

Agardit-(Y) z ložiska Sn-W Cínovec v Krušných horách (Česká republika)

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

Jiří SEJKORA¹⁾, Petr PAULIŠ²⁾ a Jaroslav KOPISTA³⁾

¹⁾ Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice

²⁾ Smišková 564, 284 01 Kutná Hora

³⁾ 538 32 Uhřetice 24

SEJKORA J., PAULIŠ P., KOPISTA J. (2011): Agardit-(Y) z ložiska Sn-W Cínovec v Krušných horách (Česká republika). - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 19/1, 64-68. ISSN: 1211-0329.

Abstract

Rare Y-REE copper arsenate, mineral agardite-(Y), was found in the material from the abandoned Sn-W deposit, Krušné hory Mountains, northern Bohemia, Czech Republic. Agardite-(Y) forms very light green hemispherical to spherical aggregates up to 0.2 mm in association with green chrysocolla and yellow baryte in cavity of quartz gangue. Agardite-(Y) is hexagonal, space group $P6_3/m$, the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data are: a 13.5448(8), c 5.8804(6) Å and V 934.3(1) Å³. Electron microprobe analyses correspond to empirical formula $(Y_{0.26}Dy_{0.14}Yb_{0.13}Nd_{0.08}Er_{0.08}Pb_{0.08}Gd_{0.07}Sm_{0.07}Ce_{0.01}La_{0.01}Ca_{0.01})_{\Sigma 0.94}Cu_{5.96}[(AsO_4)_{2.46}(SiO_4)_{0.53}(PO_4)_{4.01}]_{\Sigma 3.00}(OH)_{5.08} \cdot 3H_2O$ on the basis $(As+Si+P) = 3$ apfu.

Key words: agardite-(Y), X-ray powder diffraction, chemical composition, the Cínovec ore deposit, the Krušné hory Mts., Czech Republic

Úvod

Minerály ze skupiny mixitu patří v České republice k poměrně vzácným minerálním fázím. Mixit byl jako nový minerál popsán z Jáchymova, později byl zjištěn v Moldavě, Cínovci, Krupce, Huberově pni v Krásně a ve Smrkovci u Mariánských Lázní. Zálesit byl jako nový minerál popsán na uranovém ložisku Zálesí u Javorníka ve Slezsku, spolu s ním byl pouze na jednom vzorku zjištěn i petersit-(Y). Nepojmenovaný nový Ce-dominantní analog petersitu-(Y) byl zjištěn v asociaci s kalciopetersitem v křemenných hydrotermálních žilách pronikajících droby v lomu poblíž Domašova nad Bystřicí u Olomouce (Pauliš 2011). Z REE-dominantních členů skupiny mixitu je relativně nejhojnější agardit-(Y), zjištěný v Jáchymově (Ondruš et al. 1997) a v Medvědině v Krkonoších (Plášil et al. 2009). Agardit-(La) byl dosud zjištěn pouze na haldě historického dolu Hůr u Horní Krupky (Sejkora et al. 2007) a agardit-(Ce) ve Vrančicích u Příbrami (Sejkora et al. 2008).

Charakteristika výskytu

Opuštěné cíno-wolframové ložisko Cínovec se nachází cca 15 km s. od Teplic ve vrcholové části Krušných hor na hranicích České republiky a SRN. Žilné Sn-W ložisko Cínovec je situováno ve vrcholové části elevace lithných albitových granitů, která vytváří na povrchu nepravidelnou elipsu s rozměry cca 800 x 1500 m. „Klasické“ žilné ložisko Cínovec (těžené 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 informace o historii dolování v Cínovci, jeho geologii i mineralogii je možné najít v pracích Čady et al. (1978), Štemproka et al. (1987), Jansy et al. (1998), Pauliše et al. (2008) a Sejkory et al. (2009). Bohatá supergenní mineralizace (více než 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), výskytu dalších supergenních minerálů ze stejné oblasti popisují Sejkora et al. (2001, 2009). Pauliš et al. (2008) pak studovali nálezy supergenní mineralizace v oblasti nedaleko jámy Traugott (3. patro dolu) a na 2. patře historického dolu Petry.

