Sn-Ti mineralizace z revíru Krupka v Krušných horách (Česká republika)

The Sn-Ti mineralization from the ore district Krupka, the Krušné hory Mountains (Czech Republic)

JIŘÍ SEJKORA¹⁾, JIŘÍ ŠKOVÍRA²⁾, ZDENĚK LOSOS³⁾ A JIŘÍ LITOCHLEB¹⁾

¹⁾ Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice; jiri_sejkora@nm.cz
²⁾ Martinka, 417 41 Krupka III

³⁾ Ústav geologických věd PřF, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno

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. ISSN 1211-0329.

Abstract

The unusual Sn-Ti mineralization was found at the Krupka ore district, Krušné hory Mountains, Czech Republic. Anatase occurs there in three morphological types: anatase 1 forms bluish grey, grey to brown tabular crystals up to 1 mm in size which forms together with chlorite pseudomorphs after primary rutile; anatase 2 occurs as bluish grey thin tabular crystals up to 0.5 mm which intense replaced primary ilmenite; and anatase 3 forms bluish black to black well-developed bipyramidal crystals 0.5 - 2 mm in size in cavities of gangue or rocks. Rutile was observed only as rare chemically zoned brown relics up to 0.3 mm in size in gangue. Ilmenite was found as black tabular aggregates up to 7 mm intense replaced by younger anatase 2. Cassiterite forms abundant well-formed light brown to brown crystals up to 2 - 3 mm in size. Minerals of hübnerite - ferberite solid-solution (wolframite) was observed as brown to brown is black irregular crystals and grains up to 1 mm in size. Topaz forms colorless to yellowish crystalline coatings and rarely also prismatic crystals up to 1 mm in size. Fluorapatite occurs as white crystalline aggregates and columnar crystals up to 1 - 3 mm in size. Locally abundant beryl forms milky white or more rarely colorless columnar crystals up to 1 cm in length. Bertrandite was observed very rarely as only 20 - 30 µm tabular crystals on corroded beryl aggregates. Chlorite (chamosite) forms very abundant greyish green fine crystalline aggregates in association with muscovite. All described minerals are characterized by PXRD, refined unit-cell parameters and quantitative chemical analyses.

Studied mineral associations were formed by two different minerogenetic processes. The first association, cassiterite, rutile, ilmenite, wolframite, topaz, beryl and fluorapatite, corresponds to known greisen Sn-W mineralization of the Krupka ore district. The high contents of F (topaz, fluorapatite), Be (relatively abundant beryl) and increased content of Ti (rutile, ilmenite) and Mn (hübnerite, up to 26 mol. % pyrophanite component in ilmenite) are characteristic for origin of this association. Above described primary mineralization was later intensively affected by younger low temperature hydrothermal process. This process caused a decomposition of primary rutile and intense alteration of ilmenite and beryl. There are formed several types of anatase, bertrandite and aggregates of phyllosilicates (chlorite, muscovite).

Key words: anatase, cassiterite, ore mineralization, X-ray powder data, unit-cell parameters, chemical composition, Krupka ore district, Czech Republic

Úvod

Historický rudní revír Krupka, lokalizovaný severozápadně od Teplic v Krušných horách, patří k mineralogicky velmi zajímavým regionům České republiky. Plošný rozsah rudního revíru je relativně velký, rozkládá se od vrcholové horské partie s Komáří hůrkou (807.5 m) až k okraji Bohosudova a od Vrchoslavi skoro až k Unčínu. Historicky zde byly dobývány zejména Sn rudy, v prvních etapách těžby není vyloučeno i získávání rud Ag, Pb a Cu. Novější průzkum a těžba byly vedle Sn zaměřeny i na W, Mo a nerudní suroviny - živec (ložisko Knötel) a fluorit (samostatně uváděné ložisko Vrchoslav). Poslední souhrnné zpracování mineralogických poměrů revíru podávají Sejkora a Breiter (1999). Nověji byly publikovány zejména práce zaměřené na studium dříve neznámé supergenní mineralizace (Škovíra et al. 2004; Sejkora, Škovíra 2007; Sejkora et al. 2007, 2008, 2009).

Výskyty anatasu byly v rudním revíru Krupka dosud

uváděny z drúzových dutin greisenizovaných rul s hojným topazem na povrchovém výchozu křemenného pně nad štolou Prokop (Mrázek et al. 1983, 1985). Anatas zde vytvářel velmi drobné slabě modravě prosvítající černé tabulkovité krystaly se silným polokovovým leskem narůstající na přeměněné krystaly neurčeného minerálu, topaz a křemen. Později byl v revíru anatas zjištěn v zářezu odkrývané štoly (Stříbrná 2) na západním okraji Krupky (Dvořák 1998; Škovíra et al. 1999). V křemenných dutinách zde anatas vytvářel hojné černé (a místy až modré) silně lesklé dipyramidální krystaly o velikosti do 3 mm a drobnější tetragonální tabulky. V asociaci zde vystupují i chlorit, fluorit, apatit, beryl a rutil (sagenit).

Charakteristika výskytu

Vzorky Sn-Ti mineralizace byly nalezeny na nevýrazných historických obvalech rozptýlených v lesním porostu na návrší cca 150 zsz. od severního okraje obce Krupka v prostoru mezi levotočivou zatáčkou silnice Krupka Horní Krupka a tzv. Hornickou stezkou (obr. 1). Jedná se o prakticky stejný prostor historické těžby, z kterého Sejkora et al. (2009) popisují výskyty supergenní mineralizace s významným zastoupením minerálů řady beudantit - segnitit.

Všechny nalezené vzorky jsou představovány úlomky slídnaté ruly; studovaná rudní mineralizace vystupuje buď přímo na otevřených trhlinách ruly (plochy až několik desítek cm² velké) nebo je vázána na málo mocné (do 2 - 4 cm) dutinaté křemenné žilky, probíhající v rule.

Metodika výzkumu

Povrchová morfologie vzorku byla sledována v dopadajícím světle pomocí optického mikroskopu Nikon SMZ1500 ve spojení s kamerou DXM 1200F, který byl použit i pro separaci vzorků pro podrobnější výzkum. Optické vlastnosti anatasu a rutilu byly pozorovány v odraženém světle pomocí polarizačního mikroskopu Amplival Carl Zeiss Jena. Mikrotvrdost byla měřena pomocí mikrotvrdoměru PMT-3, cejchováno na krystalu halitu při 5 g, použité závaží 50 g, doba expozice indentoru 15 s, průměrná hodnota mikrotvrdosti vypočtena z 15 měření v různých zrnech.

Rentgenová prášková data studovaných fází byla získána pomocí rentgenového práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití CuKa záření (40 kV, 40 mA), step-scanning režimu (0.01º/ 2 s; pro chlorit byl využit variabilní načítací čas 1 - 30 s/krok). Pro snížení pozadí záznamu byly práškové preparáty naneseny pomocí etanolu na nosič zhotovený z monokrystalu Si. Získaná data byla vyhodnocena pomocí software ZDS pro DOS (Ondruš 1993) za použití profilové funkce Pearson VII. Zjištěná rentgenová prášková data byla indexována na základě teoretického záznamu vypočteného programem Lazy Pulverix (Yvon et al. 1977) z publikovaných krystalových strukturních dat. Parametry základní cely pak byly vypřesněny pomocí programu Burnhama (1962).

