Supergene Cu-Zn carbonates from the ore deposit Horní Rokytnice, the Krkonoše Mts., Czech Republic

JIŘÍ SEJKORA¹⁾, BOHUSLAV BUREŠ²⁾ A RADEK ŠKODA³⁾

¹⁾ Národní muzeum, Václavské náměstí 68, 115 79 Praha 1
²⁾ Plevenská 3111, 143 00 Praha 4
³⁾ Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno

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. ISSN: 1211-0329.

Abstract

Rare supergene Cu-Zn carbonates, aurichalcite and rosasite, were found in 2007 in remnants of mine dumps of abandoned ore deposit at slope of the Sachrův hřbet hill above Horní Rokytnice (part of Rokytnice nad Jizerou), western Krkonoše Mountains, northern Bohemia, Czech Republic. Aurichalcite forms traslucent crystalline aggregates up to 1 cm in size with markedly sky-blue surface. Its elongated and thinly tabular crystals up to 1.5 mm in length are very brittle with a perfect cleavage and distinct pearly luster. They are transparent and colourless with light bluish tint. Aurichalcite is monoclinic, space group $P2_{2}/m$, the unit-cell parameters refined from X-ray powder data are: a =13.812(1), b = 6.4041(8), c = 5.3060(8) Å, $\beta = 100.71(1)^\circ$, V = 461.14(9) Å³. Chemical analyses yielded the average composition CaO 0.01, FeO 0.05, PbO 0.74, CuO 15.90, MnO 0.02, ZnO 51.61, Sb₂O₃ 0.04, CO₂ (14.69), SiO₂ 0.06, As O₅ 0.06, SO₃ 0.11, H₂O (9.02), total (92.32) wt. %, corresponding to the formula (Zn_{3.78}Cu_{1.19}Pb_{0.02})_{24.99}[(CO₃)_{1.99} $(SO_4)_{0.01}]_{\Sigma 2.00}(OH)_{5.97}$ on the basis of 5 atoms in cation sites. Rosasite forms thin, irregular coatings up to 1 mm² on aurichalcite and rarely hemispherical aggregates up to 0.3 mm in size. It is translucent to opaque with indistinct greyish green colour and pearly luster. Surface of its aggregates are ussualy smooth, its columnar crystals up to 10 µm were observed only rarely. The average results of five chemical analyses are: CaO 0.02, FeO 0.03, PbO 0.38, CuO 39.01, MnO 0.01, ZnO 22.77, CO₂ (16.90), SiO₂ 0.06, As₂O₅ 0.03, P₂O₅ 0.11, SO₃ 0.04, H₂O (6.90), total (86.26) wt. % corresponding to $(Cu_{1.27}Zn_{0.72})_{\Sigma_{1.99}}(CO_3)_{0.99}(OH)_{1.99}$ on the basis of 2 atoms in cation sites. Chemical composition of both studied Cu-Zn carbonates is compared with published data. The succession of origin of supergene minerals inferred from the samples studied is as follows: hemimorphite \rightarrow aurichalcite \rightarrow rosasite.

Key words: aurichalcite, rosasite, supergene minerals, X-ray powder data, unit-cell parameters, chemical composition, Horní Rokytnice, Czech Republic

Charakteristika výskytu

Polymetalická sulfidická mineralizace stratiformního typu v okolí Rokytnice nad Jizerou v Krkonoších je vázána na horniny pestré skupiny (dolomitické mramory, kvarcity, erlany apod.), které tvoří vložky v šedých nebo grafitických fylitech (Velebil 2001). Celá horninová série je součástí tzv. mladší jednotky krkonošsko-jizerského krystalinika a je pro ni předpokládáno spodnopaleozoické stáří (Patočka et al. 2000). Vtroušená sulfidická mineralizace je vyvinuta přímo v horninách nebo konformních křemenných čočkách až žilách. Na hlavním ložisku této oblasti (severní svah Sachrova hřebene v Horní Rokytnici) je rudní mineralizace vázána zejména na horniny historicky označované jako "malakolitovce" - které je dnes možno označit jako pyroxenem bohaté erlany nebo skarny (Šrein et al. 1998; Šrein, Langrová 2000).

