

<https://doi.org/10.46861/bmp.30.171>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

Olovem bohatá oxidační zóna polymetalické mineralizace na lokalitě Kvasetice u Havlíčkova Brodu: distribuce minerálních asociací s pyromorfitem a arzenáty

Lead-rich oxidized zone of base-metal mineralization of the Kvasetice locality near Havlíčkův Brod: distribution of pyromorphite- and arsenate-bearing mineral assemblages

EVA VÍŠKOVÁ^{1)*}, STANISLAV HOUZAR¹⁾, RADEK ŠKODA²⁾, STANISLAV KOPECKÝ³⁾, JIŘÍ TOMAN¹⁾
A PETR PAULIŠ^{4,5)}

¹⁾Mineralogicko-petrografické oddělení, Moravské zemské muzeum, Zelný trh 6, 659 37 Brno;

*e-mail: eviskova@mzm.cz

²⁾Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 267/2, 611 37 Brno

³⁾Žižkov II/1294, 580 01 Havlíčkův Brod

⁴⁾Smíškova 564, 284 01 Kutná Hora

⁵⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice

VÍŠKOVÁ E, HOUZAR S, ŠKODA R, KOPECKÝ S, TOMAN J, PAULIŠ P (2022) Olovem bohatá oxidační zóna polymetalické mineralizace na lokalitě Kvasetice u Havlíčkova Brodu: distribuce minerálních asociací s pyromorfitem a arzenáty. Bull Mineral Petrolog 30(2): 171-187 ISSN 2570-7337

Abstract

Supergene mineral assemblages rich in Pb, As and P occur on the dumps after the historical mining of the base-metal deposit in Kvasetice (Havlíčkův Brod ore district, Bohemian-Moravian Highlands, Czech Republic). The primary hydrothermal assemblage of pyrite > sphalerite > arsenopyrite > galena >> boulangerite hosted in the quartz veins is partly different from other similar localities in this area, which belong to the typical *k-pol* ores with iron-rich sphalerite, pyrrotite, pyrite, arsenopyrite and chalcopyrite. Kvasetice locality is characterized by a relatively higher stability of pyrite and sphalerite with a relatively low Fe content (< 0.12 *apfu* of Fe) compared to arsenopyrite and galena in supergene conditions, as well as a total deficit of Cu, Ca and partly S. In the supergene mineral association rich in Pb-P-Fe-As, two main assemblages can be distinguished. Supergene assemblage I contains common microscopic anglesite replacing galena and two sub-groups of arsenates with sulphide relics in small quartz veins: (a) in close association with the relic arsenopyrite are pharmacosiderite and hydroniumpharmacosiderite, both relatively Pb-rich (≤ 0.18 *apfu* of Pb), accompanied by a rare scorodite. (b) More abundant assemblage of segnitite >> beudantite > mimetite >> carminite and coronadite without a direct association with sulphides. Other phases with a non-stoichiometric Fe/As ratio (HFA) are only locally found. A sporadic greenockite is the only detected decomposition product of sphalerite. The Pb-Fe³⁺ sulfates (minerals of the jarosite subgroup), gypsum, and Ca-, Zn-, Sb- and Cu-supergene minerals are missing. Supergene assemblage II is mainly represented by pyromorphite (mostly with As below detection limit, but locally with ≤ 0.44 *apfu*), rarely by mimetite and only locally also by cerussite. They overgrow thin crusts of mainly Fe-oxyhydroxides covering the altered granite matrix or line thin druse quartz veinlets. The supergene mineral assemblages from Kvasetice differ not only from other localities in the ore district studied, but also from other localities of supergene mineralization in the Bohemian-Moravian Highlands. They are the product of weathering in the shallow supergene zone, however, they could also have been arisen by subrecent weathering of materials deposited on the dumps during the 13-16th century.

Key words: *pyromorphite, arsenate minerals, lead, arsenic, supergene zone, base-metal mineralization, Bohemian Massif, Czech Republic*

Obdrženo 19. 9. 2022; přijato 12. 11. 2022

Úvod

Brodský (havlíčkobrodský) revír, v němž těžba rud probíhala od 13. století, je tvořen množstvím rudních žil a zrudněných dislokačních i mylonitových zón, postupujících horniny moldanubika. Mineralogicky dominuje kyzo-ová asociace typu *k-pol* s převládajícím pyritem, černým, železem bohatým sfaleritem, pyrrotinem a arzenopyritem, místy doprovázených chalkopyritem a galenitem. V menším množství je zastoupen boulangerit i jiné sulfosole, ojediněle vzácnější minerály s podílem Sn a Ag (Němec 1965; Bernard 1967, 1991; Sejkora et al. 2015). Ze

supergenních minerálů byl odtud dlouho uváděn pouze ojedinělý farmakosiderit (Fojt 1960) a podobně výjimečný pyromorfit z Jedouchova (Litochleb, Pletánek 1979), a až o mnoho později skorodit (Pauliš et al. 2005), kaňkit (Havlíček, Malý 2008; Kocourková et al. 2008; Pauliš et al. 2011), minerály alunitové superskupiny (jarosit, plumbojarosit, beudantit, corkit) a některé recentní minerály, jako například schwertmannit, sádrovec, melanterit, halotrichit apod. (Dobeš, Malý 2001; Dokoupilová, Sulovský 2007; Houzar et al. 2011; Kocourková et al. 2011; Víšková et al. 2019).

Jinde běžný minerál supergenní zóny s obsahem Pb, pyromorfit, nebyl z brodského revíru donedávna detailněji popsán. Nenacházíme jej totiž obvykle v supergenních minerálních asociacích na lokalitách bohatých pyritem, pyrhotinem a Fe-bohatým sfaleritem (*k-pol*), jak ukázalo podrobné studium pyromorfitů v jihlavském rudním obvodu (Kocourková et al. 2010). Kvantitativně bezvýznamný výskyt pyromorfitu byl dosud v brodském revíru uváděn pouze z výše zmíněného Jedouchova; ojedinělý byl nález u Termesiv, v. od Havlíčkova Brodu (Pauliš et al. 2011) a minimálně je známo o pyromorfitu z Bartoušova (J. Havlíček - ústní sdělení; Velebil 2020).

Existence hlubších oxidačních, a zejména cementačních zón polymetalických ložisek, které měly být tradičně zdrojem stříbra v historických dolech na Českomoravské vrchovině (dále ČMV), se stala před nedávnem předmětem diskuse. Stalo se tak z důvodu postupně lepšího poznání geomorfologického vývoje této oblasti, kdy mladší výzdvih tohoto regionu od konce křídly (např. Demek, Novák 1992; Bína, Demek 2012) nebyl obecně příznivý vývoji a zejména zachování supergenních zón obohacených stříbrem, ale i jinými prvky (Pb, Cu, Fe...). Rychlost eroze tamních ložisek většinou přesahovala rychlost vytváření hlubokých zvětralin. Problém detailně diskutoval Holub (2008), dále se možnosti jejich existence dotkly například publikace Kocourkové et al. (2010) a Víškové et al. (2019). Nepříznivé poměry tohoto typu minerogeneze platí zejména pro brodský rudní revír, který leží právě v centrální části ČMV, kde na omezený hloubkový vývoj zón supergeneze upozorňovali i autoři starších geologicko-průzkumných prací (Pokorný 1963; Špaček in Kalášek et al. 1964). Nevýznamnou mělkou oxidační zónu tam zastupují pouze běžnější minerály železa, zejména goethit a jarosit (na zvětralých pyritizovaných rulách v okolí hydrotermálních rudních žil), černé oxidické minerály manganu po karbonátech, nevelké povlaky a zemité agregáty skoroditu a malachitu, drob-

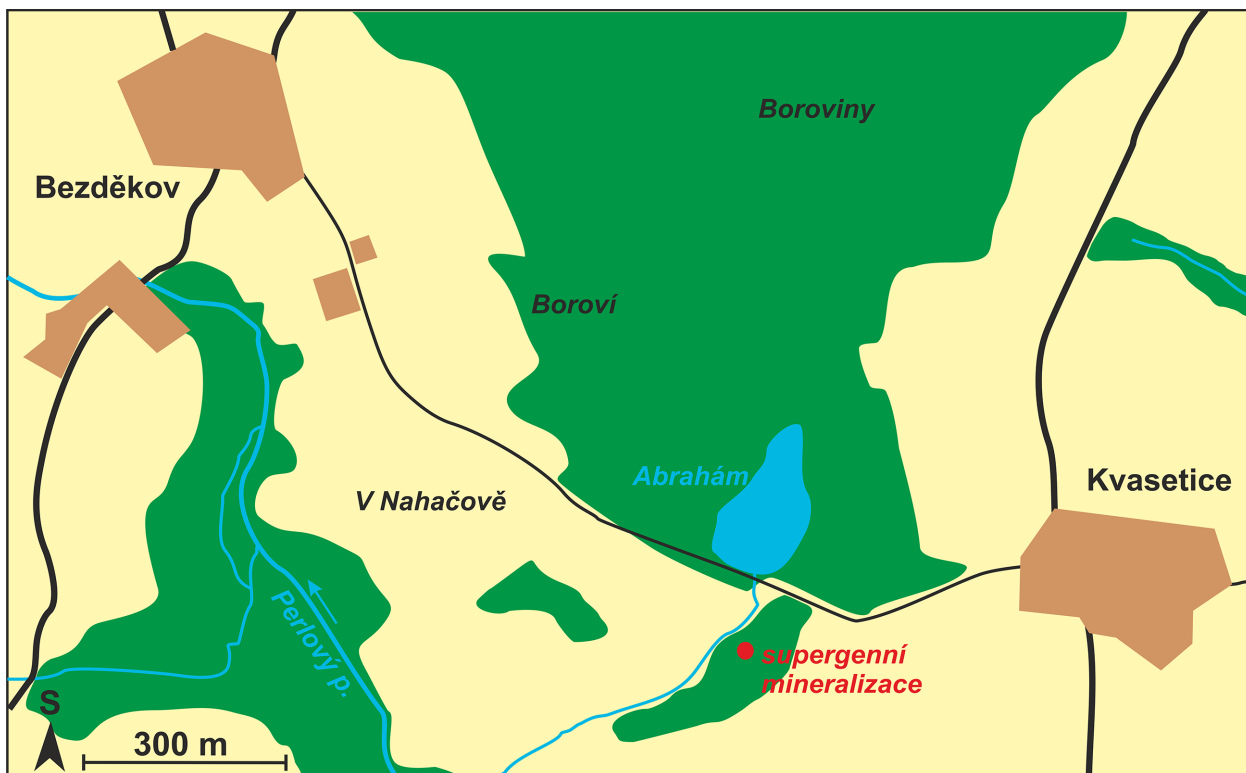
ně krystalický anglesit a cerusit po galenitu nebo vzácný mimetit, případně jiné arzeničnany (Pauliš et al. 2012). Původ většiny jmenovaných supergenních minerálů navíc spočívá převážně až v (sub)recentním zvětrávání sulfidů na odvalech, což bylo částečně potvrzeno podrobnějšími výzkumy (Kocourková et al. 2011). Nález bohatého výskytu pyromorfitu v Kvaseticích proto znovuotevřel problematiku zachování zón supergeneze v brodském revíru.

Lokalizace a geologicko-ložisková charakteristika

Lokalita **Kvasetice** (obec Květínov) se nachází 6 km na JZ od Havlíčkova Brodu, nedaleko od rybníka Abrahám (obr. 1). Představuje společně s blízkým Jedouchovem a Věží nejzápadnější polymetalické stříbrnosné lokality brodského revíru (Kratochvíl 1949). Údaje o historickém dolování ani mineralogických poměrech na lokalitě Kvasetice nejsou známy. Teprve v roce 2016 bylo na západ od obce revidováno obvalové pole, zaznamenané předtím na Mapách důlních děl a poddolovaných území České geologické služby. Je představováno několika řadami mělkých obvalů táhnoucích se ve směru SZ - JV v délce přibližně 70 m, které dosahují maximální hloubky kolem 3 m. Bylo na nich zjištěno několik supergenních minerálů s podstatným podílem olova, arzenu a fosforu (Houzar et al. 2021). Nálezy primární polymetalické asociace tam jsou značně sporadické.

Zrudnění u Kvasetic se nachází v moldanubiku při západním okraji centrálního moldanubického plutonu. Je vázáno na drobné křemenné žíly v dvojslídnych granitech variského stáří. Granity prorážejí cordierit-biotitické migmatity a sillimaniticko-biotitické pararuly monotónní jednotky moldanubika (Houzar 2020).

Zrudnění tvořené jen několika vzájemně se prorůstajícími běžnými sulfidy je součástí žil křemene o maximální mocnosti několika centimetrů pronikajících alterované



Obr. 1 Topografická situace historických obvalů se supergenní mineralizací na lokalitě Kvasetice (obec Květínov) u Havlíčkova Brodu.

granity. Sulfidy jsou relativně vzácné (může být ovlivněno přetříděným odvalovým materiálem). Tvoří drobná automorfní i xenomorfní až silně korodovaná reliktní zrna v několika asociacích: pyrit + arzenopyrit + sfalerit a pyrit + sfalerit; v obou případech s galenitem (obr. 2a). Ten může být obrůstán pyritem a boulangeritem. Ve výbrusech byl zjištěn také relativně samostatně boulangerit + galenit (obr. 2b).

