

<https://doi.org/10.46861/bmp.31.177>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

# Hydrotermální a supergenní mineralizace křemen-kalcitové žíly z kamenolomu Smrčnick, Lipová-lázně u Jeseníku (Česká republika)

## Hydrothermal and supergene mineralization of quartz-calcite vein from the quarry Smrčnick, Lipová-lázně near Jeseník (Czech Republic)

PETR PAULIŠ<sup>1,2)\*</sup>, JIŘÍ SEJKORA<sup>2)</sup>, VLASTIMIL TOEGEL<sup>3)</sup>, ZDENĚK DOLNÍČEK<sup>2)</sup>, ONDŘEJ POUR<sup>4)</sup>, LUBOŠ VRTIŠKA<sup>2)</sup>, RADANA MALÍKOVÁ<sup>2)</sup> A MIROSLAV NEPEJCHAL<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup>Smíškova 564, 284 01 Kutná Hora; \*e-mail: petr.paulis@post.cz

<sup>2)</sup>Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice

<sup>3)</sup>Medlov 251, 783 91 Uničov

<sup>4)</sup>Česká geologická služba, Geologická 6, 152 00 Praha 5

<sup>5)</sup>Žižkova 8, 787 01 Šumperk

PAULIŠ P, SEJKORA J, TOEGEL V, DOLNÍČEK Z, POUR O, VRTIŠKA L, MALÍKOVÁ R, NEPEJCHAL M (2023) Hydrotermální a supergenní mineralizace křemen-kalcitové žíly z kamenolomu Smrčnick, Lipová-lázně u Jeseníku (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 31(2): 177-208 ISSN 2570-7337

### Abstract

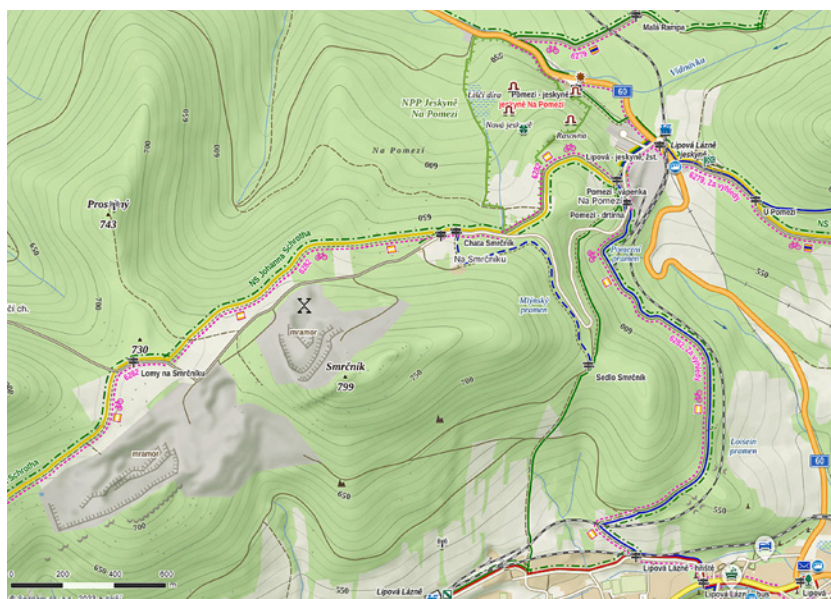
An extraordinary rich supergene mineral association (about 20 determined mineral species) has been discovered in an active marble quarry Smrčnick located at NW slope of the hill Smrčnick (799 m a.s.l.), 2 km NW of the village Lipová-Lázně, 7 km WNW of Jeseník, Rychlebské hory Mountains, Czech Republic. The origin of supergene minerals is connected with weathering of primary sulphides (galena, chalcopyrite, sphalerite) in quartz-calcite hydrothermal vein in the conditions of supergene zone *in-situ*. The most common supergene mineral is cerussite, quite abundant are anglesite, phosphohedyphane, hemimorphite, malachite, chrysocolla, fornacite and vauquelinite. Other determined minerals are rare: aurichalcite, caledonite, cesárolite, conichalcite, descloizite, duftite, leadhillite, linarite, mottramite, plumbojarosite, rosasite and wulfenite. 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:** Pb hydrothermal mineralization, supergene mineralization, carbonates, phosphates, arsenates, vanadates, molybdates, chromates, quarry Smrčnick, Lipová near Jeseník, Czech Republic

Obdrženo 20. 9. 2023; přijato 22. 11. 2023

### Úvod

Ložisko čistých krystalických vápenců a zajímavá mineralogická lokalita, která je známá pod různými názvy Horní Lipová, Na Pomezí či Smrčnick, se nachází mezi kótami Kopřivný (823 m n. m.), Prosečný (743 m n. m.) a Smrčnick (799 m n. m.), 2 km zjz. od železniční zastávky Lipová - jeskyně, asi 6 km zsz. od města Jeseník, na katastru obce Lipová-lázně (obr. 1). V současné době se tu nacházejí dva činné lomy označované jako lomy Smrčnick (sz. úbočí stejnojmenné kóty 799 m n. m.; obr. 2) a Pomezí, které jsou dostupné po silnici vedoucí od železniční zastávky Lipová - jeskyně. Majitelem lomů je společnost Omya CZ s.r.o., která patří do skupiny Omya se sídlem v Oftringenu (Švýcarsko). Skupina je jedním z hlavních světo-



Obr. 1 Lokalizace místa nálezu (X); upraveno podle [www.mapy.cz](http://www.mapy.cz).



**Obr. 2** Kamenolom Smrčnick u Lipové-lázní, fotografováno z místa výskytu křemenné žíly s galenitem, foto P. Pauliš, 2022.



**Obr. 3** Skrývkové práce v prostoru výskytu křemenné žíly s galenitem v kamenolomu Smrčnick, foto P. Pauliš, 2022.



**Obr. 4** Fragment křemenné žíly s galenitem ze Smrčnicku, foto P. Pauliš.

vých producentů minerálních plniv na bázi uhličitanu vápenatého.

Širší oblast byla již od 19. století předmětem zájmů rudních prospektorů a příležitostných kutacích pokusů. Mramory na ložisku Smrčnick byly v minulosti těženy různými podnikateli a z té doby na tomto území pochází několik lomů, které zůstaly po 2. světové válce opuštěné. Teprve v letech 1958 - 1959 byl na žádost podniku Výroba stavebních hmot KPP Olomouc uskutečněn národním podnikem Nerudný průzkum Brno, závod Rýmařov geologicko-technologický průzkum za účelem zajištění surovin pro výrobu teracových drtí a mletého vápence. V průběhu této akce bylo ložisko předáno Severomoravskému průmyslu kamene n. p. Jeseník, jenž po delimitaci v roce 1966 splynul s ČMPK n. p., Hradec Králové. V rámci této průzkumné akce byly na ložisku, které se nachází v prostoru od obce Na Pomezí po kótu Smrčnick, vyčísleny celkové zásoby krystalických vápenců v objemu 12.252 milionů tun (Grünnerová, Horák 1985). Zprvu byla těžená surovina využívána pro výrobu teracových a mozaikových dlaždic. Později byla těžba v lomu převedena do nově vzniklého s. p. TERAMO Vápenná, ve kterém byla vedle výroby dlaždic a mletého vápence zavedena koncem osmdesátých let minulého století i výroba mikromletých karbonátových plniv (Zellinger 1998). V roce 1990 se závod TERAMO ve Vápenné osamostatnil a o tři roky později, v roce 1993, získala většinový podíl v podniku společnost Omya GmbH z Gummernu. Od roku 1997 je jediným vlastníkem společnosti Omya CZ s.r.o. skupina Omya. V současné době je společnost Omya CZ s.r.o. největším výrobcem jemně mletého plniva a důkladně oddělených drcených materiálů na bázi uhličitanu vápenatého v České republice.

### Geologie a mineralogie lokality

Celá oblast je součástí regionální geologické jednotky silezika, ve které tvoří součást krystalinického komplexu keprnické skupiny a svrchního oddílu skupiny Branné. Stáří svrchního oddílu skupiny Branné, jehož součástí jsou zdejší ložiska mramorů, je považováno za devonské. Na bázi oddílu, v podloží krystalických vápenců, je kvarcitová zóna (muskovitické, biotiticko-muskovitické a stauroliticko-muskovitické kvarcify), nad ní se střídají sericitické kvarcify s polohami fylitů a fylitických svorů. Nad nimi je ložisková poloha mramorů, nad kte-

rou jsou opět vyvinuty kvarcity s vložkou krystalických vápenců (Kalenda 1998). Ložiska Lipová-lázně – Na Pomezí a Lipová-lázně – Smrčnick tvoří pruh krystalických vápenců v délce cca 1400 m, který vychází na povrch v souvislém pruhu směru SV - JZ, začínající na okrajovém sudetském zlomu v prostoru jeskyně Na Pomezí a pokračuje k JZ přes vrchol Smrčnicku s lomem, přes sedlo s těžebnou firmou Omya a kótu 735 m n. m. dále k Horní Lipové. Mramory jsou uloženy v lavicích směru SV - JZ s úklonem 35 - 50° k SZ a jsou rozděleny příčnými poruchami. Jejich pravá mocnost se pohybuje mezi 70 a 90 m, převážně však kolem 80 m. Směrem k JZ se poloha poněkud zužuje, což souvisí se strmějším úklonem podložních kvarcitů v této části (Kalenda 1998).

Těžba probíhá ve středně až hrubě zrnitých kalcitických mramorech převážně bílé až světle šedé barvy (Grünnerová 1987). V některých partiích ložiska převládá modravě šedý kalcitický mramor, jenž obsahuje grafitický pigment. Ten je často koncentrován v určitých horninových páscích; hornina pak může mít velmi výraznou páskovanou texturu. Na složení mramorů se téměř výhradně podílejí kalcit, ojediněle šupinky flogopitu, muskovitu, chloritu a malá zrna pyritu (Zimák, Štelcl 2004). Jemně rozptýlený pyrit se vyskytuje převážně v tmavších typech horniny, kde tvoří jemnou impregnaci nebo drobná hnízda kolem 1 mm velká. Z litologického hlediska jsou krystalické vápence značně homogenní, pouze vzácně se v nich objevují vložky sericitických kvarcitů, jílovitých břidlic, chloritických břidlic, erlanů, rul nebo pegmatitů. Tyto vložky však nepřesahují pravou mocnost 15 cm. Krystalický vápeneč ložiska Pomezí se liší od mramorů Smrčnicku tím, že je většinou postižen tlakovou deformací s vývojem kataklastických textur. Hlavně na radiálních puklinových systémech nebo na jejich křížení s horizontálními puklinami je na ložisku vyvinuto krasovění. V hornině jsou vyvinuty tři hlavní puklinové systémy, nejvýraznější je systém 330/85 - 90°, často se zkrasověním a povlaky Fe-oxidů. Na tektonické poruchy směru SZ - JV je vázána žilovina s Fe-bohatým kalcitem. Směrem k sv. okraji ložiska přibývá hydrotermálních křemen-karbonátových, méně pak křemenných žil, často s obsahem sulfidů a supergenní mineralizací. Přírodním kanálem hydroterm byla zřejmě oslabená místa příčných zlomů (Grünnerová, Horák 1985).



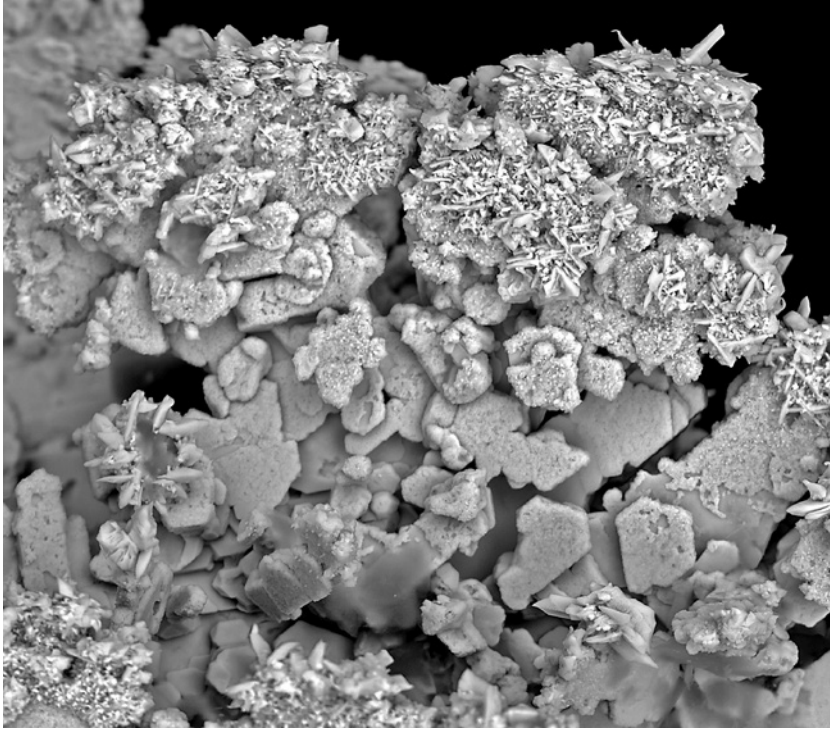
**Obr. 5** Krystal galenitu v křemenné žilovině. Velikost krystalu 3 cm, foto B. Bureš.



**Obr. 6** Agregát tabulkovitých krystalů hematitu ze Smrčnicku. Šířka záběru 8.8 mm, foto B. Bureš.



**Obr. 7** Keřičkovitý agregát ryzího stříbra ze Smrčnicku. Šířka záběru 4 mm, foto B. Bureš.



Z genetického hlediska je ložisko považováno za sedimentární, slabě až středně metamorfované. Původní sedimentární horniny charakterizované písčítým, jílovitým a karbonátovým materiálem byly při regionální metamorfóze přeměněny na kvarcicity, fylity, břidlice a krystalické vápence. Při sedimentaci se vyskytly sedimentační hiáty spojené s erozí karbonátů i okolních nekarbonátových hornin (Kalenda 1998). V rámci výpočtu zásob (Kalenda 1998) byly na ložisku vymezeny dva typy surovin, vápence vysokoprocenní, vhodné pro sklářské, gumárenské, chemické, hutní aj. účely, a vápence ostatní, použitelné pro výrobu drceného kameniva apod.

První výskyt Cu mineralizace vtroušené ve zdejších mramorech zaznamenali Kiegler, Kralík (1935-1936). Později objevil Kruša (1952) na jižním svahu kóty Kopřivný (dříve Nesselkoppe) důlní dílo označované jako Bohrloch. První nálezovou zprávu o výskytu chalkopyritu a supergenní mineralizace v hydrotermálních žilách v lomech Na Pomezí publikovali Morávek, Sládek (1978). Obě lokality (Bohrloch i Na Pomezí) popsali Čermák, Fojt (1981), kteří konstatovali jejich paragenetickou shodu. Podstatnými složkami hydrotermálních křemen-karbonátových žil a žilníků o mocnosti do 60 cm, které byly odkryty těžbou v lomu, jsou křemen (v drúzových dutinách tvoří až 2 cm velké krystaly) a kalcit, jenž je často hnědě zbarven jemně rozptýleným primárním goethitem. Sulfidy jsou na těchto žilách zastoupeny lokálně velmi hojným chalkopyritem (zrnité agregáty o velikosti až několik cm), spíše sporadicky je přítomen pyrit. Z primárních rudních minerálů se vyskytuje také pyroluzit, často společně s



**Obr. 8** Jehlicovité krystaly akantitu na ryzím stříbrě ze Smrčnicku. Šířka záběru 32  $\mu$ m, BSE foto O. Pour.

**Obr. 9** Srostlice čirých až bělavých krystalů cerusitu ze Smrčnicku. Šířka záběru 6.8 mm, foto B. Bureš.

**Obr. 10** Tmavě zbarvený krystal cerusitu ze Smrčnicku. Šířka záběru 10 mm, foto B. Bureš.

goethitem, jenž zde byl nalezen též v podobě drobných krystalů. Hydrotermální žilovina je místy silně postižena supergenními procesy. Vedle dominantního okrově hnědého limonitu je jejich produktem také *stilpnosiderit* (černý, smolně lesklý limonit obsahující až 40 hm. % CuO, pseudomorfovaný chalkopyrit), chryzokol provázený malachitem, a alofán. Mikroskopicky byl zjištěn supergenní chalkozín a covellin (Morávek, Sládek 1978). Nejvýznamnějšími supergenními minerály jsou malachit a chryzokol. Malachit se objevuje v podobě zelených povlaků, kůr, jehličkovitých krystalů a radiálně paprscovitých agregátů o rozměrech do 2 cm. Chryzokol tvoří nejčastěji světle modré až modrozelené nepravidelné výplně trhlin a dutin v žilném křemenu, často v blízkosti chalkopyritu (Čermák, Fojt 1981).

Převážná část hydrotermálních minerálních asociací je soustředěna ve strmě uložených pravých žilách pronikajících krystalické vápence ve směru SSZ - JJV až SZ - JV (mineralizace s chalkopyritem v lomu Pomezí), respektive ZSZ - VJV (mineralizace s galenitem v lomu Smrčnick). Jejich mocnost kolísá od několika cm až do 1.2 m. Ve starém jámovém lomu RD Na Pomezí byla též ve fylitech zastížena dnes již odtěžená asi 50 cm mocná ložní žíla s brekciovitou texturou a chalkopyritovou mineralizací (Čermák, Fojt 1981).

Typickým znakem všech žil je výrazná převaha křemen-kalcitové žiloviny, v níž se střídá několik morfologicky odlišných forem křemene s kalcitem. Zastoupení rudních složek je malé, většinou jde o vtroušeniny či malé shluky. Výjimkou byl výskyt 60 - 80 cm mocné žíly v jámovém lomu, odkrytý v roce 2003, kde protáhlé čočky chalkopyritu se supergenními produkty dosahovaly velikosti až několika dm. Spolu s nimi byl zjištěn v malém množství i galenit, tvořící vtroušená izolovaná zrna, místy doprovázená pyritem. Homogenizační teploty plynokapalných inkluzí kalcitu ukazují na teploty 78 - 119 °C (Dolníček et al. 2006).

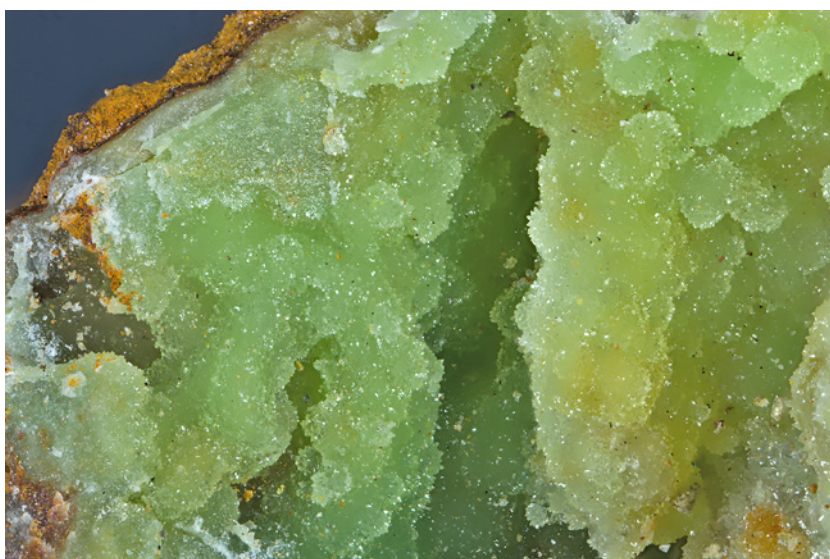
Odděleně od Cu mineralizace bylo v roce 2004 na jedné ze žil v nevydobytém zbytku 3. etáže v jv. části kamenolomu Smrčnick objeveno sběratelem J. Lukšou Pb zrudnění. Bližší mineralogický popis nálezů z tohoto výskytu z období let 2004 - 2005 podávají Toegel, Šrom (2006). Studované vzorky pocházely z reliktu poměrně mocné kalcit-křemenné žíly, která vystupovala na lomové hraně 2. a 3.



Obr. 11 Bělavé povlaky opálu na krystalech křemene a tmavých krystalech cerusitu ze Smrčnicku. Šířka záběru 7.2 mm, foto B. Bureš.



Obr. 12 Bělavé povlaky opálu na krystalech křemene ze Smrčnicku. Šířka záběru 5.4 mm, foto B. Bureš.



Obr. 13 Drobně krystalovaný fosfohedyfán ze Smrčnicku. Šířka záběru 10.8 mm, foto B. Bureš.

