

Supergenní Cu mineralizace z Mědníku na Měděnci, Krušné hory (Česká republika)

Supergene Cu mineralization from the Mědník hill near Měděnec, Krušné hory Mountains (Czech Republic)

JIŘÍ SEJKORA¹⁾ A VLADIMÍR ŠREIN²⁾

¹⁾ Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice; e-mail: jiri_sejkora@nm.cz

²⁾ Česká geologická služba, Klárov 3, 118 21 Praha 1

SEJKORA J., ŠREIN V. (2012) Supergenní Cu mineralizace z Mědníku na Měděnci, Krušné hory (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 20, 2, 255-269. ISSN 1211-0329.*

Abstract

An interesting (sub)recent supergene Cu-Zn mineral association was found at the abandoned gallery „Země zaslíbená“ at the Mědník hill, Měděnec, Krušné hory Mountains, Czech Republic. Minerals of the serpierite - devillite solid solution form light to pale blue spherical aggregates up to 2 mm in size composed by thin tabular to acicular crystals. Serpierite is monoclinic, space group $C2/c$ with a 22.32(2), b 6.172(3), c 22.11(2) Å, β 114.02(6)° and V 2782(6) Å³; devillite is monoclinic, space group $P2_1/c$ with a 20.858(5), b 6.168(3), c 22.09(1) Å, β 102.71(3)° and V 2773(2) Å³. Brochantite forms green irregular crystalline coatings up to 2 mm in size and prismatic crystals up to 0.2 mm; it represents MDO₁ polytype with monoclinic space group $P2_1/a$ and a 13.128(1), b 9.8627(8), c 6.0345(7) Å, β 103.306(8)°, V 760.3(1) Å³. Rare woodwardite forms thin light greenish blue coatings at the area up to 2 x 5 mm; only two very broad diffraction maxima (8.483/100 and 4.224/31 Å) were found in its X-ray powder pattern. Aurichalcite occurs as rare tiny light blue hemispherical aggregates with diameter up to 0.5 mm; it is monoclinic, space group $P2_1/m$ with a 13.832(7), b 6.421(3), c 5.289(3) Å, β 100.97(4)° and V 461.1(4) Å³. Rosasite forms rare light green hemispherical aggregates with diameter up to 0.2 mm; it is monoclinic, space group $P2_1/a$ with a 12.850(5), b 9.348(1), c 3.144(3) Å, β 110.31(5)° and V 354.2(5) Å³. Smithsonite occurs as white very thin coatings and tiny hemispherical aggregates, it is trigonal, space group $R\bar{3}c$ with a 4.6687(3), c 15.098(1) Å and V 285.00(4) Å³. X-ray powder diffraction patterns and quantitative chemical composition for determined mineral phases are given in the paper.

Key words: Cu mineralization, weathering, aurichalcite, brochantite, devillite, rosasite, serpierite, smithsonite, woodwardite, powder X-ray diffraction data, unit-cell parameters, chemical composition, Měděnec ore deposit, Czech Republic

Úvod

Měděnec a jeho okolí ve střední části Krušných hor patří k ložiskově a mineralogicky nejzajímavějším oblastem České republiky. Vystupují zde v minulosti intenzivně zkoumaná a těžená ložiska různé geneze - výskyty magnetitu a sulfidů (chalkopyrit, pyrit) ve skarnových tělesech (Šrein 1978b), hydrotermální žíly s Ag-Co-Ni-(U) mineralizací (Šrein 1978a) nebo granátické svory těžené pro výrobu granátového a muskovitového koncentrátu (Šreinová et al. 1994). Z přívrchových částí odkrytých skarnových čoček byl dobýván hematit vznikající přeměnou původního magnetitu (Šrein et al. 1996), hematit pak byl získáván i z hojných křemen - hematitových žil, na které jsou vázány i výskyty proslulých křemenných hmot (Šrein et al. 1995).

Pozoruhodné jsou i lokální výskyty supergenní U mineralizace v okolí Měděnce; mineralogicky asi nejzajímavější byl ojedinělý nález u nedaleké Horní Halže (Sejkora et al. 2007), kde byl vedle dalších minerálů zjištěno i relativně hojně zastoupení vzácného uranosféritu (Sejkora et al. 2008) a popsán šreinit jako nový minerál pro světový mineralogický systém (Sejkora, Čejka 2007).

Charakteristika lokality

Nově zjištěná supergenní Cu mineralizace byla zjištěna v materiálu z tělesa skarnu s polymetalickým zrudněním, které tvoří vrch Mědník (910 m n.m) mezi obcí Měděnec a bývalým důlním závodem Měděnec, cca 10 km sz. od Klášterce nad Ohří (Krušné hory, Česká republika).

Skarnové těleso na Mědníku bylo pravděpodobně prvním těžným objektem v oblasti Měděnce, známé bylo již před polovinou 15. století a vlastním založením obce Měděnec v roce 1520 (Bílek et al. 1976). Nejdříve zde byly dobývány stříbrnosné měděné rudy, od roku 1540 se začalo se zpracováním pyritu a pyrrhotinu na vitriol, jehož výroba v nedaleké kamencové huti v Horní Halži pokračovala až do 19. století (Bílek et al. 1976). V hlubších částech skarnového tělesa převažoval nad sulfidy magnetit, který byl dobývaný zejména v 18. a 19. století. Veškerá těžba na ložisku Mědník pak byla ukončena v roce 1860 (Bílek et al. 1976). V průběhu historické těžby bylo v prostoru Mědníku vyraženo značné množství důlních děl, některé šachty dosahovaly hloubek až 70 m; celá oblast vrchu je pokryta odvaly a propadlinami.

V roce 1910 zde byla znovuzpřístupněna historická štola Marie Pomocná („Maria Hilfe“) a staré důlní prostory („malachitová jeskyně“) se staly významnou turistickou



Obr. 1 Odtěžování zeminy ze zavaleného ústí štoly „Země zaslíbená“. Foto P. Bohdálek, 2008.



Obr. 2 Zajištění prodlouženého ústí štoly „Země zaslíbená“. Foto P. Bohdálek, 2008.



Obr. 3 Provizorně zajištěné podzemní prostory ve štole „Země zaslíbená“. Foto P. Bohdálek, 2008.

atrakcí. V průběhu první světové války však došlo k uzavření štoly a na dlouhou dobu se stala pouhou vzpomínkou. Nově byla štola Marie Pomocná s celým komplexem dobývek, nepravidelných chodbic a relativně velkých komor o velikosti až 6 x 10 x 17 m, pro veřejnost přístupná v letech 1994 - 1997 (provozovatel Garmica) a později od

roku 2007 (provozovatel karlovarská přírodovědná společnost Goethe). V roce 2012 byla pro neshody s majiteli přístupových pozemků tato štola uzavřena. Dobývky ve štole sledovaly jak magnetitové partie skarnu, tak akumulace sulfidických rud, zejména chalkopyritu, pyrotinu a pyritu; nejstarší část důlních děl byla ražena po zlomech se žilnou výplní tvořenou dolomitem.

Na západním úpatí Mědníku pod kapličkou Srdce Ježíšovo probíhaly v roce 2008 intenzivní práce (obr. 1 a 2) na sanaci ústí historické štoly „Země zaslíbená“ vyražené před rokem 1800. Nově studovaná supergenní Cu mineralizace byla zjištěna u tektonické poruchy při rozebírání historické základky v rámci asanace závalu cca 30 m od dnešního ústí štoly „Země zaslíbená“ (obr. 3).

Metodika výzkumu

Povrchová morfologie vzorků byla sledována v dopadajícím světle pomocí optického mikroskopu Nikon SMZ1500 s digitální kamerou DXM1200F; tento mikroskop byl použit i pro detailní separaci monominerálních fází pro další podrobný výzkum. Detaily povrchové morfologie pak byly studovány v obrazu sekundárních elektronů na elektronovém scanovacím mikroskopu Hitachi S3700-N (Národní muzeum, Praha).

Rentgenová prášková difrakční data studovaných fází 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). Práškové preparáty byly naneseny v acetonové suspenzi na nosič zhotovený z monokrystalu křemíku a následně pak byla pořízena difrakční data ve step-scanning režimu (krok 0.01°, načítací čas 8 - 30 s/krok detektoru). Získaná data byla vyhodnocena pomocí softwaru ZDS pro DOS (Ondruš 1993) za použití profi-

lové funkce Pearson VII. Zjištěná rentgenová prášková data byla indexována na základě teoretických záznamů vypočtených programem Lazy Pulverix (Yvon et al. 1977) z publikovaných krystalových strukturních dat, parametry základních cel pak byly následně zpřesněny pomocí programu Burnhama (1962).

Chemické složení studovaných fází bylo kvantitativně analyzováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta, MU Brno, analytik J. Sejkora, R. Škoda) za podmínek: vlnově disperzní analýza, napětí 15 kV, proud 10 nA, průměr svazku 8 μm , standardy: andradit (Ca, Fe), baryt (S), vanadinit (Pb, Cl), dioplas (Cu), sanidin (Si, Al), ZnO (Zn), Sb (Sb), fluorapatit (P), rodonit (Mn) a InAs (As). Obsahy měřených prvků, které nejsou uvedeny v tabulkách, byly pod mezí detekce přístroje (cca 0.03 - 0.05 hm. %). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985). Nižší experimentální sumy některých bodových chemických analýz jsou pravděpodobně vyvolány ne zcela dokonalým povrchem leštěného nábrusu.

Charakteristika zjištěné supergenní mineralizace

Výskyty supergenní Cu mineralizace byly v základce zjištěny na povrchu a v drobných trhlinách úlomků skarnových hornin tvořených zrnky až nedokonale vyvinutými krystaly granátu (o velikosti do 0.5 cm) zarostlých v kalcitu; velikost horninových fragmentů se pohybovalo od 0.5 cm do cca 10 x 15 cm. Vedle níže popisovaných supergenních minerálů Cu a Zn byly v asociaci zjištěny ještě čiré až zakalené prizmatické krystaly sádrovce o délce do 2 mm, nepravidelné agregáty hnědočerveného amorfního limonitu a vzácné polokulovité agregáty (o průměru do 0.2 mm) amorfních oxidů/hydroxidů Mn.

Sulfáty Cu a Zn

Sulfáty Cu a Zn představují nejhojnější součást zjištěné supergenní mineralizace; zejména minerály řady serpierit - devillin a brochantit vystupují prakticky na všech studovaných vzorcích.