Metodika výzkumu

Studijní materiál byl odebrán mělkými sondami na obvalu při sz. okraji důlního pole v letech 2016-2021. První mělké rozsáhlejší práce poskytl opakovaně pouze hojný pyromorfit s *limonitem*, bez jakékoliv primární rudní mineralizace a křemenné žiloviny (jiná místa lokality při nahodilém sondování poskytla kromě *limonitu* pouze nepatrné povlaky pyromorfitu). Teprve některé z dalších, lokálně hlouběji založených sond (~ 50 cm), vedly k nálezům bělavých agregátů mimetitu a později také nehojné křemenné žiloviny s běžnými sulfidy, s rozsahem nepatrnými povlaky arzeničnanů žluté a zelenavé barvy a coronaditem. Z materiálu byly provedeny orientační RTG-analýzy (J. Sejkora, NM Praha), které vedle pyromorfitu a mimetitu identifikovaly minerály beudantitové podskupiny. Minerály byly studovány mikroskopicky v procházejícím i odraženém světle ve výbrusech a práškových preparátech. Hlavní určovací metodou byla elektronová mikroanalýza a Ramanova spektroskopie.

Chemismus supergenních a rudních minerálů byl studován elektronovou mikrosondou Cameca SX 100 (Laboratoř elektronové mikroskopie a mikroanalýzy, společné pracoviště Masarykovy univerzity a České geologické služby, Brno). Analýzy supergenních minerálů byly provedeny na pografitovaných nábrusech a leštěných výbrusech ve vlnové disperzním módu (WDS) za těchto podmínek: urychlovací napětí 15 kV, proud svazku 10 nA, průměr svazku 10 μm , načítací čas 10 - 30 s. Jako standardy pro kalibraci byly použity syntetické fáze a dobře definované minerály (v závorce jsou uvedeny použité linie): lammerit (AsL α , CuK α), Mg₂SiO₄ (MgK α), albit (NaK α), sanidin (AlK α , KK α), wollastonit (SiK α), vanadinit (PbM α , ClK α), fluorapatit (PK α), SrSO₄ (SK α , SrL α), hematit (FeK α), Co (CoK α), Ni₂SiO₄ (NiK α), gahnit (ZnK α), Mn₂SiO₄ (MnK α), Bi (BiM β) a topaz (FK α).

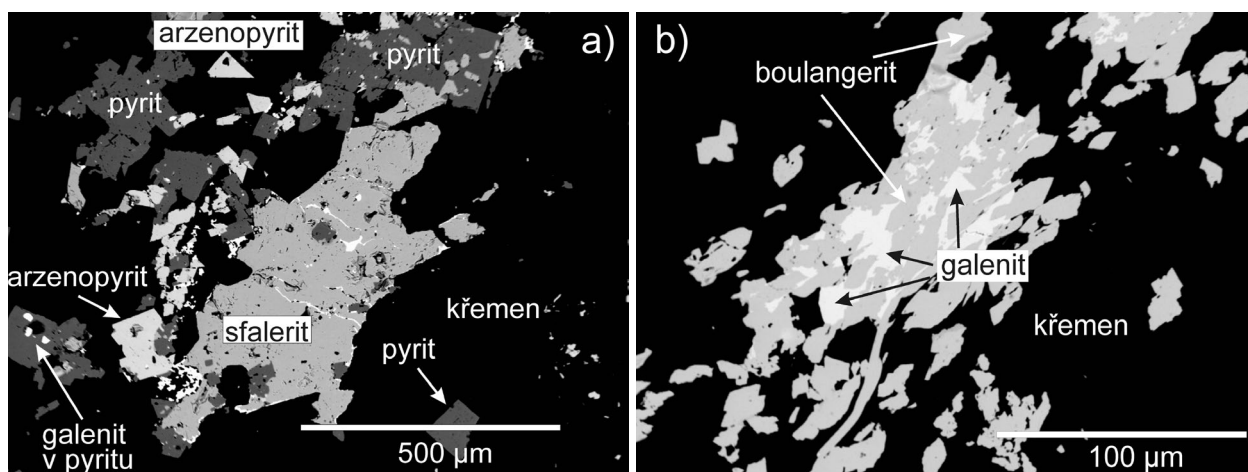
U sulfidických minerálů byl použit proud 20 nA, urychlovací napětí 25 kV, průměr svazku 1 μm . Jako standardy

byly použity syntetické fáze a dobře definované minerály (v závorce jsou uvedeny použité linie): ZnS (ZnK α), FeS₂ (FeK α), Cu (CuK α), pararammelsbergit (NiK α , AsL β), Co (CoK α), Cd (CdL β), Ag (AgL α), chalkopyrit (SK α), InAs (InL α), Mn (MnK α), PbSe (PbM α , SeL β), Bi (BiM β) a Sb (SbL β).

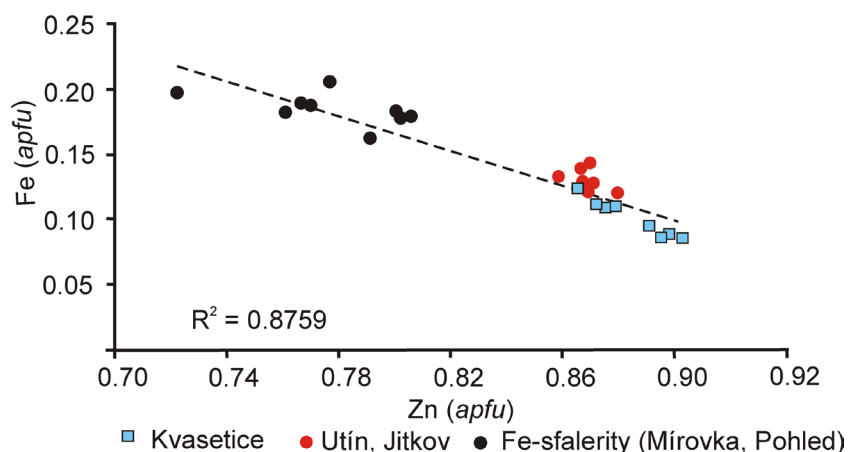
Změřená data byla upravena X-PHI matrix korekcí podle Merleta (1994). Samotnému měření předcházela zevrubná dokumentace vzorků v obraze zpětně rozptýlených elektronů (BSE). Hodnota *apfu* udává počet atomů na vzorcovou jednotku. Používané zkratky minerálů jsou uvedeny podle doporučení IMA (Warr 2021).

Vybrané supergenní minerály, studované pomocí BSE a WDS, byly následně analyzovány pomocí Ramanova spektrometru za účelem jejich strukturní identifikace. Měření probíhalo za pokojové teploty na přístroji LabRam HR Evolution (Horiba), který je vybavený optickým mikroskopem Olympus BX 41 a sérií peltierových článků chlazeným CCD detektorem (Ústav geologických věd, Masarykova univerzita). Spektra byla excitována Nd:YAG 532 nm laserem a načítána v rozsahu 100 - 4000 cm⁻¹ za použití difrakční mřížky 600 vr/mm (poskytující spektrální rozlišení 1.8 - 1.3 cm⁻¹), načítacího času 40 s na spektrální okno a 4 akumulací. Použitím 50x objektivu (NA 0.75) a konfokálního režimu byla analyzovaná oblast omezena na ~1 μm laterálně a ~3 μm axiálně. Energie laserového svazku (nominálně 50 mW) byla snížena za použití ND filtru na 25 %. Vyšší energie způsobila degradaci vzorku v analyzovaném místě. Kalibrace spektrometru před měřeními byla provedena na křemíkovém standardu. Spektrální dekonvoluce byla provedena (po odstranění pozadí) za použití Voigt funkce v programu PeakFit 4.12.

Rentgenová prášková difrakční data coronaditu byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozicičně citlivým detektorem LynxEye za užití CuK α záření (40 kV, 40 mA). Práškové preparáty byly nanášeny 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 s/krok detektoru, celkový čas experimentu cca 15 hod.). Pozice jednotlivých difrakčních maxim byly popsány profilovou funkcí Pseudo-Voigt a upřesněny profilovým fitováním v programu HighScore Plus. Mřížkové parametry byly zpřesněny metodou nejmenších čtverců pomocí programu Celref (Laugier, Bochu 2011).



Obr. 2 Dvě hlavní primární asociace minerálů: a) sfalerit s vlasově tenkými žilkami galenitu a nepřeměněný pyrit s arzenopyritem; b) galenit v boulangeritu, BSE foto R. Škoda.



Obr. 3 Poměr Fe/Zn ve sfaleritech brodského revíru (data Dobeš, Malý 2001; Sejkora et al. 2015 a nepublikované analýzy autorů).

Tabulka 1 Příklady chemického složení galenitu (Gn), sfaleritu (Sp), greenockitu (Gnk), arzenopyritu (Apy) a pyritu (Py) z Kvasetic; b.d. = pod mezí detekce; rovněž Au, Sn

	Gn	Gn	Gn	Gn	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp	Gnk	Apy	Apy	Py	Py
Pb	86.54	85.06	86.13	86.47	0.10	0.20	0.10	0.05	0.13	0.81	b.d.	0.04	0.13	0.18
Zn	0.05	b.d.	0.01	0.03	60.03	59.68	61.46	61.10	61.83	2.22	0.02	0.06	b.d.	0.07
Fe	0.71	0.07	b.d.	0.01	6.41	6.47	5.21	5.55	5.07	0.33	35.48	35.47	46.75	46.84
Cu	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.01	0.01	b.d.	0.01	b.d.	0.06	0.02	b.d.	0.01	0.02
Ag	0.02	0.14	b.d.	0.13	b.d.	0.02	0.02	0.04	b.d.	b.d.	b.d.	0.10	0.04	0.11
Cd	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.58	0.51	0.53	0.44	0.40	74.81	b.d.	0.04	b.d.	b.d.
In	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.01	b.d.	0.02	0.02	0.46	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Co	0.00	b.d.	0.01	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.01	b.d.	b.d.	0.04	b.d.	b.d.
Bi	0.20	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.12	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Ni	b.d.	0.01	b.d.	b.d.	0.01	0.01	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.01	0.00	0.00
Mn	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.24	0.21	0.24	0.25	0.30	0.01	0.00	0.00	0.03	0.00
Mo	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.07	b.d.	b.d.	0.06	b.d.	b.d.
As	0.06	0.05	0.07	0.03	0.06	b.d.	b.d.	0.09	0.02	0.22	42.97	42.48	0.48	0.54
Sb	0.09	0.25	0.24	0.31	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.14	0.06	b.d.	b.d.
Se	b.d.	0.02	0.02	0.04	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.06	0.02	0.00	0.03	0.01
S	13.65	13.46	13.62	13.60	33.60	33.52	33.71	33.77	33.65	23.25	22.11	22.00	53.07	53.52
total	101.31	99.06	100.09	100.62	101.04	100.64	101.27	101.41	101.53	102.23	100.75	100.38	100.54	101.28
Pb	0.972	0.982	0.985	0.989	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.009	0.000	0.000	0.001	0.001
Zn	0.002	0.000	0.000	0.001	0.878	0.876	0.898	0.891	0.902	0.047	0.001	0.001	0.000	0.001
Fe	0.029	0.003	0.000	0.001	0.110	0.111	0.089	0.095	0.087	0.008	1.003	1.007	1.004	0.999
Cu	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Ag	0.000	0.003	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001
Au	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cd	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.004	0.004	0.003	0.921	0.000	0.001	0.000	0.000
In	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000
Co	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
Bi	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.004	0.004	0.005	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
Mo	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
Σ	1.006	0.989	0.986	0.993	0.998	0.987	0.996	0.996	0.998	0.992	1.004	1.013	1.007	1.003
As	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.906	0.899	0.008	0.009
Sb	0.002	0.005	0.005	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000
Se	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
S	0.991	1.004	1.007	1.005	1.002	1.003	1.004	1.004	1.001	1.003	1.088	1.088	1.985	1.988
Σ	0.994	1.011	1.014	1.013	1.002	1.003	1.004	1.004	1.001	1.008	1.996	1.987	1.993	1.997

hodnoty apfu jsou vypočítány na základě 2 (galenit, sfalerit, greenockit) a 3 (arzenopyrit, pyrit) atomů na vzorcovou jednotku.

