

ORTOSERPIERIT Z CÍNOVCE V KRUŠNÝCH HORÁCH (ČESKÁ REPUBLIKA)

ORTHOSERPIERITE FROM CÍNOVEC, KRUŠNÉ HORY MOUNTAINS (CZECH REPUBLIC)

JIRÍ SEJKORA, PETR PAULIŠ, ONDŘEJ POUR, ZDENĚK DVOŘÁK,
ZDENĚK DOLNÍČEK

Abstract

Sejkora, J., Pauliš, P., Pour, O., Dvořák, Z., Dolníček, Z., 2023: Ortoserpierit z Cínovce v Krušných horách (Česká republika). – Acta Musei Moraviae, Scientiae geologicae, 108, 2, 213-224 (with English summary).

Orthoserpierite from Cínovec, Krušné hory mountains (Czech Republic)

A rare mineral orthoserpierite, $\text{Ca}(\text{Cu,Zn})_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, was found in rock material from the third level of an abandoned Cínovec mine 1 of the Cínovec Sn-W deposit, Krušné hory Mountains, northern Bohemia. This is the third occurrence of this mineral in the Czech Republic. Light blue coatings of orthoserpierite occur cover the area, up to 5×7 mm in size, and are formed by flattened acicular crystals, up to 0.3 mm in length, in association with linarite, brochantite and anglesite. Orthoserpierite is orthorhombic, space group $Pca2_1$, with the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data: a 22.080(6), b 6.196(4), c 20.345(6) Å and V 2783.6(1.2) Å³. Chemical analyses of orthoserpierite correspond to the empirical formula $(\text{Ca}_{1.02}\text{Pb}_{0.02})_{\Sigma 1.04}(\text{Cu}_{3.65}\text{Zn}_{0.30})_{\Sigma 3.95}(\text{SO}_4)_{1.96}(\text{PO}_4)_{0.03}(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, calculated based on the sum of cations = 5 *apfu*. Its origin is connected with simultaneous weathering of primary tennantite, sphalerite, and galena in the conditions of supergene zone *in-situ*.

Key words: orthoserpierite, unit-cell parameters, chemical composition, Raman spectroscopy, Cínovec, Czech Republic

Jirí Sejkora, Department of Mineralogy and Petrology, National Museum, Cirkusová 1740, 193 00 Prague 9- Horní Počernice; e-mail: jiri.sejkora@nm.cz

Petr Pauliš, Department of Mineralogy and Petrology, National Museum, Cirkusová 1740, 193 00 Prague 9-Horní Počernice

Ondřej Pour, Czech Geological Survey, Geologická 6, 152 00 Praha 5

Zdeněk Dvořák, Severočeské doly a. s. – doly Bilina, Důlní 375/89, 418 29 Bilina

Zdeněk Dolníček, Department of Mineralogy and Petrology, National Museum, Cirkusová 1740, 193 00 Prague 9-Horní Počernice

ÚVOD

Cín-wolframové ložisko Cínovec (německy Zinnwald) se nachází ve vrcholové části východních Krušných hor a je rozděleno státní hranicí mezi Německem a Českou republikou na dvě části, nichž větší jižní část leží na českém území (PAULIŠ *et al.* 2022).

Těžba cínu je v oblasti Cínovce písemně datována od konce 14. století. Původní dolování bylo soustředěno kolem předního Cínovce, svým významem však nedosahovalo úrovně blízké Krupky. Podrobnější údaje o zdejších dolování pocházejí až z 16. století. V roce 1547

patřil Cínovec knížectví míšeňskému, v roce 1550 zde byla vyhloubena jáma Nevěřící Tomáš. V druhé polovině 16. století patřil Cínovec knížeti Lobkowitzovi z Biliny a následně knížeti Clary Aldringenovi z Teplíc. Hornická činnost trvala až do bitvy na Bílé hoře, kdy došlo k ochromení těžby a k odchodu horníků do Saska. K její obnově dochází až v první polovině 18. století, k velkému rozšíření pak zejména na počátku 19. století. Od roku 1879 se začínají využívat i wolframové rudy, které svým významem brzy převyšují cínové. V době první světové války převzala doly vojenská správa, která těžbu zmechanizovala. Na šachtě (Militarschacht) pracovali hlavně váleční zajatci. Po válce přechází důlní majetek zpět do rukou knížete Lobkowitze, který zde podniká až do roku 1931. Ke zvýšení těžby došlo během druhé světové války, kdy byly obě části ložiska (česká i německá) spojeny překopy na úrovni 2. a 3. patra. Po válce se v těžbě pokračovalo, bylo vyhloubeno 4. patro a úpadními díly 5. a 6. patra. Těžba realizovaná národním podnikem Rudné doly se sídlem v Příbrami byla definitivně ukončena koncem roku 1990 (ČADA *et al.* 1978; PAULÍŠ *et al.* 2008; URBAN *et al.* 2015). Těžba na klasickém žilném ložisku probíhala od roku 1950 do roku 1977. Během tohoto období bylo vytěženo 1 071 603 t rubaniny o kovnatosti 0,243 % Sn a 0,220 % W s obsahem 2604 t Sn a 2358 t W. Ložisko Cínovec – jih bylo těženo od roku 1981 do roku 1990 a celkem se vytěžilo 451 256 t rubaniny o obsahu 0,177 % Sn a 0,032 % W, tj. 799 t Sn a 144 t W (SUČEK 1996). Nejnovější etapa průzkumu je spjata s novou vlnou zájmu o lithium jako suroviny pro výrobu baterií. Od roku 2010 zde probíhá vrtný průzkum firmy Geomet, která zde v následujících letech plánuje uskutečnit jeho těžbu.