Minerály řady serpierit - devillin

Minerály v řadě serpierit - devillin jsou navzájem makroskopicky odlišitelné jen částečně podle intenzity modrého zbarvení agregátů. **Serpierit**, který je nepoměrně hojnější než devillin, vytváří světle až jasně modré radiálně paprscité agregáty (obr. 4) o průměru obvykle 1 - 2 mm (vzácněji až do 4 mm) místy srůstající do krystalických povlaků (obr. 5) pokrývajících plochy až 0.5 x 1 cm. Agregáty serperitu vykazují intenzivní perleťový lesk, jednotlivé velmi křehké dlouze protažené tenké tabulkovité krystaly (obr. 6) jsou průhledné a namodralé. V asociaci se serpieritem byly zjištěny brochantit, aurichalcit, rosasit a smithsonit. **Devillin** je ve studované asociaci nepoměrně vzácnější, jednoznačně byl potvrzen pouze na

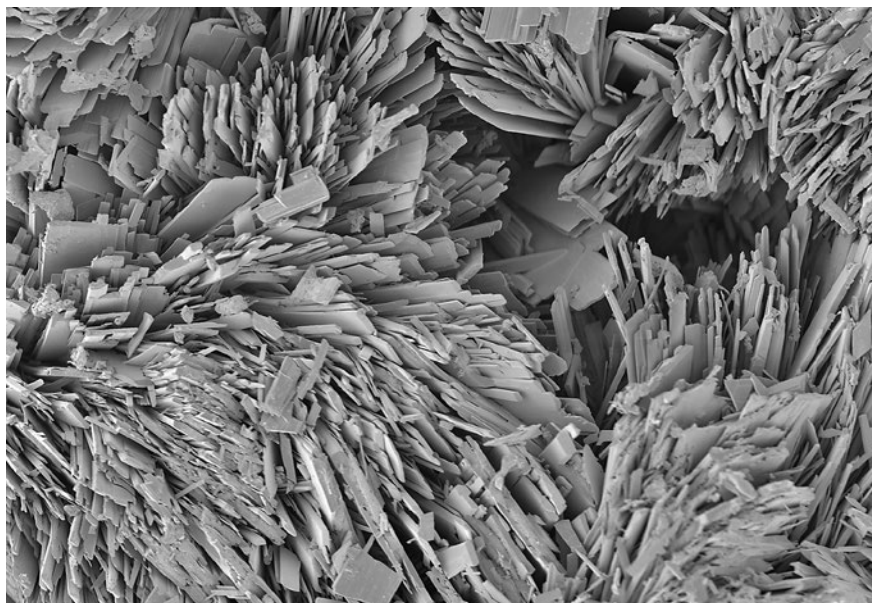


Obr. 4 Radiálně paprscité agregáty serpieritu narůstající na úlomky hornin, Mědník; šířka obrázku 2 mm, foto J. Sejkora.

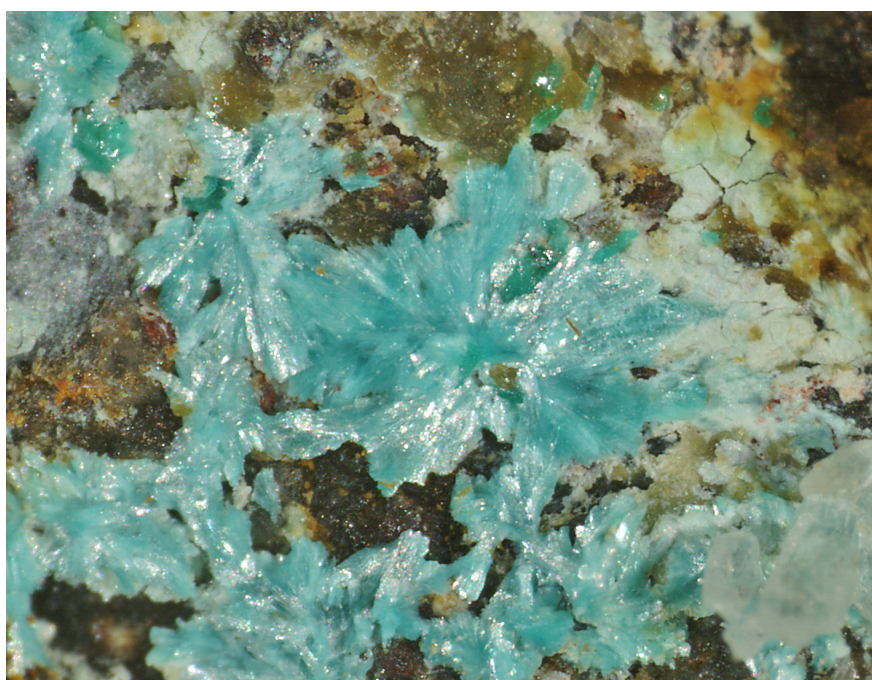


Obr. 5 Krystaly serpieritu vytvářející bohaté krystalické povlaky na úlomcích horniny, Mědník; šířka obrázku 2 mm, foto J. Sejkora.

dvou vzorcích. Vytváří světle modré (nepatrně světlejší než v případě serpieritu) radiálně paprscité agregáty do 1.5 mm v průměru (obr. 7) a lokálně i nepravidelné a nesouvislé výplně drobných trhlin v horninách o síle 0.5 - 1 mm. Vyazuje charakteristický perleťový lesk. Jednotlivé velmi křehké krystaly devillinu jsou průhledné, jen lehce namodralé, dlouze protažené, velmi tenké tabulky (obr. 8). V asociaci s devillinem byly zjištěny krystaly sádrovce a drobné krystaly i agregáty brochantitu.



Obr. 6 Dlouze protažené, tenké tabulkovité krystaly serpieritu srůstající do radiálně paprsci-
tých agregátů, Mědník; šířka
obrázku 400 μm , SEM foto
J. Sejkora.



Obr. 7 Radiálně paprsci-
tý devillinu narůstající na úlom-
ky hornin, Mědník; šířka obráz-
ku 3 mm, foto J. Sejkora.



Obr. 8 Dlouze tabulkovité a velmi
tenké křehké krystaly devillinu,
Mědník; šířka obrázku 250 μm ,
SEM foto J. Sejkora.

Tabulka 1 Rentgenová prášková data serpieritu

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> _{obs.}	<i>d</i> _{calc.}
2	0	0	10.189	100.00	10.195
4	0	0	5.092	42.92	5.098
3	1	-3	4.376	0.06	4.378
1	1	-4	4.080	0.06	4.083
6	0	-4	3.567	0.02	3.572
5	1	-1	3.567	0.02	3.559
3	1	-5	3.541	0.14	3.546
1	1	-5	3.541	0.14	3.534
6	0	0	3.394	28.21	3.398
5	1	-5	3.183	0.14	3.190
5	1	1	3.183	0.14	3.183
1	1	5	3.163	0.28	3.165
2	2	-1	2.974	0.13	2.973
8	0	-4	2.767	0.14	2.775
4	0	-8	2.751	0.06	2.751
2	2	-4	2.693	0.09	2.692
0	2	4	2.632	0.11	2.633
8	0	-6	2.610	0.07	2.605
8	0	0	2.545	0.98	2.549
0	0	8	2.522	0.18	2.524
0	2	5	2.4550	0.21	2.4522
9	1	-2	2.2683	0.11	2.2629
10	0	0	2.0362	0.95	2.0391
12	0	0	1.6969	0.97	1.6992
1	1	-12	1.6725	0.04	1.6712
8	2	4	1.6679	0.08	1.6634
4	2	-12	1.5775	0.09	1.5778
6	2	-12	1.5775	0.09	1.5765
14	0	-8	1.5697	0.11	1.5676
0	4	0	1.5408	0.03	1.5431
2	2	-12	1.5408	0.03	1.5425
2	4	0	1.5270	0.08	1.5257

Tabulka 2 Rentgenová prášková data devillinu

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> _{obs.}	<i>d</i> _{calc.}
2	0	0	10.168	100.00	10.174
2	1	-1	5.265	0.29	5.264
4	0	0	5.080	37.93	5.087
0	1	3	4.683	0.13	4.680
2	0	4	4.377	0.08	4.379
4	0	2	4.254	0.09	4.253
4	1	1	3.755	0.34	3.750
2	1	-5	3.542	0.17	3.541
6	0	0	3.387	22.48	3.391
6	0	-4	3.208	0.14	3.206
4	1	-5	3.185	0.25	3.183
2	1	5	3.164	0.34	3.165
1	1	-6	3.164	0.34	3.159
6	0	2	3.047	0.06	3.048
6	1	-1	3.025	0.07	3.024
2	0	-8	2.761	0.77	2.759
0	2	4	2.678	0.19	2.677
4	0	-8	2.631	0.29	2.632
8	0	0	2.545	0.86	2.543
2	2	4	2.521	0.21	2.522
6	0	-8	2.3813	0.09	2.3798
4	2	4	2.2676	0.14	2.2687
8	0	-8	2.0919	0.10	2.0936
10	0	0	2.0358	0.16	2.0347
6	2	4	1.9973	0.08	1.9975
8	2	-4	1.9537	0.16	1.9535
10	0	-8	1.8275	0.04	1.8287
8	2	4	1.7497	0.07	1.7507
12	0	0	1.6965	0.83	1.6956

Rentgenová prášková data serpieritu a devillinu z Mědníku (tab. 1 a 2) odpovídají publikovaným údajům pro tyto minerální fáze i teoretickým záznamům vypočteným z krystalových strukturních dat (Sabelli, Zanazzi 1968, 1972). Významnější rozdíly byly zjištěny zejména v hodnotách intenzit difrakčních maxim (tab. 1 a 2), které jsou evidentně vyvolány velmi výraznou přednostní orientací preparátu díky dokonalé štěpnosti podle ploch (*h00*).

Zpřesněné parametry základních cel obou minerálních druhů jsou v tabulkách 3 a 4 porovnány s publikovanými údaji pro tyto minerální fáze.

