

<https://doi.org/10.46861/bmp.29.351>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

Měděná mineralizace z Horní Halže u Měděnce v Krušných horách (Česká republika)

Copper mineralization from Horní Halže near Měděnec in the Krušné hory Mts. (Czech Republic)

JIŘÍ SEJKORA^{1)*}, PETR PAULIŠ^{1,2)}, ROMAN GRAMBLIČKA³⁾, ZDENĚK DOLNÍČEK¹⁾, JANA ULMANOVÁ¹⁾
A ONDŘEJ POUR⁴⁾

¹⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice;

*e-mail: jiri.sejkora@nm.cz

²⁾Smíškova 564, 284 01 Kutná Hora

³⁾Severočeské doly a.s., ul. 5. května 213, 418 29 Bílina

⁴⁾Česká geologická služba, Geologická 6, 152 00 Praha 5

SEJKORA J, PAULIŠ P, GRAMBLIČKA R, DOLNÍČEK Z, ULMANOVÁ J, POUR O (2021) Měděná mineralizace z Horní Halže u Měděnce v Krušných horách (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 29(2): 351-368 ISSN 2570-7337

Abstract

An interesting copper mineralization has been discovered in fragments of hydrothermal quartz gangue found in dump material of the abandoned unnamed gallery 1.5 km S from Horní Halže (now part of the Měděnec village), the Krušné hory Mts., Czech Republic. The primary mineralization represented by fine-grained quartz, hematite, pyrite and probably also djurleite was intensively affected by supergene processes. Djurleite and pyrite are partly replaced by Cu sulphides - roxbyite, anilite, spionkopite and covellite. The origin of association bornite/half-bornite/anilite found in some samples can be analogous, although in this case it cannot be ruled out that it may be the result of decomposition of the original solid solution (against the ideal bornite clearly enriched in Cu) formed in the hydrothermal stage. The formation of other Cu minerals (malachite, brochantite, libethenite and pseudomalachite) and goethite is already clearly bound to supergene conditions, part of malachite and brochantite was then formed by (sub)recent weathering of Cu-sulphides in the mine dump material. The detailed descriptions, X-ray powder diffraction data, refined unit-cell parameters and quantitative chemical composition of individual studied mineral phases are presented.

Key words: copper mineralization, powder X-ray diffraction data, unit-cell parameters, chemical composition, Horní Halže near Měděnec, Czech Republic

Obdrženo 25. 10. 2021; přijato 14. 12. 2021

Úvod

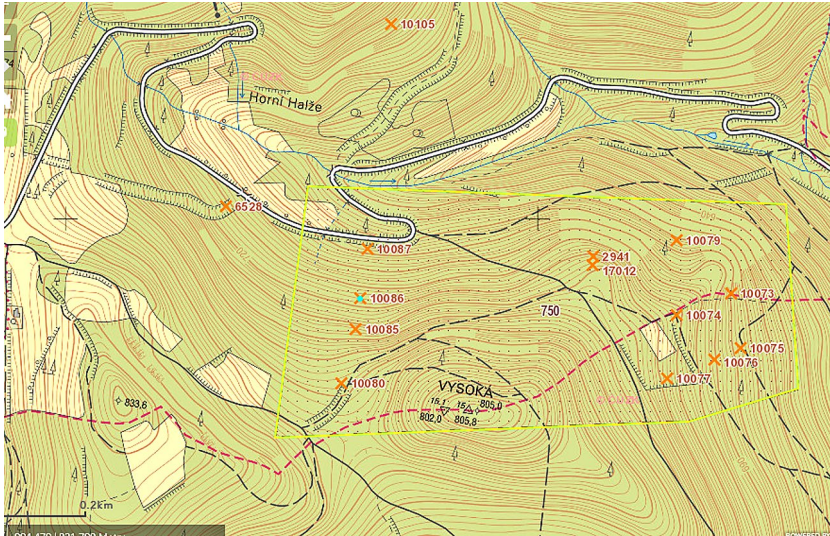
Lokalita se nachází cca 1.5 km j. od Horní Halže, 1 km vsv. od Mýtinky, 500 m sz. od kóty Vysoká (805 m n. m.) na katastru obce Horní Halže (dnes část obce Měděnec). Jde o odvaly staré štoly po těžbě železných rud, která je v registru důlních děl a poddolování ČGS-Geofondu vedena pod číslem 10086 (Dolní Halže 9 - obr. 1) (GPS 50°24'23.8"N, 13°5'37.3"E). Toto staré důlní dílo je součástí žilného tahu směru S - J.

V okolí dnes již zaniklé Dolní Halže začala těžba železných rud velmi záhy, podle nedávných archeologických nálezů už koncem 13. století. Železné rudy se tu vyskytovaly v podobě magnetitu vázané na polohu skarnů i ve formě hematitu v křemenných žilách. Oba typy se přitom nacházejí nedaleko sebe poblíž vrchu Vysoká, dř. Hohenstejnu. Poměrně rozlehlé pinkové a haldové pole asi o ploše 1 000 m², které je pozůstatkem po mělké těžbě hematitu z křemenných žil, se nachází v sz. okolí výše zmíněného vrchu. Vedle železných rud se tu nacházejí barevné odrůdy křemene, zejména fialový ametyst. Těžba v tomto prostoru je nepochybně starého data, bližší zprávy o ní se však dochovaly až z 19. století. V roce

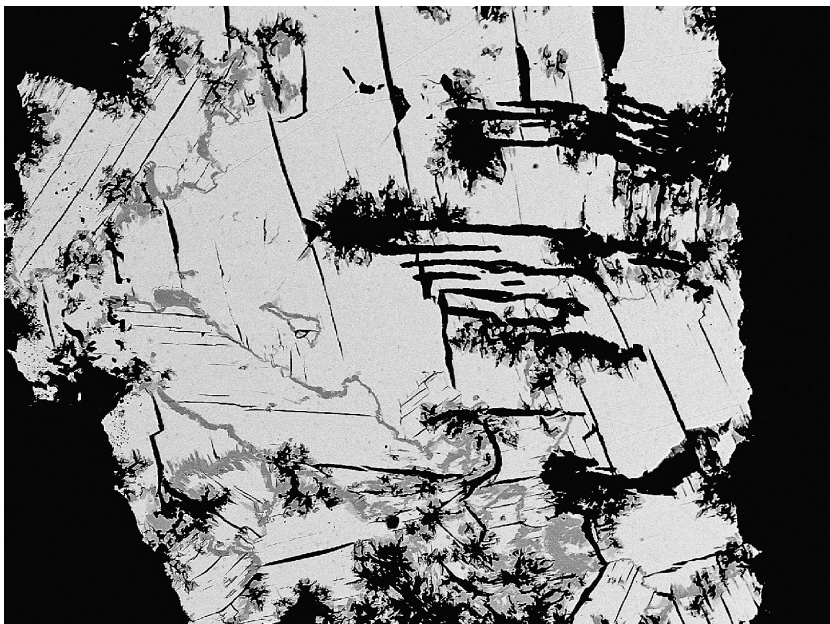
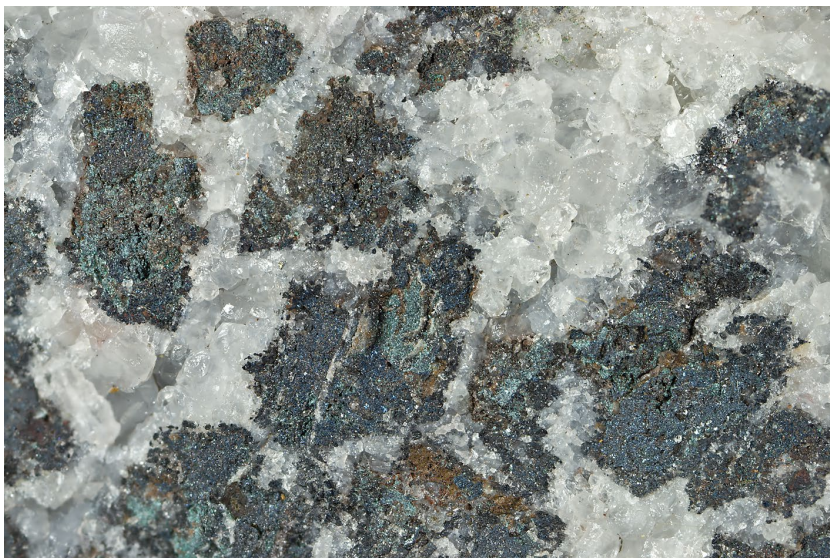
1824 byla v údolí Malodolského potoka severně odtud obnovena štola Friedrich, zvaná též Schönbergische Zeche an der Hohen Wiese, s cílem podsednout výše položená důlní díla. V roce 1835 dosáhla délka štoly 150 m a těžba hematitu probíhala i nad a pod její úrovní. Minimálně do roku 1938 v ní pracovalo 5 až 15 horníků, kteří ročně vytěžili i přes 200 t rudy dodávané do železáren v Pernštejně. Z let 1835 - 1858 je pak z těchto míst známý důl Josef, který poskytoval průměrně 30 - 70 t hematitu ročně. Některé ze štol na severním svahu Vysoké byly vyzmáhány ještě po druhé světové válce při průzkumu na radioaktivní suroviny (Bílek et al. 1976; Urban, Crkal 2021).

Geologická situace

Křemenné žíly s hematitem na lokalitě pronikají silně tektonicky postižené migmatity, svorové ruly a dvojslídne svory. Tektonika tohoto výskytu je komplikovaná, jednotlivé typy metamorfovaných hornin se šupinovitě překrývají a jsou protínány zlomy směru V - Z a ostrými kolmými a kosými zlomy směru S - J a SZ - JV. Křemenná výplň je vyvinuta na komplikovaném křížení těchto zlomů. Křemen-ametyst-kafeolová žilovina je barevně i textur-



Obr. 1 Topografické schéma lokality - odvaly historické štoly, která je dnes označována jako Dolní Halže 9 a v registru důlních děl a poddolování ČGS-Geofondu vedena pod číslem 10086 (upraveno podle https://mapy.geology.cz/dulni_dila_poddolovani/).



ně velmi pestrá a různorodá. Ametyst, který tvoří drobné drůzy, bývá většinou světle zbarvený, ladí však s narůžovělým chalcedonem či jaspisem. Lokálně byly zjištěny i apofýzy křemenných žil v alterované hornině, jež obsahovaly amethyst temně fialový. Při vzniku žil se uplatnila první přínosová perioda s křemenem a kalciem, po které následovala přínosová perioda s chalcedonem a jaspisem a posléze byly dutiny po vylouženém kalciitu vyplněny světlým amethystem či křišťálem. K lokálnímu přínosu hematitu došlo až v závěru tvorby žilné výplně, kdy bylo též z hydrotermálních roztoků vyloučeno malé množství barytu v podobě až 3 mm velkých bílých tabulek (Šrein 1995).

Lokalita proslula mezi sběrateli minerálů především výskytem amethystů a žilných achátů, které se vyskytují na ploše kolem 800 m². Stav lokality odpovídá stálému zájmu o tyto atraktivní sběratelské objekty. Staré odvaly jsou ze značné části překopány a z hlediska vlastníků zdejších lesů se činnost sběratelů jistě netěší pozitivní odezvy.

Výskyty Cu mineralizace zde dlouho unikaly pozornosti, první kdo na ni upozornil byl patrně RNDr. Jan Hloušek, který zde sbíral v letech 2000 - 2005. V letech 2020 - 2021 zde třetí z autorů (RG), objevil několik cca 30 cm velkých vzorků křemenné žiloviny s hematitem, Cu-sulfidy a se zelenými povlaky supergenní Cu-mineralizace.

Informací o této lokalitě je v publikované literatuře poskrovnu. Vedle výše uvedeného Šreina (1995), který se této lokalitě stručně věnuje v rámci popisu amethystových nalezišť Krušných hor, se o nově zjištěné mineralizaci zmiňují Hyršl, Korbel (2008). Bez bližší lokalizace a konkrétních dat uvádějí z okolí Horní Halže v křemenu několik mm velká šedá zrna, která mají být podle rentgenových práškových dat tvořena vedle hematitu anilitem, roxbyitem a yarrowitem (patrně se jednalo o ústní sdělení od J. Hlouška).

Obr. 2 Nabíhající agregáty djurleitu v křemenné žilovině, Horní Halže; šířka záběru 22 mm, foto B. Bureš.