LOŽISKOVÁ A MINERALOGICKÁ CHARAKTERISTIKA

Rudonosné granity v cínovecko-krupské oblasti jsou tvořeny převážně skrytým plutonem probíhajícím od Sadisdorfu na SZ (v Sasku) po Krupku na JV. Jeho pravděpodobně další pokračování k JV je za krušnohorským zlomem skryto pod sedimenty terciérní pánve. Z plutonu ve tvaru hřbetu vystupuje několik dílčích kupolí a pňů, největší z nich je cínovecká kupole. Výchoz cínovecké granitové kupole má zhruba eliptický tvar o rozměru 1,4 × 0,3 km protažený ve směru S-J. Větší část výchozu leží na území ČR, pouze asi ¼ v Německu. Západní kontakt kupole je strmý (70°) a zčásti tektonizovaný, kdežto severní, východní a jižní kontakt upadá mírně (20–30°) a je v celém svém průběhu intruzivní. Cínovecký pluton je tvořen dvěma základními typy hornin: od povrchu do hloubky 735 m cinvalditovým granitem, na který dále směrem do hloubky navazuje biotitový granit. Mezi oběma jednotkami je ostrý intruzivní kontakt. Detailnější studium zdejších granitoidních hornin provedli ŠTEMPROK a ŠULCEK (1969), SELTMANN *et al.* (1987), SELTMANN a SCHILKA (1995), JOHAN *et al.* (2012) a BREITER *et al.* (2005, 2017).

Cínovecké ložisko se nachází ve svrchní části kopule do hloubky cca 200 m od kontaktu s ryolitem a skládá se ze čtyř typů rud (DAVID *et al.* 1991; NESSLER a SEIFERT 2015). Jde o ploché křemen-cinvalditové žíly, okoložilné greiseny, tzv. masové greiseny v jižní části ložiska a zrudněné granity v SV části kupole. Zrudnění v exokontaktu je na rozdíl od situace na Krupce prakticky bezvýznamné.

Žilné pásmo je tvořeno plochými žilami uloženými souhlasně s průběhem vrchlicové partie klenby, výjimečně i strmými žilami. Ploché žíly vytvářejí pravidelný žilný systém, který obepíná celé žulové těleso v blízkosti jeho hranice s teplickým ryolitem. Na řezu vytváří žilné pásmo podkovu, jejíž osa souměrnosti má směr SZ-JV. Průměrná mocnost žil se pohybuje kolem 0,2 m s nárůstem až na 2 m v centrální vrcholové části klenby. Průměrné obsahy Sn a W v žilách se pohybují od 0,5 do 1 % Sn + W. Ve středu klenby jsou ploché žíly téměř vodorovné a uklánějí se odtud všemi směry pod úhlem 15°–25°. Od zahájení těžby na ložisku bylo odtěžováno 13 hlavních žil s odžilkami.

Největší mocnosti dosahují žíly na vrcholu, směrem od středu slábnou, rozmršťují se či vyklíňují. Při přechodu do ryolitu nemění celý žilný systém svůj morfologický charakter, ubývá však mocnosti (např. ŠTEMPROK *et al.* 1995).

Cínovec je jednou z nejbohatších mineralogických lokalit České republiky, nejen počtem minerálních druhů, ale i proslulostí a kvalitou několika zdejších minerálů (kasiterit, wolframit, scheelit, stolzit, *cinvaldit* a odrůdy křemene). Doposud zde bylo popsáno 123 minerálních druhů, z toho 65 primárních a 58 supergenních. V novější době se mineralogii Cínovce zabývali především K. Breiter, J. Jansa, Z. Johan, F. Novák, P. Pauliš, J. Sejkora a další.

Hlavní výplň žil je tvořena křemenem, *cinvalditem*, *K-živcem*, topazem, fluoritem a jílovými minerály. Z rudních minerálů jsou zastoupeny zejména kasiterit, wolframit a scheelit. Z mineralogického hlediska proslulo ložisko krystaly křemene o velikosti až několika dm, které jsou někdy hnědě až černě zbarvené (záhněda, morion). Z dalších minerálů jde především o wolframit, který tvoří dobře vyvinuté, tlustě tabulkovité krystaly o velikosti až 12 cm patřící k nejkrásnějším v Evropě. V dutinách křemenných žil se vyskytují žlutohnědé až 1 cm velké dipyramidy scheelitu, vzácně i hnědý stolzit poprvé popsány spolu s *cinvalditem* právě na Cínovci. Vyhledávaným minerálem je i kasiterit vytvářející tmavohnědé až několik cm velké krystaly. Hojným býval topaz, který nejčastěji tvoří žluté sloupcovité agregáty (tzv. *pyknit*), ale nyní je často rozložen na slídnaté a jílovité nazelenalé produkty (PAULIŠ *et al.* 2022).

Mineralogicky velmi pestré je zdejší sulfidické zrudnění, jehož zvětráváním se vyvinula bohatá supergenní mineralizace. Sulfidická mineralizace je přítomna především v křemenných, většinou strmě uložených žilách. Izolovaná zrna sulfidů se vyskytují též v greisenech; v granitech jsou pak sulfidy velmi vzácné. Hlavními reprezentanty tohoto mladého hydrotermálního stádia jsou na ložisku galenit, příp. sfalerit. V menší míře jsou přítomny i sulfidy mědi (tennantit, chalkopyrit, kęsterit), bismutu (Bi bohatý tennantit, vzácný bismutin) a arsenu (tennantit, vzácný arsenopyrit) (PAULIŠ *et al.* 2022). Mineralogicky zajímavý je výskyt sulfidu mědi a india - roquesitu (NOVÁK *et al.* 1991).

Zvětráváním sulfidů tu vzniklo pestré společenství supergenních minerálů, jejichž počet se stále rozšiřuje. Jde například o phillipsbornit (DAVID *et al.* 1990), zavarickit (SEJKORA a ŘÍDKOŠIL 1993), beudantit, bismutit, brochantit, džalindit, linarit, mimetezit, mixit, russellit, zeunerit (JANSA *et al.* 1998), cerusit, kaňkit, pitticit (PAULIŠ *et al.* 2008), thometzekit, walpurgin (SEJKORA *et al.* 2009), agardit-(Y) (SEJKORA *et al.* 2011), chalkofylit (VRTIŠKA *et al.* 2016), riomarinait (VRTIŠKA *et al.* 2020), lindgrenit (SEJKORA *et al.* 2023) aj. Přehled a popis všech minerálů zjištěných na Cínovci i s uvedenými literárními citacemi uvádějí PAULIŠ *et al.* (2022).

