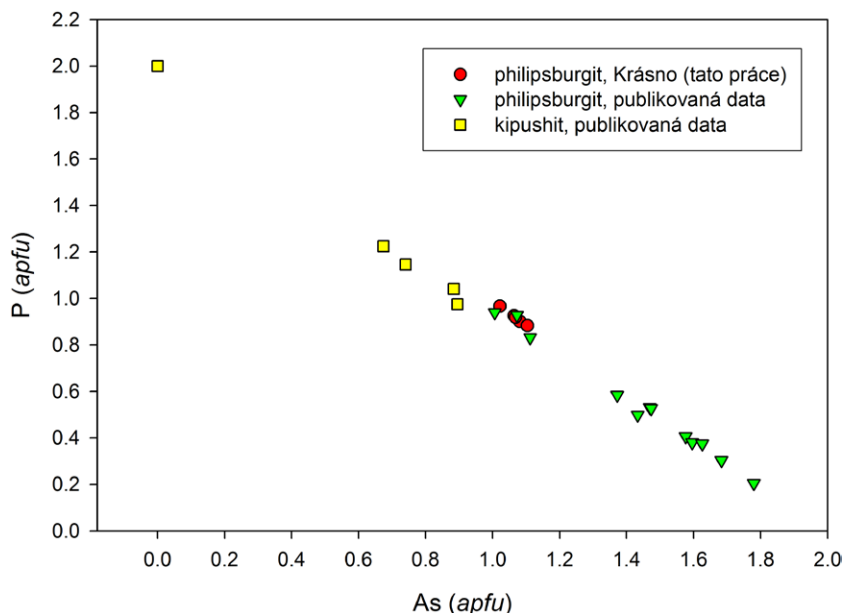


litou Lake Boga v Austrálii; iangreyit (Mills et al. 2011) a krásnoit (Mills et al. 2012), oba s co-typovou lokalitou Silver Coin Mine v Nevadě, USA a nejnověji tvrdýt (Sejkora et al. 2016). Minerály kunatit, iangreyit a krásnoit byly spolu s dalšími osmi dosud nepojmenovanými minerály z Krásna zjištěny jako pravděpodobné nové fáze již Sejkorou et al. (2006c). Mineralogii Sn-W ložisek v oblasti Krásna podrobněji zpracovali například Beran (1995; 1999); Beran, Sejkora (2006); Sejkora et al. (2006a; 2006b; 2006c; 2006d); Sejkora, Beran (2008); Sejkora, Tvrdý (2008). Mineralogii uranového revíru u Horního Slavkova pak shrnují 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 studovaných fází byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozicně citlivým detektorem LynxEye za užití CuK α záření (40 kV, 40 mA). Práškové preparáty byly nanесeny v acetonové suspenzi na nosič zhotovený z monokrystalu křemíku a následně pak byla pořízena difrakční data ve



Obr. 1 Radiálně paprscité agregáty philipsburgitu vyplňující dutiny v křemenné žilovině, šířka záběru 25 mm. Foto L. Vrtiška.

Obr. 2 Agregát philipsburgitu tvořený tabulovitými krystaly. Šířka záběru 3 mm. Foto L. Vrtiška.

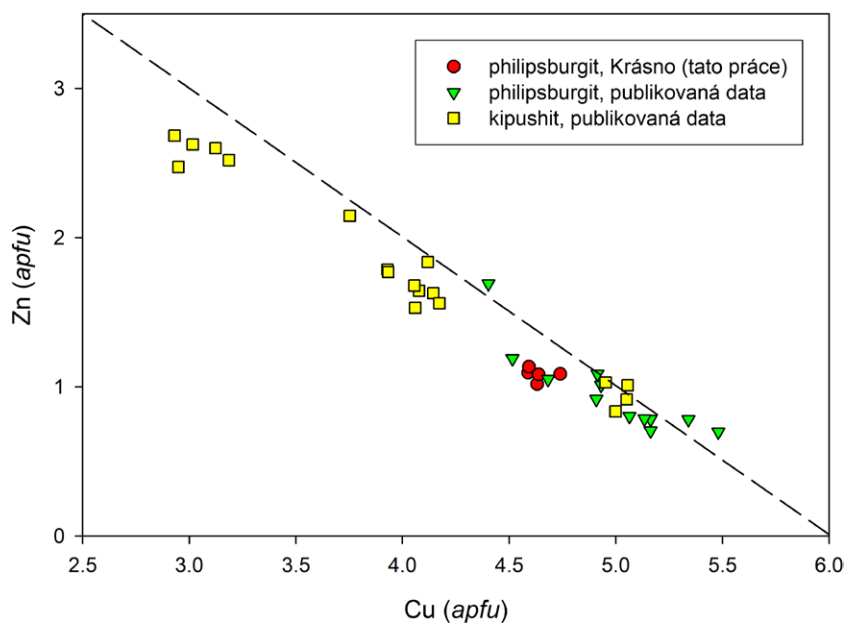
Obr. 3 Graf obsahů As vs. P (apfu) pro minerály izomorfní řady philipsburgit (Peacor et al. 1985; Braithwaite, Ryback 1988; Walenta et al. 1985; Shirose, Uehara 2011; Ciesielczuk et al. 2016) - kipushit (Piret et al. 1985; Ciesielczuk et al. 2016).