Primární minerály

Pyrit je společně se sfaleritem v Kvaseticích nejběžnějším sulfidem, avšak v porovnání s ostatními lokalitami v brodském revíru nepříliš hojným. Tvoří xenomorfní zrna až automorfní krystaly velikosti ≤ 1 mm a agregáty milimetrové velikosti, srůstající nepravidelně se všemi uvedenými minerály v žilovině (obr. 2a). Z minoritních prvků obsahuje As (≤ 0.01 apfu), zatímco obsahy Cu, Zn, Mn, Ni a Se jsou na a pod hranici stanovení. Zarostlý v křemeni zůstává relativně stabilní, přímé zatlačování Fe-oxohydroxidy není časté. **Sfalerit** tvoří drobná, 1 - 5 mm velká, jen mírně korodovaná zrna černohnědé barvy. Vedle Zn má silně kólsavý obsah Fe (0.09 - 0.13 apfu), Cd (≤ 0.01 apfu) a Mn (≤ 0.01 apfu), jen v ojedinělých analýzách je podobně nepatrně zvýšené Ag, As, Ni, In, Mo a Pb. Relativně nízkým obsahem Fe se zdejší sfalerit odlišuje od typických sfaleritů brodského revíru, kde jeho obsah převážně převyšuje 0.15 apfu Fe (8 - 12 hm. %, Dobeš, Malý 2001 a nepublikovaná data autorů). Obsahem Fe je zdejší sfalerit (obr. 3, tab. 1) částečně podobný pouze sfaleritu z asociace se sideritem a boulangeritem z Utína a s pyritem a arzenopyritem od Jitkova, který popisuje Sejkora et al. (2015). **Galenit** v drobných mikroskopických (obr. 2b), maximálně však milimetrových xenomorfních zrnech a agregátech má velmi nízký obsah Ag. Z minoritních prvků bylo zjištěno pouze Fe (≤ 0.03 apfu) a dále Sb (≤ 0.01 apfu), na hranici stanovení byl místy As, Bi, Se a Sn. Nachází se převážně v silně korodovaných reliktech, nepřeměněný zůstal zachován jen ve srůstech s boulangeritem. **Arzenopyrit** tvoří vzácněji drobné hypautomorfní až automorfní krystaly o velikosti ≤ 1 mm srůstající s pyritem, sfaleritem a místy s galenitem. Kromě hlavních složek obsahuje pouze stopy Ag, Cd, Co, Ni, Mo a Sb. Převážně je částečně nebo úplně rozložen, zatlačovaný skoroditem a farmakosideritem. Chemické složení výše uvedených sulfidů je uvedeno v tabulce 1. **Boulangerit** se vyskytl pouze vzácně a lokálně v šedých, drobně plstnatých agregátech (obr. 2b), podobně jako na jiných místech brodského revíru (Houzar et al. 2021). Obsahuje variabilní, místy vyšší podíl Fe (≤ 0.12 apfu), As (≤ 0.03 apfu), Bi (≤ 0.02 apfu) a z dalších prvků Cu (≤ 0.02 apfu), Ag (≤ 0.01 apfu) a Se (≤ 0.01 apfu) (tab. 2). Srůsty galenitu s boulangeritem velmi podobného složení se podobají výskytu u Čisté ve stejném revíru (viz Sejkora et al. 2015).

Minerály supergenní zóny

Limonit

Je hlavní součástí hojných, okrově žlutých tenkých práškovitých povlaků oxohydroxidů železa (*limonitu*) na alterovaném granitu. Nebyl blíže identifikován. Výjimkou jsou drobné ledvinité agregáty i tmavě hnědé úlomky masivního „gossanu“ v odvalovém materiálu. Narůstá na něj pyromorfit, zřídka i mimetit a cerusit.

Anglesit

Nenápadný minerál je jediným sulfátem zjištěným mikroskopicky na této lokalitě, který přímo zatlačuje zrna galenitu nebo jeho agregáty vyplňují mikroskopické trhliny v jeho okolí i hranice zrn sfaleritu v křemenné žilovině (obr. 4). V jeho chemickém složení se uplatňuje pouze Pb a S.

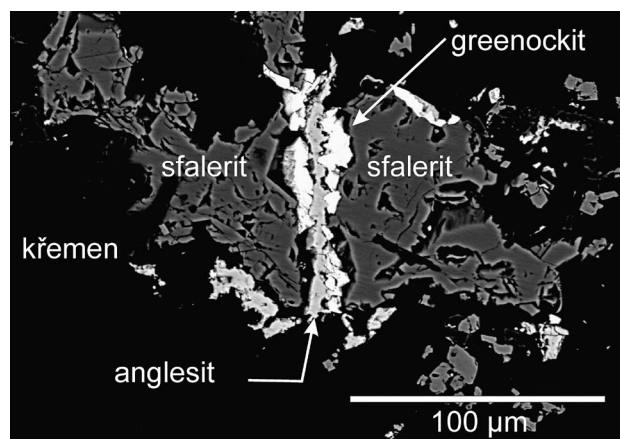
Greenockit

Byl ojediněle určen na základě chemického složení jako mikroskopický minerál v asociaci s anglesitem na

trhlině sfaleritu. Náleží mu rovněž nevelké tenké sírově žluté povlaky v blízkosti sfaleritu (obr. 4, tab. 1).

Pyromorfit

Kromě *limonitu* jde o nejrozšířenější supergenní minerál na lokalitě. Nejčastěji vykrystalizoval na tenkých povlacích okrovitého *limonitu* na alterovaném granitu, naprostou výjimkou je jeho společný výskyt se signitem-beudantitem. Je tří základních typů: (a) jednotlivé prizmatické krystaly sytě zelené až žlutavě zelené barvy, výjimečně i zelenavě šedé, velikosti do 5 mm, srostlé



Obr. 4 Trhlina v zrně sfaleritu vyplněná greenockitem (bílý), uprostřed s anglesitem (světle šedý); BSE foto R. Škoda.

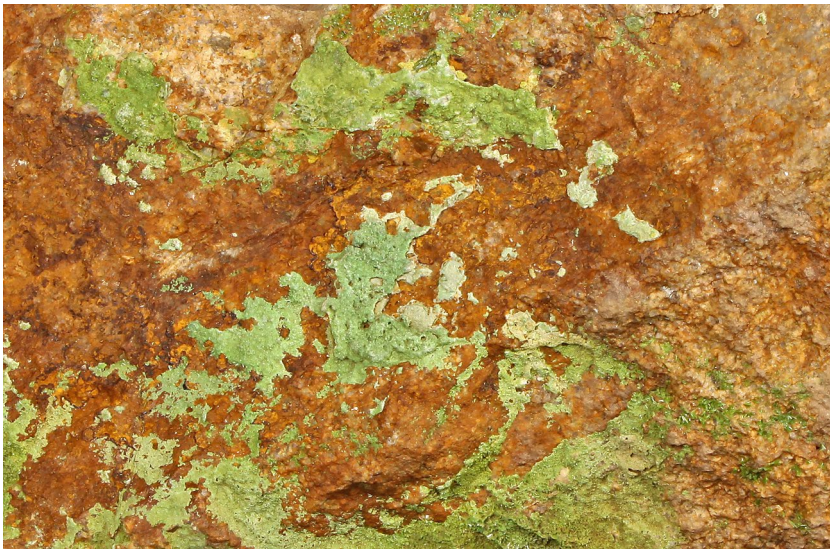
Tabulka 2 Reprezentativní chemické analýzy boulangeritu (Bou) z Kvasetic; b. d. = pod mezí detekce, stejně jako Au, Cd, In, Ni, Sn, Mn a Mo

	Bou	Bou	Bou	Bou	Bou	Bou
Pb	55.09	55.77	55.51	54.85	54.82	55.31
Zn	0.05	0.02	0.01	b.d.	b.d.	0.04
Fe	0.09	0.05	0.03	0.36	0.09	0.04
Cu	b.d.	0.02	b.d.	0.01	b.d.	b.d.
Ag	0.04	b.d.	0.08	b.d.	b.d.	0.06
Co	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.01	0.01
Bi	b.d.	b.d.	b.d.	0.03	0.18	b.d.
As	b.d.	b.d.	0.13	0.06	0.01	0.12
Sb	25.69	26.16	25.62	25.52	25.78	25.88
Se	0.06	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.06
S	18.79	19.03	18.80	18.86	18.57	18.83
total	99.80	101.05	100.17	99.67	99.45	100.35
Pb	4.987	4.989	5.019	4.950	5.001	4.985
Zn	0.014	0.006	0.003	0.000	0.000	0.010
Fe	0.030	0.016	0.009	0.120	0.029	0.015
Cu	0.000	0.006	0.000	0.002	0.001	0.000
Ag	0.006	0.000	0.013	0.000	0.000	0.011
Co	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.004
Bi	0.000	0.000	0.000	0.002	0.016	0.000
Σ	5.037	5.018	5.044	5.074	5.051	5.025
As	0.000	0.000	0.031	0.014	0.002	0.030
Sb	3.958	3.982	3.942	3.918	4.003	3.968
Se	0.015	0.000	0.000	0.000	0.000	0.013
S	10.990	11.000	10.983	10.994	10.945	10.963
Σ	14.963	14.982	14.956	14.926	14.949	14.975

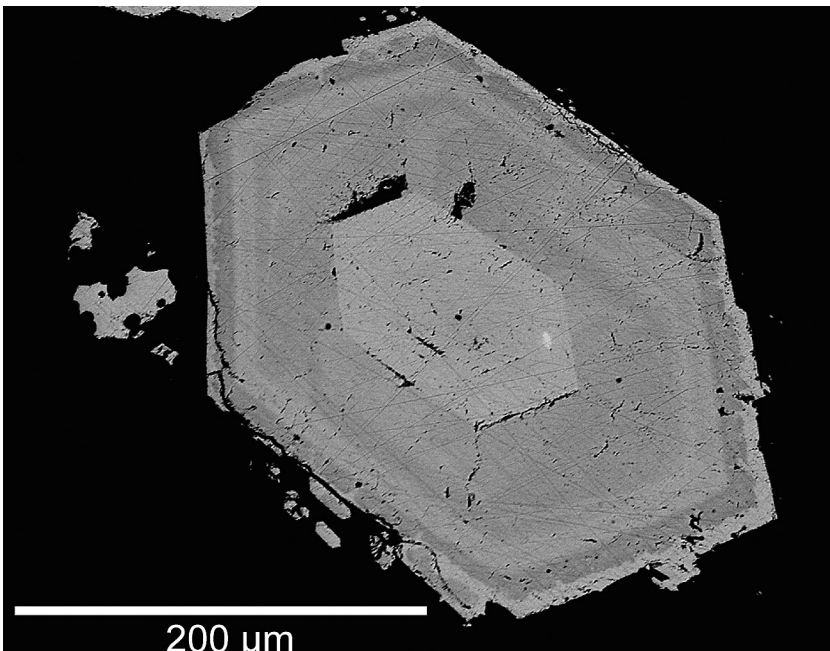
hodnoty apfu jsou vypočítány na základě 20 atomů na vzorcovou jednotku



Obr. 5 Převažující typ agregátů pyromorfitu z Kvasetic, šířka záběru 12.5 mm, foto B. Bureš.



Obr. 6 Povlaky jemnozrného pyromorfitu. Patrná je jeho preferenční vazba na limonit, šířka záběru 40 mm, foto J. Čága.



do drobných agregátů (obr. 5) často doprovázené nepatrnými krystaly křemene; (b) jemnozrné krystalické zelenožluté povlaky (obr. 6) a (c) ojedinělé bezbarvé soudečkovité krystaly o velikosti < 0.5 mm v dutinách. Přes existující úplnou izomorfní míšivost řady pyromorfit-fosfohedyfánmimetit (Markl et al. 2014) je zdejší pyromorfit po chemické stránce velmi čistý; má nulové nebo jen nízké a kolísavé obsahy Ca (≤ 0.22 apfu) a ojediněle i Cu (≤ 0.02 apfu). Stavba krystalů je kompaktní, chybí doklady polyfázového růstu a pórovité zóny, jaké byly popsány například z Nové Vsi u Rýmařova (Kocourková et al. 2007) nebo z jihlavského revíru (Kocourková et al. 2010). Pouze větší krystaly mohou mít ojediněle vyvinutou oscilační zonálnost (obr. 7) a v těchto případech jsou jejich centra mírně obohacena As (≤ 0.44 apfu). Chemické složení pyromorfitů z Kvasetic je uvedeno v tabulce 3. Stejně jako mimetit jeví i pyromorfit žlutavě až oranžově bílou luminiscenci v krátkovlnném UV-záření.

Mimetit

Mimetit je na studované lokalitě vzácnější než pyromorfit. Tvoří bílé zploštělé až jehlicovité, radiálně paprskovité agregáty složené z nedokonalých bělavých krystalů o velikosti do 10 mm. Jsou často slabě navětralé (obr. 8) a narůstají v asociaci s pyromorfitem na limonit nebo na křemennou žilovinu se staršími arzeničnany řady segnitit-beudantit, s nimiž se jeho tenké jehlicovité čiré krystaly prorůstají (obr. 9). V chemickém složení se kromě hlavních prvků uplatňuje jen nepatrně P (≤ 0.01 apfu); na hranici stanovení je Ca (≤ 0.005 apfu). Nebyla zjištěna častá homovalentní substituce $As^{5+} \rightarrow P^{5+}$ ve větším rozsahu, chybějí tedy přechodné členy mezi mimetitem a pyromorfitem (tab. 3). Patrná je luminiscence v UV-záření (viz pyromorfit).

Obr. 7 Oscilačně zonální pyromorfit. Světlé zóny a zejména střed krystalu jsou mírně bohatší arsenem, BSE foto R. Škoda.

Cerusit

Tento supergenní minerál Pb je na lokalitě poměrně vzácný. Tvoří ojedinělé bělavé a nažloutlé agregáty, složené z nedokonalých krystalů maximálně milimetrové velikosti, které samostatně narůstají, podobně jako pyromorfit a mimetit, zejména na hydrotermálně alterovaný granit (obr. 10). Nebyl zjištěn jako produkt přímého zatlačování galenitu ani anglesitu, což v druhém případě může souviset s jeho stabilitou při vyšším pH cca > 4 (Keim, Markl 2015).