CHARAKTERISTIKA NÁLEZU

Studovaný vzorek ortoserpieritu byl nalezen v lednu 2022 v založené těžební komoře na třetím patře dolu Cínovec 1 (Militärschacht – obr. 1) a je představován masivní až hrubozrnnou, bílou až kouřově zbarvenou křemennou žilovinou s agregáty tennantitu, galenitu a sfaleritu o velikosti do 2 cm. Agregáty sulfidů jsou částečně silně supergenně alterované za vzniku plochých dutin o velikosti do 1 cm. Ortoserpierit v těchto dutinách vytváří jemnozrnné plstnaté nebo krystalické agregáty na ploše do 5 × 7 mm tvořené zploštělými jehlicemi o délce do 0,3 mm (obr. 2). Krystaly ortoserpieritu jsou světle modré, vykazují skelný lesk, jemnozrnné agregáty pak perleťový; průsvitný je jen ve drobných fragmentech. Ortoserpierit srůstá s krystaly a agregáty jasně modrého linaritu (obr. 3), v okrajích dutiny vystupují i drobné tmavě zelené agregáty brochantitu a bělavý práškovitý anglesit.



Obr. 1. Opuštěný důl Cínovec (Militärschacht), foto P. Pauliš (2011).

Fig. 1. The abandoned mine Cínovec (Militärschacht), photo P. Pauliš (2011).



Obr. 2. Světle modré krystalické povlaky ortoserpieritu na křemenné žilovině, Cínovec, šířka záběru 1,9 mm, foto J. Sejkora.

Fig. 2. Light blue crystalline coatings of orthoserpierite on quartz gangue, Cínovec, field of view 1,9 mm, photo J. Sejkora.



Obr. 3. Světle modré krystalické povlaky ortoserpieritu na křemenné žilovině v asociaci s modrými agregáty linaritu, Cínovec, šířka záběru 3,5 mm, foto J. Sejkora.

Fig. 3. Light blue crystalline coatings of orthoserpierite on quartz gangue in association with blue linarite aggregates, Cínovec, field of view 3,5 mm, photo J. Sejkora.

RENTGENOVÁ PRÁŠKOVÁ DIFRAKCE

Rentgenová prášková difrakční data byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití $\text{CuK}\alpha$ 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 (krok $0,01^\circ$, načítací čas 20 s/krok detektoru, celkový čas experimentu cca 40 hod.). Získaná data byla vyhodnocena pomocí softwaru ZDS pro DOS (ONDRUŠ 1993) za použití profilové funkce Pearson VII.

Rentgenový práškový záznam ortoserpieritu z Cínovce (tab. 1) vykazuje výrazné jevy přednostní orientace vyvolané dokonalou štěpností ($00l$) typu. Vzhledem k blízkosti hodnot bazálních linií devillinu, serpieritu a ortoserpieritu byla testována i možnost indexace experimentálního záznamu na bázi teoretických dat vypočtených pomocí programu Lazy Pulverix (YVON *et al.* 1977) z krystalové struktury devillinu (SABELLI a ZANAZZI 1972) a serpieritu (SABELLI a ZANAZZI 1968), ale tyto pokusy nepřinesly pozitivní řešení. Naopak se zjištěné pozice difrakčních maxim velmi dobře shodují s daty publikovanými pro ortoserpierit z lokalit Mine de Chessy (SARP 1985), Tynagh (SARP *et al.* 1987) a Příbram (ONDRUŠ a HYRŠL 1989). Vzhledem k tomu, že krystalová struktura ortoserpieritu dosud nebyla vyřešena, byla experimentální data indexována na základě metriky cely navržené SARPEM (1985); parametry jeho základní cely byly následně zpřesněny pomocí programu BURNHAMMA (1962) a v tabulce 2 jsou porovnány s publikovanými údaji pro ortoserpierit.

Tabulka 1. Rentgenová prášková data ortoserpieritu z Cínovce.

Table 1. X-ray powder diffraction data of orthoserpierite from Cínovec.

$d_{obs.}$	$I_{obs.}$	$d_{calc.}$	h	k	l
10,187	100,0	10,173	0	0	2
5,093	50,3	5,086	0	0	4
4,845	0,7	4,852	4	0	2
4,728	0,5	4,740	3	1	0
3,591	4,7	3,596	5	1	0
3,395	41,9	3,391	0	0	6
3,278	3,2	3,275	4	0	5
3,175	2,1	3,177	5	1	3
3,073	2,3	3,068	1	2	0
2,936	1,0	2,936	5	1	4
		2,896	4	1	5
2,892	1,0	2,889	4	0	6
2,734	3,4	2,735	8	0	1
2,666	1,8	2,664	8	0	2
2,618	1,2	2,619	4	1	6
2,558	4,8	2,556	8	0	3
2,504	0,8	2,502	8	1	1
2,3791	1,3	2,3756	5	2	3
2,3142	2,0	2,3134	6	1	6
2,2858	3,4	2,2872	0	2	6
2,2395	0,9	2,2410	3	1	8
2,2102	1,1	2,2103	7	2	0
2,1096	1,2	2,1100	1	2	7
2,0029	2,0	2,0014	8	0	7
1,9746	1,6	1,9718	8	2	3
1,9322	1,9	1,9330	0	1	10
1,8593	1,5	1,8603	4	3	3
1,8485	2,3	1,8503	10	0	6
1,7507	1,3	1,7499	2	1	11
1,7328	0,8	1,7337	4	2	9
1,6976	2,0	1,6981	9	1	8
1,5758	1,6	1,5753	9	3	1
1,5382	1,2	1,5389	9	3	3
1,5237	0,3	1,5241	14	1	1

Tabulka 2. Parametry základní cely ortoserpieritu (pro ortorombickou prostorovou grupu $Pca2_1$).