Obecný vzorec minerálů řady serpierit - devillin je možno uvést jako $\text{Ca}(\text{Cu,Zn})_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; jak je zřejmé pro odlišení těchto dvou minerálních druhů je rozhodující obsah Zn, respektive poměr Zn/Cu. Při studiu krystalové struktury serpieritu a devillinu (Sabelli, Zanazzi

Tabulka 3 Mřížkové parametry serpieritu (pro monoklinickou prostorovou grupu C2/c)

		<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	β [°]	<i>V</i> [Å ³]
Mědník	tato práce	22.32(2)	6.172(3)	22.11(2)	114.02(6)	2782(6)
Richelsdorf	Krause, Täuber (1992)	22.210(3)	6.213(2)	21.897(5)	113.50(1)	2771
Ochsenhütte	Krause, Täuber (1992)	22.193(4)	6.241(2)	21.889(4)	113.39(1)	2783
Ochsenhütte	Krause, Täuber (1992)	22.208(3)	6.254(1)	21.871(3)	113.35(1)	2789
Laurion	Sabelli, Zanazzi (1968)	22.186(2)	6.250(2)	21.853(1)	113.37(1)	2782

Tabulka 4 Mřížkové parametry devillinu (pro monoklinickou prostorovou grupu P2₁/c)

		<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	β [°]	<i>V</i> [Å ³]
Mědník	tato práce	20.858(5)	6.168(3)	22.09(1)	102.71(3)	2773(2)
Špania Dolina	Sabelli, Zanazzi (1972)	20.870(7)	6.135(2)	22.191(3)	102.73(1)	2771
Špania Dolina	Mrázek et al. (1983)	20.867(7)	6.135(2)	22.187(6)	102.73(2)	2771
Špania Dolina	Krause, Täuber (1992)	20.862(3)	6.135(2)	22.216(5)	102.78(2)	2772
Friedrichsseggen	Krause, Täuber (1992)	20.856(2)	6.139(1)	22.190(2)	102.79(1)	2771
Ochsenhütte	Krause, Täuber (1992)	20.854(4)	6.152(2)	22.169(4)	102.72(2)	2774
Friedrichsseggen	Krause, Täuber (1992)	20.860(7)	6.166(3)	22.119(7)	102.73(3)	2775

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, 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, Täuber (1992) ve své podrobné studii pak definují krajní možná složení serpieritu. Minimální obsah Zn v serpieritu odpovídá vzorci $\text{CaCu}_{2.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}(\text{OH})_6\dots$, pomě-

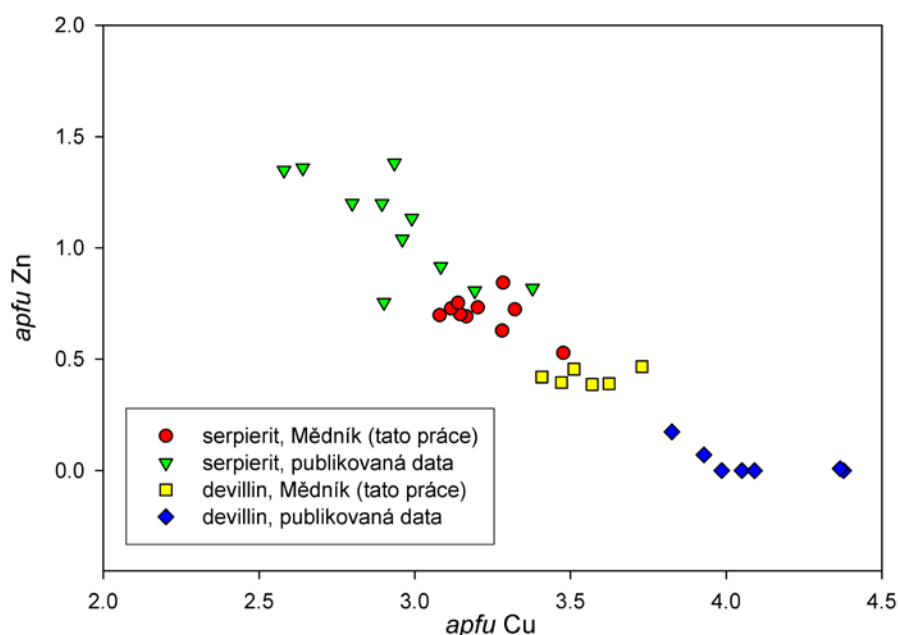
ru Zn/Cu = 0.14 a obsahu 6.32 hm. % ZnO. Serpierit s maximálním obsahem Zn má vzorec $\text{CaCu}_{2.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Zn}(\text{OH})_6\dots$, poměr Zn/Cu = 0.60 a ideální obsah 18.95 hm. % ZnO.

Při studiu chemického složení minerálů této řady z Mědníku (tab. 5) byl vedle převažujícího serpieritu (0.53 - 0.84 apfu Zn, Zn/Cu = 0.15 - 0.26) zjištěn i devillin s až 0.47 apfu Zn a poměrem Zn/Cu v rozmezí 0.11 - 0.13. Při porovnání s publikovanými daty minerálů řady serpierit - devillin (obr. 9) je zřejmé, že vzorky z Mědníku se odlišují zejména nižšími obsahy Zn v případě serpieritu a

Tabulka 5 Chemické složení minerálů řady serpierit - devillin (hm. %)

	devillin						serpierit									
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO	7.42	7.40	7.40	7.85	7.46	7.81	7.52	7.53	7.77	8.26	7.70	7.98	8.01	7.47	7.83	7.45
CuO	43.36	42.86	43.49	44.62	41.48	43.00	44.39	41.10	40.70	40.73	39.91	39.54	39.90	40.64	39.18	40.80
MnO	0.57	0.78	0.55	0.65	0.25	0.40	0.57	0.58	0.33	0.25	0.27	0.22	0.22	0.59	0.29	0.80
ZnO	4.78	4.76	5.06	5.62	5.30	5.70	6.90	8.07	9.08	9.12	9.11	9.18	9.34	9.72	9.62	10.73
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.09	0.00	0.07	0.07	0.00	0.22	0.00	0.14	0.00	0.00
SiO ₂	0.01	0.00	0.07	0.13	0.10	0.05	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.36	0.00	0.08	0.00	0.00
SO ₃	24.07	24.17	25.12	26.18	22.25	24.58	25.65	25.22	24.67	25.90	25.54	25.36	25.08	26.14	25.13	25.01
H ₂ O*	16.12	16.05	16.31	16.96	15.52	16.41	17.07	16.49	16.62	16.91	16.47	16.52	16.55	16.90	16.42	17.02
total	96.34	96.01	98.01	102.01	92.36	98.03	102.23	98.97	99.23	101.23	99.00	99.38	99.10	101.67	98.47	101.80
Ca	0.880	0.875	0.838	0.851	0.951	0.905	0.836	0.852	0.899	0.910	0.861	0.881	0.912	0.812	0.889	0.850
Mn	0.054	0.072	0.049	0.056	0.025	0.037	0.050	0.052	0.030	0.022	0.024	0.020	0.019	0.051	0.026	0.072
Ca+Mn	0.934	0.947	0.888	0.906	0.977	0.941	0.886	0.904	0.929	0.932	0.885	0.901	0.931	0.863	0.915	0.922
Cu	3.624	3.570	3.472	3.408	3.730	3.512	3.477	3.281	3.322	3.166	3.146	3.080	3.202	3.116	3.139	3.284
Zn	0.390	0.387	0.395	0.419	0.466	0.455	0.529	0.629	0.724	0.693	0.702	0.699	0.733	0.729	0.754	0.844
Al	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010	0.011	0.000	0.009	0.008	0.000	0.027	0.000	0.016	0.000	0.000
Cu+Zn+Al	4.014	3.957	3.867	3.828	4.196	3.977	4.017	3.910	4.055	3.867	3.848	3.806	3.935	3.861	3.892	4.128
Si	0.002	0.000	0.007	0.013	0.012	0.006	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.037	0.000	0.009	0.000	0.000
S	1.998	2.000	1.993	1.987	1.988	1.994	1.996	2.000	2.000	2.000	2.000	1.963	2.000	1.991	2.000	2.000
S+Si	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	2.000	2.000	2.000
OH	5.892	5.808	5.495	5.442	6.322	5.835	5.809	5.627	5.977	5.605	5.465	5.366	5.733	5.447	5.615	6.099
H ₂ O	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
Zn/Cu	0.11	0.11	0.11	0.12	0.13	0.13	0.15	0.19	0.22	0.22	0.22	0.23	0.23	0.23	0.24	0.26

H₂O* - obsah vypočtený na bázi teoretického obsahu 3 H₂O v serpieritu/devillinu a na bázi vyrovnání valencí; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi (S+Si) = 2 apfu.

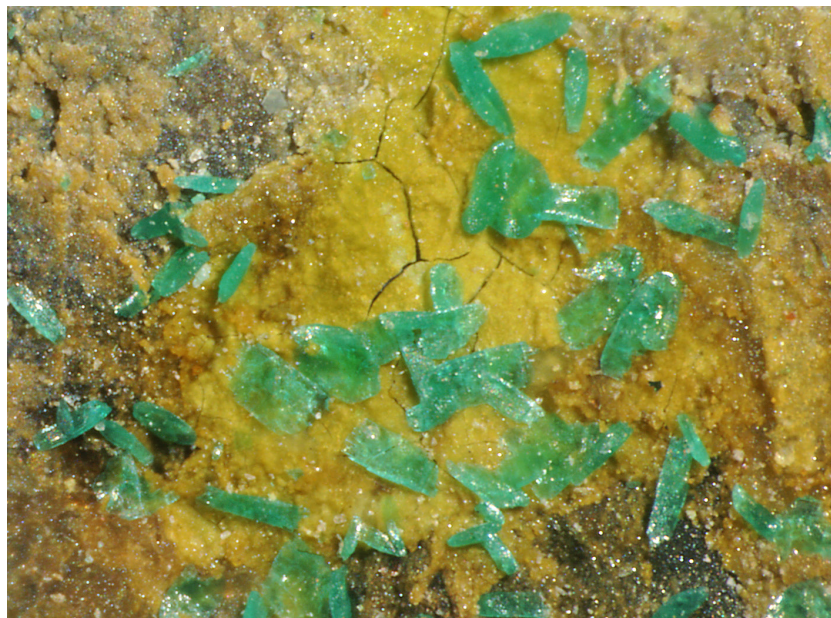


Obr. 9 Zjištěný rozsah obsahů Cu a Zn v minerálech řady serpierit - devillin. Publikovaná data: Sabelli, Zanazzi (1968), Krause, Täuber (1992), Zaharia (2003) a Pauliš et al. (2005).

vyššími obsahy Zn u devillinu a dokládají tak asi neomezený rozsah $ZnCu_3$ izomorfie v této minerální řadě. Ca je ve studovaných minerálech minoritně zastupován Mn v rozsahu 0.02 - 0.07 *apfu*. V aniontu vedle převládající S byly zjištěny i nepravidelné obsahy Si, které ale nepřevyšují 0.04 *apfu*. Koeficienty empirických vzorců serpieritu a devillinu z Mědníku pro jednotlivé bodové analýzy jsou uvedeny v tabulce 5.

Brochantit

Brochantit patří k nejhojnějším minerálům studované asociace, obvykle vytváří nedokonale krystalické zelené agregáty o velikosti do 1 - 2 mm narůstající na fragmenty skarnových hornin. Vzácněji byly pozorovány i skupiny jeho dobře vyvinutých prizmatických krystalů o délce do 0.2 mm (obr. 10) se skelným leskem a zelenou barvou s



Obr. 10 Skupina prizmatických krystalů brochantitu narůstající na skarnovou horninu, Mědník; šířka obrázku 2 mm, foto J. Sejkora.