Na ložisku je bohatě vyvinuta supergenní zóna s hojným zastoupením chryzokolu a dalších (často rentgenamorfních) silikátů s obsahem Cu; místy hojné byly i výskyty hemimorfitu považované za nejhezčí v ČR. Ze supergenních karbonátů jsou zde uváděny výskyty agregátů malachitu, azurit, paprsčitý smithsonit a sloupcovité či tabulkovité krystaly cerusitu (Velebil 2001). Šrein a Langrová (2000) zde uvádějí bez bližších dat i mikroskopické agregáty aurichalcitu.

Nově studované vzorky byly nalezeny ve zbytcích haldového materiálu (obr. 1) na severovýchodní straně zalesněné meze (obr. 2) zhruba v polovině vzdálenosti mezi průzkumnými šachticemi Ša 8 a Ša 10. Popisovaná lokalita se nachází cca 410 m západně od jámy Julie, která byla vyzmáhána v polovině 19. století v oblasti odvalů historického dolu Darované štěstí (Bescherte Glück, 16.-17. stol.), který je lokalizován na severním svahu Sachrova hřebene nad Horní Rokytnicí (Velebil 2001). V letech 1959 - 1962 bylo v prostoru západně od historického dolu Darované štěstí vyhloubeno několik průzkumných šachtic, částí těchto prací bylo zachyceno bohaté oxidační pásmo s výskytem výrazné supergenní mineralizace. Je možné, že část materiálu vytěženého při hloubení těchto šachtic byla v rámci likvidačních prací (Kupka 2000) shrnuta k okraji dnešní zalesněné meze.



Obr. 1 Odkryté zbytky haldového materiálu s výskytem supergenních Cu-Zn karbonátů, Horní Rokytnice. Foto J. Sejkora, 2008.



Obr. 2 Pohled z louky od bývalého dolu Julie na lokalitu s výskytem supergenních Cu-Zn karbonátů (nevýrazné zbytky hald cca uprostřed zarostlé meze), Horní Rokytnice. Foto J. Sejkora, 2008.

Metodika výzkumu

Povrchová morfologie vzorků 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 aurichalcitu byla získána pomocí difraktometru HZG4/Arem-Seifert za podmínek: 50 kV, 40 mA, záření CuKα, step-scanning 0.05°/5 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 strukturních dat publikovaných Hardingem et al. (1994). Parametry základních 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 10 µm. Použity byly následující linie a standardy: Ka: andradit (Ca, Fe), baryt (S), fluorapatit (P), rodonit (Mn), sanidin (Al, Si), vanadinit (CI), ZnO (Zn); Lα: dioptas (Cu), InAs (As); Lβ: Sb (Sb); Mα: vanadinit (Pb). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách, 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). Nižší sumy chemických analýz po dopočtu obsahů CO, a H,O jsou pravděpodobně vyvolány vedle porozity studovaných materiálů i jejich nestabilitou pod svazkem elektronů, podobný jev zjistili při analýzách na mikrosondě i Nickel a Berry (1981).

Charakteristika zjištěné supergenní mineralizace

Supergenní Cu-Zn karbonáty byly na studované lokalitě nalezeny v roce 2007 v několika horninových fragmentech, které jsou převážně složeny z paralelně uspořádaných průsvitných bílých dlouze sloupečkovitých krystalů amfibolu blízkého tremolitu, který lokálně srůstá s bělavými agregáty hemimorfitu nebo tmavě rezavě hnědými rozpadavými agregáty zrn křemene a chloritu. Nově zjištěný aurichalcit a vzácně i rosasit zde vystupují jako nejmladší součást žilek hemimorfitu o mocnosti 2 - 5 mm (lokálně naduřujících až do 1 cm); žilky prostupují podélně i příčně po prasklinách v usměrněných agre-

gátech amfibolů. Celistvé agregáty hemimorfitu v těchto žilkách jsou tvořeny srůsty tabulkovitých krystalů, které jsou uspořádány kolmo na průběh žilek nebo radiálně paprsčitě v případě jejich větší mocnosti. Hemimorfit je průsvitný až průhledný, čirý až bílý s intenzívním skelným leskem. Na vzorcích bez výskytu aurichalcitu a rosasitu byly zjištěny i až několik cm velké dutiny, na jejichž stěnách hemimorfit velmi dobře vyvinuté čiré krystaly o velikosti kolem několika mm.

