

# Slavkovit z Preisselbergu, rudní revír Krupka (Česká republika) a jeho minerální asociace

## Slavkovite from Preisselberg, the Krupka ore district (Czech Republic) and its mineral association

JIŘÍ SEJKORA<sup>1)\*</sup>, PAVEL ŠKÁCHA<sup>1)</sup>, ZDENĚK DVOŘÁK<sup>2)</sup> A PAVEL MUZIKANT<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice;

\*e-mail jiri\_sejkora@nm.cz

<sup>2)</sup>Severočeské doly a.s., ul. 5. května 213, 418 29 Bilina

<sup>3)</sup>Orasice 29, 440 01 Louny

SEJKORA J., ŠKÁCHA P., DVOŘÁK Z., MUZIKANT P. (2015) Slavkovit z Preisselbergu, rudní revír Krupka (Česká republika) a jeho minerální asociace. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 23, 1, 1-18. ISSN 1211-0329.*

### Abstract

A unique supergene mineral association was found at abandoned Gallery No. 3 Preisselberg, the Krupka ore district, Krušné hory Mountains, Czech Republic. Slavkovite forms there light pale blue to blue-green rosettes up to 1 mm across composed by lath-like crystals; it is translucent (in aggregates) to transparent (in crystals), very brittle, and has a vitreous luster and perfect cleavage. It is triclinic, space group  $P-1$ , the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data are:  $a$  6.414(2),  $b$  14.370(3),  $c$  16.527(4) Å,  $\alpha$  102.81(2),  $\beta$  101.12(2),  $\gamma$  97.94° and  $V$  1431.0(8) Å<sup>3</sup>; its chemical analyses correspond to the empirical formula  $(\text{Cu}_{12.92}\text{Zn}_{0.05}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 12.99}[(\text{AsO}_4)_{6.01}(\text{PO}_4)_{0.01}]_{\Sigma 6.02}(\text{AsO}_3\text{OH})_{3.98} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$  on the basis  $\text{As}+\text{P}=10$  *apfu*. Olivenite was found as relatively abundant dark olive green hemispherical to spherical aggregates up to several mm in size. It is orthorhombic, space group  $Pnmm$ , the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data are:  $a$  8.6300(8),  $b$  8.2405(8),  $c$  5.8384(2) Å and  $V$  422.31(5) Å<sup>3</sup>; its chemical analyses correspond to the empirical formula  $(\text{Cu}_{2.01}\text{Zn}_{0.01}\text{Fe}_{0.01})_{\Sigma 2.03}[(\text{AsO}_4)_{0.99}(\text{PO}_4)_{0.01}]_{\Sigma 1.00}(\text{OH})_{1.06}$  on the basis  $\text{As}+\text{P}=1$  *apfu*. Abundant strashimirite occurs there as greenish to white coatings on the area to several cm<sup>2</sup>, its light green crystalline aggregates up to 0.5 mm in size consisting of acicular crystals are more rare. Strashimirite is probably monoclinic, space group  $P2_1$ , the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data are:  $a$  9.569(6),  $b$  18.59(1),  $c$  9.032(6) Å,  $\beta$  97.21(6)° and  $V$  1594(1) Å<sup>3</sup>; its chemical analyses correspond to the empirical formula  $(\text{Cu}_{7.89}\text{Al}_{0.07}\text{Zn}_{0.05}\text{Ca}_{0.03})_{\Sigma 8.04}[(\text{AsO}_4)_{3.74}(\text{SO}_4)_{0.24}(\text{PO}_4)_{0.03}]_{\Sigma 4.00}(\text{OH})_{4.41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  on the basis  $\text{As}+\text{P}+\text{S}=4$  *apfu*. Brochantite forms there abundant dark green fine crystalline coatings on the area up to several cm<sup>2</sup> in size and rarely also dark green tiny (up to 0.5 mm) prismatic crystals. It is monoclinic, space group  $P2_1/a$ , the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data are:  $a$  13.133(1),  $b$  9.855(1),  $c$  6.016(1) Å,  $\beta$  103.25(1)° and  $V$  757.8(1) Å<sup>3</sup>; its chemical analyses correspond to the empirical formula  $(\text{Cu}_{3.91}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 3.93}[(\text{SO}_4)_{0.97}(\text{AsO}_4)_{0.03}]_{\Sigma 1.00}(\text{OH})_{5.85}$  on the basis  $\text{S}+\text{As}+\text{P}=1$  *apfu*. Devilline was found as relatively abundant whitish fine crystalline coatings on the area up to 1 x 1 cm in size; light bluish green aggregates up to 0.5 cm across or rarely also transparent tabular crystals up to 0.2 mm across. Devilline is monoclinic, space group  $P2_1/c$ , the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data are:  $a$  20.86(1),  $b$  6.195(3),  $c$  21.96(1) Å,  $\beta$  102.92(1)° and  $V$  2767(3) Å<sup>3</sup>; its chemical analyses correspond to the empirical formula  $\text{Ca}_{1.05}(\text{Cu}_{4.11}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 4.13}(\text{SO}_4)_{2.00}(\text{OH})_{6.39} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  on the basis  $\text{S}=2$  *apfu*. An unnamed Cu-Ca arsenate occurs there as lavendulan-like blue crystalline coatings covering area up to 5 x 5 mm in size or hemispherical aggregates up to 0.5 mm across; its aggregates are composed from very thin (only 1 - 4 µm) tabular crystals up to 80 µm in size. Its X-ray powder data (strongest line 12.51 Å) does not correspond to any known mineral phases. Chemical composition of this mineral phase is possible to be expressed on the basis  $\text{As}+\text{P}+\text{S}=4$  *apfu* by empirical formulae  $\text{Na}_{0.03}\text{Ca}_{1.03}(\text{Cu}_{4.99}\text{Al}_{0.03}\text{Zn}_{0.01})_{\Sigma 5.03}[(\text{AsO}_4)_{3.73}(\text{SO}_4)_{0.25}(\text{PO}_4)_{0.02}]_{\Sigma 4.00}\text{Cl}_{0.43} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (thin tabular aggregates) or  $(\text{Na}_{0.03}\text{K}_{0.02})_{\Sigma 0.16}\text{Ca}_{1.17}(\text{Cu}_{4.69}\text{Al}_{0.03}\text{Zn}_{0.01})_{\Sigma 4.73}[(\text{AsO}_4)_{3.73}(\text{SO}_4)_{0.25}(\text{PO}_4)_{0.02}]_{\Sigma 4.00}\text{Cl}_{0.59} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (tabular aggregates). Further an unnamed Cu arsenate forms there light pale bluish green crystalline aggregates up to 1 - 2 mm in size composed by tabular crystals up to 250 µm across in association with slavkovite. It is transparent to translucent, has a vitreous luster and perfect cleavage. Its X-ray powder data (strongest line 9.807 Å) does not correspond to any known mineral phases. This mineral phase is considerably unstable under electron beam of EPMA, the cation/anion ratio determined from WDS is in the range of 1.16 - 1.36. The origin of described mineral association is connected with (sub)recent weathering of primary tennantite in conditions of abandoned mine adit. Origin of Cu-arsenates is possible to express by following sequence: strashimirite → Cu-Ca arsenate → olivenite → slavkovite → Cu-arsenate.

**Key words:** slavkovite, olivenite, strashimirite, new mineral phases, powder X-ray diffraction data, unit-cell parameters, chemical composition, the Krupka ore district, Czech Republic.

Obdrženo: 22. 7. 2015; přijato: 1. 9. 2015

## 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 Komáří hůrkou (807.5 m) až k okraji Bohosudova a od Vrchoslavi téměř 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, 2013) nebo neobvyklá Sn-Ti mineralizace s významným zastoupením anatasu (Sejkora et al. 2011).

Námětem této práce je nově zjištěná unikátní supergenní minerální asociace s výskyty Cu-arsenátů ze štoly Preisselberg č. 3. Cínové rudy byly v úseku Preisselberg, představujícího západní část krupeckého rudního revíru, dobývány již před polovinou 15. století. Z nejstaršího období důlní těžby je dodnes dochována historická preisselberská pinka představovaná povrchovými dobývkami s několika metry vysokými stěnami (Sejkora, Breiter 1999). Po geologické stránce je rudní mineralizace v úseku Preisselberg vázána na skrytou elevaci rudonosného granitu cínoveckého typu pronikající podél kontaktu teplického ryolitů se starším preisselberským granitem a rulovým pláštěm. Peň rudonosného granitu má tvar komolého kužele o průměru 265 m na úrovni 480 m n. m. (štola 5. květen) a končí o 180 m výše dvěma silně greisenizovanými

a zrudněnými výběžky na úrovni štoly Preisselberg č. 2 (Eisenreich, Breiter 1993). Zjištění dříve netěžené rozptýlené Sn-W mineralizace v tomto granitovém pni bylo v šedesátých až osmdesátých letech 20. století impulsem k jejímu rozsáhlejšímu hornickému ověření ze štoly 5. květen, Preisselberg č. 1. - 3 a štoly Nový Martin (Sejkora, Breiter 1999). Vypočteny zde byly zásoby 6.7 mil. t rudy s 0.13 % W a 0.05 % Sn v greisenizovaném granitu nad úrovní štoly Nový Martin a 438 kt rudy s 0.42 % Sn v exogreisenech nad preisselberským pněm (Eisenreich, Breiter 1993).

## Charakteristika nálezů

Nově studovaná supergenní Cu mineralizace byla zjištěna v roce 2012 v materiálu odebraném při dokumentaci mineralogických poměrů v opuštěné štolě Preisselberg č. 3, jejíž dnes zadržované ústí (549.9 m n. m.) 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 ve stropě hlavního překopu cca 150 m od ústí štoly a je vázána na lokální výskyty nevelkých zrn tennantitu vtoušených v greisenizovaném granitu cínoveckého typu pronikajícího na kontaktu preisselberského granitu a teplického ryolitů. (Sub)recentně vzniklé supergenní minerály byly vyvinuty na povrchu hornin nebo vystupovaly v jejich drobných trhlinách v nevelké vzdálenosti od stropu chodby.

## 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.

**Tabulka 1** Chemické složení tennantitu z Krupky (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ag	0.02	0.07	0.06	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.84	1.04	1.05	0.99	0.81	0.81	0.74	0.82	0.87	0.75	0.77	0.74	0.70
Cd	0.06	0.09	0.06	0.00	0.00	0.07	0.05	0.09	0.06	0.00	0.10	0.08	0.07
Zn	5.61	5.26	5.72	5.41	5.50	5.43	5.48	5.86	5.88	5.91	5.70	5.65	5.57
Cu	45.94	45.59	44.86	46.15	46.44	46.50	46.65	45.85	45.35	45.06	46.28	46.21	46.32
Sb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00
Bi	0.82	0.09	2.34	0.00	0.00	0.00	0.00	1.84	2.34	3.27	0.00	0.00	0.00
As	19.44	19.87	18.79	19.55	19.62	19.74	19.94	19.00	18.78	17.89	20.00	20.33	19.79
S	28.59	28.58	28.26	28.71	28.82	28.73	28.87	28.50	28.25	28.25	28.80	28.71	28.64
total	101.32	100.58	101.15	100.81	101.25	101.32	101.73	101.97	101.52	101.24	101.65	101.72	101.07
Ag	0.002	0.010	0.009	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu	10.590	10.535	10.463	10.621	10.647	10.665	10.656	10.578	10.546	10.549	10.585	10.574	10.652
Cu+Ag	10.592	10.544	10.472	10.621	10.647	10.672	10.656	10.578	10.546	10.549	10.585	10.574	10.652
Fe	0.220	0.273	0.278	0.258	0.211	0.211	0.191	0.216	0.229	0.199	0.200	0.193	0.183
Cd	0.007	0.011	0.007	0.000	0.000	0.009	0.007	0.012	0.008	0.000	0.013	0.011	0.009
Zn	1.258	1.183	1.297	1.210	1.225	1.211	1.217	1.314	1.328	1.345	1.268	1.257	1.245
Zn+Fe+Cd	1.485	1.466	1.582	1.468	1.436	1.431	1.415	1.543	1.565	1.544	1.481	1.461	1.436
Sb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.000	0.000	0.000	0.000	0.014	0.000	0.000	0.000
Bi	0.058	0.006	0.166	0.000	0.000	0.000	0.000	0.129	0.165	0.233	0.000	0.000	0.000
As	3.801	3.895	3.717	3.816	3.815	3.839	3.862	3.718	3.704	3.554	3.879	3.945	3.860
As+Bi+Sb	3.859	3.901	3.884	3.816	3.822	3.839	3.862	3.847	3.869	3.800	3.879	3.945	3.860
S	13.063	13.088	13.063	13.095	13.095	13.058	13.067	13.033	13.019	13.107	13.055	13.020	13.052

mean - průměr 12 bodových analýz v 12 zrnech; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 29 apfu.