Tabulka 1 Prášková rentgenová data philipsburgitu z Krásna

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>
0	1	1	6.955	2	6.952	1	3	3	2.2543	1	2.2525	-7	2	2	1.7191	1	1.7185
-1	1	1	6.266	5	6.264	-2	3	3	2.2415	<1	2.2429	7	2	1	1.6937	3	1.6951
0	0	2	5.302	2	5.306	6	0	0	2.2057	<1	2.2053	-5	4	2	1.6904	3	1.6899
0	1	2	4.597	1	4.596	2	4	0	2.1723	2	2.1725	-5	3	4	1.6722	<1	1.6740
-1	1	2	4.497	1	4.490	4	3	1	2.1629	8	2.1644	3	5	1	1.6643	1	1.6649
-2	0	2	4.401	<1	4.407	3	0	4	2.1613	1	2.1614	-4	0	6	1.6450	2	1.6443
0	2	1	4.228	2	4.221	2	3	3	2.1359	3	2.1350	-8	0	2	1.6372	2	1.6360
-1	2	1	4.060	100	4.078	-3	3	3	2.1232	<1	2.1214	-7	1	4	1.6099	2	1.6102
-3	1	1	3.874	1	3.865	0	4	2	2.1108	<1	2.1103	-3	2	6	1.6068	1	1.6066
2	2	0	3.771	10	3.777	-1	4	2	2.1014	1	2.0997	8	1	1	1.5812	<1	1.5812
-2	2	1	3.637	1	3.638	-1	1	5	2.0793	1	2.0809	7	3	1	1.5672	2	1.5673
2	2	1	3.489	3	3.483	0	1	5	2.0671	4	2.0681	-6	4	2	1.5628	1	1.5626
-1	2	2	3.438	8	3.429	-1	3	4	2.0098	1	2.0111	-8	1	3	1.5506	3	1.5503
1	2	2	3.298	2	3.298	-5	0	4	1.9978	1	1.9978	-8	2	2	1.5413	4	1.5415
-3	2	1	3.130	1	3.125	3	4	1	1.9819	<1	1.9824	-6	2	5	1.5368	3	1.5369
-2	1	3	3.094	2	3.097	-3	1	5	1.9628	1	1.9632	0	3	6	1.5325	6	1.5322
0	3	1	2.942	<1	2.946	-3	4	2	1.9431	7	1.9402	-5	3	5	1.5286	4	1.5282
1	3	1	2.857	3	2.856	6	1	2	1.9118	1	1.9120	1	6	0	1.5235	1	1.5232
-3	2	2	2.835	1	2.841	-2	2	5	1.9067	1	1.9072	-6	4	3	1.5010	2	1.5013
-3	1	3	2.795	1	2.798	-2	4	3	1.8852	1	1.8848	4	0	6	1.4877	1	1.4870
1	2	3	2.692	<1	2.692	3	4	2	1.8690	1	1.8691	-3	1	7	1.4712	1	1.4708
-2	2	3	2.674	3	2.675	-4	1	5	1.8543	1	1.8542	2	5	4	1.4524	1	1.4525
2	3	1	2.660	25	2.659	4	4	1	1.8364	2	1.8376	-4	3	6	1.4490	1	1.4492
4	1	2	2.562	29	2.561	5	3	2	1.8212	1	1.8203	4	5	3	1.4330	1	1.4326
0	1	4	2.549	9	2.549	-6	3	1	1.7953	1	1.7945	-4	5	4	1.4123	1	1.4123
-5	1	1	2.541	5	2.541	-2	0	6	1.7630	1	1.7625	1	4	6	1.3813	1	1.3805
3	1	3	2.508	2	2.511	-1	3	5	1.7525	1	1.7529	6	2	5	1.3782	1	1.3784
-4	2	2	2.4947	4	2.4966	0	3	5	1.7447	3	1.7453	9	0	2	1.3749	1	1.3748
1	1	4	2.4500	3	2.4510	4	4	2	1.7421	3	1.7417	2	6	3	1.3631	1	1.3629
-3	1	4	2.3274	14	2.3269	-1	4	4	1.7411	1	1.7409	-3	6	3	1.3592	1	1.3594

Tabulka 2 Parametry základní buňky philipsburgitu z Krásna (pro monoklinickou prostorovou grupu P2₁/c)

	tato práce	Peacor et al. (1985)
<i>a</i> [Å]	12.329(4)	12.33(8)
<i>b</i> [Å]	9.200(2)	9.20(4)
<i>c</i> [Å]	10.690(3)	10.69(3)
β [°]	96.91(5)	96.92(35)
<i>V</i> [Å ³]	1203.4(6)	1203.8



Obr. 4 Graf obsahů Cu vs. Zn (apfu) pro minerály izomorfní řady philipsburgit (Peacor et al. 1985; Braithwaite, Ryback 1988; Walenta et al. 1985; Shirose, Uehara 2011; Ciesielczuk et al. 2016) - kipsushit (Piret et al. 1985; Ciesielczuk et al. 2016); čárkovanou linií je vyznačena ideální korelace pro Cu+Zn = 6.