Aurichalcit

Aurichalcit (ideální vzorec $(Zn,Cu)_5(CO_3)_2(OH)_6$; Anthony et al. 2003) zde byl zjištěn jako mladší fáze v některých žilkách hemimorfitu, jen vzácně vytváří samostatné výplně žilek bez přítomnosti hemimorfitu (obr. 3). V místech naduření žilek (mocnosti kolem 1 cm) jsou v jejich centru vyvinuty dutiny, ve kterých aurichalcit vytváří polokulovité srůsty radiálně uspořádaných krystalických agregátů. Jednotlivé velmi křehké a dokonale štěpné, výrazně protáhlé a velmi tence tabulkovité krystaly aurichalcitu jsou čiré s lehce namodralým odstínem a výrazným perleťovým leskem a dosahují délky až 1.5 mm. Agregáty aurichalcitu jsou jen průsvitné a jejich povrch je nápadně blankytně modrý (obr. 4). je průsvitný až neprůhledný, s nevýraznou šedavě zelenavou barvou a nepříliš intenzívním perleťovým leskem. Povrch jeho agregátů je obvykle hladký, jen při jejich okrajích bylo místy pozorováno, že jsou složeny z sloupcovitých až klínovitých krystalů o délce do 10 µm (obr. 9). Vzhledem ke zcela minimálním rozměrům agregátů nemohl být rosasit studován rentgenometricky.

Rentgenová prášková data aurichalcitu z Horní Rokvtnice (tab. 1) odpovídají publikovaným údajům pro tento minerální druh. Pro změřený záznam je při porovnání s teoreticky vypočtenými daty chakteristická velmi výrazná přednostní orientace h00 typu (v menší míře i hk0 typu), vyvolaná pravděpodobně dokonalou štěpností v těchto směrech. Vypřesněné mřížkové parametry aurichalcitu z Horní Rokytnice jsou ve velmi dobré shodě s publikovanými údaji (tab. 2).

Při studiu chemického složení (tab. 3) bylo zjištěno dominantní zastoupení Zn v rozmezí 3.73 - 3.87 apfu a Cu (1.10 - 1.24 apfu) doprovázené jen minoritními obsahy Pb v rozmezí 0.01 - 0.03 apfu a obsahy Ca, Fe, Mn do 0.01 apfu. Vypočtený molární poměr Zn/Cu se pro aurichalcit rozmezí 3.0 - 3.5; stejný poměr vypočtený z publikovaných analýz přírodního aurichalcitu (obr. 5) 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 se pak vedle karbonátové skupiny uplatňují nízké (do 0.01 - 0.02 *apfu*) obsahy (SiO₄)²⁻, (AsO₄)³⁻, (PO₄)³⁻ a (SO₄)²⁻. Empirický vzorec aurichalcitu (průměr 5 bodových analýz) je možno vyjádřit jako (Zn_{3.78}Cu_{1.19}Pb_{0.02})_{z4.99} [(CO₃)_{1.99}(SO₄)_{0.01}]_{z2.00}(OH)_{5.97}.

Rosasit

Rosasit (ideální vzorec (Cu,Zn)₂CO₃(OH)₂; Anthony et al. 2003) je na studovaných vzorcích nepoměrně vzácnější než aurichalcit, na jehož krystalické agregáty narůstá (obr. 6). Vytváří slabé, nepravidelné a místy až prohnuté povlaky (obr. 7) do 1 mm². Jen ojediněle byly pozorovány jeho polokulovité agregáty (obr. 8) o průměru až 0.3 mm. Rosasit



z Horní Rokytnice pohybuje v **Obr. 3** Krystalické agregáty aurichalcitu, Horní Rokytnice, šířka obrázku 6 mm. Mikrorozmezí 3.0 - 3.5; stejný poměr foto J. Sejkora.