Detaily povrchové morfologie pak byly studovány v obraze sekundárních elektronů na elektronovém scanovacím mikroskopu Hitachi S3700-N (Národní muzeum, Praha).

Rentgenová prášková difrakční data byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičním citlivým detektorem LynxEye za užití CuK $\alpha$  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 nebo 30 s/krok detektoru, celkový čas experimentu cca 15 nebo 55 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 strukturálních dat, parametry základní celky pak byly zpřesněny pomocí programu Burnham (1962).

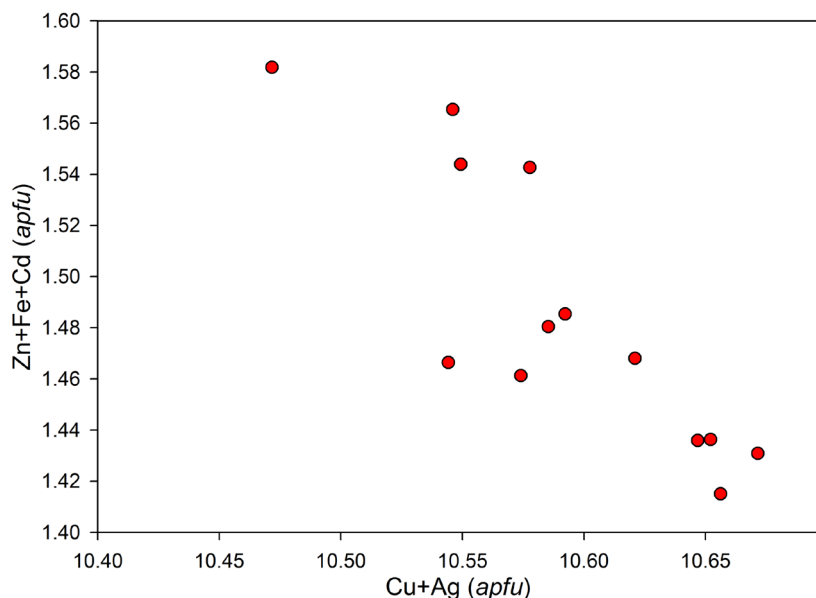
Chemické složení zjištěných minerálních fází bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta, MU Brno, analytik J. Sejkora) za podmínek: *tennantit*: vlnově disperzní analýza, 25 kV, 20 nA, průměr svazku elektronů 1  $\mu$ m, použité standardy: Ag (AgL $\alpha$ ), Bi (BiL $\alpha$ ), CdTe (CdL $\alpha$ ), Co (CoK $\alpha$ ), CuFeS $_2$  (CuK $\alpha$ ), FeS $_2$  (FeK $\alpha$ , SK $\alpha$ ), HgTe (HgM $\alpha$ ), NiAs (NiK $\alpha$ , AsL $\beta$ ), PbCl $_2$  (ClK $\alpha$ ), PbS (PbM $\alpha$ ), PbSe (SeL $\beta$ ), Sb $_2$ S $_3$  (SbL $\alpha$ ) a ZnS (ZnK $\alpha$ ); *supergenní minerály*: vlnově disperzní analýza, napětí 15 kV, proud 10 nA, průměr svazku 8  $\mu$ m, standardy: lammerit (CuK $\alpha$ , AsL $\alpha$ ), sanidin (AlK $\alpha$ , SiK $\alpha$ , KK $\alpha$ ), fluorapatit (PK $\alpha$ , CaK $\alpha$ ), almadin (FeK $\alpha$ ), gahnit (ZnK $\alpha$ ), Bi (BiM $\beta$ ), vanadinit (PbM $\alpha$ , ClK $\alpha$ ), albit (NaK $\alpha$ ), Mg $_2$ SiO $_4$  (MgK $\alpha$ ), Co (CoK $\alpha$ ), Ni $_2$ SiO $_4$  (NiK $\alpha$ ), spessartin (MnK $\alpha$ ), ScVO $_4$  (VK $\alpha$ ), SrSO $_4$  (SK $\alpha$ ), ScVO $_4$  (VK $\alpha$ ) a topaz (FK $\alpha$ ). 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

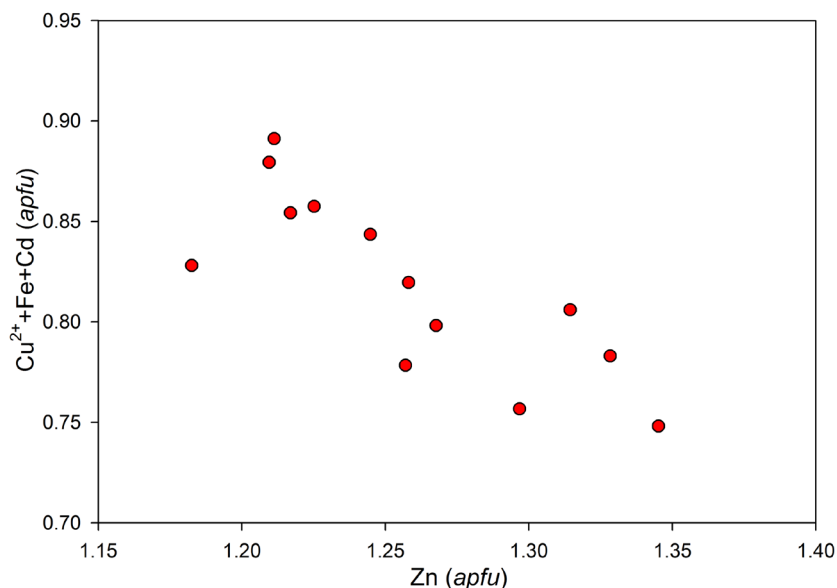
Popisovaná supergenní minerální asociace byla vyvinuta na povrchu greisenizovaných granitů na stropě překopu nebo v jejich drobných trhlinách do vzdálenosti 10 - 15 cm od stropu. Zjištěný prostorový rozsah supergenní mineralizace byl nevelký, nejbohatší část vystupovala na ploše cca 20  $\times$  30 cm, celkový rozsah pak nepřesáhl cca 1  $\times$  1 m. Vznik mineralizace je vázán na (sub)recentní zvětrávání tennantitu vtroušeného v greisenizovaném granitu v podmínkách opuštěného důlního díla. V mís-

tech výskytu supergenní mineralizace nebyl pozorován jakýkoliv přítok podzemních vod, jen výskyt slabého filmu kondenzované vlhkosti.

Primární mineralizace je zastoupena několika mm velkými nepravidelnými zrnými tennantitu vtroušenými v greisenizovaném granitu. Jednotlivá zrna tennantitu jsou v BSE obraze homogenní bez pozorovatelné zonality, nevelké rozdíly jsou v chemickém složení jednotlivých zrn (tab. 1). Obecný vzorec minerálů skupiny tetradritu je podle Sacka, Louckse (1985), Johnsona et al. (1986), Lynche (1989) nebo Foita, Ulbrichta (2001) možno (zjednodušeně) vyjádřit jako  $^{III}(\text{Cu,Ag})_6^{IV}[(\text{Cu,Ag})_4(\text{Fe,Zn,Cu,Hg,Cd})_2]_{26}(\text{Sb,As,Bi,Te})_4(\text{S,Se})_{13}$ . V trigonální pozici je dominantní Cu jen ve velmi malém rozsahu (do 0.01 apfu) izomorfně zastupována Ag. Obsah dvojmocných kationtů (Fe, Zn a nepravidelně i minoritní Cd) v tetradrické pozici se pohybuje v rozmezí jen cca 1.4 - 1.6 apfu; zjištěné obsahy zřetelně nižší než teoretická hodnota 2 apfu a současně nadbytek (0.5 - 0.7 apfu) Cu nad teoretickou hodnotu 10 apfu (obr. 1) nasvědčuje přítomnosti dvojmocné Cu v této pozici. Dominantním dvojmocným kationtem (obr. 2) je Zn



Obr. 1 Obsah Cu+Ag vs. Zn+Fe+Cd (vše apfu) pro studovaný tennantit z Krupky.



Obr. 2 Obsah Zn vs. Cu<sup>2+</sup>+Fe+Cd (vše apfu) pro studovaný tennantit z Krupky.

(1.18 - 1.35 *apfu*) doprovázený dvojmocnou Cu (0.47 - 0.67 *apfu*), Fe (0.18 - 0.28 *apfu*) a minoritnímu obsahy kolem 0.01 *apfu* Cd. V další pozici je zcela dominantním prvkem As (tennantitová komponenta) s obsahy v roz-

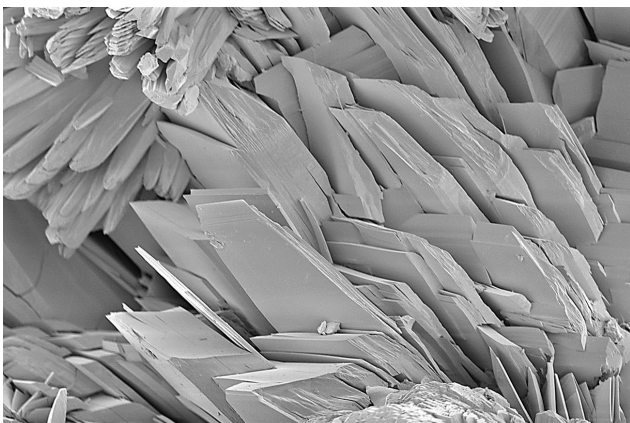
mezí 3.55 - 3.95 *apfu*, ojedinělé obsahy Sb (tetraedritová komponenta) nepřevyšují 0.01 *apfu*; pozoruhodné jsou lokálně zvýšené obsahy Bi (do 3.27 hm. % tj. 0.23 *apfu*).



**Obr. 3** Skupiny modrozelených krystalů slavkovitu v asociaci s nepojmenovaným modrým Cu-Ca arsenátem (vlevo) a světleji modrozelenými polokulovitými agregáty nepojmenovaného Cu-arsenátu (vpravo); Krupka-Preisselberg; šířka záběru 4.9 mm, foto J. Sejkora.



**Obr. 4** Skupina modrozelených krystalů slavkovitu narůstající v asociaci s modrým nepojmenovaným Cu-Ca arsenátem na alterované horninu; Krupka-Preisselberg; šířka záběru 2.5 mm, foto J. Sejkora.



**Obr. 5** Dlouze tabulkovité krystaly slavkovitu; Krupka-Preisselberg; šířka záběru 210  $\mu\text{m}$ , SE foto J. Sejkora.



**Obr. 6** Paralelně srůstající dlouze tabulkovité krystaly slavkovitu; Krupka-Preisselberg; šířka záběru 90  $\mu\text{m}$ , SE foto J. Sejkora.

Tabulka 2 Rentgenová prášková data slavkovitu z Krupky

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub>	<i>l</i> <sub>obs.</sub>	<i>d</i> <sub>calc.</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub>	<i>l</i> <sub>obs.</sub>	<i>d</i> <sub>calc.</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub>	<i>l</i> <sub>obs.</sub>	<i>d</i> <sub>calc.</sub>
0	0	1	15.684	0.6	15.678	0	4	-2	3.497	0.2	3.496	0	0	6	2.613	0.9	2.613
0	1	-1	11.947	100.0	11.969	0	3	-4	3.445	1.6	3.446	0	3	-6	2.570	0.6	2.570
0	2	-1	6.990	0.5	6.992	0	4	0	3.445	1.6	3.440	2	-2	-4	2.548	0.6	2.549
0	2	0	6.883	0.4	6.880	0	4	-3	3.287	1.2	3.285	2	0	-5	2.510	0.4	2.510
0	1	2	6.170	0.5	6.167	0	1	-5	3.242	0.9	3.242	1	-5	4	2.4041	1.3	2.4055
0	2	-2	5.978	1.4	5.984	0	2	-5	3.177	0.5	3.176	1	4	2	2.4041	1.3	2.4023
0	2	1	5.782	1.1	5.780	0	0	5	3.136	0.6	3.136	0	6	-2	2.3710	0.3	2.3703
1	-1	-2	5.094	0.1	5.098	0	2	4	3.082	0.9	3.083	1	-2	-6	2.3270	0.3	2.3271
0	3	-1	4.743	0.3	4.741	2	-2	0	3.045	0.3	3.042	2	2	2	2.3054	0.3	2.3031
0	2	2	4.617	0.6	4.618	2	1	-2	2.998	1.0	2.997	2	-1	4	2.2637	0.1	2.2647
1	-1	2	4.561	0.2	4.559	2	-1	1	2.979	0.6	2.983	0	6	-4	2.2470	0.1	2.2452
0	1	3	4.520	0.2	4.517	0	3	-5	2.968	0.9	2.966	1	-6	-1	2.2189	0.3	2.2186
1	-1	-3	4.208	0.1	4.210	1	-4	3	2.945	0.7	2.943	1	-6	4	2.1464	0.2	2.1468
0	3	1	4.125	0.1	4.127	2	-2	1	2.927	1.0	2.924	1	4	-7	2.0936	0.2	2.0941
1	-3	1	4.011	0.3	4.012	0	1	5	2.902	0.5	2.901	1	6	0	2.0229	0.4	2.0285
0	2	-4	3.853	0.2	3.856	0	4	2	2.892	1.0	2.890	2	4	1	2.0094	0.4	2.0083
1	2	1	3.781	0.1	3.785	0	5	-1	2.836	1.3	2.837	1	-1	-8	1.9317	1.4	1.9312
1	0	-4	3.721	0.5	3.722	2	0	-4	2.758	0.3	2.756	1	6	-6	1.9053	0.6	1.9052
1	-2	3	3.647	0.2	3.648	1	-5	1	2.743	1.6	2.742	1	7	-3	1.8617	0.2	1.8613
0	3	2	3.582	0.5	3.580	2	-3	-2	2.700	0.9	2.702	2	-1	6	1.8539	0.1	1.8547
1	3	-2	3.545	1.0	3.545	0	2	-6	2.681	0.7	2.681	2	-7	1	1.8307	0.2	1.8308

## Slavkovit

Slavkovit vytváří růžicovité skupiny o velikosti do 1 mm (obr. 3 - 4) složené ze stébelnatých krystalů se zužujícím se zakončením (obr. 5 - 6). Je světloune modrý až modrozelený, průhledný (krystaly) až průsvitný (agregáty), velmi křehký, s intenzivním skelným leskem a dokonalou štěpností podle {011}. Často srůstá s nepojmenovaným Cu arsenátem a obvykle narůstá na starší nepojmenovaný modrý Cu-Ca arsenát nebo zelenavý strašimirit.