Tabulka 6 Rentgenová prášková data brochantitu

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$d_{obs.}$	$l_{obs.}$	$d_{calc.}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$d_{obs.}$	$l_{obs.}$	$d_{calc.}$
1	1	0	7.809	4	7.807	6	0	0	2.1292	1	2.1292
2	0	0	6.390	100	6.388	6	1	0	2.0815	6	2.0813
2	1	0	5.362	30	5.361	5	3	0	2.0175	2	2.0174
0	1	1	5.048	1	5.046	4	3	-2	1.9711	1	1.9708
2	0	-1	4.932	5	4.925	6	2	0	1.9548	1	1.9548
2	2	0	3.905	32	3.903	4	0	2	1.9501	1	1.9496
2	2	-1	3.481	1	3.485	4	1	2	1.9114	1	1.9126
4	0	0	3.195	45	3.194	2	5	0	1.8843	1	1.8847
4	1	-1	2.977	2	2.978	3	3	2	1.8249	1	1.8243
2	3	0	2.923	8	2.923	6	2	-2	1.8128	1	1.8135
0	1	2	2.813	1	2.814	7	1	0	1.7945	4	1.7946
4	2	0	2.680	22	2.681	2	4	2	1.7422	3	1.7420
3	1	-2	2.630	0	2.630	5	1	2	1.7130	1	1.7130
3	3	0	2.602	4	2.602	4	3	2	1.6767	1	1.6769
2	2	-2	2.523	15	2.523	2	5	-2	1.6373	1	1.6375
5	1	0	2.4735	6	2.4734	3	5	-2	1.5979	1	1.5986
0	4	0	2.4663	1	2.4657	7	3	0	1.5957	2	1.5957
4	0	-2	2.4631	3	2.4623	5	5	0	1.5616	2	1.5614
1	4	0	2.4210	1	2.4210	4	5	-2	1.5395	1	1.5395
3	2	-2	2.3874	2	2.3875	7	3	-2	1.5380	1	1.5379
2	4	0	2.3007	1	2.3003	8	2	0	1.5193	2	1.5193
5	2	0	2.2685	5	2.2687	2	0	-4	1.5086	1	1.5086
0	3	2	2.1903	3	2.1900	2	6	-2	1.4346	1	1.4344
5	1	-2	2.1413	1	2.1413						

Tabulka 7 Mřížkové parametry brochantitu (pro monoklickou prostorovou grupu $P2_1/a$)

	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	β [°]	<i>V</i> [Å ³]
tato práce	13.128(1)	9.8627(8)	6.0345(7)	103.306(8)	760.3(1)
Mills et al. (2010)	13.1117(4)	9.8654(4)	6.0307(9)	103.255(7)	759.3(1)
Merlino et al. (2003)	13.140(2)	9.863(2)	6.024(1)	103.16(3)	760.2
Malý, Sejkora (2004)	13.118(5)	9.869(3)	6.025(2)	103.28(2)	759.1(4)
Sejkora et al. (2001)	13.128(2)	9.861(1)	6.024(1)	103.27(1)	759.1(2)
Sejkora, Radoň (1997)	13.112(8)	9.850(4)	6.013(3)	103.30(4)	755.7(7)

Tabulka 8 Chemické složení brochantitu (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5
FeO	0.26	0.59	0.48	0.14	0.02	0.09
CuO	60.49	60.48	59.56	60.88	60.42	61.10
ZnO	5.66	3.79	3.74	5.77	7.18	7.81
Al ₂ O ₃	0.20	0.43	0.34	0.11	0.10	0.00
SiO ₂	0.39	1.05	0.60	0.08	0.21	0.00
SO ₃	16.43	15.67	15.88	17.16	16.52	16.92
H ₂ O*	11.22	10.83	10.74	11.27	11.49	11.79
total	94.64	92.83	91.34	95.41	95.95	97.70
Fe	0.017	0.039	0.032	0.009	0.001	0.006
Cu	3.592	3.566	3.593	3.548	3.618	3.635
Zn	0.328	0.218	0.221	0.329	0.421	0.454
Al	0.018	0.040	0.032	0.010	0.009	0.000
Σ M	3.956	3.862	3.878	3.896	4.049	4.095
Si	0.031	0.082	0.048	0.006	0.017	0.000
S	0.969	0.918	0.952	0.994	0.983	1.000
Σ T	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
OH	5.884	5.639	5.722	5.801	6.076	6.194

H₂O* - obsah vypočtený na bázi vyrovnání valencí; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi (S+Si) = 1 *apfu*.

Tabulka 9 Chemické složení woodwarditu (hm. %)

	mean	1	2	3	4
FeO	0.44	0.31	0.26	0.20	0.99
CuO	32.35	32.72	33.02	35.46	28.22
ZnO	12.55	12.33	11.94	10.28	15.65
Al ₂ O ₃	16.70	16.53	15.44	16.97	17.88
SiO ₂	1.86	2.06	1.25	1.48	2.66
SO ₃	10.75	10.84	11.40	10.28	10.49
Cl	0.15	0.14	0.16	0.17	0.14
H ₂ O*	23.61	23.34	22.87	24.31	23.92
Cl=O	-0.03	-0.03	-0.04	-0.04	-0.03
total	98.40	98.23	96.32	99.11	99.92
Fe	0.007	0.005	0.004	0.003	0.015
Cu	0.455	0.461	0.478	0.491	0.389
Zn	0.172	0.170	0.169	0.139	0.211
Al	0.366	0.364	0.349	0.367	0.385
Σ M	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Si	0.035	0.038	0.024	0.027	0.049
S	0.150	0.152	0.164	0.142	0.144
Cl	0.005	0.004	0.005	0.005	0.004
Σ T	0.190	0.195	0.193	0.174	0.197
OH	1.929	1.907	1.924	1.973	1.914
H ₂ O	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
xAl	0.373	0.369	0.353	0.370	0.400
xSO ₄	0.379	0.390	0.387	0.348	0.394

H₂O* - obsah vypočtený na bázi vyrovnání valencí a teoretického obsahu 0.5 H₂O; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi (Fe+Cu+Zn+Al) = 1 *apfu*; hodnoty xAl a xSO₄ jsou vypočteny jako koeficienty ideálního vzorce Cu_{1-x}Al_x(OH)₂(SO₄)_{x/2} · 0.5H₂O.

lehce namodralým odstínem.

Rentgenová prášková data brochantitu (tab. 6) jsou v dobré shodě s publikovanými záznamy i teoretickými daty vypočtenými pro polytyp MDO₁ brochantitu (Mills et al. 2010). Zpřesněné mřížkové parametry studovaného brochantitu jsou v tabulce 7 porovnány s publikovanými údaji pro tento polytyp; zjištěný zvýšený obsah Zn ve studovaném minerálu se na hodnotách zpřesněných parametrů pozorovatelně neprojevuje.

Při studiu chemického složení brochantitu (tab. 8) byly vedle zcela minoritních obsahů Fe a Al (do 0.04 *apfu*) zjištěny významnější obsahy Zn v rozmezí 0.22 - 0.45 *apfu*. Empirický vzorec brochantitu z Mědníku (průměr 5 bodových analýz) můžeme na bázi S+Si = 1 *apfu* vyjádřit jako (Cu_{3.59}Zn_{0.33}Fe_{0.02}Al_{0.02})_{Σ3.96}[(SO₄)_{0.97}(SiO₄)_{0.03}]_{Σ1.00}(OH)_{5.89}.

Woodwardit

Minerální fáze blízká woodwarditu byly zjištěna vzácně pouze na několika vzorcích v podobě velmi slabých světle zelenomodrých povlaků s nepravidelně polokulovitým povrchem (obr. 11) vystupujících na ploše až 2 x 5 mm.

Vzhledem k minimálnímu množství materiálu dostupného pro studium a pravděpodobně nedostatečně krystalickému charakteru zkoumaného minerálu nebylo přes intenzivní snahu (celková doba difrakčního experimentu více než 60 hod.) možno získat experimentální data vhodná pro zpřesnění mřížkových parametrů. V záznamu byla zjištěna pouze velmi široká difrakční maxima 8.483(100) Å (s hodnotou FWHM pološířky 0.38° 2θ CuKα) a 4.224(31) Å, které odpovídají difrakcím 8.53(100) a 4.237(50) uváděným pro woodwardit z lokality Schwarzenberg Witzkem (1999) a výrazně se tak liší od hodnot 10.5 - 10.9 Å uváděným pro výše hydratovaný hydrowoodwardit nebo glaukocerinit (Witzke 1999).

Podle nové souborné práce Millse et al. (2012) je možno obecný vzorec woodwarditu vyjádřit jako Cu_{1-x}Al_x(OH)₂(SO₄)_{x/2} · nH₂O, kde x < 0.5 a n < 3x/2. Chemické složení studované fáze z Mědníku (tab. 9) velmi dobře odpovídá uvedené stechiometrii; jen Cu (0.39 - 0.49 *apfu*) je výrazněji zastupováno Zn (0.14 - 0.21 *apfu*), což odpovídá známé izomorfní řadě woodwardit - zinkwoodwardit. V aniontu je S minoritně zastupována Si (do 0.05 *apfu*) a zjištěny byly i obsahy Cl (do 0.01 *apfu*). Empirický vzorec woodwarditu z Mědníku lze na bázi (Cu+Zn+Al+Fe) = 1 *apfu* vyjádřit jako (Cu_{0.46}Zn_{0.17})_{Σ0.63}(Al_{0.37}Fe_{0.01})_{Σ0.38}(OH)_{1.93}(SO₄)_{0.15}(SiO₄)_{0.04}Cl_{0.01}.

