

Zincolivenit z rudního revíru Krupka, Krušné hory (Česká republika)

Zincolivenite from the ore district Krupka, the Krušné hory Mts., Czech Republic

JIŘÍ SEJKORA¹⁾, JIŘÍ ŠKOVÍRA²⁾ A RADEK ŠKODA³⁾

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

²⁾ Martinka, 417 41 Krupka III

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

SEJKORA J., ŠKOVÍRA J., ŠKODA R. (2008): Zincolivenit z rudního revíru Krupka, Krušné hory (Česká republika). - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 16/1, 24-29. ISSN: 1211-0329.

Abstract

Rare supergene Zn-Cu arsenate, zincolivenite, was found in remnants of mine dumps of the abandoned Stříbrná 2 adit at NW margin of the Krupka town, Krušné hory Mountains, northern Bohemia, Czech Republic. It forms coatings and crusts up to 1 cm² which are rarely composed by hemispherical aggregates up to 0.1 - 2 mm in size. Tiny tabular crystals (up to 8 - 10 μm) were observed at their surface. Zincolivenite is translucent, light green with bluish or yellowish tint. White hydrozincite, colourless gypsum and red brown „limonite“ were found in the association. Zincolivenite is orthorhombic, space group *Pnmm*, the unit-cell parameters refined from X-ray powder data are: *a* = 8.456(2) *b* = 8.465(2), *c* = 5.986(1) Å, *V* = 428.9(1) Å³. Chemical analyses yielded the average composition CaO 0.11, FeO 0.38, PbO 1.00, CuO 17.45, ZnO 36.42, Al₂O₃ 1.42, As₂O₅ 39.70, P₂O₅ 0.14, SO₃ 0.34, H₂O (3.44), total (100.10) wt. %, corresponding to the formula (Zn_{1.27}Cu_{0.62}Al_{0.08}Pb_{0.01}Ca_{0.01})_{Σ1.99}[(AsO₄)_{0.98}(PO₄)_{0.01}(SO₄)_{0.01}]_{Σ1.00}(OH)_{1.09} on the basis of 1 atom in anion site. Chemical composition of the studied zincolivenite is compared to published data. The origin of zincolivenite at Krupka is interpreted as the product of weathering of primary sulfides in conditions of mine dumps deposited at the earth surface.

Key words: zincolivenite, X-ray powder data, unit-cell parameters, chemical composition, Krupka ore deposit, Czech Republic

Úvod

Minerály s přechodným složením v řadě olivenit Cu₂(AsO₄)(OH) - adamín Zn₂(AsO₄)(OH) jsou známy minimálně již od druhé poloviny 19. století (Mrose et al. 1948). Označovány zpravidla byly jako „cuproan adaminite“, „cuproadamite“ nebo „zincian olivenite“. Nověji byly v řadě prací studovány jak přírodní vzorky z různých lokalit (Toman 1978; Braithwaite 1983; Gołębiewska et al. 2006), tak i synteticky připravené členy s různým poměrem Cu/Zn (Toman 1978; Braithwaite 1983) Výsledky výše uvedených studií potvrzují existenci neomezené izomorfní řady olivenit - adamín.

Krystalovou strukturu krajního Zn členu - adamínu vypřesnil Hill (1976) pro ortorombickou prostorovou grupu *Pnmm*; druhý krajní člen - olivenit krystaluje v monoklinické prostorové grupě *P2₁/n* (Toman 1977, 1978; Burns, Hawthorne 1995). Podle Tomana (1977, 1978) ke změně symetrie krystalové struktury (monoklinická grupa *P2₁/n* → ortorombická grupa *Pnmm*) dochází při obsahu cca 20 mol. % Zn v olivenitu. V krystalové struktuře minerálů řady olivenit - adamín atomy Cu(Zn) vystupují ve dvou krystalograficky odlišných pozicích - oktaedrické (koordinace 6) a trigonálně bipyramidální (koordinace 5). Toman (1978), Braithwaite (1983) a další autoři uvádějí, že Zn při vstupu do struktury minerálů řady olivenit - adamín vysoce preferuje pětičetně koordinovanou strukturní pozici a při obsazích Cu : Zn = 1 : 1 dochází k úplnému uspořádání těchto atomů v obou popsanych strukturních pozicích.