Metodika výzkumu

Povrchová morfologie vzorků byla sledována v dopadajícím světle pomocí optického mikroskopu Nikon SMZ1500 s digitální kamerou DXM1200F; její detaily pak v obrazu sekundárních elektronů na elektronovém scanovacím mikroskopu Hitachi S-3700N (Národní muzeum, Praha).

Rentgenová prášková difrakční data agarditu-(Y) byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití CuK α záření (40 kV, 40 mA). Práškový preparát byl nanesen v acetonové suspenzi na nosič zhotovený z monokrystalu křemíku a následně pak byla pořízena difrakční data ve step-scanning režimu (0.01°, variabilní načítací čas 1 - 30 s/krok). 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 krystalo-

vých strukturálních dat publikovaných v práci Aruga, Nakai (1985). Parametry základní cely byly vypřesněny pomocí programu Burnhama (1962).

Chemické složení agarditu z Cínovce bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta, MU Brno) za podmínek: vlnově disperzní analýza, napětí 15 kV, proud 10 nA, průměr svazku 5 μm , standardy: wollastonit (Ca), PbSe (Pb), brabantit (P), lammerit (Cu, As), andradit (Si), YAG (Y), CePO_4 (Ce), NdF_3 (Nd), SmF_3 (Sm), $\text{YbP}_5\text{O}_{14}$ (Yb), YErAG (Er), DyGI (Dy), GdF_3 (Gd) a LaPO_4 (La). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985). Nižší sumy chemických analýz jsou pravděpodobně vyvolány minimálními rozměry analyzovaných jehlicovitých krystalů.

Charakteristika agarditu-(Y)

Agardit-(Y) byl zjištěn v materiálu odebraném z pilířů žíly č. 1 mezi 1. a 2. patrem dolu Cínovec. Vytváří nazelenale bělavé až velmi světle zelené polokulovité až kulovité agregáty o velikosti do 0,2 mm (obr. 1 a 2) složené z radiálně až náhodně uspořádaných jehlicovitých krystalů o délce do 50 μm a průměru jen do 1 - 2 μm (obr. 3 a 4), které narůstají na průsvitné rozpraskané agregáty zeleného rentgenamorfního chryzokolu. Agardit-(Y) byl zatím zjištěn pouze v jediné asi 2 cm velké drůzové dutině v šedém žilném křemenu v asociaci s tabulkovitým krystalem žlutého barytu o velikosti do 3 mm; na puklinách křemenné žiloviny v okolí popisované drůzové dutině jsou velmi hojné slabé žluté povlaky russellitu.

Rentgenová prášková data agarditu-(Y) z Cínovce (tab. 1) velmi dobře odpovídají publikovaným údajům i teoretickým hodnotám vypočteným z krystalové struktury v práci Aruga, Nakai (1985). Zpřesněné parametry jeho základní cely (tab. 2) jsou v souladu s publikovanými daty pro agardit. Vzhledem k rozsahu izomorfie v A- (REE-Y, Ca, Pb apod.) a T-pozici obecného vzorce (As-P) nelze na základě rentgenových práškových dat ani vypřesněných mřížkových parametrů jednotlivé REE-Ca-Pb členy skupiny mixitu jed-

noznačně rozlišit (Olimi et al. 1991; Sejkora, Šrein 1996; Kunov et al. 2002; Frost et al. 2005); významnější rozdíly v hodnotách parametrů základní cely byly pozorovány jen pro Bi- (mixit) nebo P-dominantní (petersit) členy této skupiny (Plášil et al. 2009).