Tabulka 1 Rentgenová prášková data cerusitu ze Smrčnicku

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>I<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>I<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>I<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>
1	1	0	4.412	20	4.419	2	2	1	2.0784	23	2.0790	1	5	0	1.6126	1	1.6129
0	2	0	4.239	7	4.244	0	4	1	2.0043	10	2.0056	2	4	1	1.5848	5	1.5852
1	1	1	3.582	100	3.587	2	0	2	1.9771	10	1.9792	1	5	1	1.5604	3	1.5601
0	2	1	3.486	50	3.492	2	1	2	1.9292	20	1.9275	0	1	4	1.5136	1	1.5116
0	0	2	3.065	38	3.072	1	1	3	1.8561	14	1.8583	2	2	3	1.5010	4	1.5020
0	1	2	2.883	4	2.889	0	2	3	1.8423	8	1.8446	3	1	2	1.4813	1	1.4811
1	0	2	2.637	2	2.642	2	3	1	1.8226	<1	1.8234	1	0	4	1.4725	6	1.4726
2	0	0	2.5864	17	2.5877	2	2	2	1.7934	3	1.7937	2	4	2	1.4495	3	1.4473
1	1	2	2.5183	22	2.5225	0	4	2	1.7453	1	1.7459	1	5	2	1.4281	2	1.4281
1	3	0	2.4810	6	2.4824	3	1	0	1.6910	2	1.6906	0	6	0	1.4152	1	1.4145
2	1	1	2.2990	1	2.2959	2	4	0	1.6411	2	1.6408	1	2	4	1.3937	1	1.3912
2	2	0	2.2084	7	2.2094	3	1	1	1.6301	1	1.6300	2	5	1	1.3832	<1	1.3829
0	4	0	2.1201	1	2.1218												

Tabulka 2 Parametry základní cely cerusitu (pro ortorombickou prostorovou grupu Pmcn)

	tato práce	Antao, Hassan (2009)
<i>a</i> [Å]	5.176(2)	5.18324(2)
<i>b</i> [Å]	8.487(3)	8.49920(3)
<i>c</i> [Å]	6.145(2)	6.14746(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	269.9(2)	270.82

Tabulka 3 Chemické složení cerusitu ze Smrčnicku (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5
PbO	82.06	82.59	82.65	81.46	81.75	81.86
ZnO	0.14	0.11	0.16	0.07	0.09	0.26
CO <sub>2</sub> *	16.26	16.35	16.38	16.10	16.17	16.28
total	98.46	99.05	99.19	97.63	98.01	98.40
Pb	0.995	0.996	0.995	0.998	0.997	0.991
Zn	0.005	0.004	0.005	0.002	0.003	0.009
C	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

Mean - průměr pěti bodových analýz, koeficienty empirických vzorců počítány na bázi Pb+Zn = 1 *apfu*. Obsah CO<sub>2</sub>\* byl dopočítán na základě stechiometrie.

Tabulka 4 Rentgenová prášková data anglesitu ze Smrčnicku

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>I<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>I<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>I<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>
1	1	0	5.3833	2	5.3793	3	1	0	2.2378	5	2.2374	4	0	0	1.7396	4	1.7397
1	0	1	4.2672	45	4.2656	2	3	0	2.1940	6	2.1938	4	1	0	1.7038	11	1.7042
0	2	0	4.2402	18	4.2397	1	2	2	2.1642	19	2.1642	0	2	3	1.6566	4	1.6566
1	1	1	3.8116	31	3.8106	2	0	2	2.1330	3	2.1328	4	1	1	1.6251	3	1.6252
1	2	0	3.6214	14	3.6207	2	1	2	2.0687	18	2.0684	1	4	2	1.6216	16	1.6213
2	0	0	3.4799	76	3.4794	3	1	1	2.0673	44	2.0670	1	2	3	1.6114	6	1.6115
0	2	1	3.3349	100	3.3344	2	3	1	2.0323	28	2.0325	2	1	3	1.5709	3	1.5708
2	1	0	3.2197	76	3.2190	1	4	0	2.0277	30	2.0279	3	3	2	1.4937	10	1.4936
1	2	1	3.0074	88	3.0071	0	4	1	1.9732	17	1.9732	2	5	1	1.4669	8	1.4671
2	1	1	2.7652	28	2.7648	2	2	2	1.9052	2	1.9053	4	1	2	1.4411	6	1.4411
0	0	2	2.7000	31	2.6994	1	3	2	1.8795	5	1.8796	4	3	1	1.4286	4	1.4287
1	3	0	2.6186	8	2.6187	3	3	0	1.7931	18	1.7931	3	1	3	1.4023	4	1.4023
2	2	1	2.4076	13	2.4074	1	0	3	1.7418	5	1.7423	2	3	3	1.3913	3	1.3914
0	2	2	2.2771	13	2.2771												

Tabulka 5 Parametry základní cely anglesitu (pro ortorombickou prostorovou grupu Pbnm)

	tato práce	Antao (2012)	Jacobsen et al. (1998)
<i>a</i> [Å]	6.9589(2)	6.95802(1)	6.9549(9)
<i>b</i> [Å]	8.4794(5)	8.48024(3)	8.472(1)
<i>c</i> [Å]	5.3989(2)	5.39754(1)	5.3973(8)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	318.57(2)	318.486(1)	318.03(8)

Tabulka 6 Chemické složení anglesitu ze Smrčnicku (hm. %)

	mean	1	2	3	4
PbO	73.76	73.13	74.04	74.27	73.59
SO <sub>3</sub>	26.15	25.79	26.65	25.78	26.25
Total	99.91	98.92	100.80	100.05	99.84
Pb	1.012	1.017	0.993	1.033	1.005
S	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

Mean - průměr 4 bodových analýz, koeficienty empirických vzorců počítány na bázi S = 1 apfu.

Tabulka 7 Rentgenová prášková data fosfohedyfánu ze Smrčnicku

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub>	<i>I</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>calc</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub>	<i>I</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>calc</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub>	<i>I</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>calc</sub>
0	1	0	8.466	<1	8.518	0	3	0	2.835	14	2.839	1	4	1	1.7978	1	1.7991
0	1	1	5.477	1	5.478	0	3	1	2.638	<1	2.639	2	3	2	1.7171	<1	1.7149
1	1	0	4.891	1	4.918	2	2	0	2.4510	4	2.4590	0	5	1	1.6603	2	1.6573
0	2	0	4.245	25	4.259	1	2	2	2.3953	2	2.3929	2	4	0	1.6118	<1	1.6098
1	1	1	4.048	27	4.053	0	4	0	2.1250	7	2.1295	2	4	1	1.5702	4	1.5705
0	2	1	3.657	1	3.660	2	2	2	2.0271	8	2.0263	0	5	2	1.5400	7	1.5381
0	0	2	3.592	5	3.577	1	3	2	1.9715	5	1.9713	3	3	2	1.4922	2	1.4902
0	1	2	3.308	7	3.298	2	3	0	1.9509	2	1.9542	2	4	2	1.4682	1	1.4680
1	2	0	3.210	13	3.220	2	3	1	1.8840	7	1.8851	0	6	1	1.3952	<1	1.3925
1	2	1	2.934	100	2.936	1	4	0	1.8559	4	1.8588	3	4	1	1.3741	2	1.3743
1	1	2	2.897	37	2.893	0	4	2	1.8285	5	1.8298	1	1	5	1.3711	1	1.3737

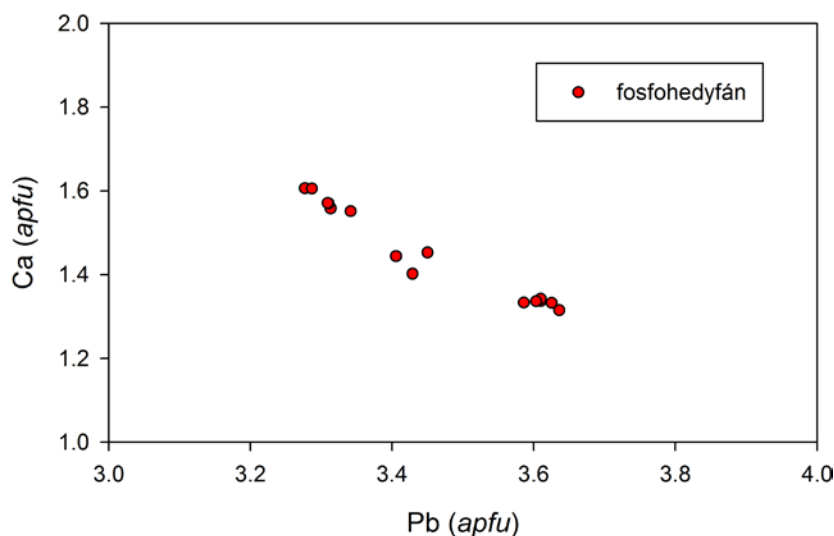
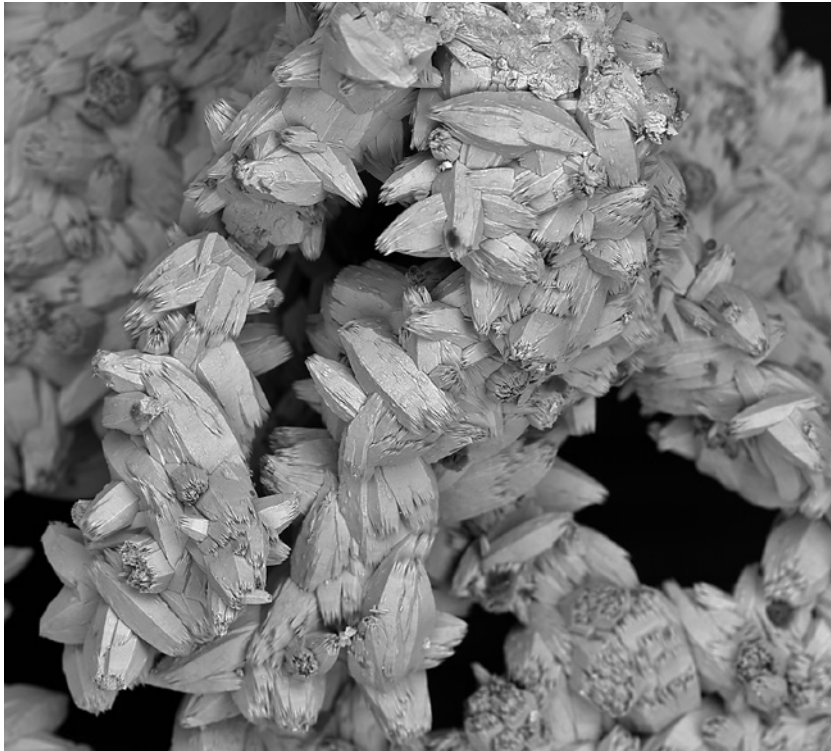
Tabulka 8 Parametry základní cely fosfohedyfánu (pro hexagonální prostorovou grupu P6<sub>3</sub>/m)

	tato práce	Kampf et al. (2006)
<i>a</i> [Å]	9.836(8)	9.857(1)
<i>c</i> [Å]	7.1533(11)	7.130(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	599.3(6)	599.9(2)

Tabulka 9 Chemické složení fosfohedyfánu ze Smrčnicku (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
CaO	7.46	6.54	6.60	6.69	6.73	6.76	6.76	7.28	7.50	8.11	8.15	8.20	8.26	8.40	8.50
PbO	70.54	71.97	71.46	71.89	72.05	72.37	72.54	70.86	70.41	69.53	68.97	68.81	69.26	68.21	69.26
CuO	0.31	0.16	0.16	0.17	0.00	0.19	0.00	1.08	1.11	0.22	0.25	0.23	0.24	0.30	0.27
ZnO	0.41	0.19	0.14	0.21	0.35	0.40	0.44	0.17	0.00	0.59	0.72	0.67	0.67	0.58	0.55
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.15	0.17	0.27	0.38	0.00	0.00	0.22	0.39	0.30	0.17	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	18.24	18.25	18.21	18.16	17.29	17.53	17.86	17.52	17.64	18.80	18.87	18.72	18.78	18.81	18.98
CO <sub>2</sub> *	0.73	0.33	0.27	0.37	1.09	1.07	0.75	1.21	1.18	0.59	0.54	0.69	0.74	0.65	0.70
Cl	2.53	2.81	2.93	2.99	2.56	2.85	2.80	2.28	2.30	2.29	2.33	2.37	2.51	2.21	2.15
H <sub>2</sub> O*	0.33	0.15	0.11	0.12	0.38	0.31	0.25	0.50	0.49	0.38	0.36	0.38	0.36	0.41	0.45
Cl=O	-0.57	-0.63	-0.66	-0.67	-0.58	-0.64	-0.63	-0.51	-0.52	-0.52	-0.53	-0.53	-0.57	-0.50	-0.49
total	100.13	99.94	99.48	100.31	99.86	100.83	100.99	100.78	100.41	100.16	99.85	99.53	100.25	99.07	100.37
Ca	1.453	1.315	1.333	1.337	1.342	1.333	1.337	1.402	1.444	1.551	1.558	1.570	1.571	1.606	1.605
Pb	3.450	3.636	3.625	3.610	3.610	3.586	3.604	3.429	3.406	3.341	3.313	3.310	3.309	3.277	3.287
Cu	0.043	0.023	0.023	0.024	0.000	0.026	0.000	0.147	0.151	0.030	0.034	0.031	0.032	0.040	0.036
Zn	0.054	0.026	0.019	0.029	0.048	0.054	0.060	0.023	0.000	0.078	0.095	0.088	0.088	0.076	0.072
Σ M	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	5.000
As	0.014	0.017	0.027	0.037	0.000	0.000	0.021	0.037	0.028	0.016	0.018	0.000	0.000	0.000	0.000
P	2.806	2.899	2.905	2.868	2.724	2.732	2.790	2.666	2.683	2.841	2.851	2.832	2.822	2.842	2.833
C	0.180	0.084	0.068	0.095	0.276	0.268	0.189	0.297	0.289	0.143	0.132	0.168	0.178	0.158	0.167
Σ T	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Cl	0.778	0.894	0.936	0.945	0.807	0.889	0.876	0.695	0.700	0.693	0.705	0.718	0.755	0.668	0.642
OH	0.402	0.190	0.133	0.150	0.468	0.379	0.313	0.603	0.588	0.450	0.427	0.450	0.423	0.490	0.525

Mean - průměr 14 bodových analýz, koeficienty empirických vzorců počítány na bázi Ca+Pb+Cu+Zn=5, obsah CO<sub>2</sub>\* vypočten na základě stechiometrie, obsah H<sub>2</sub>O\* vypočten na základě vyrovnání náboje.



etáže v severní části lomu, cca 400 m ssz. od kóty Smrčnik 799 m n. m. Žíla směru 135° s úklonem 60° k SV se vyznačuje především dominantním zastoupením galenitu. Morfologicky šlo o složitý útvar, tvořený několika kulisovitě uspořádanými tělesy. V prostoru mezi nimi vznikly četné drúzové dutiny s krystaly křemene. Vedle až několik cm velkých zrnitých agregátů tu galenit tvořil až 3 cm velké krystaly hexaedrického habitu, které obrůstá radiálně paprscitý křemen a mladší kalcit. Mikroskopicky byly v galenitu zjištěny inkluze chalkopyritu. Galenitové krystaly bývají silně naleptané, částečně pseudomorfované cerusitem (Toegel, Šrom 2006). Z oxidických primárních minerálů byl v tomto materiálu zjištěn pouze goethit pigmentující kalcit. Ojedinelý byl nálezní radiálně paprscitých agregátů šedočerných, kovově lesklých, až 5 mm velkých krystalů pyroluzitu. Z minerálů žiloviny naprosto převládá křemen několika generací (zonální zrna, palisádové agregáty, radiálně paprscité obruby galenitu a nejmladší křemen krystalovaný do dutin). Řídce se objevuje slabě fialový ametystový křemen. Kalcit, který tvoří i samostatné žíly bez sulfidů, je nahnědlé barvy, způsobené mikroskopicky rozptýlenými inkluzemi goethitu (Toegel, Šrom 2006). Mladší kalcity jsou nažloutlé až zcela bílé. Zvláštní formou jsou hexaedrům podobné nízké romboedry kalcitu, které byly považovány za pseudomorfózy po galenitu (Dolníček et al. 2006). Vedle primární mineralizace odtud Toegel a Šrom (2006) uvádějí vedle hojného cerusitu, goethit, ojedinelý malachit a světle zelené ledvinité agregáty Ca bohatého pyromorfitu. V materiálu s galenitovým zrudněním byl též zjištěn mottramit, který tvoří černé, černoohnědé, místy slabě nazelenalé a hnědě prosvítající povlaky, tvořené velmi malými polokulovitými agregáty (Pauliš et al. 2009).

**Obr. 14** Prizmatické krystaly fosfohedyfánu ze Smrčniku. Šířka záběru 4 mm, foto B. Bureš.

**Obr. 15** Soudečkovité krystaly fosfohedyfánu ze Smrčniku. Šířka záběru 320  $\mu$ m, BSE foto O. Pour.

**Obr. 16** Graf Pb vs. Ca (apfu) pro fosfohedyfán ze Smrčniku.



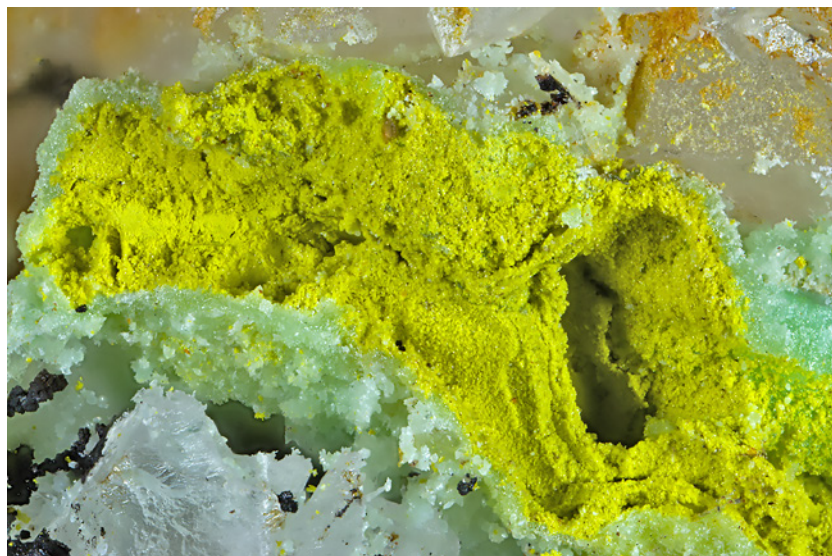
## Metodika výzkumu

Rentgenová prášková difrakční data byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití  $\text{CuK}\alpha$  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  $0.01^\circ$ , načítací čas 8 s/krok detektoru, celkový čas experimentu cca 15 hod.). Experimentální data získaná pro anglesit, caledonit, descloizit, duftit, fornacit, konichalcit, leadhillit, plumbojarosit a vauquelinit byla vyhodnocena pomocí softwaru ZDS pro DOS (Ondruš 1993) za použití profilové funkce Pearson VII. Mřížkové parametry byly zpřesněny metodou nejmenších čtverců pomocí programu Burnhama (1962). Pozice jednotlivých difrakčních maxim ostatních minerálních fází byly popsány profilovou funkcí Pseudo-Voigt a zpřesněny profilovým fitováním v programu HighScore Plus. Mřížkové parametry pak byly zpřesněny metodou nejmenších čtverců pomocí programu Celref (Laugier, Bochu 2011).

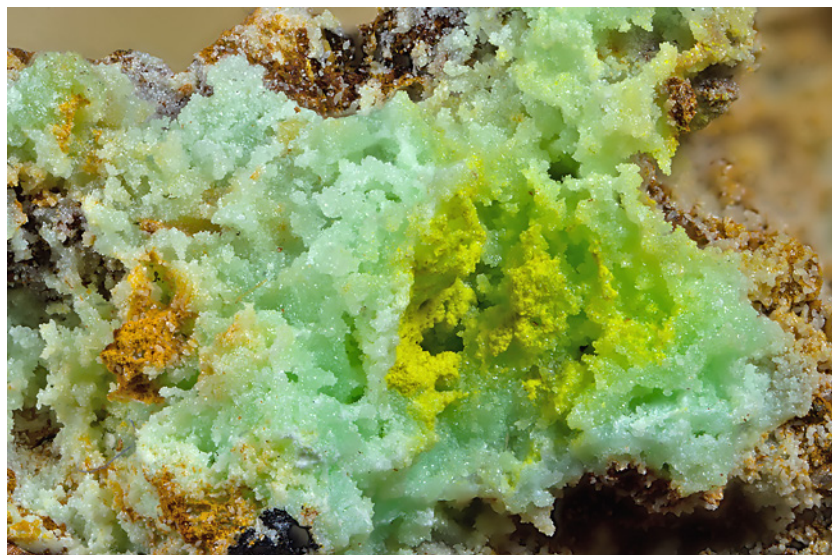
Část vzorků byla studována mikroskopem Tescan Mira3 GMU s energiově disperzním spektrometrem Oxford Instruments X-Max 20 v laboratoři České geologické služby (operátor O. Pour). Kvalitativní analýzy byly provedeny při urychlovacím napětí 15 kV, pracovní vzdálenost 15 mm, tovární standardizace z čistých kovů.

Chemické složení minerálů bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha, analytik Z. Dolníček, J. Sejkora) ve vlnové disperzním modu. Sulfidy (galenit) byly měřeny za použití urychlovacího napětí 25 kV, proudu svazku 20 nA a při průměru svazku  $0.7 \mu\text{m}$ . Použité standardy a analytické čáry: Ag ( $\text{AgL}\alpha$ ), Au ( $\text{AuM}\alpha$ ),  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ( $\text{BiM}\beta$ ), CdTe ( $\text{CdL}\alpha$ ), Co ( $\text{CoK}\alpha$ ),  $\text{CuFeS}_2$  ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\text{SK}\alpha$ ),  $\text{FeS}_2$  ( $\text{FeK}\alpha$ ), GaAs ( $\text{GaL}\alpha$ ), Ge ( $\text{GeL}\alpha$ ), HgTe ( $\text{HgL}\alpha$ ), TlBrI ( $\text{TlL}\alpha$ ,  $\text{IL}\beta$ ), InAs ( $\text{InL}\alpha$ ), Mn ( $\text{MnK}\alpha$ ), NaCl ( $\text{ClK}\alpha$ ), NiAs ( $\text{AsL}\beta$ ), Ni ( $\text{NiK}\alpha$ ), PbS ( $\text{PbM}\alpha$ ), PbSe ( $\text{SeL}\beta$ ), PbTe ( $\text{TeL}\alpha$ ),  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ( $\text{SbL}\alpha$ ), Sn ( $\text{SnL}\alpha$ ) a ZnS ( $\text{ZnK}\alpha$ ).