Na základě publikace analogického minerálu zinko-

libethenitu (fosfát s uspořádáním Cu a Zn - Braithwaite et al. 2005), Čukanov et al. (2007) definovali na základě materiálu z Laurionu (Řecko) nový minerál zinkolivenit s uspořádáním Cu a Zn ve dvou krystalograficky odlišných pozicích. Podle stávajících pravidel mineralogického systému tak v řadě olivenit - adamín existují tři samostatné minerální druhy: olivenit (s obsahem Zn do 0.4 *apfu* - monoklinický, s obsahem 0.4 - 0.5 *apfu* ortorombický), zinkolivenit (obsahy Zn 0.5 - 1.5 *apfu*, Cu a Zn uspořádáno, ortorombický) a adamín (obsahy Zn nad 1.5 *apfu*, ortorombický).

Charakteristika výskytu

Historický rudní revír Krupka je lokalizován severozápadně od Teplic v Krušných horách (Česká republika). Prostorový rozsah revíru je relativně velký, rozkládá se od vrcholové horské partie s Komáří hůrkou (807.5 m) až k okraji Bohosudova a od Vrchoslavi téměř až k Unčínu. Historicky zde byly dobývány zejména Sn-rudy, v prvních etapách těžby 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 nově zjištěné supergenní mineralizace (Škovíra et al. 1999, 2004; Sejkora et al. 2007; Sejkora, Škovíra 2007).

Zincolivenit byl nalezen na několika vzorcích pocházejících ze zbytků haldového materiálu v blízkosti ústí

štolý Stříbrná 2 na severozápadním okraji obce Krupka. Z haldového materiálu zde byly dosud popsány výskyty drobných krystalů a povlaků cerusitu (Škovíra et al. 1999), nevelké jasně modré krystalické povlaky serpieritu a slabé zemité povlaky až pouze nálety hydrozinkitu bílé barvy (Škovíra et al. 2004).

Metodika výzkumu

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

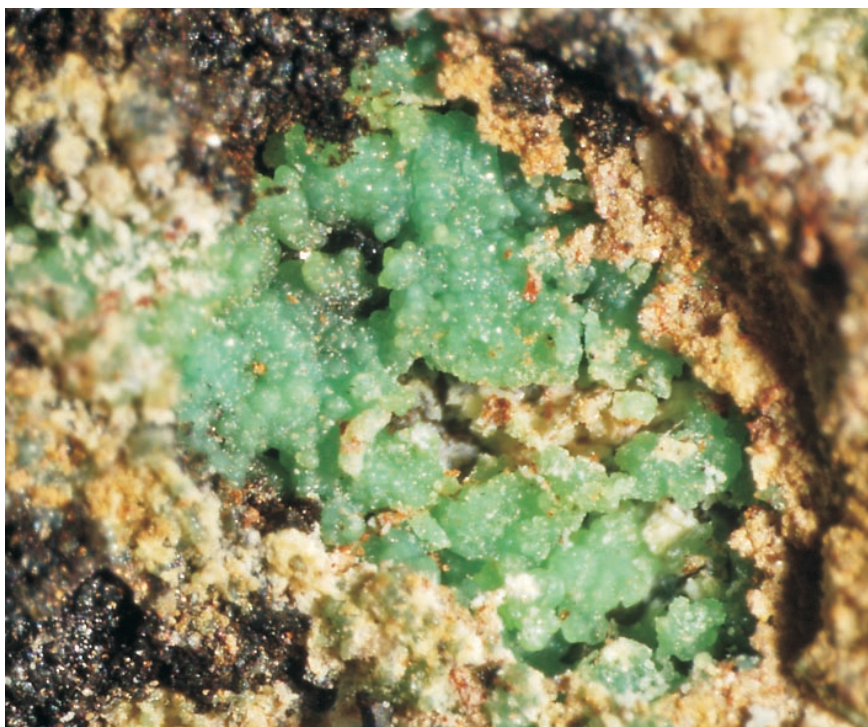
Rentgenová prášková data zinkolivenitu byla získána pomocí difraktometru HZG4/Arem-Seifert za podmínek:

50 kV, 40 mA, záření CuK α , step-scanning 0.05°/9 s. Pro snížení pozadí záznamu byly práškové 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 krystalových strukturálních dat publikovaných Čukanovem et al. (2007). Parametry základní cely pak byly vypřesněny pomocí programu Burnhama (1962).

Chemické složení bylo kvantitativně sledováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta, MU Brno) za podmínek: vlnově disperzní analýza, napětí 15 kV, proud 4 nA, průměr svazku elektronů 5 μ m. Použity byly následující linie a standardy:



Obr. 1 Světle zelené polokulovité agregáty zinkolivenitu z Krupky, šířka obrázku 2 mm. Foto J. Sejkora.



Obr. 2 Světle zelené drobně polokulovité agregáty zinkolivenitu z Krupky, šířka obrázku 2.5 mm. Foto J. Sejkora.

K α : andradit (Ca, Fe), baryt (S), fluorapatit (P), sanidin (Al, Si), vanadinit (V), ZnO (Zn); L α : dioplas (Cu), InAs (As); L β : baryt (Ba); M α : vanadinit (Pb); M β : Bi (Bi), U (U). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulce, 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).

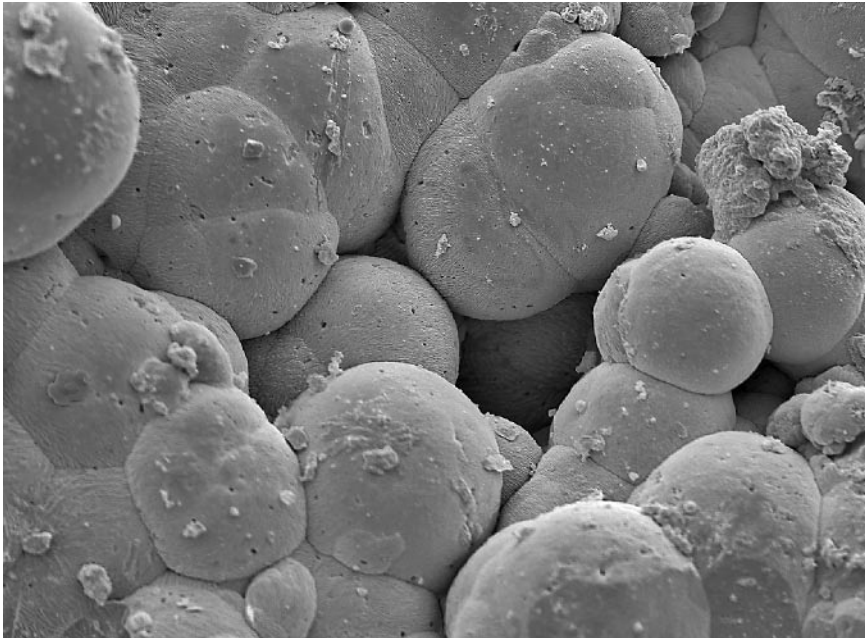
Fyzikálně-chemická charakteristika

Výskyty zinkolivenitu byly na studované lokalitě zjištěny jen na několika nevelkých úlomcích žiloviny zrudněných arsenopyritem, sfaleritem a chalkopyritem. Ze supergenních minerálů byly v asociaci zjištěny výskyty povlaků až kůr jasně bílého hydrozinkitu, drobné číré krystaly sádrovice a červenavě hnědé povlaky amorfních hydroxidů Fe³⁺ - limonitu.

