

Nové mineralogické nálezy na Sn-W ložisku Cínovec v Krušných horách (Česká republika)

New mineralogical finds at the Sn-W deposit Cínovec, the Krušné hory Mountains, Czech Republic

JIŘÍ SEJKORA¹⁾, RADEK ŠKODA²⁾, PAVEL ŠKÁCHA³⁾, BOHUSLAV BUREŠ⁴⁾ A ZDENĚK DVOŘÁK⁵⁾

¹⁾ Národní muzeum, Václavské náměstí 68, 115 79 Praha 1

²⁾ Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno

³⁾ Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Albertov 6, 128 43 Praha 2

⁴⁾ Plevenská 3111, 143 00 Praha 4

⁵⁾ Edisonova 1643, 415 01 Teplice

SEJKORA J., ŠKODA R., ŠKÁCHA P., BUREŠ B., DVOŘÁK Z. (2009): Nové mineralogické nálezy na Sn-W ložisku Cínovec v Krušných horách (Česká republika). - *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 17/2, 23-30. ISSN: 1211-0329.

Abstract

Rare supergene minerals of the crandallite-group (florencite-(Ce), goazite, crandallite), thometzekite and walpurgite were found at the material from abandoned Sn-W deposit Cínovec, the Krušné hory Mountains, northern Bohemia, Czech Republic. Crandallite-group minerals form strongly zoned orange to crystals up to 400 μm in cavities of quartz - cassiterite - wolframite gangue. Scheelite, clay minerals and mixite were observed in association. Thometzekite forms yellow or yellow green aggregates up to 2 mm on cavities of quartz gangue in association with segnitite, fluorite, opal and mixite. Thometzekite is monoclinic, space group $C2/m$, the unit-cell parameters refined from X-ray powder data are: a 9.141(12), b 6.361(5), c 7.646(8) Å, β 116.92(6) ° and V 396(1) Å³. Walpurgite was found as groups of well-formed lath-like light yellow crystals up to 2 mm in the length in cavity of quartz gangue. It is triclinic, space group $P-1$, the unit-cell parameters refined from X-ray powder data are: a 7.138(3), b 10.430(6), c 5.495(5) Å, α 101.51(5), β 110.97(4), γ 88.15(4)° and V 373.9(6) Å³. The quantitative chemical data for all described mineral phases are given.

Key words: florencite-(Ce), crandallite-group minerals, thometzekite, walpurgite, mineralogical data, Sn-W deposit, Cínovec, the Krušné hory Mountains, northern Bohemia, Czech Republic

Úvod

Opuštěné Sn-W ložisko Cínovec se nachází cca 15 km severně od Teplic ve vrcholové části Krušných horách na hranicích České republiky a SRN v apikální části elevace lithného albitického granitu, které vychází na zemský povrch v podobě nepravidelné elipsy s rozměry cca 800 x 1500 m. „Klasické“ žilné ložisko Cínovec (těženo do roku 1978) je reprezentováno systémem 8 - 9 hlavních subhorizontálních žil doprovázených boční greisenizací. Ve středu klenby jsou ploché žíly o mocnostech 0.10 - 2 m téměř vodorovné a ke krajům se uklánějí všemi směry pod úhly 15 - 25°. V podloží žilného pásma jsou ploše vyvinuté greisenové zóny, které byly ve větších mocnostech zjištěny v jižní části elevace, kde vytvářejí ložisko Cínovec - jih (Čabla, Tichý 1965; Štemprok 1965), které bylo těženo do roku 1990. Podrobnější charakteristiku historie těžby na ložisku Cínovec, jeho geologické a mineralogické situace je možno najít v pracích Čady et al. (1978), Štemproka et al. (1987), Jansy et al. (1998) a Pauliše et al. (2008).

Bohatá supergenní mineralizace (takřka 30 minerálních druhů) zde byla nověji zjištěna v pilířích žíly č. 1 v oblasti mezi prvním a druhým patrem žilného ložiska (Jansa et al. 1998), výskyty dalších supergenních minerálů ze stejné oblasti popisují Sejkora et al. (2001). Pauliše et al. (2008) pak popisují nálezy supergenní mineralizace v oblasti nedaleko jámy Traugott (3. patro dolu) a na 2. patře historického dolu Petry.

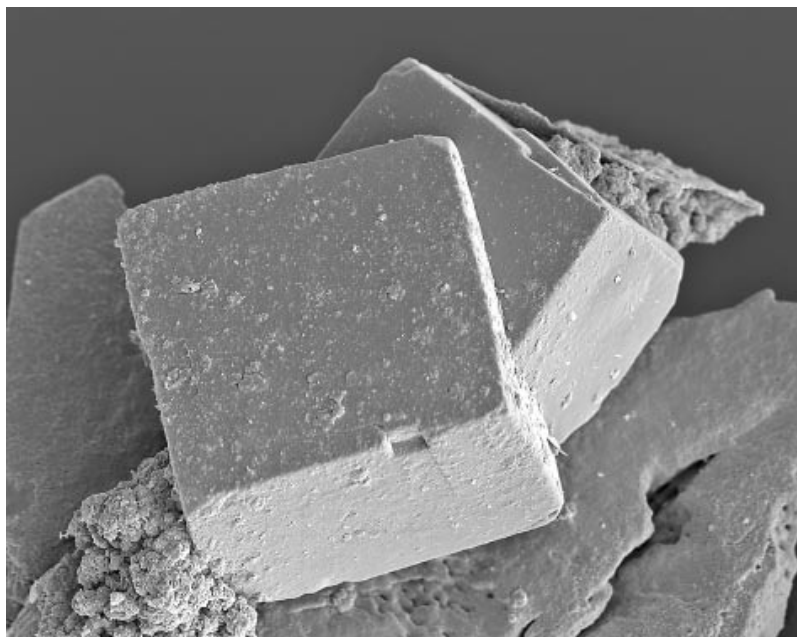
Materiál studovaný v rámci této práce pochází z pilířů žíly č. 1 mezi 1. a 2. patrem dolu (thometzekit, walpurgin) a z haldového materiálu použitého k zásypu v areálu bývalého dolu Cínovec (minerály skupiny crandallitu: florencit-(Ce), goyazit a crandallit).