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

zprecizněny metodou nejmenších čtverců pomocí programu Celref (Laugier, Bochu 2011).

Chemické složení zjištěných minerálních fází bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru 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, CaKα), almandin (FeKα), gahnit (ZnKα), Bi (BiMβ), vanadinit (PbMα, ClKα), albit (NaKα), Mg₂SiO₄ (MgKα), SrSO₄ (SKα), ScVO₄ (VKα) a topaz (FKα). 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).

Tabulka 3 Chemické složení philipsburgitu z Krásna (hm. %)

	mean	1	2	3	4
CuO	51.87	52.98	50.54	51.07	52.91
ZnO	12.39	11.92	12.33	12.91	12.41
Al ₂ O ₃	0.06	0.07	0.08	0.08	0.00
SiO ₂	0.11	0.15	0.09	0.10	0.11
As ₂ O ₅	17.25	17.88	16.92	16.42	17.80
P ₂ O ₅	9.17	9.19	9.09	9.59	8.80
H ₂ O*	9.44	9.47	9.21	9.42	9.66
total	100.30	101.66	98.25	99.59	101.69
Cu	4.638	4.631	4.589	4.592	4.740
Zn	1.083	1.018	1.094	1.135	1.087
Al	0.008	0.010	0.011	0.012	0.000
Σ	5.729	5.660	5.695	5.739	5.826
Si	0.013	0.018	0.011	0.012	0.012
As	1.068	1.082	1.064	1.022	1.104
P	0.919	0.901	0.925	0.966	0.884
Σ	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
OH	5.454	5.311	5.390	5.477	5.640
H ₂ O	1	1	1	1	1

Koeficienty empirických vzorců počítány na bázi As+P+Si = 2 *apfu*; H₂O* obsah počítán na bázi vyrovnání náboje a obsahu 1 molekuly H₂O v ideálním vzorci philipsburgitu.

Charakteristika studované mineralizace

Philipsburgit

Philipsburgit byl zjištěn pouze na jednom vzorku kavernózní křemenné žiloviny o rozměrech 10 × 7 × 5 cm v asociaci s pseudomalachitem a Zn bohatým libethenitem až olivenitem. Philipsburgit tvoří převážně tmavě zelené, hedvábně lesklé, radiálně paprscité agregáty zcela vyplňující dutiny v křemenné žilovině o velikosti 10 × 7 × 5 mm (obr. 1). Vzácněji pak tvoří v dutinách až 4 × 3 × 3 mm velké agregáty s polokulovitým charakterem, složené z tabulovitých skelně lesklých, tmavě zelených krystalů (obr. 2). V tenkém řezu je pak philipsburgit jasně zelený a průsvitný až průhledný.

Rentgenová prášková data philipsburgitu z Krásna (tab. 1) odpovídají údajům publikovaným pro tento minerální druh. Zprecizněné parametry jeho základní cely (tab. 2) jsou v dobré shodě s publikovanými údaji uvedenými v práci Peacora et al. (1985).

Tabulka 4 Chemické složení pseudomalachitu z Krásna (hm. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
CaO	0.10	0.08	0.08	0.00	0.09	0.07	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.07	0.10
CuO	63.04	62.17	63.56	62.88	63.63	63.58	62.83	62.80	62.94	64.67	63.50	63.11	62.86	62.09	62.17
ZnO	3.28	2.12	2.15	2.16	2.48	2.01	2.05	2.10	2.01	1.72	1.96	1.82	2.24	1.80	2.29
Al ₂ O ₃	0.31	0.00	0.06	0.00	0.34	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.32	0.00	0.09
SiO ₂	0.15	0.13	0.13	0.13	0.20	0.15	0.18	0.12	0.05	0.17	0.15	0.15	0.22	0.17	0.14
As ₂ O ₅	9.07	9.56	10.04	9.96	13.95	14.93	14.66	14.69	15.67	15.71	16.27	15.98	17.07	16.43	17.14
P ₂ O ₅	18.90	16.78	17.38	17.12	15.18	14.69	14.29	14.04	13.70	13.29	13.43	12.86	13.12	12.61	12.83
V ₂ O ₅	0.12	0.09	0.11	0.12	0.06	0.09	0.08	0.07	0.15	0.13	0.12	0.12	0.17	0.19	0.14
H ₂ O*	5.74	5.83	5.83	5.75	5.97	5.68	5.66	5.82	5.73	6.14	5.75	5.92	5.74	5.66	5.62
total	100.70	96.76	99.33	98.12	101.90	101.26	99.75	99.72	100.25	101.82	101.19	99.96	101.82	99.02	100.52
Ca	0.010	0.009	0.008	0.000	0.009	0.008	0.000	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.009	0.007	0.010
Cu	4.541	4.843	4.761	4.772	4.717	4.698	4.748	4.807	4.769	4.957	4.771	4.899	4.664	4.796	4.681
Zn	0.231	0.161	0.158	0.160	0.180	0.145	0.151	0.157	0.149	0.129	0.144	0.138	0.162	0.136	0.168
Al	0.035	0.000	0.007	0.000	0.040	0.007	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.037	0.000	0.011
Σ	4.816	5.013	4.934	4.932	4.946	4.857	4.899	4.972	4.918	5.085	4.915	5.038	4.873	4.939	4.871
Si	0.014	0.014	0.013	0.013	0.019	0.015	0.018	0.012	0.005	0.017	0.015	0.015	0.021	0.017	0.014
As	0.452	0.515	0.520	0.523	0.716	0.763	0.767	0.779	0.822	0.833	0.846	0.858	0.877	0.879	0.893
P	1.526	1.465	1.459	1.456	1.261	1.216	1.210	1.204	1.163	1.142	1.131	1.119	1.091	1.092	1.083
V	0.007	0.006	0.007	0.008	0.004	0.006	0.006	0.005	0.010	0.008	0.008	0.008	0.011	0.012	0.009
Σ	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
OH	3.652	4.010	3.857	3.853	3.908	3.706	3.777	3.934	3.834	4.156	3.815	4.058	3.761	3.860	3.737