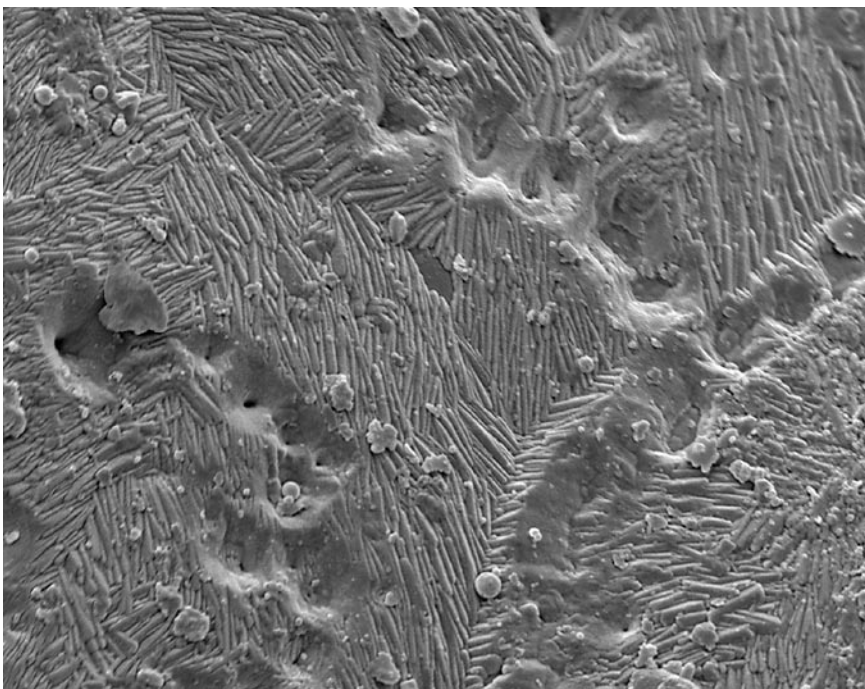
Zinkolivenit vytváří na povrchu studovaných vzorcích

nesouvislé povlaky (obr. 1) na ploše až 1 cm², vzácněji vytváří srůstající kulovité až polokulovité agregáty o velikosti 0.1 - 2 mm (obr. 2). Povrch agregátů zinkolivenitu je nejčastěji zcela hladký (obr. 3), jen místy bylo pozorováno, že je tvořen velmi drobnými, těsně srůstajícími tabulkovitými krystaly o délce do 8 - 10 μ m (obr. 4). Zinkolivenit z Krupky je světle zelený s nevýrazným modravým nebo žlutavým odstínem. Jeho agregáty jsou jen průsvitné a vykazují nepříliš intenzivní skelný lesk. V krátko- i dlouhovlnném UV záření na rozdíl od na vzorcích hojného hydrozinkitu nevykazuje žádnou fluorescenci.