Segnitit

Relativně hojný arzeničnan Pb a Fe tvoří velmi jemnozrnné žluté a zelenavě žluté krystalické povlaky hlavně na křemeni s rozvětranými sulfidy (obr. 11a). Vzácnější jsou drobné krystaly (velikost v desetinách mm) trigonálního habitu v dutinách. Místy tvoří hojné, až několik cm velké zelenožluté práškovité agregáty v silně alterovaném materiálu společně s beudantitem. Případů, kde se vyskytuje společně s pyromorfitem, je však nepatrné množství. V těchto případech je, stejně jako beudantit,

Tabulka 3 Chemické složení pyromorfitu (Pym) a mimetitu (Mim) z Kvasetic, b.d. = pod mezí detekce

	Pym	Pym	Pym	Pym	Pym	Pym	Pym	Pym	Pym	Pym	Pym	Mim	Mim	Mim
PbO	82.10	81.55	81.39	82.35	82.48	80.45	80.24	82.18	80.66	82.70	82.95	74.70	74.67	74.46
CaO	b.d.	0.37	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.92	b.d.	0.87	b.d.	b.d.	0.02	0.01	0.00
CuO	0.03	0.00	b.d.	b.d.	b.d.	0.03	b.d.	b.d.	0.12	b.d.	0.08	b.d.	b.d.	b.d.
ZnO	0.05	0.06	0.07	0.05	0.05	0.23	0.12	0.09	0.08	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
FeO	b.d.	b.d.	0.03	0.03	b.d.	b.d.	0.11	0.02	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
P ₂ O ₅	15.84	15.29	15.70	14.85	15.56	13.11	14.41	14.77	15.22	14.66	14.53	0.01	b.d.	0.05
As ₂ O ₅	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	3.86	2.16	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	20.89	22.15	21.63
Cl	2.46	2.66	2.44	2.33	2.48	2.17	2.52	2.59	2.62	2.50	2.21	2.53	2.50	2.47
CO ₂	0.00	0.45	0.00	0.71	0.16	0.00	0.31	0.75	0.73	0.87	1.04	1.05	0.45	0.62
H ₂ O	0.04	0.00	0.04	0.07	0.04	0.10	0.04	0.01	0.02	0.03	0.11	0.00	0.00	0.00
Cl=O	-0.55	-0.60	-0.55	-0.53	-0.56	-0.49	-0.57	-0.59	-0.59	-0.56	-0.50	-0.57	-0.56	-0.56
total	99.96	99.78	99.11	99.87	100.21	99.46	100.25	99.82	99.72	100.19	100.41	98.63	99.21	98.67
Pb ²⁺	4.987	4.901	4.983	4.985	4.992	4.956	4.744	4.982	4.763	5.000	4.987	4.995	4.997	5.000
Ca ²⁺	0.000	0.089	0.000	0.000	0.000	0.000	0.217	0.000	0.205	0.000	0.000	0.005	0.003	0.000
Cu ²⁺	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.019	0.000	0.013	0.000	0.000	0.000
Zn ²⁺	0.009	0.010	0.012	0.009	0.008	0.039	0.020	0.015	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe ²⁺	0.000	0.000	0.005	0.006	0.000	0.000	0.020	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Σ	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
P ⁵⁺	3.026	2.889	3.023	2.826	2.961	2.540	2.678	2.816	2.825	2.788	2.746	0.002	0.000	0.011
As ⁵⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.462	0.248	0.000	0.000	0.000	0.000	2.713	2.879	2.821
C ⁴⁺	0.000	0.139	0.000	0.217	0.049	0.000	0.092	0.230	0.218	0.265	0.317	0.356	0.151	0.211
Σ	3.026	3.028	3.023	3.043	3.010	3.002	3.018	3.046	3.044	3.053	3.063	3.071	3.030	3.042
Cl	0.939	1.006	0.941	0.889	0.945	0.843	0.936	0.990	0.976	0.950	0.836	1.065	1.053	1.044
OH	0.061	0.000	0.059	0.111	0.055	0.157	0.064	0.010	0.024	0.050	0.164	0.000	0.000	0.000
Σ	1.000	1.006	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.065	1.053	1.044

empirický vzorec byl počítán na sumu kationtů (Pb+Ca+Cu+Fe+Zn) = 5 *apfu* a množství CO₂ a H₂O bylo dopočteno na sumu aniontů 12+1



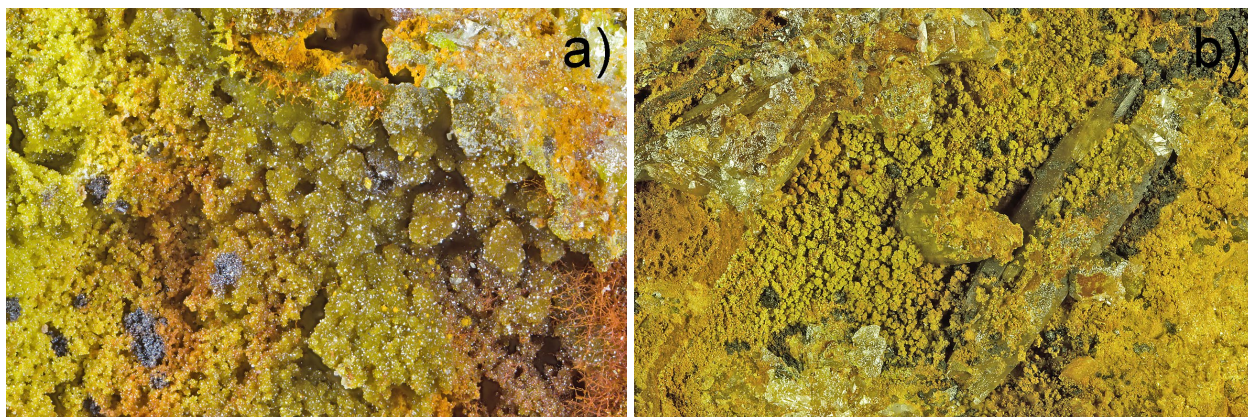
Obr. 8 Slabě alterovaný mimetit narůstající na limonit, šířka záběru 10 mm, foto R. Kummer.



Obr. 9 Jehlicovitý agregát mimetitů narůstající na minerály řady segnitit-beudantit, šířka záběru 10 mm, foto B. Bureš.



Obr. 10 Drobné agregáty cerusitu na limonitu z Kvasetic; šířka záběru 2 cm, foto S. Kopecký.



Obr. 11 Drobně krystalované povlaky segnititu-beudantitu: a) na křemenné žilovině, šířka záběru 4.2 mm; b) na žilovině a krystalech pyromorfitu, šířka záběru 10 mm, foto B. Bureš.

starší než pyromorfit, ve vzácnějších případech na jeho hexagonální krystaly narůstá (obr. 11b).

Kromě dominujících prvků (obr. 12, tab. 4) obsahuje příměsi Zn (≤ 0.08 apfu), K (≤ 0.02 apfu), Na (≤ 0.02 apfu), Mn (≤ 0.01 apfu), Si (≤ 0.23 apfu), P (≤ 0.04 apfu) a S (≤ 0.02 , výjimečně 0.11 apfu). Pozice vibračních pásů v Ramanově spektru segnititu (obr. 13) se shodují s pozicemi, které pro segnitit uvádějí Frost et al. (2005). Absence vibračního pásu v oblasti ~ 1000 cm^{-1} dokládá nepřítomnost nebo velmi nízký obsah SO_4^{2-} oxoanionu.

Beudantit

V porovnání se segnititem je vzácnější a tvoří stejné, hnědavě žluté jemnozrnné agregáty jako segnitit, avšak pouze na žilném křemenu. Oba minerály vzájemně srůstají, a proto je nelze vizuálně rozlišit. Kromě anglesitu je jediným minerálem s podílem sulfátového anionu na lokalitě (0.55 - 0.58 apfu S - obr. 12). Vedle dominantního Pb, Fe, P a S obsahuje ještě stopy Si (≤ 0.09 apfu), Zn (≤ 0.02 apfu), Ca (≤ 0.01 apfu) a Na (≤ 0.01 apfu). Nízké sumy analýz jsou pravděpodobně způsobeny porézním charakterem analyzovaných agregátů (tab. 4) nebo mohou vyplývat z nižšího stupně krystalinity. Nízké sumy oxidů jsou pro hůře krystalické minerály běžným znakem, jen výjimečně jsou ale tyto výsledky publikovány (např. Dokoupilová et al. 2007; Filippi et al. 2009; Víšková 2014). Pozice vibračních pásů v Ramanově spektru beudantitu (obr. 14) vykazují značnou míru shody s Ramanovým spektrem beudantitu z Mina Ojuela, (Mexiko), publikovaným Frostem et al. (2011), a také se spektrem beudantitu R100183m, rovněž z Mina

Ojuela, uvedeným v databázi RRUFF (Lafuente et al. 2015). Spektrum beudantitu z Kvasetic je pravděpodobně kontaminováno příměsí karminitu.

Stejně jako segnitit byl v České republice beudantit donedávna pokládán za poměrně vzácný minerál (Houzar, Malý 2002; Kocourková et al. 2011; Pauliš et al. 2013). Vzhledem ke svému nenápadnému charakteru je však spíše pouze přehlížený.

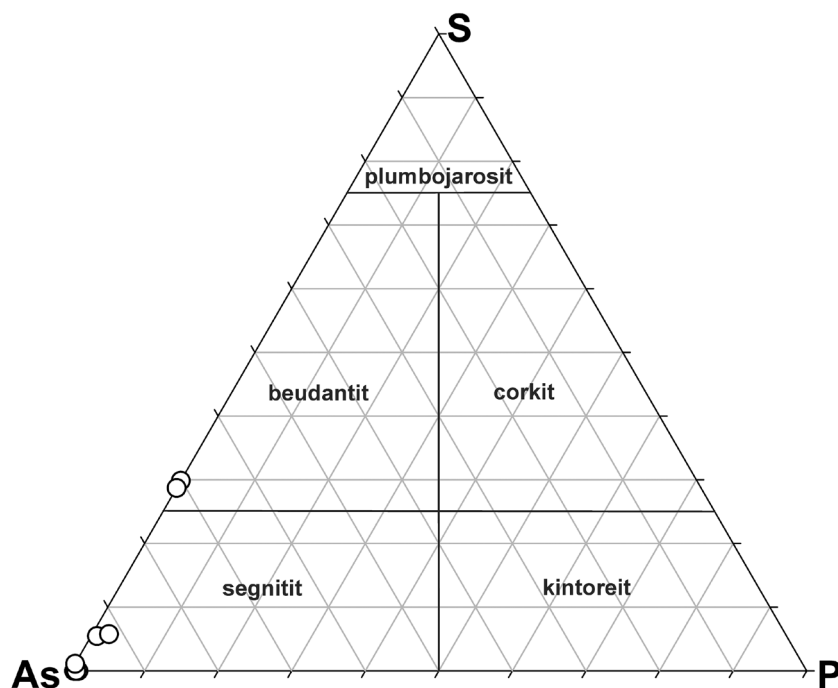
Karminit

Část chemických analýz Pb-Fe arseničnanů odpovídá karminitu. Náležejí mu ojedinelé, drobně ledvinité, mikrokrytalické červenohnědé výplně některých dutin v křemenu. Jako mladší minerál narůstá na segnitit-beudantit (obr. 15). V jeho chemickém složení je kromě Pb, Fe³⁺ a As zastoupen Ca (≤ 0.02 apfu), Zn (≤ 0.08 apfu), K (≤ 0.02 apfu), Na (≤ 0.02 apfu), Al (≤ 0.04 apfu), Si (≤ 0.24 apfu) a P (≤ 0.01 apfu); viz tab. 5. Pozice vibračních pásů v Ramanově spektru karminitu (obr. 16) se shodují s hodnotami publikovanými pro karminit Frostem a Klopprogem (2003).

Karminit se často vyskytuje v asociaci s hojnějším beudantitem a segnititem (Kingsbury, Hartley 1960; Gołębiewska et al. 2016). V České republice jde o poměrně vzácný minerál. Karmínově červené, diamantově lesklé povlaky karminitu pocházejí z oxidační zóny fluoritového ložiska Moldava (Novák, Jansa 1981; Sejkora 1994). Světle červenohnědé agregáty, až 1 mm velké, byly nalezeny nověji na haldě nad Stříbrnou štolou (Gotteskinder) v Krupce (Sejkora et al. 2009).

Farmakosiderit a hydroniumfarmakosiderit

Velmi drobné, světle zelené krytalické povlaky a výplně drobných dutin po arzenopyritu, složené z pseudokubických krystalů velikosti cca < 0.2 - 0.5 mm, odpovídají farmakosideritu. Je pravděpodobně starší než pyromorfit, s nímž se však vyskytuje jen výjimečně. Rovněž se nevyskytuje v asociaci se segnititem-beudantitem (obr. 17). Kromě chemické analýzy byl potvrzen i metodou Ramanovy spektroskopie. Pozice vibračních pásů v Ramanově spektru této fáze (viz obr. 18) se shodují s hodnotami publikovanými pro farmakosiderit Frostem a Klopprogem (2003). V jeho chemickém složení bylo zjištěno také Pb (minimálně 0.08, převážně 0.10 - 0.18 apfu), Na



Obr. 12 Ternární diagram pro alunitovou superskupinu upraven podle Sejkory et al. (2009).