Obr. 4 Jasně modrý povrch krystalických agregátů aurichalcitu narůstajících na bílý hemimorfit, Horní Rokytnice, šířka obrázku 5 mm. Mikrofoto J. Sejkora.

h	k	Ι	d _{obs.}	I _{rel.}	d _{calc.}	h	k	Ι	d _{obs.}	I _{rel.}	d _{calc.}	h	k	Ι	d _{obs.}	I _{rel.}	d _{calc.}
2	0	0	6.779	100	6.785	4	1	1	2.4329	1	2.4320	5	3	0	1.6782	1	1.6779
1	1	0	5.799	1	5.792	5	1	-1	2.4220	1	2.4208	6	2	1	1.6639	1	1.6636
2	1	0	4.653	1	4.657	0	1	2	2.4144	1	2.4144	7	2	-1	1.6576	1	1.6584
3	0	0	4.521	2	4.524	4	2	0	2.3278	1	2.3287	7	1	-2			1.6574
3	0	-1	3.783	1	3.783	2	0	2	2.2947	1	2.2948	4	3	1			1.6572
3	1	0	3.693	12	3.695	6	0	0	2.2614	1	2.2618	8	1	-1	1.6519	1	1.6515
4	0	0	3.391	3	3.393	4	2	-1	2.2341	1	2.2351	0	4	0	1.6007	1	1.6010
3	1	-1	3.256	1	3.257	4	1	-2	2.1488	1	2.1497	1	2	-3	1.5450	1	1.5461
0	2	0	3.200	2	3.202	6	1	0	2.1324	1	2.1327	4	3	-2	1.5588	1	1.5590
4	0	-1	3.121	1	3.121	5	1	1	2.1175	1	2.1167	2	4	0			1.5582
4	1	0	2.997	2	2.998	3	0	2	2.0983	1	2.0963	7	2	1	1.5122	1	1.5124
2	2	0	2.895	2	2.896	3	2	-2	1.9541	1	1.9535	1	2	3	1.4900	1	1.4910
3	1	1	2.819	1	2.819	3	3	0	1.9297	1	1.9305	7	0	2	1.4339	1	1.4333
1	2	-1	2.728	1	2.727	6	0	-2	1.8922	1	1.8913	9	0	-2	1.4253	1	1.4251
0	2	1			2.729	3	3	-1	1.8586	1	1.8591	4	4	-1			1.4245
5	0	0	2.715	1	2.714	7	1	0	1.8551	1	1.8556	4	3	2	1.4211	1	1.4206
1	0	-2	2.655	1	2.653	6	2	-1	1.8311	1	1.8310	8	2	1	1.3815	1	1.3816
2	2	-1	2.622	2	2.621	4	1	2	1.8235	1	1.8244	10	0	0	1.3569	1	1.3571
5	1	0	2.498	4	2.499	7	0	-2	1.7163	1	1.7159						
1	0	2	2.476	1	2.476	8	0	0	1.6961	1	1.6964						

Tabulka 2 Mřížkové parametry aurichalcitu (pro monoklinickou prostorovou grupu P2,/m)

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
tato práce	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

Tabulka 3 Chemické složení aurichalcitu a rosasitu (v hm. %)