Karbonáty Cu a Zn

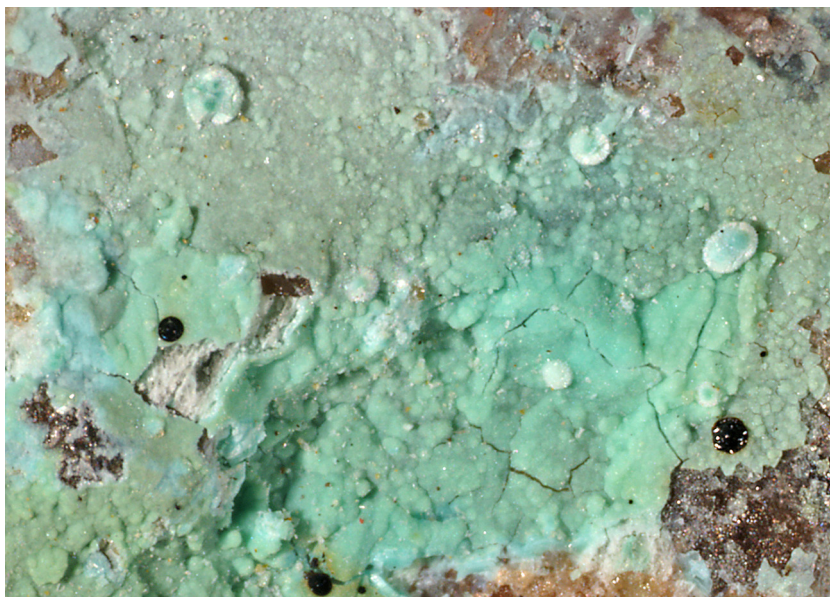
Karbonáty Cu a Zn jsou ve studované asociaci nepoměrně vzácnější než analogické sulfáty. Výskyty aurichalcitu a rosasitu byly zjištěny jen na několika vzorcích; smithsonit je na vzorcích nepoměrně hojnější, zpravidla ale vytváří jen velmi slabé agregáty v blízkosti zrn částečně alterovaného horninového kalcitu.

Aurichalcit

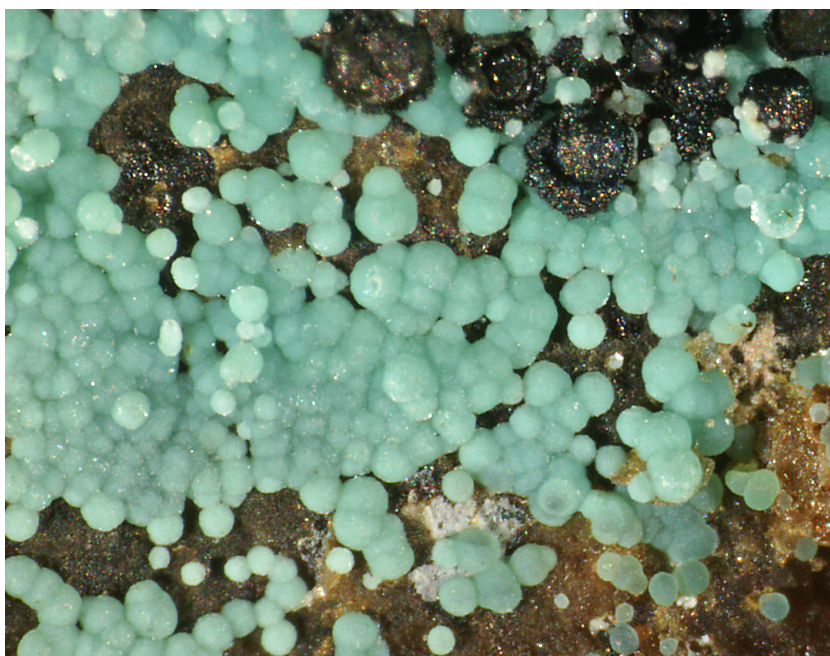
Aurichalcit byl zjištěn pouze na několika vzorcích, vytváří skupiny drobně polokulovitých agregátů (o průměru do 0.5 mm) světle modravé barvy (obr. 12) narůstající na skarnovou horninu, na starší tence tabulkovité krystaly serpieritu (obr. 13) nebo polokulovité agregáty rosasitu.

Rentgenová prášková data aurichalcitu z Mědníku (tab. 10) odpovídají publikovaným údajům i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalových strukturních dat

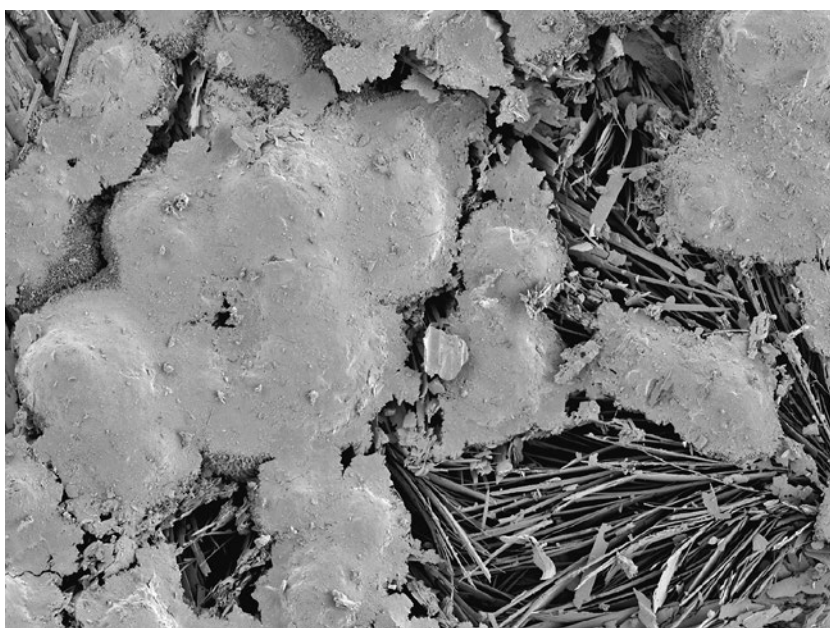
Obr. 11 Povlaky woodwarditu s nepravidelně polokulovitým povrchem, na které narůstají drobné kulovité agregáty aurichalcitu, Mědník; šířka obrázku 3 mm, foto J. Sejkora.



Obr. 12 Polokulovité agregáty aurichalcitu narůstající na skarnovou horninu, Mědník; šířka obrázku 2 mm, foto J. Sejkora.



Obr. 13 Polokulovité agregáty aurichalcitu narůstající na tabulkovité krystaly serpieritu, Mědník; šířka obrázku 500 μm , SEM foto J. Sejkora.



Tabulka 10 Rentgenová prášková data aurichalcitu

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> _{obs.}	<i>d</i> _{calc.}
2	0	0	6.791	100	6.790
3	0	0	4.527	1	4.526
3	0	-1	3.795	2	3.788
3	1	0	3.698	11	3.700
4	0	0	3.395	2	3.395
3	1	-1	3.264	2	3.262
0	2	0	3.211	3	3.210
4	0	-1	3.126	2	3.127
4	1	0	3.007	6	3.001
2	2	0	2.901	3	2.902
3	1	1	2.812	1	2.813
1	2	-1	2.731	3	2.730
0	2	1	2.731	3	2.731
1	0	-2	2.645	3	2.644
4	0	1	2.624	6	2.622
2	2	-1	2.624	6	2.626
5	1	0	2.4996	2	2.5013
1	0	2	2.4617	5	2.4648
4	1	1	2.4226	1	2.4274
4	2	0	2.3233	1	2.3326
2	0	2	2.2879	2	2.2842
4	2	-1	2.2382	2	2.2400
4	1	-2	2.1507	4	2.1506
3	2	-2	1.9521	1	1.9543
6	2	-1	1.8355	1	1.8351
4	1	2	1.8173	1	1.8179
7	0	-2	1.7197	1	1.7187
8	0	0	1.6972	4	1.6974
6	2	1	1.6652	2	1.6627
0	4	0	1.6070	3	1.6052

Hardinga et al. (1994). Zpřesněné parametry základní cely studovaného aurichalcitu jsou v tabulce 11 porovnány s daty uváděnými pro tuto minerální fázi.

Při studiu chemického složení aurichalcitu (tab. 12) byly v kationtu zjištěno dominantní zastoupení Zn v rozmezí 2.81 - 3.59 *apfu* a Cu (1.37 - 2.15 *apfu*) doprovázené jen minoritními obsahy Ca a Al do 0.03 - 0.04 *apfu* a obsahy Pb, Mn do 0.01 *apfu*. Vypočtený molární poměr Zn/Cu se pro aurichalcit z Mědníku pohybuje v rozmezí 1.3 - 2.6; stejný poměr vypočtený z publikovaných analýz přírodního aurichalcitu (obr. 14) leží v rozmezí 1.1 až 4.3. Pro synteticky připravené aurichalcity uvádějí Frost et al. (2008) Zn/Cu poměr v ještě širším rozmezí 1.0 až 9.0. V aniontové části vzorce pak vedle karbonátu byly zjištěny lokálně zvýšené obsahy Si (do 0.27 *apfu*) a nevelké (do 0.06 *apfu*) obsahy S. Koefficienty empirických vzorců aurichalcitu pro jednotlivé bodové analýzy jsou uvedeny v tabulce 12.

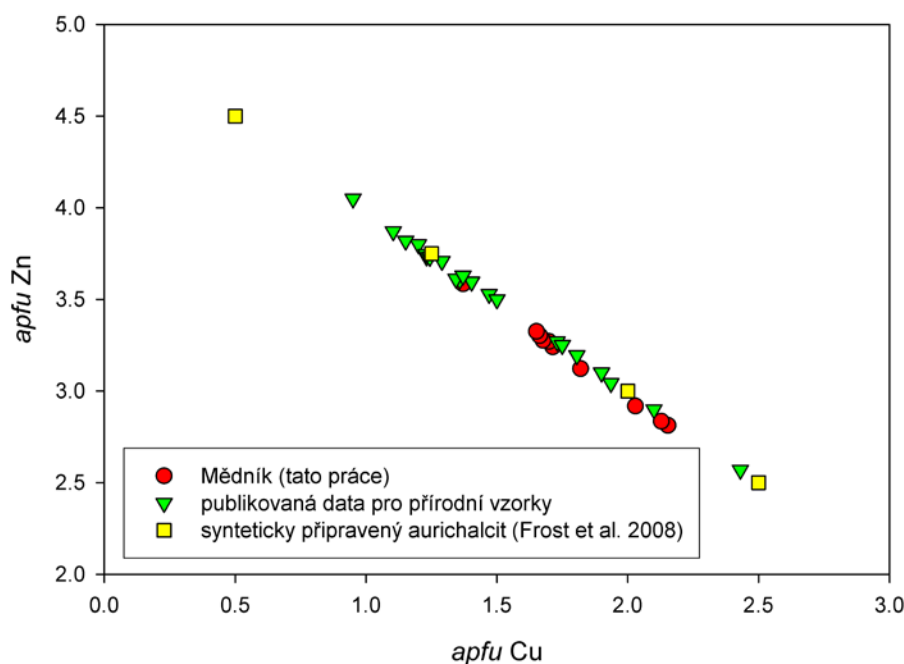
Rosasit

Rosasit patří také ke vzácnějším zjištěným minerálním druhům. Zjištěn byl ve formě drobných polokulovitých agregátů o průměru do 0.2 mm s hladkým nekrytalickým povrchem a světle zelenou barvou. Někdy jsou jeho zelené polokulovité agregáty obrůstáné mladším aurichalcitem (obr. 15).