Rentgenová prášková data slavkovitu z Krupky (tab. 2) odpovídají publikovaným údajům i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury (Sejkora et al. 2006, 2010). Zpřesněné parametry základní cely jsou v tabulce 3 porovnány s publikovanými údaji pro tento minerální druh.

Při studiu chemického složení slavkovitu z Krupky (tab. 4) bylo zjištěno vedle dominantních obsahů Cu a As i minoritní zastoupení Zn (do 0.08 apfu), Al (do 0.05 apfu) a P (do 0.04 apfu); obdobné obsahy minoritních prvků jsou udávány i pro slavkovit z Jáchymova a Krásna u Horního Slavkova (Sejkora et al. 2010). Empirický vzorec studovaného slavkovitu je možno na bázi (As+P) = 10 apfu vyjádřit jako  $(\text{Cu}_{12.92}\text{Zn}_{0.05}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 12.99}[(\text{AsO}_4)_{4.6,01}(\text{PO}_4)_{0.01}]_{\Sigma 26.02}(\text{AsO}_3\text{OH})_{3.98} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ .

Tabulka 3 Parametry základní cely slavkovitu (pro triklinickou prostorovou grupu P-1)

	Krupka	Jáchymov*1	Jáchymov*2	Krásno
	tato práce	Sejkora et al. (2010)	Sejkora et al. (2010)	Sejkora et al. (2006)
<i>a</i> [Å]	6.414(2)	6.408(3)	6.4240(1)	6.407(7)
<i>b</i> [Å]	14.370(3)	14.491(5)	14.3700(3)	14.402(7)
<i>c</i> [Å]	16.527(4)	16.505(8)	16.5590(3)	16.60(2)
$\alpha$ [°]	102.81(2)	102.87(3)	102.882(1)	102.89(6)
$\beta$ [°]	101.12(2)	101.32(5)	101.036(1)	100.5(1)
$\gamma$ [°]	97.94(2)	97.13(3)	98.022(1)	98.23(8)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1431.0(8)	1442(1)	1435.81(1)	1441

\*1 data z monokrystalové difrakce; \*2 rentgenová prášková data.

Tabulka 4 Chemické složení slavkovitu z Krupky (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8
CuO	41.63	41.79	39.92	41.91	42.54	41.61	40.39	41.84	43.05
ZnO	0.17	0.28	0.16	0.23	0.13	0.16	0.13	0.10	0.17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.11	0.09	0.00	0.11	0.00	0.05	0.05	0.00
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	46.48	47.68	45.25	46.92	47.83	46.01	44.50	45.96	47.73
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.09	0.11	0.00
H <sub>2</sub> O	18.23	18.82	17.83	18.41	18.86	17.95	17.40	17.96	18.64
total	106.60	108.67	103.24	107.47	109.55	105.73	102.56	106.01	109.59
Cu	12.922	12.662	12.747	12.905	12.809	13.063	13.067	13.101	13.032
Zn	0.051	0.084	0.049	0.070	0.038	0.048	0.041	0.029	0.051
Al	0.024	0.050	0.043	0.000	0.050	0.000	0.027	0.024	0.000
$\Sigma$ Me	12.997	12.796	12.839	12.975	12.896	13.112	13.134	13.155	13.082
AsO <sub>4</sub>	9.987	10.000	10.000	10.000	9.969	10.000	9.966	9.963	10.000
PO <sub>4</sub>	0.013	0.000	0.000	0.000	0.031	0.000	0.034	0.037	0.000
AsO <sub>3</sub> OH	3.981	4.359	4.279	4.050	4.158	3.777	3.704	3.665	3.836
$\Sigma$ T	13.981	14.359	14.279	14.050	14.158	13.777	13.704	13.665	13.836
H <sub>2</sub> O	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000

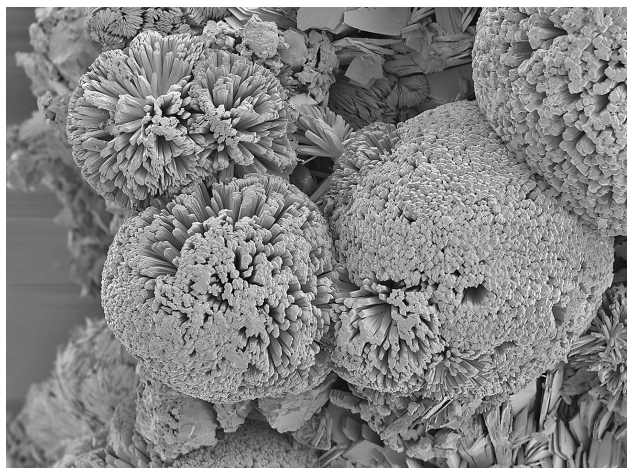
mean - průměr 8 bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi (As+P) = 10 apfu.



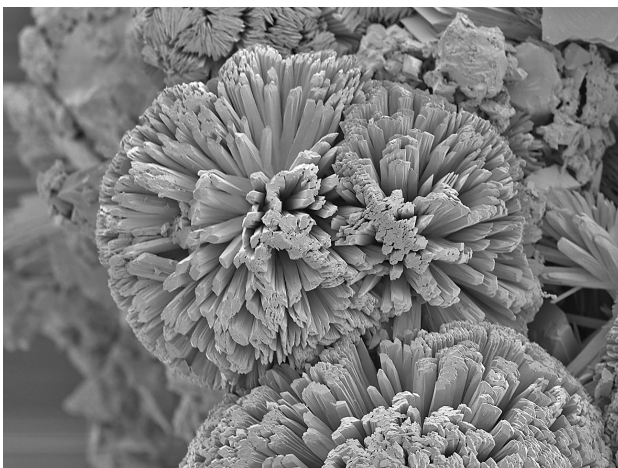
**Obr. 7** Skupiny tmavě olivově zelených krystalů olivenitu srůstající se světle modrozelenými agregáty nepojmenovaného Cu-arsenátu; Krupka-Preisselberg; šířka záběru 3.2 mm, foto J. Sejkora.



**Obr. 8** Tmavě zelené polokulovité agregáty olivenitu narůstající na alterované hornině v asociaci s modravými povlaky nepojmenovaného Cu-Ca arsenátu; Krupka-Preisselberg; šířka záběru 3.7 mm, foto J. Sejkora.



**Obr. 9** Kulovité agregáty složené z dlouze prizmatických krystalů olivenitu; Krupka-Preisselberg; šířka záběru 700  $\mu\text{m}$ , SE foto J. Sejkora.



**Obr. 10** Dlouze prizmatické krystaly olivenitu srůstající do radiálně paprscitých agregátů; Krupka-Preisselberg; šířka záběru 360  $\mu\text{m}$ , SE foto J. Sejkora.

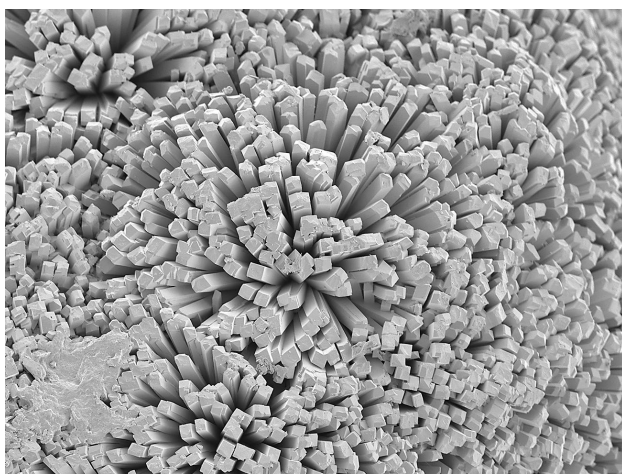
## Olivenit

Olivenit na studovaných vzorcích vytváří relativně často tmavě olivově zelené polokulovité až kulovité agregáty (obr. 7 - 8) o velikosti do několika mm v asociaci se slavkovitem, strašimitem a oběma novými nepojmenovanými Cu-arsenáty. Agregáty olivenitu jsou celistvé s krystalickým povrchem (obr. 9) nebo složené z radiálně srůstajících dokonale vyvinutých dlouze prizmatických krystalů o délce do 400  $\mu\text{m}$  (obr. 10 - 12).

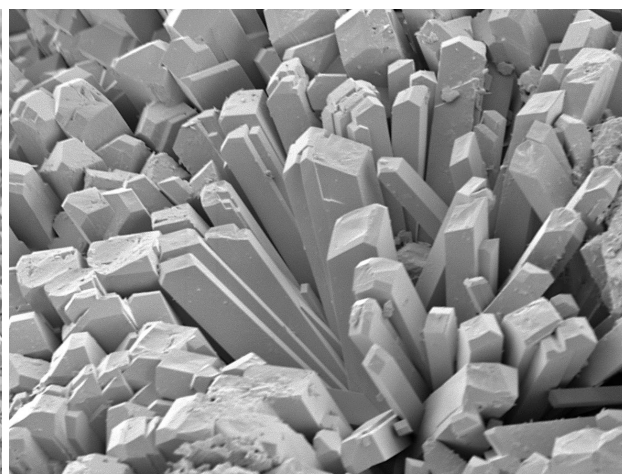
Rentgenová prášková data olivenitu (tab. 5) velmi dobře odpovídají publikovaným údajům i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury (Burns, Hawthorne 1995) v postavení ortorombické cely. Olivenit má reálné zdvojitěnou monoklinickou strukturu (prostorová grupa  $P2_1/n$ ), ale pouze s velmi malou odchylkou od or-

torombické symetrie (úhel  $\beta = 90.088^\circ$ ), která se v práškovém rentgenovém záznamu nemůže zřetelně projevit. Zpřesněné parametry základní cely jsou v tabulce 6 porovnány s publikovanými údaji pro tento minerální druh.

Chemické složení studovaného olivenitu (tab. 7) je relativně jednoduché - v kationtových pozicích byly vedle Cu zjištěny jen zcela minoritní obsahy Fe (do 0.01 *apfu*) a Zn, jehož zjištěné obsahy v rozmezí pouze 0.01 - 0.02 *apfu* se zřetelně odlišují (obr. 13) od dat zinkolivenitu popsaného z Krupky Sejkorou et al. (2008). V aniontové pozici je v minimálním rozsahu (do 0.01 *apfu*) dominantní As izomorfně zastupován P. Chemické složení olivenitu ze studované asociace je možno vyjádřit na bázi  $(\text{As}+\text{P}) = 1$  empirickým vzorcem  $(\text{Cu}_{2.01}\text{Zn}_{0.01}\text{Fe}_{0.01})_{\Sigma 2.03} [(\text{AsO}_4)_{0.99}(\text{PO}_4)_{0.01}]_{\Sigma 1.00}(\text{OH})_{1.06}$ .



**Obr. 11** Zakončení dlouze prizmatických krystalů na povrchu kulovitých agregátů olivenitu; Krupka-Preisselberg; šířka záběru 400  $\mu\text{m}$ , SE foto J. Sejkora.