Obr. 3 Covellin (tmavě šedý) alteruje anilit (světlý), Horní Halže; šířka záběru 1200 μm, BSE foto Z. Dolníček.

Tabulka 1 Rentgenová prášková data djurleitu z Horní Halže

d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}	h	k	l	d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}	h	k	l	d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}	h	k	l
4.283	5	4.285	3	3	1	2.895	8	2.894	3	5	-1			2.3880	8	4	2
3.901	6	3.903	3	1	3	2.884	11	2.885	5	3	-3	2.3883	41	2.3857	8	0	-4
		3.758	3	3	-2	2.869	15	2.869	9	1	-1			2.3841	8	0	4
3.757	11	3.757	3	3	2	2.831	10	2.832	1	5	2	2.3778	11	2.3780	11	1	-1
3.643	1	3.645	4	1	-3	2.815	7	2.811	3	4	3	2.2875	11	2.2872	7	5	2
3.590	8	3.596	7	1	1	2.732	3	2.734	9	2	1	2.0697	5	2.0694	5	7	0
3.389	19	3.389	4	4	0	2.703	4	2.702	6	0	-4	2.0459	5	2.0455	5	7	1
3.361	4	3.361	8	0	0	2.689	6	2.689	10	0	0	1.9628	26	1.9618	0	8	0
3.281	9	3.282	2	0	4	2.656	14	2.655	1	1	5	1.9557	51	1.9560	0	4	6
3.194	10	3.193	3	3	-3	2.600	11	2.601	10	1	1			1.8703	12	4	-2
3.190	6	3.192	3	3	3	2.565	5	2.565	1	5	3	1.8698	100	1.8689	12	0	-4
3.103	10	3.104	3	1	-4	2.556	12	2.557	3	1	5			1.8697	12	4	2
3.043	7	3.045	4	3	3	2.516	6	2.517	5	5	-2	1.6950	10	1.6943	8	8	0
3.032	9	3.038	1	5	-1	2.4763	6	2.4767	3	5	-3	1.6903	15	1.6910	8	4	-6
3.011	15	3.013	8	2	-1	2.4153	11	2.4153	11	1	0			1.6901	8	4	6
2.965	5	2.968	4	1	4	2.3897	15	2.3888	8	4	-2	1.6807	8	1.6805	16	0	0

Tabulka 2 Parametry základní cely djurleitu (pro monoklinickou prostorovou grupu $P2_1/n$)

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
tato práce	26.888(4)	15.694(3)	13.538(3)	90.04(2)	5712.9(1.6)
Evans (1979)	26.897(6)	15.745(3)	13.565(3)	90.13(3)	5744.7

Tabulka 3 Chemické složení djurleitu z Horní Halže (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Fe	0.10	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	1.16	0.00
Cu	79.26	79.13	78.95	78.47	78.92	78.99	79.24	78.48	79.17	79.28	79.25	79.87	78.11	81.14
S	20.99	21.39	21.26	21.09	21.19	21.19	21.20	20.98	20.99	20.78	20.74	20.68	20.44	20.62
total	100.35	100.69	100.21	99.56	100.11	100.18	100.44	99.46	100.16	100.06	100.11	100.55	99.71	101.76
Fe	0.042	0.075	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.053	0.000	0.517	0.000
Cu	30.794	30.556	30.645	30.666	30.676	30.686	30.714	30.723	30.811	30.932	30.913	31.061	30.609	31.257
S	16.164	16.369	16.355	16.334	16.324	16.314	16.286	16.277	16.189	16.068	16.033	15.939	15.874	15.743
Me/S	1.91	1.87	1.87	1.88	1.88	1.88	1.89	1.89	1.90	1.93	1.93	1.95	1.96	1.99

mean - průměr 50 bodových analýz, 1-13 reprezentativní bodové analýzy, báze přepočtu 47 apfu.

Tabulka 4 Chemické složení minerálů známých v systému Cu-S

	vzorec	poměr Me/S			at. % kovu		
		ideal	rozmezí*		ideal	rozmezí*	
chalkozín	Cu ₂ S	2.00	1.96	- 2.04	66.67	66.22	- 67.11
djurleit	Cu ₃₁ S ₁₆	1.94	1.87	- 1.97	65.99	65.16	- 66.33
digenit/roxbyit	Cu ₉ S ₅	1.80	1.74	- 1.83	64.29	63.25	- 64.87
anilit	Cu ₇ S ₄	1.75	1.69	- 1.77	63.64	62.83	- 63.90
geerit	Cu ₈ S ₅	1.60	1.44	- 1.62	61.54	59.02	- 61.83
spionkopit	Cu ₃₉ S ₂₈	1.39	1.21	- 1.44	58.16	54.75	- 58.68
yarrowit	Cu ₉ S ₈	1.13	1.06	- 1.19	53.05	51.51	- 54.34
covellin	CuS	1.00	0.97	- 1.19	50.00	49.24	- 54.34

rozmezí* - rozmezí hodnot pozorovaných v přírodních vzorcích podle prací Morimoto, Kato (1970); Goble, Robinson (1980); Grønvold, Westrum (1980); Goble (1980 a 1981); Mumme et al. (1988); Anthony et al. (1990); Gablina et al. (2000); Hatert (2005); Okrusch et al. (2007), Litochleb et al. (2009), Škácha, Sejkora (2013) a Sejkora et al. (2016).

Metodika výzkumu

Rentgenová prášková difrakční data 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 s/krok detektoru, celkový čas experimentu cca 15 hod.). 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 teoretických záznamů vypočtených programem Lazy Pulverix (Yvon et al. 1977) z publikovaných krystalových strukturních dat pro jednotlivé minerály, parametry základních cel byly následně zpřesněny pomocí programu Burnhama (1962).

Chemické složení bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (vlivně disperzní analýza) za podmínek pro *sulfidy*: urychlovací napětí 25 kV, proud elektronového svazku 10 nA, průměr svazku 1 - 5 μ m; použité standardy a analytické

čáry: Ag (AgL α), Au (AuM α), Bi₂Se₃ (BiM β), CdTe (CdL α), Co (CoK α), CuFeS₂ (CuK α , SK α), FeS₂ (FeK α), GaAs (GaL α), Ge (GeL α), HgTe (HgL α), InAs (InL α), Mn (MnK α), NaCl (ClK α), NiAs (AsL β), Ni (NiK α), PbS (PbM α), PbSe (SeL β), PbTe (TeL α), Sb₂S₃ (SbL α), Sn (SnL α), Tl(Br,L) (TlL α) a ZnS (ZnK α). Pro *oxidické a supergenní minerální fáze*: 15 kV, proud elektronového svazku 5 nA (supergenní fáze), resp. 20 nA (hematit, goethit), průměr svazku 5 - 10 μ m (supergenní fáze), resp. 2 μ m (hematit, goethit); použité standardy a analytické čáry: albit (NaK α), baryt (BaL β), Bi (BiM α), BN (NK α), celestin (SK α , SrL β), chalkopyrit (CuK α), Co (CoK α), Cr₂O₃ (CrK α), diopsid (MgK α), fluorapatit (PK α , CaK α), halit (ClK α), hematit (FeK α), klinoklas (AsL α), LiF (FK α), Ni (NiK α), rodonit (MnK α), sanidin (AlK α , SiK α , KK α), Sb₂S₃ (SbL α), scheelit (WL α), TiO₂ (TiK α), vanadinit (VK α), wulfenit (PbM α , MoL α), YVO₄ (YL α) a ZnO (ZnK α). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (většinou cca 0.03 - 0.1 hm. % pro jednotlivé prvky, pro Bi kolem 0.2 - 0.3 hm. %). Získaná data byla přepočítána na hm. % oxidů za použití PAP algoritmu (Pouchou, Pichoir 1985).

Tabulka 5 Rentgenová prášková data roxbytu z Horní Halže

d_{obs}	I_{obs}	d_{calc}	h	k	l	d_{obs}	I_{obs}	d_{calc}	h	k	l	d_{obs}	I_{obs}	d_{calc}	h	k	l
4.238	21	4.240	-1	3	0	2.629	98	2.630	5	1	0			1.8598	6	2	-4
		3.587	1	-1	-4			2.630	-1	5	0			1.8602	6	-2	-4
3.594	26	3.588	1	-1	4	2.535	44	2.535	0	-4	4	1.8598	87	1.8599	-6	4	0
		3.587	1	1	4			2.535	0	4	4			1.8604	6	-2	4
		3.353	2	-3	2	2.4494	26	2.4495	3	-3	-4			1.8591	6	4	0
		3.352	4	0	0			2.4490	3	3	4			1.8599	6	2	4
3.352	42	3.352	2	3	-2			2.3711	4	2	-4	1.6757	36	1.6766	4	-6	-4
		3.353	2	-3	-2	2.3723	100	2.3708	-4	4	0			1.6761	4	6	4
		3.352	2	3	2			2.3719	4	-2	4			1.6265	4	5	-6
		2.999	1	-4	2	2.2382	12	2.2368	0	-3	6	1.6269	16	1.6273	2	4	-8
2.998	59	2.998	4	2	0			2.2368	0	3	6	1.5004	13	1.4993	-4	8	0
		2.999	4	1	2			1.9378	0	0	8						
2.862	79	2.861	1	-3	-4	1.9350	81	1.9358	0	-6	4						
		2.860	1	3	4			1.9358	0	6	4						

Tabulka 6 Parametry základní cely roxbytu (pro triklinickou prostorovou grupu P-1)

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]
tato práce	13.410(3)	13.407(3)	15.503(4)	90.00(2)	89.99(2)	90.03(2)	2787.0(8)
Mumme et al. (2012)	13.4051(9)	13.4090(8)	15.4852(3)	90.022(2)	90.021(2)	90.020(3)	2783.4
Mumme et al. (2012)	13.387(4)	13.395(6)	15.481(9)	89.80(6)	89.98(4)	90.08(3)	2776.0

Tabulka 7 Chemické složení roxbytu z Horní Halže (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Fe	0.08	0.00	0.00	0.19	0.31	0.00	0.09	0.00	0.00	0.35	0.00	0.02	0.00	0.07
Cu	78.54	77.95	78.05	77.95	77.93	79.57	79.40	77.58	79.50	76.94	77.96	79.59	79.80	78.79
S	22.11	22.16	22.11	22.14	22.10	22.38	22.36	21.79	22.31	21.68	21.85	22.28	22.31	21.97
total	100.73	100.11	100.16	100.28	100.34	101.95	101.85	99.37	101.81	98.97	99.81	101.89	102.11	100.83
Fe	0.010	0.000	0.000	0.025	0.040	0.000	0.012	0.000	0.000	0.046	0.000	0.003	0.000	0.009
Cu	8.980	8.955	8.966	8.942	8.937	8.989	8.978	8.994	8.996	8.954	9.001	9.003	9.009	9.011
S	5.010	5.045	5.034	5.033	5.023	5.011	5.011	5.006	5.004	5.000	4.999	4.995	4.991	4.980
Me/S	1.79	1.77	1.78	1.78	1.79	1.79	1.79	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.81