Rentgenová prášková data rosasitu z Mědníku (tab. 13) se od teoretického záznamu vypočteného z krystalových strukturálních dat (Perchiazzi 2006) zřetelně odlišují zejména absencí řady difrakčních maxim (*hkl*) typu; tento jev je vyvolán pravděpodobně výraznou přednostní orientací preparátu vzhledem k obvyklému mikrokrystalicky vláknitému charakteru agregátů tohoto minerálního druhu (Perchiazzi 2006). Obdobný jev zjistili při studiu synte-

Tabulka 11 Mřížkové parametry aurichalcitu (pro monoklinickou prostorovou grupu $P2_1/m$)

	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	β [°]	<i>V</i> [Å ³]
tato práce	13.832(7)	6.421(3)	5.289(3)	100.97(4)	461.1(4)
Sejkora et al. (2008)	13.812(1)	6.4041(8)	5.3060(8)	100.71(1)	461.14(9)
Harding et al. (1994)	13.82(2)	6.419(3)	5.29(3)	101.04(2)	460.6

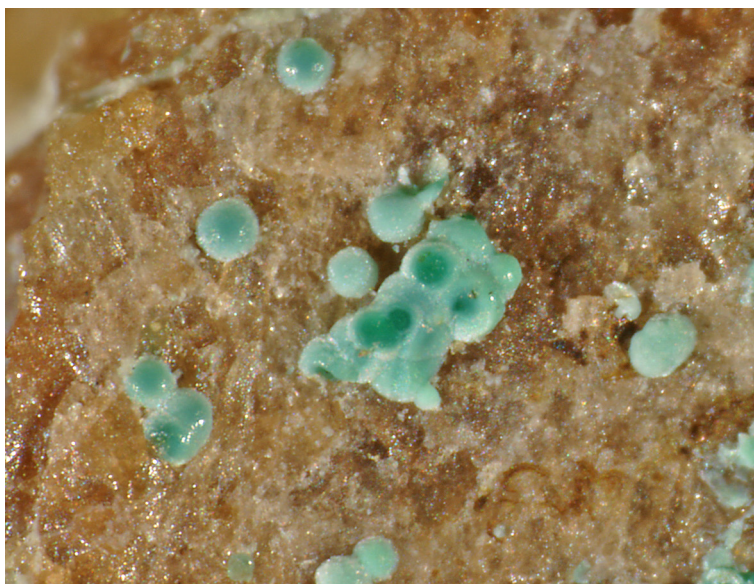


Obr. 14 Zjištěný rozsah obsahů Cu a Zn v aurichalcitu. Publikovaná data: Palache et al. (1957), Braithwaite, Ryback (1963), Jambor, Pouliot (1965), Charnock et al. (1996), Anthony et al. (2003), Frost et al. (2007) a Sejkora et al. (2008).

Tabulka 12 Chemické složení aurichalcitu (hm. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO	0.13	0.11	0.10	0.18	0.17	0.07	0.21	0.10	0.00	0.23
PbO	0.00	0.00	0.00	0.19	0.33	0.39	0.00	0.33	0.40	0.00
CuO	28.01	27.58	26.65	24.51	22.34	22.87	22.13	22.50	22.60	17.95
MnO	0.13	0.08	0.07	0.00	0.00	0.06	0.00	0.07	0.06	0.00
ZnO	37.41	37.57	39.19	42.99	43.21	45.04	44.22	45.68	46.56	48.03
Al ₂ O ₃	0.08	0.16	0.31	0.30	0.15	0.07	0.21	0.08	0.07	0.17
SiO ₂	0.11	0.22	0.57	0.88	2.69	0.08	1.92	0.37	0.30	2.07
CO ₂ *	14.02	13.86	13.76	13.97	12.06	14.58	12.83	14.38	14.63	12.72
SO ₃	0.54	0.59	0.65	0.52	0.72	0.47	0.66	0.58	0.53	0.47
H ₂ O*	8.82	8.77	8.80	8.94	8.07	9.13	8.43	9.09	9.22	8.31
total	89.24	88.92	90.09	92.47	89.73	92.76	90.60	93.18	94.37	89.94
Ca	0.014	0.012	0.011	0.019	0.018	0.008	0.022	0.010	0.000	0.025
Pb	0.000	0.000	0.000	0.005	0.009	0.010	0.000	0.009	0.010	0.000
Cu	2.153	2.128	2.029	1.820	1.714	1.699	1.677	1.664	1.652	1.370
Mn	0.011	0.007	0.006	0.000	0.000	0.005	0.000	0.006	0.005	0.000
Zn	2.812	2.834	2.918	3.122	3.241	3.270	3.276	3.302	3.326	3.585
Al	0.010	0.019	0.036	0.035	0.018	0.008	0.025	0.009	0.008	0.020
ΣM	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
Si	0.011	0.022	0.058	0.086	0.274	0.008	0.193	0.036	0.029	0.209
C	1.948	1.933	1.894	1.875	1.672	1.957	1.757	1.922	1.932	1.755
S	0.041	0.045	0.049	0.038	0.055	0.035	0.050	0.042	0.039	0.036
ΣT	2.000	2.000	2.000	2.000	2.001	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
OH	5.988	5.977	5.918	5.864	5.468	5.989	5.642	5.936	5.949	5.603
Zn/Cu	1.31	1.33	1.44	1.72	1.89	1.92	1.95	1.98	2.01	2.62

Koeficienty empirických vzorců přepočteny na bázi kationtů = 5 *apfu*; obsahy *CO₂ a *H₂O byly dopočteny na základě ideálního vzorce aurichalcitu a vyrovnání valencí.



Obr. 15 Zelené polokulovité agregáty rosasitu obrůstané světle modrými agregáty aurichalcitu, Mědník; šířka obrázku 1.5 mm, foto J. Sejkora.

Tabulka 13 Rentgenová prášková data rosasitu

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> _{obs.}	<i>d</i> _{calc.}
1	1	0	7.392	12	7.386
2	0	0	6.026	78	6.026
2	1	0	5.069	93	5.065
0	2	0	4.675	17	4.674
2	2	0	3.693	100	3.693
1	3	0	3.014	32	3.017
4	1	0	2.866	5	2.868
2	3	0	2.765	7	2.768
4	2	0	2.532	40	2.532
3	3	0	2.4605	8	2.4621
5	1	0	2.3359	18	2.3339
2	4	0	2.1799	6	2.1788
0	3	1	2.1418	14	2.1418
6	0	0	2.0081	8	2.0085
6	1	0	1.9626	7	1.9637
5	3	0	1.9069	6	1.9065
2	5	0	1.7855	6	1.7856
6	3	-1	1.6935	7	1.6935
2	6	0	1.5082	7	1.5084
5	5	0	1.4780	7	1.4772

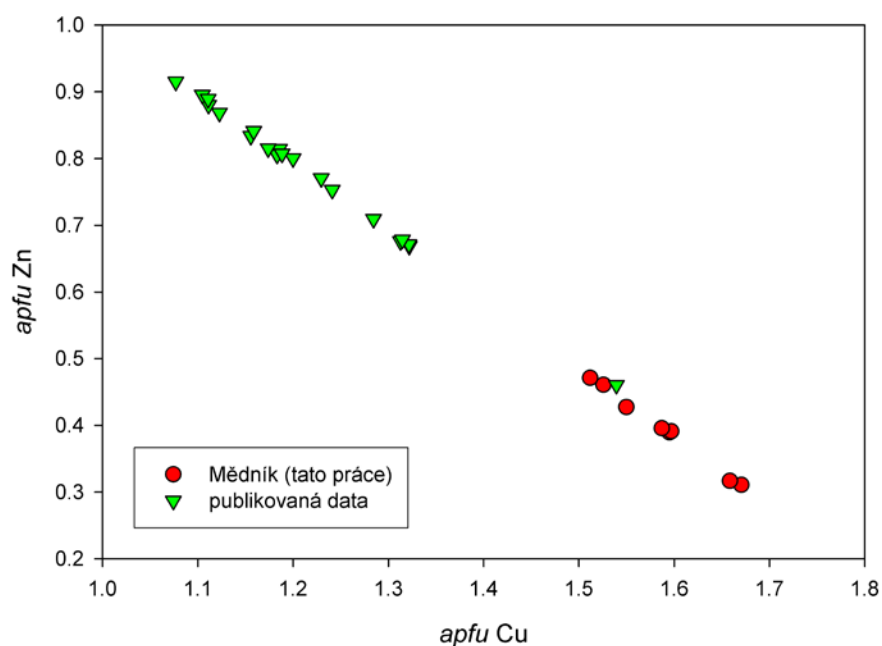
Tabulka 14 Mřížkové parametry rosasitu (pro monoklinickou prostorovou grupu P2₁/a)

	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	β [°]	<i>V</i> [Å ³]
tato práce	12.850(5)	9.348(1)	3.144(3)	110.31(5)	354.2(5)
Perchiazzi (2006)	12.8976(3)	9.3705(1)	3.1623(1)	110.262(3)	358.54(2)
Roberts et al. (1986)	12.873(3)	9.354(3)	3.156(2)	110.36(3)	356.28

Tabulka 15 Chemické složení rosasitu (hm. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8
CaO	0.14	0.15	0.12	0.12	0.12	0.14	0.09	0.14
FeO	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00
CuO	55.93	55.23	53.39	53.02	48.27	52.91	48.67	48.36
MnO	0.00	0.09	0.10	0.11	0.08	0.10	0.10	0.13
ZnO	10.65	10.79	13.33	13.28	12.31	14.92	15.03	15.41
Al ₂ O ₃	0.24	0.25	0.15	0.07	0.17	0.19	0.13	0.14
SiO ₂	0.12	0.09	0.15	0.12	0.14	0.15	0.10	0.11
CO ₂ *	18.26	18.21	18.28	18.17	16.64	18.66	17.47	17.52
SO ₃	0.30	0.28	0.22	0.21	0.16	0.21	0.19	0.18
H ₂ O*	7.59	7.56	7.56	7.49	6.88	7.72	7.22	7.23
total	93.23	92.75	93.30	92.58	84.76	95.15	88.98	89.21
Ca	0.006	0.006	0.005	0.005	0.006	0.006	0.004	0.006
Fe	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000
Cu	1.672	1.659	1.595	1.597	1.587	1.550	1.526	1.512
Mn	0.000	0.003	0.003	0.004	0.003	0.003	0.003	0.004
Zn	0.311	0.317	0.389	0.391	0.396	0.427	0.461	0.471
Al	0.011	0.012	0.007	0.003	0.009	0.009	0.006	0.007
Σ M	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Si	0.005	0.004	0.006	0.005	0.006	0.006	0.004	0.005
C	0.986	0.989	0.987	0.989	0.989	0.988	0.990	0.990
S	0.009	0.008	0.006	0.006	0.005	0.006	0.006	0.005
Σ T	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
OH	2.003	2.005	1.995	1.992	1.998	1.997	1.999	1.996
Cu/Zn	5.37	5.24	4.10	4.09	4.01	3.63	3.31	3.21

Koeficienty empirických vzorců přepočteny na bázi kationtů = 2 *apfu*; obsahy *CO₂ a *H₂O byly doloženy na základě ideálního vzorce rosasitu a vyrovnání valencí.