		aı	urichalcit		rosasit							
	mean	1	2	3	4	5	mean	1	2	3	4	5
CaO	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.02	0.04	0.00	0.00	0.06	0.03
FeO	0.05	0.03	0.04	0.04	0.07	0.08	0.03	0.00	0.06	0.04	0.03	0.02
PbO	0.74	0.63	0.93	1.14	0.65	0.35	0.38	0.24	0.33	0.29	0.67	0.39
CuO	15.90	14.78	15.16	16.31	16.51	16.74	39.01	35.30	38.64	39.22	40.53	41.38
MnO	0.02	0.06	0.00	0.02	0.00	0.04	0.01	0.00	0.00	0.04	0.00	0.02
ZnO	51.61	53.05	51.47	50.60	51.51	51.40	22.77	24.52	23.99	22.16	21.35	21.84
Sb ₂ O ₃	0.04	0.04	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
*CO ₂	14.69	14.75	14.40	14.63	14.78	14.88	16.90	16.31	17.00	16.83	17.04	17.30
SiO ₂	0.06	0.04	0.11	0.07	0.06	0.03	0.06	0.00	0.19	0.00	0.00	0.10
As_2O_5	0.06	0.13	0.14	0.00	0.00	0.05	0.03	0.00	0.05	0.08	0.00	0.00
P_2O_5	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.15	0.14	0.09	0.09	0.10
SO₃	0.11	0.05	0.26	0.00	0.25	0.00	0.04	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00
*H ₂ O	9.02	9.06	8.84	8.98	9.07	9.13	6.90	6.68	6.97	6.89	6.98	7.08
total	92.32	92.63	91.49	91.79	92.91	92.75	86.26	83.41	87.37	85.63	86.74	88.25
báze*	5	5	5	5	5	5	2	2	2	2	2	2
Ca ²⁺	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.001	0.002	0.000	0.000	0.003	0.001
Fe ²⁺	0.004	0.003	0.003	0.003	0.005	0.006	0.001	0.000	0.002	0.001	0.001	0.001
Pb ²⁺	0.020	0.017	0.025	0.031	0.017	0.009	0.004	0.003	0.004	0.003	0.008	0.004
Cu ²⁺	1.192	1.104	1.151	1.231	1.229	1.243	1.269	1.188	1.241	1.284	1.313	1.315
Mn ²⁺	0.002	0.005	0.000	0.002	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001
Zn ²⁺	3.781	3.872	3.820	3.734	3.748	3.732	0.724	0.807	0.753	0.709	0.676	0.678
Sb ³⁺	0.001	0.001	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
C ⁴⁺	1.990	1.990	1.976	1.996	1.988	1.997	0.994	0.993	0.987	0.996	0.998	0.994
Si ⁴⁺	0.006	0.004	0.011	0.007	0.006	0.003	0.003	0.000	0.008	0.000	0.000	0.004
As ⁵⁺	0.003	0.007	0.008	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000	0.001	0.002	0.000	0.000
P ⁵⁺	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.006	0.005	0.003	0.003	0.003
S ⁶⁺	0.008	0.003	0.020	0.000	0.019	0.000	0.001	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000
(OH) ⁻	5.970	5.973	5.928	5.985	5.962	5.988	1.982	1.986	1.977	1.993	1.997	1.987

*báze - koeficienty empirického vzorce přepočteny na bázi kationtů (Ca, Fe, Pb, Cu, Mn a Zn); obsahy *CO₂ a *H₂O byly dopočteny na základě vyrovnání nábojů a ideálních vzorců aurichalcitu a rosasitu.

°C, ™,

synteticky připravený aurichalcit (Frost et al. 2008)

1.5

apfu Cu

[™]♥ ♥_□ _♥

2.0

 ∇_{\Box}

2.5

3.0

5.0

4.5

4.0

3.5

3.0

2.5

2.0

0.0

 ∇

0.5

a*pfu* Zn





Horní Rokytnice (tato práce)

publikovaná data pro přírodní vzorky

1.0

Obr. 6 Polokulovité agregáty rosasitu (tmavší) obrůstající tabulkovité krystaly aurichalcitu (světlejší). BSE foto Cameca SX100, šířka obrázku 200 µm. Foto J. Sejkora.



Obr. 7 Částečně prohnuté povlaky rosasitu narůstající na protáhle tabulkovité krystaly aurichalcitu, Horní Rokytnice, šířka obrázku 450 μm. SEM foto J. Sejkora.



Obr. 8 Nevýrazně zelené polokulovité agregáty a slabé povlaky rosasitu narůstající na agregáty modrého aurichalcitu, Horní Rokytnice, šířka obrázku 1 mm. Mikrofoto J. Sejkora.