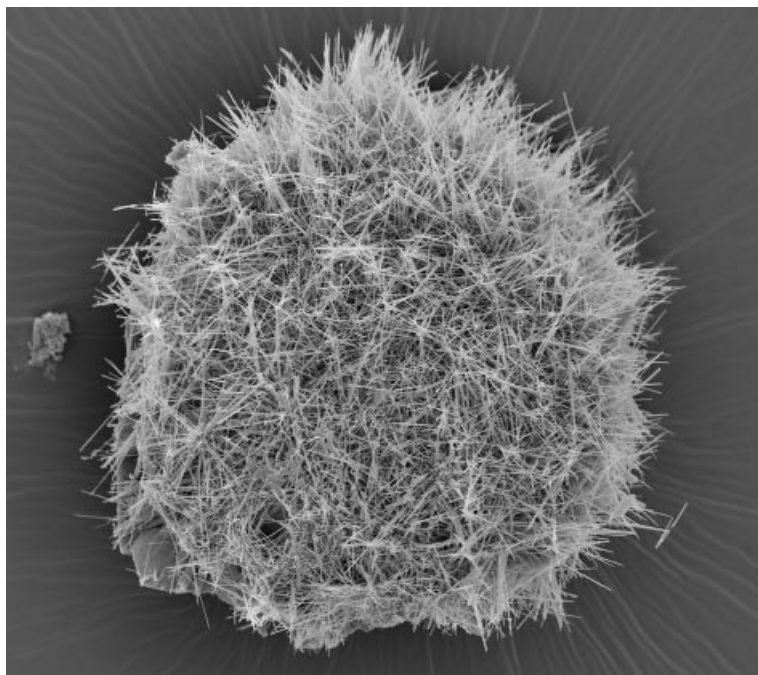
Chemické složení agarditu jako minerálu skupiny mixitu lze vyjádřit obecným vzorcem $\text{ACu}_6(\text{TO}_{4,3})(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Na základě obsazení A- a T- pozic obecného vzorce jsou pak definovány jednotlivé minerální druhy této skupiny. V A-pozici strukturálního vzorce je možná široká izomorfie



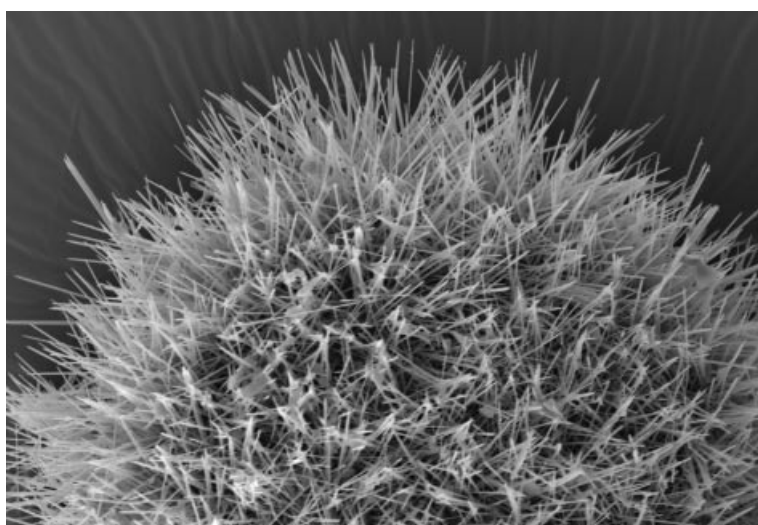
Obr. 1 Hojné nazelenalé polokulovité agregáty agarditu-(Y) narůstající na tmavě zelený chryzokol, Cínovec. Foto J. Sejkora, šířka obrázku 4 mm.



Obr. 2 Nazelenalé polokulovité agregáty agarditu-(Y) složené z velmi drobných jehlicovitých krystalů narůstající na tmavě zelený chryzokol, Cínovec. Foto J. Sejkora, šířka obrázku 1,3 mm.



Obr. 3 Jehlicovité krystaly agarditu-(Y), Cínovec. SEM foto J. Sejkora, šířka obrázku 300 μm .



Obr. 4 Radiálně uspořádané jehlicovité krystaly agarditu-(Y), Cínovec. SEM foto J. Sejkora, šířka obrázku 180 μm .