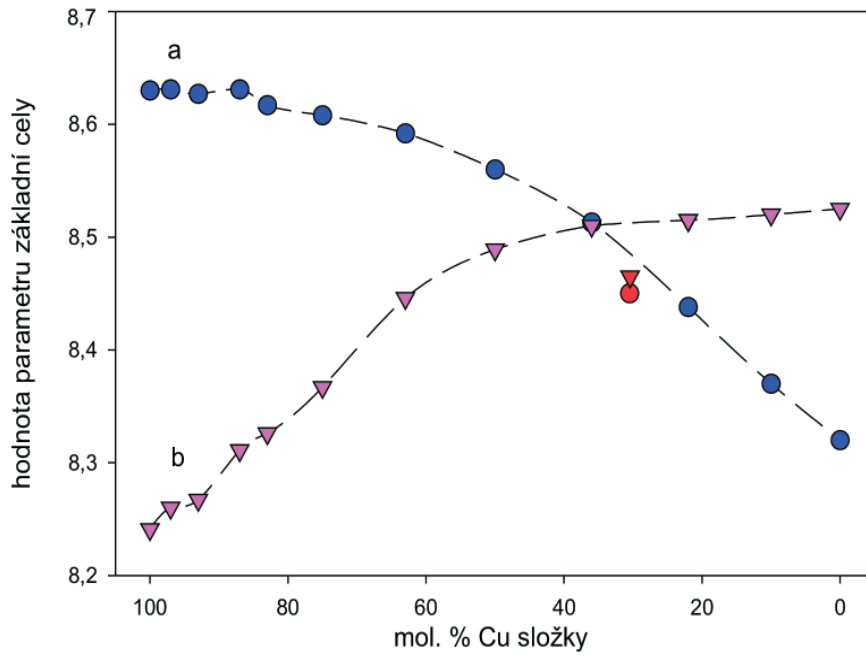
Rentgenová prášková data zinkolivenitu z Krupky (tab. 1) jsou v dobré shodě s publikovanými údaji pro zinkolivenit (Čukanov et al. 2007) i s daty uváděnými pro přechodné členy řady olivenit - adamín (např. Gołębiowska et al. 2006). Jeho vypřesněné mřížkové parametry $a = 8.456(2)$, $b = 8.465(2)$, $c = 5.986(1)$ Å, $V = 428.9(1)$ Å³ (prostorová grupa *Pnmm*) odpovídají závislostem publikovaným Tomanem (1978). Snížení hodnot parametrů o



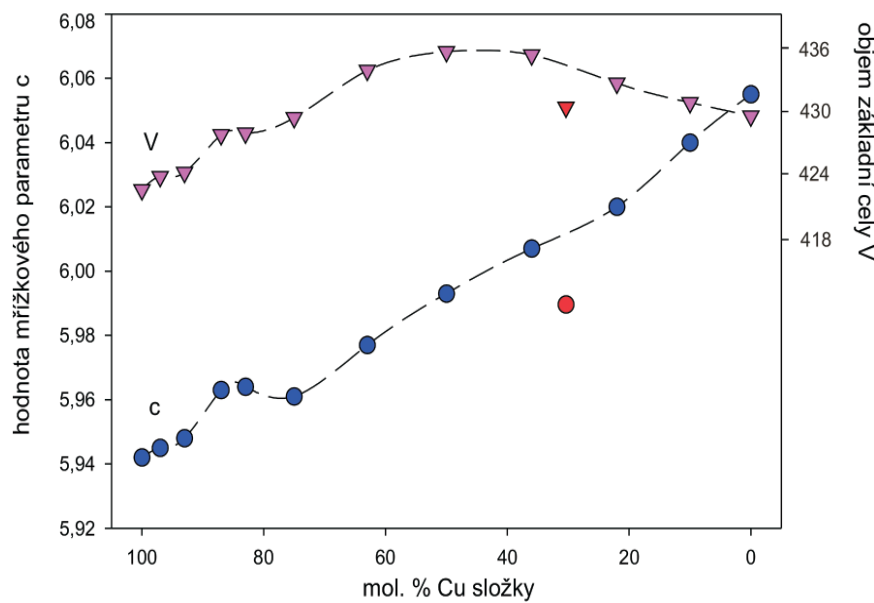
Obr. 3 Kulovité až polokulovité agregáty zinkolivenitu z Krupky. SEM foto JEOL JSM-6380, šířka obrázku 180 μ m. Foto J. Sejkora.