Metodika výzkumu

Povrchová morfologie vzorků byla sledována v dopadajícím světle pomocí optického mikroskopu Nikon SMZ1500, její detaily pak v obraze sekundárních elektronů na elektronovém scanovacím mikroskopu Jeol JSM-6380 (Přírodovědecká fakulta UK, Praha).

Rentgenová prášková data byla získána pomocí difraktometru HZG4/Arem-Seifert za podmínek: 50 kV, 40 mA, záření CuK α , step-scanning 0.05°/2 - 15 s. Pro snížení pozadí záznamu byly připravené preparáty naneseny pomocí etanolu na nosič zhotovený z monokrystalu Si. 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 strukturních dat. Parametry základních cel pak byly vypřesněny pomocí programu Burnhama (1962).

Chemické složení bylo kvantitativně sledováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100

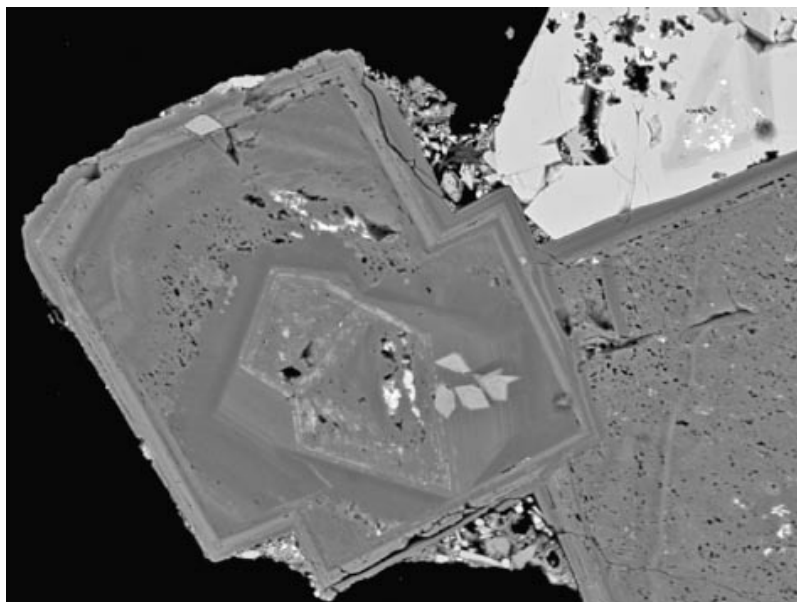
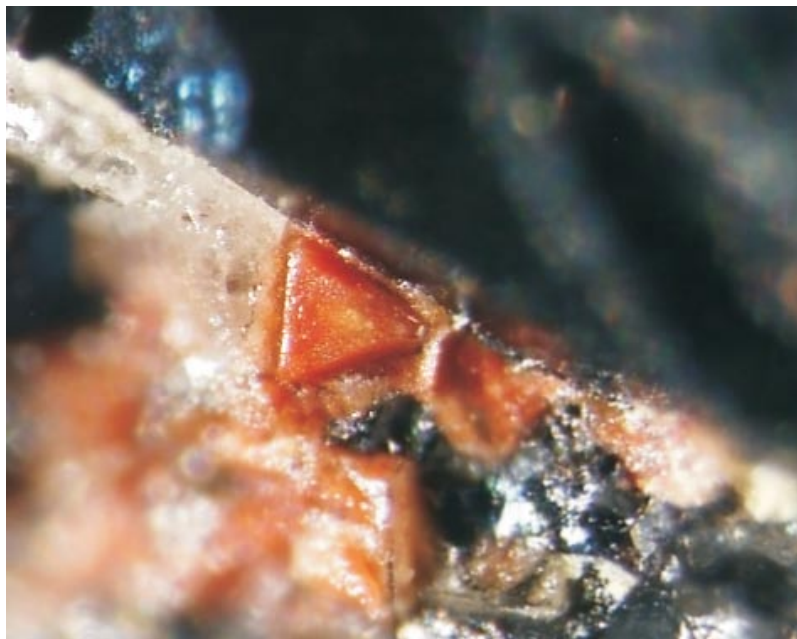


Obr. 1 Srostlice pseudokubických krystalů goyazitu/florencitu-(Ce), šířka obrázku 200 μm , SEM foto J. Sejkora.

Obr. 2 Trigonální červenooranžové krystaly goyazitu/florencitu-(Ce), šířka obrázku 0.6 mm, foto J. Sejkora.



Obr. 3 Zonální krystaly goyazitu/florencitu-(Ce) narůstající na scheelit (světlý), šířka obrázku 200 μm , BSE foto J. Sejkora.