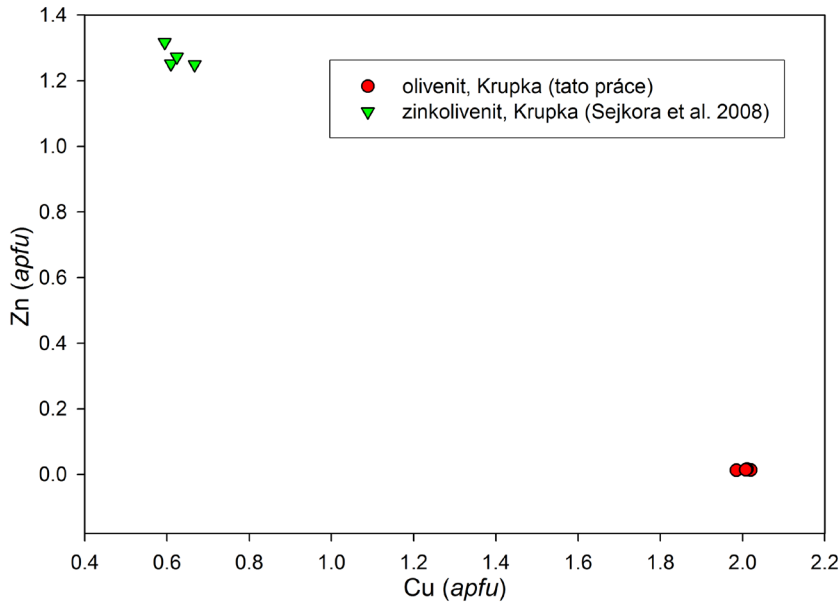
**Obr. 12** Radiálně srůstající dlouze prizmatické krystaly olivenitu; Krupka-Preisselberg; šířka záběru 85  $\mu\text{m}$ , SE foto J. Sejkora.

**Tabulka 5** Rentgenová prášková data olivenitu z Krupky

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$d_{\text{obs.}}$	$l_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$d_{\text{obs.}}$	$l_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$d_{\text{obs.}}$	$l_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$
1	1	0	5.957	53	5.960	0	2	2	2.4083	12	2.4089	2	4	1	1.7730	1	1.7742
1	0	1	4.890	19	4.892	1	3	1	2.3953	17	2.3951	4	0	2	1.7454	3	1.7454
0	1	1	4.816	14	4.818	2	1	2	2.3443	7	2.3449	5	1	0	1.6897	4	1.6894
2	0	0	4.314	3	4.315	1	2	2	2.3173	3	2.3202	5	0	1	1.6574	1	1.6574
1	1	1	4.206	22	4.207	4	0	0	2.1576	3	2.1575	3	3	2	1.6510	5	1.6511
0	2	0	4.118	3	4.120	4	1	0	2.0875	1	2.0872	3	0	3	1.6310	1	1.6307
2	1	0	3.822	24	3.823	3	1	2	2.0038	1	2.0040	5	1	1	1.6250	6	1.6249
1	2	0	3.717	7	3.718	3	3	0	1.9862	2	1.9866	1	5	0	1.6197	1	1.6189
2	2	0	2.980	100	2.980	4	1	1	1.9692	2	1.9691	4	2	2	1.6072	6	1.6071
3	1	0	2.716	18	2.716	1	3	2	1.9631	1	1.9635	3	1	3	1.5996	3	1.5997
1	1	2	2.658	17	2.658	1	0	3	1.9296	1	1.9294	1	3	3	1.5799	3	1.5788
1	3	0	2.617	16	2.617	0	1	3	1.9246	1	1.9247	2	4	2	1.5761	10	1.5757
3	0	1	2.589	4	2.589	1	4	1	1.8984	3	1.8986	1	5	1	1.5619	5	1.5619
0	3	1	2.4928	6	2.4931	3	3	1	1.8837	3	1.8840	2	5	0	1.5397	2	1.5396
3	1	1	2.4697	23	2.4699	3	2	2	1.8465	1	1.8469	4	4	0	1.4901	12	1.4900
2	0	2	2.4457	7	2.4460	2	3	2	1.8276	1	1.8267						

**Tabulka 6** Parametry základní cely olivenitu (pro ortorombickou prostorovou grupu  $Pnmm$ )

		<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]
Krupka, ČR	tato práce	8.6300(8)	8.2405(8)	5.8384(7)	422.31(5)
Gelnice, SR	Sejkora et al. (2001)	8.633(2)	8.245(2)	5.940(1)	422.8(1)
Farbiště, SR	Števkó et al. (2011)	8.6080(7)	8.2151(1)	5.9193(5)	418.59(6)
Farbiště, SR	Števkó et al. (2011)	8.611(7)	8.2189(7)	5.9209(5)	419.05(3)
Cornwall, VB	Burns, Hawthorne (1995)	8.5894(2)	8.2076(2)	5.9286(1)	417.96



Obr. 13 Obsah Cu vs. Zn (apfu) pro olivenit a zinkolivenit z Krupky.

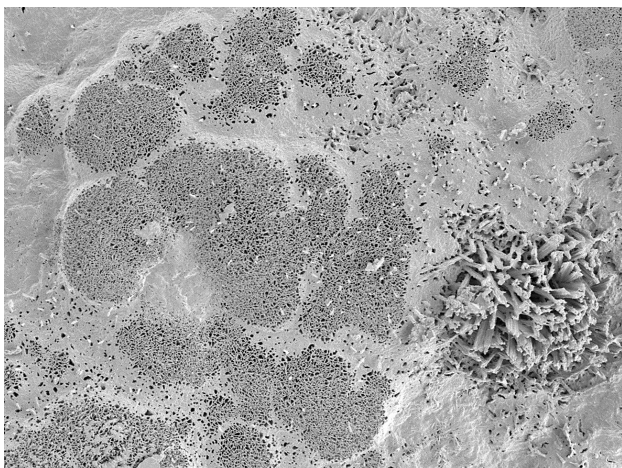
Tabulka 7 Chemické složení olivenitu z Krupky (hm. %)

	mean	1	2	3	4
FeO	0.16	0.18	0.13	0.32	0.00
CuO	54.71	54.88	55.20	55.20	53.55
ZnO	0.39	0.35	0.38	0.36	0.45
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	39.14	39.71	39.37	39.23	38.24
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.15	0.14	0.13	0.16	0.15
H <sub>2</sub> O	3.26	3.16	3.31	3.38	3.18
total	97.79	98.42	98.52	98.65	95.57
Fe	0.006	0.007	0.005	0.013	0.000
Cu	2.007	1.985	2.015	2.020	2.011
Zn	0.014	0.012	0.014	0.013	0.017
Σ Me	2.028	2.004	2.034	2.046	2.027
As	0.994	0.994	0.995	0.994	0.994
P	0.006	0.006	0.005	0.006	0.006
ΣT	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
OH	1.055	1.008	1.067	1.091	1.055

mean - průměr 4 bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi (As+P) = 1 apfu.



Obr. 14 Bělavé až nazelenalé povlaky strachimiritu narůstající na alterované hornině v asociaci s nevelkými modravými povlaky nepojmenovaného Cu-Ca arsenátu; Krupka-Preisselberg; šířka záběru 3.3 mm, foto J. Sejkora.



Obr. 15 Povrch celistvých agregátů strachimiritu jen lokálně s vývojem jehlicovitých krystalů; Krupka-Preisselberg; šířka záběru 135 μm, SE foto J. Sejkora.

### Strašimirit

Strašimirit je jednou z nejhojnějších supergenních fází na studovaných vzorcích, nejčastěji vytváří nazelenalé až bělavé celistvé povlaky (obr. 14) jen lokálně s krystalickým povrchem (obr. 15) na ploše až několika cm<sup>2</sup>. Vzácněji byl pozorován i jako polokulovité světle zelené, zřetelně krystalické agregáty o velikosti do 0.5 mm (obr. 16) složené z radiálně uspořádaných jehlicovitých krystalů (obr. 17) místy vytvářející kulovité útvary (obr. 18). Strašimirit je zřetelně starší než ostatní Cu-arsenáty.

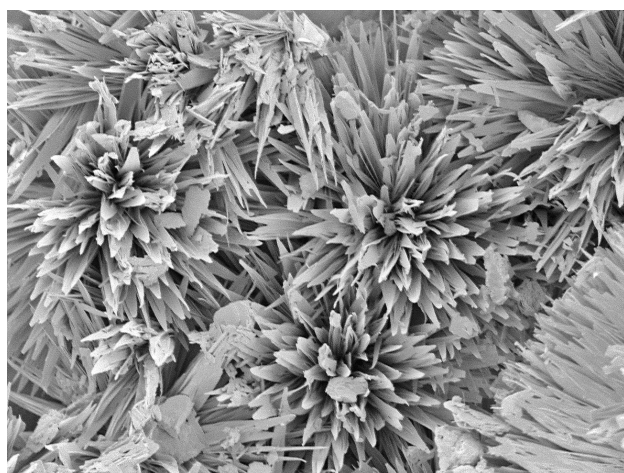
Rentgenová prášková data strachimiritu z Krupky (tab. 8) odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi. Zpřesněné parametry základní cely jsou v tabulce 9 porovnány s publikovanými hodnotami; zjištěné rozdíly mohou být vedle kolísání chemického složení vyvolány i nejednoznačnou indexací experimentálních dat této obecně nepřilíhající dobře difraktující minerální fáze, jejíž krystalová struktura dosud nebyla publikována.



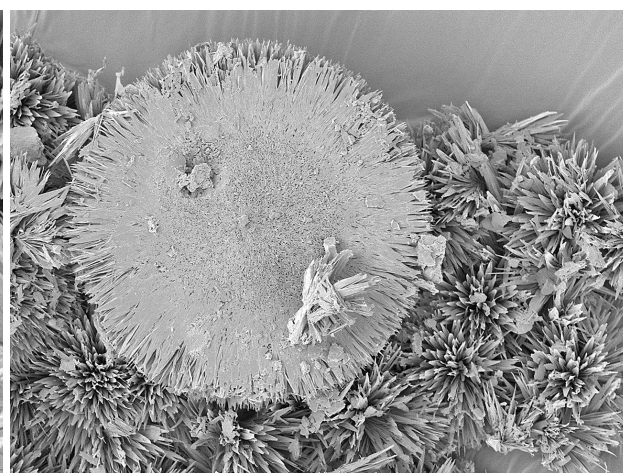
Pro strašimirit je uváděn ideální vzorec  $\text{Cu}_8(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Minčeva-Stefanova 1998; Frost et al. 2009). Ve studovaném strašimiritu z Krupky (tab. 10) byly vedle dominantní Cu zjištěny i minoritní obsahy Al (do 0.11 apfu), Zn (do 0.08 apfu) a Ca (do 0.05 apfu). Obdobné obsahy jsou uváděny i pro strašimirit z dalších lokalit (obr. 19), proti publikovaným datům obsahuje strašimirit z Krup-

ky relativně nižší obsahy Zn (obr. 20). V aniontových pozicích byly vedle dominantního As zjištěny i zvýšené obsahy S v rozmezí 0.14 - 0.44 apfu, které dosud pro strašimirit v tomto rozsahu nebyly uváděny (obr. 21). Empirický vzorec strašimiritu (průměr 13 bodových analýz) lze na bázi  $\text{As}+\text{P}+\text{S} = 4$  apfu vyjádřit jako  $(\text{Cu}_{7.89}\text{Al}_{0.07}\text{Zn}_{0.05}\text{Ca}_{0.03})_{\Sigma 8.04}[(\text{AsO}_4)_{3.74}(\text{SO}_4)_{0.24}(\text{PO}_4)_{0.03}]_{\Sigma 4.00}(\text{OH})_{4.41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

**Obr. 16** Nazelenalé polokulovité agregáty strašimiritu narůstající na alterované hornině v asociaci s modrozelenými krystaly slavkovitu (pravá část obrázku); Krupka-Preisselberg; šířka záběru 1.6 mm, foto J. Sejkora.



**Obr. 17** Radiálně uspořádané jehlicovité krystaly strašimiritu; Krupka-Preisselberg; šířka záběru 80  $\mu\text{m}$ , SE foto J. Sejkora.



**Obr. 18** Kulovité agregáty složené z radiálně uspořádaných jehlicovitých krystalů strašimiritu; Krupka-Preisselberg; šířka záběru 210  $\mu\text{m}$ , SE foto J. Sejkora.