Table 2. Unit-cell parameters of orthoserpierite (for orthorhombic space group $Pca2_1$).

		a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]
Cínovec	tato práce	22,080(6)	6,196(4)	20,345(6)	2783,6(1,2)
Chessy	SARP (1985)	22,10(2)	6,20(2)	20,39(2)	2793,8
Tynagh	SARP <i>et al.</i> (1987)	22,08	6,19	20,41	2789,5
Durango	LAFUENTE <i>et al.</i> (2015)	21,8905(7)	6,2234(4)	20,354(1)	2772,9(2)
Copiapo	LAFUENTE <i>et al.</i> (2015)	21,906(5)	6.2490(7)	20,402(5)	2792,9(9)
Galuito	LAFUENTE <i>et al.</i> (2015)	22,11(1)	6,134(7)	20,37(2)	2760(3)

Durango R050292; Copiapo R060793; Galuito R060977 (LAFUENTE *et al.* 2015)

CHEMICKÉ SLOŽENÍ

Chemické složení bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha) za podmínek: vlnově disperzní analýza, napětí 15 kV, proud 5 nA, průměr svazku 10 μm , použité standardy a vlnové délky: apatit ($\text{PK}\alpha$), BN ($\text{NK}\alpha$), klinoklas ($\text{AsL}\alpha$), Co ($\text{CoK}\alpha$), Ni ($\text{NiK}\alpha$), diopsid ($\text{MgK}\alpha$), hematit ($\text{FeK}\alpha$), halit ($\text{ClK}\alpha$), devillin ($\text{CuK}\alpha$, $\text{CaK}\alpha$, $\text{SK}\alpha$), LiF ($\text{FK}\alpha$), rodonit ($\text{MnK}\alpha$), sanidin ($\text{SiK}\alpha$, $\text{AlK}\alpha$), vanadinit ($\text{PbM}\alpha$), ZnO ($\text{ZnK}\alpha$), BN ($\text{NK}\alpha$). Měřicí časy na piky se obvykle pohybovaly mezi 10 a 30 s (pro N 150 s), měřicí časy pozadí trvaly polovinu času měření na piky. Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou uvedeny v tabulce, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0,03–0,15 hm. % pro jednotlivé prvky). Získaná data byla korigována za použití algoritmu PAP (POUCHOU a PICHOU 1985).

Chemické složení ortoserpieritu (tab. 3) velmi dobře odpovídá obecnému vzorci Ca-dominantních členů skupiny devillinu $\text{Ca}(\text{Cu,Zn})_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Obsahy Pb v Ca pozici jsou jen minimální (0,01–0,05 *apfu*), v aniontu vedle dominantního sulfátu vystupují i minoritní obsahy P (kolem 0,03 *apfu*). Obsahy Cu byly zjištěny v rozmezí 3,58–3,72 *apfu* a Zn mezi 0,25–0,37 *apfu*. Pro odlišení devillinu a serpieritu jsou rozhodující obsahy Zn, respektive poměr Zn/Cu. Při studiu krystalové struktury serpieritu a devillinu (SABELLI a ZANAZZI 1968, 1972) byly zjištěny dva typy pozic obsazovaných Cu+Zn; první jsou tři pozice obvyklé 4 + 2 konfigurace obsazované výhradně Cu, další dvě pozice s oktaedrickou koordinací obsahuje přednostně Zn. Pokud tyto závěry promítneme do obecného vzorce, tak pro serpierit studovaný v práci SABELLI a ZANAZZI (1968) dostaneme výsledek $\text{CaCu}_{2,5}\text{Zn}_{0,5}(\text{Zn,Cu})(\text{OH})_{6\dots}$ s poměrem Zn/Cu = 0,51. KRAUSE a TÄUBER (1992) ve své podrobné studii pak definují možná krajní složení serpieritu. Minimální obsah Zn v serpieritu odpovídá vzorci $\text{CaCu}_{2,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Cu}(\text{OH})_{6\dots}$, poměru Zn/Cu = 0,14, serpierit s maximálním obsahem Zn má vzorec $\text{CaCu}_{2,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Zn}(\text{OH})_{6\dots}$ a poměr Zn/Cu = 0,60.

Studovaný vzorek z Cínovce s poměrem Zn/Cu 0,08 (0,07–0,10) vykazuje nižší obsahy Zn než bylo zjištěno v případech vzorků ortoserpieritu z lokalit z lokalit Mine de Chessy – 0,16 (SARP 1985), Tynagh – ca 0,13 (SARP *et al.* 1987), Příbram – 0,22 (ONDRUŠ a HYŘŠL 1989), Glücksrad mine – 0,18 (KRAUSE a TÄUBER 1992) a Durango – 0,25 (LAFUENTE *et al.* 2015). Vzhledem k tomu, že krystalová struktura ortoserpieritu dosud nebyla vyřešena a jeho vzorec je uváděn jako $\text{Ca}(\text{Cu,Zn})_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, tak není zřejmé jaké minimální množství Zn je nezbytné pro stabilitu jeho krystalové struktury. Empirický vzorec ortoserpieritu z Cínovce (průměr 15 bodových analýz) lze na základě Σ kationtů = 5 *apfu* vyjádřit jako $(\text{Ca}_{1,02}\text{Pb}_{0,02})_{\Sigma 1,04}(\text{Cu}_{3,65}\text{Zn}_{0,30})_{\Sigma 3,95}(\text{SO}_4)_{1,96}(\text{PO}_4)_{0,03}(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Tabulka 3. Chemické složení ortoserpieritu z Cínovce (hm. %).

Table 3. Chemical composition of orthoserpierite from Cínovec (wt. %).

	průměr	rozmezí
CaO	9,04	8,40–9,59
CuO	45,82	44,39–46,84
ZnO	3,87	3,26–4,74
PbO	1,04	0,49–1,91
P ₂ O ₅	0,32	0,28–0,37
SO ₃	24,76	24,25–25,36
H ₂ O*	17,06	
total	101,91	

Průměr a rozmezí 15 bodových analýz; H₂O* - obsah vypočtený na základě nábojové bilance a teoretického obsahu 3 H₂O uváděného pro ortoserpierit.