Koeficienty empirických vzorců počítány na bázi As+P+Si+V = 2 *apfu*; H₂O* obsah počítán na bázi vyrovnání náboje.

Minerály izomorfní řady philipsburgit - kipushit vykazují výraznou AsP_{-1} a CuZn_{-1} izomorfii (Ciesielczuk et al. 2016). Při studiu chemického složení philipsburgitu z Krásna (tab. 3) byly v aniontové části krystalové struktury zjištěny vedle převládajícího obsahu As (1.02 - 1.10 *apfu*) zjištěny i významné obsahy P (0.88 - 0.97 *apfu*); jeho analýzy jsou tedy velmi blízké hranici mezi philipsburgitem a kipushitem (obr. 3). Obsahy Zn v kationtu se pohybují kolem 1 *apfu* (1.02 - 1.13), což odpovídá přednostnímu uplatnění tohoto prvku v jedné tetraedricky koordinované kationtové pozici (Piret et al. 1985); čtyři oktaedricky koordinované pozice jsou u minerálu z Krásna obsazeny prakticky pouze Cu (obr. 4). Empirický vzorec philipsburgitu z Krásna (průměr čtyř bodových analýz) je možno na bázi $\text{As+P+Si} = 2$ *apfu* vyjádřit jako $(\text{Cu}_{4.64}\text{Zn}_{1.08}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 5.73}[(\text{AsO}_4)_{1.07}(\text{PO}_4)_{0.92}(\text{SiO}_4)_{0.01}]_{\Sigma 2.00}(\text{OH})_{5.45} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Pseudomalachit

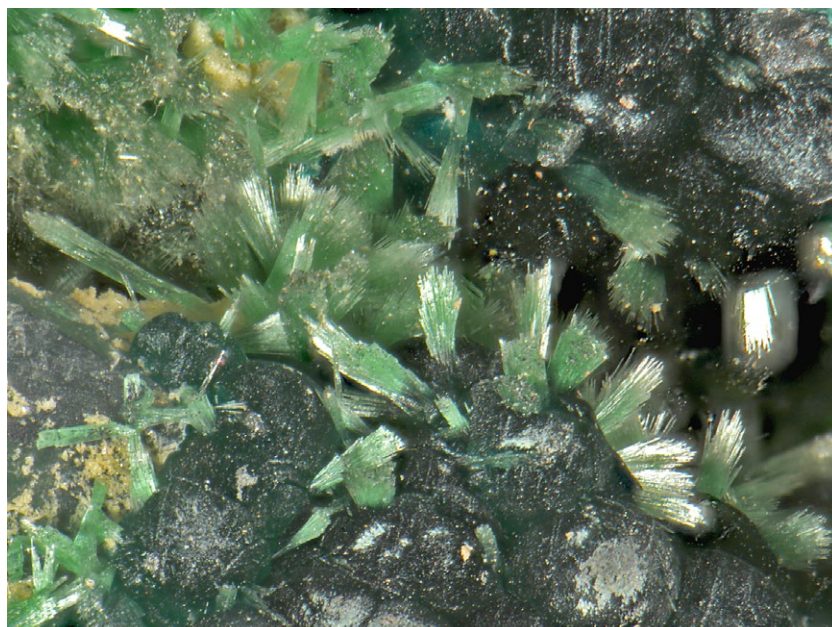
Pseudomalachit na studovaných ukázkách vytváří v až $30 \times 15 \times 10$ mm velkých křemenných dutinách radiálně paprscitě ledvinité kůry o tloušťce do 2 mm a polokulovité agregáty o průměru do 1.5 mm (obr. 5). Pseudomalachit je tmavě zelený, na lomových plochách hedvábně lesklý, na povrchu ledvinitých a polokulovitých agregátů matný. Ledvinité kůry pseudomalachitu jsou místy porůstány snopkovitými krystaly (obr. 6 a 7) a ledvinitými agregáty libethenitu (obr. 8).