Chemické složení bylo kvantitativně sledováno pomocí vlnově disperzní analýzy na elektronovém mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta, MU Brno) při napětí 15 kV za podmínek: Anatas, rutil, ilmenit, kasiterit, wolframit: proud 20 nA, průměr svazku elektronů 0.7 µm; standardy: MgO (Mg), sanidin (Si, Al), chromit (Cr), Sn (Sn), kolumbit (Fe, Nb), TiO (Ti), spessartin (Mn), titanit (Ca), ScVO₄ (Sc), CrTa₂O₆ (Ta), gahnit (Zn), zirkon (Žr), W (W). Chlorit: proud 10 nA, průměr svazku elektronů 4 µm; standardy: albit (Na), sanidin (Si, Al, K), MgAl₂O₄ (Mg), grossulár (Ca), titanit (Ti), benitoit (Ba), chromit (Cr), almandin (Fe), Mn₂SiO₄ (Mn), vanadinit (V), Ni (Ni), NaCl (Cl), topaz (F), gahnit (Zn). Fluorapatit: elektronů 5 µm; standardy:



Obr. 1 Nevýrazné historické obvaly zsz. od Krupky; místo nálezu popisované Sn-Ti mineralizace. Foto J. Sejkora, březen 2009.

albit (Na), almandin (Si), lammerit (As), grossulár (Al, Ca), Mg₂SiO₄ (Mg), sanidin (K), fluoapatit (P), NaCl (Cl), spessartin (Mn), hematit (Fe), topaz (F), SrSO₄ (Sr, S), baryt (Ba), YAG (Y), LaPO₄ (La).CePO₄ (Ce). **Topaz:** proud 10 nA, průměr svazku elektronů 5 µm; standardy: albit (Na), sanidin (Si, Al, K), MgAl₂O₄ (Mg), grossulár (Ca), chromit (Cr), benitoit (Ba), titanit (Ti), almandin (Fe), Mn₂SiO₄ (Mn), vanadinit (V), Ni (Ni), NaCl (Cl), topaz (F), gahnit (Zn).

Beryl, bertrandit: proud 10 nA, průměr svazku elektronů 4 µm; standardy: albit (Na), almandin (Si, Fe), sanidin (Al, K), grossulár (Ca), titanit (Ti), vanadinit (V), Ni (Ni), ScVO₄ (Sc), gahnit (Zn), topaz (F), Rb-leucit (Rb), pollucit (Cs), chromit (Cr). Obsahy výše uvedených prv-ků, které nejsou zahrnuty v příslušných tabulkách, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0.02 - 0.05 hm. % pro jednotlivé prvky). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985).



proud 10 nA, průměr svazku **Obr. 2** Modrošedé tence tabulkovité krystaly anatasu 1 zarůstající do chloritu a muskoelektronů 5 µm; standardy: vitu v asociaci s hnědým kasiteritem, Krupka. Foto J. Sejkora, šířka obrázku 5 mm.



Obr. 3 Pseudomorfózy po tabulkách rutilu tvořené agregátem tence tabulkovitých krystalů anatasu 1 a chloritem, které srůstají s krystaly kasiteritu (bílý), jemnozrnnými tabulkovitými agregáty muskovitu (šedý) a křemenem (nejtmavěji šedý), Krupka. BSE foto J. Sejkora, šířka obrázku 2100 μm.



Anatas

Anatas vytváří ve studované mineralizaci několik morfologických forem. Nejhojnější anatas 1 vytváří nedokonale vyvinuté, zarostlé tabulkovité krystaly o délce do 1 mm (obr. 2), modravě šedé, šedé až šedohnědé barvy s kovovým nádechem a skelným až polokovovým leskem. Na drobných úlomcích modravě prosvítá. Vzácněji byl zjištěn i v nevelkých (do 1 cm) dutinách, kde vytváří průsvitné slabě tabulkovité krystaly o velikosti do 1 mm, hnědé až modrošedé barvy a skelného lesku. Největší nalezený vzorek je představován slídnatou rulou, na jejíž trhlině na ploše 16 x 8 cm vystupuje zrudnění tvořené kasiteritem a anatasem 1. Kasiterit zde nad anatasem převládá v poměru cca 4 : 1; v asociaci dále vystupuje starší křemen a nejmladší šedozelené fylosilikáty (chlorit, muskovit).

Studované rudní agregáty jsou podle studia v odraženém světle tvořeny hypautomorfními až xenomorfními zrny kasiteritu v těsných srůstech s hypautomorfními sloupcovitými krystaly (v nábrusu silně tabulkovité průřezy) pravděpodobného původního rutilu, který je selektivně postižen mladší nízkoteplotní hydrotermální alterací za vzniku anatasu 1 a směsi fylosilikátů (obr. 3), obklopující nepravidelně laločnaté korodované relikty rutilu. Anatas 1 vytváří tence tabulkovité, lištovité až kostrovité krystaly (obr. 4), často orientovaně uspořádané a zarůstající do center původních rutilových

Obr. 5 Tabulkovité krystaly anatasu 2 (tmavě šedé) zatlačující agregáty ilmenitu (světle šedý); drobná velmi světlá zrna náleží kasiteritu, Krupka. BSE foto J. Sejkora, šířka obrázku 1300 μm.

Obr. 4 Pseudomorfózy po tabulkách rutilu tvořené agregátem paralelně až vějřovitě uspořádaných tence tabulkovitých krystalů anatasu 1 a chloritem, které srůstají s krystaly kasiteritu (bílý) a křemenem (nejtmavěji šedý); Krupka. BSE foto J. Sejkora, šířka obrázku 2000 μm.

krystalů od jejich okrajů (omezujících krystalových ploch). Kromě anatasu a reliktů rutilu se na minerálním složení pseudomorfóz podílejí žlutohnědě prosvítající, měkké (negativní reliéf), opticky nehomogenní vějířovitě uspořádané agregáty fylosilikátů. V nábrusu je anatas automorfní až hypautomorfní, světle šedobílý s modravým odstínem, opticky homogenní, křehký (vznik mikrotrhlin při měření mikrotvrdosti) s nižší brusnou tvrdostí vzhledem k rutilu. Pro jednoznačné odlišení anatasu a rutilu bylo využito měření mikrotvrdosti - pro anatas byly zjištěny hodnoty 523 (459 - 607) kp . mm⁻² s koeficientem anizotropie K_{vH} = 1.32. Young a Millman (1963-1964) uvádějí pro anatas srovnatelné hodnoty v rozmezí 677 - 720 kp . mm⁻² (závaží 50 g).

Méně hojný **anatas 2** byl pozorován jako hojné tence tabulkovité krystaly o délce do 0.5 mm intenzívně zatlačující primární ilmenit (obr. 5) v dutinách křemenné žiloviny. Krystaly anatasu 2 jsou průsvitné, modravě šedé, se skelným až polokovovým leskem.

Anatas 3 byl pozorován pouze na několika vzorcích, ale v relativně hojném množství. Vytváří zde na trhlinách slídnaté ruly v asociaci se šedozelenými jemnozrnnými fylosilikáty (chlorit, muskovit), krystaly a agregáty kasiteritu, lokálně i berylem, fluorapatitem a topazem, dobře vyvinuté, někdy výrazně rýhované, dipyramidální krystaly o velikosti 0.5 - 2 mm. Krystaly anatasu 3 jsou modročerné až černé, s intenzívním skelným až polokovovým leskem a charakteristickými modrými vnitřními reflexy (obr. 6). Na rozdíl od předchozích dvou typů jsou dipyramidální krystaly anatasu 3 v BSE obraze výrazně sektorově zonální (obr. 7).

Rentgenová prášková data všech tří typů anatasu jsou velmi blízká a dobře odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi (tab. 1); zjištěné rozdíly v intenzitách jednotlivých difrakčních maxim jsou pravděpodobně odrazem texturních efektů (přednostní orientace) studovaných preparátů. Zpřesněné mřížkové parametry jednotlivých typů anatasu z Krupky jsou v tabulce 2 porovnány s publikovanými hodnotami pro tento minerál.

Jak již bylo zmíněno výše, chemická zonalita v BSE obraze byla pozorována pouze v případě dipyramidálních krystalů anatasu 3 (obr. 7); tabulkovité krystaly anatasu 1



Obr. 6 Dipyramidální, zřetelně modře prosvítající krystal anatasu 3 v dutině křemenné žiloviny, Krupka. Foto J. Sejkora, šířka obrázku 2 mm.



Obr. 7 Zřetelně sektorově zonální dipyramidální krystaly anatasu 3 zarůstající do tmavších agregátů fylosilikátů (chlorit, muskovit), Krupka. BSE foto J. Sejkora, šířka obrázku 600 μm.