Supergenní fáze byly měřeny při urychlovacím napětí 15 kV, proudu svazku 5 nA, resp. 10 nA (Pb, Mn oxid) při průměru elektronového



Obr. 17 Mikrokrystalický agregát vauquelinitu na fosfohedyfánu ze Smrčnicku. Šířka záběru 5 mm, foto B. Bureš.



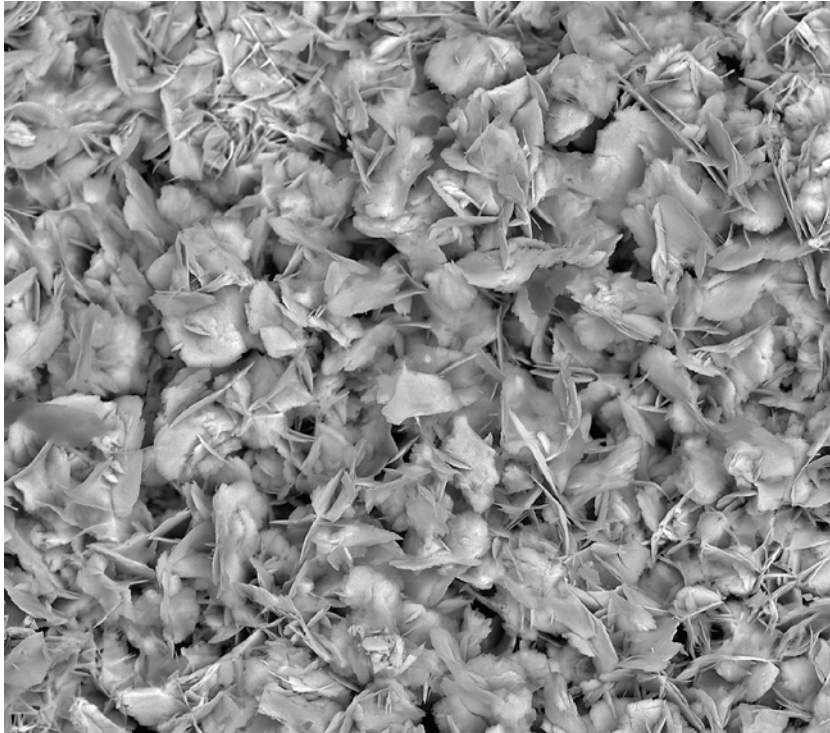
Obr. 18 Mikrokrystalický agregát žlutého vauquelinitu na fosfohedyfánu ze Smrčnicku. Šířka záběru 7.5 mm, foto B. Bureš.



Obr. 19 Mikrokrystalické agregáty žlutého fornacitu v asociaci s cerusitem ze Smrčnicku. Šířka záběru 5.8 mm, foto B. Bureš.

svazku 2  $\mu\text{m}$ . Analyzovány byly obsahy Al, As, Ba, Bi, Ca, Cl, Co, Cr, Cu, F, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sr, Te, V, W, Y a Zn. Použité standardy a analytické čáry: albit (NaK $\alpha$ ), hematit (FeK $\alpha$ ), baryt (BaL $\alpha$ ), Bi (BiM $\alpha$ ), celestin (SK $\alpha$ , SrL $\alpha$ ), Co (CoK $\alpha$ ), diopsid (MgK $\alpha$ ), fluorapatit (CaK $\alpha$ , PK $\alpha$ ), halit (ClK $\alpha$ ), chalkopyrit (CuK $\alpha$ ), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CrK $\alpha$ ), klinoklas (AsL $\alpha$ ), F (FK $\alpha$ ), N (NK $\alpha$ ), PbSe (SeL $\beta$ ), PbTe (TeL $\alpha$ ), rodonit (MnK $\alpha$ ), sanidin (AlK $\alpha$ , SiK $\alpha$ ,

KK $\alpha$ ), Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (SbL $\alpha$ ), scheelit (WL $\alpha$ ), vanadinit (PbM $\alpha$ , VK $\alpha$ ), wollastonit (SiK $\alpha$ , CaK $\alpha$ ), wulfenit (MoK $\alpha$ ), YVO<sub>4</sub> (YL $\alpha$ ) a ZnO (ZnK $\alpha$ ). Obsahy výše uvedených měřených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0.03 - 0.15 hm. % pro jednotlivé prvky). Získaná data byla korigována za použití algoritmu PAP (Pouchou, Pichoir 1985).



Obr. 20 Tabulkovité mikrokryštaly vauquelinitu ze Smrčnicku. Šířka záběru 60  $\mu\text{m}$ , BSE foto O. Pour.

Tabulka 10 Rentgenová prášková data vauquelinitu ze Smrčnicku

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub>	<i>l</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>calc</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub>	<i>l</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>calc</sub>
-1	0	1	8.1414	65	8.1265	-1	2	1	2.7427	4	2.7406
-1	1	1	4.7448	42	4.7329	-3	0	3	2.7117	7	2.7088
-2	0	2	4.0640	6	4.0632	1	1	3	2.6910	18	2.6904
3	0	1	3.9797	5	3.9907	-2	2	2	2.3623	19	2.3665
0	1	2	3.6847	13	3.6822	2	2	2	2.3052	57	2.3028
4	0	0	3.4263	11	3.4242	-4	2	2	2.0530	4	2.0518
-2	1	2	3.3304	6	3.3321	-5	1	3	2.0251	11	2.0263
3	1	1	3.2950	100	3.2917	-5	2	1	1.9732	9	1.9762
-1	0	3	3.1454	25	3.1443	-1	3	1	1.8871	7	1.8877
4	1	0	2.9528	21	2.9516	4	0	4	1.8815	11	1.8820
0	2	0	2.9139	39	2.9111	-7	1	1	1.8490	6	1.8474
-4	0	2	2.8916	20	2.8924	-2	2	4	1.8060	8	1.8068
-1	1	3	2.7667	25	2.7666						

Tabulka 11 Parametry základní cely vauquelinitu (pro monoklinickou prostorovou grupu P2<sub>1</sub>/n)

	tato práce	Fanfani, Zanazzi (1968)
<i>a</i> [Å]	13.742(7)	13.754(5)
<i>b</i> [Å]	5.822(3)	5.806(6)
<i>c</i> [Å]	9.539(5)	9.563(3)
$\beta$ [°]	94.67(5)	94.57(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	760.7(4)	761.2

## Mineralizace nově zjištěného výskytu

V září 2020 našel R. Šrom na 5. etáži v severní části lomu (GPS 50°14'19"N, 17°7'25"E) (obr. 3) další výskyt Pb zrudnění. Od místa prvního výskytu z roku 2004 je vzdálené asi 220 m na severozápad. Žilná struktura má velmi nepravidelný tvar s četnými apofýzami. Generelní směr je 90° s úklonem 60° k S, maximální mocnost 2 m. Žíla je velmi dobře symetricky prostorově uspořádána: jemně zrnitý křemen I - galenit - sloupcovitý křemen II - střed žíly tvořený hnědým kalcitem. V době nálezů již byla velká část žíly odtěžena. Pouze na zbývající části žíly o rozměru přibližně 5 × 2.5 × 1.8 m probíhaly v letech 2020 - 2022 dokumentační práce a sběr mineralogických vzorků, jejichž studium je náplní této práce.

Obě dosud zjištěné žíly s Pb mineralizací měly několik společných rysů. Především to bylo minerální složení obou žil, tvořené křemenem, kalcitem, galenitem a také supergenní mineralizací - cerusitem, fosfohedýfanem, mottramitem a minerály řady vauquelinit-fornacit. Obě žíly se též nacházejí na samém okraji mramorového ložiska, v těsném kontaktu s okolní horninou (fylity, kvarcity) a lze oprávněně předpokládat, že jsou obě součástí stejného puklinového systému 330/85 - 90°. Naopak byly pozorovány významné odlišnosti ve struktuře a vlastnostech obou žil. Nově studovaná žíla má velmi pravidelné symetricky zonální uspořádání, v předchozím výskytu (2004) byla míra uspořádání malá, rudní minerály byly chaoticky rozptýlené a jen místně vytvářely větší akumulace. Zcela zde chyběl hnědý kalcit a také minerály Zn a Mo. Celkově byla tato žíla mineralogicky jak množstvím, tak kvalitou odebraných vzorků značně chudší.

Dominantní část žiloviny tvoří **křemen**, menší podíl je kalcitový. Křemennou žilovinu tvoří minimálně dvě generace křemene. První tvoří jemně zrnitý, silně rozpadavý, bílý

až okrově zbarvený křemen, druhou mléčně bílé zonální, sloupcovitě se rozpadající krystaly. V drúzových dutinách přecházejí vrcholové partie krystalů až v křišťál. V některých dutinách se vyskytly sloupcovité krystaly křemene až 4 cm velké. Velmi vzácné jsou oboustranně ukončené krystaly. Spolu s křemenem úzce asociuje **kalcit**, jehož hlavní podíl má charakter masivních tmavohnědých agregátů. Hnědé zbarvení je způsobeno jemně dispergovaným *limonitem*. Nejmladší kalcit tvoří v dutinách čiré, béžové a nahnědlé, až 3 mm velké klenovitě krystaly.

Hlavním rudním minerálem je **galenit**, který vytváří až několik cm velké, hrubě zrnité agregáty (obr. 4) a idiomorfne omezené krystaly, většinou celé zarostlé v křemeni. Některé bývají více či méně alterované a zčásti

přeměněné v cerusit či anglesit. Krystaly většinou hexaedrického habitu dosahují běžně velikosti do 2.5 cm, výjimečně až 7 cm (obr. 5). Na čerstvém lomu má vysoký kovový lesk a zřetelně vyvinutou štěpnost podle krychle. Na chemickém složení galenitu se podílejí pouze Pb a S, obsahy dalších prvků nebyly při studiu na mikrosondě zjištěny. V menší míře byla v této křemenné žíle zjištěna až 10 mm velká zrna **chalkopyritu**, která bývají často při okraji částečně či zcela přeměněná ve smolně lesklý černý *stilpnosiderit*, často v asociaci s malachitem. Ojedinelým sulfidem je **sferit** vytvářející v křemenné žilovině žlutohnědá nazelenalá až 2 mm velká zrna. Sferit vedle Zn a S obsahuje malou příměs Fe (0.9 hm.%) a Cd (0.55 hm. %). Dalším primárním minerálem je **hematit**, tvořící poměrně řídké, tmavohnědé až černohnědé,

**Tabulka 12** Chemické složení vauquelinitu ze Smrčnicku (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9
PbO	57.06	58.93	57.10	56.33	58.69	56.71	56.26	56.37	56.18	56.96
CuO	9.57	9.70	9.74	9.99	9.88	9.72	9.07	9.37	9.20	9.39
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.66	2.56	2.65	2.54	2.70	2.50	2.61	3.05	2.51	2.52
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.69	7.78	7.74	7.74	7.61	7.36	7.54	7.78	7.54	8.11
CrO <sub>3</sub>	9.27	9.48	9.34	9.48	9.36	9.02	8.98	9.54	9.18	9.06
H <sub>2</sub> O*	1.55	1.68	1.56	1.56	1.76	1.76	1.49	1.27	1.50	1.41
total	87.80	90.13	88.13	87.64	90.00	87.07	85.95	87.38	86.11	87.45
Pb	2.040	2.052	2.029	2.003	2.038	2.026	2.066	2.046	2.056	2.051
Cu	0.960	0.948	0.971	0.997	0.962	0.974	0.934	0.954	0.944	0.949
Σ	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
As	0.185	0.173	0.183	0.175	0.182	0.173	0.186	0.215	0.178	0.176
P	0.865	0.852	0.865	0.866	0.831	0.827	0.871	0.888	0.868	0.918
Σ	1.049	1.025	1.048	1.041	1.013	1.000	1.057	1.103	1.046	1.095
Cr	0.740	0.737	0.741	0.752	0.725	0.719	0.736	0.773	0.750	0.728
OH	1.373	1.451	1.375	1.372	1.511	1.561	1.358	1.146	1.363	1.260

Mean - průměr devíti bodových analýz, koeficienty empirických vzorců počítány na bázi Pb+Cu=3, obsah H<sub>2</sub>O\* vypočten na základě vyrovnání náboje.

**Tabulka 13** Rentgenová prášková data fornacitu ze Smrčnicku

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub>	<i>l</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>calc</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub>	<i>l</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>calc</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub>	<i>l</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>calc</sub>
0	0	2	8.1645	30	8.1462	-1	0	6	2.9030	56	2.9042	-4	0	6	1.8886	9	1.8895
0	1	2	4.7553	38	4.7526	1	1	4	2.7701	35	2.7692	-4	1	2	1.8844	13	1.8847
-1	1	2	4.4533	5	4.4541	0	0	6	2.7167	10	2.7154	3	0	4	1.8589	21	1.8589
0	0	4	4.0732	41	4.0731	2	1	2	2.6900	18	2.6883	-3	1	8	1.8540	13	1.8547
-2	0	2	3.9955	13	3.9909	1	2	2	2.4898	12	2.4906	1	2	6	1.8096	4	1.8109
2	0	0	3.7572	3	3.7553	-1	2	4	2.4132	3	2.4138	-2	3	2	1.7519	5	1.7524
1	1	2	3.6879	15	3.6861	0	2	4	2.3756	3	2.3763	1	1	8	1.7292	11	1.7292
-2	0	4	3.4346	7	3.4340	2	2	0	2.3075	24	2.3080	1	3	4	1.6584	4	1.6574
0	1	4	3.3455	27	3.3430	2	1	4	2.1983	8	2.1991	-4	2	4	1.6478	5	1.6485
-2	1	2	3.2974	100	3.2971	-1	2	6	2.0607	16	2.0612	-4	2	6	1.5871	3	1.5873
1	0	4	3.1455	21	3.1435	-1	1	8	2.0329	12	2.0342	3	0	6	1.5829	5	1.5821
2	0	2	3.0291	8	3.0266	-2	1	8	2.0081	15	2.0062	-1	2	10	1.4848	5	1.4853
-2	1	4	2.9594	66	2.9617	-2	2	6	1.9855	6	1.9851	-3	3	8	1.3819	4	1.3810
0	2	0	2.9266	27	2.9258												

**Tabulka 14** Parametry základní cely fornacitu (pro monoklinickou prostorovou grupu P2<sub>1</sub>/c)

	tato práce	Cocco et al. (1967)	Ksenofontov et al. (2014)
<i>a</i> [Å]	8.033(2)	8.101(2)	8.09015(12)
<i>b</i> [Å]	5.8516(13)	5.893(11)	5.90913(9)
<i>c</i> [Å]	17.426(4)	17.547(9)	17.4839(2)
β [°]	110.78(2)	110.00(4)	109.99(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	765.8(3)	787.16	785.5(3)

Tabulka 15 Chemické složení fornacitu ze Smrčnicku (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7
PbO	58.82	58.81	58.97	59.79	58.31	58.78	58.48	58.59
CuO	10.34	10.79	10.36	10.35	10.22	10.14	10.27	10.25
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	11.40	10.26	12.34	11.59	11.83	10.74	11.66	11.39
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.46	2.42	2.31	2.47	2.44	2.87	2.42	2.30
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.79	1.32	0.33	0.29	0.59	0.79	1.09	1.09
CrO <sub>3</sub>	6.83	6.69	6.74	7.02	7.00	6.86	6.69	6.84
MoO <sub>3</sub>	3.54	3.70	3.78	4.03	3.33	3.34	3.36	3.22
H <sub>2</sub> O*	1.56	1.80	1.54	1.65	1.46	1.53	1.43	1.54
total	95.74	95.79	96.37	97.19	95.18	95.05	95.40	95.22
Pb	2.009	1.980	2.009	2.019	2.011	2.022	2.010	2.012
Cu	0.991	1.020	0.991	0.981	0.989	0.978	0.990	0.988
Σ	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
As	0.756	0.671	0.817	0.760	0.792	0.717	0.778	0.760
P	0.264	0.256	0.248	0.262	0.265	0.310	0.262	0.248
V	0.066	0.109	0.028	0.024	0.050	0.067	0.092	0.092
Σ	1.087	1.036	1.092	1.047	1.107	1.094	1.132	1.100
Cr	0.521	0.503	0.513	0.529	0.539	0.527	0.513	0.524
M	0.187	0.193	0.200	0.211	0.178	0.178	0.179	0.171
Σ	0.708	0.696	0.712	0.740	0.717	0.705	0.692	0.696
OH	1.324	1.499	1.300	1.380	1.245	1.307	1.221	1.308

Mean - průměr sedmi bodových analýz, koeficienty empirických vzorců počítány na bázi Pb + Cu = 3, obsah H<sub>2</sub>O\* vypočten na základě vyrovnání náboje.

Tabulka 16 Rentgenová prášková data hemimorfitu ze Smrčnicku

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub>	<i>I</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>calc</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub>	<i>I</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>calc</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub>	<i>I</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>calc</sub>
1	1	0	6.562	61	6.589	1	3	2	2.0157	7	2.0162	2	1	3	1.5601	8	1.5603
0	2	0	5.341	33	5.355	0	5	1	1.9749	2	1.9754	4	2	2	1.5479	<1	1.5484
0	1	1	4.597	19	4.611	3	1	2	1.8523	2	1.8545	0	3	3	1.5386	3	1.5371
2	0	0	4.167	41	4.179	0	4	2	1.8462	4	1.8483	5	3	0	1.5149	21	1.5139
1	3	0	3.285	39	3.283	3	4	1	1.8052	4	1.8059	1	7	0	1.5058	1	1.5049
2	1	1	3.090	100	3.097	0	6	0	1.7840	10	1.7849	0	6	2	1.4638	8	1.4632
0	3	1	2.920	24	2.926	3	5	0	1.6994	3	1.6981	3	0	3	1.4533	2	1.4531
0	4	0	2.671	9	2.677	2	4	2	1.6896	2	1.6904	2	3	3	1.4434	7	1.4427
0	0	2	2.5499	34	2.5547	0	1	3	1.6813	<1	1.6820	3	6	1	1.4422	18	1.4419
3	0	1	2.4416	26	2.4461	1	0	3	1.6692	2	1.6688	6	0	0	1.3940	1	1.3931
2	3	1	2.3927	53	2.3971	3	3	2	1.6655	6	1.6655	5	1	2	1.3872	5	1.3870
1	4	1	2.2763	3	2.2815	1	6	1	1.6521	8	1.6518	4	4	2	1.3842	9	1.3844
3	2	1	2.2303	2	2.2250	4	4	0	1.6469	6	1.6473	2	7	1	1.3834	10	1.3831
3	3	0	2.1924	22	2.1964	2	6	0	1.6412	5	1.6415	2	6	2	1.3821	2	1.3810
2	0	2	2.1781	14	2.1797	4	0	2	1.6179	2	1.6174	5	4	1	1.3669	3	1.3664
4	0	0	2.0870	9	2.0896	1	2	3	1.5951	1	1.5932	4	6	0	1.3574	3	1.3572
1	5	0	2.0770	2	2.0749	5	0	1	1.5890	5	1.5888						

Tabulka 17 Parametry základní cely hemimorfitu (pro ortorombickou prostorovou grupu Im2)

	tato práce	Takeuchi et al. (1978)	Števko et al. (2015)
<i>a</i> [Å]	8.362(2)	8.366(1)	8.3634(8)
<i>b</i> [Å]	10.711(2)	10.714(1)	10.711(1)
<i>c</i> [Å]	5.1097(15)	5.113(1)	5.1134(5)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	457.8(2)	458.3	458.07(8)

Tabulka 18 Chemické složení hemimorfitu ze Smrčnicku (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7
ZnO	68.05	68.29	68.00	69.05	67.79	66.76	68.04	68.44
SiO <sub>2</sub>	25.04	25.92	24.92	25.23	25.15	25.14	24.31	24.61
H <sub>2</sub> O*	7.56	7.35	7.58	7.72	7.47	7.24	7.78	7.77
total	100.65	101.56	100.50	102.00	100.41	99.14	100.13	100.82
Zn	4.014	3.891	4.030	4.042	3.981	3.922	4.133	4.107
Si	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
OH	2.027	1.782	2.060	2.084	1.961	1.844	2.267	2.214
H <sub>2</sub> O	1	1	1	1	1	1	1	1

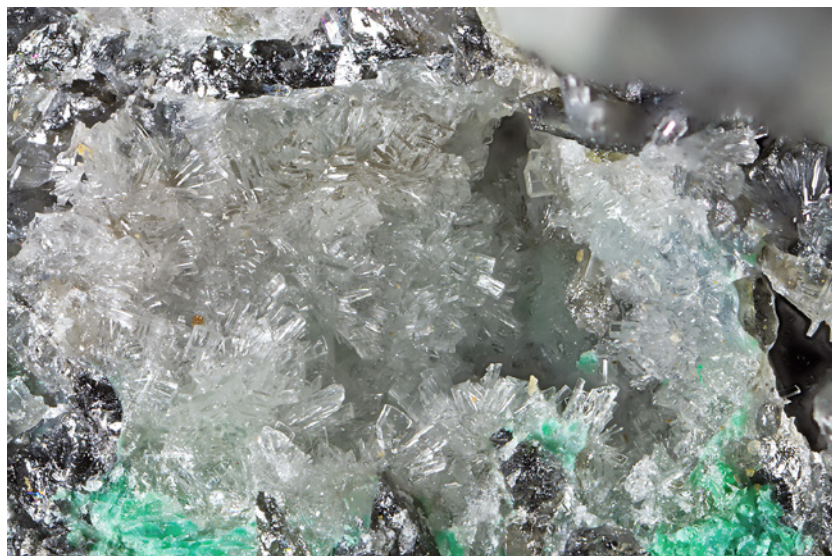
Mean - průměr sedmi bodových analýz, koeficienty empirických vzorců počítány na bázi Si = 2, obsah H<sub>2</sub>O\* bylo dopočítán na základě vyrovnání náboje a teoretického obsahu 1 H<sub>2</sub>O.

kovově lesklé, až 1 cm velké tabulkovité krystaly vyvinuté na puklinách drúzového křemene (obr. 6). Pouze na jednom vzorku bylo identifikováno EDS mikroanalýzou ryzí **stříbro**, které tvoří 1 mm velké keříčkovité agregáty narůstající na drobné krystaly kalcitu a křemene (obr. 7). Při okraji jeho agregátů jsou vyvinuté mikroskopické jehlice sub-recentního **akantitu**, který vzniká přeměnou stříbra (obr. 8).