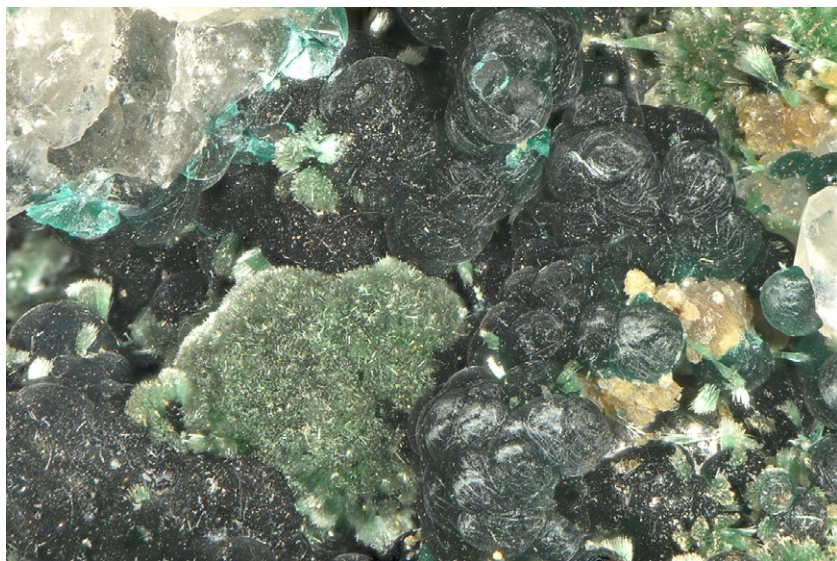


Obr. 5 Polokulovité radiálně paprscité agregáty pseudomalachitu na křemenu, šířka záběru 3.5 mm. Foto L. Vrtiška.

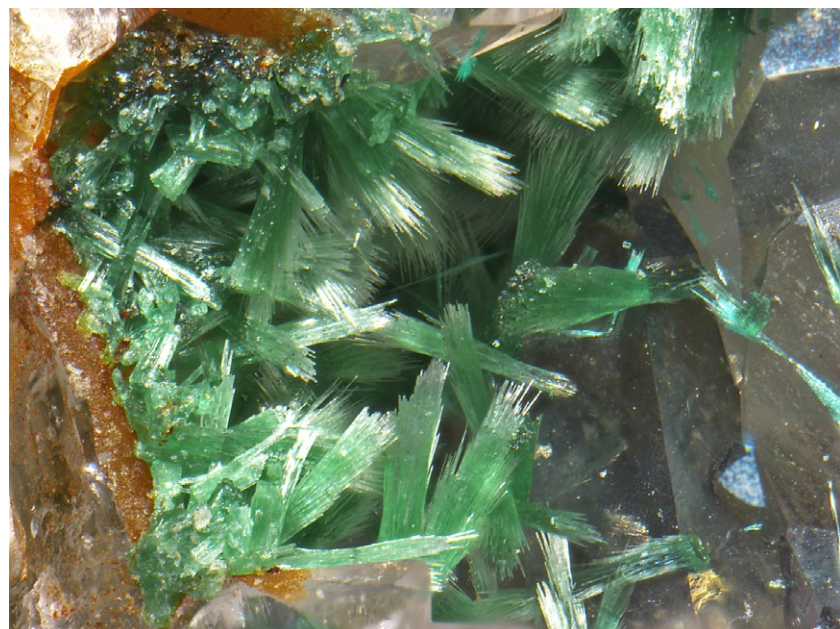
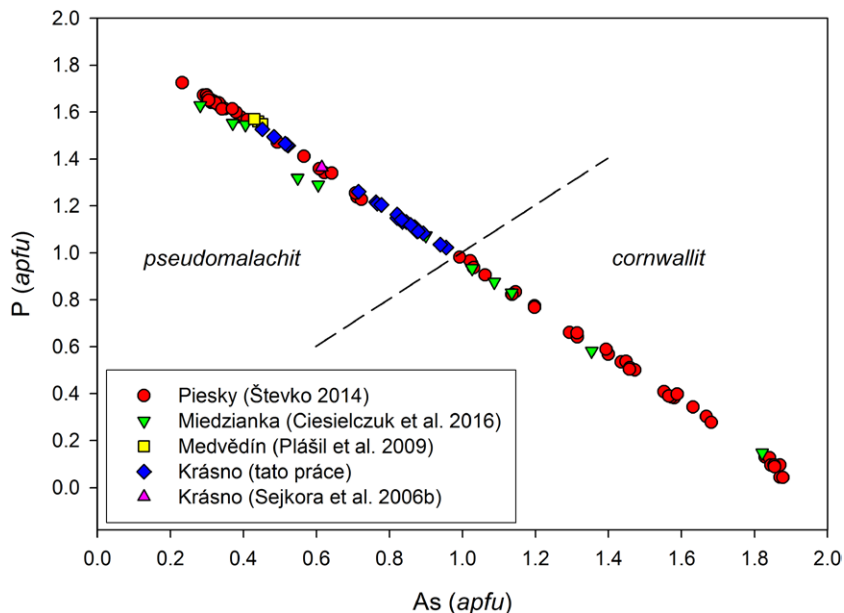
Obr. 6 Polokulovité agregáty pseudomalachitu spolu se snopkovitými agregáty libethenitu na křemenu, šířka záběru 4.2 mm. Foto L. Vrtiška.