The mean composition and range of 15 spot analyses; the H₂O* content was calculated on the base of charge balance and theoretical content of 3 H₂O given for orthoserpierite.

RAMANOVA SPEKTROSKOPIE

Ramanovo spektrum bylo pořízeno pomocí disperzního spektrometru DXR (Thermo Scientific) spojeného s konfokálním mikroskopem Olympus (Národní muzeum Praha). Podmínky měření: zvětšení objektivu 100×, použitý laser 532 nm, rozsah měření 20–4000 cm^{-1} , doba expozice 10 s, celkový počet expozic 100, výkon laseru 4 mW, apertura 50 μm pinhole. Reprezentativní spektrum bylo vybráno ze setu spekter měřených na různých krystalech ortoserpieritu pro získání nejlepšího odstupu signálu od pozadí a nejmenšího rozsahu fluorescence. Možné termické poškození měřených bodů sledované pomocí vizuální kontroly povrchu vzorku po měření a případných změn spektra v průběhu měření, nebylo zjištěno. Spektrometr byl kalibrován pomocí softwarově řízené procedury s využitím emisních linií neonu (kalibrace vlnočtu), Ramanových pásů polystyrénu (kalibrace frekvence laseru) a standardizovaného zdroje bílého světla (kalibrace intenzity). Získané spektrum bylo zpracováno pomocí programu Omnic 9 (Thermo Scientific); pro dekonvoluci komponent pásů ve spektru byla využita profilová funkce Gaussian/Lorentzian (pseudo-Voigt) a dekonvoluce byla založena na minimalizaci rozdílů v experimentálních a kalkulovaných profilech, dokud nebyl koeficient (r^2) vyšší než 0,995.

Ramanovo spektrum ortoserpieritu z Cínovce velmi dobře odpovídá spektrům uváděným pro tuto minerální fázi v databázi RRUFF (LAFUENTE *et al.* 2015) z lokalit Durango (R050292), Copiapo (R060793) a Galuito (R060977). Následující interpretace spektra je založena na publikacích ROSSE (1974), ČEJKY (1999) a NAKAMOTA (2009). Krystalová struktura ortoserpieritu není známa, ale z jeho chemického složení a struktury polymorfní modifikace (serpierit, SABELLI a ZANAZZI 1968), je pravděpodobné, že v ní vystupují molekulová voda, hydroxylové skupiny, sulfátová skupina a (Cu, Zn, Ca) polyedry.

Molekulární voda (symetrie C_{2v}) je charakterizována třemi fundamentálními módy: ν_1 (A_1) symetrickými stretching vibracemi OH ($\sim 3657 \text{ cm}^{-1}$), ν_2 ($\delta \text{ H}_2\text{O}$) (A_1) bending vibracemi ($\sim 1595 \text{ cm}^{-1}$) a ν_3 (B_1) antisymetrickými stretching vibracemi OH ($\sim 3756 \text{ cm}^{-1}$). Všechny vibrace jsou Raman a infrared aktivní. Jejich vlnočty jsou výrazně ovlivněny snížením vodíkových vazeb. Při vlnočtech nižších než 1100 cm^{-1} , můžou být pozorovány i librační módy molekul vody (ČEJKA 1999; NAKAMOTO 2009).

Volný sulfátový aniont, $(\text{SO}_4)^{2-}$ (symetrie bodové grupy T_d) je charakterizován čtyřmi fundamentálními módy: ν_1 symetrickou stretching vibrací, Raman aktivní ($\sim 983 \text{ cm}^{-1}$), ν_2 (δ) dvojnásobně degenerovanou bending vibrací, Raman aktivní ($\sim 450 \text{ cm}^{-1}$), ν_3 trojnásobně degenerovanou antisymetrickou stretching vibrací, Raman a infrared aktivní, ($\sim 1105 \text{ cm}^{-1}$), a ν_4 (δ) trojnásobně degenerovanou bending vibrací, Raman a infrared aktivní ($\sim 611 \text{ cm}^{-1}$). Snížení T_d symetrie může vyvolávat rozštěpení degenerovaných vibrací a Raman a infrared aktivaci všech vibrací (ČEJKA 1999; NAKAMOTO 2009)

Ramanovo spektrum studovaného ortoserpieritu je v plném rozsahu uvedeno na obrázku 4, vlnočty jednotlivých pásů s interpretací v tabulce 4. Středně intenzivní široký komplexní pás v oblasti $3700\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$ je spojen s ν OH stretching vibracemi molekul vody a OH skupin vázaných vodíkovými vazbami. Pro jednotlivé komponenty pásu s maximy u $3615, 3574, 3540, 3483, 3377, 3252$ a 3126 cm^{-1} (obr. 5a) je podle empirického vztahu mezi vlnočty vibrací a délek vodíkových vazeb O-H...O (LIBOWITZKY 1999) možno odvodit délky vazeb $>3,2, 3,11, 2,97, 2,87, 2,79, 2,72$ a $2,68 \text{ \AA}$. Ostrý pás u 3615 cm^{-1} je pravděpodobně spojen s vibracemi velmi volně vázané OH skupiny, další pásy podle FROSTA *et al.* (2010) mohou odpovídat vibracím Ca-OH (3574 a 3540 cm^{-1}), Zn-OH (3483 cm^{-1}) a Cu-OH (3377 cm^{-1}) vazeb; pásy u 3252 a 3126 cm^{-1} pak již vibracím vazeb H_2O . Velmi slabý pás u 1686 cm^{-1} lze přiřadit ν_2 bending vibraci molekul vody.

Tabulka 4. Interpretace pásů v Ramanově spektru ortoserpieritu z Cínovce.