### Supergenní mineralizace

Nejrozšířenějším supergenním minerálem tohoto výskytu je **cerusit**, který vzniká přeměnou galenitu, se kterým úzce asociuje. Vyskytuje se většinou v jeho korozních dutinách či vyplňuje dutiny po vyloužených galenitových krystalech. Běžné jsou jeho drobné krystalické tenké kůry, v menší míře vytváří čiré, bělavé (obr. 9), šedé až tmavošedé (obr. 10) sloupcovité či jehlicovité krystaly mastného, skelného až diamantového lesku o rozměrech do 2 cm. Spolu s anglesitem zatlačuje galenit. Vzácněji srůstá s dalšími supergenními minerály. Zajímavá je asociace cerusitu s mladším **opálem**, který povléká cerusitové krystaly (obr. 11) nebo drobné krystaly křišťálu (obr. 12). Cerusit z této žíly vykazuje zřetelnou zlatožlutou fluorescenci v dlouhovlnném UV záření. Rentgenová prášková data cerusitu (tab. 1) jsou ve shodě s publikovanými údaji, zpřesněné parametry jeho základní cely jsou v tabulce 2 porovnány s publikovanými údaji pro tento minerální druh. Při studiu chemického složení cerusitu (tab. 3) byla zjištěna vedle Pb i přítomnost minoritního množství Zn (do 0.01 apfu).

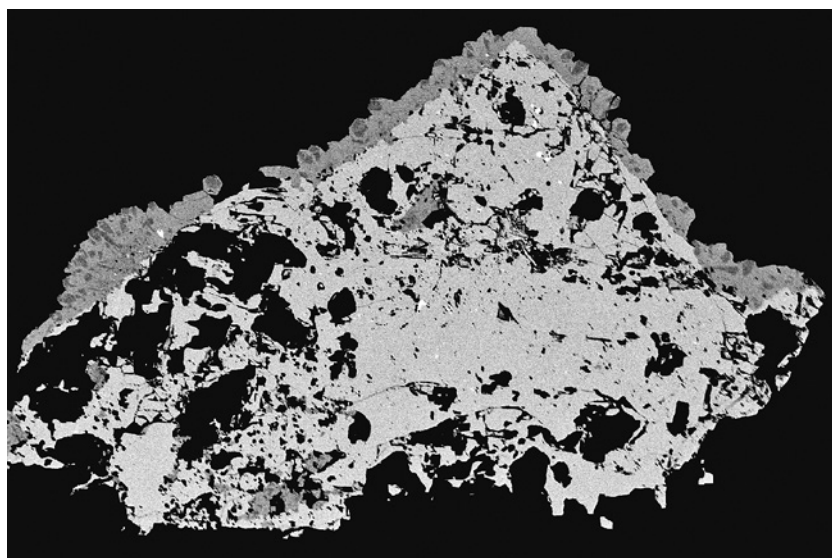
Spolu s cerusitem byl v některých korozních dutinách galenitu zjištěn vzácnější **anglesit**, který tvoří nenápadné bělavé, místy nahnědlé agregáty a skelně lesklé krystaly o velikosti do 1 mm. Rentgenová prášková data anglesitu (tab. 4) jsou ve velmi dobré shodě s publikovanými údaji i teoretickým záznamem vypočteným z krystalové struktury (Antao 2012). Zpřesněné parametry jeho základní cely jsou v tabulce 5 porovnány s publikovanými údaji. Chemické složení studovaného anglesitu je jednoduché, vedle Pb a S v něm nebyla zjištěna žádná příměs (tab. 6). Jeho empirický vzorec (průměr čtyř bodových analýz) lze na bázi S = 1 apfu vyjádřit jako  $Pb_{1,01}(SO_4)$ .



Obr. 21 Drúza pravitkovitých krystalů hemimorfitu ze Smrčnicku. Šířka záběru 5.8 mm, foto B. Bureš.



Obr. 22 Tabulkovitý oranžově žlutý krystal wulfenitu s fosfohedyfánem ze Smrčnicku. Šířka záběru 5.8 mm, foto B. Bureš.



Obr. 23 Krystal wulfenitu (světle šedý) porostlý fosfohedyfánem (tmavošedý) ze Smrčnicku. Šířka záběru 1.4 mm, BSE foto Z. Dolníček.

Poměrně častým zdejší supergenním minerálem je **fosfohedyfán**, který vytváří bradavčité a ledvinité agregáty bílé, většinou však světlé až trávově zelené barvy v dutinách křemene v blízkosti navětralého galenitu nebo v dutinách po jeho vyloužených krystalech (obr. 13, 14). Vzácnější jsou světle zelené ledvinité agregáty tvořené drobnými krystaly. Fosfohedyfán tu srůstá s dalšími supergenními minerály, například s wulfenitem či minerály řady vauquelinit-fornacit. Při pozorování fosfohedyfánu

v elektronovém mikroskopu je zřejmé, že jeho agregáty tvoří soudečkovité krystaly o velikosti do 50  $\mu\text{m}$  (obr. 15). Kůry a agregáty fosfohedyfánu běžně zaujímaly plochu několika  $\text{cm}^2$ . Z výskytu z roku 2004 popisují Toegel a Šrom (2006) tento minerál jako vápníkem bohatý pyromorfit. Rentgenová prášková data nově studovaného fosfohedyfánu (tab. 7) jsou ve shodě s publikovanými údaji i teoretickým záznamem vypočteným z krystalové struktury (Kampf et al. 2006), zpřesněné parametry jeho

**Tabulka 19** Rentgenová prášková data wulfenitu ze Smrčnicku

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>l<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>l<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>l<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>
0	1	1	4.952	15	4.955	1	2	3	2.0812	6	2.0808	2	2	4	1.6211	12	1.6213
1	1	2	3.241	100	3.243	0	2	4	2.0213	33	2.0212	0	0	8	1.5143	4	1.5135
0	0	4	3.026	29	3.027	2	2	0	1.9189	14	1.9199	2	3	1	1.4948	1	1.4945
0	2	0	2.714	25	2.715	0	3	1	1.7912	5	1.7902	3	0	5	1.4496	<1	1.4498
0	2	2	2.4768	1	2.4774	1	1	6	1.7860	25	1.7864	2	3	3	1.4111	1	1.4110
1	2	1	2.3796	8	2.3810	2	1	5	1.7146	1	1.7148	1	2	7	1.4086	<1	1.4089
0	1	5	2.2108	6	2.2117	3	0	3	1.6523	34	1.6516	0	4	0	1.3582	2	1.3575

**Tabulka 20** Parametry základní cely wulfenitu (pro tetragonální prostorovou grupu  $I4_1/a$ )

	tato práce	Lugli et al. (1999)
<i>a</i> [Å]	5.4302(13)	5.434(1)
<i>c</i> [Å]	12.1083(2)	12.107(1)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	357.04(8)	357.5

**Tabulka 21** Chemické složení wulfenitu ze Smrčnicku (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6
PbO	59.24	59.60	59.09	58.99	59.81	59.05	58.89
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.08	0.12	0.09	0.06	0.07	0.07	0.09
MoO <sub>3</sub>	39.66	39.85	39.17	40.16	39.64	39.31	39.83
SO <sub>3</sub>	0.56	0.62	0.52	0.63	0.57	0.53	0.46
total	99.54	100.20	98.87	99.84	100.09	98.96	99.27
Pb	0.935	0.932	0.946	0.918	0.945	0.938	0.931
P	0.003	0.005	0.003	0.003	0.004	0.009	0.004
Mo	0.972	0.967	0.974	0.970	0.971	0.968	0.976
S	0.025	0.028	0.023	0.027	0.025	0.023	0.020
Σ	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

Mean - průměr šesti bodových analýz, koeficienty empirických vzorců počítány na bázi P+Mo+S = 1 apfu.

**Tabulka 22** Rentgenová prášková data plumbojarositu ze Smrčnicku

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>l<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>l<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>l<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>
0	1	2	5.9339	50	5.9323	2	0	8	2.5340	20	2.5338	2	2	0	1.8291	16	1.8292
1	0	4	5.0698	2	5.0676	1	2	2	2.3705	7	2.3712	0	2	16	1.7564	3	1.7564
1	1	0	3.6584	24	3.6583	2	1	4	2.3038	6	2.3040	3	1	2	1.7472	2	1.7479
0	1	8	3.5071	3	3.5128	0	1	14	2.2545	55	2.2541	1	2	14	1.6991	3	1.6994
2	0	2	3.1143	14	3.1138	1	2	8	2.0817	36	2.0830	4	0	4	1.5575	4	1.5569
1	1	6	3.0686	100	3.0672	3	0	6	1.9791	27	1.9774	2	2	12	1.5336	7	1.5336
0	2	4	2.9660	13	2.9662	2	1	10	1.9531	5	1.9535	2	0	20	1.4902	5	1.4900
0	0	12	2.8149	15	2.8139												

**Tabulka 23** Parametry základní cely plumbojarositu (pro trigonální prostorovou grupu  $R-3m$ )

	tato práce	Szymanski (1985)
<i>a</i> [Å]	7.3166(9)	7.3055(7)
<i>c</i> [Å]	33.767(6)	33.675(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1565.4(4)	1556.5

Tabulka 24 Chemické složení plumbojarositu ze Smrčnicku (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7
PbO	20.56	19.47	19.28	19.44	20.93	21.25	21.94	21.60
CuO	1.16	1.20	1.19	1.10	1.09	1.27	1.16	1.10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.98	37.35	37.57	38.00	36.28	36.39	36.71	36.55
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.32	0.18	0.20	0.24	0.63	0.34	0.25	0.42
SO <sub>3</sub>	26.71	27.31	26.97	27.36	26.17	26.32	26.58	26.29
H <sub>2</sub> O*	8.31	8.27	8.40	8.43	8.09	8.27	8.38	8.29
total	94.04	93.78	93.61	94.57	93.19	93.84	95.02	94.25
Pb	0.545	0.508	0.509	0.505	0.559	0.571	0.586	0.579
Cu	0.086	0.088	0.088	0.080	0.082	0.096	0.087	0.083
Fe	2.739	2.722	2.770	2.758	2.707	2.733	2.741	2.739
Σ	2.826	2.810	2.859	2.838	2.788	2.829	2.828	2.821
P	0.027	0.015	0.017	0.020	0.053	0.029	0.021	0.035
S	1.973	1.985	1.983	1.980	1.947	1.971	1.979	1.965
Σ	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
OH	5.454	5.344	5.488	5.424	5.348	5.503	5.547	5.504

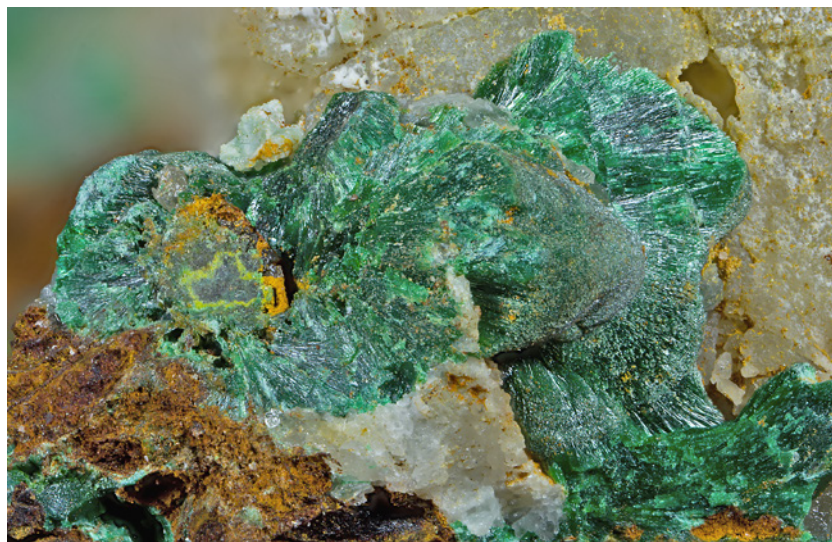
Mean - průměr sedmi bodových analýz, koeficienty empirických vzorců počítány na bázi P+S = 2 *apfu*, obsah H<sub>2</sub>O\* byl dopočten na základě vyrovnání valence.

základní cely jsou v tabulce 8 porovnány s hodnotami publikovanými pro tento minerální druh. Obecný vzorec minerálů superskupiny apatitu je  ${}^xM_1{}^{vii}M_2{}_3({}^{iv}TO_4)_3X$ , kdy do jednotlivých pozic vstupují  $M = Ca^{2+}, Pb^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}, Na^+, Ce^{3+}, La^{3+}, Y^{3+}, Bi^{3+}; T = P^{5+}, As^{5+}, V^{5+}, Si^{4+}, S^{6+}, B^{3+}; X = F^-, (OH)^-, Cl^-$  (Pasero et al. 2010). Studované vzorky fosfohedyfánu z Lipové (tab. 9) obsahují 1.31 - 1.61 *apfu* Ca (obr. 16), vypočtený poměr 5Ca/(Ca+Pb) se pohybuje od 1.33 do 1.65 a pro všechny analyzované body je vyšší než spodní limit (1.00) pro fosfohedyfán (Kampf et al. 2006). V *M*-pozici byly vedle Pb a Ca zjištěny i minoritní obsahy Cu (do 0.15 *apfu*) a Zn (do 0.09 *apfu*). Z poměru obsahu kationtů v pozici *M* a P+As (tab. 9) vyplývá pravděpodobná přítomnost CO<sub>3</sub> skupiny v aniontu s vypočtenými obsahy do 0.30 *pfu*. Možné zastoupení karbonátových skupin ve fosfohedyfánu je uváděno i Ondrejkou et al. (2020). V *X*-pozici obecného vzorce vedle dominantního obsahu Cl (0.64 - 0.95 *apfu*) vystupují i OH skupiny (0.13 - 0.60 *pfu*). Empirický vzorec fosfohedyfánu z Lipové (průměr 14 bodových analýz) lze na bázi Pb+Ca+Cu+Zn = 5 *apfu* vyjádřit jako  $Ca_{1.45}Pb_{3.45}Zn_{0.05}Cu_{0.04}(PO_4)_{2.81}(AsO_4)_{0.01}(CO_3)_{0.18}Cl_{0.78}(OH)_{0.40}$ .

Ojediněle tu byl zjištěn i **pyromorfit**, tvořený nenápadnými bílými jehličkovitými agregáty o velikosti do 2 mm. Jeho chemické složení odpovídá teoretickému složení této minerální fáze, vedle PbO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a Cl obsahuje jen nevelkou příměs CaO (0.3 hm. %; průměr ze tří bodových EDS mikroanalýz).



Obr. 24 Práškovitý agregát plumbojarositu ze Smrčnicku. Šířka záběru 5.6 mm, foto B. Bureš.



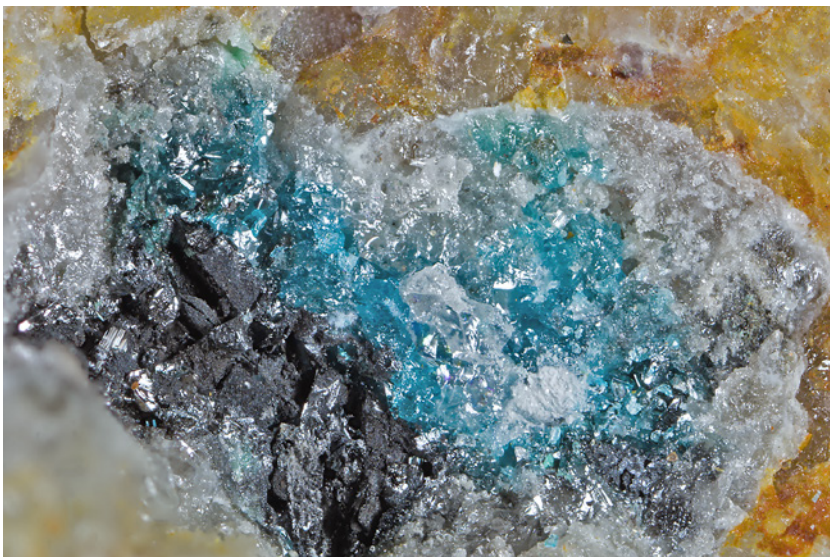
Obr. 25 Radiálně paprskovitý agregát malachitu ze Smrčnicku. Šířka záběru 7.8 mm, foto B. Bureš.



Obr. 26 Drobné krystaly malachitu s cerusitem ze Smrčnicku. Šířka záběru 7 mm, foto B. Bureš.



Obr. 27 Chryzokol ze Smrčnicku. Šířka záběru 6 mm, foto B. Bureš.



Obr. 28 Modrý caledonit s bělavým leadhillitem a cerusitem ze Smrčnicku. Šířka záběru 5.9 mm, foto B. Bureš.

Relativně často byly ve studovaném materiálu zjištěny minerály řady **vauquelinit - fornacit**, kde vauquelinit je fosfátový a fornacit arzenátový člen. Oba minerály nelze makroskopicky rozlišit, vytvářejí zde sytě žluté práškovité povlaky a agregáty o velikosti do 1 cm v drobných dutinách, ve kterých většinou narůstají na fosfohedyfán (obr. 17 - 19); jejich agregáty jsou tvořeny tence tabulkovitými krystaly o velikosti jen do 5  $\mu\text{m}$  (obr. 20). Na jednotlivých vzorcích se vyskytují vždy samostatně, jejich společný výskyt nebyl pozorován. Je pravděpodobné, že minerálům této řady odpovídá i neurčená minerální fáze uváděná Toegelem a Šromem (2006) z výskytu z roku 2004, která vytvářela citrónově až sírově žluté práškovité povlaky matného lesku na galenitu, výjimečně mikrokrytalické, skelně lesklé výplně drobných dutinek v křemeni a jeho malé krystaly na zeleném fosfohedyfánu.

Rentgenová prášková data **vauquelinitu** ze Smrčnicku (tab. 10) v základních rysech odpovídají publikovaným údajům i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury (Fanfani, Zanazzi 1968); vzhledem ke zcela minimálnímu množství materiálu dostupného pro experiment byl pozorován jen omezený počet difrakčních maxim s vyšší intenzitou a zjištěné hodnoty relativních intenzit byly silně ovlivněny texturními efekty. Zpřesněné parametry jeho základní cely jsou v tabulce 11 porovnány s publikovanými údaji. Chemické složení vauquelinitu lze vyjádřit ideálním vzorcem  $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{CrO}_4)(\text{PO}_4)(\text{OH})$ , P může být zastupován As (fornacit), Cr pak i Mo (molybdofornacit). Při studiu chemického složení vauquelinitu ze Smrčnicku (tab. 12) byly zjištěny obsahy fornacitové (As) komponenty v rozmezí 0.17 - 0.22 *apfu*. Suma trojvalentních (P+As) aniontů se pohybuje kolem ideální hodnoty, obsahy Cr byly zjištěny jen v rozmezí 0.72 - 0.78 *apfu*, nelze tedy vyloučit uplatnění karbonátového aniontu v této pozici. Empirický vzorec studovaného vauquelinitu (průměr devíti bodových analýz) lze na bázi  $\text{Pb} + \text{Cu} = 3$  *apfu* vyjádřit jako  $\text{Pb}_{2.04}\text{Cu}_{0.96}(\text{CrO}_4)_{0.74}(\text{PO}_4)_{0.87}(\text{AsO}_4)_{0.19}(\text{OH})_{1.37}$ .