**Tabulka 8** Rentgenová prášková data strašimiritu z Krupky (hm. %)

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub>	<i>I</i> <sub>obs.</sub>	<i>d</i> <sub>calc.</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub>	<i>I</i> <sub>obs.</sub>	<i>d</i> <sub>calc.</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub>	<i>I</i> <sub>obs.</sub>	<i>d</i> <sub>calc.</sub>
0	1	0	18.600	100	18.588	1	2	2	3.577	22	3.572	1	7	-1	2.4749	40	2.4813
1	0	0	9.475	51	9.493	0	5	1	3.441	54	3.434	2	0	3	2.3953	17	2.3961
0	0	1	8.960	64	8.960	2	4	0	3.317	20	3.321	3	0	-3	2.3231	4	2.3224
0	1	1	7.983	18	8.071	1	3	2	3.292	21	3.282	3	1	-3	2.3031	10	2.3044
1	2	-1	5.589	19	5.575	1	5	1	3.188	26	3.180	4	1	1	2.2091	5	2.2104
0	3	1	5.087	5	5.096	3	1	0	3.128	29	3.120	1	0	4	2.1212	27	2.1215
2	0	0	4.750	44	4.747	0	6	0	3.102	33	3.098	3	6	1	2.1048	16	2.1065
2	1	0	4.607	11	4.599	0	0	3	2.985	50	2.987	1	6	3	2.0562	8	2.0574
2	0	-1	4.432	12	4.431	1	6	0	2.945	57	2.945	3	8	-1	1.8627	8	1.8611
0	1	2	4.347	8	4.355	1	2	-3	2.825	45	2.818	3	3	-4	1.8572	8	1.8576
2	2	0	4.221	26	4.227	2	6	0	2.594	10	2.594	4	8	1	1.6079	17	1.6074
2	1	1	3.896	13	3.903	0	7	1	2.549	17	2.546						
1	1	2	3.787	4	3.788	2	6	-1	2.531	12	2.539						

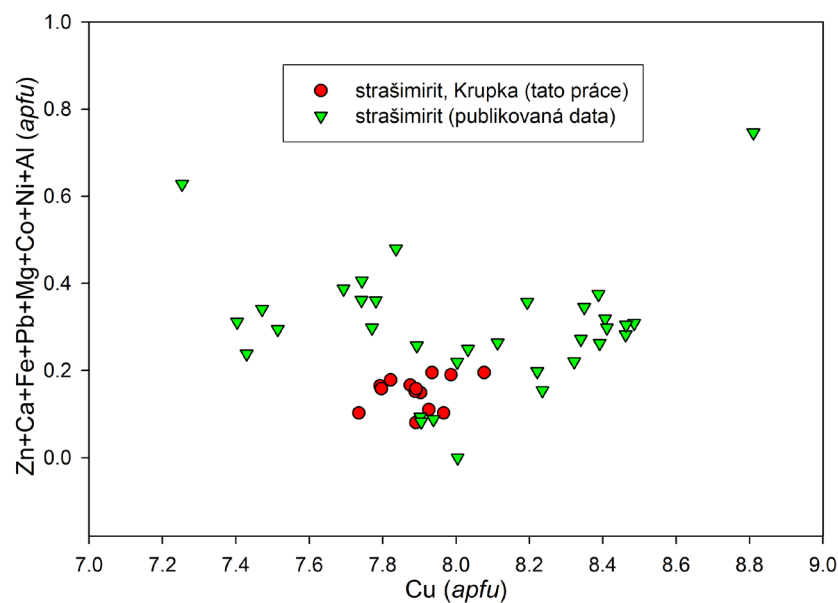
**Tabulka 9** Parametry základní cely strašimiritu (pro monoklinickou prostorovou grupu P2)

		a [Å]	b [Å]	c [Å]	$\beta$ [°]	V [Å <sup>3</sup> ]
Krupka, ČR	tato práce	9.569(6)	18.59(1)	9.032(6)	97.21(6)	1594(1)
Zálesí, ČR	Frost et al. (2009)	9.56(1)	18.38(3)	9.10(1)	97.26(9)	1587(4)
Jáchymov, ČR	Ondruš et al. (1997)	9.71(3)	18.93(7)	8.91(8)	97.1(1)	1625.2
Ľubietová, SR	Frost et al. (2009)	9.524(3)	18.536(6)	9.058(4)	96.96(4)	1587.1(4)
Farbiště, SR	Števkó et al. (2011)	9.70(2)	18.77(2)	8.99(2)	96.9(1)	1625(3)
Zapachitsa, Bulharsko	Minčeva-Stefanova (1968)	9.70	18.90	9.127	97.12	1661
Rędziny, Polsko	Gołębiewska (1999)	9.719(2)	18.806(5)	8.937(3)	97.31(3)	1620.1

**Tabulka 10** Chemické složení strašimiritu z Krupky (hm. %)

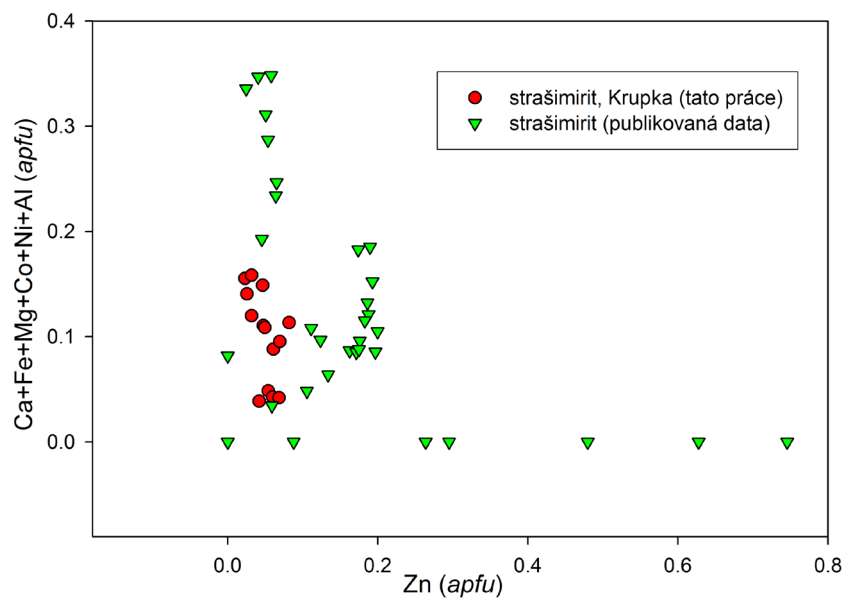
	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CaO	0.17	0.00	0.00	0.00	0.08	0.10	0.15	0.10	0.08	0.27	0.26	0.25	0.20	0.20
CuO	56.19	53.94	53.80	55.39	56.33	56.45	57.20	57.41	55.24	56.27	56.82	57.08	57.24	57.29
ZnO	0.36	0.38	0.43	0.49	0.44	0.51	0.36	0.61	0.30	0.17	0.23	0.34	0.19	0.24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.34	0.21	0.19	0.19	0.33	0.35	0.39	0.43	0.10	0.47	0.48	0.44	0.47	0.38
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	38.50	36.76	37.70	37.71	37.67	38.64	39.13	38.63	35.82	39.80	39.50	39.20	40.00	39.93
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.14	0.05	0.15	0.24	0.18	0.13	0.19	0.23	0.12	0.07	0.13	0.11	0.08	0.08
SO <sub>3</sub>	1.69	1.59	1.57	1.60	2.24	2.10	2.06	1.96	3.10	1.16	0.98	1.02	1.31	1.33
H <sub>2</sub> O	11.62	11.06	10.98	11.35	11.70	11.71	11.86	11.98	11.42	11.62	11.76	11.83	11.82	11.80
total	109.01	103.98	104.81	106.97	108.99	109.99	111.33	111.36	106.17	109.83	110.17	110.27	111.32	111.25
Ca	0.034	0.000	0.000	0.000	0.016	0.020	0.029	0.020	0.017	0.053	0.053	0.051	0.039	0.039
Cu	7.891	7.966	7.735	7.926	7.903	7.793	7.796	7.934	7.890	7.822	7.986	8.076	7.875	7.889
Zn	0.049	0.054	0.060	0.068	0.061	0.069	0.048	0.082	0.042	0.023	0.032	0.046	0.026	0.032
Al	0.075	0.049	0.043	0.042	0.072	0.076	0.082	0.094	0.022	0.103	0.106	0.098	0.101	0.081
$\Sigma$ Me	8.015	8.069	7.837	8.036	8.037	7.939	7.926	8.110	7.954	7.947	8.124	8.221	8.002	8.001
As	3.742	3.758	3.752	3.734	3.658	3.692	3.692	3.695	3.542	3.830	3.842	3.839	3.809	3.805
P	0.021	0.009	0.024	0.039	0.029	0.020	0.029	0.036	0.019	0.010	0.021	0.018	0.012	0.013
S	0.236	0.233	0.225	0.227	0.313	0.288	0.279	0.269	0.440	0.160	0.137	0.143	0.179	0.182
$\Sigma$ T	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
OH	4.411	4.426	3.941	4.341	4.496	4.276	4.276	4.620	4.406	4.264	4.595	4.782	4.359	4.348
H <sub>2</sub> O	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000

mean - průměr 13 bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi (As+P+S) = 4 apfu.

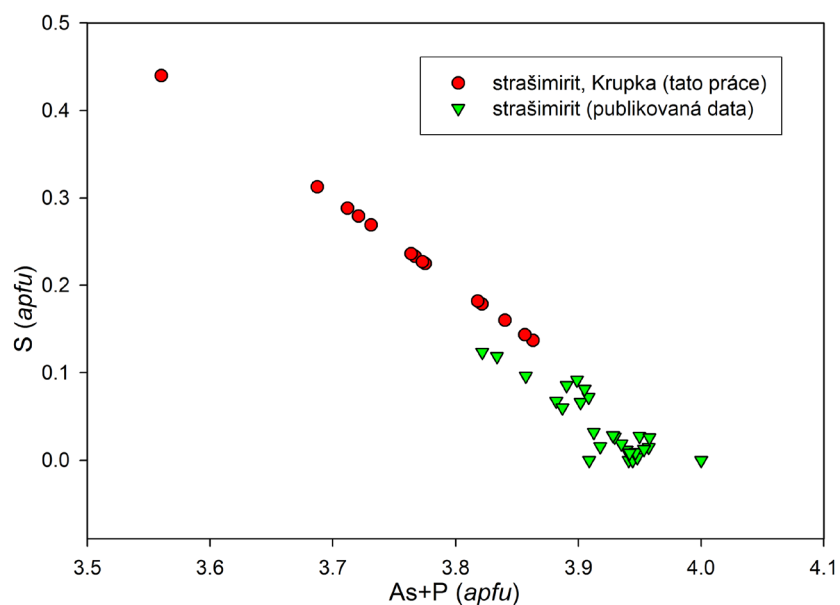


**Obr. 19** Obsah Cu vs. Zn+Ca+Fe+Pb+Mg+Co+Ni+Al (vše apfu) pro strašimirit; publikovaná data jsou pro lokality Novoveská Huta (Řídkošil 1978), Zapachitsa a Venetsa, Bulharsko (Minčeva-Stefanova 1968, 1998), Rędziny, Polsko (Gołębiewska 1999), Zálesí a Svätodušná (Frost et al. 2009), Farbiště (Števkó et al. 2011).

**Obr. 20** Obsah Zn vs. Ca+Fe+Pb+Mg+Co+Ni+Al (vše apfu) pro strašimirit; publikovaná data jsou pro lokality Novoveská Huta (Řídkošil 1978), Zapachitsa a Venetsa, Bulharsko (Minčeva-Stefanova 1968, 1998), Rędziny, Polsko (Gołębiowska 1999), Zálesí a Svätodušná (Frost et al. 2009), Farbiště (Števko et al. 2011).



**Obr. 21** Obsah As+P vs. S (vše apfu) pro strašimirit; publikovaná data jsou pro lokality Novoveská Huta (Řídkošil 1978), Zapachitsa a Venetsa, Bulharsko (Minčeva-Stefanova 1968, 1998), Rędziny, Polsko (Gołębiowska 1999), Zálesí a Svätodušná (Frost et al. 2009), Farbiště (Števko et al. 2011).



**Obr. 22** Tmavě zelené, drobně krystalické agregáty brochantitu narůstající na alterované hornině v asociaci se světle modrozelenými povlaky devillinu; Krupka-Preis-selberg; šířka záběru 4 mm, foto J. Sejkora.



## Brochantit

Brochantit patří spolu s devillinem ve studované asociaci k relativně hojným minerálním fázím, zpravidla je ale na studovaných vzorcích zřetelně prostorově oddělen od Cu-arsenátů. Brochantit vytváří drobně krystalické tmavě zelené povlaky (obr. 22) vystupující na ploše až několika cm<sup>2</sup> někdy obrůstající starší agregáty devillinu. Ojediněle byl pozorován i ve formě drobných (do 0.5 mm) prizmatických průsvitných krystalů temně zelené barvy (obr. 23).