Obr. 9 Okraj povlaků rosasitu tvořený sloupečkovitými krystaly, Horní Rokytnice, šířka obrázku 40 μm. SEM foto J. Sejkora.





Obr. 10 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). Pro chemické složení rosasitu z Horní Rokytnice (tab. 3) je charakteristické dominantní zastoupení Cu v rozmezí 1.19 - 1.31 *apfu* a Zn (0.68 - 0.81 *apfu*) doprovázené jen minoritními obsahy Pb do 0.01 *apfu*; zjištěné zastoupení Ca, Fe, Mn nepřesahuje 0.002 *apfu*. Vypočtený molární poměr Cu/Zn se pro rosasit z Horní Rokytnice pohybuje v rozmezí 1.47 - 1.94; stejný poměr vypočtený z publikovaných analýz rosasitu (obr. 10) leží v rozmezí 1.18 až 1.98 (3.34 pro jednu analýzu rosasitu ze Sardinie). V aniontové části vzorce se pak vedle karbonátové skupiny uplatňují nízké (do 0.01 *apfu*) obsahy (SiO₄)²⁻, (PO₄)³⁻ a (SO₄)²⁻. Empirický vzorec rosasitu (průměr 5 bodových analýz) je možno vyjádřit jako (Cu₁₂₇Zn_{0.72})_{21.99}(CO₃)_{0.99}(OH)_{1.99}.

Závěr

Na opuštěném rudním ložisku Horní Rokytnice v Krkonoších byl zjištěn výskyt vzácných supergenních Cu-Zn karbonátů - minerálů aurichalcitu a rosasitu. Posloupnost vzniku supergenních minerálů na studovaných vzorcích je hemimorfit \rightarrow aurichalcit \rightarrow rosasit. Vzhledem k tomu, že ve studovaných vzorcích nejsou přítomny primární karbonáty, lze předpokládat, že CO₂ nezbytný pro vznik těchto minerálů je pravděpodobně odvozen z meteorických vod. 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.

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat za spolupráci při studiu na elektronovém scanovacím mikroskopu M. Mazuchovi (Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Praha) a D. Velebilovi (Národní muzeum) za cenné připomínky k topografické lokalizaci odebraných vzorků. Předložená práce vznikla v rámci projektů IAA3407401 a MK00002327201, finančně podpořených Grantovou agenturou Akademie věd ČR a Ministerstvem kultury ČR.

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.
- 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. - *Miner. Mag.* 33, 441-449.
- Burnham Ch. W. (1962): Lattice constant refinement. -Carnegie Inst. Washington Year Book 61, 132-135.

- 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, $(Cu, Zn)_5(OH)_6(CO_3)_2$, determined from a microcrystal. - *Acta Cryst.* **B50**, 673-676.
- Jambor J. L., Pouliot G. (1965): X-ray crystallography of aurichalcite and hydrozincite. - *Can. Mineral.* 8, 385-389.
- Kupka V. (2000): Rokytnice nad Jizerou. *Minerál* 8, 51-52.
- Nickel E. H., Berry L. G. (1981): The new mineral nullaginite and additional data on the related minerals rosasite and glaukosphaerite. - *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.
- Patočka F., Fajst M., Kachlík V. (2000): Mafic-felsic to mafic-ultramafic Early Paleozoic magmatism of the West Sudetes (NE Bohemian Massif): the South Krkonoše Complex. - Z. Geol. Wiss. 28, 177-210.
- 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" procedure for improved quantitative microanalysis. - *Microbeam Analysis* 20, 104-105.
- Šrein V., Langrová A. (2000): Amalgam stříbra a jodargyrit z Horní Rokytnice. - Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 8, 239-240.
- Šrein V., Litochleb J., Šreinová V. (1998): Vybrané skarnové a sblížené metamorfogenní mineralizace Českého masívu. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz.* (*Praha*) **6**, 132-146.
- Velebil D. (2001): Rudní ložisko Rokytnice nad Jizerou v Krkonoších. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz.* (*Praha*) **9**, 154-161.
- 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.