Rentgenová prášková data **fornacitu** ze Smrčnicku (tab. 13) jsou proti publikovaným údajům pro tuto minerální fázi i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury (Cocco et al. 1967) posunuta k vyšším úhlům  $2\theta$ , tento jev je pravděpo-



dobně způsoben přítomnými substitucemi v chemickém složení (viz níže); intenzity experimentálních difrakčních maxim jsou také ovlivněny texturními efekty v minimálním množství preparátu dostupného pro výzkum. Zpřesněné parametry základní cely fornicitu jsou v tabulce 14 porovnány s publikovanými údaji. Chemické složení fornicitu lze vyjádřit ideálním vzorcem  $Pb_2Cu(CrO_4)(AsO_4)(OH)$ . Při studiu chemického složení vzorku ze Smrčnicku (tab. 15) byly zjištěny obsahy fosfátové (vauquelinit) komponenty v rozmezí 0.25 - 0.31 *apfu* a vedle toho byla zjištěna i

přítomnost minoritního V (do 0.11 *apfu*). Chrom je v tomto případě v relativně významném množství (0.17 - 0.21 *apfu*) zastupován Mo (molybdofornicitová složka). Suma trojvalentních aniontů (As+P+V) se pohybuje kolem ideální hodnoty, naproti tomu byla zjištěna suma dvojjvalentních aniontů (Cr, Mo) jen v rozmezí 0.69 - 0.74 *apfu*. Nelze tedy vyloučit v této pozici i přítomnost karbonátového aniontu, obdobně jako v případě vauquelinitu. Empirický vzorec studovaného fornicitu (průměr sedmi bodových analýz) je možno na bázi Pb+Cu = 3 *apfu* uvést jako

**Tabulka 25** Rentgenová prášková data caledonitu ze Smrčnicku

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>I<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>I<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>I<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>
1	1	0	6.7351	4	6.7340	6	1	1	2.7535	37	2.7536	5	3	0	2.0497	9	2.0495
1	0	1	6.2442	10	6.2419	5	2	0	2.6708	6	2.6708	9	1	1	2.0274	19	2.0275
4	0	0	5.0246	3	5.0248	4	2	1	2.6623	15	2.6621	5	0	3	1.9221	4	1.9223
3	1	0	4.8881	7	4.8879	4	1	2	2.5654	10	2.5654	1	3	2	1.9195	6	1.9194
0	1	1	4.8359	11	4.8355	8	0	0	2.5121	3	2.5124	0	2	3	1.8666	14	1.8665
1	1	1	4.7015	28	4.7014	5	2	1	2.4740	13	2.4740	6	3	1	1.8618	30	1.8618
3	0	1	4.6896	45	4.6896	1	2	2	2.4006	12	2.4004	9	1	2	1.7874	10	1.7879
2	1	1	4.3589	2	4.3573	0	3	0	2.3826	3	2.3824	6	1	3	1.7750	6	1.7750
3	1	1	3.9213	6	3.9209	1	3	0	2.3659	9	2.3658	5	3	2	1.7386	4	1.7386
0	2	0	3.5723	25	3.5736	2	2	2	2.3507	2	2.3507	3	4	0	1.7264	3	1.7264
1	2	0	3.5185	7	3.5184	6	0	2	2.3446	4	2.3448	0	4	1	1.7241	5	1.7241
5	1	0	3.5047	3	3.5037	6	2	1	2.2905	6	2.2905	11	1	1	1.7092	3	1.7092
4	1	1	3.4838	5	3.4842	3	2	2	2.2742	33	2.2742	4	4	0	1.6835	4	1.6835
5	0	1	3.4288	19	3.4284	3	3	0	2.2446	10	2.2447	6	3	2	1.6710	6	1.6712
0	0	2	3.2835	23	3.2833	6	1	2	2.2280	23	2.2280	3	4	1	1.6697	12	1.6697
3	2	0	3.1532	34	3.1531	4	2	2	2.1787	5	2.1787	10	1	2	1.6671	9	1.6669
0	2	1	3.1390	100	3.1389	1	0	3	2.1759	5	2.1760	0	0	4	1.6415	5	1.6416
5	1	1	3.0931	11	3.0912	9	1	0	2.1317	12	2.1316	5	4	0	1.6326	3	1.6328
6	1	0	3.0334	50	3.0332	1	1	3	2.0812	13	2.0817	9	3	0	1.6294	9	1.6293
0	1	2	2.9839	4	2.9835	3	0	3	2.0806	13	2.0806	6	4	0	1.5764	3	1.5765
2	1	2	2.8602	9	2.8601	5	2	2	2.0720	10	2.0719	0	4	2	1.5694	6	1.5694
3	2	1	2.8424	6	2.8424	8	2	0	2.0550	1	2.0553	10	2	2	1.5456	2	1.5456

**Tabulka 26** Parametry základní cely caledonitu (pro ortorombickou prostorovou grupu *Pmn2<sub>1</sub>*)

	tato práce	Schofield et al. (2009)	Giacovazzo et al. (1973)
<i>a</i> [Å]	20.0991(7)	20.085(1)	20.089(7)
<i>b</i> [Å]	7.1471(2)	7.141(1)	7.146(3)
<i>c</i> [Å]	6.5666(2)	6.563(1)	6.560(5)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	943.29(4)	941.2(2)	941.7

**Tabulka 27** Chemické složení caledonitu ze Smrčnicku (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8
PbO	70.55	70.92	70.27	70.96	70.15	70.84	70.55	70.19	70.50
CuO	9.63	9.46	9.50	9.67	9.74	9.55	9.85	9.60	9.69
CO <sub>2</sub> *	2.17	2.36	2.01	2.38	2.01	2.21	2.10	2.14	2.16
SO <sub>3</sub>	16.05	15.68	16.22	15.77	16.32	15.99	16.31	16.01	16.10
H <sub>2</sub> O*	3.38	3.37	3.35	3.39	3.37	3.38	3.40	3.36	3.38
total	101.78	101.79	101.35	102.18	101.59	101.97	102.20	101.30	101.83
Pb	5.061	5.094	5.075	5.064	5.038	5.079	5.030	5.059	5.052
Cu	1.939	1.906	1.925	1.936	1.962	1.921	1.970	1.941	1.948
C	0.790	0.861	0.734	0.863	0.733	0.804	0.759	0.783	0.784
S	3.210	3.139	3.266	3.137	3.267	3.196	3.241	3.217	3.216
OH	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000

Mean - průměr osmi bodových analýz, koeficienty empirických vzorců počítány na bázi Pb+Cu = 7 *apfu*. Obsahy CO<sub>2</sub>\* byly vypočteny na bázi S+C = 4, obsahy H<sub>2</sub>O\* na základě vyrovnání náboje.



**Tabulka 32** Parametry základní cely linaritu (pro monoklinickou prostorovou grupu  $P2_1/m$ )

	tato práce	Effenberger (1987)	Pauliš et al. (2012)	Pauliš et al. (2015)
a [Å]	9.6930(19)	9.701(2)	9.6886(9)	9.6910(4)
b [Å]	5.6483(14)	5.650(2)	5.6459(4)	5.6448(9)
c [Å]	4.6867(9)	4.690(2)	4.6846(5)	4.6847(6)
$\beta$ [°]	102.65(6)	102.65(2)	102.66(1)	102.64(2)
V [Å <sup>3</sup> ]	250.36(9)	250.82	250.00(4)	250.00(8)

**Tabulka 33** Chemické složení linaritu ze Smrčnicku (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7
PbO	55.51	56.95	55.25	55.79	55.55	55.56	54.78	54.65
CuO	19.78	20.85	19.71	19.61	19.53	19.91	19.50	19.34
SO <sub>3</sub>	20.63	20.68	20.72	20.29	20.56	20.76	20.92	20.50
H <sub>2</sub> O	4.32	4.67	4.26	4.38	4.28	4.32	4.13	4.18
total	100.24	103.15	99.94	100.07	99.92	100.55	99.33	98.67
Pb	0.965	0.988	0.957	0.986	0.969	0.960	0.939	0.956
Cu	0.965	1.015	0.957	0.973	0.956	0.965	0.938	0.950
S	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
OH	1.860	2.005	1.828	1.918	1.851	1.851	1.755	1.812

Mean - průměr 7 bodových analýz, koeficienty empirických vzorců počítány na bázi S = 1 apfu, obsah H<sub>2</sub>O\* byl dopočítán na základě vyrovnání valencí.

**Tabulka 34** Rentgenová prášková data cesàrolitu ze Smrčnicku

h	k	l	d <sub>obs</sub>	l <sub>obs</sub>	d <sub>calc</sub>	h	k	l	d <sub>obs</sub>	l <sub>obs</sub>	d <sub>calc</sub>	h	k	l	d <sub>obs</sub>	l <sub>obs</sub>	d <sub>calc</sub>
0	0	6	3.412	52	3.414	0	1	5	2.0971	21	2.0979	1	0	10	1.5703	16	1.5695
1	0	1	2.4247	9	2.4253	1	0	7	1.8751	6	1.8751	0	1	11	1.4811	4	1.4809
0	1	2	2.3745	10	2.3758	0	1	8	1.7672	16	1.7673	1	1	0	1.4104	11	1.4101
0	0	9	2.2761	8	2.2760	0	0	12	1.7069	7	1.7070	1	1	3	1.3809	1	1.3810
1	0	4	2.2039	100	2.2045												

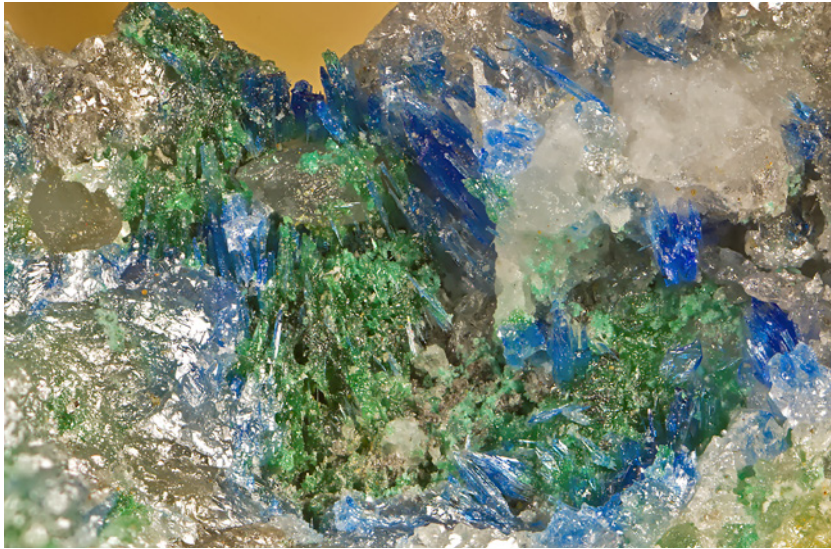
**Tabulka 35** Parametry základní cely cesàrolitu (pro hexagonální prostorovou grupu R)

	tato práce	Burkart-Baumann et al. (1967)
a [Å]	2.8203(6)	2.8106(1)
c [Å]	20.4843(2)	20.386(1)
V [Å <sup>3</sup> ]	141.10(3)	139.46

**Tabulka 36** Chemické složení cesàrolitu ze Smrčnicku (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Na <sub>2</sub> O	0.42	0.67	0.65	0.54	0.21	0.51	0.33	0.67	0.55	0.20	0.14	0.18
PbO	41.80	43.07	42.83	42.58	42.72	41.64	42.77	41.13	41.29	40.24	40.72	41.33
CuO	0.28	0.34	0.22	0.21	0.28	0.18	0.18	0.27	0.32	0.59	0.24	0.22
ZnO	3.70	3.64	3.49	3.54	3.72	3.61	3.62	3.80	3.84	3.78	3.91	3.81
CoO	0.08	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.10	0.12	0.17	0.12	0.14	0.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	0.03	0.13	0.09	0.32	0.09	0.16	0.00	0.01	0.07	0.16	0.00
MnO <sub>2</sub>	48.96	48.23	48.17	48.04	48.11	47.70	48.21	49.98	49.94	49.73	50.22	50.22
SiO <sub>2</sub>	0.31	0.38	0.24	0.53	0.41	0.38	0.22	0.27	0.24	0.15	0.24	0.34
H <sub>2</sub> O	5.44	4.95	4.97	5.22	5.50	5.19	5.28	5.36	5.42	5.87	6.06	6.07
Total	101.09	101.31	100.83	100.46	101.27	99.30	100.87	101.66	101.78	100.75	101.83	102.17
Na <sup>+</sup>	0.066	0.104	0.102	0.085	0.033	0.081	0.052	0.103	0.084	0.031	0.021	0.028
Pb <sup>2+</sup>	0.912	0.934	0.934	0.933	0.940	0.924	0.940	0.878	0.883	0.881	0.883	0.899
Cu <sup>2+</sup>	0.017	0.021	0.013	0.013	0.017	0.011	0.011	0.016	0.019	0.036	0.015	0.013
Zn <sup>2+</sup>	0.221	0.216	0.209	0.213	0.224	0.220	0.218	0.222	0.225	0.227	0.233	0.227
Co <sup>2+</sup>	0.005	0.000	0.008	0.000	0.000	0.000	0.007	0.008	0.011	0.008	0.001	0.000
Al <sup>3+</sup>	0.010	0.003	0.012	0.009	0.031	0.009	0.015	0.000	0.001	0.007	0.015	0.000
Σ Pb-site	1.231	1.278	1.278	1.253	1.245	1.245	1.243	1.227	1.223	1.190	1.168	1.147
Mn <sup>4+</sup>	2.743	2.685	2.698	2.704	2.717	2.718	2.720	2.739	2.741	2.797	2.798	2.805
Si <sup>4+</sup>	0.025	0.031	0.019	0.043	0.034	0.031	0.018	0.021	0.019	0.012	0.019	0.027
Σ Mn-site	2.768	2.716	2.717	2.747	2.751	2.749	2.738	2.760	2.760	2.809	2.817	2.832
(OH) <sup>-</sup>	1.480	1.330	1.344	1.417	1.499	1.426	1.439	1.418	1.436	1.593	1.629	1.636

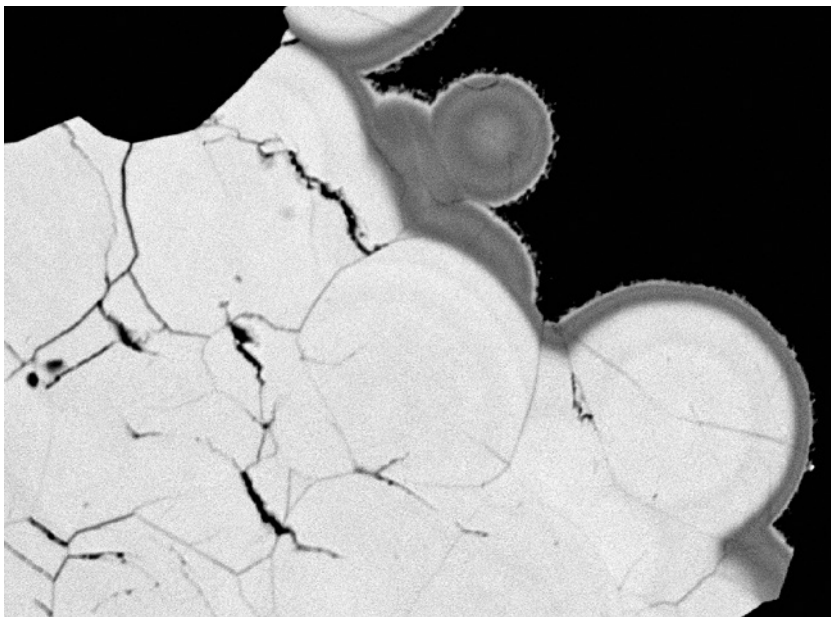
Mean - průměr 11 bodových analýz, koeficienty empirických vzorců počítány na bázi všech prvků = 4 apfu, obsah H<sub>2</sub>O\* byl dopočítán na základě vyrovnání náboje.



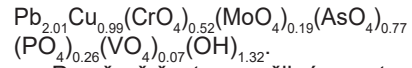
Obr. 29 Modrý jehlicovitý linarit se zeleným malachitem ze Smrčnicku. Šířka záběru 3.8 mm, foto B. Bureš.



Obr. 30 Černé kúry cesàrolítu ze Smrčnicku. Šířka záběru 8 mm, foto B. Bureš.



Obr. 31 Agregát cesàrolítu (bílý) s povrchovou vrstvou neznámého oxidu Pb a Mn (tmavošedý) ze Smrčnicku. Šířka záběru 340  $\mu$ m, BSE foto Z. Dolníček.



Poměrně často se v žilném materiálu vyskytuje **hemimorfit**, který tvoří skelně lesklé, bezbarvé, bílé, ploše jehlicovité krystaly až 13 mm dlouhé, radiálně paprscité agregáty v dutinách s navětralým galenitem či drúzy až 1 mm dlouhých pravítkovitých krystalů (obr. 21). Rentgenová prášková data hemimorfitu (tab. 16) velmi dobře odpovídají publikovaným údajům i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury (Takeuchi et al. 1978). Zpřesněné parametry základní cely analyzovaného hemimorfitu jsou v tabulce 17 porovnány s publikovanými hodnotami. Jeho chemické složení je poměrně jednoduché, vedle ZnO a SiO<sub>2</sub> v něm nebyly zjištěny žádné další prvky (tab. 18). Empirický vzorec studovaného hemimorfitu (průměr sedmi bodových analýz) lze na bázi Si = 2 *apfu* vyjádřit jako Zn<sub>4.01</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2.03</sub>·H<sub>2</sub>O.

Dalším supergenním minerálem, který zde vzniká oxidací galenitu, je **wulfenit**, který tvoří ojedinělé žluté, skelně lesklé tabulkovité krystaly o velikosti do 3 mm v úzké asociaci s fosfohedyfánem a cerusitem (obr. 22), proti fosfohedyfánu je zřetelně starší (obr. 23). Rentgenová prášková data wulfenitu ze Smrčnicku (tab. 19) velmi dobře odpovídají publikovaným hodnotám i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury (Lugli et al. 1999). Zpřesněné parametry jeho základní cely jsou v tabulce 20 porovnány s publikovanými údaji. Při studiu jeho chemického složení (tab. 21) byly vedle Pb a Mo zjištěny jen minoritní obsahy S (do 0.03 *apfu*) a P (do 0.01 *apfu*). Jeho empirický vzorec (průměr šesti bodových analýz) lze na bázi P+Mo+S = 1 *apfu* vyjádřit jako Pb<sub>0.94</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>0.97</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>0.03</sub>.

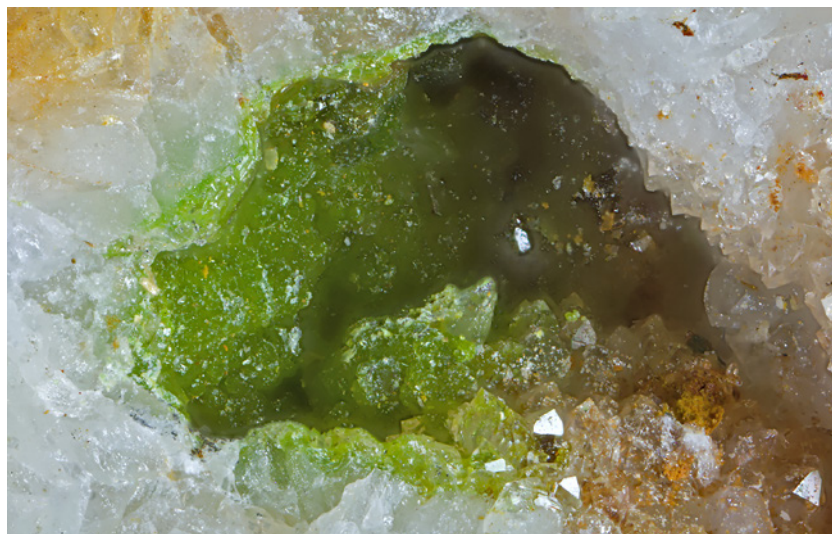
Pouze na několika vzorcích byl zjištěn **plumbojarosit**, tvořící až 1 cm velké žlutohnědé kúry a práškovité výplně dutin v navětralém galenitu (obr. 24). Jeho rentgenová prášková data (tab. 22) dobře odpovídají publikovaným údajům i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury (Szymanski 1985), experimentálně zjištěné intenzity difrakčních maxim jsou částečně ovlivněny texturními efekty. Zpřesněné parametry jeho základní cely jsou v tabulce 23 porovnány s publikovanými údaji. Chemické složení plumbojarositu lze vyjádřit ideálním vzorcem Pb<sub>0.5</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>. Při studiu chemického složení minerálu ze Smrčnicku (tab. 24) byly vedle Pb, Fe a S zjištěny i

minoritní obsahy Cu (do 0.10 *apfu*) a P (do 0.05 *apfu*) a jeho empirický vzorec (průměr sedmi bodových analýz) lze na bázi P+S = 2 *apfu* vyjádřit jako  $Pb_{0.55}(Fe_{2.74}Cu_{0.09})_{\Sigma 2.83}(SO_{4,1.97}(PO_{4,0.03}(OH)_{5.45})$ .

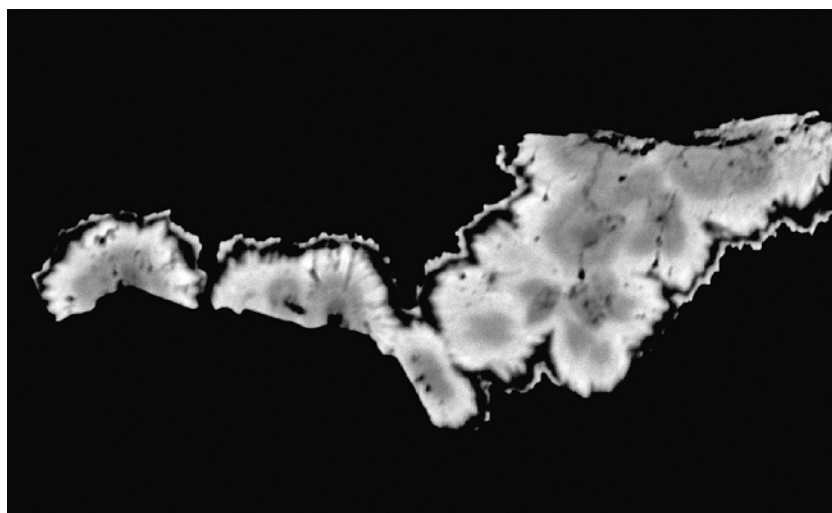
Zvětváním chalkopyritu vzniká poměrně řídký **malachit**, který tvoří na trhlinách světle zelené povlaky a radiálně paprskovité agregáty (obr. 25) a vzácněji až 1 cm dlouhé jehličkovité krystaly v křemenných dutinách (obr. 26). Identifikován byl EDS mikroanalýzou. Většinou neobsahuje žádné příměsi.