Rentgenová prášková data brochantitu jsou v dobré shodě s publikovanými záznamy i teoretickými data vypo-

čtenými pro polytyp MDO<sub>1</sub> (Mills et al. 2010). Zpřesněné parametry základní cely jsou v tabulce 11 porovnány s publikovanými hodnotami.

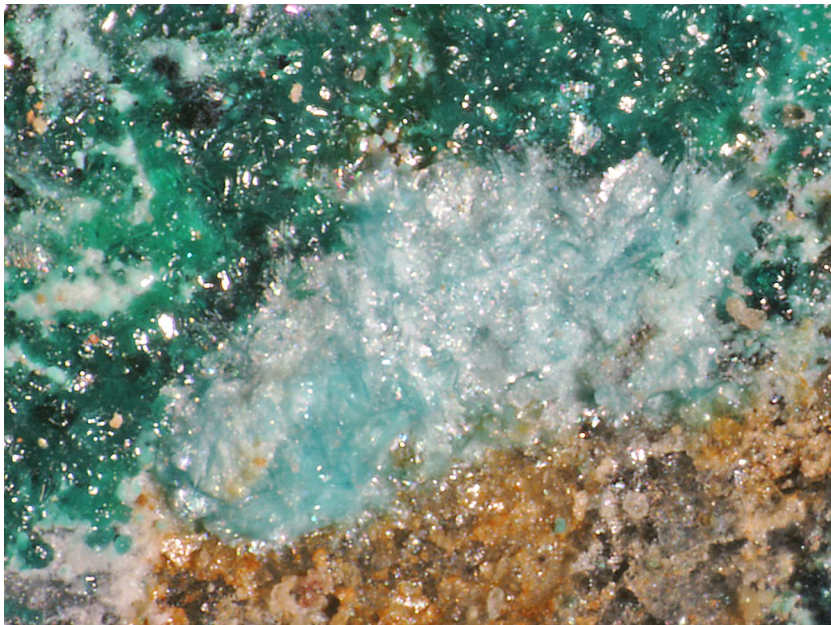
V chemickém složení brochantitu (tab. 12) se vedle dominantní Cu uplatňují i minoritní obsahy Al (do 0.05 *apfu*) a Zn do 0.01 *apfu*. V aniontu jsou pozoruhodné zvýšené obsahy As v rozmezí 0.01 - 0.05 *apfu* doprovázené lokálně i obsahy P do 0.01 *apfu*. Empirický vzorec studovaného brochantitu je možno na bázi (S+As+P) = 1 *apfu* vyjádřit jako (Cu<sub>3.91</sub>Al<sub>0.02</sub>)<sub>Σ3.93</sub>[(SO<sub>4</sub>)<sub>0.97</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>0.03</sub>]<sub>Σ1.00</sub>(OH)<sub>5.85</sub>.



**Obr. 23** Tmavě zelené prizmatické krystaly a agregáty brochantitu v dutině alterované horniny; Krupka-Preisselberg; šířka záběru 2.1 mm, foto J. Sejkora.

**Tabulka 11** Parametry základní cely brochantitu (pro monoklinickou prostorovou grupu P2<sub>1</sub>/a)

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å <sup>3</sup> ]
tato práce	13.133(1)	9.855(1)	6.016(1)	103.25(1)	757.8(1)
Sejkora, Šrein (2012)	13.128(1)	9.8627(8)	6.0345(7)	103.306(8)	760.3(1)
Mills et al. (2010)	13.1117(4)	9.8654(4)	6.0307(9)	103.255(7)	759.3(1)
Merlino et al. (2003)	13.140(2)	9.863(2)	6.024(1)	103.16(3)	760.2
Malý, Sejkora (2004)	13.118(5)	9.869(3)	6.025(2)	103.28(2)	759.1(4)
Sejkora et al. (2001)	13.128(2)	9.861(1)	6.024(1)	103.27(1)	759.1(2)
Sejkora, Radoň (1997)	13.112(8)	9.850(4)	6.013(3)	103.30(4)	755.7(7)



**Obr. 24** Namodralé drobně krystalické agregáty devillinu narůstající s tmavě zeleným brochantitem na alterované horninu; Krupka-Preisselberg; šířka záběru 2 mm, foto J. Sejkora.

## Devillin

Devillin patří spolu s brochantitem ve studované asociaci k relativně hojným minerálním fázím; oba minerály jsou na studovaných vzorcích zřetelně prostorově odděleny od Cu-arsenátů. Devillin nejčastěji vytváří bělavé až namodralé jemně krystalické povlaky na ploše až 1 × 1 cm (obr. 24) nebo krystalické agregáty o velikosti do 0.5 cm světle modrozelené barvy a perleťového lesku (obr. 25). Vzácněji byly zjištěny i drobné (do 0.2 mm) dobře vyvinuté dokonale průhledné krystaly tence tabulkovitého habitu s výrazným skelným leskem.

Rentgenová prášková data studovaného devillinu odpovídají publikovaným údajům i teoretickému záznamu

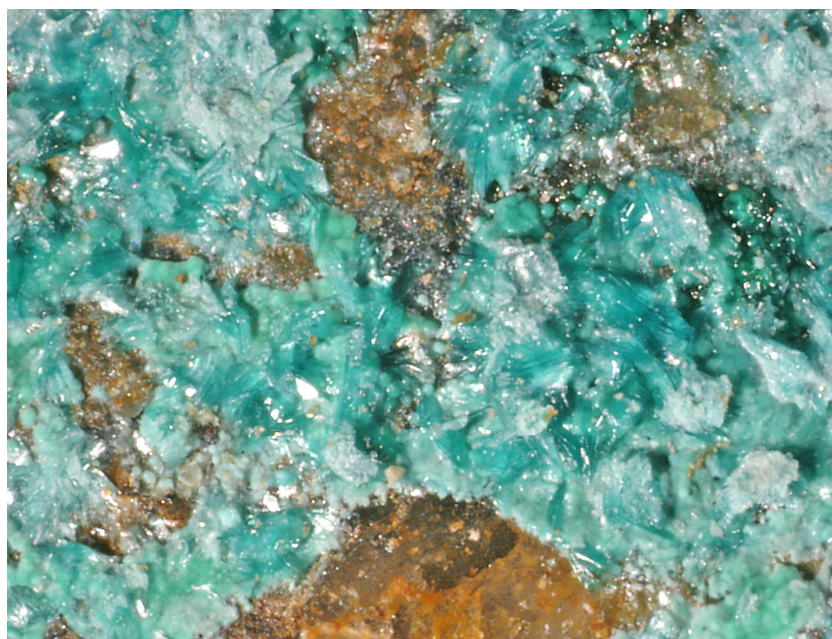
vypočtenému z krystalových strukturních dat (Sabelli, Zanazzi 1972); významnější rozdíly byly zjištěny v hodnotách intenzit difrakčních maxim, které jsou vyvolány velmi výraznou přednostní orientací preparátu díky dokonalé štěpnosti podle ploch ( $h00$ ). Zpřesněné parametry základní cely devillinu jsou v tabulce 13 porovnány s publikovanými údaji pro tuto minerální fázi.

Chemické složení devillinu (tab. 12) odpovídá ideální stechiometrii této minerální fáze, zjištěny byly jen minoritní obsahy Al v rozmezí 0.01 - 0.04 *apfu*; obsah serpieritové (Zn) složky je velmi nízký, obsahy Zn nepřevyšují 0.01 *apfu*. Empirický vzorec studovaného devillinu je možno vyjádřit pomocí empirického vzorce  $\text{Ca}_{1.05}(\text{Cu}_{4.11}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 4.12}(\text{SO}_4)_{2.00}(\text{OH})_{6.39} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  na bázi  $\text{S} = 2$  *apfu*.

**Tabulka 12** Chemické složení brochantitu a devillinu z Krupky (hm. %)

	brochantit					devillin				
	mean	1	2	3	4	mean	1	2	3	4
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.06	8.23	9.20	9.32	9.51
CuO	71.61	70.58	71.78	72.44	71.63	50.19	47.80	51.15	51.63	50.19
ZnO	0.04	0.12	0.06	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.07	0.14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.22	0.08	0.12	0.10	0.58	0.16	0.09	0.07	0.18	0.30
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.72	1.25	0.60	0.34	0.71	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.08	0.00	0.10	0.12	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SO <sub>3</sub>	17.83	17.52	17.85	17.95	18.01	24.59	23.64	24.60	24.85	25.27
H <sub>2</sub> O	12.13	11.82	12.14	12.29	12.29	17.14	16.18	17.34	17.59	17.46
total	102.64	101.36	102.64	103.24	103.32	101.20	95.94	102.36	103.64	102.87
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.053	0.994	1.068	1.070	1.074
Cu	3.911	3.864	3.932	3.978	3.872	4.109	4.070	4.186	4.182	3.998
Zn	0.002	0.006	0.003	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.006	0.011
Al	0.019	0.006	0.011	0.009	0.049	0.020	0.012	0.008	0.023	0.037
Σ Me	3.932	3.877	3.945	3.987	3.921	5.186	5.077	5.262	5.282	5.121
As	0.027	0.047	0.023	0.013	0.026	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
P	0.005	0.000	0.006	0.007	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
S	0.968	0.953	0.971	0.979	0.967	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Σ T	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
OH	5.851	5.713	5.872	5.961	5.857	6.393	6.165	6.533	6.586	6.279
H <sub>2</sub> O						3.000	3.000	3.000	3.000	3.000

mean - průměr 4 bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi (As+P+S) = 1 *apfu* (brochantit) a S = 2 *apfu* (devillin)



**Obr. 25** Světle modrozelené krystalické agregáty devillinu narůstající na alterované hornině; Krupka-Preisselberg; šířka záběru 4 mm, foto J. Sejkora.

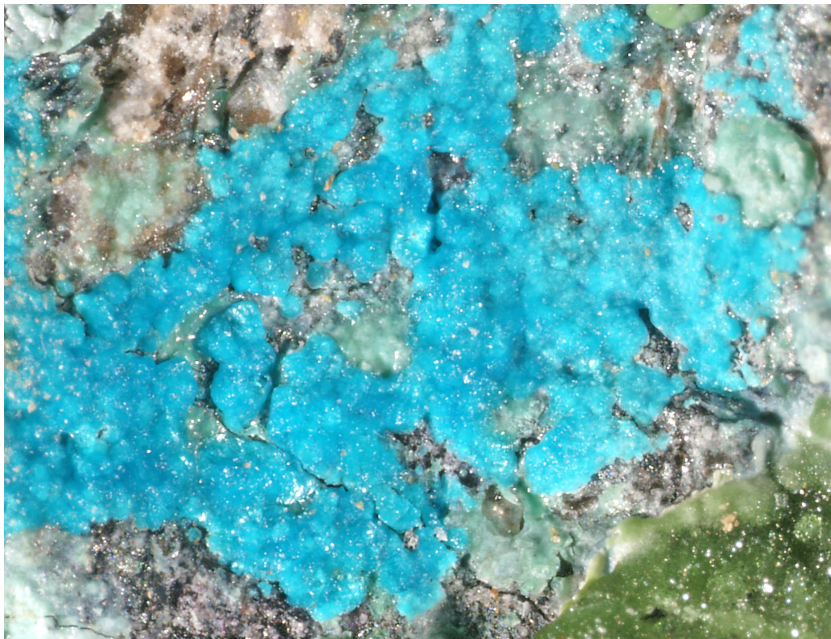
**Tabulka 13** Parametry základní cely devillinu (pro monoklinickou prostorovou grupu  $P2_1/c$ )

		$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$\beta$ [°]	$V$ [Å <sup>3</sup> ]
Krupka	tato práce	20.86(1)	6.195(3)	21.96(1)	102.92(6)	2767(3)
Mědník	Sejkora, Šrein (2012)	20.858(5)	6.168(3)	22.09(1)	102.71(3)	2773(2)
Špania Dolina	Sabelli, Zanazzi (1972)	20.870(7)	6.135(2)	22.191(3)	102.73(1)	2771
Špania Dolina	Mrázek et al. (1983)	20.867(7)	6.135(2)	22.187(6)	102.73(2)	2771
Špania Dolina	Krause, Täuber (1992)	20.862(3)	6.135(2)	22.216(5)	102.78(2)	2772
Friedrichsseggen	Krause, Täuber (1992)	20.856(2)	6.139(1)	22.190(2)	102.79(1)	2771
Ochsenhütte	Krause, Täuber (1992)	20.854(4)	6.152(2)	22.169(4)	102.72(2)	2774
Friedrichsseggen	Krause, Täuber (1992)	20.860(7)	6.166(3)	22.119(7)	102.73(3)	2775

### Nepojmenovaný Cu-Ca arsenát

Nepojmenovaný Cu-Ca arsenát vytváří lavendulanu podobné, jasně modré krystalické povlaky na ploše až 5 × 5 mm (obr. 26) a polokulovité agregáty o velikosti do 0.5 mm (obr. 27) v asociaci se zřetelně mladším slavkovitem a nepojmenovaným Cu-arsenátem. Agregáty Cu-Ca arsenátu jsou tvořeny velmi tence tabulkovitými krystaly s délkou do 80 µm a silou pouze 1 - 4 µm (obr. 28 - 29).