Tabulka 4 Chemické složení segnititu (Sgt) a beudantitu (Bdn) z Kvasetic; b.d. = pod mezí detekce

	Sgt	Sgt	Sgt	Sgt	Bdn	Bdn
Na ₂ O	0.02	0.02	0.05	0.10	0.04	0.04
K ₂ O	0.07	0.10	0.08	0.08	0.05	b.d.
PbO	29.85	32.58	30.90	32.38	25.35	27.19
CaO	0.04	0.03	0.10	0.10	0.04	0.04
MnO	b.d.	b.d.	0.06	0.04	0.00	0.06
ZnO	0.35	0.91	0.74	0.72	0.04	0.25
Al ₂ O ₃	0.07	b.d.	0.09	0.04	0.08	0.06
Fe ₂ O ₃	32.22	30.94	33.15	30.88	27.52	26.85
SiO ₂	0.21	0.81	0.85	0.80	0.25	0.33
As ₂ O ₅	27.59	28.01	26.62	27.48	21.76	21.56
P ₂ O ₅	0.14	0.07	0.17	0.12	b.d.	b.d.
SO ₃	1.12	b.d.	b.d.	b.d.	6.45	6.05
H ₂ O*	6.40	5.68	6.59	5.79	4.55	4.56
total	98.08	99.15	99.38	98.54	86.12	86.98
Na ⁺	0.004	0.004	0.012	0.024	0.009	0.009
K ⁺	0.011	0.016	0.013	0.013	0.008	0.000
Pb ²⁺	1.015	1.067	1.048	1.077	0.814	0.887
Ca ²⁺	0.006	0.003	0.013	0.014	0.005	0.006
Mn ²⁺	0.000	0.000	0.006	0.004	0.000	0.006
Σ	1.035	1.090	1.092	1.131	0.836	0.907
Zn ²⁺	0.032	0.082	0.069	0.065	0.003	0.022
Al ³⁺	0.011	0.000	0.013	0.006	0.011	0.008
Fe ³⁺	3.063	2.832	3.143	2.870	2.472	2.448
Σ	3.106	2.914	3.224	2.942	2.487	2.478
Si ⁴⁺	0.056	0.211	0.229	0.212	0.065	0.085
As ⁵⁺	1.822	1.781	1.753	1.775	1.358	1.365
P ⁵⁺	0.015	0.008	0.018	0.013	0.000	0.000
S ⁶⁺	0.106	0.000	0.000	0.000	0.577	0.550
Σ	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
(OH) ⁻	5.393	4.609	5.533	4.774	3.624	3.684

empirický vzorec byl počítán na (As + P + Si + S) = 2 apfu; *obsah H₂O byl dopočítán na základě elektroneutality

(≤ 0.07 apfu), Mn (≤ 0.01 apfu) a Al (≤ 0.26 apfu). Ani v ojedinělém žlutém farmakosideritu nedosahuje hodnot bariem bohatého farmakosideritu, jak bylo původně u této barevné variety předpokládáno (srov. Houzar et al. 2021, Pauliš 2022). Obsah Ba je v obou barevných varietách pod mezí detekce. Při normalizaci vzorce na obsazení tetraedrické pozice = 3 vychází suma jedno- a dvojmocných kationů v A-pozici < 0.9 apfu. Je tedy pravděpodobné, že část $R^{+}+R^{2+}$ deficitních analýz odpovídá hydroniumfarmakosideritu (tab. 6). Přítomnost H_3O^{+} skupiny však nebyla prověřena jinou instrumentální metodou.

Skorodit

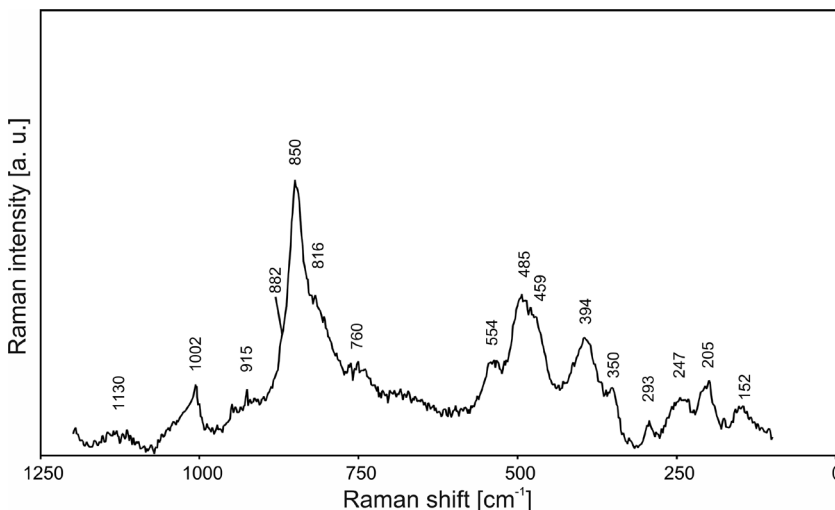
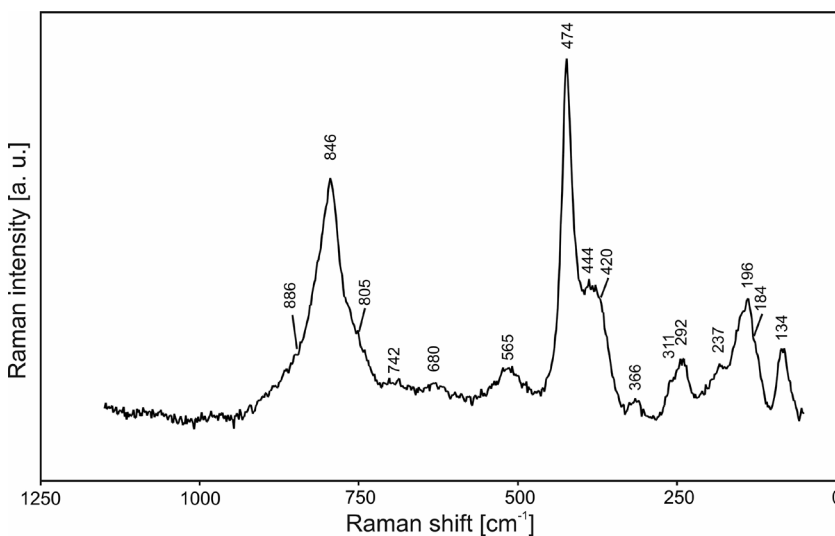
Velmi vzácně byl ve výplních drobných dutin po zvětralých sulfidech zjištěn v asociaci s arzenopyritem a pyritem světle zelený práškový minerál, jehož chemické složení odpovídá hydratovaným arzenátům Fe^{3+} s poměrem Fe vs. As 1:1 a jen s malým obsahem Zn (≤ 0.01 apfu) a Al (≤ 0.01 apfu; tab. 7). Chemické složení odpovídá skoroditu, případně i kaňkitu, avšak vzhledem k problémům se stanovením molekulární H_2O nelze oba minerály spolehlivě rozlišit pouze na základě WDS analýz (srov. Kocourková et al. 2008). Materiálu bylo málo na rentgenometrický výzkum, nicméně přítomnost skoroditu byla jednoznačně potvrzena Ramanovou spektroskopií; pozice vibračních pásů (obr. 19) jsou téměř identické s hodnotami publikovanými pro tento minerál Kloprogem a Woodem (2017).

Coronadit

Společně s krystalovým pyromorfitem se relativně vzácně nacházejí černé polokovově lesklé povlaky oxidického Mn minerálu s podstatným podílem Pb (EDS analýzy), který byl rentgenometricky určen jako coronadit (Pauliš 2022). Rentgenová prášková data coronaditu z Kvasetic (tab. 8) odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi. V tabulce 9 jsou porovnány zpřesněné parametry jeho základní cely s publikovanými údaji. Je starší než pyromorfit a spolu s ním povléká rozložené granity na plochách velkých několik $mm^2 - cm^2$ (obr. 20).

Vodnaté železité arzenáty

Část rezavých povlaků na křemenné žilovině odpovídá vzhledově amorfním až kryptokrystalickým „minerálům“ s kolísavým chemickým složením Fe-As- H_2O . Označují se v literatuře jako HFA (= vodnaté železité arzenáty); AFA (= amorfní Fe-arzenáty), případně jako AISA (= amorfní železité sulfoarzenáty). Jsou vázány na silně acidní prostředí $pH < 4$ (Ma et al. 2021). Ve složení dominuje Fe_2O_3 (38.50 - 42.87 hm. %), dále As_2O_5 (21.94 - 37.54 hm. %), maximální obsah SO_3 je do 0.25 hm. %, většinou je však téměř nulový. Za zmínku stojí nepřítomnost sulfátového anionu v těchto sloučeninách na lokalitě Kvasetice, nejde tedy o schwertmannit nebo AISA (*pitticit*), které jsou běžně známé z jiných míst v brodském revíru, kde pocházejí převážně z obvalů po geologicko-průzkumných pracích nebo povlékají stěny některých štol (Dobeš, Malý 2001; Kocourková et al. 2011).



Diskuse

Olovem bohaté minerální asociace na odvalech po historické těžbě polymetalického ložiska v Kvaseticích se odlišují od ostatních podobných lokalit v brodském revíru. Minerální asociace odpovídá polymetalickému Pb-Zn zrudnění mírně odlišnému od typického typu *k-pol* (Bernard 1967). Na rozdíl od lokalit v centrální části brodského revíru má nižší obsah pyritu a železa ve sfaleritu. Úplně zde chybějí minerály mědi (včetně produktů jejich zvětrávání) a pyrhotin. Nebyly zjištěny ani Ca-Fe-Mg-Mn karbonáty, ty však mohly v supergenní zóně podlehnout úplnému rozkladu. Alterace granitů hydrotermálními fluidy se projevuje jejich prokřemeněním, sericitizací (muskovit-seladonit) a kaolinizací živců.

Přestože supergenní zóna na zdejších hydrotermálních žilách není přímo dostupná studiu v odkryvu, dlouhodobě sledovaný materiál v odvalech ji umožňuje charakterizovat alespoň po mineralogické stránce.

Obr. 13 Ramanovo spektrum segnititu z Kvasetic.

Obr. 14 Ramanovo spektrum beudantitu z Kvasetic.

Z hlediska primární sulfidické mineralizace stojí za zmínku, že na lokalitě je vedle boulangeritu relativně stabilní také sfalerit a poněkud překvapivě také pyrit. V případě pyritu to indikuje zřetelná absence supergenních (včetně recentních) sulfátů železa, jako je jarosit a hydroniumjarosit, ale taktéž chybějící plumbojarosit, corkit a sádrovec. Jediným produktem částečného rozkladu sfaleritu je velmi vzácný greenockit. Za zmínku stojí výsledky geochemického modelování Dos Santose et al. (2017), kteří uvádějí, že rozklad arzenopyritu může výrazně zpomalovat zvětrávání koexistujícího pyritu.

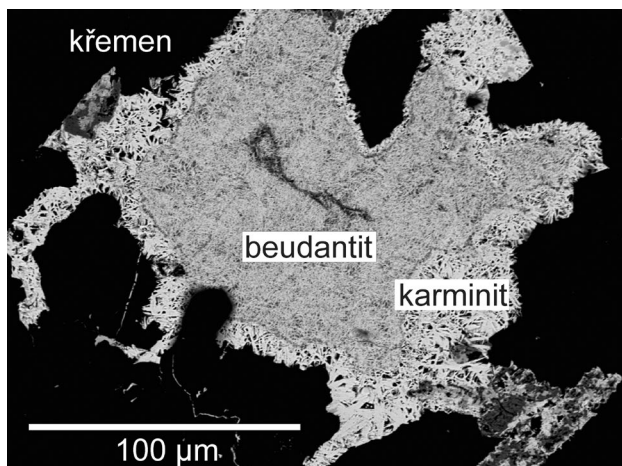
Supergenní minerální asociace se vyznačuje vedle oxohydroxidů Fe významným podílem minerálů s vysokými obsahy Pb a zároveň As. Pyromorfit je minerálem s širokým polem stability v podmínkách celého rozsahu pH, která roste zejména s $\text{pH} > 3 - 4$ (s příslušnou aktivitou Pb a Cl). Podobně Pb- a Pb-Fe arzenáty vznikají v závislosti na pH a současně na aktivitách Pb, Fe^{3+} , aAs, případně aS. Zejména minerály skupiny apatitu (pyromorfit, mimitit) jsou pokládány za důležité pro imobilizaci Pb a As. Vzhledem k chování některých toxických Pb- a As-sloučenin a jejich negativních dopadů na životní prostředí byly stability těchto minerálů častokrát studovány na našich i zahraničních lokalitách i experimentálně. Ukázalo se, mimo jiné, že jejich vznik mohou podstatně ovlivňovat i mikrobiální aktivity (např. Magalhães, Silva 2003; Bajda 2010; Markl et al. 2014; Keim, Markl 2015; Ma et al. 2021; u nás souhrnně Drahot, Fillipi 2009 a literatura tam uve-

dená). Tato fyzikálně-chemická genetická problematika stojí již mimo zaměření této práce.