(Přírodovědecká fakulta, MU Brno) za podmínek: vlnově disperzní analýza, napětí 15 kV, proud 4 nA, průměr svazku elektronů 10 μm . Použity byly následující linie a standardy: K α : Ca a Fe (andradit), S (baryt), K, Si a Al (sanidin), Zn (ZnO), P, F (fluorapatit), Co (Co), Ni (Ni); L α : Y (YAG), La (LaB₆), Ce (CeAl₂), Sm (SmF₃), Cu (diopas), As (InAs), Se (SrSO₄), Dy (DyPO₄), Er (YErAG); L β : Ba (baryt), Pr (PrF₃), Nd (NdF₃), Gd (GdF₃); M α : Pb (vanadinit), Th (ThO₂); M β : U (U) a Bi (Bi). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v 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). Nižší sumy chemických analýz po dopočtu teoretického obsahu vody jsou pravděpodobně vyvolány termální nestabilitou, nedokonalým povrchem a porozitou studovaného materiálu, vyšší pak částečnou dehydratací vzorků ve vakuu.

Nově zjištěné minerální druhy

Minerály skupiny crandallitu: florencit-(Ce), goyazit a crandallit

Neprůhledné až průsvitné skupiny dobře vyvinutých oranžových až červených izometrických (obr. 1) až zřetelně trigonálních krystalů (obr. 2) minerálů skupiny crandallitu o velikosti 100 - 400 μm byly zjištěny v drobných dutinách (5 - 10 mm) křemen - kasiterit - wolframitové žiloviny v asociaci s až 2 mm velkými krystaly scheelitu a jílovými minerály. Vzácněji byly tyto krystaly pozorovány i zarostlé v bohatých krystalických zelených agregátech mixitu.

Při studiu jejich chemického složení

Tabulka 1 Chemické složení florencitu-(Ce) (flo), goyazitu (goy) a crandallitu (cra) (hm. %)

	flo	flo	flo	goy	goy	goy	cra
SrO	5.75	5.78	3.93	8.56	11.17	8.71	5.01
BaO	7.41	7.21	7.18	3.76	2.33	1.39	1.41
PbO	2.04	1.67	3.71	3.43	3.12	9.71	8.90
CaO	1.98	1.61	1.89	2.78	2.77	3.29	5.05
Y ₂ O ₃	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00
Yb ₂ O ₃	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Nd ₂ O ₃	1.79	1.59	1.46	0.63	0.19	0.28	0.31
Sm ₂ O ₃	0.31	0.27	0.26	0.11	0.00	0.00	0.01
Gd ₂ O ₃	0.51	0.59	0.49	0.33	0.10	0.00	0.12
La ₂ O ₃	2.61	3.24	2.33	1.65	0.35	0.31	0.34
Ce ₂ O ₃	6.89	7.56	6.38	3.57	0.76	0.91	0.94
Dy ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.04	0.02	0.00	0.02
Er ₂ O ₃	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	26.48	27.43	23.12	30.18	29.15	30.00	27.96
Fe ₂ O ₃	4.94	3.00	5.89	1.03	1.12	0.68	2.78
ThO ₂	5.60	2.59	4.86	1.01	2.08	0.73	3.86
SiO ₂	0.53	0.68	0.51	0.27	0.34	0.20	0.28
P ₂ O ₅	24.26	23.12	24.87	22.93	23.84	21.08	20.56
As ₂ O ₅	1.19	1.18	3.58	0.84	0.27	0.60	0.72
SO ₃	1.38	2.17	1.12	5.72	4.31	6.94	5.37
F	1.51	1.42	1.50	0.81	2.14	1.32	1.51
H ₂ O*	10.27	9.95	7.57	9.85	8.37	9.52	9.87
total	105.48	101.13	100.73	97.47	92.44	95.67	95.02
Sr ²⁺	0.293	0.298	0.188	0.407	0.542	0.429	0.263
Ba ²⁺	0.255	0.251	0.232	0.121	0.076	0.046	0.050
Pb ²⁺	0.048	0.040	0.082	0.076	0.070	0.222	0.217
Ca ²⁺	0.186	0.153	0.166	0.244	0.248	0.299	0.490
Σ M ²⁺	0.784	0.742	0.668	0.847	0.937	0.996	1.020
Y ³⁺	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000
Yb ³⁺	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Nd ³⁺	0.056	0.050	0.043	0.018	0.006	0.009	0.010
Sm ³⁺	0.009	0.008	0.007	0.003	0.000	0.000	0.000
Gd ³⁺	0.015	0.018	0.013	0.009	0.003	0.000	0.004
La ³⁺	0.085	0.106	0.071	0.050	0.011	0.010	0.011
Ce ³⁺	0.222	0.246	0.192	0.107	0.023	0.028	0.031
Pr ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Dy ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001
Er ³⁺	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Σ REE+Y	0.388	0.430	0.332	0.188	0.043	0.046	0.057
Th ⁴⁺	0.112	0.052	0.091	0.019	0.040	0.014	0.080
Σ A-pozice	1.284	1.224	1.091	1.054	1.020	1.056	1.157
Al ³⁺	2.746	2.874	2.246	2.914	2.875	3.000	2.984
Fe ³⁺	0.327	0.201	0.365	0.063	0.071	0.044	0.190
Σ B-pozice	3.073	3.075	2.611	2.977	2.945	3.044	3.173
Si ⁴⁺	0.047	0.060	0.042	0.022	0.029	0.017	0.025
P ⁵⁺	1.807	1.740	1.735	1.591	1.689	1.515	1.576
As ⁵⁺	0.055	0.055	0.154	0.036	0.012	0.026	0.034
S ⁶⁺	0.091	0.145	0.069	0.351	0.271	0.442	0.365
Σ T-pozice	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
F ⁺	0.419	0.399	0.390	0.210	0.565	0.355	0.431
(OH) ⁺	6.027	5.900	4.161	5.382	4.671	5.389	5.961
Σ (OH, F)	6.446	6.299	4.551	5.592	5.236	5.745	6.391