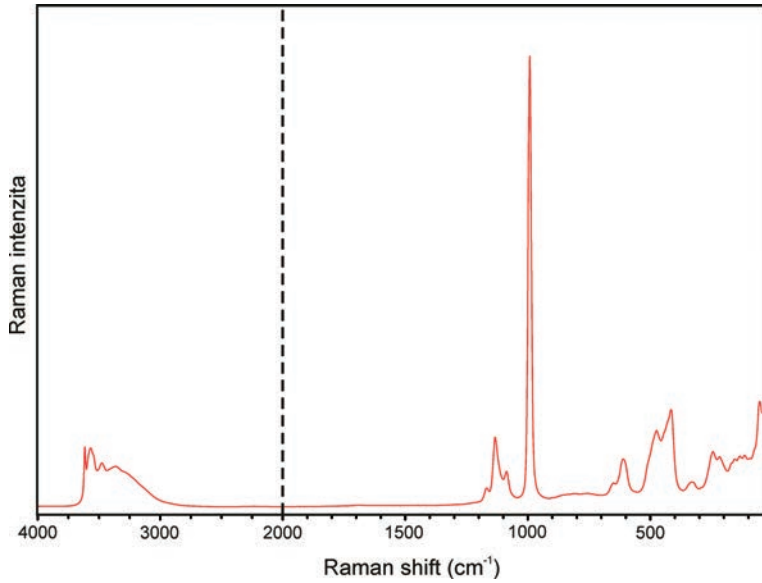
Table 4. Tentative assignment of Raman spectrum of orthoserpierite from Cínovec.

pozice [cm ⁻¹]	FWHH [cm ⁻¹]	<i>I</i> _{rel.} height	<i>I</i> _{rel.} area	interpretace pásů
3615	14	9	9	
3574	63	11	44	
3540	38	3	8	v OH stretching vibrace OH skupin
3483	83	7	39	
3377	150	7	69	
3252	163	5	55	v OH stretching vibrace molekul vody
3126	201	3	45	
1686	91	<1	2	v ₂ bending vibrace molekul vody
1170	18	3	3	
1131	27	14	26	antisymetrická stretching vibrace v ₃ (SO ₄) ²⁻
1089	32	6	13	
992	15	100	100	symetrická stretching vibrace v ₁ (SO ₄) ²⁻
652	27	2	4	
609	35	8	19	bending vibrace v ₄ (SO ₄) ²⁻
509	26	5	8	
491	24	4	7	librační módy vody / bending vibrace M-O (M=Cu,Zn,Ca) vazeb
473	34	12	27	
444	29	8	16	
429	23	8	13	v ₂ (SO ₄) ²⁻ bending vibrace
412	22	15	24	
328	43	3	8	
246	43	11	35	
212	39	8	22	
169	58	11	43	
153	29	5	9	
134	26	8	15	stretching vibrace M-O (M=Cu,Zn,Ca) vazeb a mřížkové vibrační módy
115	29	10	21	
92	36	14	35	
75	20	8	11	
55	26	28	52	
31	28	29	54	

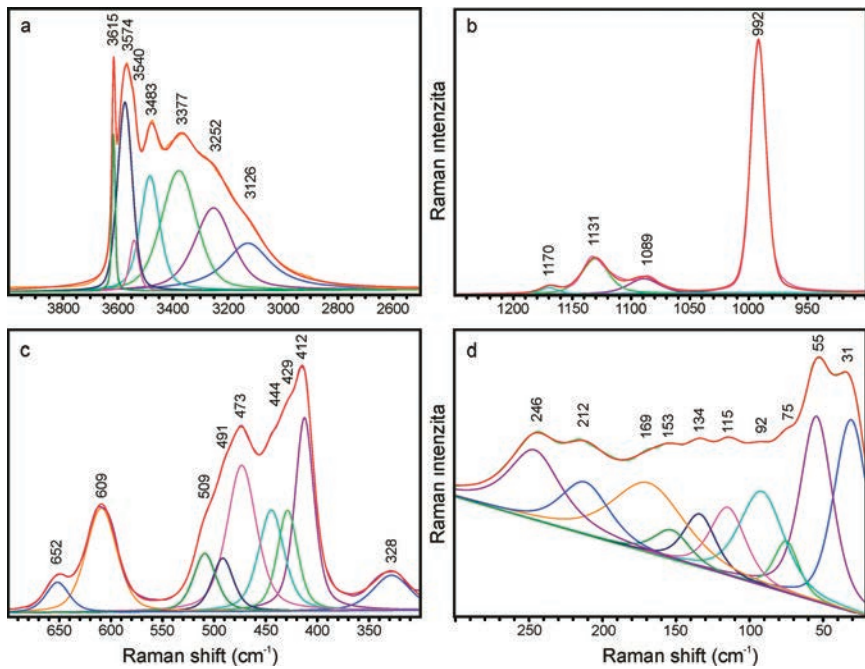
*I*_{rel.} vypočtená z výšky (height) a plochy (area) pásu.

*I*_{rel.} calculated from the band height and area.

Středně intenzivní pásy u 1170, 1131 a 1089 cm⁻¹ (obr. 5b) náleží rozštěpené trojnásobně degenerované antisymetrické stretching vibraci v₃ (SO₄)²⁻ a velmi intenzivní pás u 992 cm⁻¹ pak v₁ (SO₄)²⁻ symetrické stretching vibraci. Pásy u 652 a 609 cm⁻¹ (obr. 5c) jsou spojené s rozštěpenou trojnásobně degenerovanou v₄ (δ) (SO₄)²⁻ bending vibrací. Širší pás s komponenty u 509, 491 a 473 cm⁻¹ může být spojen s libračními módy vody nebo být projevem bending vibrací M-O (M = Cu, Zn, Ca) vazeb. Středně silný pás u 412 cm⁻¹ s raménky u 444 a 429 cm⁻¹ (obr. 5c) lze přiřadit rozštěpené dvojnásobně degenerované v₂ (SO₄)²⁻ bending vibraci. Další pozorované pásy u 328, 246, 212, 169, 153, 134, 115, 92, 75, 55 a 31 cm⁻¹ (obr. 5d) jsou pak spojeny se stretching vibracemi M-O (M = Cu, Zn, Ca) vazeb a mřížkovými vibračními módy.