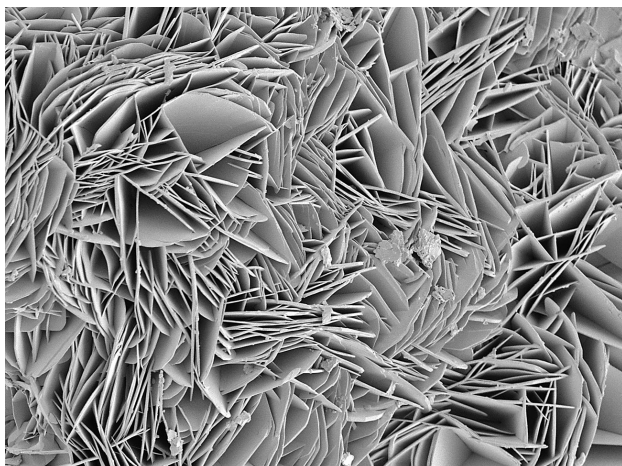
Prášková rentgenová data nepojmenovaného Cu-Ca arsenátu (tab. 14) neodpovídají žádné známé minerální fázi v systému Cu-As-O; pozice difrakce s maximální intenzitou ( $d = 12.51$  Å) se výrazně odlišuje od hodnot uváděných pro lavendulanu podobné modré Cu-arsenáty - lavendulan (9.74), lemanskiit (9.18), zdenekit (9.78) a mahnertit (11.90) (Giester et al. 2007) nebo nepojmenovaný Ca-Cu arsenát ze Zálesí (11.60 - Sejkora, nepublikovaná data). Pro nedostatečně prostudovaný šubnikovit



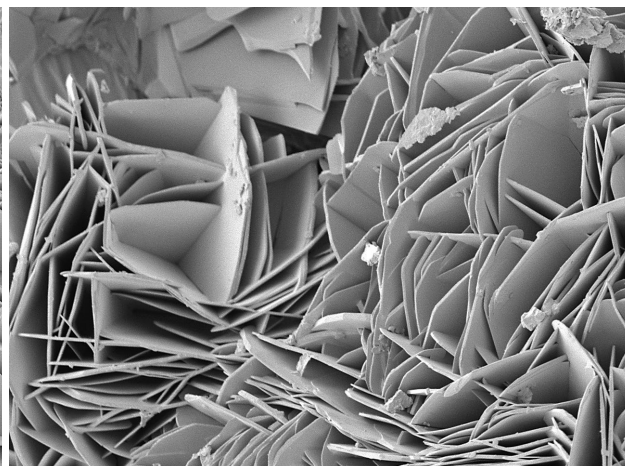
**Obr. 26** Lavendulanově modré drobně krystalické povlaky nepojmenovaného Cu-Ca arsenátu narůstající na zelenavě bílé agregáty strašmiritu; Krupka-Preisselberg; šířka záběru 4 mm, foto J. Sejkora.



**Obr. 27** Lavendulanově modré polokulovité agregáty nepojmenovaného Cu-Ca arsenátu narůstající na zelenavě bílé agregáty strašmiritu; Krupka-Preisselberg; šířka záběru 2 mm, foto J. Sejkora.



**Obr. 28** Agregáty nepojmenovaného Cu-Ca arsenátu složené z tenké tabulkovitých krystalů; Krupka-Preisselberg; šířka záběru 200  $\mu\text{m}$ , SE foto J. Sejkora.



**Obr. 29** Agregáty nepojmenovaného Cu-Ca arsenátu složené z tenké tabulkovitých krystalů; Krupka-Preisselberg; šířka záběru 130  $\mu\text{m}$ , SE foto J. Sejkora.

(Nefedov 1953) nebyla rentgenová prášková data nikdy publikována.

Při studiu chemického složení této nepojmenované fáze (tab. 15) byly zjištěny významnější obsahy Ca, Cu a As doprovázené nižším zastoupením Na, S a Cl. Zejména podle obsahů Na a Cl je možno rozlišit její dvě variety - tenké tabulkovité agregáty s menšími obsahy a agregáty složené ze silnějších tabulek s vyššími obsahy. Získané výsledky chemických analýz je možno částečně porovnat s lavendulanem/lemanskiitem  $\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Giester et al. 2007) a nedostatečně prostudovaným šubnikovitem  $\text{Ca}_2\text{Cu}_8(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}(\text{OH})\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Nefedov 1953). Obsahy Ca a Cu (obr. 30) v tenké tabulkovité varietě nepojmenované fáze se blíží lavendulanu, silněji tabulkovitá se odlišuje vyššími obsahy Ca a nižšími Cu, které vzájemně částečně negativně korelují. Významné rozdíly proti lavendulanu jsou zejména ve výrazně nižším zastoupení Na a Cl (obr. 31). Pro obě variety Cu-Ca arsenátu z Krupky jsou charakteristické i pravidelné minoritní obsahy S (0.21 - 0.28 *apfu*) v aniontové části struktury. Chemické složení studovaného Cu-Ca arsenátu je možno na bázi (As+S+P) = 4 *apfu* vyjádřit následujícími empirickými vzorci: tenké tabulkovité agregáty:  $\text{Na}_{0.03}\text{Ca}_{1.03}(\text{Cu}_{4.99}\text{Al}_{0.03}\text{Zn}_{0.01})_{\Sigma 5.03}$

**Tabulka 14** Rentgenová prášková data nepojmenovaného Cu-Ca arsenátu z Krupky

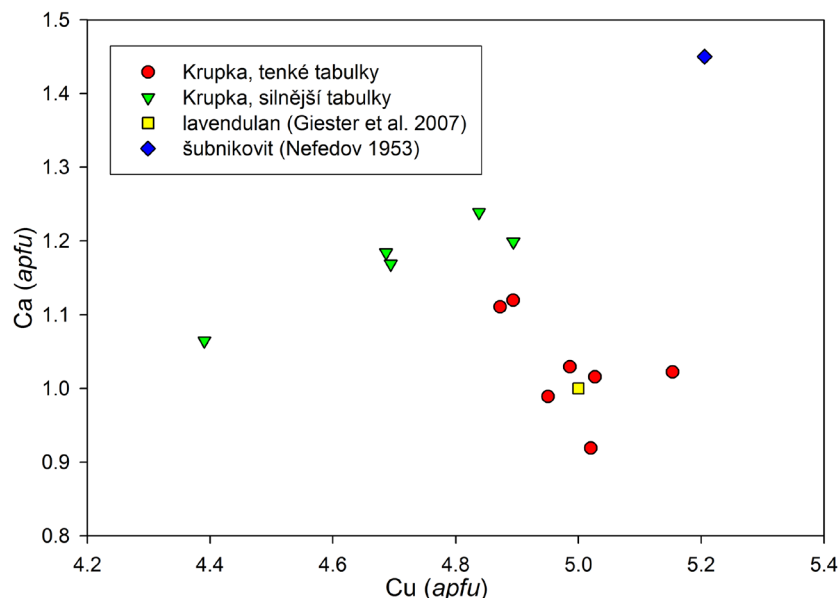
$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$
12.510	100.0	3.323	17.3	1.9965	2.5
7.159	7.9	3.239	3.2	1.9907	1.5
3.778	1.1	3.194	7.5	1.9066	0.7
3.682	0.9	3.111	7.0	1.8928	1.0
3.577	5.6	2.4957	3.1	1.6660	0.3
3.327	7.8	2.4881	0.9	1.6619	0.3

$[(\text{AsO}_4)_{3.73}(\text{SO}_4)_{4/0.25}(\text{PO}_4)_{0.02}]_{\Sigma 4.00}\text{Cl}_{0.43}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; silněji tabulkovité agregáty:  $(\text{Na}_{0.14}\text{K}_{0.02})_{\Sigma 0.16}\text{Ca}_{1.17}(\text{Cu}_{4.69}\text{Al}_{0.03}\text{Zn}_{0.01})_{\Sigma 4.73}[(\text{AsO}_4)_{3.73}(\text{SO}_4)_{4/0.25}(\text{PO}_4)_{0.02}]_{\Sigma 4.00}\text{Cl}_{0.59}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

### Nepojmenovaný Cu-arsenát

Tato nová minerální fáze vystupuje vždy v úzké asociaci až srůstech se slavkovitem od kterého se liší světlejší barvou s nevýrazným zelenavým odstínem (obr. 32). Vytváří krystalické agregáty o velikosti do 1 - 2 mm složené z paralelně, růžicovitě až vějířovitě srostlých protažených

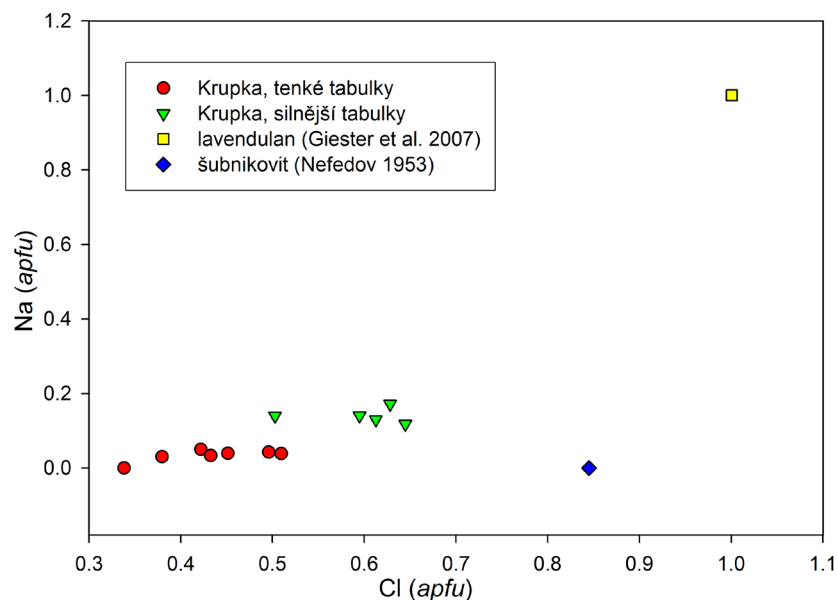
**Obr. 30** Obsah Cu vs. Ca (*apfu*) pro nepojmenovaný Cu-Ca arsenát z Krupky v porovnání s daty lavendulanu a šubnikovitu.



Tabulka 15 Chemické složení nepojmenovaného Cu-Ca arsenátu z Krupky (hm. %)

	tenké tabulkovité agregáty						silněji tabulkovité agregáty					
	mean	1	2	3	4	5	6	mean	1	2	3	4
Na <sub>2</sub> O	0.11	0.00	0.10	0.16	0.12	0.13	0.12	0.44	0.46	0.40	0.34	0.54
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.13	0.09	0.06	0.07
CaO	5.84	5.29	5.77	5.76	5.52	6.35	6.37	6.57	6.38	6.62	6.55	6.74
CuO	40.13	40.94	41.24	40.44	39.18	39.38	39.62	37.44	37.32	38.32	36.27	37.84
ZnO	0.08	0.08	0.00	0.05	0.16	0.09	0.11	0.06	0.06	0.09	0.08	0.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	0.39	0.13	0.17	0.13	0.00	0.07	0.03	0.00	0.00	0.14	0.00
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	43.34	44.15	43.00	43.26	42.45	43.56	43.61	42.99	46.38	42.10	39.97	43.51
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.13	0.15	0.14	0.16	0.17	0.07	0.11	0.15	0.12	0.16	0.19	0.14
SO <sub>4</sub>	2.06	1.91	2.10	2.07	2.10	1.97	2.23	1.99	1.78	2.01	2.13	2.03
Cl	1.55	1.23	1.35	1.51	1.59	1.78	1.85	2.11	1.90	2.14	2.15	2.26
-O=Cl	-0.35	-0.28	-0.31	-0.34	-0.36	-0.40	-0.42	-0.48	-0.43	-0.48	-0.49	-0.51
total	93.05	93.85	93.52	93.23	91.07	92.94	93.67	91.39	94.09	91.44	87.38	92.63
Na	0.034	0.000	0.030	0.050	0.040	0.043	0.039	0.140	0.140	0.130	0.118	0.172
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.018	0.025	0.018	0.013	0.015
Na+K	0.034	0.000	0.030	0.050	0.040	0.043	0.039	0.159	0.165	0.148	0.131	0.187
Ca	1.029	0.919	1.022	1.015	0.989	1.120	1.110	1.169	1.065	1.199	1.239	1.184
Cu	4.986	5.020	5.153	5.027	4.950	4.894	4.872	4.694	4.391	4.894	4.838	4.687
Zn	0.010	0.009	0.000	0.006	0.020	0.011	0.013	0.007	0.007	0.011	0.010	0.000
Al	0.028	0.074	0.025	0.032	0.025	0.000	0.014	0.007	0.000	0.000	0.028	0.000
Cu+Zn+Al	5.024	5.103	5.178	5.065	4.995	4.904	4.899	4.708	4.397	4.905	4.877	4.687
As	3.727	3.747	3.720	3.722	3.712	3.747	3.713	3.731	3.777	3.722	3.690	3.730
P	0.018	0.021	0.019	0.022	0.024	0.010	0.015	0.021	0.015	0.023	0.028	0.020
S	0.255	0.233	0.261	0.256	0.264	0.243	0.273	0.247	0.207	0.255	0.282	0.250
Σ T	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
Cl	0.433	0.338	0.380	0.422	0.452	0.496	0.509	0.595	0.503	0.613	0.645	0.628

mean - průměr 6 a 4 bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi (As+P+S) = 4 apfu.