H₂O* - obsah vypočtený na bázi vyrovnání valence; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi (As+P+Si+S) = 2 apfu.

bylo zjištěno, že jednotlivé krystaly jsou výrazně chemicky zonální (obr. 3) a i v rámci jednoho krystalu se střídají zóny se složením odpovídajícím florencitu-(Ce), goyazitu a crandallitu. Nejhojněji byly pozorovány zóny goyazitu a florencitu-(Ce), zóny s dominantním zastoupením Ca (crandallit) byly zjištěny pouze ojedinele. Výsledky bodových chemických analýz jednotlivých zón jsou uvedeny v tabulce 1. V souladu se známou neomezenou izomorfií v minerálech skupiny crandallitu obsahuje studovaný florencit-(Ce) i významné obsahy goyazitové (Sr) a gorceixitové (Ba) komponenty. V goyazitu pak vedle REE byly zjištěny i zvýšené obsahy Ba (gorceixit), Ca (crandallit) a Pb (plumbogummit); pro crandallit jsou charakteristické obsahy plumbogummitové (Pb) a goyazitové (Sr) složky. Ve všech studovaných minerálech skupiny crandallitu jsou zajímavé neobvyklé obsahy Th v rozmezí 0.72 - 5.60 hm. % ThO₂ (0.01 - 0.11 apfu) a obsahy F (od 0.21 do 0.56 apfu).

Thometzekit

Thometzekit byl identifikován na dvou vzorcích. Na prvním (thometzekit A) vytváří nepravidelné velmi jemně krystalické agregáty o velikosti do 2 mm a vzácněji i sloupečkovité agregáty o délce do 1 mm, které pravděpodobně představují pseudomorfózy po krystalech mimititu (obr. 4). Tento typ agregátů je neprůhledný, vykazují žlutou barvu s nevýrazným zeleným odstínem a nepříliš intenzivní lesk. V asociaci byly pozorovány i drobné agregáty segnititu.

Na druhém vzorku (thometzekit B) vytváří v dutinách (do 1 - 2 cm) hrubozrnné křemenné žiloviny zřetelně krystalické nepravidelné agregáty na ploše až 1 x 1 cm (obr. 5) a vzácněji i nepravidelné srostlice krystalů o velikosti do 1 mm (obr. 6). Velikost jednotlivých krystalů nepřevyšuje 100 μm. Tento typ thometzekitu vykazují výrazný skelný lesk a nápadnou žlutozelenou barvu, agregáty jsou neprůhledné, jednotlivé krystaly pak průsvitné. V asociaci vystupují krystaly fluoritu, opal a pravděpodobný mixit.

Rentgenová prášková data obou typů thometzekitu odpovídají publikovaným údajům pro tento minerální druh (Schmetzer et al. 1985); podrobněji byl studován thometzekit A (tab. 2). Vypřesněné mřížkové parametry jsou v tabulce 3 porovnány s daty uváděnými Krausem et al. (1998b); nižší přesnost získaných parametrů souvisí s minimálním množstvím materiálu dostupného pro studium a srůsty s dalšími minerály, zejména segnititem.

Chemické složení minerálů skupiny tsumcoritu je možno vyjádřit obecným



Obr. 4 Agregát thometzekitu, pravděpodobně pseudomorfóza po krystalu mimetitu, šířka obrázku 2 mm, foto J. Sejkora.

Obr. 5 Krystalické agregáty thometzekitu v dutině křemenné žiloviny, šířka obrázku 4 mm, foto J. Sejkora.



Obr. 6 Krystalické agregáty thometzekitu v dutině křemenné žiloviny, šířka obrázku 2 mm, foto J. Sejkora.



Tabulka 2 Rentgenová prášková data thometzekitu

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs.}	<i>l</i> _{obs.}	<i>d</i> _{calc.}
0	0	1	6.801	21	6.817
1	1	0	5.019	13	5.015
1	1	-1	4.708	58	4.715
2	0	-1	4.518	100	4.511
2	0	0	4.083	49	4.075
0	0	2	3.403	27	3.409
1	1	-2	3.276	34	3.275
0	2	0	3.180	39	3.180
2	0	1	2.966	71	2.958
0	2	1	2.875	52	2.882
3	1	-1	2.735	44	2.744
3	1	-2	2.603	34	2.595
2	0	-3	2.535	19	2.531
1	1	2	2.515	48	2.512
2	2	0			2.507
3	1	0	2.4994	16	2.4985
2	2	-2	2.3510	19	2.3574
4	0	-2	2.2541	21	2.2557
2	2	1	2.1621	32	2.1658
1	3	0	2.0508	39	2.0520
4	0	-3			2.0459
4	0	0	2.0359	37	2.0376
1	3	-1			2.0298
1	1	3	1.8840	36	1.8820
2	2	2	1.7916	29	1.7951
4	0	-4	1.7522	34	1.7559
0	0	4	1.7048	39	1.7043