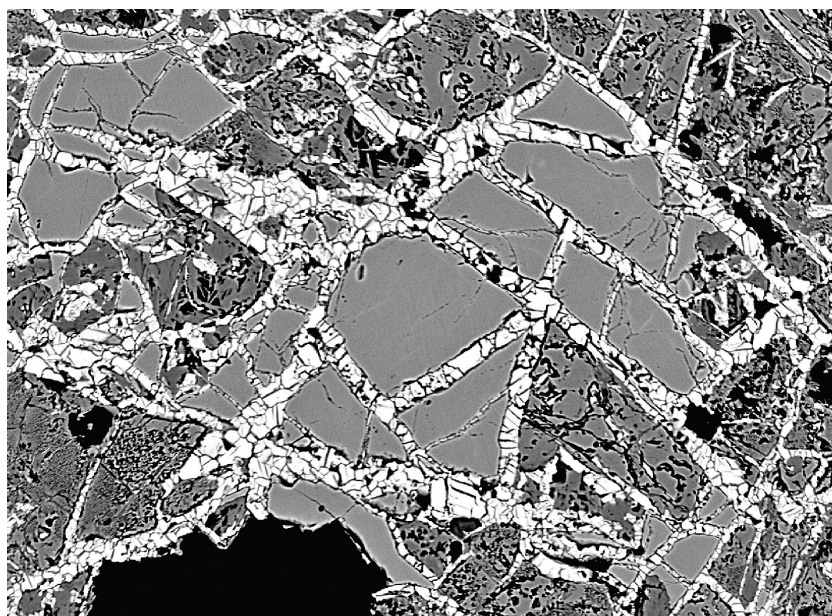
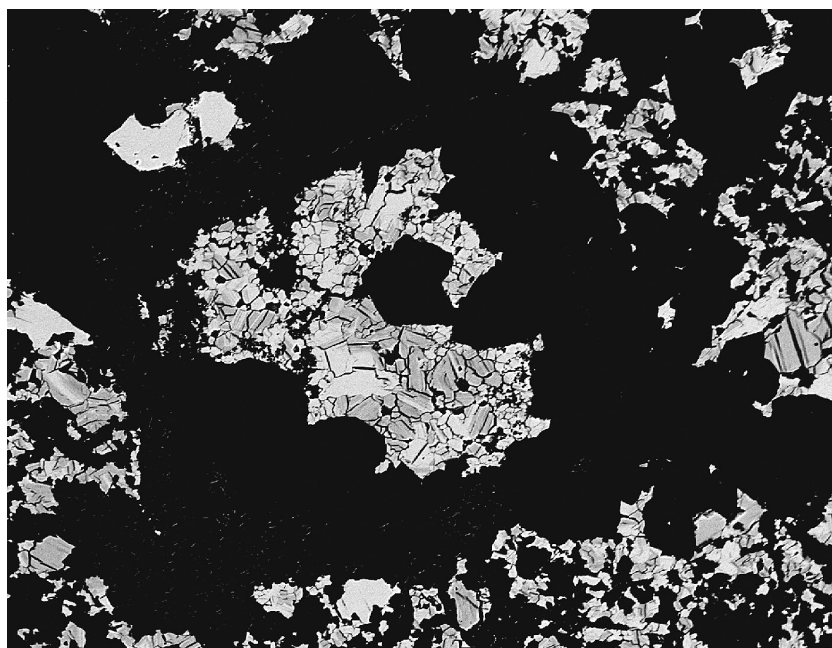
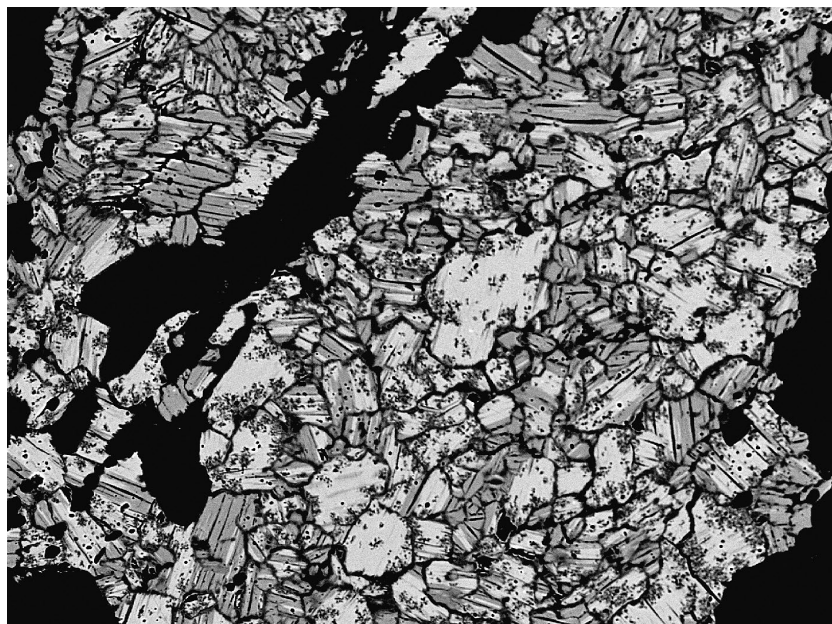
mean - průměr 13 bodových analýz, 1-13 bodové analýzy, báze přepočtu 14 *apfu*.

Výsledky

Sulfidické fáze

Djurleit je nejhojnějším minerálem systému Cu-S na studované lokalitě a vytváří až 1 cm velké agregáty šedé barvy s modrým nádechem a kovovým leskem zarostlé v křemenné žilovině. Jeho zrna dosti rychle nabíhají a vystupují v asociaci s hematitem nebo goethitem (obr. 2) nebo obklopují a intenzívně alterují starší pyrit. Někdy srůstá s anilitem a roxbyitem a část jeho zrn je intenzívně alterovaná mladším covellinem. Rentgenová prášková data djurleitu (tab. 1) odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury (Evans 1979), zpřesněné parametry jeho základní cely jsou v tabulce 2 porovnány s publikovanými údaji. Chemické složení djurleitu z Horní Halže (tab. 3) s 65.6 (65.2 - 66.5) at. % kovů je v souladu s hodnotami uváděnými pro přírodní djurleit (tab. 4); z minoritních prvků byly zjištěny jen nepravidelné obsahy Fe, které nepřevyšují 0.52 *apfu*. Jeho empirický vzorec (průměr 50 analýz) je možno na bázi 47 *apfu* vyjádřit jako $(\text{Cu}_{30.79}\text{Fe}_{0.04})_{\Sigma 30.83}\text{S}_{16.16}$.

Roxbyit vytváří na několika studovaných vzorcích hojnější namodralé šedé agregáty s kovovým leskem, tvořené zrna o velikosti do 200 μm , které místy srůstají s anilitem a djurleitem. Od digenitu s identickým chemickým složením byl rozlišen pomocí rentgenové práškové difrakce, zjištěná data (tab. 5) odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury (Mumme et al. 2012), zpřesněné parametry jeho základní cely jsou v tabulce 6 porovnány s publikovanými údaji. Chemické složení roxbyitu (tab. 7) s 64.2



Obr. 4 Relikty anilitu (světlý) v agregátech covellinu (tmavě šedý), Horní Halže; šířka záběru 600 μm , BSE foto Z. Dolníček.

Obr. 5 Relikty anilitu (světlý) v agregátech spionkopitu (tmavě šedý), Horní Halže; šířka záběru 600 μm , BSE foto Z. Dolníček.

Obr. 6 Covellin (bílý) tmelící zrna pyritu (šedý) a hematitu (tmavě šedý), Horní Halže; šířka záběru 600 μm , BSE foto Z. Dolníček.

prášková data anilitu (tab. 8) odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury (Koto, Morimoto 1970), menší počet pozorovaných difrakčních maxim a rozdíly v intenzitách difrakcí jsou vyvolány minimálním množstvím materiálu dostupného pro experiment. Zpřesněné parametry jeho základní cely jsou v tabulce 9 porovnány s publikovanými údaji. Chemické analýzy anilitu (tab. 10) s 63.5 (62.8 - 63.8) at. % kovů odpovídají rozmezí uváděnému pro tuto minerální fázi (tab. 4); z minoritních prvků bylo zjištěno jen zastoupení Fe do 0.14 *apfu*. Průměrný (40 bodových analýz) empirický vzorec anilitu (na bázi 11 *apfu*) je možno vyjádřit jako $(\text{Cu}_{6.95}\text{Fe}_{0.03})_{\Sigma 6.98}\text{S}_{4.02}$.

Spionkopit byl určen ve formě nepravidelně tabulkovitě rozpraskaných agregátů o velikosti do 100 μm intenzivně zatlačujících starší anilit (obr. 5). Pro jeho chemické složení (tab. 11) je charakteristický obsah kovů v rozmezí 55.0 až 58.3 (průměr 56.9) at. %, který je v souladu s daty publikovanými pro tento minerální druh (tab. 4). Vedle převažující Cu a S byly zjištěny minoritní nepravidelné obsahy Fe do 1.17 *apfu*. Průměrné složení (25 bodových analýz) spionkopitu z Horní Halže je možno na bázi 67 *apfu* vyjádřit empirickým vzorcem $(\text{Cu}_{37.96}\text{Fe}_{0.18})_{\Sigma 38.14}\text{S}_{28.86}$.

Covellin byl zjištěn dosti hojně jako modré, kovově lesklé agregáty o velikosti až několik mm, místy intenzivně zatlačující djurleit nebo anilit (obr. 3, 4) nebo tmelící

Tabulka 13 Parametry základní cely covellinu (pro hexagonální prostorovou grupu $P6_3/mmc$)

	a [Å]	c [Å]	V [Å ³]
tato práce	3.7936(9)	16.357(4)	203.86(9)
Sejkora, Škovíra (2009)	3.794(2)	16.36(1)	203.9(2)
Evans, Konnert (1976)	3.7938(5)	16.341(1)	203.68
Djurle (1958)	3.794(3)	16.332(1)	203.6
Berry (1954)	3.796	16.36	204.2

Tabulka 14 Chemické složení covellinu z Horní Halže (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Fe	0.24	0.32	0.00	0.30	0.00	0.00	0.16	0.06	1.65	1.93	0.00	0.00	0.86	0.20
Cu	68.39	66.44	66.68	66.82	66.97	67.59	68.38	67.95	66.86	67.02	69.23	69.49	68.56	70.06
S	31.82	33.72	33.50	33.26	32.92	32.71	31.93	31.66	31.90	31.62	30.86	30.83	30.58	30.22
total	100.45	100.48	100.18	100.38	99.89	100.30	100.47	99.67	100.41	100.57	100.09	100.32	100.00	100.48
Fe	0.004	0.005	0.000	0.005	0.000	0.000	0.003	0.001	0.028	0.033	0.000	0.000	0.015	0.003
Cu	1.038	0.994	1.002	1.004	1.013	1.021	1.037	1.039	1.013	1.016	1.062	1.064	1.054	1.076
S	0.958	1.000	0.998	0.991	0.987	0.979	0.960	0.960	0.958	0.950	0.938	0.936	0.931	0.920
Me/S	1.09	1.00	1.00	1.02	1.03	1.04	1.08	1.08	1.09	1.10	1.13	1.14	1.15	1.17

mean - průměr 41 bodových analýz, 1-13 reprezentativní bodové analýzy, báze přepočtu 27 *apfu*.

Tabulka 15 Chemické složení bornitu z Horní Halže (hm. %)

