

Corkit a bariofarmakosiderit-Q z Vysoké u Havlíčkova Brodu (Česká republika)

Corkite and bariopharmacosiderite-Q from Vysoká hill near Havlíčkův Brod (Czech Republic)

PETR PAULIŠ¹⁾, STANISLAV KOPECKÝ²⁾ A IVANA JEBAVÁ³⁾

¹⁾ Smíškova 564, 284 01 Kutná Hora

²⁾ Žižkov II/1294, 588 01 Havlíčkův Brod

³⁾ Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice

PAULIŠ P., KOPECKÝ S., JEBAVÁ I. (2012) Corkit a bariofarmakosiderit-Q z Vysoké u Havlíčkova Brodu (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 20, 1, 106-109*. ISSN: 1211-0329.

Abstract

Supergene mineralization with corkite and bariopharmacosiderite-Q, formed by alteration of primary arsenopyrite and galena, was found at the Vysoká hill situated 5 km in the south-east direction from Havlíčkův Brod, Czech Republic. The corkite, $\text{PbFe}_3(\text{SO}_4)(\text{PO}_4)(\text{OH})_6$, formed small (below 2 mm) crystals or crystalline clusters with glassy lustre and green or brown-green colour. The bariopharmacosiderite-Q, $\text{BaFe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, formed tiny aggregates of light yellow pseudocubic crystals with size 0.02 to 0.05 mm. The refined unit-cell parameters for corkite are: $a = 7.285(1)$, $c = 16.831(1)$ and $V = 773.6(1) \text{ \AA}^3$; for bariopharmacosiderite-Q are: $a = 7.947(6)$, $c = 8.046(9)$ and $V = 508.1(4) \text{ \AA}^3$. Chemical composition of both described minerals is close to the theoretical end members.

Key words: corkite, bariopharmacosiderite-Q, X-ray powder diffraction, chemical composition, Vysoká hill near Havlíčkův Brod, Czech Republic

Úvod

V roce 2006 bylo na vrchu Vysoká (kóta 587 m n. m.) nad stejnojmennou obcí (dř. Hochtánov), asi 5 km jv. od Havlíčkova Brodu (obr. 1), zjištěno wolframové zrudnění s wolframitem (Pauliš, Kopecký 2007). Podstatně větší množství křemenné žiloviny s wolframitem pak bylo objeveno počátkem roku 2011 (Kopecký, Pauliš 2011). V souvislosti s dalším výzkumem této lokality objevil druhý z autorů na jaře 2012 na Vysoké poměrně značné množství limonitových úlomků (kusy o hmotnosti i 2 - 3 kg), ve kterých byla nově zjištěna supergenní mineralizace s corkitem a bariofarmakosideritem-Q.

Corkit, $\text{PbFe}_3(\text{SO}_4)(\text{PO}_4)(\text{OH})_6$, je poměrně vzácný minerál, který byl v České republice zjištěn pouze na několika nalezištích. Žlutohnědé, skelně lesklé mikroskopické kulovité agregáty, narůstající na pseudomorfozy po metaautunitu byly nalezeny v Jáchymově (Ondruš et al. 1997). V kamenolomu Těškov tvoří žlutozelené až hnědé krystalky, nasedající na polokulovité a ledvinité agregáty kakoxenu (Šístek, Choc 2009). Těškovský corkit byl determinován pouze rentgenometricky, což nevylučuje jeho záměnu s isostrukturním kintoreitem. Nově byl zjištěn v pozůstatcích po průzkumných pracích z padesátých a šedesátých let minulého století na východním úbočí Soukenné u Nové Vsi u Rýmařova (Pauliš et al. 2009).