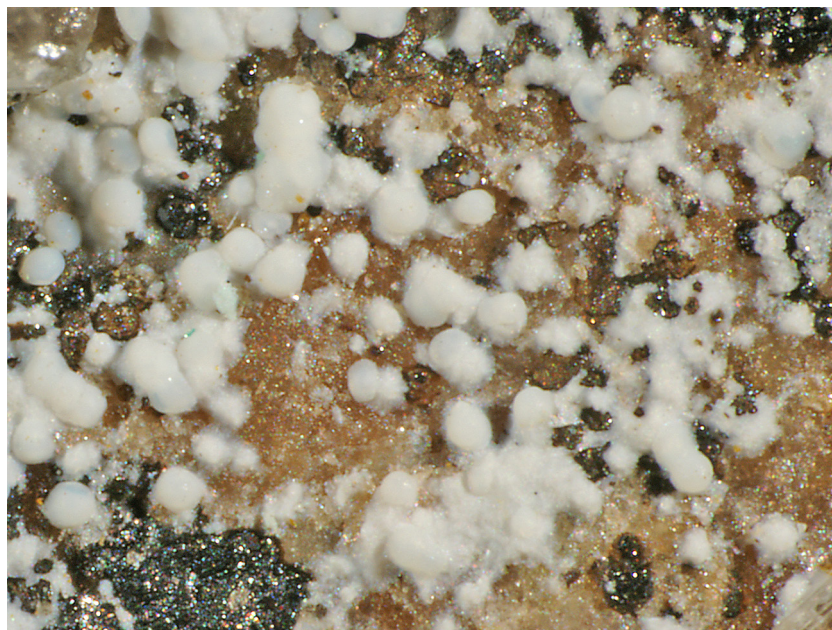
Obr. 16 Zjištěný rozsah obsahů Cu a Zn v rosasitu. Publikovaná data: Palache et al. (1957), Braithwaite, Ryback (1963), Nickel, Berry (1981), Anthony et al. (2003), Perchiazzi (2006) a Sejkora et al. (2008).

ticky připravených členů systému malachit - rosasit i Behrens a Girgsdies (2010). Při porovnání části rentgenového záznamu minerálu z Mědníku v oblasti 30 - 35 °2θ CuKα s experimentálními údaji pro malachit a rosasit (Behrens, Girgsdies 2010) je zřejmé, že studovaná fáze vykazuje rosasitový typ struktury. Zpřesněné parametry základní cely jsou v tabulce 14 porovnány s publikovanými údaji pro tento minerální druh.

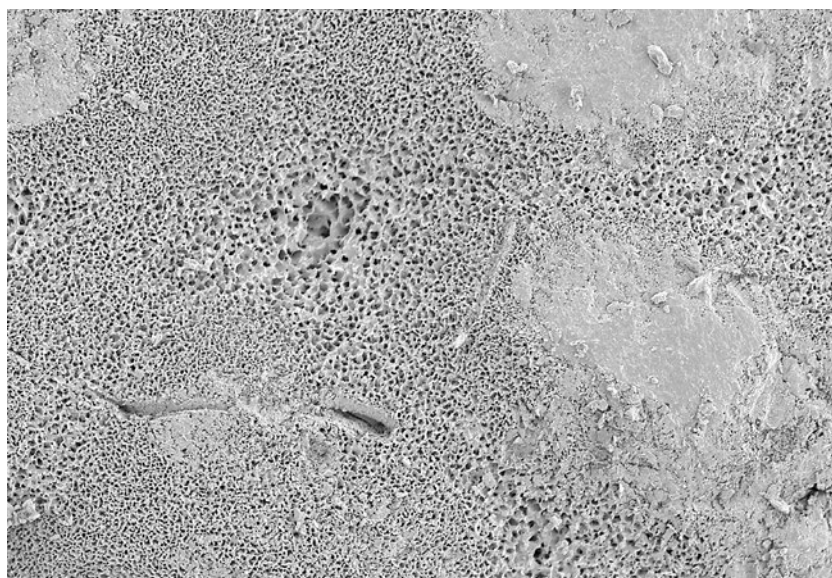
Pro chemické složení rosasitu z Mědníku (tab. 15) je charakteristické v kationtu dominantní zastoupení Cu v rozmezí 1.51 - 1.67 *apfu* a Zn 0.31 - 0.47 *apfu* (obr. 16) doprovázené jen minoritními obsahy Al a Ca do 0.01 *apfu*; zjištěné zastoupení Fe, Mn nepřesahuje 0.004 *apfu*. Vypočtený molární poměr Cu/Zn se pro rosasit z Mědníku pohybuje v rozmezí 3.21 - 5.37; zjištěné hodnoty se tak výrazně liší od poměrů vypočtených z publikovaných analýz přírodního rosasitu (1.18 - 1.98) i od rozmezí 1.00 - 2.70 uváděného pro synteticky připravený rosasit (Behrens, Girgsdies 2010). Obdobná vyšší hodnota (3.34) je dosud uváděna pouze pro jeden rosasit ze Sardinie (Nickel, Berry 1981). Podle práce Behrens, Girgsdies (2010) fáze s Cu/Zn > 2.70 strukturálně odpovídají Zn-bohatému malachitu, struktura rosasitu je pro toto složení obvykle metastabilní. V aniontové části vzorce rosasitu z Mědníku se vedle karbonátu uplatňují nevelké (do 0.01 *apfu*) obsahy Si a S. Koeficienty empirických vzorců rosasitu pro jednotlivé bodové analýzy jsou uvedeny v tabulce 15.

Smithsonit

Smithsonit je nejhojnější karbonátem ve studované asociaci; vytváří nejčastěji velmi slabé bílé neprůsvitné povlaky na ploše až 5 x 5 mm v blízkosti zrn alterovaného primárního kalcitu; vzácněji tvoří i bílé, drobné polokulovité agregáty o velikosti do 0.1 mm (obr. 17) s voštinatým povrchem (obr. 18) srůstající do nepravidelných krust.



Obr. 17 Bělavé polokulovité agregáty smithsonitu narůstající na skarnovou horninu, Mědník; šířka obrázku 2 mm, foto J. Sejkora.



Obr. 18 Nepravidelně voštinatý povrch polokulovitých agregátů smithsonitu, Mědník; šířka obrázku 190 μm , SEM foto J. Sejkora.

Rentgenová prášková data smithsonitu (tab. 16) velmi dobře odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalových strukturních dat (Effenberger et al. 1981). Zpřesněné parametry jeho základní cely jsou v tabulce 17 porovnané s publikovanými údaji. Při studiu chemického složení agregátů smithsonitu byly vedle zcela dominantního Zn zjištěny jen nepravidelné a zcela minoritní obsahy CuO a CaO, nepřevyšující 0.20 hm. %.

Amorfní silikáty Zn a Cu

Na některých vzorcích byly zjištěny relativně hojně bělavé, bělošedé nebo nazelenalé beztvaré velmi slabé povlaky vystupující na plochách až 1 x 1 cm, obvykle v asociaci s rosasitem, serpieritem nebo smithsonitem. Podle výsledků rentgenového difrakčního studia jde o zcela amorfní fázi; jen ojediněle byly pozorovány difrakční maxima náležející mechanické příměsi serpieritu nebo rosasitu. Při studiu chemického složení těchto povlaků (tab. 18) byla zjištěna jejich značná heterogenita; obecně

Tabulka 16 Rentgenová prášková data smithsonitu

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> _{obs.}	<i>d</i> _{calc.}
1	0	2	3.565	39	3.564
1	0	4	2.759	100	2.759
1	1	0	2.3344	13	2.3343
1	1	3	2.1178	9	2.1176
2	0	2	1.9528	13	1.9528
2	0	4	1.7826	4	1.7821
1	1	6	1.7107	23	1.7114
1	0	8	1.7107	23	1.7102
2	1	2	1.4977	6	1.4978
2	1	4	1.4168	4	1.4165
1	0	10	1.4145	2	1.4144
2	0	8	1.3794	2	1.3796
1	1	9	1.3621	1	1.3623
3	0	0	1.3476	4	1.3477

Tabulka 17 Mřížkové parametry smithsonitu (pro trigonální prostorovou grupu R-3c)

	a [Å]	c [Å]	V [Å ³]
tato práce	4.6687(3)	15.098(1)	285.00(4)
Effenberger et al. (1981)	4.6526(7)	15.026(2)	281.68

Tabulka 18 Chemické složení Zn-Cu silikátů (hm. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO	0.27	0.53	0.23	0.50	0.72	0.39	0.28	0.38	0.38	0.25
FeO	0.02	0.00	0.25	0.29	0.01	0.14	0.12	0.21	0.25	0.03
PbO	0.61	0.40	0.12	0.68	0.50	0.21	0.28	0.13	0.24	0.17
CuO	26.33	24.17	23.77	19.71	12.54	8.25	8.59	6.64	8.01	14.12
MnO	0.17	0.00	0.00	0.00	0.15	0.10	0.19	0.20	0.00	0.00
ZnO	50.20	51.76	43.21	51.19	54.88	47.15	51.14	52.83	63.94	51.02
Al ₂ O ₃	0.75	0.74	0.29	1.06	1.73	0.00	1.24	0.00	1.19	0.00
SiO ₂	5.52	6.21	3.12	6.87	10.94	8.99	7.60	11.44	11.48	3.54
SO ₃	1.39	1.43	0.80	1.44	1.61	0.70	1.04	0.56	1.51	0.79
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	0.56	0.00	0.00	0.00
total	85.25	85.24	71.79	81.74	83.07	66.13	71.02	72.40	87.00	69.92
Ca	0.44	0.87	0.45	0.86	1.18	0.81	0.54	0.72	0.60	0.50
Fe	0.02	0.01	0.39	0.38	0.01	0.22	0.18	0.31	0.31	0.05
Pb	0.25	0.16	0.06	0.29	0.21	0.11	0.13	0.06	0.09	0.09
Cu	30.59	27.95	33.00	23.69	14.52	12.08	11.65	8.85	8.90	20.19
Mn	0.22	0.00	0.00	0.00	0.19	0.17	0.28	0.30	0.00	0.00
Zn	57.01	58.52	58.64	60.14	62.14	67.52	67.84	68.83	69.48	71.33
Al	1.36	1.34	0.64	1.99	3.13	0.00	2.63	0.00	2.06	0.00
Σ M	89.90	88.84	93.17	87.35	81.37	80.91	83.26	79.07	81.44	92.17
Si	8.50	9.51	5.73	10.94	16.78	17.44	13.65	20.18	16.89	6.70
S	1.60	1.64	1.10	1.71	1.85	1.02	1.41	0.75	1.67	1.13
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.64	1.69	0.00	0.00	0.00
Σ T	10.10	11.16	6.83	12.65	18.63	19.09	16.74	20.93	18.56	7.83

Přepočtené hodnoty jsou uvedeny v at. %.