Spolu s malachitem se v některých případech vyskytuje v podobě světle až sytě modrých povlaků, kůr a výplní křemenné žiloviny v okolí navětralého chalkopyritu **chryzokol** (obr. 27). Identifikován byl EDS mikroanalýzou, většinou obsahuje nevelké příměsi  $Al_2O_3$  (2.2 - 2.5 hm. %) a CaO (1.2 - 1.6 hm. %).

Pouze na jednom vzorku byl identifikován poměrně vzácný **caledonit**, který vytváří v dutině žiloviny agregáty drobných, jen kolem 0.5 mm velkých krystalů nazelenale modré barvy a skelného lesku srůstajících s cerusitem, leadhillitem a alterovaným galenitem (obr. 28). Rentgenová prášková data studovaného caledonitu (tab. 25) velmi dobře odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury, publikovaného Schofieldem et al. (2009). Zpřesněné parametry jeho základní cely jsou v tabulce 26 porovnány s publikova-



Obr. 32 Zelené povlaky a nedokonale vyvinuté krystaly duftitu ze Smrčnicku. Šířka záběru 4.1 mm, foto B. Bureš.



Obr. 33 Zonální agregát konichalcitu (tmavošedý) a duftitu (světle šedý) na křemeni ze Smrčnicku. Šířka záběru 290  $\mu m$ , BSE foto Z. Dolníček.

Tabulka 37 Chemické složení konichalcitu (č. 1-5) a duftitu (č. 6-15) ze Smrčnicku (hm. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
CaO	8.55	8.71	8.70	8.60	8.35	7.83	7.38	6.16	6.54	6.47	6.98	6.92	6.22	6.48	6.09
PbO	30.56	27.06	30.75	29.58	32.12	32.49	34.49	37.99	35.99	36.99	36.06	36.32	37.87	36.51	38.43
CuO	21.91	22.67	20.63	20.88	21.02	20.61	21.68	21.29	21.28	21.32	21.71	20.78	21.61	20.76	20.49
CoO	0.34	0.15	0.39	0.40	0.37	0.32	0.14	0.00	0.13	0.15	0.16	0.14	0.13	0.18	0.00
NiO	1.23	1.35	2.06	1.86	1.70	1.39	0.63	0.56	0.85	0.87	0.75	0.92	0.63	0.88	0.69
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	31.40	32.04	32.20	31.32	32.35	31.26	31.19	29.10	29.27	30.08	30.64	30.24	29.99	30.40	28.99
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.20	0.00	0.00	0.28	0.06	0.00	0.00	0.11	0.14	0.09	0.12	0.19	0.17	0.12	0.11
H <sub>2</sub> O*	3.09	2.94	2.97	2.95	2.90	2.87	2.92	3.12	3.13	3.03	3.04	2.93	3.02	2.79	3.01
total	97.28	94.92	97.70	95.87	98.87	96.77	98.43	98.33	97.33	99.00	99.46	98.44	99.64	98.12	97.81
Ca	0.552	0.557	0.554	0.555	0.527	0.513	0.485	0.431	0.454	0.439	0.464	0.464	0.421	0.434	0.428
Pb	0.496	0.435	0.492	0.479	0.510	0.535	0.569	0.668	0.628	0.630	0.602	0.612	0.644	0.614	0.678
Cu	0.998	1.022	0.926	0.949	0.936	0.953	1.004	1.051	1.042	1.019	1.017	0.983	1.032	0.980	1.015
Co	0.016	0.007	0.019	0.019	0.017	0.016	0.007	0.000	0.007	0.008	0.008	0.007	0.007	0.009	0.000
Ni	0.060	0.065	0.098	0.090	0.081	0.068	0.031	0.029	0.044	0.044	0.037	0.046	0.032	0.044	0.036
$\Sigma$	2.122	2.086	2.088	2.093	2.071	2.085	2.096	2.179	2.176	2.140	2.129	2.113	2.136	2.082	2.158
As	0.990	1.000	1.000	0.986	0.997	1.000	1.000	0.994	0.992	0.995	0.994	0.990	0.991	0.994	0.994
P	0.010	0.000	0.000	0.014	0.003	0.000	0.000	0.006	0.008	0.005	0.006	0.010	0.009	0.006	0.006
$\Sigma$	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
OH	1.244	1.172	1.176	1.186	1.142	1.170	1.193	1.358	1.352	1.279	1.257	1.225	1.271	1.164	1.315

Koeficienty empirických vzorců počítány na bázi As+P = 1 *apfu*. H<sub>2</sub>O\* bylo dopočítáno na základě vyrovnání náboje.

**Tabulka 38** Rentgenová prášková data minerálu ze série duftit - konichalcit ze Smrčnicku

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>I<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>I<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>I<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>
1	1	0	5.8327	6	5.8279	0	0	2	2.9486	14	2.9524	3	1	0	2.4127	12	2.4114
1	1	1	4.1545	34	4.1479	2	2	0	2.9057	42	2.9140	3	3	1	1.8438	4	1.8453
1	2	0	3.9325	27	3.9430	1	3	0	2.8566	5	2.8578	0	4	2	1.8197	18	1.8235
2	0	0	3.7370	24	3.7459	1	1	2	2.6304	37	2.6337	4	2	0	1.7393	16	1.7367
1	2	1	3.2804	8	3.2791	2	2	1	2.6103	26	2.6131	3	3	2	1.6239	13	1.6229
2	0	1	3.1596	100	3.1631	0	2	2	2.4965	14	2.4905	1	5	2	1.5399	7	1.5372

**Tabulka 39** Parametry základní cely minerálů ze série duftit - konichalcit (pro ortorombickou prostorovou grupu  $P2_12_12_1$ )

Pb/(Pb+Ca)		<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]
1.00	Kharisun et al. (1998)	7.768	9.211	5.999	429.2
0.59	Kharisun et al. (1998)	7.487	9.445	5.927	419.1
0.54	tato práce	7.492(2)	9.275(10)	5.905(7)	410.3(5)
0.41	Kharisun et al. (1998)	7.446	9.255	5.881	405.3
0.00	Kharisun et al. (1998)	7.393	9.220	5.830	397.4

**Tabulka 40** Chemické složení konichalcitu ze Smrčnicku (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Na <sub>2</sub> O	0.44	0.10	0.63	0.50	0.00	0.63	0.50	0.43	0.68	0.67	0.12	0.65	0.36
CaO	19.49	19.81	19.15	20.65	19.78	19.93	18.38	19.52	17.75	19.66	19.99	19.76	19.47
PbO	2.11	1.62	2.38	1.14	1.80	1.53	3.28	1.90	4.80	1.79	1.47	1.60	2.06
CuO	28.87	29.33	29.13	28.89	28.90	29.36	28.57	28.74	28.82	28.88	28.67	28.79	28.35
NiO	0.93	0.84	1.02	0.55	0.89	0.96	1.07	0.97	0.94	1.02	0.97	0.93	1.05
SiO <sub>2</sub>	0.05	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00	0.00	0.21	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40.26	40.97	39.53	41.48	40.21	41.23	38.22	40.99	37.39	40.80	41.31	40.75	40.21
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.88	0.75	0.85	0.78	0.68	0.81	1.05	0.82	1.51	0.74	0.83	0.86	0.88
H <sub>2</sub> O*	3.39	3.42	3.57	3.35	3.55	3.40	3.51	3.22	3.48	3.37	3.24	3.31	3.30
Total	96.42	96.84	96.26	97.55	95.81	97.85	94.58	96.80	95.50	96.93	96.60	96.65	95.68
Na	0.039	0.009	0.057	0.043	0.000	0.055	0.046	0.037	0.063	0.059	0.010	0.057	0.032
Ca	0.956	0.962	0.959	0.981	0.981	0.986	0.944	0.936	0.907	0.959	0.960	0.961	0.958
Pb	0.026	0.020	0.030	0.014	0.022	0.019	0.042	0.023	0.062	0.022	0.018	0.020	0.025
Cu	0.999	1.004	1.029	0.967	1.011	0.997	1.034	0.972	1.039	0.993	0.971	0.987	0.984
Ni	0.034	0.031	0.038	0.020	0.033	0.035	0.041	0.035	0.036	0.037	0.035	0.034	0.039
Σ	2.054	2.026	2.113	2.025	2.047	2.092	2.107	2.003	2.107	2.070	1.994	2.059	2.038
Si	0.002	0.000	0.000	0.009	0.000	0.000	0.000	0.009	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000
As	0.964	0.971	0.966	0.962	0.973	0.969	0.957	0.960	0.933	0.971	0.968	0.967	0.966
P	0.034	0.029	0.034	0.029	0.027	0.031	0.043	0.031	0.061	0.029	0.032	0.033	0.034
Σ	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
OH	1.036	1.034	1.113	0.991	1.095	1.021	1.122	0.960	1.106	1.024	0.968	1.003	1.013

Mean - průměr 12 bodových analýz, koeficienty empirických vzorců počítány na bázi As+P+Si = 1 apfu. H<sub>2</sub>O\* bylo dopočítáno na základě vyrovnání náboje.

**Tabulka 41** Rentgenová prášková data konichalcitu ze Smrčnicku

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>I<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>I<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>I<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>
1	0	1	5.7716	17	5.7724	2	0	2	2.8869	9	2.8862	2	2	2	2.0509	9	2.0497
0	1	1	4.9348	35	4.9236	1	0	3	2.8406	88	2.8393	3	1	3	1.8276	4	1.8270
1	1	1	4.1058	29	4.0993	1	2	1	2.6035	39	2.5994	0	2	4	1.8066	4	1.8076
1	0	2	3.9069	11	3.9140	2	1	2	2.5880	20	2.5859	2	3	0	1.7191	17	1.7188
2	0	0	3.7039	19	3.7005	1	1	3	2.5528	36	2.5520	4	0	2	1.7168	12	1.7172
2	0	1	3.4361	9	3.4344	0	2	2	2.4585	64	2.4618	3	2	3	1.6040	29	1.6052
1	1	2	3.2517	18	3.2483	3	0	1	2.3819	13	2.3832	1	2	5	1.5250	16	1.5248
2	1	0	3.1264	55	3.1231	2	2	0	2.2839	100	2.2881						

**Tabulka 42** Parametry základní cely konichalcitu (pro ortorombickou prostorovou grupu  $P2_12_12_1$ )

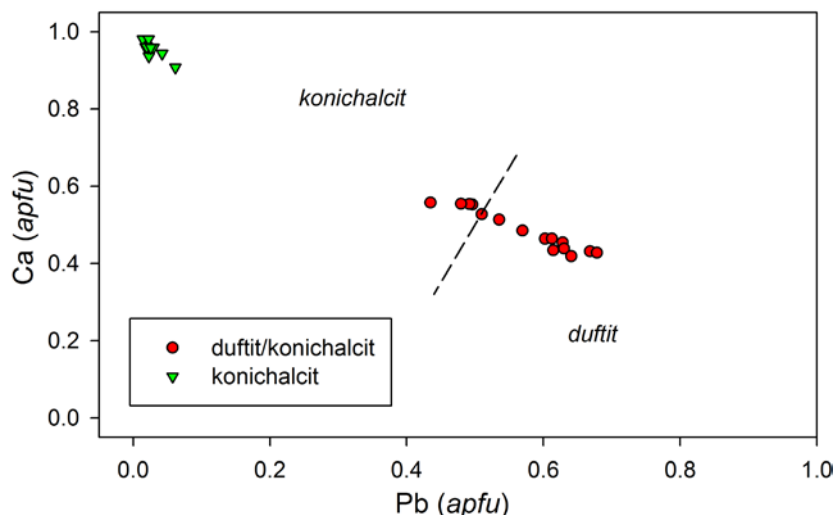
	tato práce	Henderson et al. (2008)	Sakai et al. (2009)
<i>a</i> [Å]	7.401(3)	7.3822(2)	7.3849(5)
<i>b</i> [Å]	5.823(3)	5.8146(2)	5.8379(4)
<i>c</i> [Å]	9.223(4)	9.2136(3)	9.1937(6)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	397.5(2)	395.49(2)	396.36

nými údaji. Při studiu chemického složení caledonitu ze Smrčnicku (tab. 27) byly zjištěny pouze obsahy Pb, Cu a S. Empirický vzorec studovaného minerálu (průměr osmi bodových analýz) lze na bázi  $Pb+Cu = 7$  apfu vyjádřit jako  $Pb_{5.06}Cu_{1.94}(SO_4)_{3.21}(CO_3)_{0.79}(OH)_{6.00}$ .

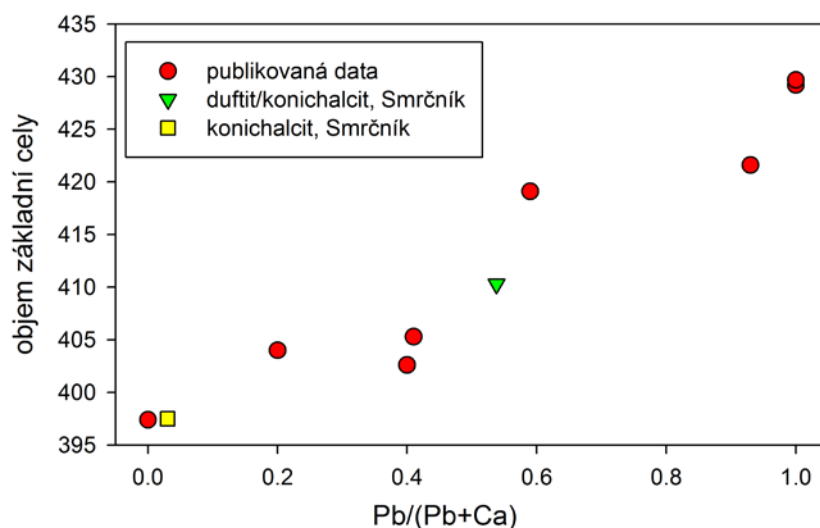
Na vzorku s caledonitem byl zjištěn vzácný **leadhillit** (obr. 28), tvořící bílé až bělošedé jemně krystalické agregáty, které jsou makroskopicky neodlišitelné od cerusitu, se kterým vystupuje v asociaci. Jeho rentgenová prášková data (tab. 28) v zásadě odpovídají publikovaným údajům pro tento minerál i teoretickému záznamu vypočtenému z jeho krystalové struktury (Bindi, Menchetti 2005); zjištěné výrazné rozdíly v pozorovaných a teoretických intenzitách difrakčních maxim jsou vyvolány minimálním množstvím materiálu dostupného pro experiment a vysokou přednostní orientací preparátu díky dokonalé štěpnosti podle {001}. Zpřesněné parametry jeho základní cely jsou v tabulce 29 porovnány s publikovanými údaji. Chemické složení leadhillitu je velmi jednoduché, zjištěny byly jen obsahy Pb a S odpovídající stechiometrii této minerální fáze (tab. 30), jeho empirický vzorec je možno na bázi  $Pb = 4$  apfu vyjádřit jako  $Pb_4(CO_3)_2(SO_4)_{0.95}(OH)_{2.09}$ .

Obdobně ojedinělý je na Smrčnicku **linarit**, tvořící sytě modré, až 3 mm dlouhé sloupcovité krystaly srůstající s cerusitem a malachitem (obr. 29). Rentgenová prášková data linaritu (tab. 31) jsou v dobré shodě s publikovanými údaji i teoretickým záznamem vypočteným z krystalové struktury (Effenberger 1987), zpřesněné parametry jeho základní cely jsou v tabulce 32 porovnány s publikovanými údaji. Chemické složení linaritu ze Smrčnicku (tab. 33) je poměrně jednoduché, podílejí se na něm pouze Cu, Pb a S. Empirický vzorec studovaného linaritu (průměr sedmi bodových analýz) lze na bázi  $S = 1$  apfu vyjádřit jako  $Cu_{0.97}Pb_{0.97}(SO_4)(OH)_{1.86}$ .

Poměrně vzácný je **cesàrolit**, tvořící až několik mm velké, kolem 1 mm silné černé povlaky a drobné kůry tvořené kulovitými agregáty (obr. 30), které narůstají na drúzovitě krystaly křemene. Identifikován byl pomocí rentgenové práškové difrakce, zjištěná data (tab. 34) dobře odpovídají publikovaným údajům, zpřesněné parametry jeho základní cely jsou v tabulce 35 po-



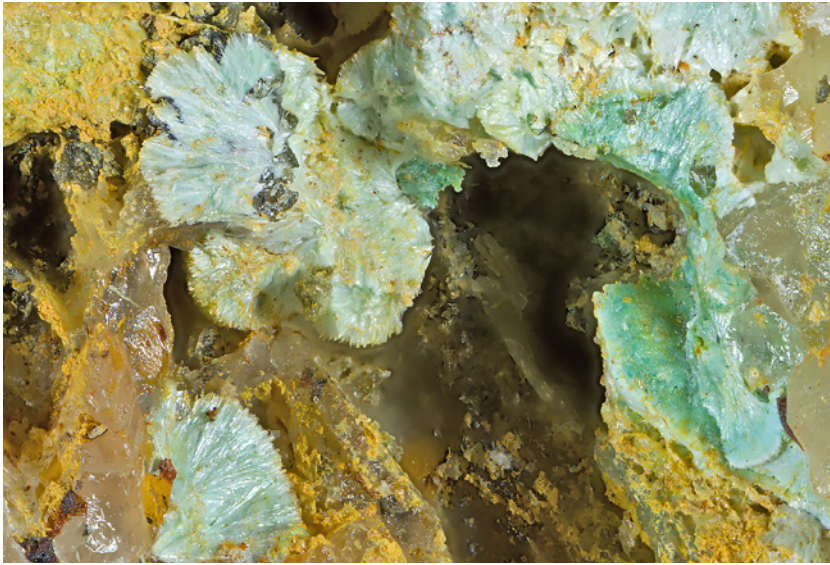
Obr. 34 Graf Pb vs. Ca (apfu) pro duftit a konichalcit ze Smrčnicku.



Obr. 35 Graf poměru  $Pb/(Pb+Ca)$  (apfu) vs. objem základní cely ( $\text{\AA}^3$ ) pro minerály série duftit - konichalcit, publikovaná data jsou převzata ze studie Kharisuna et al. (1998).



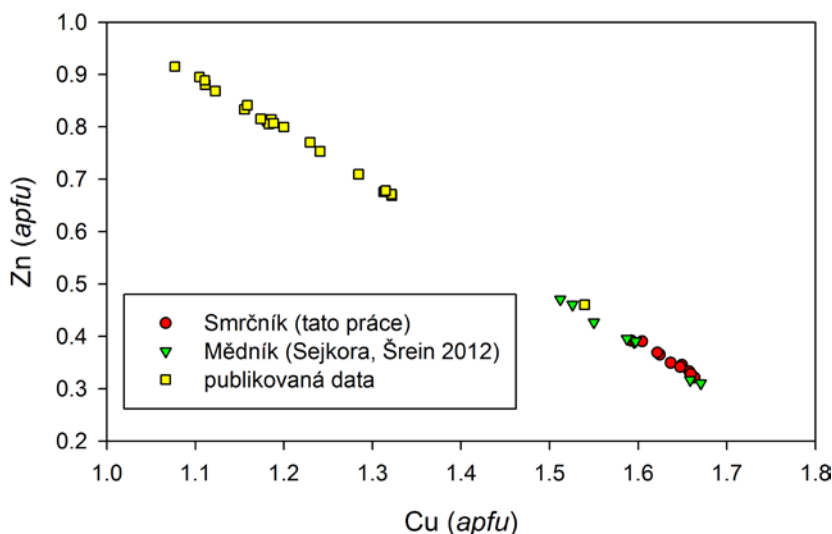
Obr. 36 Jasně zelené agregáty konichalcitu ze Smrčnicku. Šířka záběru 4 mm, foto B. Bureš



Obr. 37 Vějířkovité agregáty aurichalcitu ze Smrčnicku. Šířka záběru 5.4 mm, foto B. Bureš.



Obr. 38 Jemně krystalické agregáty rosasitu ze Smrčnicku. Šířka záběru 5.8 mm, foto B. Bureš.



Obr. 39 Zjištěný rozsah obsahů Cu a Zn (apfu) v rosasitu, publikovaná data: Palache et al. (1957), Braithwaite, Ryback (1963), Nickel, Berry (1981), Anthony et al. (2003), Perchiazzi (2006) a Sejkora et al. (2008).

rovnány s hodnotami publikovanými pro tento minerál. V jeho chemickém složení (tab. 36) se vedle Pb (0.88 - 0.94 *apfu*) a Mn (2.68 - 2.83 *apfu*) uplatňují zvýšené obsahy Zn (0.21 - 0.23 *apfu*) a minoritní zastoupení Na, Cu, Co, Al a Si (0.0X *apfu*). Empirický vzorec studovaného cesàrolitu (průměr 11 bodových analýz) lze na bázi všech analyzovaných prvků = 4 *apfu* vyjádřit jako  $(\text{Pb}_{0.91}\text{Zn}_{0.22}\text{Na}_{0.07}\text{Cu}_{0.02}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 1.23}(\text{Mn}_{2.74}\text{Si}_{0.02})_{\Sigma 2.76}(\text{OH})_{1.48}$ . Některé agregáty cesàrolitu jsou povlečeny tenkým (10 - 40  $\mu\text{m}$ ) povlakem, který obsahuje oproti cesàrolitu nižší obsah Pb (0.65 - 0.68 *apfu*) a zvýšený obsah Mn (2.91 - 2.99 *apfu*) při obdobném obsahu Zn (0.21 - 0.25 *apfu*) (obr. 31). Těto stechiometrii neodpovídá žádný známý minerální druh.