Poměrně vzácný je v ČR i bariofarmakosiderit, $\text{BaFe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, tvořící žluté a žlutohnědé drobné pseudokubické krystalky na Huberově pni v Krásně (Mach

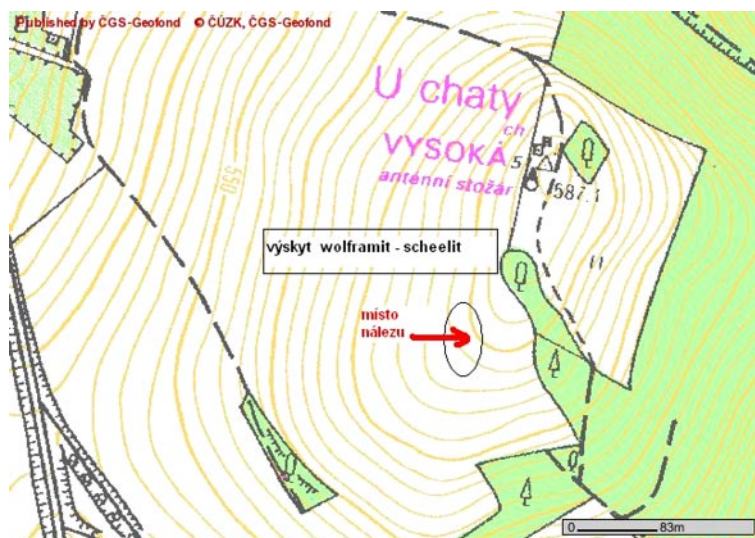
1979) a vzácné olivově zelené povlaky jsou známé z Cínovce (Jansa et al. 1998). Objevuje se též v turmalínovci u Záblatíčka u Vodňan (Čech et al. 1975), ve tmelu slepenců starosedelských vrstev v okolí Jehličné a Královského Poříčí na Sokolovsku (Kühn et al. 1972), v polymetalickém zrudnění u Rohozné (Litochleb 1979) a na uranovém výskytu Harrachov-Rýžoviště (Sejkora, Gabašová 1995).



Obr. 1 Naleziště supergenní mineralizace na Vysoké. Foto S. Kopecký, 2012.

Mineralogie lokality

Oblast Vysoké se nachází v prostoru havlíčkobrodského rudního revíru. Zmínky o historické těžbě či prospekci na tomto území však nejsou známy (Kembický 1984). Z regionálně-geologického hlediska se jedná o sz. část strážeckého moldanubika při hranici s českým moldanubikem, blízko východního okraje moldanubického plutonu. Z hornin zde výrazně převládají různé typy migmatizovaných pararul. V minulém století byl na Vysoké prováděn geologický průzkum na polymetalické rudy. V blízkém okolí vrcholu byly provedeny dvě průzkumné šachtice (250 m v. a 450 m jv. od vrcholu). Na skromném odvalu další šachtice (na louce asi 150 m z. od vrcholové kóty) bylo v roce 2006 objeveno wolframové zrudnění, reprezentované ferberitem (obsah MnO se pohybuje od 2.4 do 3.8 hm. %), který je místy zatlačován scheelitem.



Obr. 2 Situace výskytu wolframové i supergenní mineralizace na Vysoké.

Ze šachtice, která se nachází v lese asi 250 m v. od vrcholu, pochází i ojedinělý nález molybdenitu (lístkovitě max. 2 mm velké agregáty v křemeni) (Pauliš, Kopecký 2007). Větší počet vzorků s ferberitem (kolem 50 ks) bylo nalezeno v roce 2011 na jižním svahu kopce na poli v pruhu 20 x 150 m, vpravo od remízku s prvotním nálezem z roku 2006 (obr. 2). Vzorky křemenné žiloviny s ferberitem dosahují velikosti až 35 x 20 x 20cm (hmotnost cca 30 kg). Soubor obsahuje i drobnější ukázky tvořené jen masivním wolframitem, lišty ve větších vzorcích dosahují velikosti až 10 x 1 cm (Kopecký, Pauliš 2011). Poměrně vzácně se v žilném křemeni s ferberitem vyskytla i sulfidická mineralizace, tvořená drobnými zrny arsenopyritu a pyritu. Vedle tohoto materiálu byly na lokalitě zjištěny úlomky nezrudněného drúzového křemene a hlavně zvětralé moldanubické ruly. Výskyt tohoto typu křemen-wolframitové mineralizace je řazen Bernardem (1991, 2000) ke svrchně karbonské W-Sn oxidické mineralizaci s typovou lokalitou Ovesná Lhota. Jedná se o křemenné žíly a žilníky s wolframitem, scheelitem, méně s kasiteritem a někdy se skorylem. Tato mineralizace je v moldanubickém plutonu a jeho pláštích v centrální oblasti Českomoravské vrchoviny poměrně rozšířená. Její nálezy se datují od šedesátých let minulého století. Výskyt wolframové mineralizace na Vysoké souvisí patrně s projevy polymetalické mineralizace na Havlíčkobrodsku. Obdobná spjatost obou mineralizací byla zjištěna např. na výskytech u Ovesné Lhoty, Těšenova a na nedalekém Pekelném vrchu u Jihlavy.