Tabulka 1 Rentgenová prášková data agarditu-(Y) z Cínovce

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$
1	0	0	11.734	100.0	11.730
1	2	0	4.433	8.3	4.434
2	0	1	4.153	2.6	4.153
3	0	0	3.910	4.0	3.910
1	2	1	3.540	6.5	3.540
2	2	0	3.386	1.5	3.386
3	1	0	3.253	6.0	3.253
2	2	1	2.933	11.5	2.934
1	0	2	2.852	1.5	2.852
1	1	2	2.697	3.9	2.697
2	3	0	2.691	3.1	2.691
4	1	0	2.559	6.1	2.560
1	2	2	2.4504	10.5	2.4504
2	4	0	2.2175	0.8	2.2168
5	0	1	2.1812	0.5	2.1790
5	1	0	2.1067	0.4	2.1068
4	0	2	2.0751	0.6	2.0763
2	3	2	1.9850	0.5	1.9851
4	3	0	1.9287	0.9	1.9284
4	3	1	1.8323	0.6	1.8324
1	2	3	1.7929	0.7	1.7928
3	3	2	1.7905	1.7	1.7906
2	4	2	1.7700	1.0	1.7701
1	5	2	1.7127	0.8	1.7125
4	4	0	1.6928	0.6	1.6931
3	5	0	1.6753	0.5	1.6757
6	0	2	1.6279	1.2	1.6280
3	4	2	1.6121	0.9	1.6125
5	2	2	1.5837	0.8	1.5829
7	1	0	1.5537	0.6	1.5537
6	1	2	1.5284	0.5	1.5282
0	0	4	1.4702	2.6	1.4701
7	2	0	1.4330	0.8	1.4331
1	2	4	1.3954	0.2	1.3954

Tabulka 2 Mřížkové parametry agarditu-(Y) pro hexagonální prostorovou grupu $P6_3/m$

lokality	citace	A-pozice	T-pozice	a [Å]	c [Å]	V [Å ³]
Cínovec	tato práce	Y, Dy, Yb...	As>Si	13.5448(8)	5.8804(6)	934.3(1)
Medvědín	Plášil et al. (2009)	Y, Ca, Pb...	As>P, Si	13.552(1)	8.877(3)	934.7(4)
Setoda (Japonsko)	Aruga, Nakai (1985)	Y, Ca...	As	13.583	5.895	941.9
Bou Skour (Maroko)	Dietrich et al. (1969)	Y, Ca...	As	13.55(5)	5.87(2)	933(10)
Jáchymov	Ondruš et al. (1997)	-	-	13.52(1)	5.86(1)	928
M. Cidro (Itálie)	Olimi et al. (1991)	Y, Al, Ca	As>>P	13.647	5.912	953.6
M. Cidro (Itálie)	Olimi et al. (1991)	Y, Ca, Bi	As>>P	13.650	5.815	953.6
S. Lucia (Itálie)	Olimi et al. (1991)	Y, Ca	As	13.625	5.906	950.8
S. Duchesa (Itálie)	Olimi et al. (1991)	Y, Pb, Ca	As>P	13.618	5.900	947.8
S. Duchesa (Itálie)	Olimi et al. (1991)	Y, Pb	As>P	13.481	5.905	930
S. Duchesa (Itálie)	Olimi et al. (1991)	Y, Ca	As>P	13.623	5.902	947.8
S. Duchesa (Itálie)	Olimi et al. (1991)	Y, Ca	As>P	13.39	5.87	911

Tabulka 3 Chemické složení agarditu-(Y) z Cínovce (hm. %)