Ojedinelým nálezem je minerál odpovídající přechodnému členu série **duftit-konichalcit**, který tvoří olivově zelené krystaly o velikosti do 0.3 mm a povlaky na křemeni v cca 3 mm velké drúzové dutině křemenné žiloviny (obr. 32). Při studiu chemického složení bylo zjištěno, že jádro paprscitých agregátů tvoří konichalcit, který přechází v duftit (obr. 33). Část chemických analýz (tab. 37, anal. č. 1 - 5), kde Ca > Pb, odpovídá konichalcitu, zbylá část (anal. č. 6 - 15), kde je Pb > Ca, odpovídá duftitu (obr. 34). V kationtové části jsou vedle Cu zastoupeny v malém množství Ni (do 0.10 *apfu*) a Co (do 0.02 *apfu*). V aniontové části zcela převládá As, obsahy P nepřevyšují 0.01 *apfu*. Rentgenový práškový záznam studovaných agregátů vykazuje rozšířená difrakční maxima s nízkou absolutní intenzitou, získaná experimentální data se přesto podařilo indexovat (tab. 38) na základě modelu vycházejícího ze zjištěného chemického složení a zpřesněné parametry základní cely (tab. 39) odpovídají cca 1:1 přechodnému členu v sérii duftit - konichalcit (obr. 35).

V jiné dutině křemenné žiloviny byl zjištěn **konichalcit**, který vytváří jasně zelené velmi drobné (do 0.1 mm) polokulovité až kulovité agregáty se skelným leskem (obr. 36). Podle výsledků kvantitativních chemických analýz (tab. 40) jde o konichalcit jen s minimálním zastoupením Pb, které nepřevyšuje 0.06 *apfu* (obr. 34), vedle převládajícího Ca a Cu byly v kationtu zjištěny i minoritní obsahy Na (do 0.06 *apfu*) a Ni (do 0.04 *apfu*). V aniontu je dominantní As doprovázen P (do 0.06 *apfu*) a lo-



**Tabulka 43** Rentgenová prášková data aurichalcitu ze Smrčnicku

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>I<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>I<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>I<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>
2	0	0	6.785	100	6.787	-3	2	1	2.4554	2	2.4484	-2	1	3	1.6979	3	1.6957
3	0	0	4.524	2	4.525	-5	1	1	2.4270	1	2.4260	0	1	3	1.6706	2	1.6697
-3	0	1	3.781	1	3.788	-2	1	2	2.3979	1	2.4051	-5	3	1	1.6565	1	1.6571
3	1	0	3.694	17	3.698	4	2	0	2.3364	2	2.3316	8	1	0	1.6421	1	1.6405
-3	1	1	3.283	8	3.262	-4	0	2	2.2806	<1	2.2825	-6	2	2	1.6310	4	1.6311
0	2	0	3.200	2	3.209	-6	0	1	2.2353	1	2.2367	2	4	0	1.5614	3	1.5613
2	2	0	2.891	2	2.901	6	1	0	2.1261	1	2.1338	-2	2	3	1.5410	1	1.5419
-4	1	1	2.813	1	2.811	-5	0	2	2.0801	12	2.0855	-6	1	3	1.4823	1	1.4806
5	0	0	2.724	1	2.715	-1	3	1	1.9793	6	1.9777	4	4	0	1.4501	1	1.4505
-1	0	2	2.640	1	2.643	3	3	0	1.9312	12	1.9339	-4	4	1	1.4283	2	1.4275
-5	0	1	2.622	1	2.620	-7	1	1	1.8571	1	1.8593	5	4	0	1.3823	2	1.3812
-2	0	2	2.5892	7	2.5942	-6	1	2	1.8174	3	1.8166	-1	4	2	1.3714	1	1.3714
-3	0	2	2.4702	5	2.4630	-5	2	2	1.7460	1	1.7486	-2	3	3	1.3581	<1	1.3583

**Tabulka 44** Parametry základní cely aurichalcitu (pro monoklinickou prostorovou grupu  $P2_1/m$ )

	tato práce	Harding et al. (1994)
<i>a</i> [Å]	13.831(7)	13.82(2)
<i>b</i> [Å]	6.418(3)	6.419(3)
<i>c</i> [Å]	5.285(3)	5.29(3)
$\beta$ [°]	101.0(4)	101.04(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	460.4(4)	460.59

**Tabulka 45** Chemické složení aurichalcitu ze Smrčnicku (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6
FeO	0.10	0.15	0.17	0.00	0.11	0.00	0.14
PbO	2.18	1.35	1.95	2.08	2.52	2.41	2.75
CuO	17.71	13.07	17.17	16.89	18.22	17.95	22.93
ZnO	60.86	64.13	62.62	60.23	59.15	60.92	58.08
CO <sub>2</sub> *	17.28	16.91	17.54	16.93	17.05	17.34	17.89
H <sub>2</sub> O*	10.61	10.38	10.77	10.40	10.47	10.65	10.99
total	108.72	105.99	110.22	106.53	107.53	109.27	112.78
Fe	0.007	0.011	0.012	0.000	0.008	0.000	0.010
Pb	0.050	0.031	0.044	0.048	0.058	0.055	0.061
Cu	1.133	0.855	1.083	1.104	1.182	1.145	1.418
Zn	3.810	4.102	3.961	3.848	3.752	3.800	3.512
$\Sigma$ M	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
C	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
OH	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
Zn/Cu	3.36	4.80	3.57	3.49	3.17	3.32	2.48

Mean - průměr šesti bodových analýz, koeficienty empirických vzorců počítány na bázi Fe+Pb+Cu+Zn = 5 apfu, obsahy CO<sub>2</sub>\* a H<sub>2</sub>O\* dopočítány na základě stechiometrie.

**Tabulka 46** Rentgenová prášková data rosasitu ze Smrčnicku

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>I<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>I<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>I<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>
2	0	0	6.031	27	6.041	-4	1	1	2.5203	20	2.5226	-5	3	1	1.8563	9	1.8551
2	1	0	5.064	31	5.078	-3	2	1	2.4841	26	2.4795	1	5	0	1.8516	5	1.8521
3	1	0	3.691	100	3.700	5	1	0	2.3380	6	2.3400	4	1	1	1.7932	4	1.7916
3	2	0	3.067	18	3.054	-2	3	1	2.2085	4	2.2106	6	3	0	1.6934	1	1.6925
4	0	0	3.014	11	3.021	-4	3	1	2.0055	10	2.0071	-8	0	1	1.5863	9	1.5864
2	3	0	2.773	1	2.775	-6	1	1	1.9794	12	1.9782	-3	1	2	1.5599	10	1.5604

**Tabulka 47** Parametry základní cely rosasitu (pro monoklinickou prostorovou grupu  $P2_1/a$ )

	tato práce	Perchiazzi (2006)
<i>a</i> [Å]	12.879(6)	12.8976(3)
<i>b</i> [Å]	9.371(5)	9.3705(1)
<i>c</i> [Å]	3.166(2)	3.1623(1)
$\beta$ [°]	110.26(5)	110.262(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	358.5(4)	358.53

kálně i Si (do 0.01 apfu). Jeho empirický vzorec (průměr 12 bodových analýz) lze na bázi As+P+Si = 1 apfu vyjádřit jako  $\text{Ca}_{0.96}\text{Na}_{0.04}\text{Cu}_{1.00}\text{Pb}_{0.03}\text{Ni}_{0.04}(\text{As}_{0.97}\text{P}_{0.03})_{\Sigma 1.00}\text{O}_4(\text{OH})_{1.04}$ .

Rentgenová prášková data konichalcitu (tab. 41) odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struk-

**Tabulka 48** Chemické složení rosasitu ze Smrčnicku (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
FeO	0.17	0.16	0.00	0.12	0.23	0.19	0.17	0.31	0.22	0.15	0.15
PbO	0.51	0.00	0.50	0.52	0.62	0.44	0.50	0.59	0.74	0.70	0.50
CuO	57.10	57.16	57.69	57.13	56.91	56.81	57.20	55.88	56.70	56.55	58.97
ZnO	12.65	12.25	14.37	11.74	12.44	13.06	12.14	14.07	11.21	11.45	13.72
CO <sub>2</sub> *	19.32	19.17	19.89	19.07	19.24	19.35	19.21	19.42	18.86	18.86	20.12
H <sub>2</sub> O*	7.91	7.85	8.14	7.81	7.88	7.92	7.86	7.95	7.72	7.72	8.24
total	97.65	96.59	100.60	96.38	97.31	97.77	97.08	98.21	95.45	95.42	101.69
Fe	0.005	0.005	0.000	0.004	0.007	0.006	0.005	0.010	0.007	0.005	0.005
Pb	0.005	0.000	0.005	0.005	0.006	0.004	0.005	0.006	0.008	0.007	0.005
Cu	1.635	1.649	1.604	1.658	1.637	1.624	1.648	1.592	1.664	1.659	1.622
Zn	0.354	0.346	0.391	0.333	0.350	0.365	0.342	0.392	0.322	0.328	0.369
C	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
OH	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Cu/Zn	4.62	4.77	4.11	4.98	4.68	4.45	4.82	4.06	5.17	5.05	4.40

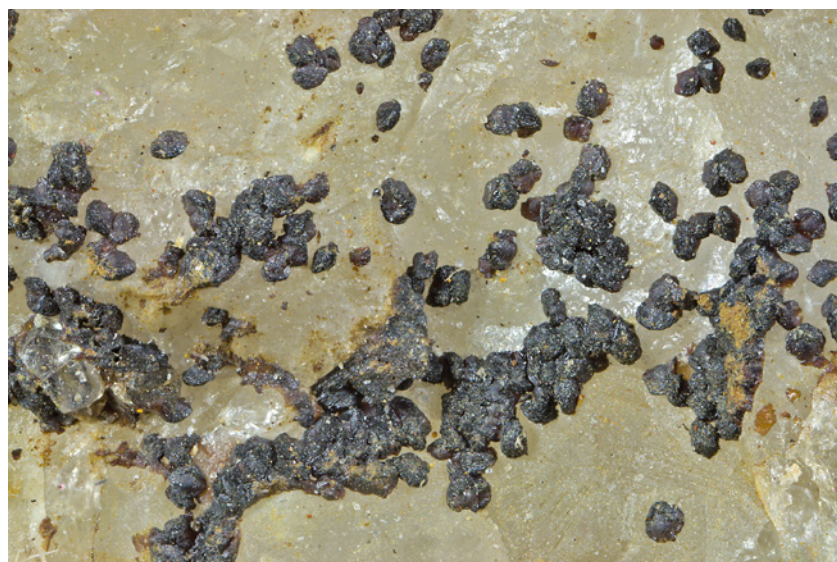
Mean - průměr 6 bodových analýz, koeficienty empirických vzorců počítány na bázi Fe+Pb+Cu+Zn = 2 apfu, obsahy CO<sub>2</sub>\* a H<sub>2</sub>O\* dopočítány na základě stechiometrie.

**Tabulka 49** Rentgenová prášková data mottramitu ze Smrčnicku

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>l<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>l<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>l<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>
0	1	1	5.022	65	5.067	1	1	3	2.5794	33	2.5935	4	0	2	1.7704	12	1.7703
0	0	2	4.617	8	4.635	0	2	2	2.5112	18	2.5335	3	0	4	1.7183	2	1.7181
1	1	1	4.200	36	4.226	3	0	1	2.4603	6	2.4619	2	1	5	1.6111	1	1.6113
1	0	2	3.955	12	3.972	1	2	2	2.4000	2	2.4053	4	1	3	1.5717	2	1.5726
2	0	0	3.837	2	3.830	3	1	1	2.2813	14	2.2800	0	4	0	1.5134	<1	1.5113
2	0	1	3.537	18	3.541	1	1	4	2.0912	6	2.0862	3	3	2	1.4973	3	1.4973
1	1	2	3.340	100	3.330	3	0	3	1.9739	2	1.9700	1	1	6	1.4757	<1	1.4721
2	1	0	3.228	62	3.235	4	0	0	1.9162	7	1.9148	5	0	2	1.4534	2	1.4548
2	0	2	2.944	16	2.955	3	1	3	1.8698	12	1.8730	2	4	1	1.3914	2	1.3899
1	0	3	2.858	45	2.871	4	1	0	1.8278	1	1.8255	5	0	3	1.3748	3	1.3731
2	1	2	2.645	62	2.655	1	2	4	1.7945	2	1.7907						

**Tabulka 50** Parametry základní cely mottramitu (pro ortorombickou prostorovou grupu Pnma)

	tato práce	Cooper, Hawthorne (1995)
<i>a</i> [Å]	7.659(6)	7.667(4)
<i>b</i> [Å]	6.045(7)	6.053(2)
<i>c</i> [Å]	9.291(9)	9.316(4)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	430.2(7)	432.3(3)



**Obr. 40** Mottramit na křemeni ze Smrčnicku. Šířka záběru 5.8 mm, foto B. Bureš.

tury publikované Hendersonem et al. (2008), hodnoty intenzit difrakčních maxim v experimentálním záznamu jsou výrazně ovlivněny minimálním množstvím materiálu dostupného pro analýzu a dalšími texturními efekty. Zpřesněné parametry jeho základní cely jsou v tabulce 42 porovnány v publikovanými hodnotami.

K ojedinělým minerálům na Smrčniku patří **aurichalcit**, který tvoří v kavernozních dutinách v křemeni až 3 mm velké bledě modré, perleťově lesklé vějířkovité agregáty (obr. 37). Aurichalcit z Lipové byl identifikován pomocí rentgenové práškové difrakce, zjištěná data (tab. 43) dobře odpovídají publikovaným údajům, zpřesněné parametry jeho základní cely jsou v tabulce 44 porovnány s hodnotami publikovanými pro tento minerál. Při studiu jeho chemického složení (tab. 45) bylo zjištěno, že v kationtové části převládá Zn (3.51 - 4.10 *apfu*) nad

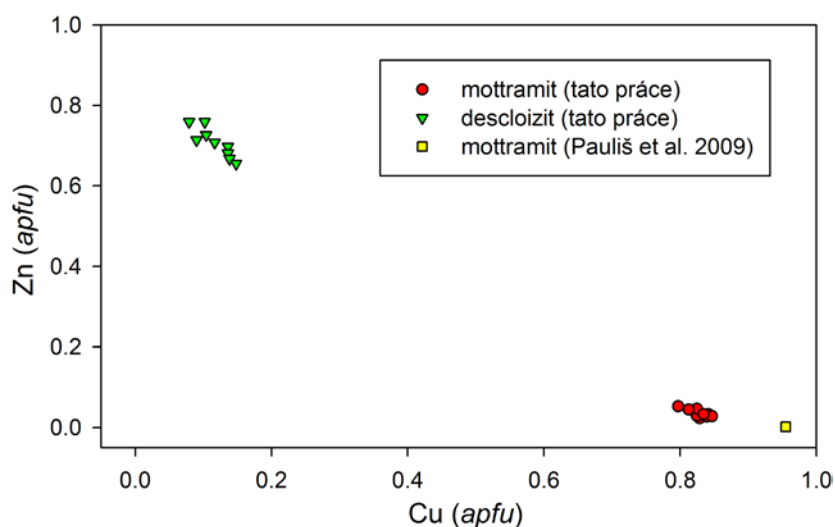
Cu (0.86 - 1.42 *apfu*). V malém množství jsou přítomny Pb (0.03 - 0.06 *apfu*) a Fe (do 0.01 *apfu*). Empirický vzorec aurichalcitu (průměr 6 bodových analýz) lze na bázi  $\text{Fe}+\text{Pb}+\text{Cu}+\text{Zn} = 5 \text{ apfu}$  vyjádřit jako  $(\text{Zn}_{3.81}\text{Cu}_{1.13}\text{Pb}_{0.05}\text{Fe}_{0.01})_{\Sigma 5.00}(\text{CO}_{3/2.00}(\text{OH})_{6.00})$ . Vypočtený atomový poměr Zn/Cu se pohybuje v rozmezí 2.48 - 4.80. Poměry vypočtené z publikovaných analýz přírodního aurichalcitu, které uvádí Sejkora, Šrein (2012), se nacházejí v rozmezí 1.1 až 4.3, pro synteticky připravené aurichalcity uvádějí Frost et al. (2008) poměr Zn/Cu dokonce v ještě širším rozmezí 1.0 až 9.0.

V asociaci s aurichalcitem a cerusitem byl vzácně zjištěn **rosasit**, který vytváří světle modrozelené krystalické agregáty (obr. 38) o velikosti do 3 mm v dutinách silně supergenně alterované žiloviny. Agregáty jsou tvořeny jemně jehličkovitými krystaly o délce do 300  $\mu\text{m}$ .

**Tabulka 51** Chemické složení mottramitu ze Smrčniku (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
CaO	1.23	1.20	1.20	1.33	1.23	1.28	1.39	1.26	1.27	1.13	1.16	1.11	1.24
FeO	0.24	0.32	0.20	0.25	0.37	0.24	0.20	0.18	0.18	0.25	0.27	0.20	0.23
PbO	51.65	52.14	51.07	51.51	52.67	51.25	50.82	50.86	52.34	52.12	52.30	52.18	50.51
CuO	18.58	18.74	18.36	18.56	18.09	18.89	18.83	18.81	19.28	17.90	18.51	18.14	18.81
ZnO	0.78	0.73	0.69	0.52	0.67	0.76	0.63	0.68	0.66	1.21	1.07	1.02	0.76
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.14	0.21	0.16	0.23	0.05	0.08	0.27	0.38	0.03	0.17	0.00	0.00	0.09
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.61	2.51	2.55	2.92	2.62	2.71	2.99	2.61	2.69	2.27	2.39	2.39	2.70
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	21.07	21.14	20.78	20.65	20.60	21.06	20.61	21.33	21.24	21.45	21.60	21.32	21.06
CrO <sub>3</sub>	1.21	1.27	1.09	1.14	1.16	1.18	1.10	1.21	1.45	1.29	1.10	1.26	1.30
H <sub>2</sub> O*	1.50	1.56	1.49	1.46	1.65	1.53	1.48	1.33	1.59	1.44	1.56	1.48	1.42
total	99.02	99.82	97.59	98.57	99.11	98.98	98.32	98.65	100.73	99.23	99.96	99.10	98.12
Ca	0.078	0.076	0.077	0.084	0.080	0.081	0.088	0.078	0.079	0.071	0.073	0.071	0.078
Pb	0.821	0.827	0.827	0.820	0.857	0.814	0.807	0.795	0.819	0.827	0.830	0.833	0.799
$\Sigma$ A-site	0.899	0.903	0.904	0.904	0.936	0.894	0.895	0.873	0.898	0.899	0.904	0.903	0.877
Fe	0.012	0.016	0.010	0.012	0.019	0.012	0.010	0.009	0.009	0.012	0.013	0.010	0.011
Cu	0.829	0.834	0.834	0.829	0.826	0.841	0.839	0.825	0.847	0.797	0.825	0.812	0.834
Zn	0.034	0.032	0.031	0.023	0.030	0.033	0.027	0.029	0.028	0.053	0.047	0.045	0.033
$\Sigma$ B-site	0.875	0.882	0.875	0.864	0.874	0.886	0.876	0.863	0.884	0.862	0.885	0.867	0.879
As	0.004	0.006	0.005	0.007	0.002	0.002	0.008	0.012	0.001	0.005	0.000	0.000	0.003
P	0.131	0.125	0.130	0.146	0.134	0.135	0.149	0.128	0.132	0.113	0.119	0.120	0.134
V	0.822	0.823	0.826	0.806	0.822	0.820	0.803	0.818	0.816	0.836	0.842	0.835	0.817
Cr	0.043	0.045	0.039	0.040	0.042	0.042	0.039	0.042	0.051	0.046	0.039	0.045	0.046
$\Sigma$ T-site	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
OH	0.591	0.615	0.597	0.575	0.663	0.603	0.582	0.514	0.615	0.568	0.615	0.585	0.556

Mean - průměr 12 bodových analýz, koeficienty empirických vzorců počítány na bázi  $\text{As}+\text{P}+\text{V}+\text{Cr} = 1 \text{ apfu}$ . H<sub>2</sub>O\* bylo dopočítáno na základě vyrovnání náboje.