Při mineralogickém průzkumu výskytu wolframového zrudnění bylo v oranici na Vysoké zjištěno poměrně značné množství limonitových úlomků (kusy o hmotnosti až 3 kg). Četnost výskytu byla největší j. od plochy s výskytem wolframového zrudnění (obr. 2). V limonitickém materiálu a žilném křemeni s limonitem byla zjištěna zajímavá supergenní mineralizace s corkitem a bariofarmakosideritem-Q.

Metodika výzkumu

Oba popsané minerály byly identifikovány rentgenometricky na rentgenovém práškovém difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum) za následujících podmí-

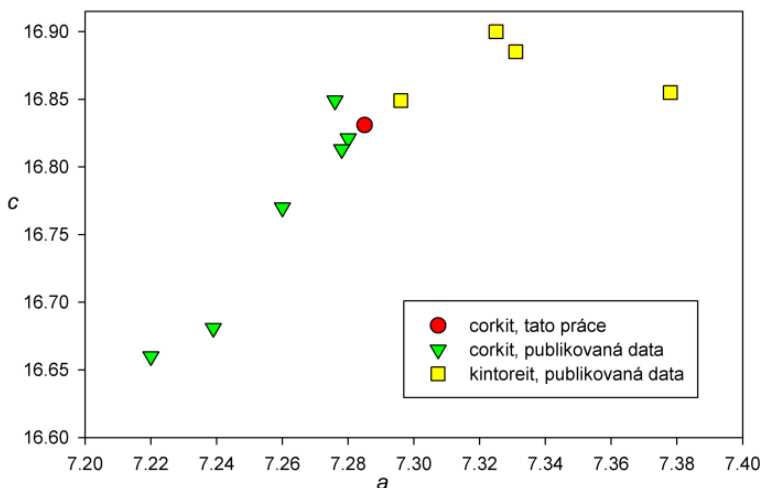
nek: záření CuK α , 40 kV/40 mA, pozičně citlivý detektor LynxEye, krok 0.01° 2 θ , načítací čas 10 s/krok. Pozice jednotlivých difrakčních maxim byly popsány profilovou funkcí Pseudo-Voigt a upřesněny profilovým fitováním v programu HighScore Plus. Mřížkové parametry byly vypřesněny metodou nejmenších čtverců pomocí programu Celref (Laugier, Bochu 2011).

Chemické složení bylo sledováno na energiově disperzním (EDS) mikroanalýzátoru Bruker Quantax (elektronová mikrosonda Cameca SX100, Národní muzeum) operujícím při urychlovacím napětí 15 kV. Výsledky analýz byly po dopočtu teoretického obsahu H₂O přepočteny na 100 hm. %.

Corkit

Corkit tvoří na Vysoké velmi drobné (do 0.2 mm) krystalky a drobně krystalické agregáty skelně lesklé, olivově zelené až hnědozelené barvy, které porůstají polokulovité agregáty limonitu v 2 - 4 mm velkých dutinkách v limonitickém materiálu či v křemeni s limonitem. V jednom křemenném úlomku s corkitem bylo zjištěno i cca 5 mm velké protažené zrno částečně navětralého a zčásti v cerusit přeměněného galenitu.

Celkem byly provedeny 3 bodové EDS analýzy corkitu s malým rozptylem naměřených hodnot. Chemické složení přepočteno na teoretický obsah H₂O (8 hm. %):



Obr. 3 Graf mřížkových parametrů a-c [Å] corkitu a kintoreitu.