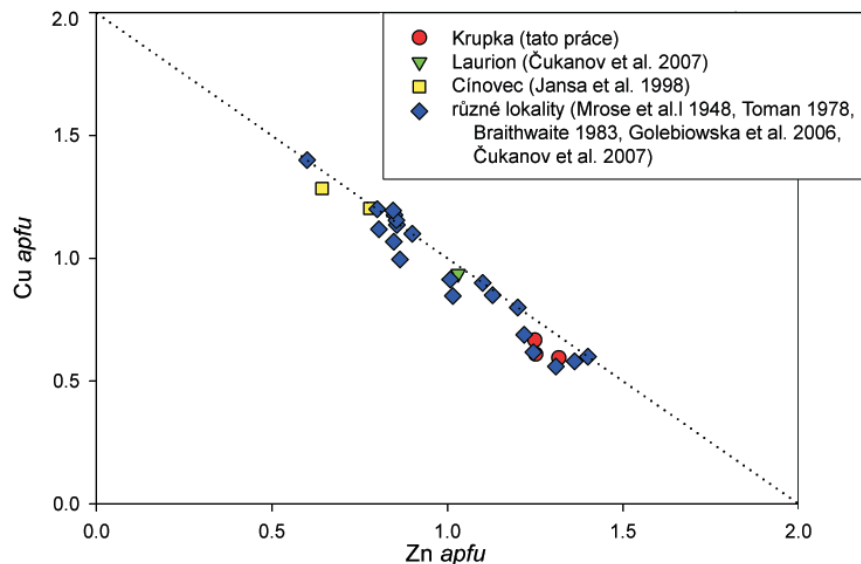
Obr. 4 Povrch polokulovitých agregátů zinkolivenitu z Krupky tvořený srůsty drobných tabulkovitých krystalů. SEM foto JEOL JSM-6380, šířka obrázku 48 μ m. Foto J. Sejkora.



Obr. 5 Závislost hodnot parametrů základní cely (a, b) v řadě olivenit - zinkolivenit - adamín podle Tomana (1978). Červeně jsou vyznačeny hodnoty parametrů zjištěné pro zinkolivenit v rámci této studie.



Obr. 6 Závislost hodnot parametrů základní cely (c, V) v řadě olivenit - zinkolivenit - adamín podle Tomana (1978). Červeně jsou vyznačeny hodnoty parametrů zjištěné pro zinkolivenit v rámci této studie.



Obr. 7 Graf obsahů Zn a Cu (apfu) v zinkolivenitu z Krupky ve srovnání s typovou lokalitou a dalšími výskyty (tečkovaná čarou je vyznačen průběh ideální korelace Zn a Cu).

Tabulka 1 Rentgenová prášková data zinkolivenitu

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>I</i> _{obs.}	<i>d</i> _{obs.}	<i>d</i> _{calc.}
1	1	0	37	5.984	5.985
1	0	1	40	4.895	4.887
0	1	1			4.887
1	1	1	41	4.241	4.232
2	1	0	55	3.790	3.786
1	2	0			3.786
2	2	0	100	2.992	2.993
3	1	0	55	2.677	2.677
2	2	1			2.677
1	1	2			2.677
3	0	1	9	2.552	2.552
0	3	1			2.552
3	1	1	50	2.4428	2.4435
2	0	2			2.4436
0	2	2			2.4436
1	3	1			2.4436
2	1	2	9	2.3473	2.3477
1	3	2	7	1.9962	1.9952
1	0	3	7	1.9428	1.9420
0	1	3			1.9420
1	4	1			1.9419
4	1	1			1.9419
2	3	2	3	1.8449	1.8472
3	2	2			1.8472
4	0	2	4	1.7289	1.7279
3	3	2	6	1.6605	1.6601
1	3	3	27	1.6000	1.5997
4	2	2			1.5997
2	4	2			1.5997
5	1	1			1.5997
1	5	1			1.5997
0	0	4	8	1.4957	1.4964
4	4	0			1.4964

cca 0.05 Å (obr. 5, 6) ve srovnání s daty Tomana (1978) je pravděpodobně vyvoláno obsahy dalších izomorfně zastoupených prvků.