			а	natas 1		a		а	anatas 3		
h	k	Ι	d _{obs.}	I _{obs.}	d _{calc.}	d _{obs.}	I _{obs.}	d _{calc.}	d _{obs.}	I _{obs.}	d _{calc.}
1	0	1	3.5177	100	3.5169	3.5161	81	3.5165	3.5177	100	3.5174
1	0	3	2.4307	1	2.4304	2.4288	7	2.4301	2.4305	1	2.4305
0	0	4	2.3777	75	2.3777	2.3771	100	2.3774	2.3781	2	2.3775
1	1	2	2.3327	1	2.3324	2.3318	4	2.3322	2.3328	2	2.3327
2	0	0	1.8927	13	1.8926	1.8925	23	1.8924	1.8929	12	1.8929
1	0	5	1.6997	3	1.6996	1.6993	29	1.6994	1.6994	2	1.6996
2	1	1	1.6668	4	1.6666	1.6665	8	1.6664	1.6669	4	1.6669
2	0	4	1.4807	3	1.4808	1.4807	10	1.4806	1.4810	4	1.4809
2	2	0	1.3381	1	1.3383	1.3379	18	1.3381	1.3385	1	1.3385
2	1	5	1.2644	1	1.2645	1.2647	4	1.2644	1.2645	1	1.2646
3	0	1	1.2508	1	1.2508				1.2510	1	1.2510

Tabulka 1 Rentgenová prášková data anatasu

Tabulka 2 Parametry základní cely anatasu (pro tetragonální prostorovou grupu I4,/amd)

	anatas 1	anatas 2	anatas 3	Binntal	synt.
	tato práce	tato práce	tato práce	Horn et al. (1972)	Rao et al. (1970)
a [Å]	3.7852(1)	3.7847(3)	3.7858(1)	3.784(1)	3.7845(1)
c [Å]	9.5107(7)	9.509(1)	9.5101(6)	9.515(2)	9.5143(4)
V [ų]	136.26(1)	136.22(2)	136.30(1)	136.25	136.27



Obr. 8 Graf obsahu Fe a Nb (apfu) ve studovaných typech anatasu a v rutilu z Krupky.

a 2 jsou chemicky homogenní a rozdíly v obsahu minoritních prvků odrážejí různá složení jednotlivých tabulkovitých krystalů. U všech typů anatasu s minimálními obsahy minoritních prvků (Fe, W, Nb) byla pozorována velmi výrazná jasně modrá katodoluminiscence pod elektronovým svazkem; s přibývajícími obsahy minoritních prvků intenzita katodoluminiscence intenzívně klesá, až se prakticky neprojevuje.

Chemické složení všech tří zjištěných typů anatasu je navzájem velmi blízké (obr. 8 - 10) a od koeexistujícího rutilu se odlišuje zejména zřetelně nižšími obsahy Fe a Sn (do 0.007, respektive 0.003 *apfu*). Z pravidelných obsahů dalších minoritních prvků bylo v anatasu zjištěno zastoupení Nb (do 0.002 *apfu*) a zejména W (až 0.01 *apfu*); zjištěný obsah W a v menší míře i Nb pozitivně koreluje s obsahy Fe (obr. 8 - 9); vzájemná korelace mezi těmito dvěma prvky ale zřejmá není (obr. 10). Obdobně anomálně vysoké (až 3.1 hm. % WO₃) obsahy wolframu v přírodním anatasu dosud v dostupné literatuře uváděny nebyly; nicméně vstup W do krystalové struktury anatasu je popisován v řadě prací zabývajících se synteticky připravenými fázemi systému Ti-W-O (např. Kim et al. 2009). Koeficienty empirických vzorců pro jednotlivé bodové analýzy anatasu z Krupky na bázi 1 *apfu* jsou uvedeny v tabulce 3.



Rutil

Rutil byl zjištěn až při podrobném mikroskopickém studiu mineralizace jako nevelké (do 300 µm) korodované relikty (obr. 11) v tabulkovitých pseudomorfózách tvořených především anatasem 1 a fylosilikáty. Předpokládáme, že původní hypautomorfní tabulky (o délce do 2 - 3 mm) těsně srůstající s hypautomorfními až xenomorfními zrny kasiteritu byly tvořeny primárním rutilem, který byl později postižen mladší nízkoteplotní hydrotermální alterací za vzniku anatasu 1 a směsi fylosilikátů.

Relikty rutilu jsou v odraženém světle světle šedé, xenomorfní, často opticky nehomogenní (světle a tmavě šedé laločnaté nebo lamelární partie), s odrazností blízkou anatasu, ale s hnědavým odstínem. Oproti anatasu se vyznačuje vyšší brusnou tvrdostí a hnědavými vnitřními reflexy.

Vzhledem k minimálním rozměrům studovaného ruti-

lu nebylo pro jeho ověření možno využít rentgenovou práškovou difrakci. Proto bylo s výhodou využito měření hodnot mikrotvrdosti, kterou se rutil od anatasu zřetelně odlišuje. Pro rutil byly změřeny hodnoty 936 (793 - 1079) kp . mm⁻² s koeficientem anizotropie K_{VH} = 1.36, které jsou plně srovnatelné s údaji 933 -1056 kp . mm⁻² (závaží 100 g) publikovanými Youngem a Millmanem (1963-1964).

Při studiu v BSE obraze byla zjištěna velmi výrazná chemická zonalita rutilu (obr. 11 - 12) vyvolaná zejména minoritními obsahy Sn, W, Fe a Nb. Na rozdíl od koeexistujícího anatasu rutil vykazuje výrazně vyšší a pravidelné obsahy Fe (do 0.03 *apfu*) a Sn (do 0.006 *apfu*). Obsahy ostatních minoritních prvků již nejsou pravidelné a navzájem obvykle nekorelují (obr. 8 - 10); za zmínku stojí lokálně zvýšené obsahy Nb (do 0.002 *apfu*) a zejména W, které dosahují takřka 0.02 *apfu*. Koeficienty empirických vzorců pro jednotlivé bodové analýzy rutilu jsou na bázi 1

						anata	is 1					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.00
FeO	0.00	0.00	0.12	0.22	0.33	0.22	0.31	0.43	0.00	0.35	0.15	0.10
Al_2O_3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.00	0.20	0.16	0.00
SnO ₂	0.11	0.00	0.49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.17	0.00
TiO ₂	99.61	100.17	98.51	99.14	99.00	98.75	97.96	98.33	100.31	95.89	96.92	98.27
SiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.22	0.51	0.00
Nb_2O_5	0.32	0.00	0.10	0.07	0.17	0.13	0.19	0.11	0.19	0.11	0.06	0.20
V_2O_5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00
WO ₃	0.45	0.40	0.71	0.55	0.12	1.06	1.42	1.18	0.00	2.49	1.78	0.30
total	100.48	100.57	99.93	99.98	99.63	100.16	99.88	100.41	100.72	99.26	99.94	98.87
Ca ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000
Fe ²⁺	0.000	0.000	0.001	0.002	0.004	0.002	0.003	0.005	0.000	0.004	0.002	0.001
Al ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.003	0.002	0.000
Sn⁴⁺	0.001	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
Ti ⁴⁺	0.996	0.999	0.993	0.995	0.995	0.993	0.990	0.985	0.997	0.980	0.979	0.997
Si ⁴⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.003	0.007	0.000
Nb5+	0.002	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001
V ⁵⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
W ⁶⁺	0.002	0.001	0.002	0.002	0.000	0.004	0.005	0.004	0.000	0.009	0.006	0.001

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

		anatas 2				ana	tas 3		
	1	2	3	1	2	3	4	5	6
CaO	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	0.30	0.18	0.07	0.00	0.61	0.04	0.11	0.00	0.10
Al ₂ O ₃	0.23	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO,	97.39	100.31	99.12	100.52	96.94	101.33	101.47	100.84	100.73
SiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Nb ₂ O ₅	0.20	0.15	0.11	0.14	0.31	0.19	0.17	0.18	0.22
V ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	0.00
WO ₃	1.99	1.14	0.53	0.00	3.05	0.46	0.43	0.45	0.51
total	100.19	101.78	99.95	100.66	100.91	102.02	102.18	101.72	101.56
Ca ²⁺	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe ²⁺	0.003	0.002	0.001	0.000	0.007	0.000	0.001	0.000	0.001
Al ³⁺	0.004	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sn⁴⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ti ⁴⁺	0.984	0.993	0.995	0.999	0.981	0.997	0.996	0.995	0.996
Si ⁴⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Nb ⁵⁺	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001
V ⁵⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000
W ⁶⁺	0.007	0.004	0.002	0.000	0.011	0.002	0.001	0.002	0.002
Pázo přo	noătu io 1 on	£, ,							

Báze přepočtu je 1 *apfu*.