34.4 PbO; 0.6 CuO; 33.9 Fe₂O₃; 0.7 Al₂O₃; 10.3 P₂O₅ a 12.1 SO₃ hm. % se blíží teoretickým hodnotám pro tuto minerální fázi. Obsahuje pouze malé příměsi Al₂O₃ a CuO.

Práškový rentgenometrický záznam (tab. 1) vykazuje linie dobře odpovídající tabelárním hodnotám corkitu. Vypřesněné parametry základní cely analyzovaného corkitu jsou v tabulce 2 porovnány s publikovanými údaji. Na obrázku 3 je porovnání parametrů *a/c* corkitu a isostrukturního minerálu kintoreitu ze stejné skupiny. Je zřejmé,

Tabulka 1 Rentgenová prášková data corkitu z Vysoké u Havlíčkova Brodu

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}
1	0	1	100	5.901	5.908
0	0	3	6	5.615	5.610
0	1	2	4	5.046	5.048
1	1	0	26	3.640	3.643
1	0	4	4	3.501	3.501
1	1	3	74	3.054	3.055
0	1	5	9	2.970	2.970
2	0	2	19	2.952	2.954
0	0	6	18	2.806	2.805
0	2	4	13	2.524	2.524
2	1	1	6	2.3602	2.3610
2	0	5	2	2.3019	2.3018
1	2	2	6	2.2939	2.2943
1	0	7	22	2.2476	2.2468
1	1	6	5	2.2232	2.2225
3	0	0	1	2.1033	2.1030
2	1	4	2	2.0746	2.0746
0	1	8	1	1.9967	1.9958
3	0	3	10	1.9690	1.9692
1	2	5	3	1.9462	1.9458
2	2	0	7	1.8210	1.8213
2	0	8	3	1.7512	1.7503
1	3	1	1	1.7408	1.7404
2	1	7	2	1.6935	1.6931
3	0	6	1	1.6829	1.6827
1	1	9	3	1.6645	1.6637
1	0	10	1	1.6272	1.6262
3	1	5	2	1.5518	1.5526
0	4	2	2	1.5496	1.5503
2	2	6	3	1.5278	1.5275
0	1	11	4	1.4857	1.4870
4	0	4	1	1.4767	1.4769
3	2	1	<1	1.4422	1.4421
1	3	7	1	1.4151	1.4148
0	0	12	<1	1.4016	1.4026
3	0	9	1	1.3984	1.3975
2	0	11	1	1.3763	1.3767
4	1	3	1	1.3370	1.3371

Tabulka 2 Mřížkové parametry corkitu (pro trigonální prostorovou grupu R3mH)

	tato práce	Giuseppetti, Tadini (1987)
<i>a</i> [Å]	7.285(1)	7.280(1)
<i>c</i> [Å]	16.831(1)	16.821(1)
<i>V</i> [Å ³]	773.6(1)	772.05

že rozdíly v mřížkových parametrech corkitu a kintoreitu jsou nevelké. Při shrnutí všech dat (EDS a PXRD) byl tedy analyzovaný materiál identifikován jako corkit.

Bariofarmakosiderit-Q

Bariofarmakosiderit-Q tvoří drobné drúzy světle žlutých pseudokubických krystalků o velikosti 0.02 - 0.05 mm (obr. 4), které narůstají na drobné (cca 1 mm) krystalky křemene a křišťálu v až 5 mm velkých dutinkách úlomků slabě limonitizovaného žilného křemene. Tento typ křemene se od předchozích s corkitem odlišuje podstatně nižším obsahem limonitu. Do křemenného úlomku s bariofarmakosideritem-Q zarůstají cínově bílá, kovově lesklá, 0.5 - 3 mm velká zrnka a krystalky arsenopyritu.