Obr. 4. Ramanovo spektrum ortoserpieritu z Cinovce (rozdělené u 2000 cm^{-1}).
 Fig. 4. The Raman spectrum of orthoserpierite from Cinovec (split at 2000 cm^{-1}).



Obr. 5. Výsledky dekonvoluce komponent pásů v Ramanově spektru ortoserpieritu z Cinovce: a) $4000 - 2500\text{ cm}^{-1}$; b) $1250 - 900\text{ cm}^{-1}$; c) $700 - 300\text{ cm}^{-1}$; d) $300 - 20\text{ cm}^{-1}$.
 Fig. 5. Results of the band component analysis in the Raman spectrum of orthoserpierite from Cinovec: a) $4000 - 2500\text{ cm}^{-1}$; b) $1250 - 900\text{ cm}^{-1}$; c) $700 - 300\text{ cm}^{-1}$; d) $300 - 20\text{ cm}^{-1}$.

ZÁVĚR

Vzácný ortoserpierit, v ČR dosud uváděný jen z dolu Anna v Příbrami (ONDRUŠ a HYŘL 1989) a strusek u hutě Lhota u Příbrami (RÜSENBERG a PAULIŠ 1996), byl nově určen v materiálu z opuštěného dolu Cínovec v Krušných horách na základě rentgenových práškových dat a kvantitativní elektronové mikroanalýzy. Ramanova spektroskopie potvrdila přítomnost molekulární vody, OH skupin a sulfátů v krystalové struktuře ortoserpieritu. Vznik studovaného minerálu je spojen se zvětváváním primárního tennantitu, sfaleritu a galenitu v podmínkách supergenní zóny *in-situ*.

PODĚKOVÁNÍ

Milou povinností autorů je poděkovat Milanu Svitokovi z Oseka za materiál poskytnutý k výzkumu. Tato práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2019-2023/1.II.e, 00023272). Recenzentům Martinu Števkovi (Bratislava) a Lence Skrápkové (Brno) děkujeme za připomínky, které přispěly ke zvýšení kvality rukopisu.

LITERATURA

- BREITER, K., ĎURIŠOVÁ, J., HRSTKA, T., KORBELOVÁ, Z., HLOŽKOVÁ VAŇKOVÁ, M., VAŠINOVÁ GALIOVÁ, M., KANICKÝ, V., RAMBOUSEK, P., KNĚSL, I., DOBES, P., DOSBABA, M., 2017: Assessment of magmatic vs. metasomatic processes in rare-metal granites: A case study of the Cínovec/Zinnwald Sn-W-Li deposit, Central Europe. – *Lithos*, 292–293, 198–217.
- BREITER, K., MÜLLER, A., LEICHMANN, J., GABAŠOVÁ, A., 2005: Textural and chemical evolution of a fractionated granitic system: the Podlesí stock, Czech Republic. – *Lithos* 80, 323–345.
- BURNHAM, CH. W., 1962: Lattice constant refinement. – *Carnegie Institut Washington Year Book*, 61, 132–135.
- ČADA, M. a kolektiv, 1978: Šest set let dolování na Cínovci. – *Krajské muzeum Teplice*, 1–197.
- ČEJKA, J., 1999: Infrared spectroscopy and thermal analysis of the uranyl minerals. – *Reviews in Mineralogy*, 38, 521–622.
- DAVID, J., JANSÁ, J., NOVÁK, F., PRACHAŘ, I., 1990: Philipsbornite from the Sn-W deposit Cínovec in the Krušné hory Mts. (Czechoslovakia). – *Věstník Ústředního ústavu geologického*, 65, 6, 367–369.
- DAVID, J., DAŠEK, J., SLAČÍK, J., HENYCH, R., ŽÁČEK, J., 1991: Závěrečná likvidační zpráva Cínovec-jih, stav k 31. 12. 1991. – MS, Rudné doly Příbram, závod Teplice, archiv ČGS-Geofond, Praha.
- FROST, R. L., JAGANNADHA REDDY, B., KEEFFE, E. C., 2010: Spectroscopy of selected copper group minerals: ktenasite, orthoserpierite and kipushite. – *Transition Metal Chemistry*, 35, 667–678.
- JANSÁ, J., NOVÁK, F., PAULIŠ, P., SCHARMOVÁ, M., 1998: Supergenní minerály Sn-W ložiska Cínovec v Krušných horách (Česká republika). – *Bulletín mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze*, 6, 83–101.
- JOHAN, Z., STRNAD, L., JOHAN, V., 2012: Evolution of the Cínovec (Zinnwald) granite cupola, Czech Republic: composition of feldspars and micas, a clue to the origin of W, Sn mineralization. – *The Canadian Mineralogist*, 50, 4, 1131–1148.
- KRAUSE, W., TÄUBER, H., 1992: Zum Kenntnisstand der Minerale Serpierit, Orthoserpierit und Devillin. – *Aufschluss* 43, 1–25.
- LAFUENTE, B., DOWNS, R. T., YANG, H., STONE, N., 2015: The power of databases: the RRUFF project. – In: Armbruster, T., Danisi, R. M., eds, *Highlights in Mineralogical Crystallography*, Berlin, Germany, W. De Gruyter, 1–30.
- LIBOWITZKY, E., 1999: Correlation of O-H stretching frequencies and O-H...O hydrogen bond lengths in minerals. – *Monatshefte für Chemie* 130, 1047–1059.
- NAKAMOTO, K., 2009: Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds Part A: Theory and applications in inorganic chemistry. – John Wiley and Sons Inc. Hoboken, New Jersey.
- NESSLER, J., SEIFERT, T., 2015: New Sn–W potential at the Zinnwald/Cínovec deposit, Eastern Erzgebirge, Germany. – 13th SGA Biennial Meeting 2015, Nancy, Proceedings volume 2, 819–822.
- NOVÁK, F., JANSÁ, J., DAVID, J., 1991: Roquesite from the Sn-W deposit of Cínovec in the Krušné Hory Mts. (Czechoslovakia). – *Věstník Ústředního ústavu geologického*, 66, 3, 173–181.