	mean	1	2	3
PbO	1.52	1.46	1.57	1.55
CaO	0.03	0.07	0.03	0.00
CuO	42.99	42.44	43.34	43.21
Y ₂ O ₃	2.63	2.63	2.71	2.57
La ₂ O ₃	0.13	0.12	0.12	0.16
Ce ₂ O ₃	0.18	0.20	0.18	0.17
Nd ₂ O ₃	1.24	1.25	1.23	1.25
Sm ₂ O ₃	1.07	1.12	1.05	1.06
Gd ₂ O ₃	1.11	1.14	1.08	1.09
Dy ₂ O ₃	2.30	2.28	2.31	2.32
Er ₂ O ₃	1.37	1.44	1.33	1.35
Yb ₂ O ₃	2.29	2.23	2.32	2.32
SiO ₂	2.89	2.58	3.11	2.98
As ₂ O ₅	25.62	25.27	25.58	26.00
P ₂ O ₅	0.06	0.05	0.02	0.12
H ₂ O*	9.04	9.05	9.07	9.01
total	94.49	93.29	95.04	95.16
Pb ²⁺	0.075	0.074	0.077	0.075
Ca ²⁺	0.006	0.015	0.005	0.000
Cu ²⁺	5.964	6.076	5.951	5.871
Y ³⁺	0.257	0.265	0.262	0.246
La ³⁺	0.009	0.008	0.008	0.010
Ce ³⁺	0.012	0.014	0.012	0.011
Nd ³⁺	0.081	0.084	0.080	0.080
Sm ³⁺	0.068	0.073	0.065	0.066
Gd ³⁺	0.067	0.072	0.065	0.065
Dy ³⁺	0.136	0.139	0.135	0.135
Er ³⁺	0.079	0.086	0.076	0.076
Yb ³⁺	0.128	0.129	0.129	0.127
Σ REE	0.839	0.869	0.832	0.817
Si ⁴⁺	0.531	0.489	0.565	0.536
As ⁵⁺	2.460	2.504	2.432	2.445
P ⁵⁺	0.010	0.007	0.003	0.018
Σ T	3.000	3.000	3.000	3.000
OH	5.077	5.447	4.997	4.806
H ₂ O	2.998	2.997	3.001	3.002

H₂O* - obsah vypočtený na bázi vyrovnání valence a teoretického obsahu 3 H₂O; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi (As+P+Si) = 3 *apfu*.

- zjištěny zde byly obsahy Bi, Al, Y a REE, Ca, Pb a menší míře i Fe a dalších prvků, v aniontové T-pozici se izomorfne zastupují především As a P a v menší míře i Si a další prvky (Olmi et al. 1991). Ve strukturní pozici A studovaného minerálu z Cínovce (tab. 3) vždy převládá ΣREE+Y (0.82 - 0.87 *apfu*) nad minoritním Pb (do 0.08 *apfu*) a Ca (do 0.02 *apfu*), jedná se tedy jednoznačně o agardit. Vzhledem k tomu, že mezi REE+Y vždy mírně převládá Y (0.25 - 0.27 *apfu*) nad dalšími REE prvky, odpovídá tento minerál podle Levinsonova (1966) pravidla názvu agardit-(Y). Od většiny dosud publikovaných chemických analýz agarditu-(Y) se studovaný materiál z Cínovce výrazně odlišuje jen zcela minimálními obsahy Ca a Pb a zvýšenými obsahy Dy a Yb. V aniontové T pozici vzorce As se zjištěnými obsahy 2.43 - 2.50 *apfu* převládá nad Si (0.49 - 0.57) a minoritním P (do 0.02 *apfu*). Empirický vzorec agarditu-(Y) z Cínovce lze vyjádřit (průměr 3 bodových analýz) na bázi (As+P+Si) = 3 *apfu* jako $(Y_{0.26} Dy_{0.14} Yb_{0.13} Nd_{0.08} Er_{0.08} Pb_{0.08} Gd_{0.07} Sm_{0.07} Ce_{0.01} La_{0.01} Ca_{0.01})_{\Sigma 0.94} Cu_{5.96} [(AsO_4)_{4.246} (SiO_4)_{4.053} (PO_4)_{0.01}]_{\Sigma 3.00} (OH)_{5.08} \cdot 3H_2O$.

Závěr

Nález agarditu-(Y) je po nálezu florencitu-(Ce) (Sejkorra et al. 2009) dalším zjištěním REE minerálu v supergenní zóně Sn-W ložiska Cínovec v Krušných horách. Jeho výskyt zde není úplným překvapením; řadu primárních REE minerálů v granitoidech cínovecké elevace popisují Johan a Johan (2005). Ostatní dosud známé výskyt REE minerálů v supergenních zónách České republiky jsou vyjma ložiska Vrančice u Příbrami vázány na zrudnění vyvinuté v krystalických břidlicích (Medvědí, Jáchymov, Zálesí, Rýžoviště u Harrachova, Krupka) nebo sedimentárních horninách (kulmské droby u Domašova nad Bystřicí).