Obr. 7 Polokulovité agregáty pseudomalachitu, na které narůstají snopkovité agregáty libethenitu, šířka záběru 2.9 mm. Foto L. Vrtiška.





Obr. 8 Snopkovité a ledvinité agregáty tvořené jehlicovitými krystaly libethenitu na ledvinitých a polokulovitých agregátech pseudomalachitu, šířka záběru 9 mm. Foto L. Vrtiška.



Pro chemické složení studovaných vzorků pseudomalachitu z Krásna je charakteristická velmi výrazná PA_{s_1} izomorfie s obsahy As (cornwallitové) komponenty v rozmezí 0.45 - 0.96 apfu (obr. 9). Existence úplné izomorfní řady pseudomalachit - cornwallit byla předpokládána na základě studia krystalové struktury (Arlt, Armbruster 1999); prokázána pak byla studiem chemické složení vzorků z Krásna (Sejkora et al. 2006b), Medvědíň (Plášil et al. 2009), Piesky (Števko, Sejkora 2012, 2014) a Miedzianky (Ciesielczuk et al. 2016). Pozoruhodné jsou pro nově studované vzorky z Krásna i zvýšené obsahy Zn v rozmezí 0.13 - 0.26 apfu, které jsou pravděpodobně vyvolány jeho vznikem v prostředí s vysokou aktivitou Zn iontů v supergeních fluidech. Z dalších prvků bylo zjištěno pravidelné minoritní zastoupení V a Si v aniontové části struktury, obsahy těchto prvků ale nepřevyšují 0.01, respektive 0.02 apfu. Reprezentativní bodové analýzy a odpovídající koeficienty empirických vzorců jsou uvedeny v tabulce 4.

Minerály řady libethenit - olivenit

Na studovaném vzorku s philipsburgitem tvoří minerály z řady libethenit - olivenit snopkovité hedvábně lesklé agregáty v dutinách křemene, složené z jehlicovitých krystalů olivově zelené až modrozelené barvy o délce do 1.2 mm (obr. 10). Na ostatních studovaných vzorcích byl dále z této minerální řady zjištěn pouze libethenit, který tvoří v dutinách křemene olivově zelené až tmavě zelené ledvinité kůry o tloušťce do 1 mm a snopkovité agregáty o délce do 1 mm narůstající na starší pseudomalachit (obr. 6 - 8), polokulovité radiálně paprscité agregáty o průměru do 6 mm (obr. 11) a jednotlivě vyvinuté jehlicovité krystaly o délce do 1 mm. Libethenit je hedvábně lesklý, na povrchu ledvinitých a polokulovitých agregátů matný.

Obr. 9 Graf obsahů As vs. P (apfu) pro minerály izomorfní řady pseudomalachit - cornwallit.

Obr. 10 Snopkovité agregáty minerálů z řady libethenit - olivenit, šířka záběru 3 mm. Foto L. Vrtiška.

Tabulka 5 Chemické složení libethenitu z Krásna (hm. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
FeO	0.06	0.00	0.07	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00
PbO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09
CuO	51.46	49.79	52.93	46.99	49.03	50.89	49.87	47.48	48.39	47.90	45.97	47.64	48.81	49.86	46.79
ZnO	11.48	12.65	11.37	15.30	14.46	10.85	13.09	14.03	13.91	12.48	14.26	13.04	12.72	11.58	14.22
SiO ₂	0.38	0.21	0.35	0.42	0.35	0.40	0.39	0.60	0.40	0.55	0.64	0.47	0.41	0.15	0.34
As ₂ O ₅	14.59	14.48	14.97	16.11	15.86	16.59	18.63	20.48	19.71	20.68	21.22	21.05	20.39	21.88	22.04
P ₂ O ₅	20.11	19.74	18.83	18.65	18.13	17.29	16.79	15.26	14.17	14.85	15.03	14.87	13.71	14.62	14.08
H ₂ O*	2.90	3.03	3.63	2.89	3.46	3.22	3.19	2.89	3.77	2.78	2.47	2.80	3.61	3.06	3.01
total	100.98	99.89	102.14	100.36	101.28	99.30	101.96	100.94	100.34	99.33	99.60	99.93	99.65	101.15	100.56
Fe	0.002	0.000	0.002	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Cu	1.553	1.536	1.658	1.441	1.544	1.621	1.548	1.480	1.610	1.512	1.419	1.495	1.626	1.572	1.487
Zn	0.339	0.381	0.348	0.459	0.445	0.338	0.397	0.428	0.452	0.385	0.430	0.400	0.414	0.357	0.442
Σ	1.894	1.917	2.009	1.900	1.989	1.961	1.945	1.910	2.062	1.898	1.850	1.897	2.040	1.929	1.929
Si	0.015	0.008	0.014	0.017	0.015	0.017	0.016	0.025	0.018	0.023	0.026	0.019	0.018	0.006	0.014
As	0.305	0.309	0.325	0.342	0.346	0.366	0.400	0.442	0.454	0.452	0.453	0.457	0.470	0.477	0.485
P	0.680	0.682	0.661	0.641	0.640	0.617	0.584	0.533	0.528	0.525	0.520	0.523	0.512	0.517	0.501
Σ	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
OH	0.773	0.825	1.004	0.783	0.962	0.906	0.874	0.796	1.108	0.775	0.673	0.776	1.062	0.852	0.844

Koeficienty empirických vzorců počítány na bázi As+P+Si = 1 *apfu*; H₂O* obsah počítaný na bázi vyrovnání náboje.