Kasiterit

apfu uvedeny v tabulce 4. Vyšší zastoupení W, Nb a Fe v reliktech rutilu potvrzují spolu s výše popsanou asociační vazbou na kasiterit příslušnost obou fází k sukcesně staršímu stadiu sledované mineralizace, krystalujícímu z vysokoteplotních fluid. Kasiterit v popisované mineralizaci tvoří hojné, dobře vyvinuté krystaly o velikosti do 2 - 3 mm, obvykle výrazně zdvojčatělé se zapuklými úhly (obr. 13). Je průsvitný, hnědé a místy až světle hnědé barvy a vykazuje intenzívní skelný lesk.



Obr. 11 Alterovaný relikt výrazně nepravidelně zonálního agregátu rutilu koexistující s krystaly kasiteritu (bílý), novotvořenými tabulkami anatasu 1 (šedé) a fylosilikáty (tmavě šedé), Krupka. BSE foto J. Sejkora, šířka obrázku 600 μm.



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

	1	2	3	4	5
CaO	0.00	0.00	0.13	0.00	0.16
FeO	1.55	1.96	2.30	2.30	2.77
Al_2O_3	0.00	0.15	0.30	0.17	0.42
SnO ₂	0.76	0.76	0.63	1.05	0.55
TiO ₂	93.56	96.25	94.61	89.34	94.35
SiO ₂	0.00	0.10	0.57	0.00	0.42
Nb_2O_5	0.57	0.00	0.00	0.15	0.09
V_2O_5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08
WO_3	3.38	0.61	0.79	5.54	0.00
total	99.82	99.83	99.33	98.56	98.83
Ca ²⁺	0.000	0.000	0.002	0.000	0.002
Fe ²⁺	0.018	0.022	0.026	0.027	0.031
Al ³⁺	0.000	0.002	0.005	0.003	0.007
Sn⁴⁺	0.004	0.004	0.003	0.006	0.003
Ti ⁴⁺	0.963	0.968	0.954	0.943	0.950
Si ⁴⁺	0.000	0.001	0.008	0.000	0.006
Nb5+	0.004	0.000	0.000	0.001	0.001
V ⁵⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
W ⁶⁺	0.012	0.002	0.003	0.020	0.000
Dáran	řopočtu	10100	£.,		

Báze přepočtu je 1 apfu.

Obr. 12 Výrazně nepravidelně zonální alterovaný agregát rutilu zarůstající do tmavšího chloritu, Krupka. BSE foto J. Sejkora, šířka obrázku 300 μm.



Obr. 13 Dvojče kasiteritu se zapuklým úhlem, Krupka. Foto J. Sejkora, šířka obrázku 6 mm.

Rentgenová prášková data kasiteritu velmi dobře odpovídají publikovaným datům pro tuto minerální fázi; jeho zpřesněné mřížkové parametry jsou v tabulce 5 porovnány s publikovanými údaji.

Při studiu na elektronovém mikroanalyzátoru byla v BSE zjištěna zřetelná chemická zonalita kasiteritu (obr. 14), odrážející variabilitu v minoritních obsazích Fe a Ti. Pro chemické složení studovaného kasiteritu jsou charakteristické zvýšené obsahy Ti v rozmezí 0.005 - 0.014 *apfu*, dále byla zjištěna i pravidelná minoritní zastoupení Ta (do 0.007), Mg (do 0.005), Ca (do 0.004) a Si (do 0.003, všechny hodnoty v *apfu*) a jen lokální, nepravidelné obsahy Fe do 0.002 *apfu* a W do 0.001 *apfu*. Koeficienty empirických vzorců pro jednotlivé bodové analýzy na bázi 1 *apfu* jsou uvedeny v tabulce 6.

Zvýšené koncentrace Ti jsou pro drúzový kasiterit z Krupky typické a dobře korespondují s koexistencí fází TiO₂ v případě námi studované asociace. Losos et al. (2003) uvádějí u krystalů kasiteritu z Krupky množství Ti v rozmezí 0.010 - 0.016 *apfu*. Naopak jiné stopové prvky nebyly výrazněji zastoupeny (pouze Fe do 0.003 a W do 0.004 *apfu*). Kasiterit z Krupky také jako jediný z dále zmíněných greisenových lokalit Krušných hor vzácně obsahoval inkluze rutilu.

Tabulka 5 Parametry základní cely kasiteritu (pro tetragonální prostorovou grupu P4 /mnm)

	Krupka	synt.	synt.
	tato práce	McCarthy, Welton (1989)	Bolzan et al. (1997)
a [Å]	4.7365(1)	4.7382(4)	4.7374(1)
c [Å]	3.1846(1)	3.1871(1)	3.1864(1)
V [ų]	71.446(2)	71.55	71.51



Obr. 14 Zonální krystaly kasiteritu, Krupka. BSE foto J. Sejkora, šířka obrázku 1900 μm.

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

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
CaO	0.10	0.11	0.11	0.13	0.10	0.12	0.10	0.14	0.09	
FeO	0.00	0.08	0.00	0.07	0.06	0.00	0.11	0.00	0.00	
MgO	0.07	0.11	0.13	0.11	0.06	0.09	0.08	0.11	0.08	
SiO ₂	0.08	0.08	0.09	0.11	0.10	0.09	0.10	0.11	0.08	
SnO ₂	98.58	99.90	99.93	99.66	99.69	99.54	99.42	99.30	99.26	
TiO ₂	0.40	0.27	0.39	0.48	0.57	0.42	0.77	0.59	0.41	
Ta₂Ō₅	0.00	0.23	0.22	0.33	0.28	0.26	0.24	0.25	0.28	
WO ₃	0.00	0.09	0.00	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
total	99.23	100.88	100.86	101.12	100.87	100.52	100.83	100.50	100.21	
Ca ²⁺	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.002	
Fe ²⁺	0.000	0.002	0.000	0.002	0.001	0.000	0.002	0.000	0.000	
Mg ²⁺	0.003	0.004	0.005	0.004	0.002	0.003	0.003	0.004	0.003	
Si ⁴⁺	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	
Sn⁴⁺	0.985	0.979	0.979	0.971	0.975	0.978	0.970	0.973	0.979	
Ti ⁴⁺	0.008	0.005	0.007	0.009	0.011	0.008	0.014	0.011	0.008	
Ta⁵⁺	0.000	0.005	0.005	0.007	0.006	0.006	0.005	0.005	0.006	
W ⁶⁺	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Báze přepočtu je 1 <i>apfu</i> .										

Krystaly kasiteritu podobného chemismu pocházejí také z Krásna u Horního Slavkova (Losos et al. 2003), zvýšené je opět zastoupení Ti (0.004 - 0.011 *apfu*), minoritně a pravidelně je zastoupeno Fe (0.001 - 0.008), proměnlivé stopové koncentrace vykazují W, Ta a Nb (do 0.004 *apfu*). Naopak drúzové kasiterity z Cínovce (nepublikované analýzy Z. Lososa) jsou lokálně bohatší wolframem (do 0.011 *apfu*) a většinou chudší Ti (do 0.008 *apfu*), než kasiterity z Krupky nebo Krásna u Horního Slavkova.

Ilmenit

Ilmenit byl zjištěn jako lokálně hojné tabulkovité agregáty o velikosti do 7 mm, černé barvy a zřetelného kovového lesku, vystupující v dutinaté křemenné žilovině (obr. 15) nebo zarůstající do agregátů topazu. Charakteristickým rysem je výrazné zatlačování ilmenitu mladšími tabulkovitými krystaly anatasu 2 (obr. 5), které se makroskopicky někdy projevuje namodralým odstínem agregátů zatlačovaného ilmenitu.