Při studiu chemického složení minerálu z Krupky (tab. 2) byly v kationtové části vzorce zjištěny dominantní obsahy Zn (1.25 - 1.32 *apfu*) a Cu (0.59 - 0.67 *apfu*). Zjištěné obsahy velmi dobře odpovídají Zn bohatšímu zinkolivenitu (obr. 7). V kationtu byly dále zjištěny i minoritní obsahy Al (do 0.08 *apfu*) a Pb, Fe (do 0.01 *apfu*). V aniontové části vzorce je vysoce dominantní As (0.98 - 0.99 *apfu*) jen zcela minimálně izomorfně zastupován P a S s obsahy maximálně do 0.01 *apfu*. Empirický vzorec (průměr 3 bodových analýz) studovaného zinkolivenitu lze na bázi (As+P+S) = 1 *apfu* vyjádřit jako: $(\text{Zn}_{1.27}\text{Cu}_{0.62}\text{Al}_{0.08}\text{Pb}_{0.01}\text{Ca}_{0.01})_{\Sigma 1.99}[(\text{AsO}_4)_{0.98}(\text{PO}_4)_{0.01}(\text{SO}_4)_{0.01}]_{\Sigma 1.00}(\text{OH})_{1.09}$

Závěr

V rámci probíhajícího výzkumu supergenních minerálních fází byl v haldovém materiálu v blízkosti ústí štoly Stříbrná 2 v rudním revíru Krupka byl zjištěn výskyt zinkolivenitu, který je prvním potvrzeným výskytem této nedávno popsané minerální fáze nejen v krupeckém revíru, ale i v celé České republice. Pravděpodobně další výskyty zinkolivenitu lze na základě publikovaných údajů očekávat na zorcích ze Sn-W revírů Krásno u Horního Slavkova (Sejkora et al. 2006) a Cínovec (Jansa et al. 1998). Podle charakteru studovaných vzorků je na studované lokalitě

Tabulka 2 Chemické složení zinkolivenitu (v hm. %)

	mean	1	2	3
CaO	0.11	0.12	0.11	0.12
FeO	0.08	0.03	0.16	0.07
PbO	1.00	1.15	0.97	0.87
CuO	17.45	18.58	17.09	16.68
ZnO	36.42	35.56	35.90	37.80
Al ₂ O ₃	1.42	1.45	1.35	1.45
As ₂ O ₅	39.70	39.56	39.94	39.61
P ₂ O ₅	0.14	0.06	0.21	0.15
SO ₃	0.34	0.39	0.17	0.47
H ₂ O*	3.44	3.58	3.18	3.56
Σ	100.10	100.47	99.07	100.77
Ca ²⁺	0.006	0.006	0.006	0.006
Fe ²⁺	0.003	0.001	0.006	0.003
Pb ²⁺	0.013	0.015	0.012	0.011
Cu ²⁺	0.624	0.667	0.610	0.595
Zn ²⁺	1.273	1.249	1.252	1.317
Al ³⁺	0.079	0.081	0.075	0.081
Σ kationt	1.997	2.020	1.960	2.012
As ⁵⁺	0.982	0.984	0.986	0.977
P ⁵⁺	0.006	0.002	0.008	0.006
S ⁶⁺	0.012	0.014	0.006	0.017
Σ aniont	1.000	1.000	1.000	1.000
(OH) ⁻	1.086	1.136	1.001	1.121
total	4.083	4.156	3.962	4.133
% Cu	31	33	31	30
% Zn	64	62	64	65

Obsah *H₂O byl dopočten na základě vyrovnání nábojů; koeficienty empirického vzorce byly vypočteny na bázi (As+P+S) = 1.

vznik zinkolivenitu vázán na zvětrávání primární sulfidické mineralizace deponované dlouhou dobu v haldovém materiálu na zemském povrchu. Supergenní roztoky, ze kterých studovaný zinkolivenit (sub)recentně krystaloval, musely být zřetelně oxidačního a kyselého charakteru (Magalhães et al. 1988; Williams 1990) s významným zastoupením arsenátových iontů odvozených pravděpodobně z na lokalitě relativně hojného arsenopyritu.