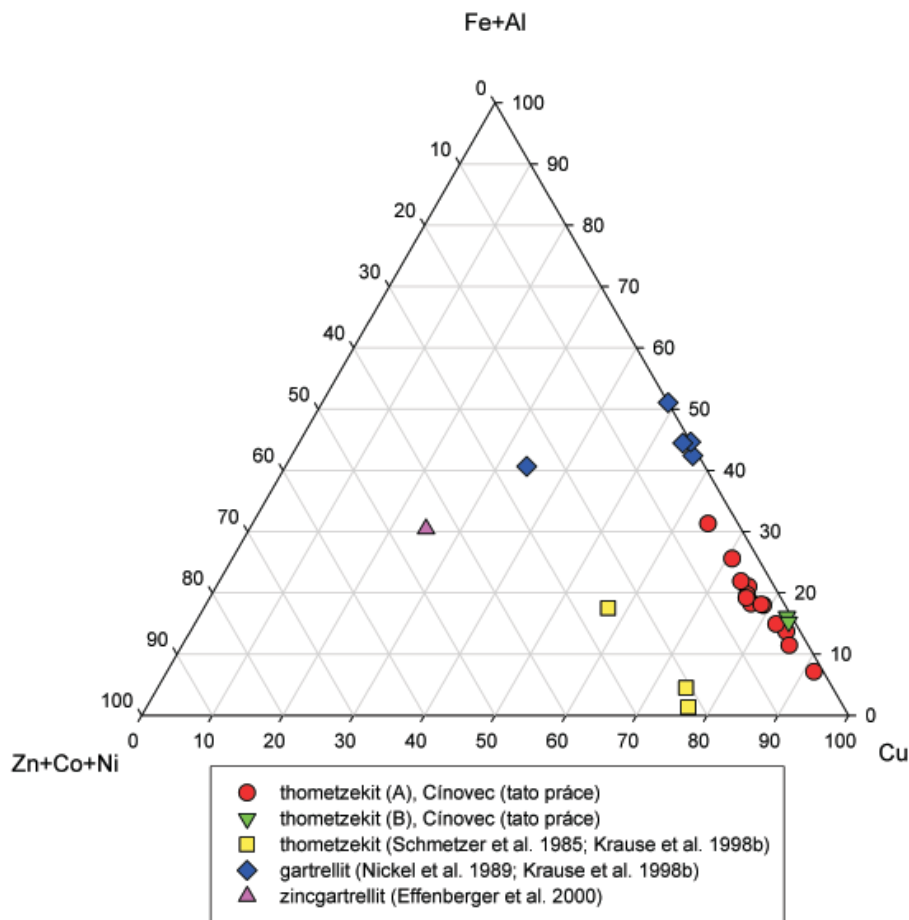
Tabulka 3 Parametry základní cely thometzekitu (pro monoklinickou prostorovou celu C2/m)

	Cínovec	Tsumeb #132	Tsumeb #120
	tato práce	Krause et al. (1998b)	Krause et al. (1998b)
a [Å]	9.141(12)	9.088(2)	9.112(4)
b [Å]	6.361(5)	6.311(1)	6.331(4)
c [Å]	7.646(8)	7.656(2)	7.667(4)
β [°]	116.92(6)	116.76(2)	116.74(5)
V [Å ³]	396.4(1.0)	392.0	395.0

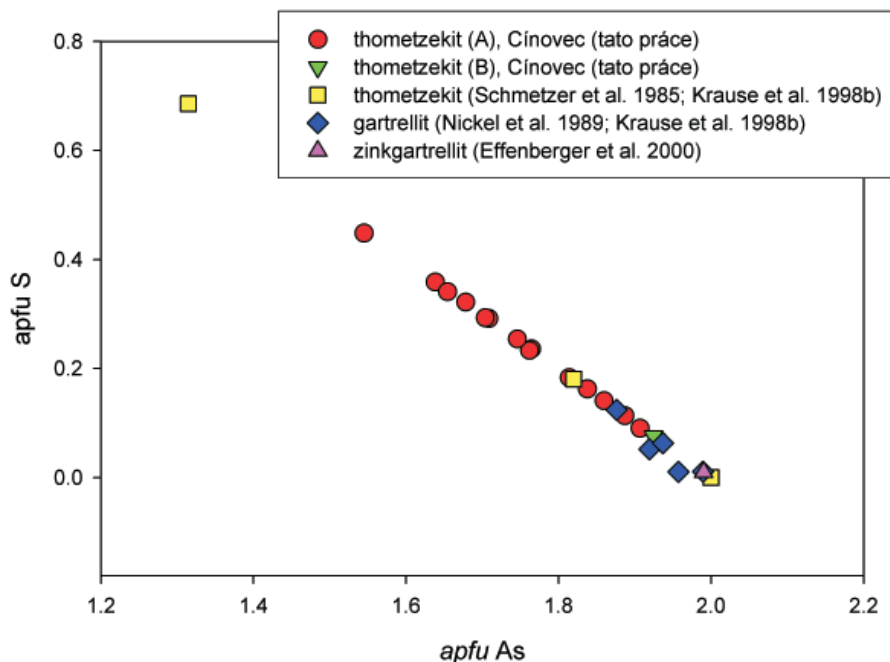
Tabulka 4 Reprezentativní chemické analýzy thometzekitu (hm. %)