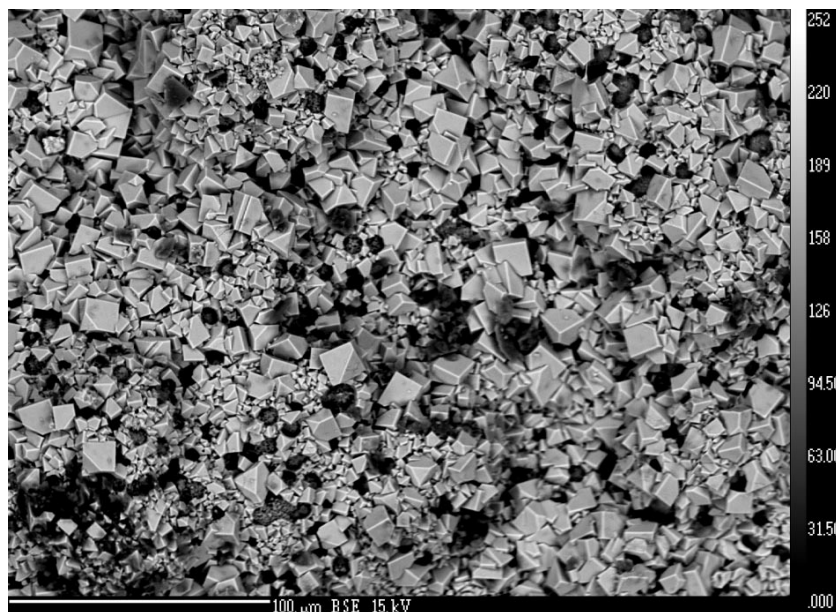
Celkem byly provedeny 4 bodové EDS analýzy bariofarmakosideritu-Q s malým rozptylem naměřených hodnot. Chemické složení přepočteno na teoretický obsah H₂O (14 hm. %); 15.2 BaO; 34.2 Fe₂O₃ a 36.6 P₂O₅ hm. % je blízký teoretickému složení pro tento minerál. Přítomnost K₂O, který je obsažen ve farmakosideritu, nebyla ve vzorku zjištěna.

Tabulka 3 Rentgenová prášková data bariofarmakosideritu-Q z Vysoké u Havlíčkova Brodu

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}
0	0	1	78	8.025	8.045
0	1	0	100	7.955	7.947
1	1	1	6	4.607	4.607
0	0	2	9	4.018	4.023
0	2	0	16	3.984	3.974
0	2	1	2	3.565	3.563
1	1	2	2	3.270	3.271
1	2	1	15	3.256	3.251
0	2	2	7	2.829	2.827
2	2	0	17	2.818	2.810
2	1	2	4	2.660	2.663
2	2	1	6	2.654	2.653
1	0	3	5	2.544	2.541
0	3	1	6	2.519	2.516
1	3	1	4	2.4037	2.3988
2	2	2	1	2.3056	2.3035
0	2	3	1	2.2242	2.2229
2	3	1	2	2.1272	2.1258
0	0	4	1	2.0104	2.0114
1	4	1	1	1.8785	1.8744
0	4	2	2	1.7849	1.7813
4	1	2	1	1.7382	1.7382
4	1	3	1	1.5642	1.5651
3	3	3	1	1.5361	1.5356
1	5	1	2	1.5322	1.5301
4	0	4	1	1.4124	1.4135
3	3	4	1	1.3705	1.3708

Tabulka 4 Mřížkové parametry bariofarmakosideritu-Q (pro tetragonální prostorovou grupu P-42m)

	tato práce	Hager et al. (2010)	Števko et al. (2011)
<i>a</i> [Å]	7.947(6)	7.947(1)	7.9317(5)
<i>c</i> [Å]	8.0456(9)	8.049(2)	8.0568(7)
<i>V</i> [Å ³]	508.1(4)	508.33	506.87(4)



Obr. 4 Bariofarmakosiderit-Q z Vysoké. BSE foto I. Jebavá.

Bariofarmakosiderit-Q byl potvrzen rentgenovou práškovou difrakcí (tab. 3). Obecně se tento minerál vyskytuje ve dvou strukturních polytypech, a to jako kubický bariofarmakosiderit-C nebo tetragonální bariofarmakosiderit-Q (Hager et al. 2010). Analyzovaný bariofarmakosiderit vykazoval rozštěpené difrakční linie typické pro tetragonální polytyp, jedná se tedy o bariofarmakosiderit-Q. Vypřesněné parametry jeho základní cely jsou v tabulce 4 porovnány s publikovanými údaji.