Rentgenová prášková data ilmenitu velmi dobře odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi; jeho zpřesněné mřížkové parametry jsou v tabulce 7 porovnány s publikovanými daty pro minerály izomorfní řady ilmenit - pyrofanit; z tohoto porovnání je zřejmý nárůst hodnot obou parametrů vyvolaný izomorfií FeMn₋₁ (Mn²⁺ má ve srovnání s Fe²⁺ zřetelně větší iontový poloměr).

V BSE obraze jsou agregáty ilmenitu nevýrazně zonální (obr. 5); zonalita je způsobena zejména obsahy Mn (obr. 16), které se pohybují v rozmezí 0.10 - 0.13 *apfu* (cca 20 - 26 mol. % pyrofanitové komponenty). Z dalších prvků byly zjištěny i nepravidelné minoritní obsahy Zn, Ca, Nb a W, jejich zastoupení se ale pohybuje jen v řádu 0.001 - 0.01 *apfu*. Koeficienty empirických vzorců pro jednotlivé bodové analýzy jsou uvedeny v tabulce 8.

Vyšší obsahy pyrofanitové komponenty v ilmenitu jsou typické pro granity a žulové pegmatity. Např. v nízce frakcionovaných I-typových granitoidech, pegmatitech a hydrotermálních paragenezích žulovského masivu uvádějí Losos a Šimčíková (2003) obsahy 7 - 17 resp. 8 - 18 % pyrofanitové komponenty v ilmenitu. Anomálně vysoké koncentrace pyrofanitu (20 - 26 %) v ilmenitu z Krupky svědčí o vysoké aktivitě Mn ve fluidech (viz též chemismus wolframitu) a pokročilé frakcionaci těchto fluid v procesech greisenizace a vysokoteplotního hydrotermálního stadia.

Wolframit

Minerály řady hübnerit - ferberit (wolframit) jsou ve studované mineralizaci relativně vzácné; obvykle vytvářejí zprohýbané tabulkovité krystaly až xenomorfní zrna o velikosti do 1 cm. Na čerstvém lomu jsou hnědavé až hnědočerné, jejich povrch je ale zpravidla naběhlý do modročerné až černé barvy. Vystupují v málo mocné dutinaté křemenné žilovině v asociaci se zelenošedými jemnozrnnými fylosilikáty (chlorit, muskovit), ilmenitem a anatasem 2.



Obr. 15 Nepravidelný tabulkovitý agregát ilmenitu v dutině křemenné žiloviny intenzivně zatlačovaný anatasem 2, Krupka. Foto J. Sejkora, šířka obrázku 4 mm.

Tabulka 7 Parametry základní cely ilmenitu (pro hexagonální prostorovou grupu R-3)

	ilmenit	ilmenit	pyrofanit	pyrofanit
	Krupka	synt.	synt.	Sterling Hill
	tato práce	Ohgaki et al. (1989)	Kidoh et al. (1984)	Craig et al. (1985)
a [Å]	5.0925(1)	5.08854(7)	5.13948(7)	5.161(1)
c [Å]	14.1052(6)	14.0924(3)	14.2829(4)	14.317(8)
V [ų]	316.79(2)	316.01	326.73	330.3



Tabulka 8 (Chemické sl	ožení ilmenitu	a wolframitu	z Krupky (h	m. %)
-------------	-------------	----------------	--------------	-------------	-------

			ilmenit					١	wolframit			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	40.03	38.53	42.50	42.56	41.07	15.17	14.07	10.13	10.43	10.40	10.46	10.35
MnO	5.69	5.91	4.68	4.90	4.85	8.49	9.56	13.09	13.16	13.23	13.25	13.32
ZnO	0.00	0.53	0.00	0.00	0.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO ₂	54.69	55.75	54.48	54.23	53.97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.00	0.08
Nb_2O_5	0.20	0.05	0.11	0.00	0.00	0.05	0.11	0.26	0.21	0.27	0.00	0.41
V ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	0.23	0.00	0.11	0.00	0.00
WO ₃	0.00	0.00	0.13	0.00	0.00	76.19	76.49	75.08	75.33	75.35	77.00	76.34
total	100.61	100.77	101.90	101.69	100.55	99.90	100.39	98.79	99.13	99.58	100.71	100.50
Ca ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe ²⁺	0.842	0.810	0.882	0.884	0.862	0.640	0.591	0.431	0.442	0.437	0.438	0.433
Mn ²⁺	0.121	0.126	0.098	0.103	0.103	0.363	0.406	0.564	0.565	0.563	0.562	0.565
Zn ²⁺	0.000	0.010	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ti ⁴⁺	1.034	1.054	1.017	1.013	1.019	0.000	0.000	0.000	0.000	0.008	0.000	0.003
Nb ⁵⁺	0.002	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.002	0.006	0.005	0.006	0.000	0.009
V ⁵⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.008	0.000	0.004	0.000	0.000
W ⁶⁺	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.996	0.995	0.991	0.989	0.982	1.000	0.990
Báze př	epočtu p	ro ilmeni	t i wolfrai	mit je 2 a	npfu.							

Tabulka 9 Parametry zákla	ní cely wolframitu	(pro monoklinickou	prostorovou grupu P2/c)
		V .	

		a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [ų]
wolframit	Krupka, tato práce	4.785(1)	5.733(1)	4.983(1)	90.63	136.69(3)
hübnerit	Weitzel (1976)	4.8238(7)	5.750(1)	4.9901(8)	91.18(1)	138.39
hübnerit	Cid-Dresdner, Escobar (1968)	4.85(2)	5.77(2)	4.98(2)	89.1(1)	139.9
hübnerit	Cid-Dresdner, Escobar (1968)	4.83(2)	5.77(2)	4.98(2)	89.9(1)	138.8
hübnerit	Macavei, Schulz (1993)	4.830(1)	5.7603(9)	4.994(1)	91.14(2)	138.8(1)
hübnerit	Macavei, Schulz (1993)	4.8277(8)	5.761(1)	4.997(8)	91.14(1)	139.0(1)
hübnerit	Macavei, Schulz (1993)	4.832(2)	5.761(1)	4.9986(5)	91.17(3)	139.1(1)
ferberit	Cid-Dresdner, Escobar (1968)	4.750	5.720	4.970	90.16	135.0
ferberit	Escobar et al. (1971)	4.753	5.720	4.968	90.08	135.07
ferberit	Ülkü (1967)	4.730(3)	5.703(2)	4.952(2)	90.00	133.60



```
Tabulka 10 Chemické složení chloritu z Krupky (hm. %)
```

	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	28.09	26.91	29.33	27.67	27.19	28.23	27.40
TiO,	0.05	0.23	0.07	0.05	0.06	0.05	0.06
MnŌ	0.53	0.67	0.59	0.57	0.59	0.51	0.57
MgO	1.15	1.20	1.20	0.87	1.30	1.00	0.92
CaO	0.18	0.15	0.24	0.10	0.16	0.17	0.12
ZnO		0.23	0.31	0.23	0.23	0.20	0.20
NiO	-	-	-	-	-	0.05	0.03
Na₂O	0.04	-	0.05	0.05	-	0.06	-
K₂O	0.02	0.82	1.12	0.71	0.43	0.97	0.56
CI	-	-	0.02	-	0.04	-	-
F	0.25	0.39	0.50	0.55	0.57	0.68	0.52
FeOcalc	33.90	37.25	33.41	35.41	34.53	34.60	36.06
Fe ₂ O ₃ calc	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ Ocalc	10.38	10.28	10.32	10.20	10.20	10.17	10.20
O=F	0.11	0.16	0.21	0.23	0.24	0.29	0.22
O=CI	-	-	0.01	-	0.01	-	-
total	96.77	97.33	96.84	95.33	94.29	95.56	95.57
Si [™]	2.667	3.170	3.442	3.332	3.307	3.379	3.296
Al [™]	1.333	0.830	0.558	0.668	0.693	0.621	0.704
ΣT site	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
Al ^{VI}	1.602	1.890	2.237	2.082	2.098	2.118	2.043
Fe ³⁺	-	-	-	-	-	-	-
Fe ²⁺	4.040	3.670	3.279	3.566	3.512	3.464	3.627
Mn	0.095	0.067	0.059	0.058	0.061	0.052	0.058
Mg	0.250	0.211	0.210	0.156	0.236	0.178	0.165
Ca	-	0.019	0.030	0.013	0.021	0.022	0.015
Na	0.009	-	0.011	0.012	-	0.014	-
K	0.003	0.123	0.168	0.109	0.067	0.148	0.086
Σ O site	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
0	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000
OH	7.866	7.855	7.810	7.791	7.772	7.743	7.802
F		0.145	0.186	0.209	0.219	0.257	0.198
CI	_		0.004		0.008		_
Fe/Fe+Mg	0.94	0.95	0.94	0.96	0.93	0.95	0.96
Báze přepočtu 10 kationtů.							