Lokalita Kvasetice se vyznačuje z kvantitativního hlediska dvěma zřetelně prostorově oddělenými asociacemi Pb-obtuhujících minerálů a to samostatně se vyskytujícími fosfáty (pyromorfit) a arzenáty (zejména mimitit, karminit, segnitit-beudantit, farmakosiderit a skorodit). V obou případech nechybějí oxohydroxidy Fe. Nebyl zjištěn žádný supergenní minerál se Zn, Cu ani Sb. Obě dvě asociace supergenních minerálů se odlišují texturně a chemickým složením (obr. 21):

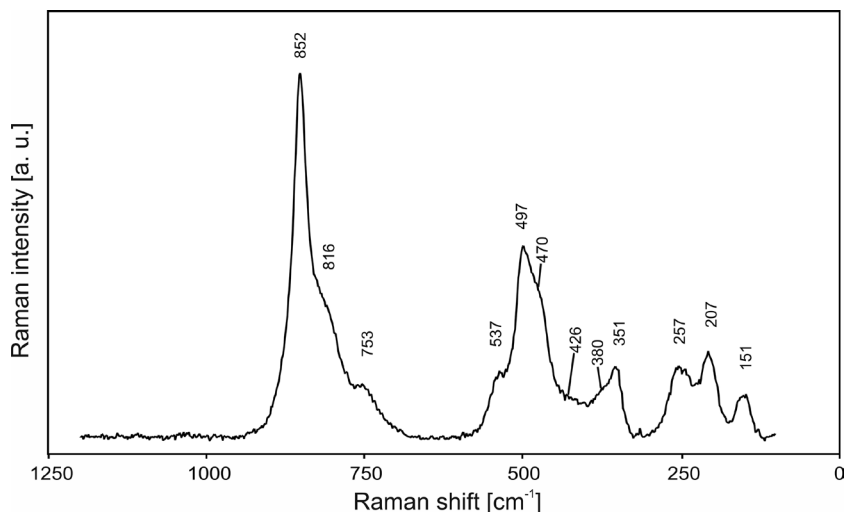
Tabulka 5 Chemické složení karminitu (Cmt) z Kvasetic

	Cmt	Cmt	Cmt	Cmt
CaO	0.06	0.05	b.d.	0.03
PbO	37.07	36.42	37.64	38.29
MnO	b.d.	b.d.	0.11	b.d.
ZnO	0.73	0.63	0.73	1.01
Na ₂ O	0.06	0.07	0.10	0.02
K ₂ O	0.13	0.17	0.13	0.16
Al ₂ O ₃	0.02	0.02	0.05	0.05
Fe ₂ O ₃	23.87	23.56	23.30	22.87
SiO ₂	1.10	0.37	0.47	0.40
As ₂ O ₅	32.99	33.61	33.31	33.43
P ₂ O ₅	0.04	0.09	b.d.	b.d.
H ₂ O*	2.12	2.72	2.75	2.75
total	98.18	97.71	98.60	99.00
Ca ²⁺	0.006	0.006	0.000	0.004
Pb ²⁺	1.016	1.063	1.100	1.125
Σ	1.023	1.069	1.100	1.129
Mn ²⁺	0.000	0.000	0.010	0.000
Zn ²⁺	0.055	0.051	0.059	0.081
Na ⁺	0.012	0.014	0.022	0.004
K ⁺	0.017	0.023	0.018	0.022
Al ³⁺	0.002	0.002	0.006	0.006
Fe ³⁺	1.830	1.923	1.903	1.878
Σ	1.915	2.013	2.017	1.991
Si ⁴⁺	0.239	0.086	0.110	0.093
As ⁵⁺	1.757	1.906	1.890	1.907
P ⁵⁺	0.004	0.008	0.000	0.000
Σ	2.000	2.000	2.000	2.000
(OH) ⁻	1.440	1.966	1.993	2.004

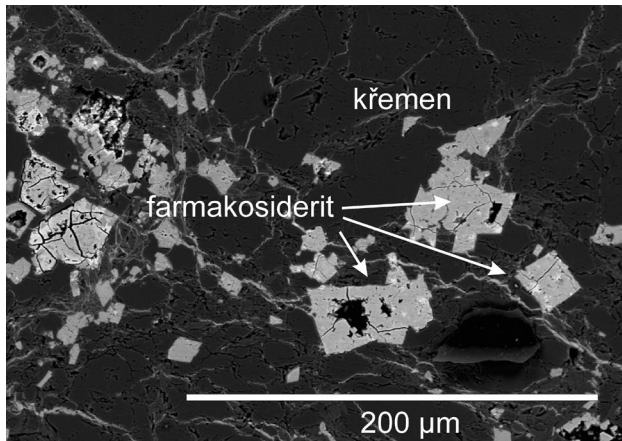


Obr. 15 Beudantit obrůstáný jehličkovitým karminitem; BSE foto R. Škoda.

empirický vzorec byl počítán na $(\text{As} + \text{P} + \text{Si}) = 2 \text{ apfu}$; *obsah H₂O byl dopočítán na základě elektroneutality



Obr. 16 Ramanovo spektrum karminitu z Kvasetic.



Obr. 17 Farmakosiderit v křemenné žilovině, BSE foto R. Škoda.

Tabulka 6 Chemické složení farmakosideritu (Pmsd), a hydroniumfarmakosideritu (Hpsd) z Kvasetic, b.d = pod mezí detekce, BaO a P₂O₅ u farmakosideritů byl pod mezí detekce

	Pmsd	Pmsd	Pmsd	Pmsd	Hpsd	Hpsd
Na ₂ O	0.28	0.09	0.04	0.28	0.19	0.28
K ₂ O	5.59	5.12	4.70	5.56	0.77	0.32
CaO	0.17	0.12	b.d.	0.01	0.25	0.21
PbO	2.78	3.08	4.75	4.69	4.66	3.51
MnO	0.02	0.00	0.03	0.00	0.05	0.05
ZnO	b.d.	b.d.	b.d.	0.11	0.07	0.19
Al ₂ O ₃	0.21	0.21	0.04	1.79	0.50	0.23
Fe ₂ O ₃	39.01	37.03	38.77	36.50	39.18	40.89
SiO ₂	0.34	0.30	0.16	2.49	0.18	0.13
As ₂ O ₅	40.81	37.39	39.79	37.30	40.53	39.54
SO ₃	0.49	0.40	0.27	b.d.	0.16	0.09
H ₂ O*	18.06	16.95	17.62	17.78	14.60	15.30
total	107.76	100.68	106.17	106.50	101.14	100.72
H ₃ O ⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.466	0.595
Na ⁺	0.074	0.026	0.010	0.065	0.052	0.077
K ⁺	0.954	0.957	0.842	0.857	0.135	0.058
Ca ²⁺	0.024	0.019	0.000	0.001	0.036	0.032
Pb ²⁺	0.100	0.122	0.180	0.152	0.173	0.135
Mn ²⁺	0.002	0.000	0.004	0.000	0.006	0.006
Zn ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.009	0.008	0.019
Σ	1.154	1.123	1.036	1.086	0.877	0.922
Fe ³⁺	3.926	4.082	4.098	3.318	4.075	4.393
Al ³⁺	0.033	0.036	0.006	0.255	0.081	0.039
Σ	3.960	4.118	4.103	3.573	4.157	4.432
As ⁵⁺	2.853	2.864	2.922	2.355	2.929	2.952
S ⁶⁺	0.049	0.044	0.029	0.000	0.017	0.010
Si ⁴⁺	0.098	0.093	0.049	0.645	0.054	0.038
Σ	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
H	16.109	16.568	16.510	14.324	13.464	14.571
OH	4.109	4.568	4.510	2.324	4.066	4.785
H ₂ O	6.000	6.000	6.000	6.000	4.000	4.000

empirický vzorec Pmsd byl počítán na (As+Si+S) = 3, *obsahy OH a H₂O byly dopočteny na základě elektroneutrálnosti a H₂O = 6; empirický vzorec Hpsd byl počítán na (As+Si+S) = 3, * obsahy OH a H₂O byly dopočteny na základě elektroneutrálnosti a H₂O = 4, množství H₃O⁺ bylo dopočteno na základě doplnění příslušné strukturální pozice.

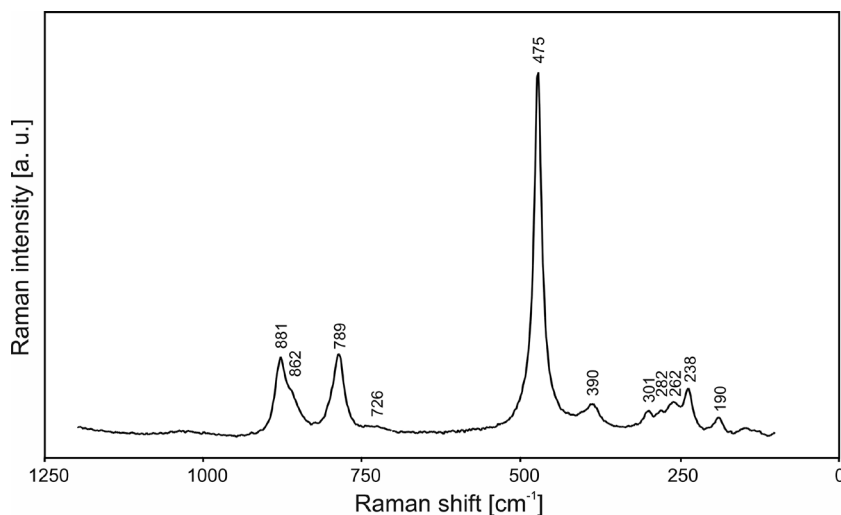
Supergenní asociace I - částečně vyloužená křemenná žilovina **s relikty sulfidů**, anglesitem a hojnými arzenáty Fe³⁺ a Pb-Fe³⁺.

Supergenní asociace II - slabě alterovaný granit s křemennými žilkami, **bez sulfidů**, s hojným pyromorfitem, vzácným mimetitem a coronaditem, ojediněle s cerusitem.

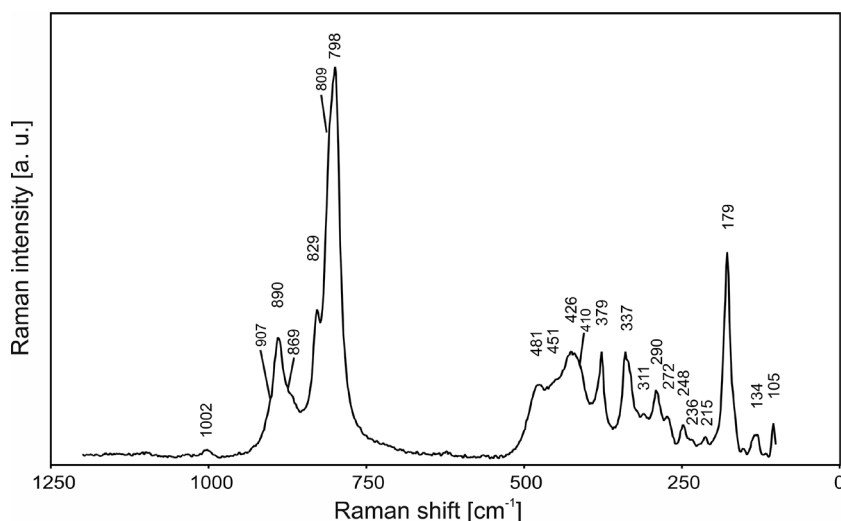
Minerální **asociace I** jsou charakteristické vazbou na křemennou žilovinu s pyritem, sfaleritem, boulangeritem, silně rozloženým arzenopyritem a galenitem. Poslední dva minerály mohou zcela chybět a dutiny po nich v křemenu vyplňují supergenní Pb-Fe-As minerály. Galenit je zatlačován mikroskopickým anglesitem, který se rovněž nachází i na okrajích a trhlinách zrn sfaleritu (zde někdy s greenockitem). Cerusit, který vzniká z anglesitu při vyšším pH, zde chybí, podobně jako pyromorf. V místech, kde byl galenit a arzenopyrit téměř úplně rozložen, se hojně vyskytují arzenáty. Z nich jsou méně rozšířené, v malých dutinách po arzenopyritu, arzenáty Fe (±Pb), a to farmakosiderit a hydroniumfarmakosiderit (oba s významným podílem Pb), společně se vzácnějším skoroditem (tab. 6, 7). Zřídka jsou vyvinuty s *limonitem* a *HFA* i v podobě nevelkých zemitéch agregátů. Na výrazně vylouženém až dutinovitém křemenu téměř **bez sulfidů** jsou hojně nápadně žluté a hnědožluté, jemně krystalické povlaky segnititu s beudantitem. V jejich okolí narůstá i ojedinělý červenohnědý jemnozrnný karminit, oproti těmto minerálům stabilnější ve fluidech s mírně vyšším pH (Gołębiewska et al. 2016).

V případě supergenní **asociace II** se vyskytují zřetelně krystalické agregáty složené z dokonalých krystalů pyromorfitu o velikosti do několika mm, které povlékají mírně alterovaný granit. Krystaly místy narůstají na starší coronadit a někdy jsou doprovázeny nedokonalými drobnými krystaly křemene. Alespoň zčásti tu jde o pyromorfity vykrytalizované v drobných dutinách po zcela (!) rozloženém galenitu obsaženém původně ve vlasově tenkých žilkách křemene, někdy drúzovitěho vývoje. Povlaky i krystaly pyromorfitu často zřetelně preferují podklad oxohydroxidů Fe, ojediněle i segnititu, zatímco přímo na nepřeměněném granitu obvykle chybějí. Podobně, bez přímého doprovodu pyromorfitu, jsou vyvinuty radiálně paprscité bílé agregáty mimetitu a krystalovaný cerusit. Úlomky granitu jsou krystalovanými sekundárními minerály povlečeny jen na některých diskontinuitách - původně šlo o úzké trhliny v tektonicky rozlámaném granitu vyplněné tenkými žilkami křemene (cca o mocnosti < 5 mm).

Z geochemického hlediska jde o asociace supergenních zón bohatých Pb, Fe, P a As, zatímco minerály s podílem S jsou zastoupeny minimálně (anglesit, beudantit). Podobně se neuplatnily minerály s anionem CO₃²⁻ (cerusit, karbonáty) s Ca a Ba ani s obsahem Sb, který může podstatně vstupovat do segnititu a beudantitu (Pekov et al. 2016). Pouze Zn je obsažen v malém množství v segnititu, skoroditu, karminitu a pyromorfitu. Většina prvků má původ z obecných sulfidů hydrotermálního původu a stejného původu může být i Cl (Pirajno 2018). Nejasný zůstává zdroj fosforu pro pyromorf. Mohl by pocházet z alterovaných žilců granitu (Breiter et al. 2002) nebo z akcesorického apatitu, avšak alterace žilců je jen nepatrná. Daleko pravděpodobněji lze původ fosforu hledat v rozkladu organické hmoty (lesní půda vyvinutá na jedlo-bukovém porostu, který je zde doložen minimálně od poloviny 12. století; Hrubý 2019), kde jej v podobných případech předpokládají některé novější studie (např. Kaiser et al. 2003; Burmann et al. 2013; Keim, Markl 2015).