	A ¹	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B ²	B	B
CaO	0.06	0.06	0.04	0.12	0.02	0.08	0.07	0.20	0.10	0.06	0.00	0.00	0.00
PbO	37.08	38.74	36.86	36.42	36.58	35.72	39.58	37.46	38.98	37.69	36.91	37.09	36.74
CuO	20.09	17.62	19.96	20.16	20.39	20.37	16.02	19.35	19.11	20.59	21.63	21.78	21.49
CoO	0.02	0.04	0.00	0.05	0.04	0.00	0.00	0.03	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00
NiO	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
ZnO	0.90	0.90	0.99	1.19	1.23	0.78	1.08	1.22	1.08	0.70	0.21	0.18	0.23
Fe ₂ O ₃	3.19	3.19	3.19	3.19	3.19	3.19	3.19	3.19	3.19	3.19	3.19	3.19	3.19
Al ₂ O ₃	1.01	1.01	1.07	0.89	1.24	1.54	1.36	0.78	0.78	0.75	0.99	1.16	0.83
As ₂ O ₅	30.86	31.56	31.20	31.05	29.80	32.72	34.09	30.21	30.41	28.78	34.88	35.09	34.66
P ₂ O ₅	0.02	0.03	0.00	0.05	0.00	0.00	0.04	0.05	0.04	0.00	0.01	0.03	0.00
SO ₃	3.05	2.22	2.90	2.86	3.54	1.37	1.12	4.34	3.64	3.85	0.92	0.88	0.95
F	0.20	0.15	0.17	0.19	0.23	0.23	0.27	0.23	0.14	0.19	0.27	0.30	0.25
H ₂ O*	4.28	4.02	4.08	4.07	3.93	4.35	4.42	4.63	4.03	4.04	5.05	5.05	5.04
F=O	-0.08	-0.06	-0.07	-0.08	-0.10	-0.10	-0.11	-0.10	-0.06	-0.08	-0.12	-0.12	-0.11
total	100.70	99.47	100.38	100.15	100.10	100.33	101.12	101.60	101.48	99.78	103.94	104.61	103.27
Ca ²⁺	0.007	0.007	0.005	0.014	0.003	0.009	0.008	0.022	0.011	0.007	0.000	0.000	0.000
Pb ²⁺	1.082	1.146	1.073	1.064	1.080	1.061	1.140	1.056	1.124	1.131	1.050	1.049	1.050
Σ M1	1.090	1.154	1.078	1.078	1.082	1.070	1.148	1.079	1.136	1.138	1.050	1.049	1.050
Cu ²⁺	1.645	1.463	1.631	1.653	1.688	1.697	1.294	1.531	1.547	1.735	1.726	1.729	1.724
Co ²⁺	0.002	0.003	0.000	0.004	0.004	0.000	0.000	0.002	0.002	0.002	0.000	0.000	0.000
Ni ²⁺	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.009	0.000	0.002	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn ²⁺	0.072	0.073	0.079	0.095	0.100	0.063	0.085	0.094	0.086	0.058	0.016	0.014	0.018
Σ M2 ²⁺	1.720	1.539	1.710	1.752	1.792	1.769	1.380	1.629	1.637	1.795	1.742	1.743	1.742
Fe ³⁺	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260
Al ³⁺	0.129	0.130	0.136	0.113	0.161	0.200	0.172	0.097	0.098	0.099	0.123	0.143	0.103
Σ M2 ³⁺	0.389	0.390	0.396	0.373	0.421	0.460	0.432	0.357	0.358	0.359	0.383	0.403	0.363
Σ M2	2.109	1.929	2.106	2.125	2.213	2.229	1.811	1.986	1.996	2.153	2.126	2.146	2.105
As ⁵⁺	1.750	1.814	1.764	1.762	1.708	1.887	1.907	1.654	1.704	1.678	1.926	1.928	1.924
P ⁵⁺	0.002	0.003	0.000	0.005	0.000	0.000	0.003	0.005	0.003	0.000	0.001	0.002	0.000
S ⁶⁺	0.248	0.183	0.236	0.233	0.292	0.113	0.090	0.341	0.293	0.322	0.073	0.069	0.076
Σ X	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
F	0.068	0.052	0.058	0.065	0.080	0.080	0.092	0.076	0.047	0.068	0.092	0.098	0.085
OH	0.968	1.104	1.118	1.117	1.201	0.883	0.938	0.841	1.167	1.063	0.537	0.561	0.513
F+OH	1.035	1.157	1.176	1.182	1.281	0.963	1.029	0.917	1.214	1.131	0.629	0.659	0.598
H ₂ O	1.032	0.896	0.882	0.883	0.799	1.117	1.062	1.159	0.833	0.937	1.463	1.439	1.487

A¹ průměr 14 bodových analýz thometzekitu (typ A), B² průměr 2 bodových analýz thometzekitu (typ B); H₂O* - obsah vypočtený na bázi vyrovnání valence a ideálního vzorce; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi (As+P+S) = 2 apfu.



Obr. 7 Cu-(Fe+Al)-(Zn+Co+Ni) ternární graf pro thomtezekit z Cínovce v porovnání s publikovanými daty monoklinického thomtezekitu, triklinického gartrellitu a zinkgartrellitu.



Obr. 8 Rozsah AsS_{-1} izomorfie v monoklinickém thomtezekitu a triklinickém gartrellitu a zinkgartrellitu.

vzorcem $M1M2_2(XO_4)_2(OH, H_2O)_2$ (Krause et al. 1998b). Pro triklinické členy této skupiny (gartrellit, fosfogartrellit, zinkgartrellit) je charakteristické uspořádání kationtů ve dvou rozdílných M2 pozicích: M2A a M2B (Krause et al. 1998a,b; Effenberger et al. 2000). Pro oba dva typy studovaného thomtezekitu z Cínovce (tab. 4) je charakteristické dominantní zastoupení Cu v M2 pozici (1.29 - 1.88 apfu). Na rozdíl od publikovaných analýz thomtezekitu (Schmetzer et al. 1985; Krause et al. 1998b) studované vzorky obsahují jen zcela minimální obsahy Zn v rozmezí 0.01 - 0.10 apfu a dominantním izomorfním prvkem v M2 pozici je Fe^{3+} se zjištěnými obsahy 0.09 - 0.46 apfu (obr. 7). Na základě experimentálních dat pro studované vzorky z Cínovce nelze vyloučit, že by se mohlo jednat o dosud nepopsaný triklinický „PbCu(Cu,Fe)“ analog minerálů gartrellitu „PbCuFe“ a zinkgartrellitu „Pb(Zn,Fe)(Zn,Cu)“ (Krause et al. 1998b; Effenberger et al. 2000). Zvýšené obsahy $(SO_4)^{2-}$ zjištěné v aniontu studovaných vzorků z Cínovce (0.07 - 0.45 pfu) však odpovídají spíše monoklinickému thomtezekitu (obr. 8); v gartrellitu a zinkgartrellitu je popisovaný rozsah SA_{-1} izomorfie výrazně nižší (Krause et al. 1998b; Effenberger et al. 2000).