Rentgenová prášková data wolframitu odpovídají publikovaným údajům pro minerální fáze kolem hranice hübnerit/ferberit; zpřesněné parametry základní cely jsou v tabulce 9 porovnány s uváděnými údaji pro hübnerit a ferberit.

Agregáty wolframitu jsou v BSE obraze zřetelně zonální; tato zonalita je vyvolána MnFe₋₁ izomorfií (obr. 17). Vedle převažujícího hübneritu s 0.56 *apfu* Mn byly lokálně zjištěny i nevelké zóny náležející ferberitu s obsahy 0.59 - 0.64 *apfu* Fe. Dále byly ve studovaném wolframitu zjištěny i minoritní obsahy Nb, V a Ti, které ale nepřevyšují hodnoty 0.01 *apfu*. Koeficienty empirických vzorců pro jednotlivé bodové analýzy jsou uvedeny v tabulce 8.

Chlorit

Chlorit na studovaných vzorcích vytváří místy hojné, makroskopicky šedozelené, jemně krystalické povlaky s hedvábným leskem. Mikroskopicky jsou agregáty chloritu tvořeny nedokonalými, místy zprohýbanými tabulkami o délce do 100 µm, které jsou uspořádány planparalelně až radiálně paprsčitě. Charakteristicky chlorit vytváří spolu s krystaly anatasu 1 pseudomorfózy po tabulkovitých krystalech původního rutilu (obr. 3 - 4); v asociaci s chloritem dále obvykle vystupují i jemnozrnné agregáty muskovitu.

Rentgenová prášková data chloritu odpovídají hlavním bazálním difrakcím chloritu klinochlor-chamositové řady (*d/l - hkl*: 14.14/24 - 001, 7.06/100 - 002, 4.70/10 - 003, 3.53/70 - 004), dále byla zjištěna příměs křemene a identifikována určující bazální difrakce muskovitu (9.99/12 - 001 /resp. 002/ dle polytypu) - porovnáno s databází PDF-2/set 46. Vzhledem k výrazné přednostní orientaci a příměsi křemene a muskovitu nebyly pro studovaný chlorit zpřesněny parametry základní cely.

Bodové chemické analýzy studovaného chloritu (tab. 10) vykázaly nízké sumy (85 - 87 hm. %); obvykle se sumy u analýz chloritu pohybují okolo 89 hm. % (např. Losos et al. 1996). Po aplikaci standardního postupu přepočtu pro trioktaedrické chlority (t.j. na 10 kationtů - ideální vzorec chamositu ($Fe^{2+}_{5}AI$) ($Si_{3}AI$) O_{10} (OH)₈ - dle Baylisse 1975), sumy i po dopočtu vody vycházejí jen v rozmezí 95 - 97 hm. %. Nižší sumy by mohly souviset s vyšší hydratací fáze, její neuspořádaností nebo vyšší porozitou.

Ve smyslu klasifikace Baylisse (1975), Baileye (1980) a Wiewiory, Weisse (1990) lze studovaný fylosilikát označit jako di-trioktaedrický Al-chamosit s malým podílem klinochlorové komponenty. Podle vzájemného poměru trioktaedricky koordinovaných kationů se sice blíží koncovému chamositu (krystalochemický vzorec s 3.28 - 4.04 *apfu* Fe²⁺, 0.16 - 0.25 Mg, 0.05 - 0.10 Mn), ale oktaedrický Al v koncentraci 1.60 - 2.24 *apfu* (tab. 10) výrazně překračuje 1 pozici *apfu* ve vzorci trioktaedrického typu chloritu.

Zajímavá je minoritní příměs Zn komponenty (baileychlor) v rozmezí 0.2 - 0.3 hm.% Zn. Je třeba také zmínit pravidelný zvýšený obsah fluoru (0.11 - 0.29 *apfu* F), který je pro chlority anomální a netypické minoritní koncentrace K, Ca a lokálně i Na.

Topaz

Topaz vytváří na trhlinách rul bohaté krystalické povlaky vystupující na ploše až 5 x 8 cm; v místech rozevření trhlin jsou povlaky tvořeny jednotlivými idiomorfními prizmatickými krystaly o délce do 1 mm. Agregáty i krystaly topazu jsou průsvitné až průhledné, čiré až zlehka nažloutlé a vykazují velmi intenzivní skelný lesk. Do topazu místy zarůstají tabulkovité agregáty ilmenitu a v asociaci byly zjištěny i drobné krystaly kasiteritu, dipyramidální krystaly anatasu 3 a hojné jemně krystalické agregáty šedozelených fylosilikátů (chlorit, muskovit).

Rentgenová prášková data studovaného topazu z Krupky velmi dobře odpovídají publikovaným údajům pro F-bohatý topaz; zpřesněné parametry jeho základní cely (pro ortorombickou prostorovou grupu *Pbnm*) jsou *a* = 4.6491(2), *b* = 8.7962(4), *c* = 8.3906(2) Å a *V* = 343.13(1)Å³. Podle uváděných vztahů (Ribbe, Rosenberg 1971; Alberico et al. 2003; Barkley 2007) hodnoty mřížkových parametrů *a* a *b* topazu velmi úzce korelují s obsahy F. Zpřesněné hodnoty těchto mřížkových parametrů topazu z Krupky odpovídají krajnímu členu s maximálním možným obsahem F v krystalové struktuře, což je v plném souladu s výsledky chemické analýzy.

Podle výsledků elektronové mikroanalýzy topaz ze studované asociace obsahuje pouze Al, Si a F (tab. 11) a prakticky odpovídá krajnímu F-členu. Jeho chemické složení je možno na bázi 1 *apfu* Si vyjádřit empirickým vzorcem $Al_{1.99}(SiO_4)_{1.00}F_{1.98}$.