Obr. 18 Ramanovo spektrum farmakosideritu z Kvasetic.



Obr. 19 Ramanovo spektrum skoroditu z Kvasetic.

Tabulka 7 Chemické složení skoroditu (Scd) z Kvasetic; b.d. = pod mezí detekce, MnO pod mezí detekce

	Scd	Scd
Fe ₂ O ₃	33.68	34.34
Al ₂ O ₃	0.07	0.12
PbO	0.15	0.32
CaO	0.16	0.03
ZnO	0.16	0.29
K ₂ O	0.12	0.04
Na ₂ O	0.02	0.04
As ₂ O ₅	49.51	46.69
P ₂ O ₅	0.09	b.d.
SO ₃	0.22	2.66
SiO ₂	0.23	0.12
H ₂ O	15.57	15.86
total	99.99	100.51
Fe ³⁺	0.976	0.977
Al ³⁺	0.003	0.006
Pb ²⁺	0.002	0.003
Ca ²⁺	0.006	0.001
Zn ²⁺	0.005	0.008
K ⁺	0.006	0.002
Na ⁺	0.002	0.003
Σ	1.000	1.000
As ⁵⁺	0.997	0.923
P ⁵⁺	0.003	0.000
S ⁶⁺	0.006	0.076
Si ⁴⁺	0.019	0.010
Σ	1.025	1.009
H ⁺	4.000	4.000

empirický vzorec skoroditu (Scd) byl počítán na sumu kationtů kovů = 1 apfu

Tabulka 8 Rentgenová prášková data coronaditu z Kvasetic

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}
2	0	2	3.484	19	3.484	2	1	3	1.9781	8	1.9771
3	0	1	3.134	100	3.131	-4	0	4	1.7511	5	1.7537
1	1	2	2.4026	13	2.4025	2	1	5	1.5412	8	1.5403
4	0	2	2.2136	21	2.2105	0	2	2	1.3767	3	1.3769
3	1	0	2.1654	7	2.1676	-4	0	6	1.3729	6	1.3730
3	1	2	1.9810	5	1.9805						

Tabulka 9 Parametry základní cely coronaditu (pro monoklinickou prostorovou grupu I2/m)

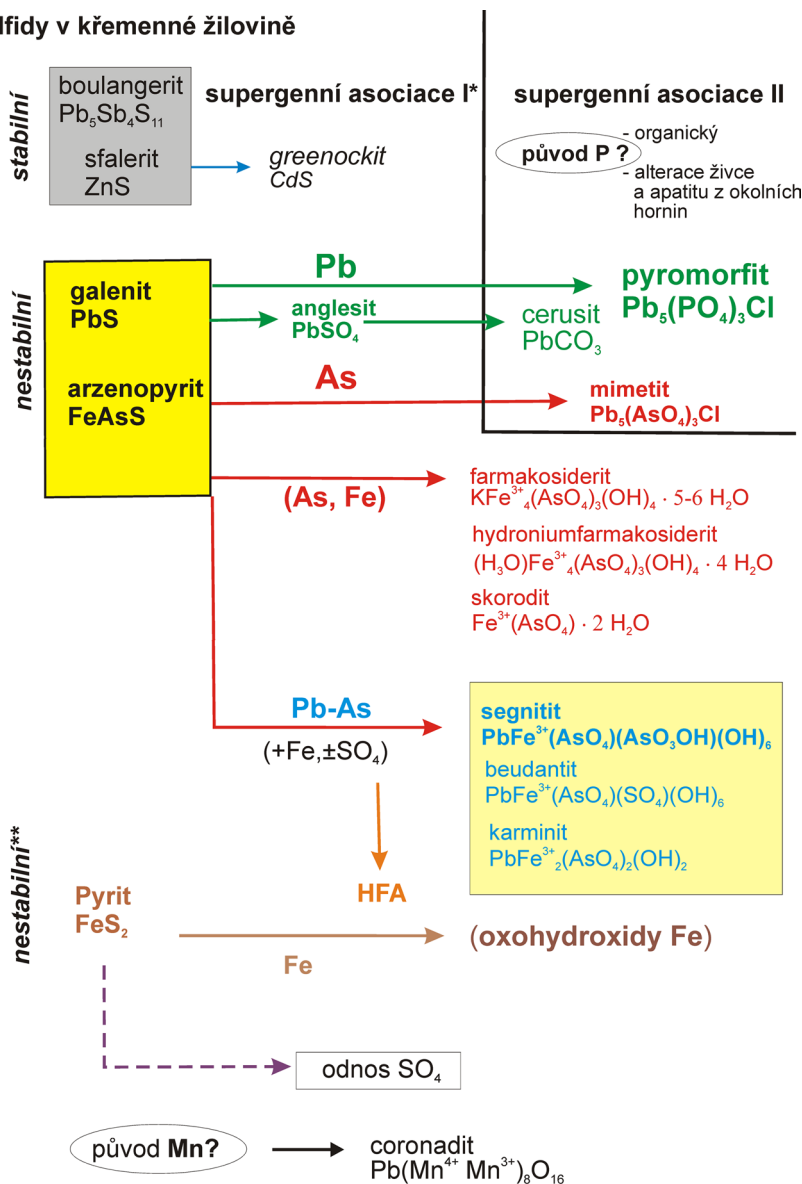
	tato práce	Post, Bish (1989)	Pauliš et al. (2021)
<i>a</i> [Å]	9.930(9)	9.938(2)	9.943(17)
<i>b</i> [Å]	2.868(2)	2.8678(5)	2.876(8)
<i>c</i> [Å]	9.844(7)	9.834(2)	9.820(11)
β [°]	90.4(4)	90.39(2)	90.4(5)
<i>V</i> [Å ³]	280.4(4)	280.26	280.8(9)



Obr. 20 Černý coronadit s krystalovaným pyromorfitem z Kvasetic, šířka záběru 7.5 mm, foto B. Bureš.

Arzenáty jsou úzce, s výjimkou mimetitů, vázány téměř vždy jen na blízkost zvětralých sulfidů, zvláště arzenopyritu, odkud As společně s Fe migroval po trhlinách v křemenné žilovině na nevelkou vzdálenost do okolí. Jde o fáze s podstatným podílem Pb-Fe³⁺, pouze v beudantitu je obsažena S, která chybí rovněž ve zdejších amorfních nebo kryptokrystalických fázích s variabilním poměrem Fe³⁺/As. Naopak podobná Fe, S a As bohatá podobná fáze (označovaná jako A/ISA) představuje, případně se skoroditem/kaňkitem, kvantitativně nejhojnější (sub)recentní arzenovou mineralizaci odvalů v brodském revíru (Kocourková et al. 2008, 2011; Drahotka et al. 2016). Vedle olova a arzenu dominuje v popsanych minerálech z dalších prvků pouze Fe³⁺ (příbuzné minerály s Al jako jsou např. hidalgoit PbAl₃(AsO₄)₄(SO₄)(OH)₆ nebo philipsbornit PbAl₃(AsO₃OH)₄(OH)₆ zcela chybějí); také anion AsO₄³⁻ obsažený v minerálech z Kvasetic není podstatně substituován PO₄³⁻ (podobně tedy chybějí hinsdalit PbAl₃(PO₄)(SO₄)(OH)₆ a crimsonit PbFe₂(PO₄)₂(OH)₂). Nebyl také zjištěn žádný minerál podskupiny pyromorphitu s Ca (hedyfán Ca₂Pb₃(AsO₄)₃Cl a fosfohedyfán Ca₂Pb₃(PO₄)₃Cl) ani arseniosiderit Ca₂Fe³⁺₃O₂(AsO₄)₃·3H₂O. Mangan potřebný pro coronadit by mohl poskytnout zcela rozložené Fe-Mn karbonáty, které se místy v brodském revíru v hydrotermálních křemenných žilách vyskytují (Houzar et al. 2021).

sulfidy v křemenné žilovině



Obr. 21 Schéma distribuce jednotlivých minerálních asociací na lokalitě Kvasetice. *minerální asociace s reliktními zrny sulfidů; **limonitizovaná a částečně vyloužená křemenná žilovina s pyritem. Jsou rozlišeny hlavní, prostorově odlišné typy asociací z pohledu distribuce P a As. Velikost písma odpovídá přibližně kvantitativnímu zastoupení minerálů na lokalitě s výjimkou oxohydroxidů Fe; limonitu.

Není jasné, zda oba procesy vzniku pyromorfitu a arzenátů byly časově oddělené nebo zda spolu pouze zdroje Pb a As výrazněji nekomunikovaly. S chemicky relativně čistým pyromorfitem se izolovaně vyskytuje mimetit, naopak pyromorfit zcela chybí v asociaci se sulfidy. Lze to pravděpodobně vysvětlit rozdílným složením cirkulujících roztoků, projevy filtračního efektu a rozdílných aktivit P a As a patrně též vyšším pH v případě pyromorfitu (a cerusitu); případně může jít o časově naprosto oddělené procesy.

Otevřenou otázkou zůstává, nakolik jsou minerální asociace v Kvaseticích produktem rozkladu sulfidické mineralizace už v oxidickém prostředí supergenní zóny ve vlastním ložisku a nakolik byly dotvořeny až (sub)recentním zvětráváním rudního materiálu na odvalu. Druhý případ by se mohl týkat hlavně jemnozrnných povlaků pyromorfitu i arzenátů na celém povrchu samostatných úlomků haldoviny. Relativně velké stáří odvalů (cca 400 - 600 let) druhou možností nevylučuje, neboť by bylo pro vznik pyromorfitu i arzenátů dostatečné (Keim, Markl 2015).

Závěr

Olovem, a zároveň arzenem a fosforem bohaté supergenní minerální asociace na odvalech po historické těžbě polymetalického ložiska v Kvaseticích (brodský revír, Českomoravská vrchovina) se nevyskytují na ostatních podobných lokalitách v tomto revíru. Primární asociace pyrit + sfalerit + arzenopyrit + galenit + boulangerit v křemenné žilovině se také částečně odlišuje od zdejšího typického zrudnění *k-pol*. Pro Kvasetice je typická relativně vyšší stabilita pyritu a sfaleritu (s relativně nízkým obsahem železa < 0.120 *apfu*) oproti arzenopyritu a galenitu a také úplný deficit Cu.

V supergenní minerální asociaci lze rozlišit dvě hlavní skupiny:

Supergenní asociaci I, v níž dominuje křemenná žilovina s relikty sulfidů, pro niž je typický anglesit po galenitu a dvě dílčí asociace arzenátů. V bližší asociaci s arzenopyritem je to farmakosiderit a hydroniumfarmakosiderit, které jsou oba navíc relativně bohaté Pb, a vzácněji skoroditem. Hojnější, bez přímé asociace se sulfidy, je segnitit >> beudantit > mimetit a na ně narůstající karminit a coronadit. Jen lokálně se nacházejí fáze s nestechiometrickým poměrem Fe/As (HFA). Chybějí Pb-Fe³⁺ sulfáty (podskupina jarositu, sádrovec) i Ca-, Zn- a Cu-bohaté supergenní minerály a také karbonáty (cerusit, Ca-, Mn-karbonáty). Jediný produkt slabého rozkladu sfaleritu představuje greenockit.

Supergenní asociaci II reprezentuje hlavně pyromorfit, ojediněle mimetit a jen lokálně cerusit. S tenkými žilkami drúzovitého křemene narůstají hlavně na slabě alterovaný granit, částečně také na coronadit. V brodském revíru představuje zdejší výskyt pyromorfitu kvantitativně zcela výjimečnou lokalitu.

Supergenní Pb-As-P minerální asociace z Kvasetic se odlišují nejen od ostatních lokalit v brodském revíru, ale i od jiných lokalit polymetalických zrudnění na Českomoravské vrchovině. Jsou produktem zvětrávání v mělké svrchní oxidické zóně supergeneze, avšak mohly být dotvořeny i zvětráváním materiálu deponovaného na odvaly ve 13. - 16. století. Minerální asociace je bohatá hlavně Pb a As, ale i P. Naprosto zde chybí supergenní železité minerály stabilní v acidním prostředí, jako například oxohydroxidy Fe se sorbovaným As a SO₄ (*A/SA*, *pitticit*, *schwertmannit*) a hlavně Fe-minerály podskupiny jarositu

(jarosit a hydroniumjarosit), plumbojarosit nebo corkit a také sádrovec. Ojediněly je cerusit a skorodit (příp. kaňkit). Ty jsou naopak běžné na jiných lokalitách zdejšího rudního revíru, kde jsou částečně (sub)recentního původu (Dokoupilová, Sulovský 2007; Sejkora et al. 2015; Víšková et al. 2019).

Poděkování

Odborný článek vznikl na základě institucionální podpory dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace poskytované Ministerstvem kultury (DKRVO, MK000094862) pro EV, SH a JT, také Specifickému výzkumu MU (MUNI/A/1570/2021) pro RŠ a za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národnímu muzeu (00023272 - cíl DKRVO 2019/2023 1.1.d) pro PP. Za RTG analýzu a výpočet strukturních dat coronaditu děkujeme L. Vrtiškově z Národního muzea v Praze.