Obr. 31 Obsah Cl vs. Na (apfu) pro nepojmenovaný Cu-Ca arsenát z Krupky v porovnání s daty lavendulanu a šubnikovitu.

tabulkovitých krystalů o délce do 250  $\mu\text{m}$  (obr. 33 - 34). Je průsvitný až průhledný, se skelným leskem a dokonalou štěpností.

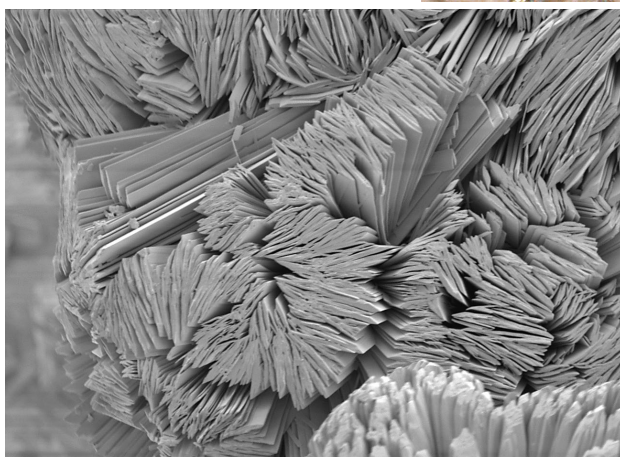
Prášková rentgenová data nepojmenovaného Cu-arsenátu vykazují velmi výraznou přednostní orientaci (tab. 16) a do určité míry se blíží datům uváděným pro lavendulan (Ondruš et al. 1997, Giester et al. 2007), od kterého se ale výrazně odlišuje chemickým složením i barvou a morfologií krystalů.

Při studiu chemického složení této nové minerální fáze byly zjištěny podstatné obsahy pouze CuO a As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doprovázené zcela minoritním zastoupením ZnO (do 0.27 hm. %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (do 0.10 hm. %) a P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (do 0.11 hm. %). Interpretace výsledů chemických analýz je velmi problematická vzhledem k velmi výrazné nestabilitě studované fáze pod elektronovým svazkem, která se odráží i ve zjištěných hodnotách poměru kationty/anionty (rozmezí 1.16 až 1.36).

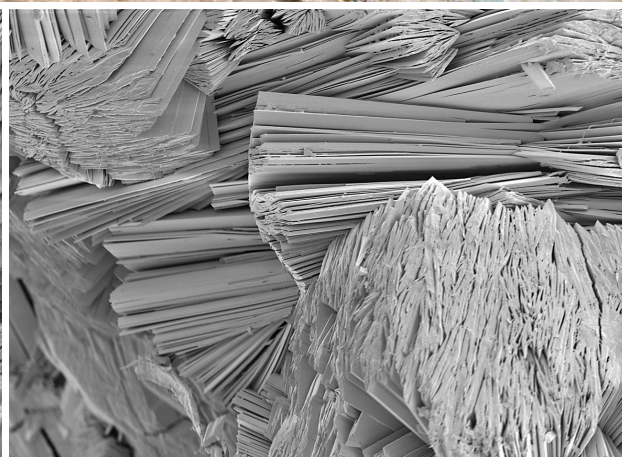




**Obr. 32** Světleji modrozelené polokulovité krystalické agregáty nepojmenovaného Cu-arsenátu narůstající na střední část skupiny modrozelených krystalů slavkovitu; Krupka-Preisselberg; šířka záběru 1.9 mm, foto J. Sejkora.



**Obr. 33** Růžicovité až vějířovité agregáty nepojmenovaného Cu arsenátu složené z tabulkovitých krystalů; Krupka-Preisselberg; šířka záběru 130 μm, SE foto J. Sejkora.



**Obr. 34** Růžicovité až vějířovité agregáty nepojmenovaného Cu arsenátu složené z tabulkovitých krystalů; Krupka-Preisselberg; šířka záběru 230 μm, SE foto J. Sejkora.

**Tabulka 16** Rentgenová prášková data nepojmenovaného Cu arsenátu z Krupky

$d_{obs.}$	$l_{obs.}$	$d_{obs.}$	$l_{obs.}$	$d_{obs.}$	$l_{obs.}$
18.447	0.71	3.533	0.08	2.541	0.31 s
11.921	23.68 s	3.487	0.17	2.4686	0.36
9.807	100.00	3.440	0.45 s	2.4070	0.21 s
7.910	0.07	3.289	0.68 s	2.3947	0.17
6.178	0.05 s	3.152	20.61	2.1212	0.07
6.008	0.51	3.144	10.14 s	1.9315	0.64 s
5.952	0.82 s	3.092	0.43 s	1.9036	0.11
5.811	0.36	3.033	0.39 s	1.8613	0.03
4.887	0.25	2.978	2.25 s	1.8026	0.26 s
4.811	0.17	2.943	0.66 s	1.7738	0.10 s
4.747	0.18	2.890	0.08 s	1.6482	0.07 s
4.634	0.61	2.835	0.14 s	1.6248	0.14
4.203	0.21	2.800	0.32	1.6062	0.17
3.819	0.32	2.714	0.34 s	1.5963	0.15 s
3.777	0.58	2.687	0.39 s	1.5768	0.23 s
3.718	0.21 s	2.657	0.18	1.5373	0.33 s
3.575	0.06	2.614	0.14 s	1.4896	0.24

s - možná koincidence s difrakcemi slavkovitu

## Závěr

Unikátní minerální asociace zjištěná ve štole č. 3 Preisselberg (Krupka) je produktem supergenních přeměn primárního zrudnění reprezentovaného tennantitem vtroušeným v greisenizovaném granitu. Její vznik je vázán na subrecentní zvětrávání v podmínkách opuštěných důlních chodeb. Paragenetickou sekvencí vzniku arsenátů lze vyjádřit jako: strašimirit → Cu-Ca arsenát → olivenit → slavkovit → Cu-arsenát. Ve studované asociaci na Krupce byly zjištěny dva zcela nové, dosud nepojmenované arsenáty (Cu a Cu-Ca); pro slavkovit je popisovaný výskyt třetím v České republice a čtvrtým na světě; u strašimiritu se jedná o třetí potvrzený nález v České republice (po Jáchymovu a Zálesí).

## Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat za spolupráci při laboratorním studiu R. Škodovi (Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita Brno). Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci projektu NAKI-DF12P010VV021.

## Literatura

- Burnham Ch. W. (1962) Lattice constant refinement. *Carnegie Inst. Washington Year Book* 61, 132-135.
- Burns P. C., Hawthorne F. C. (1995) Rietveld refinement of the crystal structure of olivenite: a twinned monoclinic structure. *Can. Mineral.* 33, 885-888.
- Eisenreich M., Breiter K. (1993) Krupka, deposit of Sn-W-Mo ores in the eastern Krušné hory Mts. *Věst. Čes. geol. Úst.* 68, 15-22.
- Foit F. F., Ulbricht M. E. (2001) Compositional variation in mercurian tetrahedrite-tennantite from the epithermal deposits of the Steens and Pueblo Mountains, Harney County, Oregon. *Can. Mineral.* 39, 819-830.
- Frost R. L., Sejkora J., Čejka J., Keeffe E.C. (2009) Vibrational spectroscopic study of the arsenate mineral strashimirite  $\text{Cu}_8(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  - Relationship to other basic copper arsenates. *Vibrat. Spectrosc.* 50, 289-297.
- Giester G., Kolitsch U., Leverett P., Turner P., Williams P. A. (2007) The crystal structures of lavendulan, sampleite, and a new polymorph of sampleite. *Eur. J. Mineral.* 19, 75-93.
- Gołębowski B. (1999) Strashimirite and cornwallite (copper arsenates) from Rędziny (Lower Silesia, Poland). *Mineral. Polon.* 30, 3-11.
- Johnson N. E., Craig J. R., Rimstidt J. D. (1986) Compositional trends in tetrahedrite. *Can. Mineral.* 24, 385-397.
- Krause W., Täuber H. (1992) Zum Kenntnisstand der Minerale Serpierit, Orthoserpierit und Devillin. *Aufschluss* 43, 1-25.
- Lynch J. V. G. (1989) Large-scale hydrothermal zoning reflected in the tetrahedrite-freibergite solid solution, Keno hill Ag-Pb-Zn district, Yukon. *Can. Mineral.* 27, 383-400.
- Malý K. D., Sejkora J. (2004) Supergenní Cu a Bi mineralizace na lokalitě Tři Sekery u Mariánských Lázní. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 12, 136-139.
- Merlino S., Perchiazzi N., Franco D. (2003) Brochantite,  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ : OD character, polytypism and crystal structures. *Eur. J. Mineral.* 15, 267-275.
- Mills S. J., Kampf A. R., Pasero M., Merlino S. (2010) Discreditation of „orthobrochantite“ (IMA 78-64) as the  $\text{MDO}_1$  polytype of brochantite. *Eur. J. Mineral.* 22, 453-457.
- Minčeva-Stefanova J. (1968) Strashimirite - new hydrated copper arsenate. *Zap. Vses. Mineral. Obšč.* 97, 470-477.
- Minčeva-Stefanova J. (1998) Strashimirite from the Venetsa deposit, Western Balkan Mountain as an informant about its morphological diversity and two types of parageneses. *Geochem. Mineral. and Petrol.* 33, 3-14.
- Mrázek Z., Řídkošil T., Ederová J. (1983) New data for devillite. *N. Jb. Miner. Mh.* 79-88.
- Nefedov E. I. (1953) Report on new minerals discovered by him. *Zap. Vses. Mineral. Obšč.* 82, 311-317.
- 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., 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, 3-6.
- 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.
- Řídkošil T. (1978) Novoveská Huta - nová lokalita vzácných druhotných nerostů mědi. *Čas. Miner. Geol.* 23, 214-215.
- Sabelli C., Zanazzi P. F. (1972) The crystal structure of devillite. *Acta Cryst. B28*, 1182-1189.
- Sack R. O., Loucks R. R. (1985) Thermodynamic properties of tetrahedrite-tennantites: constraints on the interdependence of the  $\text{Ag} = \text{Cu}$ ,  $\text{Fe} = \text{Zn}$ ,  $\text{Cu} = \text{Fe}$ , and  $\text{As} = \text{Sb}$  exchange reactions. *Am. Mineral.* 70, 1270-1289.
- Sejkora J., Breiter K. (1999) Historický rudní revír Krupka, Krušné hory. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 7, 29-45.
- Sejkora J., Ďuda R., Novotná M. (2001) Minerály oxidacioní zóny žíly Krížová, Gelnica, Slovenské Rudohorie. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 9, 121-139.
- 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.
- Sejkora J., Plášil J., Ondruš P., Veselovský F., Cisařová I., Hloušek J. (2010) Slavkovite,  $\text{Cu}_{13}(\text{AsO}_4)_6(\text{AsO}_3\text{OH})_4 \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ . *Can. Mineral.* 48, 1157-1171.
- Sejkora J., Radoň M. (1997) Brochantit z fluoritového ložiska Vrchoslav (Krušné hory). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 4-5, 190-192.
- Sejkora J., Škoda R., Ondruš P. (2006) New naturally occurring mineral phases from the Krásno - Horní Slavkov area. *J. Czech Geol. Soc.* 51, 159-187.
- Sejkora J., Škovíra J. (2007) Výskyt cyanotrichitu na halách 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-segnite 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. (2012) Supergenní Cu mineralizace z Mědníku na Měděnci, Krušné hory (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 20, 2, 255-269.
- 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.
- Števkó M., Sejkora J., Bačík P. (2011) Mineralogy and origin of supergene mineralization at the Farbiště ore occurrence near Poniky, central Slovakia. *J. Geosci.* 56, 3, 273-298.
- 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.