|--|

		topaz		flu	uorapati	t			beryl			b	ertrandi	t
	mean	1	2	mean	1	2	mean	1	2	3	4	mean	1	2
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.34	0.24	0.36	0.27	0.51	0.00	0.00	0.00
CaÔ	0.00	0.00	0.00	53.30	53.22	53.37	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	0.00	0.00	0.00	0.26	0.24	0.27	0.74	0.55	0.95	0.71	0.73	0.00	0.00	0.00
BeO*							14.22	14.15	14.26	14.27	14.18	40.93	40.87	40.99
SrO	0.00	0.00	0.00	0.63	0.69	0.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.08	0.12	0.07	0.14	0.00	0.00	0.00
MnO	0.00	0.00	0.00	2.54	2.60	2.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al_2O_3	55.84	55.66	56.02	0.00	0.00	0.00	17.93	17.97	17.77	18.03	17.93	0.00	0.00	0.00
SiO2	33.04	32.90	33.18	0.00	0.00	0.00	68.29	67.99	68.49	68.57	68.12	49.16	49.09	49.24
P_2O_5	0.00	0.00	0.00	41.10	41.06	41.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
F	20.67	20.66	20.68	4.52	4.55	4.49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H ₂ O*	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.37	7.36	7.38
<u>O</u> =F	-8.70	-8.70	-8.71	-1.90	-1.92	-1.89								
total	100.85	100.52	101.17	100.43	100.44	100.41	101.62	100.98	101.95	101.92	101.61	97.46	97.32	97.61
Na⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.059	0.041	0.061	0.046	0.087	0.000	0.000	0.000
Ca ²⁺	0.000	0.000	0.000	4.924	4.921	4.927	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.018	0.017	0.019	0.054	0.041	0.070	0.052	0.054	0.000	0.000	0.000
Be ²⁺							3.000	3.000	3.001	3.000	3.000	4.000	4.000	4.000
Sr ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.032	0.035	0.028	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.014	0.011	0.016	0.009	0.019	0.000	0.000	0.000
Mn ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.185	0.190	0.180	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al ³⁺	1.992	1.994	1.990	0.000	0.000	0.000	1.856	1.869	1.835	1.859	1.862	0.000	0.000	0.000
Si ⁴⁺	1.000	1.000	1.000	0.000	0.000	0.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	2.000	2.000	2.000
P ⁵⁺	0.000	0.000	0.000	3.000	3.000	3.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
F⁻	1.979	1.986	1.971	1.233	1.242	1.223	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
OH-	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.000	2.000	2.000
moon	nrůmči	o iodo	otlivá ba	dová opa		aaby D)* nočít	óny na i	základă	idoólní	otophiom	otrio: bé	570

mean - průměr a jednotlivé bodové analýzy, obsahy BeO* a H₂O* počítány na základě ideální stechiometrie; báze přepočtu: topaz - 1 *apfu* Si; fluorapatit - 3 *apfu* P; beryl - 6 *apfu* Si, bertrandit - 2 *apfu* Si.

Fluorapatit

Fluorapatit byl zjištěn jen na několika vzorcích jako bělavé až bílé, neprůsvitné krystalické agregáty a vzácněji i nedokonale vyvinuté sloupcovité krystaly o délce 1 - 3 mm narůstající na starší agregáty topazu. V asociaci dále vystupuje tabulkovitý ilmenit, dipyramidální krystaly anatasu 3 a šedozelené jemnozrnné agregáty fylosilikátů.

Rentgenová prášková data studovaného fluorapatitu z Krupky velmi dobře odpovídají údajům uváděným pro tuto minerální fázi; zpřesněné parametry základní cely jsou v souladu s údaji uváděnými pro F-dominantní apatit (tab. 12). Určité snížení hodnoty parametru a ve srovnání s krajním fluorapatitem může naznačovat nevelký obsah karbonátové komponenty ve studovaném fluorapatitu, možnému obsahu karbonátové složky v krystalové struktuře nasvědčuje i jistý deficit P proti kationtům a F zjištěný v chemické analýze. Pro chemické složení fluorapatitu ze studované mineralizace (tab. 11) jsou charakteristické zvýšené obsahy Mn dosahující až 0.19 *apfu* a minoritní obsahy Sr (do 0.03 *apfu*) a Fe (do 0.02 *apfu*). Podle zjištěných obsahů F v rozmezí 1.22 - 1.24 *apfu* analyzovaný fluorapatit neobsahuje podíly OH nebo Cl komponenty. Jeho empirický vzorec je možno na bázi 3 *apfu* P vyjádřit jako (Ca_{4.92} $Mn_{0.19}Sr_{0.03}Fe_{0.02})_{55.16}(PO_4)_{3.00}F_{1.23}$.

Beryl

Beryl vytváří na trhlinách slídnatých rul lokálně hojné tence sloupečkovité krystaly o délce do 1 cm a průměru obvykle jen kolem 1 - 2 mm; jeho krystaly jsou převážně bělavě zakalené, místy jsou v nich ale vyvinuty i zcela čiré partie s lehce namodralým nebo nazelenalým odstínem. Krystaly berylu jsou částečně hydrotermálně korodovány a místy na ně narůstají tabulkovité krystaly bertranditu. V asociaci s berylem byly pozorovány vedle jemnozrnných

Tabulka 12 Mřížkové parametry fluorapatitu z Krupky (pro hexagonální prostorovou grupu P6₃/m) v porovnání s daty minerálů skupiny apatitu (Chang et al. 1998)

	<i>a</i> [Å]	c [Å]	<i>V</i> [ų]
Krupka	9.3635(2)	6.8627(2)	521.08(2)
fluorapatit	9.39	6.88	525.4
karbonát-fluorapatit	9.32 - 9.36	6.89	518.3 - 522.2
hydroxylapatit	9.42	6.87	527.9
chlorapatit	9.60	6.78	541.1

Tabulka 13 Mřížkové parametry berylu z Krupky (pro hexagonální prostorovou grupu P6/mcc) v porovnání s rozdělením berylu do sérií podle Aurisicchia et al. (1988)

beryl Krupka: <i>a</i> = 9.2140(4), <i>c</i> = 9.1901(9) Å, <i>V</i> = 675.68(7) Å ³ , <i>c/a</i> = 0.9974						
série	oktaedrický beryl	normální beryl	tetraedrický beryl			
poměr c/a	0.991-0.996	0.997-0.998	0.999-1.003			
převažující izomorfie	Al-oktaedr (Al ³⁺ = Me ²⁺)	oba typy, ale pouze v omezeném rozsahu	Be-tetraedr (Be ²⁺ = Li ⁺)			
prvky v Al-oktaedru	Fe, Mg	Fe, Mg (Cr)	-			
prvky v Be-tetraedru	Li (ojediněle)	(Li)	Li			
prvky v kanálech	Na (Cs ojediněle)	Na (Cs ojediněle)	Na, Cs (Rb)			



Obr. 18 Tabulkovitý krystal bertranditu (vlevo od středu obrázku) narůstající na korodovaný beryl (světleji šedý) v asociaci s jemně tabulkovitými agregáty fylosilikátů, Krupka. BSE foto J. Sejkora, šířka obrázku 200 μm. šedozelených fylosilikátů (chlorit, muskovit) i drobné krystaly hnědého kasiteritu a velmi hojné drobné dipyramidální krystaly anatasu 3.

Rentgenová prášková data studovaného berylu z Krupky velmi dobře odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi. Zpřesněné parametry jeho základní cely jsou uvedeny v tabulce 13; z poměru *c/a* vyplývá jeho zařazení do série tzv. "normálních" berylů (podle Aurisicchia et al. 1988) s pouze omezeným rozsahem izomorfie jak v Al-oktaedru, tak i Be-tetraedru.

Při studiu chemického složení berylu byly vedle Al a Si (tab. 11) zjištěny minoritní obsahy Fe (do 0.07 *apfu*) a Mg (do 0.02 *apfu*), které izomorfně zastupují hliník v Aloktaedrech krystalové struktury. Z alkalických kovů, které mohou vystupovat v šestičetných kruhových kanálech krystalové struktury berylu (Artioli et al. 1993) byly zjištěny pouze obsahy Na, které dosahují nejvýše 0.09 *apfu*; obsahy K, Rb i Cs byly pod detekčním limitem přístroje (v tomto případě cca 0.01 - 0.02 hm. %). Empirický vzorec studovaného berylu je možno na bázi 6 *apfu* Si vyjádřit jako Na_{0.06}Be_{3.00}(Al_{1.86}Fe_{0.05}Mg_{0.01})_{21.92}Si₆O₁₈.

Bertrandit

Bertrandit byl zjištěn jen mikroskopicky a to jako ojedinělé tabulkovité krystaly (obr. 18) o velikosti do 20 - 30 µm narůstající v dutinách na zřetelně korodované agregáty berylu v asociaci s jemně tabulkovitými agregáty fylosilikátů (zejména muskovitu).

Vzhledem k minimálním rozměrům krystalů bertranditu, byl určen pouze na základě dat z elektronové mikroanalýzy; studované krystaly neobsahují vyjma Si (a neanalyzovaného Be) příměs jakýchkoliv dalších prvků nad detekční mez přístroje (tab. 11).

Závěr

V rudním revíru Krupka byl zjištěn v trhlinách rul a v málo mocných křemenných žilách výskyt neobvyklé Sn-Ti mineralizace, která je produktem evidentně minimálně dvou odlišných minerogenetických procesů.