Literatura

- BAJDA T (2010) Solubility of mimetite Pb₅(AsO₄)₃Cl at 5-55°C. *Envir Chem* 7: 268-278
- BERNARD JH (1967) Kurze Übersicht der isogenetischen erzlagerbildenden Mineralassoziationen hydrothermalen Ursprung im tschechoslowakischen Teil der Böhmisches Masse. *Čas Mineral Geol* 12: 13-20
- BERNARD JH (1991) Empirical types of ore mineralizations in the Bohemian Massif. 1-181, *Český geologický ústav, Praha*
- BINA J, DEMEK J (2012) Z nížin do hor (Geomorfologické jednotky České republiky). 1-343, *Academia, Praha*
- BREITER K, FRÝDA J, LEICHMANN J (2002) Phosphorus and rubidium in alkali feldspars: case studies and possible genetic interpretation. *Bull Czech Geol Surv* 77(2): 93-104
- BURMANN F, KEIN MF, OELMANN Y, TEIBER H, MARKS MA, MARKL G (2013) The source of phosphate in the oxidation zone of ore deposits: Evidence from oxygen isotope compositions of pyromorphite. *Geochim Cosmochim Acta* 123: 427-439
- DEMEK J, NOVÁK V (1992) Vlastivěda moravská, Neživá příroda. 1-242, *Muzejní a vlastivědná společnost v Brně, Brno*
- DOBEŠ P, MALÝ K (2001) Mineralogie polymetalických rudních výskytů ve střední části havlíčkobrodského revíru. *Vlastiv Sbor Vysočiny, Odd Věd přír* 15: 51-85
- DOKOUPILOVÁ P, SULOVSKÝ P (2007) Minerály skupiny jarositu ze sulfidických paragenezí východní části Českého masivu. *Acta Mus Moraviae, Sci geol* 92: 75-91
- DOS SANTOS EC, LOURENÇO MP, PETERSSON LGM, DUARTE AH (2017) Stability, structure, and electronic properties of the pyrite/arsenopyrite solid-solid interface-A DFT study. *J Phys Chem* 121(14): 8042-8051
- DRAHOTA P, FILIPPI M (2009) Secondary arsenic minerals in the environment: A review. *Envir Inter* 35:1243-1255
- DRAHOTA P, KNAPPOVÁ M, KINDLOVÁ H, CULKA A, MAJZLAN J, MIHALJEVIČ M, ROHOVEC J, VESELOVSKÝ F, FRIDRICHOVÁ M, JEHLIČKA J (2016) Mobility and attenuation of arsenic in sulfide-rich mining wastes from the Czech Republic. *Sci Tot Environ* 557-558: 192-203
- FILIPPI M, MACHOVIČ V, DRAHOTA P, BÖHMOVÁ V (2009): Raman microspectroscopy as a valuable additional method to X-ray diffraction and electron microscope/microprobe analysis in the study of iron arsenates in environmental samples. *Appl Spectrosc* 63(6): 621-626

- FOJT B (1960) Farmakosiderit z Dlouhé Vsi u Havlíčkova Brodu. *Čas Mineral Geol* 5(1): 61
- FROST RL, KLOPROGGE JT (2003) Raman spectroscopy of some complex arsenate minerals—implications for soil remediation. *Spectrochim Acta A: Molecul Biomolecul Spectrosc* 59(12): 2797-2804
- GOŁĘBIEWSKA B, WŁODEK A, PIECZKA A, BORKIEWICZ OJ, POLAK M (2016) The philipsbornite-segnitite solid-solution series from Rędziny, eastern metamorphic cover of the Karkonosze granite (SW Poland). *Ann Soc Geol Polon* 86: 73-83
- HAVLÍČEK J, MALÝ K (2008) Kaňkit ze Stříbrných Hor u Havlíčkova Brodu. *Acta Rer Nat* 5: 113-114
- HOLUB M (2008) Poznámky k existenci větráním obohacených zón stříbrnosných rud v Brodském a Jihlavském rudním revíru. *Stříbrná Jihlava 2007, Studie k dějinám hornictví a důlních prací, Archeologické výzkumy na Vysočině, Supplementum* (1): 206-215
- HOUZAR S (2020) Regionálně geologická pozice hydrotermálních rudních ložisek na Českomoravské vrchovině. *Stříbrná Jihlava 2019, Acta Rer Nat* 25(1): 1-14
- HOUZAR S, MALÝ K (2002): Přehled mineralogie, ložiskových poměrů a historie štěpánovského rudního revíru na západní Moravě. *Acta Mus Moraviae, Sci geol* 87: 5-59.
- HOUZAR S, KOCOURKOVÁ E, SEJKORA J, HRAZDIL V (2011) Recentní výkvěty Fe sulfátů na odvalech po těžbě polymetalických rud v Dlouhé Vsi u Havlíčkova Brodu. *Acta Mus Moraviae, Sci geol* 96(2): 53-67
- HOUZAR S, HRAZDIL V, HRŠELOVÁ P, TOMAN J, BUŘIVALOVÁ L, GROSSMANNOVÁ D, HLADIŠOVÁ T, LITACHLEB J, MALÝ K, ŠKRDLA P, ŠMERDA J, VEDRA P, VIŠKOVÁ E, VOKÁČ M (2021) Historické dolování drahých kovů na Českomoravské vrchovině. 1-476, Moravské zemské muzeum, Brno
- HRUBÝ P (2019) Metalurgická produkční sféra na Českomoravské vrchovině v závěru přemyslovské éry. 1-248, Filosofická fakulta Masarykova univerzita, Brno
- KAISER K, GUGGENBERGER G, HAUMAIER L (2003) Organic phosphorus in soil water under a European beech (*Fagus sylvatica* L.) stand in northeastern Bavaria, Germany: seasonal variability and changes with soil depth. *Biogeochemistry* 66: 287-310
- KALÁŠEK J, POKORNÝ J, POSPÍŠIL Z, STŘEDA J, ŠPAČEK J, TENČÍK I, VODOCHODSKÝ L (1964) Závěrečná zpráva a výpočet zásob ložiska Cu, Zn, Pb, Cd, Ag, (In) rud Dlouhá Ves u Havl. Brodu. MS, archiv ČGS - Geofond Praha GF FZ004623 p 37
- KEIM MF, MARKL G (2015) Weathering of galena: Mineralogical processes, hydrogeochemical fluid path modeling, and estimation of the growth rate of pyromorphite. *Am Mineral* 100: 1584-1594
- KINGSBURY AWG, HARTLEY J (1960) Carminite and beudantite from the northern part of the Lake District and from Cornwall. *Mineral Mag* 32 (249): 423-432
- KLOPROGGE JT, WOOD BJ (2017) X-ray photoelectron spectroscopic and Raman microscopic investigation of the variscite group minerals: Variscite, strengite, scorodite and mansfieldite. *Spectrochim Acta Part A: Molecul Biomolecul Spectrosc* 185: 163-172
- KOCOURKOVÁ E, LOSOS Z, VÁVRA V (2007) Pyromorfit z ložiska olověno-zinkových rud Nová Ves u Rýmařova. *Acta Mus Moraviae, Sci geol* 92: 93-102
- KOCOURKOVÁ E, CEMPIREK J, LOSOS Z (2008) Kaňkit z Dlouhé Vsi u Havlíčkova Brodu. *Acta Rer Nat* 4: 7-12
- KOCOURKOVÁ E, HOUZAR S, HRAZDIL V (2010) Pyromorfit z jihlavského rudního revíru. *Acta Mus Moraviae, Sci geol* 95(1): 105-120
- KOCOURKOVÁ E, ŠRÁČEK O, HOUZAR S, CEMPIREK J, LOSOS Z, FILIP J, HRŠELOVÁ P (2011) Geochemical and mineralogical control on the mobility of arsenic in a waste rock pile at Dlouhá Ves, Czech Republic. *J Geochem Explor* 110: 61-73
- KRATOCHVÍL F (1949) O starých dolech na stříbro mezi Ledčem nad Sázavou, Havlíčkovým Brodem a Humpolcem. *Sbor St geol útst ČSR* 16: 213-264
- LAFUENTE B, DOWNS RT, YANG H, STONE N (2015) The power of databases: the RRUFF project. In: *Highlights in Mineralogical Crystallography*, Armbruster T, Danisi RM (eds) Berlin, Germany, W. De Gruyter: 1-30
- LITACHLEB J, PLETÁNEK Z (1979) Nové výskyty polymetalické mineralizace v okolí Humpolce, Pelhřimova a Jindřichova Hradce. *Sbor přísp geol výzk jz. části Českomoravské vrchoviny. Jihočeské muzeum, České Budějovice*: 80-84
- MA X, SU R, ZHAO X, LIU S, WU X, WANG S, JIA Y (2021) Phase transformation of hydrous ferric arsenate in the presence of Fe(II) under anaerobic conditions: Implications for arsenic mobility and fate in natural and anthropogenic environments. *Chem Geol* 578: 120321 <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120321>
- MAGALHÃES MCF, SILVA MCM (2003) Stability of lead (II) arsenates. *Monatsh Chem* 134: 735-743
- MARKL G, MARKS MA, HOLZÄPFEL J, WENZEL T (2014) Major, minor, and trace element composition of pyromorphite-group minerals as recorder of supergene weathering processes from the Schwarzwald mining district, SW Germany. *Am Mineral* 99: 1133-1146
- MERLET C (1994) An accurate computer correction program for quantitative electron probe microanalysis. *Microchim Acta* 114/115: 363-376
- NĚMEC D (1965) Geologické a paragenetické poměry ložiska formace Pb-Zn-Ag u Bartoušova na Havlíčkobrodsku. *Sbor geol Věd, Ř Lož geol* 6: 47-86
- NOVÁK F, JANSÁ J (1981) Minerogenetický výzkum fluoritových ložisek Moldava a Harrachov. *Nerost Sur* 13 (3): 1-88
- PAULIŠ P (2022) Výskyty coronaditu v České republice. *Minerál* 30(3): 242-245
- PAULIŠ P, KOPECKÝ S, NOVÁK F, ŠEVČU J (2005): Skorodit z Dlouhé Vsi u Havlíčkova Brodu. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 13: 248-249
- PAULIŠ P, KOPECKÝ S, JEBAVÁ I (2011) Nové nálezy supergenní mineralizace v havlíčkobrodském rudním revíru (Česká republika). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 19(1): 76-82
- PAULIŠ P, HAVLÍČEK J, KOPECKÝ S, JEBAVÁ I (2012) Mimetit z kamenolomu Pohled u Havlíčkova Brodu. (Česká republika). *Acta Rer Nat* 13: 1-3
- PAULIŠ P, KOPECKÝ S, JEBAVÁ I (2013) Beudantit z lokality Dvorce u Jihlavy. *Minerál* 21 (3): 234-236
- PAULIŠ P, VRTIŠKA L, DOLNÍČEK Z, MALIKOVÁ R, POUR O (2021) Coronadit z dolu Řimbaba v Bohutíně u Příbrami (Česká republika). *Bull Mineral Petrolog* 29(2): 281-284
- PEKOV IV, KHANIN DA, YAPASKURT VO, PAKUNOVA AV, EKIMENKOVA IA (2016) Minerals of the beudantite-segnitite series from the oxidation zone of the Berezovskoe gold deposit, Middle Urals: Chemical variations, behavior of admixtures, and antimonial varieties. *Geol Ore Depos* 58: 600-611

- PIRAJNO F (2018) Halogens in hydrothermal fluids and their role in the formation and evolution of hydrothermal mineral systems. In: Harlov DE, Aranovich L (eds.) The role of halogens in terrestrial and extraterrestrial geochemical processes: Surface, crust, and mantle: 759-804 Vyd Springer Nature Berlin
- POKORNÝ J (1963) Závěrečná zpráva o vyhledávacím průzkumu Pb - Zn ložisek havlíčkobrodského rudního uzlu. MS, archiv ČGS - Geofond Praha GF P016609 p 112
- POST JE, BISH DL (1989) Rietveld refinement of the coronadite structure sample from Morocco. Am Mineral 74: 913-917
- SEJKORA J (1994) Minerály ložiska Moldava v Krušných horách. Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 2: 110-116
- SEJKORA J, ŠKOVÍRA J, ČEJKA J, PLÁŠIL J (2009) Cu-rich members of the beudantite-segnitite series from the Krupka ore district, the Krušné hory Mountains, Czech Republic. J Geosci 54: 355-371
- SEJKORA J, KOPECKÝ S SEN., PAULIŠ P, KOPECKÝ S JUN. (2015) Nové poznatky o primární mineralizaci v havlíčkobrodském rudním revíru (Česká republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 23(2): 277-296
- VELEBIL D (2020) Pyromorfity ve sbírce Národního muzea. Minerál 28(1): 3-10
- VIŠKOVÁ E (2014) Arzenová supergenní mineralizace a chování arzenu na odvalech polymetalického ložiska Dlouhá Ves u Havlíčkova Brodu na Českomoravské vrchovině. Acta Mus Moraviae, Sci geol 99(1): 31-56
- VIŠKOVÁ E, HOUZAR S, HRAZDIL V (2019) Přehled supergenních minerálů Ag-Pb-Zn-Cu z historických rudních ložisek na Českomoravské vrchovině. Acta Mus Moraviae, Sci geol 104(1): 5-48
- WARR LN (2021) IMA-CNMNC approved mineral symbols. Mineral Mag 85 (3): 291-320

Internetové zdroje:

- Důlní díla a poddolovaná území. Přístup 17. 8. 2022 na adrese: https://mapy.geology.cz/dulni_dila_poddolovani/
- LAUGIER J, BOCHU B (2011) LMGP-suite of programs for the interpretation of X-ray experiments. <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp>, přístup duben 2011