Ize tyto fáze popsat jako Zn>Cu silikáty s minoritními obsahy Al a S, zjištěné poměry Zn/Cu (1.7 - 7.8) a kationty/anionty (4 - 14) jsou velmi variabilní.

Závěr

Zjištěná minerální asociace se zastoupením minerálních druhů výrazně odlišuje od asociace malachit - chryzokol - sádrovec - azurit popisované z oblasti štol Marie Pomocná na Mědníku (Kratochvíl 1961), i když její vznik je pravděpodobně analogicky subrecentní - vázaný na zvětrávání v podmínkách opuštěného důlního díla. Zdrojem Cu, Zn a sulfátových iontů je bezesporu zvětrávání primárních sulfidů - chalkopyritu, sfaleritu, pyritu a pyrotinu vtoušených ve skarnu. Pro depozici novotvořených minerálních fází v základce štol měl rozhodující roli obsah kalcitu ve fragmentech hornin, který vedle geochemické bariéry vyvolávající krystalizaci sulfátů dodal i nezbytné karbonátové ionty pro vznik minoritního aurichalcitu, rosasitu a smithsonitu. Podle Williamse (1990) a Frosta et al. (2008) je pro vznik aurichalcitu a rosasitu nezbytné výrazné množství Zn v působících roztocích, při vyšších obsazích Cu je výrazně preferován vznik malachitu. Zvýšené zastoupení Zn v roztocích se odráží i v zvýšených obsazích tohoto prvku v brochantitu a preferenci vzniku serpieritu před devillinem.

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat za vzorky P. Bohdálkovi, za spolupráci při laboratorním studiu R. Škodovi (Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Brno) a B. Ekrtovi (Národní muzeum, Praha) a za pomoc při získání nezbytné literatury M. Števkovi (Přírodovědecká fakulta, Univerzita Komenského, Bratislava). Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 00023272) a v rámci česko-německého projektu „ArchaeoMontan - středověké hornictví v Sasku a Čechách“, který je financován z prostředků Evropského fondu pro regionální rozvoj, Program Cíl 3 na podporu přeshraniční spolupráce 2007-2013 mezi Českou republikou a Svobodným státem Sasko.

Literatura

- Anthony J. W., Bideaux R. A., Bladh K. W., Nichols M. C. (2003) Handbook of Mineralogy. Vol. V., Borates, Carbonates, Sulfates. 1-813, Mineral Data Publishing, Tucson.
- Behrens M., Girgsdies F. (2010) Structural effects of Cu/Zn substitution in the malachite-rosasite system. Z. Anorg. Allg. Chem. 636, 919-927.

- Bílek J., Jangl L., Urban J. (1976) Dějiny hornictví na Chomutovsku. 191 pp. *Vlastivědné muzeum v Chomutově*.
- Braithwaite R. S. W., Ryback B. A. (1963) Rosasite, aurichalcite, and associated minerals from Heights of Abraham, Matlock Bath, Derbyshire, with a note on infra-red spectra. *Mineral. Mag.* 33, 441-449.
- Burnham Ch. W. (1962) Lattice constant refinement. *Carnegie Inst. Washington Year Book* 61, 132-135.
- Effenberger H., Mereiter K., Zemann J. (1981) Crystal structure refinements of magnesite, rhodochrosite, siderite, smithsonite, and dolomite, with discussion of some aspects of the stereochemistry of calcite type carbonates. *Z. Krist.* 156, 233-243.
- Frost R. L., Hales M. C., Reddy B. J. (2007) Aurichalcite - An SEM and Raman spectroscopic study. *Polyhedron* 26, 3291-3300.
- Frost R. L., Locke A. J., Martens W. N., Hales M. C., Vagvolgyi V., Kristof J. (2008) Mechanism for decomposition of aurichalcite - a controlled rate thermal analysis study. *Thermochim. Acta*, 468, 81-86.
- Harding M. M., Kariuki B. M., Cernik R., Cressey G. (1994) The structure of aurichalcite, $(\text{Cu, Zn})_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$, determined from a microcrystal. *Acta Cryst.* B50, 673-676.
- Charnock J. M., Schofield P. F., Henderson C. M. B., Cressey G., Cressey B. A. (1996) Cu and Zn ordering in aurichalcite. *Mineral. Mag.* 60, 887-896.
- Jambor J. L., Pouliot G. (1965) X-ray crystallography of aurichalcite and hydrozincite. *Can. Mineral.* 8, 385-389.
- Kratochvíl J. (1961) Topografická mineralogie Čech IV (L-N). 1-384. *Nakl. Českosl. Akad. Věd, Praha*.
- Krause W., Täuber H. (1992) Zum Kenntnisstand der Minerale Serpierit, Orthoserpierit und Devillin. *Aufschluss* 43, 1-25.
- Malý K. D., Sejkora J. (2004) Supergenní Cu a Bi mineralizace na lokalitě Tři Sekery u Mariánských Lázní. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 12, 136-139.
- Merlino S., Perchiazzi N., Franco D. (2003) Brochantite, $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$: OD character, polytypism and crystal structures. *Eur. J. Mineral.* 15, 267-275.
- Mills S. J., Christy A. G., Génin J.-M. R., Kameda T., Colombo F. (2012) Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides. *Mineral. Mag.* 76, 1289-1336.
- Mills S. J., Kampf A. R., Pasero M., Merlino S. (2010) Discreditation of „orthobrochantite“ (IMA 78-64) as the MDO_1 polytype of brochantite. *Eur. J. Mineral.* 22, 453-457.
- Mrázek Z., Řídkošil T., Ederová J. (1983) New data for devillite. *N. Jb. Miner., Mh.*, 79-88.
- Nickel E. H., Berry L. G. (1981) The new mineral nullaginite and additional data on the related minerals rosasite and glaukospaerite. *Can. Mineral.* 19, 315-324.
- Ondruš P. (1993) ZDS - A computer program for analysis of X-ray powder diffraction patterns. *Materials Science Forum*, 133-136, 297-300, EPDIC-2. Enchede.
- Palache C., Berman H., Frondel C. (1957) The system of mineralogy. 7th edition. Vol. II. *John Wiley and sons, Inc. London*.
- Pauliš P., Novák F., Janák P. (2005) Serpierit a zinekrosasit z Herlíkovic u Vrchlabí. *Opera Corcont.* 42, 73-77.
- Perchiazzi N. (2006) Crystal structure determination and Rietveld refinement of rosasite and mcguinnessite. *Z. Krist. Suppl.* 23, 505-510.
- 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.
- Roberts A. C., Jambor J. L., Grice J. D. (1986) The X-ray crystallography of rosasite from Tsumeb, Namibia. *Powder Diffr.* 1, 56-57.
- Sabelli C., Zanazzi P. F. (1968) The crystal structure of serpierite. *Acta Cryst.* B24, 1214-1221.
- Sabelli C., Zanazzi P. F. (1972) The crystal structure of devillite. *Acta Cryst.* B28, 1182-1189.
- Sejkora J., Bureš B., Škoda R. (2008) Supergenní Cu-Zn karbonáty z rudního ložiska Horní Rokytnice v Krkonoších. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 16, 1, 17-23.
- Sejkora J., Čejka J. (2007) Šreinite from Horní Halže, the Krušné hory Mountains, Czech Republic, a new mineral species, its comparison with asselbornite from Schneeberg, and new data for asselbornite. *N. Jb. Miner., Abh.* 184, 197-206.
- Sejkora J., Čejka J., Kolitsch U. (2008) Uranosphaerite from Horní Halže near Měděnec (Krušné hory Mountains, Czech Republic): description and vibrational characteristics. *N. Jb. Miner., Abh.* 185, 1, 91-98.
- Sejkora J., Čejka J., Šrein V. (2007) Supergene uranium mineralization from Horní Halže near Měděnec (Krušné hory Mountains), Czech Republic. *J. Geosci.* 52, 199-210.
- Sejkora J., Ďuďa M., Novotná M. (2001) Minerály oxidační zóny žily Krížová, Gelnica, Slovenské Rudohorie. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 9, 121-139.
- Sejkora J., Radoň M. (1997) Brochantit z fluoritového ložiska Vrchoslav (Krušné hory). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 4-5, 190-192.
- Šrein V. (1978a) Mineralogie rudních žil na lokalitě Měděnec. *MS, Rigorózní práce PřFUK*, 73 pp. Praha.
- Šrein V. (1978b) Studie mineralogických, geochemických a ložiskově geologických poměrů na lokalitě Měděnec. *MS Diplomová práce, PřFUK*, 115 pp. Praha.
- Šrein V., Bohdál P., Šreinová B., Sejkora J. (1996) Průvodce po mineralogických a geologicko-montanistických lokalitách střední části Krušných hor. 18 pp. *Účelová publikace, MS ÚSMH AV ČR a Nár. muz. Praha*.
- Šrein V., Šreinová B., Bohdál P. (1995) Nové poznatky o výskytech drahých kamenů v okolí Měděnce. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 3, 104-107.
- Šreinová B., Oliveriová D., Šrein V. (1994) Krušnohorské bílé svory (relikty vysokotlakých metasedimentů), jejich specifická mineralogie a petrologie jako ideální faktor pro průmyslové využití. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 2, 116-123.
- Williams P. A. (1990) Oxide zone geochemistry. 285 pp. *Ellis Horwood Ltd., Chichester*.
- Witzke T. (1999) Hydrowoodwardite, a new mineral of the hydrotalcite group from Königswalde near Annaberg, Saxony/Germany and other localities. *N. Jb. Miner., Mh.*, 75-76.
- 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.
- Zaharia L. (2003) Serpierite $\text{Ca}(\text{Cu,Zn})_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - the first occurrence in Romania. *Studia Univers. Babeş-Bolyai, Geol.* 48, 1, 77-84.