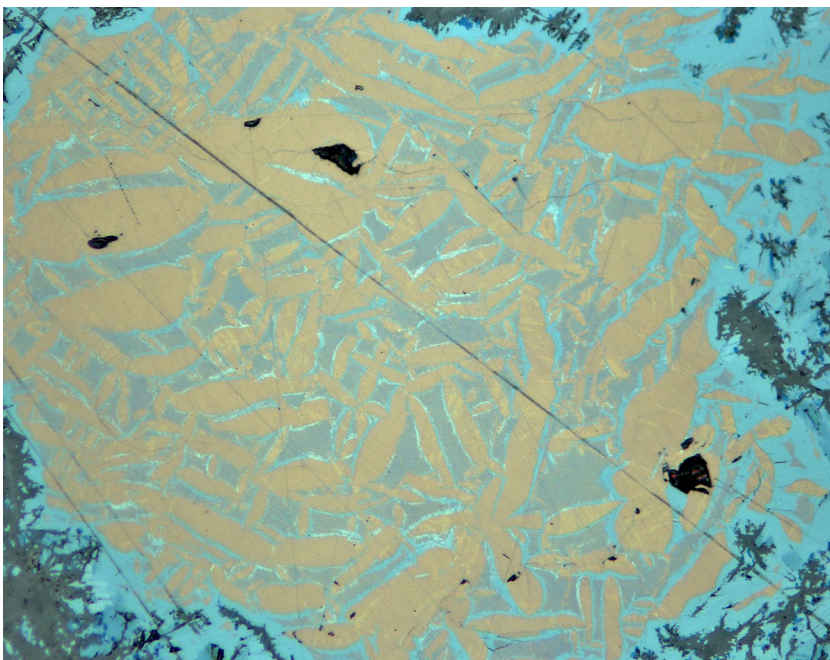
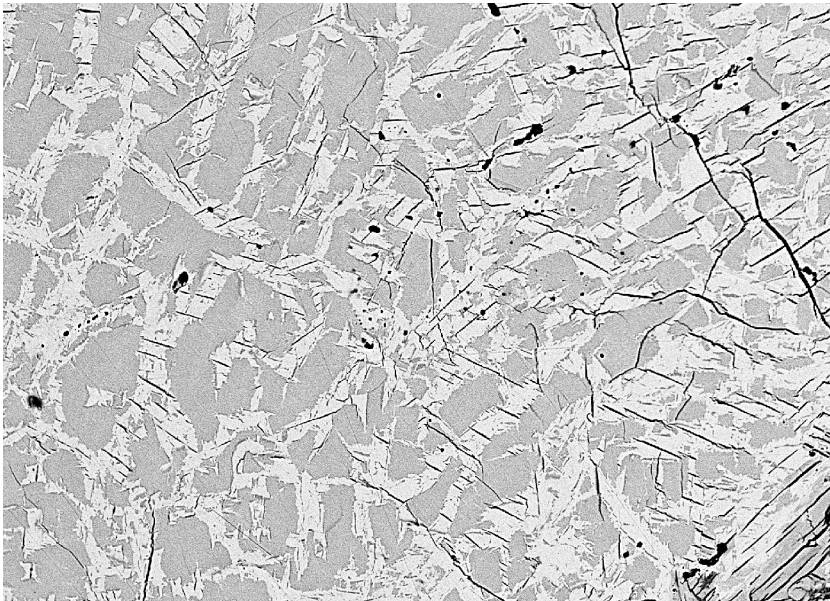
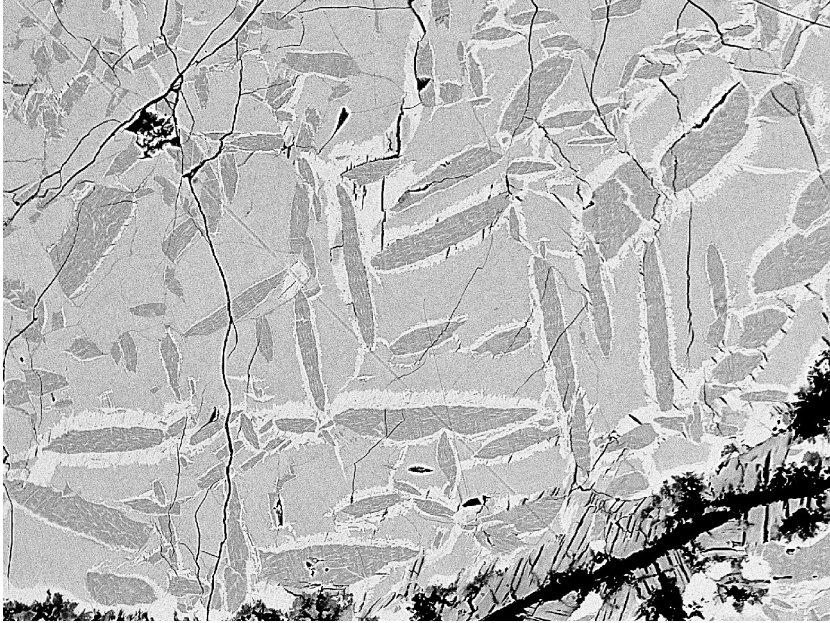
	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Fe	11.00	11.08	10.35	10.74	10.58	10.57	10.42	11.30	11.46	10.63	11.89	11.08	11.79	11.11
Cu	62.71	62.07	63.29	62.81	63.23	62.95	63.42	61.80	63.34	63.26	62.97	62.13	61.63	62.38
S	26.04	25.86	25.69	25.82	25.75	26.10	25.97	26.46	25.91	25.81	25.67	26.51	26.58	26.43
total	99.76	99.01	99.33	99.37	99.56	99.62	99.81	99.56	100.71	99.70	100.53	99.72	100.00	99.92
Fe	0.987	1.001	0.935	0.968	0.953	0.949	0.935	1.012	1.021	0.956	1.062	0.991	1.050	0.992
Cu	4.944	4.929	5.024	4.977	5.006	4.968	5.004	4.862	4.959	5.001	4.944	4.882	4.825	4.896
S	4.069	4.070	4.041	4.055	4.041	4.082	4.061	4.126	4.020	4.043	3.994	4.128	4.124	4.111

mean - průměr 13 bodových analýz, 1-13 bodové analýzy, báze přepočtu 10 *apfu*.

Tabulka 16 Chemické složení tzv. „half-bornitu“ z Horní Halže (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Fe	6.56	5.97	6.27	6.17	6.99	6.89	6.02	6.88	7.08	6.63	6.74	6.15	6.88
Cu	68.79	70.03	69.21	69.90	68.06	67.91	69.58	68.21	67.99	68.64	68.47	69.33	67.96
S	24.62	24.30	24.50	24.31	24.84	24.59	24.38	24.76	25.04	24.75	24.71	24.59	25.04
total	99.97	100.30	99.98	100.38	99.89	99.39	99.98	99.85	100.11	100.02	99.92	100.07	99.88
Fe	1.969	1.794	1.885	1.852	2.096	2.078	1.812	2.065	2.115	1.988	2.023	1.847	2.060
Cu	18.155	18.491	18.286	18.439	17.933	18.003	18.406	17.992	17.853	18.087	18.060	18.294	17.882
S	12.876	12.716	12.829	12.709	12.971	12.919	12.782	12.943	13.031	12.925	12.917	12.859	13.058

mean - průměr 21 bodových analýz, 1-12 reprezentativní bodové analýzy, báze přepočtu 33 *apfu*.



relikty pyritu a hematitu (obr. 6). Na jednom vzorku byl potvrzen i pomocí rentgenové práškové difrakce, zjištěná data (tab. 12) odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury (Evans, Konnert 1976), významné rozdíly ale byly pozorovány v intenzitě jednotlivých difrakčních maxim; tento jev je vyvolán přednostní orientací vzorku vyplývající z dokonalé štěpnosti covellinu. Zpřesněné parametry jeho základní cely jsou v tabulce 13 porovnány s publikovanými údaji. Jeho chemické analýzy s 52.1 (49.7 - 54.1) at. % kovů (tab. 14) odpovídají rozmezí uváděnému pro tuto minerální fázi (tab. 4) jen s minoritními obsahy Fe do 0.03 *apfu*. Empirický vzorec (průměr 41 analýz) je možno na bázi 2 *apfu* vyjádřit jako $\text{Cu}_{1.04}\text{S}_{0.96}$. Vzhledem k prakticky identickému rozmezí chemického složení uváděného pro covellin a yarrowit (tab. 4) a jejich velmi blízkým optickým vlastnostem nelze jednoznačně rozhodnout, zda ve studovaném materiálu vedle PXRD potvrzeného covellinu nemůže být přítomen i yarrowit.

Bornit byl vzácně zjištěn jako protáhlá zrna o délce do 100 μm lemovaná anilitem a zarůstající do tzv. „*half-bornitu*“ (obr. 7). Jeho chemické složení (tab. 15) nevykazuje významnější odchylky od ideální stochiometrie této minerální fáze a je možné ho vyjádřit na bázi 10 *apfu* průměrným (13 analýz) empirickým vzorcem $\text{Cu}_{4.94}\text{Fe}_{0.99}\text{S}_{4.07}$.

Tzv. „*half-bornit*“ tvoří součást až několik mm velkých agregátů spolu s bornitem a anilitem (obr. 7) nebo agregáty do 1 mm spolu s anilitem (obr. 8). V odraženém světle je lehce hnědavě žlutý, anizotropní ve

Obr. 7 Tzv. „*half bornit*“ (šedá základní masa) uzavírající zrna bornitu (tmavě šedý) lemovaná anilitem (bílý), Horní Halže; šířka záběru 550 μm , BSE foto Z. Dolníček.

Obr. 8 Tzv. „*half bornit*“ (šedá základní masa) srůstající s anilitem (bílý), Horní Halže; šířka záběru 400 μm , BSE foto Z. Dolníček.

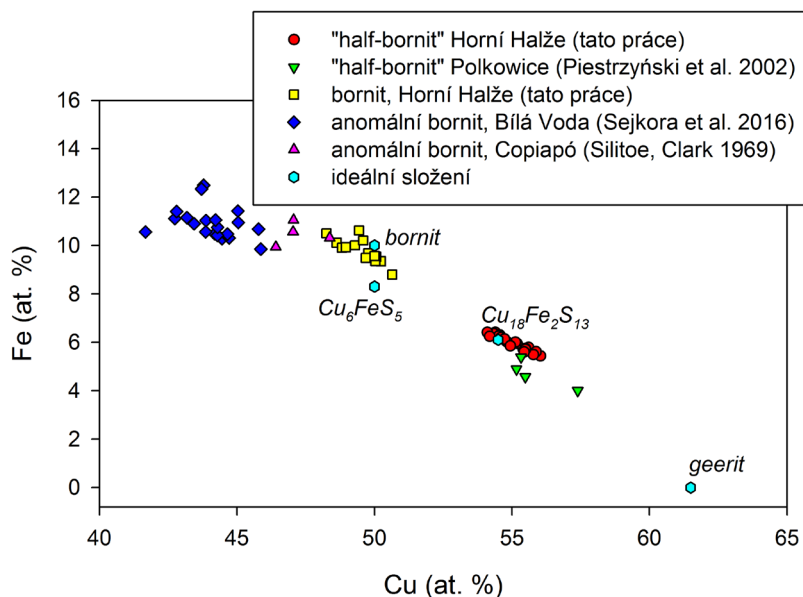
Obr. 9 Tzv. „*half bornit*“ (žlutý) uzavírající zrna bornitu (hnědavý) lemovaná anilitem (různé odstíny modré), Horní Halže; šířka záběru 750 μm , foto v odraženém světle (jeden nikol) Z. Dolníček.

žlutých odstínech (obr. 9) a zřetelně odlišný od bornitu. V BSE obraze je homogenní, jeho chemické složení se od bornitu zřetelně odlišuje nižším obsahem Fe a vyššími obsahy Cu (obr. 10) a blíží se ideálnímu vzorci $\text{Cu}_{18}\text{Fe}_2\text{S}_{13}$. Minerální fáze s podobným složením byla poprvé popsána z agregátů rutilu zatlačovaného chalkozinem z dolu Rudna v Polsku (Kucha et al. 1981) pod neschváleným názvem „half-bornite“ a nověji je uváděna i z ložiska Polkowice v Polsku (Piestrzyński et al. 2002). Jeho chemické složení (tab. 16) je možné na bázi 33 *apfu* vyjádřit empirickým vzorcem $\text{Cu}_{18,15}\text{Fe}_{1,97}\text{S}_{12,88}$ (průměr 21 bodových analýz).

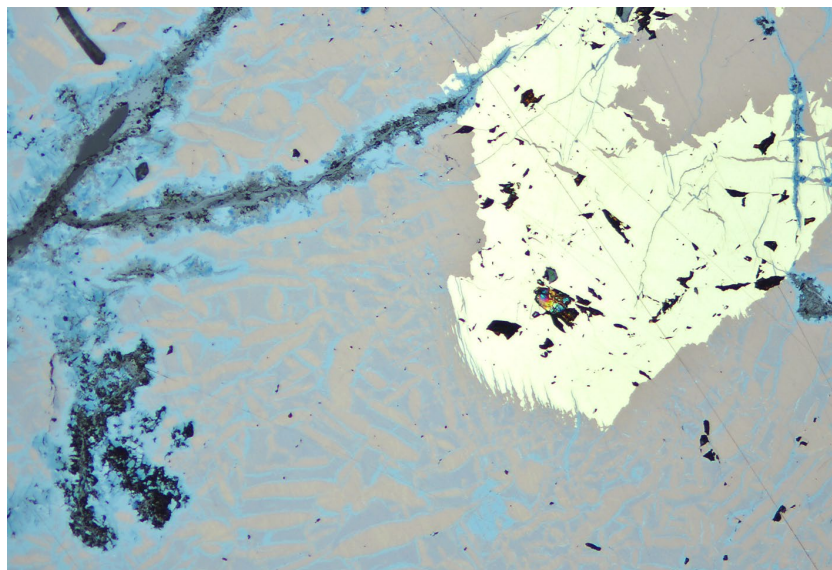
Pyrit byl ve studovaném materiálu zjištěn jen lokálně jako silně alterovaná zrna a jejich reliktů o velikosti ojediněle do 1 mm, obvykle jen do 200 μm , lemované a zatlačované djurleitem, anilitem a covellinem. Zjištěn byl i jako alterovaná zrna zarůstající do tzv. „half-bornitu“ v asociaci s bornitem a anilitem (obr. 11) nebo nepravidelná zrna tmelená spolu s hematitem mladším covellinem (obr. 6). Chemické složení pyritu (tab. 17) odpovídá stechiometrii této minerální fáze, vedle dominantního Fe a S byly zjištěny pravidelné minoritní obsahy Cu do 0.09 *apfu* a ojedinělé obsahy As nepřevyšující 0.01 *apfu*.