Závěr

Z vrchu Vysoká na Havlíčkovobrodsku, kde byla v nedávné době zjištěna wolframová mineralizace reprezentovaná ferberitem a scheelitem, byla nově zjištěna supergenní mineralizace s corkitem a bariofarmakosideritem-Q. Oba tyto minerály vznikly přeměnou primárních sulfidů (arsenopyrit a ojedinělý galenit), které byly zjištěny v křemenné žilovině s limonitem. Tato polymetalická hydrotermální mineralizace má shodné rysy s dalšími výskyty v havlíčkovobrodském rudním revíru. Jedná se o první výskyt corkitu a bariofarmakosideritu-Q na Havlíčkovobrodsku.

Poděkování

V práci jsou uvedeny výsledky výzkumu, který byl finančně podpořen Ministerstvem kultury ČR v rámci dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národního muzea (00023272).

Literatura

- Bernard J. H. (1991) Empirical type of ore mineralization in the Bohemian Massif. *Vyd. Ústř. úst. geol. Praha*.
- Bernard J. H. (2000) Minerály České republiky. Stručný přehled. 1-186, *Academia, Praha*.
- Čech F., Fediuková E., Kotrba Z., Táborský Z. (1975) Výskyt baryum-farmakosideritu v turmalinovci z jižních Čech. *Čas. Mineral. Geol.* 20, 423-425.
- Giuseppetti G., Tadini C. (1987) Corkite, $PbFe_3(SO_4)(PO_4)(OH)_6$, its crystal structure and ordered arrangement of the tetrahedral cations. *N. Jb. Miner., Mh.*, 1, 71-81.
- Hager S. L., Leverett P., Williams P. A., Mills S. J., Hibbs D. E., Raudsepp M., Kampf A. R., Birch W. D. (2010) The single-crystal X-ray structures of bariopharmacosiderite-C, bariopharmacosiderite-Q and natropharmacosiderite. *Can. Mineral.* 48, 1477-1485.

- 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.
- Kembický O. (1984) Ložiskově geologické zhodnocení havlíčkovobrodského rudního revíru. *MS, Dipl. práce PFF UK Praha*.
- Kopecký S., Pauliš P. (2011) Nový výskyt wolframitu na Vysoké u Havlíčkova Brodu. *Minerál* 19, 3, 220-222.
- Kühn P., Scharm B., Kocián J., Gebouský J. (1972) Ein Vorkommen von Pharmakosiderit und Skorodit in den Konglomeraten der Staré Sedlo-Schichten der Umgebung von Sokolov. *Čas. Mineral. Geol.* 17, 2, 163-169.
- Laugier J., Bochu B. (2011): LMGP-Suite of Programs for the Interpretation of X-ray Experiments. <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp>, přístup duben 2011.
- Litochleb J. (1979) K mineralogii a ložiskovým poměrům pelhřimovského rudního revíru. In: *Sbor. příspěvků ke geol. výzk. jihozáp. části Českomoravské vrchoviny, Jihočes. muz. (Čes. Budějovice), Vědy přír.*, 65-79.
- Mach Z. (1979) Chalkosiderit a Ba-farmakosiderit z Krásna u Horního Slavkova. *Čas. Mineral. Geol.* 24, 1, 90-91.
- 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, 4, 3-76.
- Pauliš P., Kopecký S. (2007) Výskyt wolframové mineralizace u Vysoké u Havlíčkova Brodu. *Acta rerum naturalium* 3, 47-50.
- Pauliš P., Toegel V., Veselovský F., Hak J. (2009) Corkit z Nové Vsi u Rýmařova (Česká republika). *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 17, 2, 87-90.
- Sejkora J., Gabašová A. (1995) Barium-farmakosiderit z uranového rudního výskytu Rýžoviště u Harrachova. *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 3, 243-244.
- Šístek P., Choc P. (2009) Nové nálezy nerostů v kamenolomu Těškov u Rokycan. *Minerál* 17, 6, 486-490.
- Števkó M., Sejkora J., Bačík P. (2011) Mineralogy and origin of supergene mineralization at the Farbište ore occurrence near Poniky, central Slovakia. *J. Geosci.* 57, 273-298.