Primární mineralizace, zastoupená kasiteritem, rutilem, ilmenitem, wolframitem, berylem, topazem a fluorapatitem, v principu odpovídá greisenové Sn-W mineralizaci krupeckého revíru. Pro tuto etapu vývoje je zřejmé v působících fluidech vysoké zastoupení F (obsahy F v topazu a fluorapatitu), Be (relativně hojný beryl) a proti známým mineralizacím této oblasti i zvýšené obsahy Ti (hojný rutil a ilmenit) a Mn (převaha hübneritové složky ve wolframitu, vysoký podíl pyrofanitové složky v ilmenitu).

Výše popsaná primární mineralizace byla později intenzívně postižena mladším, nížeteplotním hydrotermálním procesem, částečně odpovídajícím možná až vzniku mineralizace tzv. alpského typu. Došlo k rozkladu prakticky veškerého primárního rutilu a intenzívní alteraci ilmenitu a berylu za vzniku několika typů anatasu, bertranditu a agregátů fylosilikátů (chlorit, muskovit).

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat za spolupráci při studiu na elektronovém mikroanalyzátoru R. Škodovi z Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity v Brně. Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum.

Literatura

- Alberico A., Ferrando S., Ivaldi G., Ferraris G. (2003): X-ray single-crystal structure refinement of an OHrich topaz from Sulu UHP terrane (Eastern China) structural foundation of the correlation between cell parameters and fluorine content. - *Eur. J. Mineral.* **15**, 875-881.
- Artioli G., Rinaldi R., Stahl K., Zanazzi P. F. (1993): Structure refinements of beryl by single-crystal neutron and X-ray diffraction. - Am. Mineral. 78, 762-768.
- Aurisicchio C., Fioravanti G., Grubessi O., Zanazzi P. F. (1988): Reappraisal of the crystal chemistry of beryl. - Am. Mineral. 73, 826-837.
- Bailey S. W. (1980): Summary of recomendation of AIPEA nomenclature commitee on clay minerals. - Am. Mineral. 65, 1-7.
- Barkley M. (2007): The effects of F-OH substitution on the crystal structure of pegmatitic topaz. - MS Bachelor paper, Mount Holyoke College, USA, 1-51. http://hdl. handle.net/10166/605; přístup 14. 10. 2011.
- Bayliss P. (1975): Nomenclature of trioctahedral chlorites. - Can. Mineral. **13**, 178-180.
- Bolzan A., Fong C., Kennedy B. J., Howard C. J. (1997): Structural studies of rutile-type metal dioxides. - Acta Cryst. B53, 373-380.
- Burnham Ch. W. (1962): Lattice constant refinement. -Carnegie Inst. Washington Year Book 61, 132-135.
- Cid-Dresdner H., Escobar C. (1968): The crystal structure of ferberite, FeWO₄. *Zeit. Kristal.* **127**, 61-72.
- Craig J. R., Sandhaus D. J., Guy R. E. (1985): Pyrophanite MnTiO₃ from Sterling Hill, New Jersey. - Can. Mineral. 23, 491-494.
- Dvořák Z. (1998): Anatas z Krupky. *Minerál* **6**, 6, 420-421.
- Escobar C., Cid-Dresdner H., Kittl P., Dümler I. (1971): The relation between "light wolframite" and common wolframite. - *Am. Mineral.* **56**, 489-498.
- Horn M., Schwerdtfeger C. F., Meagher E. P. (1972): Refinement of the structure of anatase at several temperatures. - *Zeit. Kristal.* **136**, 273-281.
- Chang L. L. Y., Howie R. A., Zussman J. (1998): Rock-forming minerals. Volume 5B Second Edition. Non-silicates: Sulphates, Carbonates, Phosphates, Halides.
 The Geological Society London, 1-383.
- Kidoh K., Tanaka K., Marumo F., Takei H. (1984): Electron density distribution in ilmenite-type crystals. II. Manganese(II) titanium(IV) trioxide. - Acta Cryst. 40, 329-332.
- Kim D-S., Yang J-H., Balaji S., Cho H-J, Kim M-K., Kang D-U., Djaoued Y., Kwon Y-U. (2009): Hydrothermal synthesis of anatase nanocrystals with lattice and surface doping tungsten species. - *CrystEngComm* **11**, 1621-1629.
- Losos Z., Šimčíková M. (2003): Mineralogická charakteristika a distribuce ilmenitu a titanitu v žulovském masivu. - *Geol. Výzk. Mor. Slez.* 10, 77-78, MU a ČGS Brno.
- Losos Z., Vižďa P., Mücke A., Farshad F. (2003): Mineralogie a chemismus kasiteritů a jejich inkluzí z lokalit České republiky. - In: Sbor. "Mineralogie Českého masivu a Západních Karpat 2003", 34-37, UP, Olomouc.

- Losos Z., Zimák J., Sulovský P., Krausová D. (1996): Mineralogical Study of "Strigovite" from Pegmatites of the Žulová Granitic Massif (Czech Republic). - Acta Univ. Carol., Geol. 38, 309-319.
- Macavei J., Schulz H. (1993): The crystal structure of wolframite type tungstates at high pressure. *Zeit. Kristal.* **207**, 193-208.
- McCarthy G. J., Welton J. M. (1989): X-ray diffraction data for SnO₂. *Powder Diffraction* **4**, 156-159.
- Mrázek Z., Noha J., Vavřinec L. (1983): Nové nálezy nerostů na lokalitě Krupka. - Čas. Mineral. Geol. 28, 2, 213.
- Mrázek Z., Noha J., Vavřinec L. (1985): Nové ložiskově geologické a mineralogické poznatky na lokalitě Krupka v Krušných horách. - *Sbor. VŠCHT Mineralogie* **G21**, 5-64.
- Ohgaki K., Ohgaki M., Tanaka K., Marumo F., Takei H. (1989): Electron density distribution in ilmenite-type crystals, IV. Iron(II) titanium(IV) trioxide, FeTiO₃. -*Mineral. J. (Japan)* **14**, 179-190.
- 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.
- Pouchou J. L., Pichoir F. (1985): "PAP" (φρZ) procedure for improved quantitative microanalysis. - In: Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.). San Francisco Press, San Francisco, 104-106.
- Rao K., Naidu N., Iyenga L. (1970): Thermal expansion of rutile and anatase. - J. Amer. Ceram. Soc. 53, 124-126.
- Ribbe P. H., Rosenberg P. E. (1971): Optical and X-ray determinative methods for fluorine in topaz. *Am. Mineral.* **56**, 1812-1821.
- Sejkora J., Breiter K. (1999): Historický rudní revír Krupka, Krušné hory. - Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 7, 29-45.

- Sejkora J., Škovíra J. (2007): Výskyt cyanotrichitu na haldách ložiska Krupka v Krušných horách. - Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 14-15, 126-127.
- Sejkora J., Škovíra J., Čejka J., Plášil J. (2009): Cu-rich members of the beudantite-segnitite series from the Krupka ore district, the Krušné hory Mountains, Czech Republic. - J. Geosci. 54, 355-371.
- Sejkora J., Škovíra J., 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.
- Škovíra J., Řehoř M., Dvořák Z. (1999): Nové nálezy minerálů z Krupky. - Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 7, 240.
- 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.
- Ülkü D. (1967): Untersuchuingen zur Kristallstruktur und magnetischen Struktur des Ferberits FeWO₄. - Zeit. Kristal. **124**, 192-219.
- Weitzel H. (1976): Kristallstrukturverfeinerung von Wolframiten und Columbiten. - Zeit. Kristal. 144, 238-258.
- Wiewiora A., Weiss Z. (1990): Crystallochemical classification of phyllosilicates based on the unified system of projection of chemical composition: II. The chlorite group. - *Clay Miner.* 25, 83-92.
- Young B. B., Millman A. P. (1963-1964): Microhardness and Deformation Characteristic of Ore Minerals. -*Trans. Inst. Mining Metall.* **73**, 7, 437-466.
- 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.