Kyslíkaté fáze

Přestože **hematit** byl na studované lokalitě hlavní těžbou rudou, jsou jeho výskyt v odvalovém materiálu poměrně řídké. Nejčastěji tvoří nepravidelné agregáty o velikosti do 1 cm zarůstající do křemenné žiloviny. Vzácněji zde byly pozorovány i žilky hematitu o mocnosti do 1 cm s odlučností agregátů kolmou na průběh žilek (obr. 12). Hematit je zpravidla ocelově šedý, někdy s namodralým odstínem, a vykazuje intenzivní polokovový až kovový lesk. Při studiu jeho chemického složení byly vedle



Obr. 10 Graf Cu vs Fe (at. %) chemického složení bornitu blízkých minerálů z Horní Halže v porovnání s publikovanými daty, Cu_6FeS_5 odpovídá nepojmenovanému Cu-Fe sulfidu II (Kucha 1979), ideální vzorec $\text{Cu}_{18}\text{Fe}_2\text{S}_{13}$ se nejvíce blíží získaným hodnotám pro „half-bornit“ z Horní Halže.



Obr. 11 Zrno pyritu (žlutavě bílé) zatlačované tzv. „half bornitem“ (hnědavý) uzavírající zrna bornitu (nařialově hnědá) lemovaná anilitem (různé odstíny modré), Horní Halže; šířka záběru 1500 μm , foto v odraženém světle (jeden nikol) Z. Dolníček.

Obr. 12 Šedé agregáty hematitu v křemenné žilovině, Horní Halže; šířka záběru 2 cm, foto B. Bureš.



zcela převládajícího Fe zjištěny jen minoritní obsahy Si a Al nepřevyšující 0.04, respektive 0.01 *apfu* (tab. 18).

Goethit je ve studované mineralizaci relativně hojný, vytváří až 1 cm velké výplně dutin v křemenné žilovině nebo jemné povlaky na povrchu jejich trhlin. Je červené až tmavě hnědý, obvykle práškovitý až rozpadavý. Jeho rentgenová prášková data (tab. 19) odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury (Alvarez et al. 2008); zpřesněné parametry jeho základní cely jsou v

tabulce 20 porovnány s publikovanými hodnotami. Chemické složení goethitu je jednoduché, vedle dominantního Fe byly zjištěny jen minoritní obsahy Si do 0.05 *apfu* a Al do 0.03 *apfu* (tab. 21).

Malachit je nejhojnějším kyslíkatým supergenním minerálem Cu ve studovaném materiálu. Nejčastěji vytváří zelené práškovité výplně dutin o velikosti do 0.5 cm v křemenné žilovině a jemné povlaky na povrchu jejich trhlin v blízkosti supergenně alterovaných sulfidů Cu. V drobných dutinách křemenné žiloviny byl pozorován i ve formě ze-

Tabulka 17 Chemické složení pyritu z Horní Halže (hm. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fe	42.79	44.73	43.71	45.78	45.57	46.06	46.27	45.15	45.66	45.78	45.50	46.06	46.07	45.85
Cu	4.69	2.29	3.94	0.97	1.66	0.52	0.48	0.99	0.99	0.79	0.97	0.25	0.21	0.60
As	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S	52.57	52.34	53.22	52.96	53.54	53.01	53.68	53.48	53.80	53.81	53.69	53.82	53.86	54.13
total	100.15	99.36	100.87	99.71	100.77	99.59	100.43	100.04	100.45	100.38	100.16	100.13	100.14	100.58
Fe	0.927	0.973	0.938	0.989	0.975	0.995	0.990	0.971	0.977	0.980	0.976	0.987	0.987	0.978
Cu	0.089	0.044	0.074	0.018	0.031	0.010	0.009	0.019	0.019	0.015	0.018	0.005	0.004	0.011
As	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
S	1.983	1.983	1.988	1.993	1.994	1.995	2.001	2.003	2.005	2.006	2.006	2.008	2.009	2.011

1-14 reprezentativní bodové analýzy (z celkového počtu 24), báze přepočtu 3 *apfu*.

Tabulka 18 Chemické složení hematitu z Horní Halže (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7
Al ₂ O ₃	0.32	0.38	0.32	0.20	0.27	0.29	0.37	0.42
SiO ₂	0.85	0.89	1.48	1.41	0.64	0.85	0.62	0.09
Fe ₂ O ₃	98.77	99.06	98.23	98.16	98.49	98.02	99.09	100.32
total	99.94	100.33	100.03	99.77	99.40	99.16	100.08	100.83
Al	0.010	0.012	0.010	0.006	0.008	0.010	0.012	0.014
Si	0.022	0.024	0.040	0.038	0.018	0.022	0.016	0.002
Fe	1.968	1.964	1.950	1.956	1.974	1.968	1.972	1.984

mean - průměr sedmi bodových analýz, koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 2 *apfu*.

Tabulka 19 Rentgenová prášková data goethitu z Horní Halže

<i>d</i> _{obs}	<i>l</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>l</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>l</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
4.980	10	4.979	0	2	0	2.2526	8	2.2527	1	2	1	1.6598	4	1.6596	0	6	0
4.178	100	4.178	1	1	0	2.1894	15	2.1896	1	4	0	1.6032	6	1.6031	2	3	1
3.378	9	3.380	1	2	0	1.9211	4	1.9214	0	4	1	1.5640	17	1.5639	1	5	1
2.692	31	2.692	1	3	0	1.8007	7	1.8006	2	1	1	1.5110	6	1.5109	0	0	2
2.583	13	2.583	0	2	1	1.7183	22	1.7183	2	2	1	1.5060	5	1.5059	2	5	0
2.4895	9	2.4895	0	4	0	1.6896	10	1.6898	2	4	0	1.4547	6	1.4547	0	6	1
2.4482	40	2.4484	1	1	1												

Tabulka 20 Parametry základní cely goethitu (pro ortorombickou prostorovou grupu *Pbnm*)

		<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>V</i> [Å ³]
Horní Halže	tato práce	4.6022(4)	9.9579(5)	3.0218(2)	138.484(12)
Přísečnice	Sejkora et al. (2019)	4.6079(3)	9.9489(8)	3.0191(3)	138.41(1)
synt.	Alvarez et al. (2008)	4.6163(3)	9.9564(4)	3.0248(1)	139.02(1)
synt.	Nagai et al. (2003)	4.6250(1)	9.9900(2)	3.0370(1)	140.45(1)
Park Co., USA	Yang et al. (2006)	4.5979(2)	9.9510(5)	3.0178(1)	138.08(1)

lených agregátů o velikosti do 5 mm, které jsou tvořené radiálně paprskovitě uspořádanými krystaly (obr. 13) nebo jako jasně zelené vějířovité až snopkovité agregáty o velikosti do 3 mm tvořené jehlicovitými krystaly (obr. 14). Vzácněji byl malachit zjištěn jako až několik mm velké skupiny průhledných až průsvitných smaragdově zelených rýhovaných prizmatických krystalů o velikosti nepřevyšující 1 mm (obr. 15) s dokonalou štěpností a pozorovány byly i obdobné štěpné agregáty vyplňující dutiny křemenné žiloviny o velikosti do několika mm.

Při studiu různých morfologických typů malachitu pomocí rentgenových práškových dat ve většině případů získaná data velmi dobře odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury (Zigan et al. 1977). Smaragdově zelené průhledné prizmatické krystaly a agregáty malachitu se zřetelně pozorovatelnou štěpností však poskytují výrazně odlišná experimentální data (tab. 22). Pro tato data je charakteristická vysoká absolutní intenzita difrakce 20-1, menší počet zjištěných difrakčních maxim a výrazné potlačení relativních intenzit pozorovaných maxim - u většiny difrakcí jen na 2 – 10 % obvyklých hodnot, v případě difrakcí typu (0k0) a (3k-1) pak na 13 – 23 % intenzity. Tento jev je pravděpodobně vyvolán přednostní orientací preparátu způsobenou dokonalou štěpností podle {201} a zřetelnou štěpností podle {010}. U obvyklých polykrystalických nebo jehlicovitých agregátů malachitu se štěpnost uplatňuje jen nevýrazně a difrakční záznam tak nejspíše neovlivňuje. Zpřesněné parametry základní cely obou zjištěných typů malachitu jsou v tabulce 23 porovnány s publikovanými údaji.

Brochantit nejčastěji vytváří nevyrazně zelené, jemně krystalické povlaky na ploše až 1 × 1 cm narůstající na částečně supergenně alterovaný djurleit (obr. 16) nebo křemen v jeho blízkosti. Vzácněji byly zjištěny v nevelkých dutinách křemenné žiloviny i jasně zelené agregáty brochantitu o velikosti do 0.5 mm tvořené drobnými jehlicovitými krystaly (obr. 17). Rentgenové práškové difrakční údaje brochantitu (tab. 24) odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi i teoretickému záznamu, který byl vypočítán z údajů o krystalové struktuře brochantitu publikovaných v práci Helliwel, Smith (1997). Pozorované rozdíly v intenzitě difrakčních

Tabulka 21 Chemické složení goethitu z Horní Halže (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6
Al ₂ O ₃	0.81	1.50	1.02	1.02	0.59	0.47	0.27
SiO ₂	1.72	3.32	0.36	0.86	2.03	2.51	1.23
Fe ₂ O ₃	85.54	83.65	84.92	87.02	86.41	84.17	87.04
H ₂ O*	10.31	10.70	9.87	10.25	10.46	10.33	10.24
total	98.38	99.17	96.17	99.15	99.49	97.48	98.78
Al	0.014	0.026	0.018	0.018	0.010	0.008	0.005
Si	0.026	0.049	0.005	0.013	0.030	0.038	0.018
Fe	0.960	0.925	0.976	0.969	0.960	0.954	0.977
OH	1.026	1.049	1.006	1.012	1.030	1.038	1.019

mean - průměr šesti bodových analýz, H₂O* obsah vypočtený na základě vyrovnání nábojů, koeficienty empirických vzorců počítány na bázi Fe+Al+Si = 1 *apfu*.