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat za spolupráci při studiu na elektronovém scanovacím mikroskopu M. Mazuchovi z Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze. Předložená práce vznikla v rámci projektů DE07P04OMG004 a MK00002327201, finančně podpořených Ministerstvem kultury ČR.

Literatura

- Braithwaite R. S. W. (1983): Infrared spectroscopis analysis of the olivenite-adamite series, and of phosphate substitution in olivenite. - *Mineral. Mag.* **47**, 51-57.
- Braithwaite R. S. W., Pritchard R. G., Paar W. H., Patrick R. A. D. (2005): A new mineral, zincolibethenite, CuZnPO₄OH, a stoichiometric species of specific site occupancy. - *Mineral. Mag.* **69**, 145-153.
- Burnham Ch. W. (1962): Lattice constant refinement. - *Carnegie Inst. Washington Year Book* **61**, 132-135.

- Burns P. C., Hawthorne F. C. (1995): Rietveld refinement of the crystal structure of olivenite: a twinned monoclinic structure. - *Can. Mineral.* **33**, 885-888.
- Čukanov N. V., Puščarovskij D. J., Zubkova N. V., Pekov I. V., Pasero M., Merlino S., Möckel S., Rabadonov M. Ch., Belakovskij D. I. (2007): Cinkolivenit $\text{CuZn}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ - novyj mineral gruppy adamina s uporjadočennym raspredelenijem medi i cinka. - *Doklady Akad. Nauk* **415**, 1-6.
- Gołębiowska B., Pieczka A., Franus W. (2006): Olivenite-adamite solid solution from oxidation zone in Rędziny (west Sudetes, Poland). - *Mineral. Polonica* **37**, 101-111.
- Hill R. J. (1976): The crystal structure and infrared properties of adamite. - *Amer. Mineral.* **61**, 979-986.
- 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.
- Magalhães M. C. F., Pedrosa de Jesus J. D., Williams P. A. (1988): The chemistry of formation of some secondary arsenate minerals of Cu(II), Zn(II) and (Pb). - *Mineral. Mag.* **52**, 679-690.
- Mrose M. E., Mayers D. E., Wise F. A. (1948): Adamite from the Ojuela Mine, Mapimi, Mexico. - *Amer. Mineral.* **33**, 449-457.
- 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.
- Pouchou J. L., Pichoir F. (1985): „PAP“ procedure for improved quantitative microanalysis. - *Microbeam Analysis* **20**, 104-105.
- Sejkora J., Breiter K. (1999): Historický rudní revír Krupka, Krušné hory. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **7**, 29-45.
- Sejkora J., Ondruš P., Fikar M., Veselovský F., Mach Z., Gabašová A., Škoda R., Beran P. (2006): Supergene minerals at the Huber stock and Schnöd stock deposits, Krásno ore district, the Slavkovský les area, Czech Republic. - *Journ. Czech geol. Soc.* **51**, 57-101.
- Sejkora J., Škovíra J. (2007): Výskyt cyanotrichitu na halách ložiska Krupka v Krušných horách. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **14-15**, 126-127.
- Sejkora J., Škovíra J., Škoda R. (2007): Minerál ze skupiny mixitu z ložiska Krupka v Krušných horách. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **14-15**, 128-130.
- 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.
- Toman K. (1977): The symmetry and crystal structure of olivenite. - *Acta Cryst.* **B33**, 2628-2631.
- Toman K. (1978): Ordering in olivenite-adamite solid solutions. - *Acta Cryst.* **B34**, 715-721.
- Williams P. A. (1990): Oxide zone geochemistry. - 1-285. Ellis Horwood Ltd., Chichester.
- 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.