Walpurgin

Walpurgin byl zjištěn v dutině hrubozrnné křemenné žiloviny jako srostlice dobře vyvinutých protáhlých krystalů o délce do 2 mm (obr. 9). Krystaly jsou průsvitné až průhledné, se skelným až masným leskem a světle voskové žlutou barvou. Na studovaném vzorku nebyly zjištěny výskyty dalších primárních nebo supergenních minerálů.

Rentgenová prášková data walpurginu z Cínovce (tab. 5) velmi dobře odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi; vypřesněné parametry základní cely (tab. 6) jsou v dobré shodě s daty uváděnými pro walpurgin jen s minimálními obsahy izo-



Obr. 9 Skupina krystalů walpurginu v dutině křemenné žiloviny, šířka obrázku 2.5 mm, foto J. Sejkora.

Tabulka 5 Rentgenová prášková data walpurginu

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs.}	<i>l</i> _{obs.}	<i>d</i> _{calc.}
0	1	0	10.189	100	10.210
1	0	0	6.652	34	6.659
1	-1	0	5.697	24	5.690
0	2	0	5.102	15	5.105
1	0	-1	4.952	11	4.957
1	-2	0	4.138	9	4.138
0	2	-1	4.010	12	4.009
1	2	0	3.979	14	3.970
1	-1	1	3.448	16	3.449
0	3	0	3.401	34	3.403
0	2	1	3.264	27	3.267
2	-1	-1	3.133	43	3.133
2	1	0			3.126
1	-2	1	3.097	14	3.105
1	3	-1	3.054	26	3.054
1	1	-2	2.740	12	2.741
0	3	1	2.589	6	2.586
1	-4	0	2.4195	13	2.4183
3	-1	0	2.1877	10	2.1886
3	-2	0	2.0691	6	2.0683
3	2	-2	2.0144	4	2.0115
1	5	0	1.9299	8	1.9291
3	-3	0	1.8977	10	1.8968
2	-3	-2	1.8617	7	1.8609
3	-1	1	1.8124	3	1.8113
1	5	-2	1.8074	5	1.8093
3	0	1			1.8052
2	1	-3	1.8041	4	1.8067
1	-4	2	1.7992	3	1.7981
4	0	-1	1.7815	6	1.7827
3	4	-1	1.7798	4	1.7806
3	1	1	1.7424	5	1.7457
1	3	-3	1.7339	6	1.7308

Tabulka 6 Parametry základní cely walpurginu (pro triklinickou prostorovou celu P-1)

	Cínovec	Schneeberg	Harrachov	Jáchymov
	tato práce	Mereiter (1981)	Mereiter (1982)	Sejkora et al. (1994)
<i>a</i> [Å]	7.138(3)	7.136(3)	7.135(2)	7.128(3)
<i>b</i> [Å]	10.430(6)	10.436(5)	10.462(4)	10.414(4)
<i>c</i> [Å]	5.495(5)	5.495(2)	5.494(1)	5.492(3)
α [°]	101.54(5)	101.55(3)	101.47(2)	101.58(3)
β [°]	110.97(4)	110.86(3)	110.82(2)	110.78(3)
γ [°]	88.15(4)	88.21(3)	88.20(2)	88.15(3)
<i>V</i> [Å ³]	373.9(6)	374.3	374.0	373.0(3)
				Ondruš et al. (1997)
				7.111(4)
				10.38(1)
				5.495(2)
				101.48(1)
				110.72(1)
				88.044(9)
				371.5

Tabulka 7 Chemické složení walpurginu (hm. %)

	mean	1	2	3
PbO	0.36	0.31	0.49	0.29
Bi ₂ O ₃	61.95	62.22	61.14	62.50
SiO ₂	0.69	0.34	0.87	0.84
As ₂ O ₅	12.99	13.99	12.42	12.57
P ₂ O ₅	0.21	0.18	0.24	0.22
UO ₃	17.47	17.18	17.94	17.29
H ₂ O*	2.30	2.34	2.27	2.28
total	95.98	96.57	95.38	95.98
Pb ²⁺	0.026	0.022	0.035	0.021
Bi ³⁺	4.170	4.108	4.163	4.241
Si ⁴⁺	0.179	0.088	0.231	0.222
As ⁵⁺	1.773	1.873	1.715	1.729
P ⁵⁺	0.047	0.039	0.055	0.049
U ⁶⁺	0.958	0.924	0.995	0.956
H ⁺	4.004	3.996	3.998	4.002

H₂O* - obsah vypočtený na základě obsahu 2 H₂O v ideálním vzorci walpurginu; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi (As+P+Si) = 2 apfu.

morfního P (Sejkora et al. 2002, 2004). Při studiu jeho chemického složení (tab. 7) byly v aniontu zjištěny vedle dominantního As i minoritní obsahy P (0.04 - 0.06 *apfu*) a obsahy Si v rozmezí 0.09 až 0.23 *apfu*. Minoritní obsahy Si (do 0.08 *apfu*) byly dosud uváděny jen ve fosfowalpurginu ze Smrkovce (Sejkora et al. 2004). Empirický vzorec studovaného walpurginu z Cínovce je možno na bázi $\text{As+Si+P} = 2 \text{ apfu}$ vyjádřit jako $(\text{Bi}_{4.17}\text{Pb}_{0.03})_{\Sigma 4.20}\text{O}_4(\text{UO}_2)_{0.96}[(\text{AsO}_4)_{1.77}(\text{SiO}_4)_{0.18}(\text{PO}_4)_{0.05}]_{\Sigma 2.00} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Závěr

Na opuštěném Sn-W ložisku Cínovec v Krušných horách byly poprvé zjištěny výskyty minerálů skupiny crandallitu (zonální krystaly tvořené florencitem-(Ce), goyazitem, crandallitem), dva typy krystalických agregátů thometzekitu a skupiny drobných krystalů walpurginu. Pro vzácný PbCu-arsenát thometzekit je Cínovec první lokalitou v České republice, kde byl dosud identifikován.