Tabulka 22 Rentgenová prášková data malachitu z Horní Halže

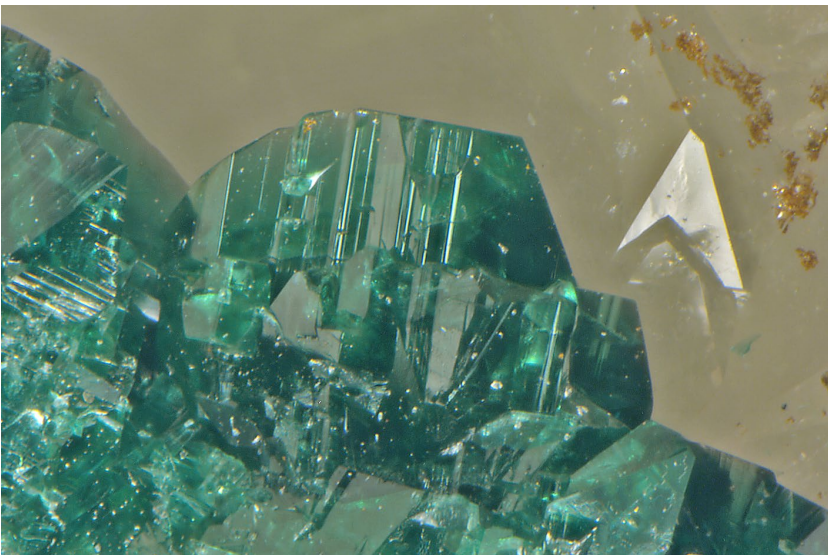
obvyklý malachit			štěpný malachit					
<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> _{obs.}	<i>d</i> _{calc.}	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> _{obs.}	<i>d</i> _{calc.}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
7.386	8	7.380				1	1	0
5.975	79	5.976	5.966	10.2	5.972	0	2	0
5.040	90	5.040	5.032	2.0	5.037	1	2	0
4.692	8	4.691				2	0	0
3.690	77	3.690	3.689	1.2	3.687	2	2	0
3.668	29	3.667	3.663	0.7	3.665	1	3	0
3.206	1	3.207				0	0	1
3.026	9	3.026				3	1	0
2.987	18	2.988	2.985	2.8	2.986	0	4	0
2.856	100	2.856	2.855	100.0	2.856	2	0	-1
2.826	9	2.826				0	2	1
2.777	30	2.778	2.776	19.3	2.777	2	1	-1
			2.576	0.6	2.576	2	2	-1
2.520	41	2.520	2.518	1.2	2.519	2	4	0
2.4981	4	2.4983				0	3	1
2.4790	9	2.4792				2	0	1
2.4600	6	2.4601				3	3	0
2.4276	7	2.4275	2.4248	0.2	2.4248	2	1	1
2.3817	3	2.3811	2.3807	0.6	2.3809	3	1	-1
2.3459	7	2.3457				4	0	0
2.3161	10	2.3164	2.3149	0.9	2.3150	1	5	0
2.2900	7	2.2900				2	2	1
2.2505	4	2.2508	2.2503	0.9	2.2506	3	2	-1
2.1847	9	2.1862	2.1841	0.3	2.1850	0	4	1
2.1599	2	2.1605				3	4	0
2.1296	15	2.1299	2.1282	0.4	2.1285	2	5	0
2.0761	5	2.0744	2.0730	0.7	2.0740	3	3	-1
2.0567	5	2.0563				3	1	1
1.9922	4	1.9920	1.9910	0.9	1.9908	0	6	0
1.9707	6	1.9706				3	2	1
1.9486	6	1.9486	1.9475	0.6	1.9474	1	6	0
1.9357	4	1.9357	1.9356	0.3	1.9354	4	2	-1
1.9121	5	1.9119	1.9116	0.5	1.9111	1	5	-1
1.8990	4	1.8992				3	5	0
			1.8853	0.3	1.8847	3	4	-1
1.7903	4	1.7904				5	2	0
1.6886	4	1.6882	1.6885	0.4	1.3877	4	4	-1
1.6800	5	1.6798	1.6792	0.4	1.6788	1	7	0
1.6680	2	1.6688				5	2	-1
1.6430	2	1.6426				1	6	1
1.6180	4	1.6179				4	3	1
1.5894	4	1.5894	1.5887	0.3	1.5885	0	1	2
1.5722	4	1.5723				3	5	1



Obr. 13 Agregáty tvořené radiálně paprscitě uspořádanými krystaly malachitu v dutině křemenné žiloviny, Horní Halže; šířka záběru 4 mm, foto J. Sejkora.



Obr. 14 Vějířovité až snopkovité agregáty tvořené jehlicovitými krystaly malachitu narůstající na křemen v dutině žiloviny, Horní Halže; šířka záběru 5.5 mm, foto B. Bureš.



maxim proti teoretickým údajům jsou odrazem přednostní orientace preparátu vyvolané štěpností typu $\{h00\}$. Zpřesněné parametry základní cely brochantitu jsou v tabulce 25 porovnány s publikovanými údaji pro tuto minerální fázi. Chemické složení brochantitu (tab. 26) odpovídá ideálnímu vzorci $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$, v kationtu se vedle Cu minoritně uplatňuje Fe (do 0.08 *apfu*) a Al (do 0.02 *apfu*), v aniontu byly v některých bodech vedle S zjištěny i nevelké obsahy P a As (do 0.04 - 0.05 *apfu*). Jeho empirický vzorec (průměr 14 bodových analýz) lze vyjádřit na bázi S+As+P = 1 *apfu* následovně: $(\text{Cu}_{3.98}\text{Fe}_{0.04})_{\Sigma 4.02}(\text{SO}_{4,0.99}(\text{P,AsO}_{4,0.01})(\text{OH})_{6.03})$.

Libethenit byl zjištěn jen vzácně v nevelkých dutinách křemenné žiloviny, kde vytváří idiomorfne vyvinuté, průsvitné, tmavě zelené krystaly o velikosti nepřevyšující 1 mm (obr. 18) v asociaci s pseudomalachitem. Pozorovány byly i jeho nepravidelné agregáty o velikosti do 1 mm s lasturnatým lomem a olivově zelenou barvou, vyplňující drobné dutiny žiloviny. Rentgenová prášková data libethenitu (tab. 27) dobře odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury (Cordson 1978), zpřesněné parametry jeho základní cely jsou v tabulce 28 porovnány s publikovanými údaji. Jeho chemické složení (tab. 29) odpovídá ideálnímu vzorci, zjištěny byly jen minoritní obsahy Fe a Al, které nepřesahují 0.02 *apfu*, v aniontu je P zastupován As v rozsahu pouze do 0.01 *apfu*. Empirický vzorec (průměr osmi bodových analýz) je možno na bázi P+As = 1 *apfu* vyjádřit jako $(\text{Cu}_{2.04}\text{Fe}_{0.01}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 2.06}(\text{PO}_4)(\text{OH})_{1.13}$.

Pseudomalachit patří ke vzácnějším zjištěným minerálním druhům; vytváří zelené polokulovité agregáty o velikosti do 0.4 mm s krystalickým povrchem a radiálně paprscitou vnitřní stavbou narůstající na křemen v drobných dutinách žiloviny (obr. 19). Obvykle vystupuje v asociaci s libethenitem, vzácněji i malachitem. Rentgenové práškové difrakční údaje pseudomalachitu (tab. 30) odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi i teoretickému záznamu,

Obr. 15 Rýhované prizmatické krystaly malachitu narůstající na křemen v dutině žiloviny, Horní Halže; šířka záběru 1.2 mm, foto J. Sejkora.

Tabulka 23 Parametry základní cely malachitu (pro monoklinickou prostorovou grupu $P2_1/a$)

		a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
obvyklý malachit	Horní Halže	9.4915(11)	11.9519(10)	3.2443(3)	98.672(8)	363.83(5)
štěpný malachit	Horní Halže	9.485(4)	11.9449(13)	3.2430(6)	98.74(2)	363.12(19)
Zigan et al. (1977)	synt.	9.502	11.974	3.240	98.75	364.35
Behrens, Girgsdies (2010)	synt.	9.4938(9)	11.9086(11)	3.2457(3)	98.684(5)	362.75(5)

Tabulka 24 Rentgenová prášková data brochantitu z Horní Halže

d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}	h	k	l	d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}	h	k	l	d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}	h	k	l
7.804	4	7.804	1	1	0	2.4729	5	2.4726	5	1	0	2.0167	2	2.0168	5	3	0
6.387	100	6.385	2	0	0	2.4579	3	2.4569	4	0	-2	1.7941	2	1.7940	7	1	0
5.361	33	5.360	2	1	0			2.3826	3	2	-2			1.7401	4	4	-2
3.906	31	3.902	2	2	0	2.3816	1	2.3825	1	2	2	1.7401	2	1.7401	2	4	2
3.193	38	3.193	4	0	0	2.2682	4	2.2679	5	2	0			1.7113	7	1	-2
3.184	7	3.183	1	3	0			2.1864	2	3	-2	1.7116	1	1.7111	5	1	2
2.922	4	2.922	2	3	0	2.1861	1	2.1863	0	3	2	1.5607	2	1.5609	5	5	0
2.680	19	2.680	4	2	0			2.1376	5	1	-2	1.5188	2	1.5187	8	2	0
2.601	3	2.601	3	3	0	2.1346	2	2.1374	3	1	2	1.5049	7	1.5042	2	0	-4
2.519	10	2.518	2	2	-2	2.0810	5	2.0806	6	1	0						
		2.518	0	2	2												

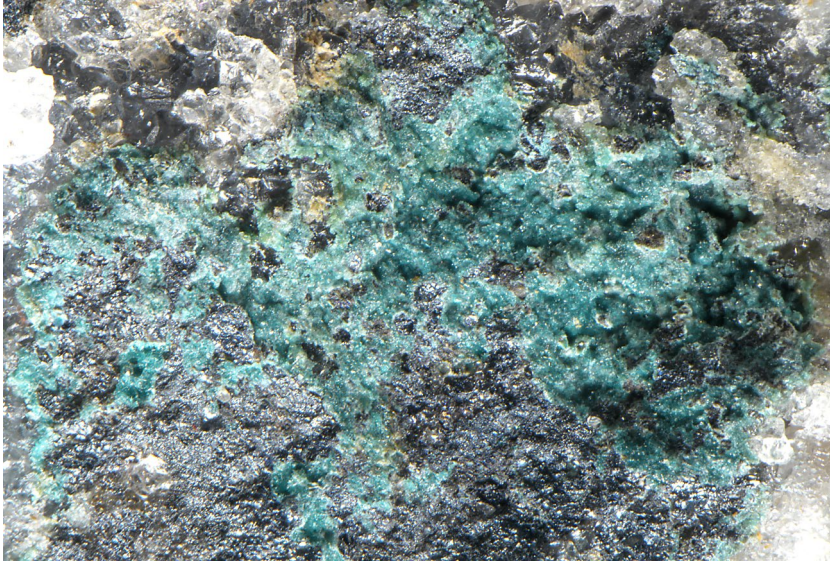
Tabulka 25 Parametry základní cely brochantitu (pro monoklinickou prostorovou grupu $P2_1/a$)

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
tato práce	13.121(2)	9.860(2)	6.0168(15)	103.260(19)	757.6(3)
Števkó et al. (2018)	13.090(4)	9.840(2)	6.015(2)	103.36(3)	753.8(4)
Helliwell, Smith (1997)	13.087(1)	9.835(1)	6.015(2)	103.33(1)	753.34
Merlino et al. (2003)	13.140(2)	9.863(2)	6.024(1)	103.16(3)	760.2(1)
Vrtiška et al. (2017)	13.083(4)	9.844(4)	6.0161(3)	103.32(2)	754.0(6)
Sejkora, Šrein (2012)	13.128(1)	9.8627(8)	6.0345(7)	103.306(8)	760.3(1)
Pauliš et al. (2015)	13.089(4)	9.837(4)	6.019(3)	103.33	754(4)

Tabulka 26 Chemické složení brochantitu z Horní Halže (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
FeO	0.61	0.97	0.10	0.30	0.25	0.48	1.11	0.79	1.05	0.58	0.41	0.28	1.29	0.56	0.41
CuO	69.71	69.13	70.44	70.21	70.83	70.30	69.55	69.04	69.23	69.56	70.51	69.92	67.86	69.61	69.71
Al ₂ O ₃	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	0.11
As ₂ O ₅	0.14	0.00	0.00	0.00	0.98	0.17	0.00	0.32	0.00	0.40	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00
P ₂ O ₅	0.14	0.10	0.46	0.76	0.49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00
SO ₃	17.39	17.23	17.91	16.91	16.61	17.03	17.25	17.58	17.42	17.88	17.34	17.61	17.08	17.52	18.06
H ₂ O*	11.96	11.98	11.77	11.88	11.95	12.17	12.15	11.80	12.12	11.78	12.12	11.91	11.85	12.06	11.89
total	99.98	99.41	100.68	100.06	101.11	100.15	100.06	99.53	100.00	100.20	100.50	99.84	98.08	99.94	100.18
Fe	0.039	0.062	0.006	0.019	0.016	0.031	0.072	0.049	0.067	0.036	0.026	0.018	0.084	0.036	0.025
Cu	3.977	4.012	3.847	3.977	3.995	4.126	4.058	3.903	4.000	3.856	4.061	3.977	3.999	3.999	3.885
Al	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.016	0.000	0.000	0.000	0.000	0.017	0.010
As	0.006	0.000	0.000	0.000	0.038	0.007	0.000	0.013	0.000	0.015	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000
P	0.009	0.007	0.028	0.048	0.031	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000
S	0.986	0.993	0.972	0.952	0.931	0.993	1.000	0.987	1.000	0.985	0.992	0.995	1.000	1.000	1.000
OH	6.025	6.140	5.677	5.943	5.952	6.308	6.260	5.891	6.184	5.766	6.164	5.983	6.167	6.118	5.852

mean - průměr 14 bodových analýz, H₂O* obsah vypočtený na základě vyrovnání nábojů, koeficienty empirických vzorců počítány na bázi S+P+As = 1 *apfu*.