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat za spolupráci při laboratorním studiu R. Škodovi (elektronová mikroanalýza - Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Brno) a B. Ekrtovi (elektronová mikroskopie - Národní muzeum, Praha). Předložená práce vznikla v rámci projektu MK00002327201, finančně podpořeného Ministerstvem kultury ČR.

Literatura

- Aruga A., Nakai I. (1985): Structure of Ca-rich Agardite, $(Ca_{0.40} Y_{0.31} Fe_{0.09} Ce_{0.06} La_{0.04} Nd_{0.01}) Cu_{6.19} [(AsO_4)_{2.42} (HASO_4)_{0.49}] (OH)_{6.38} \cdot 3H_2O$. - *Acta Cryst.* **C41**, 161-163.
- 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 muzeum Teplice, 1-197. Teplice.
- Frost R. L., McKinnon A. R., Williams P. A., Erickson K. L., Weier M. L., Leverett P. (2005): Studies of natural and synthetic agardites. - *N. Jb. Miner., Abh.* **181**, 11-19.
- Dietrich J. E., Orliac M., Permingeat F. (1969): L'agardite, une nouvelle espèce minérale, et le problème du chlorite. - *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* **92**, 420-434.
- Jansa J., Novák F., Pauliš P., Scharmová M. (1998): Supergenní minerály Sn-W ložiska Cínovec v Krušných horách (Česká republika). - *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **6**, 83-101.

- Johan Z., Johan V. (2005): Accessory minerals of the Cínovec (Zinnwald) granite cupola, Czech Republic: indicators of petrogenetic evolution. - *Mineral. Petrol.* **83**, 113-150.
- Kunov A. Y., Nakov R. A., Stanchev C. D. (2002): First agardite-(Y), -(Nd), -(La) find in Bulgaria. - *N. Jb. Miner., Mh.* 107-116.
- Levinson A. A. (1966): A system of nomenclature for rare-earth minerals. - *Am. Mineral.* **51**, 152-158.
- Olmi F., Sabelli C., Trosti Ferroni R. (1991): A contribution to the crystal chemistry of mixite group minerals from Sardinia (Italy). - *N. Jb. Miner., Mh.*, 487-499.
- 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. (2011): Nový přehled minerálů České republiky a jejich lokalit. - Kuttna, Kutná Hora, 1-232.
- Pauliš P., Novák F., Kořátko L., Jonáš J., Dvořák Z., Ševců J. (2008): Nové výskyty nerostů na Sn-W ložisku Cínovec. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **16/1**, 113-117.
- Plášil J., Sejkora J., Čejka J., Škácha P., Goliáš V. (2009) Supergene mineralization of the Medvědí uranium deposit, Krkonoše Mountains, Czech Republic. - *J. Geosci.* **54**, 15-56.
- Pouchou J. L., Pichoir F. (1985): "PAP" ($\phi\rho Z$) procedure for improved quantitative microanalysis. - In: *Microbeam Analysis* (J. T. Armstrong, ed.). San Francisco Press, San Francisco, pp 104-106.
- Sejkora J., Čejka J., Šrein V. (2001): Pb-dominant members of crandallite group from Cínovec and Moldava deposits, Krušné hory Mts. (Czech Republic). - *J. Czech Geol. Soc.* **46**, 1, 53-68.
- Sejkora J., Škoda R., Škácha P., Bureš B., Dvořák Z. (2009): Nové mineralogické nálezy na Sn-W ložisku Cínovec v Krušných horách (Česká republika). - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **17/2**, 23-30.
- 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., Šrein, V. (1996): Příspěvek ke krystalochemii mixitu z lokalit v Českém masívu. - *Zpr. geol. Výzk. v R.* 1995, 153-155.
- Sejkora J., Toegel V., Pauliš P. (2008): Agardit-(Ce) ze supergenní zóny ložiska Vrančice u Příbrami (Česká republika). - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **16/2**, 217-220.
- Štemprok M. (1965): Petrografie a vertikální rozsah mineralizace v cínovecké žulové klenbě. - *Sbor. geol. Věd, ložisk. Geol.* **5**, 7-106.
- Štemprok M. a kolektiv (1987): Závěrečná likvidační zpráva Cínovec-žily. - MS, Rudné doly Příbram, 328 s.
- 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.