Při studiu chemického složení (obr. 12) bylo zjištěno, že převážná část analyzovaných agregátů náleží libethenitu se zvýšenými obsahy As (0.30 - 0.48 *apfu*) a Zn (0.25 - 0.46 *apfu*). Vzácněji byl jako součást studovaných agregátů ověřen i olivenit s obsahy P (0.36 - 0.47 *apfu*) a Zn (0.35 - 0.45 *apfu*). Dvě bodové analýzy (č. 1 a 2 v tab. 6) již náleží As-bohatému zinkolibethenitu s obsahy Zn v rozmezí 0.49 - 0.51 *apfu*. Při porovnání s publikovanými analýzami z Krásna (Sejkora et al. 2006b) jsou pro nově studovaný materiál zřejmé výrazně vyšší obsahy Zn (obr. 12). Reprezentativní bodové analýzy a odpovídající koeficienty empirických vzorců jsou uvedeny v tabulkách 5 a 6.

Závěr

Studovaný philipsburgit z Huberova pně v Krásně u Horního Slavkova je prvním zjištěným výskytem tohoto minerálního druhu v České republice. Tato práce dále přispívá k rozšíření znalostí o chemickém složení pseudomalachitu, libethenitu a olivenitu z Krásna. Vznik těchto minerálů je vázán na *in-situ* supergenní zónu, kde vedle vysoké aktivity mědi v supergenních fluidech, byla rovněž vysoká aktivita zinku, nutná pro vznik philipsburgitu a měla za následek také zvýšené obsahy zinku v pseudomalachitu a minerálech řady libethenit - olivenit. Dále lze v supergenních fluidech předpokládat vysokou aktivitu arsenu, získaného během alterace primárního arzenopyritu, vedle fosforu, uvolněného během alterace primárních fosfátů.

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat Ing. Karlu Jakobcovi a Ing. Milanu Křišťůvkovi za poskytnutí 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 Ministerstva kultury ČR v rámci institu-

Tabulka 6 Chemické složení zinkolibethenitu a olivenitu z Krásna (hm. %)

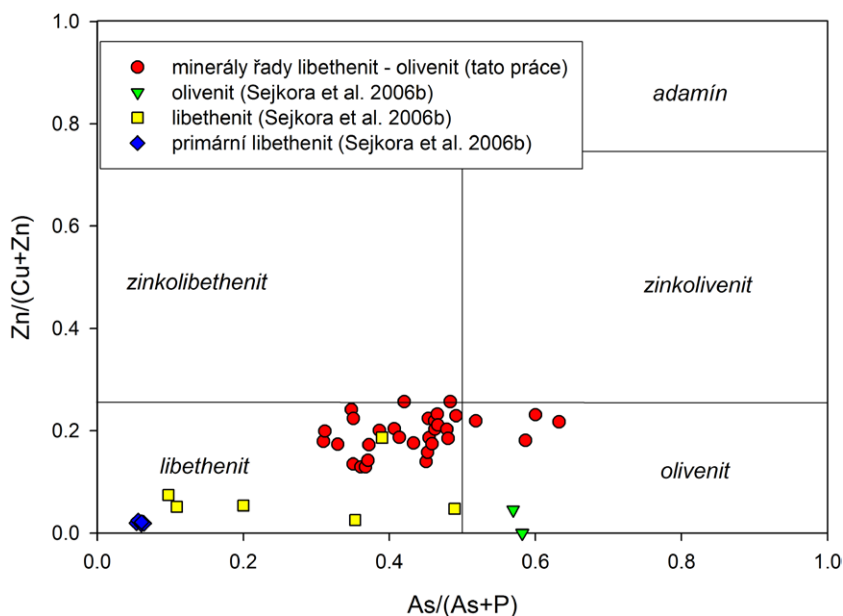
	zinkolibethenit			olivenit		
	1	2	3	4	5	6
FeO	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00
PbO	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	0.21
CuO	45.31	45.21	46.23	45.81	48.92	46.99
ZnO	16.01	15.97	13.13	14.10	11.06	13.49
SiO ₂	0.13	0.26	0.44	0.47	0.30	0.54
As ₂ O ₅	21.45	19.08	27.04	25.78	25.53	23.03
P ₂ O ₅	14.15	16.25	9.70	10.62	11.12	13.22
H ₂ O*	3.30	2.97	3.07	3.11	3.11	2.87
total	100.34	99.82	99.71	99.88	100.05	100.36
Fe	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.002
Cu	1.467	1.424	1.533	1.509	1.602	1.493
Zn	0.507	0.492	0.426	0.454	0.354	0.419
Σ	1.974	1.918	1.959	1.963	1.956	1.914
Si	0.006	0.011	0.019	0.020	0.013	0.023
As	0.481	0.416	0.620	0.588	0.579	0.506
P	0.514	0.573	0.360	0.392	0.408	0.471
Σ	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
OH	0.944	0.826	0.899	0.905	0.899	0.805

Koeficienty empirických vzorců počítány na bázi As+P+Si = 1 *apfu*; H₂O* obsah počítaný na bázi vyrovnání náboje.

cionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (00023272 - cíl DKRVO 2016/01).