Poděkování

V této práci jsou uvedeny výsledky výzkumu, který byl finančně podpořen Ministerstvem kultury ČR v rámci projektu MK00002327201. Milou povinností autorů je poděkovat recenzentům za poskytnutí řady podnětů k zvýšení odborné kvality tohoto příspěvku.

Literatura

- Burnham Ch. W. (1962): Lattice constant refinement. - *Carnegie Inst. Washington Year Book* **61**, 132-135.
- Čabla V., Tichý K. (1965): Nové výsledky geologického průzkumu na Cínovci. - *Sbor. geol. Věd, Ložisk. Geol.* **5**, 107-133
- Čada M. a kolektiv (1978): Šest set let dolování na Cínovci. - *Krajské muz. Teplice*, 197 s.
- Effenberger H., Krause W., Bernhardt H. J., Martin M. (2000): On the symmetry of tsumcorite group minerals based on the new species rappoldite and zincgartrellite. - *Mineral. Mag.* **64**, 1109-1126.
- Jansa J., Novák F., Pauliš P., Scharmová M. (1998): Supergenní minerály Sn-W ložiska Cínovec v Krušných horách (Česká republika). - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **6**, 83-101.
- Krause W., Belendorff K., Bernhardt H. J. (1998a): Phosphogartrellite, $\text{PbCuFe}(\text{PO}_4)_2(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_2$, a new member of the tsumcorite group. - *N. Jb. Miner. Mh.*, 111-118.
- Krause W., Belendorff K., Bernhardt H. J., McCammon C., Effenberger H., Mikenda W. (1998b): Crystal chemistry of the tsumcorite-group minerals. New data on ferriotharmeyerite, tsumcorite, thometzekite, mounaite, helmutwinklerite, and a redefinition of gartrellite. - *Eur. J. Mineral.* **10**, 179-206.
- Mereiter K. (1981): Die Kristallstrukturen von Atelestiit und Walpurgin. - *Fortsch. Miner.* **29**, 126-127.
- Mereiter K. (1982): The crystal structure of walpurgite, $(\text{UO}_2)\text{Bi}_4\text{O}_4(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. - *Tschermaks miner. petr. Mitt.* **30**, 129-139.
- Nickel E. H., Robinson B. W., Gerald J. F., Birch W. D. (1989): Gartrellite, a new secondary arsenate mineral from Ashburton Downs, W. A. and Broken Hill, N. S. W. - *Austral. Mineral.* **4**, 83-89.
- Ondruš P. (1993): ZDS - A computer program for analysis of X-ray powder diffraction patterns. - *Materials Science Forum*, 133-136, 297-300, EPDIC-2. Enche-de.
- 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**, 3-76.
- Pauliš P., Novák F., Kořátko L., Jonáš J., Dvořák Z., Ševců J. (2008): Nové výskyty nerostů na Sn-W ložisku Cínovec (Czech Republic). - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **16/1**, 113-117.
- Pouchou J. L., Pichoir F. (1985): "PAP" ($\phi\rho Z$) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis* (J. T. Armstrong, ed.). San Francisco Press, San Francisco, 104-106.
- Sejkora J., Čejka J., Hloušek J., Novák M., Šrein V. (2004): Phosphowalpurgite, the (PO_4) -dominant analogue of walpurgite, from Smrkovec, Slavkovský Les Mountains, Czech Republic. - *Can. Mineral.* **42**, 963-972.
- Sejkora J., Čejka J., Hloušek J., Šrein V., Novotná M. (2002): Phosphatian walpurgite from Smrkovec, the Slavkovský Les Mts. (the Czech Republic): its description and physico-chemical characteristic. - *N. Jb. Miner. Mh.*, **8**, 353-367.
- Sejkora J., Čejka J., Šrein V. (2001): Pb dominant members of crandalite group from Cínovec and Moldava deposits, Krušné hory Mts. (Czech Republic). - *J. Czech Geol. Soc.* **46**, 53-68.
- Sejkora J., Veselovský F., Šrein V. (1994): The supergene mineralization of uranium occurrence Rýžoviště near Harrachov (Krkonoše Mts., Czech Republic). - *Acta Mus. Nat. Pragae, Ser. B, Hist. Nat.* **50**, 55-91.
- Schmetzer K., Nuber B., Medenbach O. (1985): Thometzekite, a new mineral from Tsumeb, Namibia, and symmetry relations in the tsumcorite-helmutwinklerite family. - *N. Jb. Miner. Mh.*, **10**, 446-452.
- Štemprok M. (1965): Petrografie a vertikální rozsah mineralizace v cínovecké žulové klenbě. - *Sbor. geol. Věd, Ložisk. Geol.* **5**, 7-106.
- Štemprok M. a kolektiv (1987): Závěrečná likvidační zpráva Cínovec - žíly. Minerogeneze rudního ložiska Cínovec. - MS, Rudné doly Příbram, 328 s.
- 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.