- ONDRUŠ, P., 1993: ZDS - A computer program for analysis of X-ray powder diffraction patterns. - *Materials Science Forum*, 133-136, 297-300, EPDIC-2. Enschede.
- ONDRUŠ, P., HYŘSL, J., 1989: New finds and revision of secondary minerals from Příbram district. - *Acta Universitatis Carolinae, Geologica*, 4, 521-533.
- PAULIŠ, P., DVOŘÁK, Z., BABKA, K., FUCHS, P., 2022: Nerostné bohatství Krupky, Cínovce a Moldavy. - *Kuttna, Kutná Hora*.
- PAULIŠ, P., NOVÁK, F., KOŤÁTKO, L., JONÁŠ, J., DVOŘÁK, Z., ŠEVČŮ, J., 2008: Nové výskyty nerostů na Sn-W ložisku Cínovec. - *Bulletin mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze*, 16, 1, 113-117.
- POUCHOU, J. L., PICOIR, F., 1985: "PAP" ($\phi\rho Z$) procedure for improved quantitative microanalysis. - In: ARMSTRONG, J. T., (ed): *Microbeam Analysis*. San Francisco Press, San Francisco: 104-106.
- ROSS, S. D., 1974: Chapter 18. Sulphates and other oxy-anions of Group VI. In: *The Infrared Spectra of Minerals* (Ed.: V. C. Farmer), 423-444. The Mineralogical Society, London.
- RÜSENBERG, K. A., PAULIŠ, P. 1996: Umbildungen und Neubildungen in den Schlackehalden der Blei- und Silberhütte von Příbram/ČR. - *Aufschluss* 47, 267-287.
- SABELLI, C., ZANAZZI, P. F., 1968: The crystal structure of serpiérite. - *Acta Crystallographica*, B24, 1214-1221.
- SABELLI, C., ZANAZZI, P. F., 1972: The crystal structure of devillite. - *Acta Crystallographica*, B28, 1182-1189.
- SARP, H., 1985: Orthoserpiérite $\text{Ca}(\text{Cu,Zn})_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, un nouveau minéral de la Mine de Chessy, France, polymorphe de la serpiérite. - *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 65, 1-7.
- SARP, H., PERROUD, P., DE DALLER, A., 1987: Seconde occurrence se l'orthoserpiérite dans la mine Tynagh (Irlande). - *Archives des Sciences, Genève*, 40, 47-50.
- SEJKORA, J., ŘÍDKOŠIL, T., 1993: Zavarickit (BiOF) z Cínovce. - *Journal of the Czech Geological Society*, 38, 4, 245.
- SEJKORA, J., PAULIŠ, P., KOPISTA, J., 2011: Agardit-(Y) z ložiska Sn-W Cínovec v Krušných horách (Česká republika). - *Bulletin mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze*, 19, 1, 64-68.
- SEJKORA, J., ŠKODA, R., ŠKÁCHA, P., BUREŠ, B., DVOŘÁK, Z., 2009: Nové mineralogické nálezy na Sn-W ložisku Cínovec v Krušných horách (Česká republika). - *Bulletin mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze*, 17, 2, 23-30.
- SEJKORA, J., PAULIŠ, P., VRTÍŠKA, V., POUR, O., DVOŘÁK, Z., 2023: Lindgrenite, monoclinic $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)(\text{OH})_2$, from Cínovec, Krušné hory Mountains - the first occurrence in the Czech Republic. - *Bulletin Mineralogie Petrologie*, 31, 1, 41-46.
- SELTMANN, R., SCHILKA, W., 1995: Late-Variscan crustal evolution in the Altenberg-Teplice caldera. Evidence from the geochemical and geochronological data. - *Terra Nostra*, 7, 120-124.
- SELTMANN, R., WETZEL, H. U., FELIX, M., SCHILKA, W., 1987: Brekzien der Altenberger Scholle. - *Exkursion Führer 34. Jahrestagung der Gessellschaft für geologische Wissenschaften DR, Berlin*.
- SUČEK, P., 1996: Charakteristika činnosti Rudných dolů Příbram a rámcový přehled těžby a produkce některých kovů. - *Uhlí-Rudy-Geologický průzkum*, 9, 284-287.
- ŠTEMPROK, M., ŠULCEK, Z., 1969: Geochemical profile through an ore-bearing lithium granite. - *Economic Geology*, 64, 392-404.
- ŠTEMPROK, M., SELTMANN, R., BREITER, K., 1995: The Cínovec (Zinnwald) Sn-W-Li deposit. - *Excursion Guide: Ore mineralization of the Krušné hory Mts. (Erzgebirge)*. - ČGÚ, 77-83. Praha.
- URBAN, M. a kolektiv, 2015: *Horní města Krušných hor - Ústecký kraj*. - Fornica Graphics, Sokolov.
- VRTÍŠKA, L., PAULIŠ, P., ČEJKA, J., MALÍKOVÁ, R., DOLNÍČEK, Z., DVOŘÁK, Z., POUR, O., 2020: Riominerit z Cínovce - první výskyt velmi vzácného sulfátu bismutu v České republice. - *Bulletin Mineralogie Petrologie*, 28, 2, 359-363.
- VRTÍŠKA, L., PAULIŠ, P., DVOŘÁK, Z., POUR, O., SEJKORA, J., MALÍKOVÁ, R., 2016: Chalkofylit z ložiska Sn-W rud Cínovec v Krušných horách (Česká republika). - *Bulletin mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze*, 24, 2, 234-237.
- YVON, K., JEITSCHKO, W., PARTHE, E., 1977: Lazy Pulverix, a computer program for calculation X-ray and neutron diffraction powder patterns. - *Journal of Applied Crystallography*, 10, 73-74.