Obr. 11 Polokulovité agregáty libethenitu z Krásna, šířka záběru 14 mm. Foto L. Vrtiška.



Obr. 12 Graf poměru $As/(As+P)$ vs. $Zn/(Cu+Zn)$ (apfu) pro minerály izomorfní řady libethenit - olivenit z Krásna.

Literatura

- Arlt T., Armbruster T. (1999) Single-crystal X-ray structure refinement of cornwallite, $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$: A comparison with its polymorph cornubite and the PO_4 -analogue pseudomalachite. *N. Jb. Miner., Mh.* 468-480.
- Beran P. (1995) Mineralogie a petrologie Sn-W ložiska Krásno u Horního Slavkova. *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz.* 3, 108-124.
- Beran P. (1999) Nerosty cíno-wolframových ložisek Slavkovského lesa. *Okresní muzeum a knihovna Sokolov*, 288s.
- 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.
- Braithwaite R. S. W., Ryback G. (1988) Philipsburgite from the Caldbeck Fells and kipushite from Montana, and their infrared spectra. *Mineral. Mag.* 52, 529-533.
- Ciesielczuk J., Janeczek J., Dulski M., Krzykowski T. (2016) Pseudomalachite-cornwallite and kipushite-philipsburgite solid solutions: chemical composition and Raman spectroscopy. *Eur. J. Mineral.*, 28, 3, 555-569.
- 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.*
- Majer J. (1970) Těžba cínu ve Slavkovském lese v 16. století. *Národní technické muzeum Praha*, 227s.
- Majer J. (1995) Historie těžby ložiska Krásno. Likvidační zpráva závodu Stannum Horní Slavkov Rudných dolů Příbram s.p., Geomont s.r.o. Příbram. *MS, Geofond Praha.*
- Mills S. J., Kampf A. R., Sejkora J., Adams P. M., Birch W. D., Plášil J. (2011) langreyite: a new secondary phosphate mineral closely related to perhamite. *Mineral. Mag.* 75, 327-336.

- Mills S. J., Kolitsch U., Birch W. D., Sejkora J. (2008) Kunatite, $\text{CuFe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a new member of the whitmoreite group, from Lake Boga, Victoria, Australia. *Austral. J. Mineral.* 14, 3-12.
- Mills S. J., Sejkora J., Kampf A. R., Grey I. E., Bastow T. J., Ball N.A., Adams P. M., Raudsepp M., Cooper M. A. (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.
- Peacor D. R., Dunn P. J., Ramik R. A., Sturman B. D., Zeihen L. G. (1985) Philipsburgite, a new copper zinc arsenate hydrate related to kipushite, from Montana. *Can. Mineral.* 23, 255-258.
- Piret P., Deliens M., Piret-Meunier J. (1985) Occurrence and crystal structure of kipushite, a new copper-zinc phosphate from Kipushi, Zaire. *Can. Mineral.* 53, 35-42.
- Plášil J., Sejkora J., Čejka J., Škoda R., Goliáš V. (2009) Supergene mineralization of the Medvědin 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.). 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 I. E., Kampf A. R., Price J. R., Čejka J. (2016) Tvrđýite, $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{Al}_3(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_5(\text{OH}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 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., Tvrđý 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.* 51, 103-147.
- Shirose Y., Uehara S. (2011) Philipsburgite from the Yamato mine, Yamaguchi Prefecture, Japan. *J. Mineral. Petrolog. Sci.* 106, 153-157.
- Števkó M. (2014) Mineralogická charakteristika supergenných arzeničanov medi z lokalít Novoveská Huta, Poniky a Špania Dolina. MS, dizertačná práca, archiv KMP PriF UK, Bratislava, 134 str.
- Števkó M., Sejkora J. (2012) Supergene arsenates of copper from Špania Dolina-Piesky deposit, central Slovakia. *Acta Mineral.-Petrograph., Abstract Ser.* 7, 130.
- Števkó M., Sejkora J. (2014) Contribution to chemical composition of chalcophyllite, pseudomalachite and olivenite group minerals from Špania Dolina-Piesky, Slovak Republic. *Book of abstracts, CEMC 2014*, 133-134.
- Walenta K., Bellendorff K., Dunn P. J. (1985) Philipsburgit von Neubalach im Württembergischen Schwarzwald. *Aufschluss* 36, 319-323.
- Werner A. G. (1817) Karpholith. In: *Letztes Mineral-System*, 10, 43-44.