Obr. 16 Zelené, jemně krystalické povlaky brochantitu narůstající na částečně supergenně alterovaný djurleit, Horní Halže; šířka záběru 5 mm, foto J. Sejkora.



Obr. 17 Drobné zelené agregáty brochantitu tvořené jehlicovitými krystaly v dutině žiloviny, Horní Halže; šířka záběru 3 mm, foto B. Bureš.



kteřý byl vypočítán z údajů o krystalové struktuře pseudomalachitu publikovaných v práci Shoemaker et al. (1977). Menší počet pozorovaných difrakčních maxim a rozdíly v jejich intenzitě proti teoretickému záznamu jsou způsobeny zejména zcela minimálním množstvím materiálu dostupného pro experiment. Zpřesněné parametry jeho základní cely jsou v tabulce 31 porovnány s publikovanými údaji pro tuto minerální fázi. Zjištěné chemické složení (tab. 32) odpovídá ideální stechiometrii, v kationtu byly zjištěny jen minoritní obsahy Fe (do 0.09 *apfu*), v aniontu je dominantní As částečně substituován P (do 0.13 *apfu*), empirický vzorec (průměr 13 bodových analýz) je možno na bázi $P+As = 2$ *apfu* vyjádřit následovně: $(Cu_{5.04}Fe_{0.03})_{25.07}(PO_4)_{4.1.95}(AsO_4)_{4.0.05}(OH)_{4.14}$.

Závěr

Nově byl studován drobný, ale mineralogicky zajímavý výskyt Cu-mineralizace zjištěné v haldovém materiálu opuštěné historické štolý po těžbě Fe rud u Horní Halže (dnes část obce Měděnec). V křemenné žilovině, vedle nehojného hematitu a pyritu, lokálně vystupují Cu-sulfidy. Vznik nejhojnějšího djurleitu můžeme pravděpodobně klást ještě do závěru hydrotermálního přínosu, kdy musel vznikat za teplot pod 93 °C (Posfai, Buseck 1994). Vznik ostatních Cu-sulfidů - roxbyitu, anilitu a mladšího spionkopitu a covellinu - je už spíše vázán na supergenní přeměnu v podmínkách tzv. cementační zóny. Analogický může být i vznik asociace bornit/*half-bornit*/anilit zjištěný v některých vzorcích, i když v tomto případě nelze vyloučit, že se může jednat o výsledek rozpadu původního pevného roztoku (proti ideálnímu bornitu zřetelně obohaceného Cu) vzniklého ještě v hydrotermální etapě. Vznik kyslíkatých Cu minerálů (malachit, brochantit, libethenit, pseudomalachit) a goethitu už je zřetelně vázán na supergenní podmínky, část malachitu a brochantitu vznikla pak (sub)recentním zvětváváním Cu-sulfidů v haldovém materiálu.

Obr. 18 Tmavě zelený idiomorfní krystal libethenitu narůstající na křemen v dutině žiloviny v asociaci s polokulovitými zelenými agregáty pseudomalachitu, Horní Halže; šířka záběru 2 mm, foto B. Bureš.

Tabulka 27 Rentgenová prášková data libethenitu z Horní Halže

d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}	h	k	l	d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}	h	k	l	d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}	h	k	l
5.818	32	5.817	1	1	0	2.3776	21	2.3775	2	0	2	1.6635	4	1.6634	4	0	2
4.821	28	4.821	0	1	1	2.3477	5	2.3479	3	1	1	1.6445	3	1.6445	1	5	0
4.754	42	4.755	1	0	1	2.3099	11	2.3095	1	2	2	1.6195	8	1.6193	3	3	2
4.139	3	4.138	1	1	1	2.2635	2	2.2641	3	2	0	1.5847	4	1.5850	3	0	3
3.725	25	3.725	1	2	0	2.0693	2	2.0690	2	2	2			1.5840	5	1	0
3.635	8	3.635	2	1	0	1.9677	2	1.9674	1	3	2	1.5832	5	1.5839	1	5	1
2.944	6	2.944	0	0	2	1.9317	2	1.9318	3	1	2	1.5761	2	1.5760	1	3	3
2.909	33	2.909	2	2	0	1.9210	2	1.9208	1	4	1	1.5736	2	1.5739	2	4	2
2.645	100	2.645	1	3	0	1.9065	7	1.9068	1	0	3	1.5466	6	1.5465	4	2	2
2.627	28	2.626	1	1	2	1.8600	3	1.8601	4	1	1	1.5294	1	1.5296	5	1	1
2.609	11	2.608	2	2	1	1.8181	3	1.8176	4	2	0	1.5053	2	1.5057	5	2	0
2.560	18	2.560	3	1	0	1.8122	1	1.8122	2	3	2	1.4721	6	1.4718	0	0	4
2.529	5	2.528	0	3	1	1.7946	1	1.7947	3	2	2	1.4544	4	1.4543	4	4	0
2.4450	7	2.4454	3	0	1	1.7368	1	1.7367	4	2	1	1.4264	4	1.4268	1	1	4
2.4127	12	2.4126	1	3	1	1.7098	8	1.7094	0	4	2						

Tabulka 28 Parametry základní cely libethenitu (pro ortorombickou prostorovou grupu *Pnmm*)

		a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]
tato práce	Horní Halže	8.0649(5)	8.3992(6)	5.8872(4)	398.79(3)
Sejkora et al. (2021)	Hřebečná	8.0902(10)	8.4139(11)	5.8938(11)	401.20(6)
Števko et al. (2017)	Ľubietová - Podlipa	8.062(1)	8.393(2)	5.885(1)	398.2(1)
Števko et al. (2017)	Ľubietová - Rainer	8.066(1)	8.396(1)	5.8866(9)	398.6(1)
Števko et al. (2017)	Ľubietová - Podlipa	8.069(2)	8.397(1)	5.8857(4)	398.8(1)
Števko et al. (2017)	Ľubietová - Rainer	8.064(1)	8.394(1)	5.887(1)	398.5(1)
Števko et al. (2017)	Ľubietová - Podlipa	8.286(1)	8.279(1)	5.903(1)	404.9(2)
Števko et al. (2017)	Ľubietová - Rainer	8.071(1)	8.399(1)	5.886(1)	399.02(2)
Števko et al. (2017)	Ľubietová - Rainer	8.065(1)	8.392(1)	5.894(1)	398.9(1)
Cordsen (1978)	Ľubietová	8.071(2)	8.403(4)	5.898(3)	400.01
Zema et al. (2010)	Ľubietová	8.0614(2)	8.3972(2)	5.8870(1)	398.51(2)
Lafuente et al. (2015)	Ľubietová	8.0623(3)	8.4001(4)	5.8892(2)	398.84(2)

Tabulka 29 Chemické složení libethenitu z Horní Halže (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8
FeO	0.24	0.22	0.16	0.50	0.53	0.33	0.08	0.02	0.08
CuO	67.20	66.72	67.25	67.63	66.40	67.00	67.88	67.52	67.22
Al ₂ O ₃	0.21	0.19	0.24	0.36	0.50	0.14	0.23	0.00	0.00
As ₂ O ₅	0.24	0.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.53	0.39	0.54
P ₂ O ₅	29.18	28.77	28.83	29.25	28.86	29.30	29.40	29.54	29.50
H ₂ O*	4.22	4.21	4.42	4.50	4.45	4.17	4.20	3.96	3.88
total	101.29	100.54	100.90	102.24	100.74	100.94	102.32	101.43	101.22
Fe	0.008	0.007	0.005	0.017	0.018	0.011	0.003	0.001	0.003
Cu	2.045	2.050	2.081	2.063	2.053	2.040	2.037	2.023	2.010
Al	0.010	0.009	0.012	0.017	0.024	0.007	0.011	0.000	0.000
As	0.005	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	0.011	0.008	0.011
P	0.995	0.991	1.000	1.000	1.000	1.000	0.989	0.992	0.989
OH	1.134	1.142	1.208	1.212	1.215	1.121	1.113	1.048	1.025

mean - průměr 8 bodových analýz, H₂O* obsah vypočtený na základě vyrovnání nábojů, koeficienty empirických vzorců počítány na bázi P+As = 1 *apfu*.

Tabulka 30 Rentgenová prášková data pseudomalachitu z Horní Halže

d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}	h	k	l	d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}	h	k	l	d_{obs}	l_{obs}	d_{calc}	h	k	l
4.773	3	4.765	0	1	2	2.876	6	2.875	0	2	0	2.2386	6	2.2405	0	1	7
4.478	100	4.478	1	0	0	2.831	1	2.835	0	2	1			2.2392	2	0	0
3.470	6	3.470	1	1	-1	2.725	3	2.724	0	2	2	2.0952	3	2.0945	1	2	4
3.449	16	3.450	1	1	1	2.4349	3	2.4345	1	1	5	2.0168	1	2.0175	1	1	-7
3.115	2	3.114	1	0	-4	2.4201	3	2.4176	1	0	-6	1.9474	2	1.9476	2	1	3
3.057	2	3.058	1	0	4	2.3923	30	2.3920	1	2	1			1.7666	2	2	0
2.980	7	2.980	1	1	3	2.3333	3	2.3333	1	2	-2	1.7662	2	1.7658	2	1	5
2.931	1	2.930	0	1	5	2.3215	7	2.3211	1	2	2						

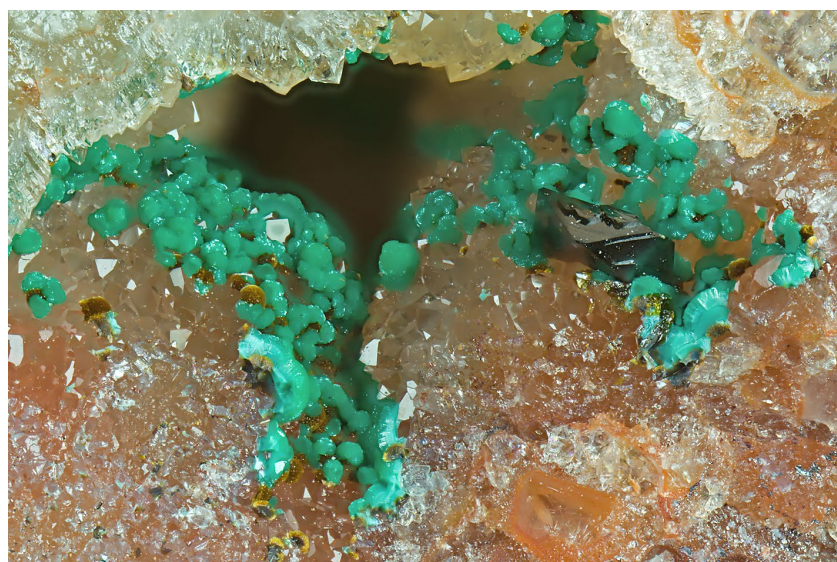
Tabulka 31 Parametry základní cely pseudomalachitu (pro monoklinickou prostorovou grupu $P2_1/c$)

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
tato práce	4.4791(11)	5.7499(15)	17.033(5)	91.06(2)	438.59(15)
Števko et al. (2020)	4.4805(5)	5.7504(6)	17.045(2)	91.12(1)	439.06(6)
Toman et al. (2016)	4.4781(2)	5.7590(2)	17.0278(8)	90.894(4)	439.09(2)
Števko et al. (2008)	4.4799(5)	5.7485(7)	17.061(2)	91.13(1)	439.27(6)
Malý, Sejkora (2004)	4.484(1)	5.755(1)	17.049(5)	91.11(2)	439.8(1)
Shoemaker et al. (1977)	4.4728(4)	5.7469(5)	17.032(3)	91.043(7)	437.7
Ghose (1963)	4.47	5.75	17.08	91.12	438.9
Hutton (1959)	4.471(5)	5.747(7)	17.02(2)	91.01(8)	437.3(6)
Berry (1950)	4.47(1)	5.75(1)	17.01(5)	90.9 (2)	436.(1)

Tabulka 32 Chemické složení pseudomalachitu z Horní Halže (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
FeO	0.38	0.19	0.18	0.30	0.20	0.10	0.08	0.07	0.13	0.75	0.21	1.13	0.96	0.63
CuO	68.11	68.21	68.00	67.90	68.73	68.91	69.43	69.79	67.15	67.03	69.41	65.22	67.39	68.23
As ₂ O ₅	0.99	1.53	1.95	2.49	1.25	0.76	1.19	0.99	1.31	0.00	0.27	0.54	0.14	0.42
P ₂ O ₅	23.50	22.77	22.88	22.67	23.89	23.69	23.01	23.90	23.00	24.41	24.21	23.42	23.52	24.12
H ₂ O*	6.34	6.47	6.28	6.24	6.23	6.43	6.70	6.49	6.18	6.08	6.49	6.01	6.52	6.33
total	99.31	99.17	99.29	99.60	100.30	99.89	100.41	101.24	97.77	98.27	100.59	96.32	98.53	99.73
Fe	0.031	0.016	0.015	0.024	0.016	0.008	0.007	0.006	0.011	0.061	0.017	0.094	0.080	0.051
Cu	5.041	5.133	5.038	5.005	4.973	5.090	5.218	5.081	5.033	4.900	5.081	4.900	5.094	4.994
As	0.051	0.080	0.100	0.127	0.063	0.039	0.062	0.050	0.068	0.000	0.014	0.028	0.007	0.021
P	1.949	1.920	1.900	1.873	1.937	1.961	1.938	1.950	1.932	2.000	1.986	1.972	1.993	1.979
OH	4.144	4.299	4.109	4.062	3.981	4.194	4.446	4.172	4.090	3.925	4.195	3.987	4.352	4.092

mean - průměr 13 bodových analýz, H₂O* obsah vypočtený na základě vyrovnání nábojů, koeficienty empirických vzorců počítány na bázi P+As = 2 apfu.



Obr. 19 Polokulovitě zelené agregáty pseudomalachitu narůstající na křemen v dutině žiloviny v asociaci s tmavě zeleným krystalem libethenitu, Horní Halže; šířka záběru 3.9 mm, foto B. Bureš.

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat za fotografie minerálů B. Burešovi z Prahy. Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování výzkumné organizace Národní muzeum (00023272 – cíl DKRVO 1.1.c).

Literatura

- ALVAREZ M, SILEO EE, RUEDA E H (2008) Structure and reactivity of synthetic Co-substituted goethites. *Am Mineral* 93(4): 584-590
- ANTHONY JW, BIDEAUX RA, BLADH KW, NICHOLS MC (1990) *Handbook of Mineralogy. Volume I Elements, Sulfides, Sulfosalts*. 588 s., Mineral Data Publishing Tuscon
- BEHRENS M, GIRGSDIES F (2010) Structural effects of Cu/Zn substitution in the malachite-rosasite system. *Z Anorg Allg Chem* 636: 919-927
- BERRY LG (1950) On pseudomalachite and cornetite. *Am Mineral* 35: 365-385
- BERRY LG (1954) Crystal structure of Covellite, CuS, and Klockmannite, CuSe. *Am Mineral* 39: 504-509
- BÍLEK J, JANGL L, URBAN J (1976) Dějiny hornictví na Chomutovsku. Vlastivědné muzeum v Chomutově
- BURNHAM CHW (1962) Lattice constant refinement. *Carnegie Inst Washington Year Book* 61: 132-135
- CORDSEN A (1978) A crystal-structure refinement of libethenite. *Can Mineral* 16: 153-157
- DJURLE S (1958) X-ray study of Cu-S system. *Acta Chem Scand* 12: 1415-1426
- EVANS HT (1979) The crystal structures of low chalcocite and djurleite. *Zeit Krist* 150(1-4): 299-320.
- EVANS HT, KONNERT JA (1976) Crystal structure refinement of covellite. *Am Mineral* 61: 996-1000
- GABLINA IF, MOZGOVA NN, BORODAEV YS, STEPANOVA TV, CHERKASHEV GA, IL'IN MI (2000) Copper sulfide association in recent oceanic ores of the Logachev hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge, 14 degrees 45' N). *Geol Ore Depos* 42: 296-316
- GHOSE S (1963) The crystal structure of pseudomalachite, $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$. *Acta Cryst* 16: 124-128
- GOBLE RJ (1980) Copper sulfides from Alberta: yarrowite Cu_9S_8 and spionkopite $Cu_{39}S_{28}$. *Can Mineral* 18: 511-518
- GOBLE RJ (1981) The leaching of copper from anilite and the production of metastable copper sulfide structure. *Can Mineral* 19: 583-592
- GOBLE RJ, ROBINSON G (1980) Geerite, $Cu_{1,60}S$, a new copper sulfide from Dekalb township, New York. *Can Mineral* 18, 519-523
- GRØNVOLD F, WESTRUM EF (1980) The anilite/low digenite transition. *Am Mineral* 65: 574-575
- HATERT F (2005) Transformation sequences of copper sulfides at Vielsalm, Stavelot Massif, Belgium. *Can Mineral* 43: 623-635
- HELLIWELL M, SMITH JV (1997) Brochantite. *Acta Cryst C* 53: 1369-1371
- HUTTON CO (1959) An occurrence of pseudomalachite at Safford, Arizona. *Am Mineral* 44: 1298-1301
- HYRŠL J, KORBEL P (2008) Tschechien & Slowakei Mineralien und Fundstellen. Rainer Bode, Haltern
- KOTO K, MORIMOTO N (1970) The crystal structure of anilite. *Acta Cryst B* 26(7): 915-924
- KUCHA H (1979) Anilite, Cu_4S_4 from Lubin mine, Lower Silesia, Poland. *Mineral Polon* 10: 89-93
- KUCHA H, MAYER W, PIESTRZYŃSKI A, WIECZOREK A (1981) The replacement of rutile by chalcocite in the Zechstein copper ores of the Fore-Sudetic Monocline. *Mineral Polon* 12(1): 69-76
- LAFUENTE B, DOENS RT, YANG H, STONE N (2015) The power of databases: the RRUFF project. In: ARMBRUSTER T, DANISI RM, eds. *Highlights in Mineralogical Crystallography*: 1-30, W. De Gruyter, Berlin
- LITOCHEB J, SEJKORA J, ŠREIN V, MALEC J (2009) Kašperskohorské zlato (Šumava, Česká republika). *Bull mineral-petrolog odd Nár Muz (Praha)* 17(1): 1-13
- MALÝ KD, 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, $Cu_4SO_4(OH)_6$: OD character, polytypism and crystal structures. *Eur J Mineral* 15: 267-275
- MORIMOTO N, KATO K (1970) Phase relations of the Cu-S system at low temperatures: stability of anilite. *Am Mineral* 55: 106-117
- MUMME WG, SPARROW GJ, WALKER GS (1988) Roxbyite, a new copper sulphide mineral from the Olympic Dam deposit, Roxby Downs, South Australia. *Mineral Mag* 52: 323-330
- MUMME WG, GABLE RW, PETŘÍČEK V (2012) The crystal structure of roxbyite, $Cu_{58}S_{32}$. *Can Mineral* 50(2): 423-430
- NAGAI T, KAGI H, YAMANAKA T (2003) Variation of hydrogen bonded O... O distances in goethite at high pressure. *Am Mineral* 88(10): 1423-1427
- OKRUSCH M, LORENZ JA, WEYER S (2007) The genesis of sulfide assemblages in the former Wilhemine mine, Spessart, Bavaria, Germany. *Can Mineral* 45: 723-750
- ONDRUŠ P (1993) ZDS - A computer program for analysis of X-ray powder diffraction patterns. *Materials Science Forum*, 133-136, 297-300, EPDIC-2. Enschede
- PAULIŠ P, VRTIŠKA L, SEJKORA J, MALÍKOVÁ R, HLOUŠEK J, DVOŘÁK Z, GRAMBLÍČKA R, POUR O, LUDVÍK J (2015) Supergenní mineralizace cínového ložiska Zlatý Kopec v Krušných horách (Česká republika). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 23(2): 182-200
- PIESTRZYŃSKI A, PIECZONKA J, GŁUSZEK A (2002) Redbed-type gold mineralisation, Kupferschiefer, south-west Poland. *Mineral Deposita* 37(5): 512-528
- POSFAL M, BUSECK PR (1994) Djurleite, digenite, and chalcocite: intergrowths and transformations. *Am Mineral* 79(3-4): 308-315
- POUCHOU J, PICOIR F (1985) „PAP“ (ppz) procedure for improved quantitative microanalysis. In: Armstrong JT (ed): *Microbeam Analysis*: 104-106. San Francisco Press San Francisco
- SEJKORA J, ŠKOVÍRA J (2009) Makroskopický covellin z rudního revíru Krupka v Krušných horách (Česká republika). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 17(2): 31-34
- 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
- SEJKORA J, ŠKÁCHA P, KOPECKÝ S SEN, KOPECKÝ S JUN, PAULIŠ P, MALÍKOVÁ R, VELEBIL D (2016) Se a Cu mineralizace z Bílé Vody u Javorníka (Česká republika). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 24(2): 161-177

- SEJKORA J, PAULIŠ P, GRAMBLIČKA R, MALÍKOVÁ R, POUR O, DOLNÍČEK Z, ULMANOVÁ J, VRTIŠKA L (2019) Nově zjištěná Bi-Co-Ni-As-U-V mineralizace přísečnického rudního revíru v Krušných horách (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 27(1): 1-37
- SEJKORA J, PAULIŠ P, URBAN M, DOLNÍČEK Z, ULMANOVÁ J, POUR O (2021) Mineralogie křemenných žil ložiska cínových rud Hřebečná u Abertam v Krušných horách. Bull Mineral Petrolog 29(1): 131-163
- SHOEMAKER GL, ANDERSON JB, KOSTINER E (1977) Refinement of the crystal structure of pseudomalachite. Am Mineral 62: 1042-1048
- SILLITOE RH, CLARK AH (1969) Copper and copper-iron sulfides as the initial products of supergene oxidation, Copiapó mining district, northern Chile. Am Mineral 54: 1684-1710
- ŠKÁCHA P, SEJKORA J (2013) Výskyt cinnabaritu s mikroskopickým gortdrumitem na ložisku Vrančice u Příbrami (Česká republika). Bull mineral-petrolog odd Nár Muz (Praha) 21(1): 57-61
- ŠREIN V (1995) Perspektivní naleziště ametystů Krušných hor. Minerál 3(1): 24-28
- ŠTEVKO M, SEJKORA J, OZDÍN D (2008) Henclová - nová lokalita pseudomalachitu v Slovenskej republike. Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 16: 36-39
- ŠTEVKO M, SEJKORA J, SÚLOVEC Š (2017) Príspevok k chemickému zloženiu libethenitu z typovej lokality: ložisko Podlipa, Ľubietová (Slovenská republika). Bull Mineral Petrolog 25(2): 252-259
- ŠTEVKO M, SEJKORA J, MALÍKOVÁ R (2018) Nové údaje o supergenných mineráloch z ložiska Banská Štiavnica (Slovenská republika). Bull Mineral Petrolog 26(1): 90-101
- ŠTEVKO M, SEJKORA J, DOLNÍČEK Z (2020) Pseudomalachit z lokality Zadné Breziny pri Gemerskej Polome (Slovenská republika). Bull Mineral Petrolog 28(2): 290-294
- TOMAN J, HRAZDIL V, SEJKORA J (2016) Pseudomalachit a descloizit v supergenní minerální asociaci z lokality Krucemburk (Česká republika). Acta Mus Moraviae, Sci geol 101(1-2): 33-43
- URBAN M, CRKAL J (2021) Po stopách historie obce Měděnec a okolí. Obec Měděnec. 256 s
- VRTIŠKA L, PAULIŠ P, GRAMBLIČKA R, SEJKORA J, MALÍKOVÁ R, POUR O (2017) Supergenní mineralizace rudního revíru Michalovy Hory (Česká republika). Bull Mineral-Petrolog Odd Nár Muz (Praha) 25(2): 228-244
- YANG H, LU R, DOWNS RT, COSTIN G (2006) Goethite, α -Fe-O(OH), from single-crystal data. Acta Cryst E62(12): i250-i252
- 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
- ZEMA M, TARANTINO SC, CALLEGARI AM (2010) Thermal behaviour of libethenite from room temperature up to dehydration. Mineral Mag 74: 553-565
- ZIGAN F, JOSWIG W, SCHUSTER HD, MASON SA (1977) Verfeinerung der Struktur von Malachit, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, durch Neutronenbeugung. Zeit Krist 145(1-6): 412-426