**Obr. 41** Graf Cu vs. Zn (*apfu*) pro mottramit a descloizit z Lipové.

Jeho rentgenová prášková data (tab. 46) se od teoretického záznamu vypočteného z krystalových strukturních dat (Perchiazzi 2006) zřetelně odlišují zejména absencí řady difrakčních maxim (*hkl*) typu; tento jev je vyvolán pravděpodobně výraznou přednostní orientací preparátu vzhledem k obvyklému mikrokrytalicky vláknitému charakteru agregátů tohoto minerálního druhu (Perchia-

zzi 2006). Obdobný jev zjistili při studiu synteticky připravených členů systému malachit - rosasit i Behrens, Girsdsies (2010). Při porovnání části rentgenového záznamu minerálu z Lipové v oblasti 30 - 35 °2 $\theta$  CuK $\alpha$  s experimentálními údaji pro malachit a rosasit (Behrens, Girsdsies 2010) je zřejmé, že studovaná fáze se blíží spíše typu struktury rosasitu. Zpřesněné parametry zá-

**Tabulka 52** Rentgenová prášková data descloizitu ze Smrčnicku

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>I<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>I<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>I<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>
0	1	1	5.0942	75	5.0922	3	0	1	2.4461	5	2.4458	0	2	4	1.8579	4	1.8583
0	0	2	4.7089	10	4.7084	1	2	2	2.4145	5	2.4141	1	2	4	1.8046	3	1.8051
1	1	1	4.2310	39	4.2300	2	2	0	2.3675	5	2.3673	3	2	2	1.7958	3	1.7956
1	0	2	4.0034	13	4.0023	2	2	1	2.2959	43	2.2959	2	3	0	1.7817	16	1.7821
2	0	0	3.7995	1	3.7990	3	1	1	2.2680	2	2.2677	4	1	1	1.7790	39	1.7797
2	0	1	3.5241	20	3.5231	1	0	4	2.2488	6	2.2487	4	0	2	1.7615	7	1.7616
1	1	2	3.3385	20	3.3386	3	0	2	2.2308	5	2.2305	1	1	5	1.7498	5	1.7500
2	1	0	3.2188	100	3.2179	1	1	4	2.1085	9	2.1080	2	3	2	1.6666	7	1.6667
0	2	0	3.0273	80	3.0268	1	2	3	2.0940	13	2.0944	1	3	3	1.6568	8	1.6566
2	0	2	2.9570	5	2.9566	3	1	2	2.0928	4	2.0929	3	2	3	1.6515	18	1.6517
1	0	3	2.9015	41	2.9011	0	3	1	1.9735	7	1.9731	4	2	0	1.6089	9	1.6089
1	2	1	2.6947	62	2.6943	3	0	3	1.9713	7	1.9711	1	2	5	1.5651	8	1.5648
2	1	2	2.6567	40	2.6567	1	3	1	1.9096	5	1.9097	0	4	0	1.5133	15	1.5134
1	1	3	2.6163	41	2.6162	4	0	0	1.8996	6	1.8995	2	1	6	1.4105	8	1.4106
0	2	2	2.5461	22	2.5461	3	1	3	1.8742	10	1.8742						

**Tabulka 53** Parametry základní cely descloizitu (pro ortorombickou prostorovou grupu *Pnma*)

	tato práce	Hawthorne, Faggiani (1979)
<i>a</i> [Å]	7.5981(4)	7.593(2)
<i>b</i> [Å]	6.0536(3)	6.057(1)
<i>c</i> [Å]	9.4168(5)	9.416(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	433.13(3)	433.0

**Tabulka 54** Chemické složení descloizitu ze Smrčnicku (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8
CaO	0.32	0.37	0.23	0.33	0.34	0.31	0.31	0.40	0.24
FeO	0.39	0.46	0.19	0.52	0.35	0.39	0.48	0.51	0.18
PbO	53.43	54.64	53.98	54.61	52.99	53.13	52.17	52.75	53.20
CuO	2.40	2.85	1.66	2.80	1.85	2.16	2.83	2.97	2.08
ZnO	14.91	14.95	16.28	14.34	15.02	15.42	13.96	13.45	15.85
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.32	0.33	0.17	0.75	0.11	0.32	0.41	0.32	0.12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.10	1.27	0.93	1.12	0.96	1.06	1.10	1.46	0.91
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	21.09	21.33	21.83	20.65	21.42	21.35	20.85	20.04	21.23
CrO <sub>3</sub>	0.86	0.79	0.88	0.92	0.85	0.82	0.85	0.85	0.92
H <sub>2</sub> O*	1.44	1.56	1.42	1.55	1.31	1.42	1.30	1.43	1.55
total	96.25	98.55	97.57	97.59	95.20	96.38	94.26	94.18	96.28
Ca	0.022	0.025	0.016	0.023	0.023	0.021	0.022	0.028	0.017
Pb	0.925	0.930	0.918	0.946	0.918	0.913	0.910	0.937	0.929
Σ A-site	0.947	0.955	0.934	0.969	0.942	0.934	0.932	0.965	0.946
Fe	0.021	0.024	0.010	0.028	0.019	0.021	0.026	0.028	0.010
Cu	0.117	0.136	0.079	0.136	0.090	0.104	0.139	0.148	0.102
Zn	0.708	0.698	0.759	0.682	0.714	0.727	0.668	0.655	0.759
Σ B-site	0.845	0.858	0.849	0.846	0.823	0.852	0.833	0.832	0.871
As	0.011	0.011	0.006	0.025	0.004	0.011	0.014	0.011	0.004
P	0.060	0.068	0.050	0.061	0.052	0.057	0.060	0.082	0.050
V	0.896	0.891	0.911	0.878	0.911	0.901	0.893	0.874	0.910
Cr	0.033	0.030	0.033	0.036	0.033	0.031	0.033	0.034	0.036
Σ T-site	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
OH	0.618	0.657	0.598	0.665	0.562	0.604	0.561	0.627	0.670

Mean - průměr osmi bodových analýz, koeficienty empirických vzorců počítány na bázi As+P+V+Cr = 1 apfu. H<sub>2</sub>O\* bylo dopočítáno na základě vyrovnání náboje.

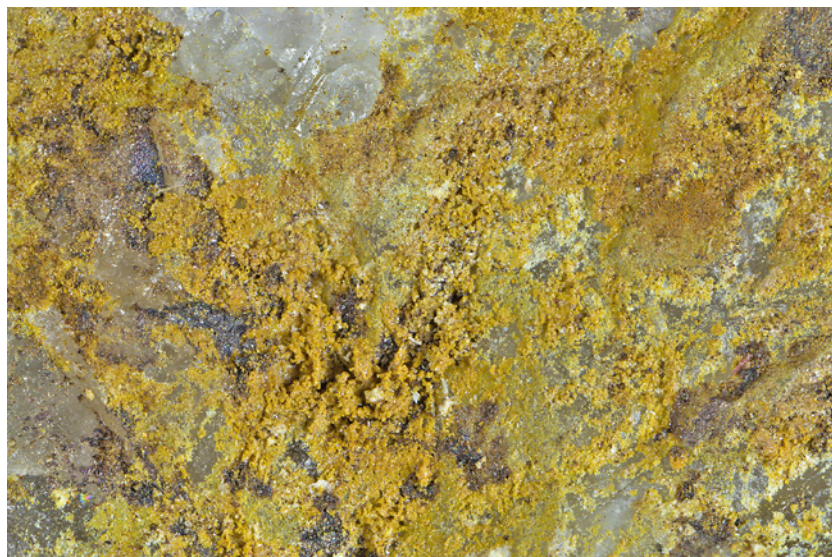
kladní cely jsou v tabulce 47 porovnány s publikovanými údaji pro tento minerální druh. Pro chemické složení studovaného rosasitu (tab. 48) je charakteristické v kationtu dominantní zastoupení Cu v rozmezí 1.59 - 1.66 *apfu* a Zn 0.32 - 0.39 *apfu* (obr. 39) doprovázené jen minoritními obsahy Pb a Fe do 0.01 *apfu*. Vypočtený atomový poměr Cu/Zn se pro rosasit z Lipové pohybuje v rozmezí 4.06 - 5.17; zjištěné hodnoty se tak výrazně liší od poměrů vypočtených z publikovaných analýz přírodního rosasitu (1.18 - 1.98) i od rozmezí 1.00 - 2.70 uváděného pro synteticky připravený rosasit (Behrens, Girgsdies 2010). Vyšší hodnoty byly dosud uváděny jen pro rosasit ze Sardinie (3.34; Nickel, Berry 1981) a z vrchu Mědník u Měděnce (3.21 - 5.37; Sejkora, Šrein 2012). Podle práce Behrens, Girgsdies (2010) fáze s Cu/Zn > 2.70 strukturně odpovídají Zn-bohatému malachitu, struktura rosasitu je pro tato složení obvykle metastabilní. Empirický vzorec rosasitu z Lipové (průměr 10 bodových analýz) je možno na bázi Cu+Zn+Pb+Fe=2 *apfu* vyjádřit jako  $(\text{Cu}_{1.64}\text{Zn}_{0.34}\text{Pb}_{0.01}\text{Fe}_{0.01})_{\Sigma 2.00}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ .

Další ojedinělé minerály, které byly zjištěny na žíle s Pb mineralizací na Smrčnicku, jsou členy řady descloizit-

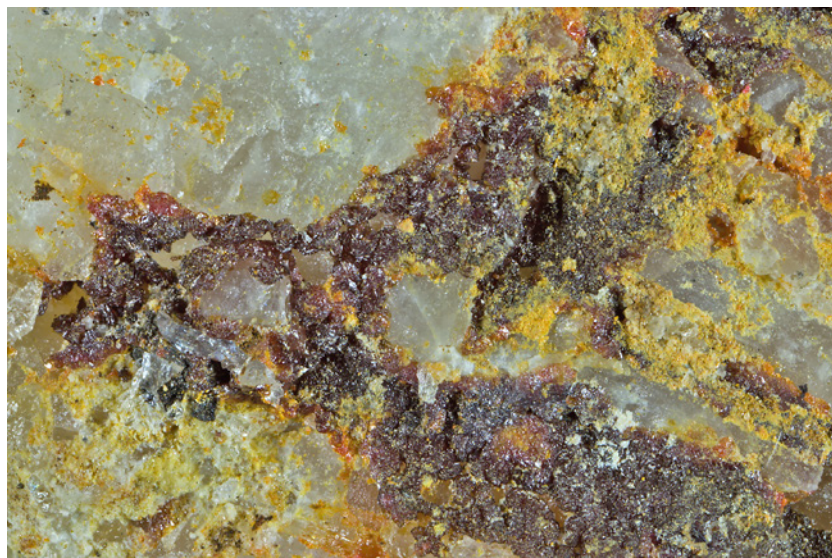
-mottramit. **Mottramit**, ortorombický  $\text{PbCu}(\text{VO}_4)(\text{OH})$ , tu byl (na jiném místě lomu) již v minulosti popsán v podobě černých, černohnědých, místy slabě nazelenalých a hnědě prosvítajících povlaků (Pauliš et al. 2009). Nový nález tohoto minerálu je vzhledově podobný předchozímu výskytu. Jde především o černohnědé kuličkovité agregáty o velikosti 1 - 2 mm narůstající na trhliny křemenné žiloviny (obr. 40). Identifikován byl pomocí rentgenové práškové difrakce, zjištěná data (tab. 49) dobře odpovídají publikovaným údajům, zpřesněné parametry jeho základní cely jsou v tabulce 50 porovnány s hodnotami publikovanými pro tento minerál. Pro chemické složení mottramitu, jako minerálu skupiny adelitu-descloizitu, je charakteristická široká izomorfie ve všech strukturních pozicích obecného vzorce  $\text{AB}(\text{XO}_4)(\text{OH})$ ; v pozici A se vedle Pb a Ca uplatňuje i Bi; v pozici B pak Cu, Zn, Fe, Mn, Mg, Co a Ni; v aniontové X-pozici V, As, P a v omezené míře patrně i Si (van der Westhuizen et al. 1986; Cooper, Hawthorne 1995; Krause et al. 2003; Pauliš et al. 2005). Při kvantitativním studiu jeho chemického složení (tab. 51) byly v A-pozici vedle dominantního Pb zjištěny minoritní obsahy Ca (do 0.09 *apfu*), v B-pozici je pak Cu jen v nevelké míře substituována Zn (0.02 - 0.05 *apfu* - obr. 41) a Fe (0.01 - 0.02 *apfu*). V aniontové X-pozici je převládající V zastupován P (do 0.11 *apfu*), Cr (do 0.05 *apfu*) a jen v omezené míře As (do 0.01 *apfu*). Obsahy Cr jsou v minerálech této skupiny neobvyklé a dosud uváděny nebyly. Průměrné složení mottramitu lze na bázi V+As+P+Cr = 1

vyjádřit empirickým vzorcem  $(\text{Pb}_{0.82}\text{Ca}_{0.08})_{\Sigma 0.90}(\text{Cu}_{0.83}\text{Zn}_{0.03}\text{Fe}_{0.01})_{\Sigma 0.87}(\text{VO}_4)_{0.82}(\text{PO}_4)_{0.13}(\text{CrO}_4)_{0.04}(\text{OH})_{0.59}$ .

Nově zjištěný **descloizit**, ortorombický  $\text{PbZn}(\text{VO}_4)(\text{OH})$ , se na lokalitě vyskytuje spolu s mottramitem v podobě žlutavých až hnědočervených krystalů o velikosti 0.X mm na puklinách křemenné žiloviny (obr. 42, 43). Jeho rentgenová prášková data (tab. 52) velmi dobře odpovídají publikovaným údajům i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury (Hawthorne, Faggiani 1979). Zpřesněné parametry základní cely analyzovaného minerálu jsou v tabulce 53 porovnány s publikovanými údaji. Při studiu jeho chemického složení (tab. 54) bylo v A-pozici obecného vzorce  $\text{AB}(\text{XO}_4)(\text{OH})$  zjištěno vedle převládajícího Pb minoritní zastoupení Ca (do 0.03 *apfu*), v B-pozici pak vedle Zn i obsahy Cu (do 0.15 *apfu* - obr. 41) a Fe (do 0.03 *apfu*) a v X-pozici je dominantní V substituován P (do 0.11 *apfu*), As (do 0.03 *apfu*) a obdobně jako v případě mottramitu i Cr v rozmezí 0.03 - 0.04 *apfu*. Průměrný empirický vzorec descloizitu je možno na bázi V+As+P+Cr = 1 vyjádřit jako  $(\text{Pb}_{0.93}\text{Ca}_{0.02})_{\Sigma 0.95}(\text{Zn}_{0.71}\text{Cu}_{0.12}\text{Fe}_{0.02})_{\Sigma 0.85}(\text{VO}_4)_{0.90}(\text{PO}_4)_{0.06}(\text{CrO}_4)_{0.02}(\text{AsO}_4)_{0.01}(\text{OH})_{0.62}$ .



Obr. 42 Descloizit na křemeni ze Smrčnicku. Šířka záběru 4.8 mm, foto B. Bureš.



Obr. 43 Descloizit na křemeni ze Smrčnicku. Šířka záběru 6 mm, foto B. Bureš.

## Diskuse a závěr

Na těženém ložisku čistých krystalických vápenců Smrčnick na katastru obce Lipová-lázně byla nově v roce 2020 zjištěna na 5. etáži v severní části lomu supergenní mineralizace vázaná na křemen-kalcitovou žílu s Pb zrudněním. Dominantní část žiloviny tvoří křemen, menší podíl je kalcitový. Hlavním rudním minerálem je galenit, v menší míře je zastoupen chalkopyrit, ojedinělým sulfidem je sfalerit. Mineralogicky neobyčejně pestrá je supergenní mineralizace vzniklá přeměnou primárních sulfidů. Je představována zhruba 20 minerálními druhy, z nichž řada patří k poměrně vzácným fázím. Nejrozšířenějším supergenním minerálem tohoto výskytu je cerusit, který vzniká přeměnou galenitu, se kterým úzce asociuje. Spolu s ním se běžně vyskytují anglesit, fosfohedyfán, hemimorfít, malachit a chryzokol. Ojediněle byly zjištěny wulfenit, plumbojarosit, caledonit, leadhillit, linarit, duftit, konichalcit, aurichalcit, rosasit, mottramit, descloizit a cesarolit. K nejzajímavějším nálezům patří minerály izomorfní řady vauquelinit-fornacitové s obsahem chromu. Oba tyto minerály jsou celosvětově poměrně vzácné, v ČR byl zjištěn na jedné lokalitě pouze vauquelinit (Pauliš et al. 2014).

Vznik popsanych sekundárních minerálů je vázán na zvětrávání primárních sulfidů, především galenitu, v menší míře i chalkopyritu a sfaleritu, v podmínkách supergenní zóny *in-situ*. Charakter zjištěné supergenní mineralizace je zřetelně ovlivněn okolním prostředím (krystalické vápence), které se projevuje ve zřetelném zastoupení karbonátů ve studované asociaci, včetně méně obvyklých minerálů se současným uplatněním sulfátu a karbonátu v aniontu (caledonit, leadhillit). Vliv okolního karbonátového prostředí se odráží i v absenci minerálů vznikajících ve velmi kyselém prostředí - pro formování většiny zjištěných minerálních fází jsou charakteristické hodnoty pH v rozmezí 5 - 7 (Williams 1990). Otevřenou otázkou je původ některých prvků - V, P, As, Mo a zejména Cr, které v primární mineralizaci nejsou obsaženy. Chrom jako výrazně litofilní prvek se váže v první řadě na ultrabazické horniny (peridotity, dunity) a jejich metamorfní ekvivalenty (serpentinity), v menší míře pak na bazika (hlavně bazaltoidy). Chrom, který v těchto horninách vystupuje v podobě  $Cr^{3+}$ , je vázán především v oxidických (chromit a další spinelidy) a silikátových fázích, ve kterých zastupuje  $Fe^{3+}$  a někdy i  $Al^{3+}$ . Přechem chromu z  $Cr^{3+}$  na  $Cr^{6+}$  může probíhat pouze v prostředí s vysokým oxidačně-redukčním potenciálem. Sloučeniny šestimocného chromu vznikají v některých chromem bohatých půdách při zvětrávání v tropickém klimatu, velmi zřídka pak při zvětrávání sulfidů (Polanski, Smulikowski 1978). Zdroj Cr je zde možné hledat v metabazických horninách například jeseníckého amfibolitového masivu, které obsahují zvýšené koncentrace tohoto prvku (Gramblička 2007). Z okolí jsou též známé ojedinělé nálezy chromem bohatých metasedimentů od Adolfovic (Žáček 2002) či ze vzdálenějšího Petrova nad Desnou (Zimák, Košuličová 2001).

## Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat vedení firmy Omya CZ s.r.o. skupina Omya, především pak ing. P. Kůrkovi za příkladně vstřícný přístup k terénnímu odběru vzorků a B. Burešovi z Prahy za fotografie studovaných vzorků. Zvláštní poděkování patří R. Šromovi z Opavy, nálezcí této rudní žíly. Poděkování také náleží dvěma anonymním recenzentům, jejichž návrhy významně přispěly ke zvýšení kvality této práce. Tato práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2019-2023/1.1.e, 00023272).

spěly ke zvýšení kvality této práce. Tato práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2019-2023/1.1.e, 00023272).

## Literatura

- ANTAO SM (2012) Structural trends for celestite ( $SrSO_4$ ), anglesite ( $PbSO_4$ ), and barite ( $BaSO_4$ ): Confirmation of expected variations within the  $SO_4$  groups. *Am Mineral* 97(4): 661-665
- ANTAO SM, HASSAN I (2009) The orthorhombic structure of  $CaCO_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $PbCO_3$  and  $BaCO_3$ : linear structural trends. *Can Mineral* 45: 1245-1255
- ANTHONY JW, BIDEAUX RA, BLADH KW, NICHOLS MC (2003) Handbook of Mineralogy. Vol. V., Borates, Carbonates, Sulfates. 813 s., Mineral Data Publishing, Tucson
- BEHRENS M, GIRGSDIES F (2010) Structural effects of Cu/Zn substitution in the malachite-rosasite system. *Z Anorg Allg Chem* 636: 919-927
- BINDI L, MENCHETTI S (2005) Structural changes accompanying the phase transformation between leadhillite and susannite: A structural study by means of in situ high-temperature single-crystal X-ray diffraction. *Am Mineral* 90(10): 1641-1647
- BRAITHWAITE RSW, RYBACK BA (1963) Rosasite, aurichalcite, and associated minerals from Heights of Abraham, Matlock Bath, Derbyshire, with a note on infra-red spectra. *Mineral Mag* 33: 441-449
- BURKART-BAUMANN I, OTTEMANN J, NICOLINI P (1967) Mineralogische Untersuchungen an Jordanit, Semseyit und Cesarolith von drei tunesischen Blei-Zink-Lagerstätten. *Chem Erde* 26: 256-270
- BURNHAM CHW (1962) Lattice constant refinement. *Carnegie Inst Washington Year Book* 61: 132-135
- COCCO G, FANFANI L, ZANAZZI PF (1967) The crystal structure of fornacite. *Z Kristallogr* 124: 385-397
- COOPER MA, HAWTHORNE FC (1995) The crystal structure of mottramite, and the nature of Cu-Zn solid solution in the mottramite-descloizite series. *Can Mineral* 33: 1119-1124
- ČERMÁK F, FOJT B (1981) Mineralogie rudních výskytů Na Pomezí a Kopřivném (série Branné). *Scr Fac sci nat Univ Purk brun, Geol* 11, 2: 81-102
- DOLNÍČEK Z, FOJT B, NEPEJCHAL M, ŠKODA R (2006) Cu-Pb mineralizace v lomech krystalického vápence Na Pomezí a v širším okolí obce Lipová-lázně (silezikum). *Čas Slez Muz (A)* 55: 105-123
- EFFENBERGER H (1987) Crystal structure and chemical formula of schmiederite,  $Pb_2Cu_2(OH)_4(SeO_3)(SeO_4)$ , with a comparison to linarite  $PbCu(OH)_2(SO_4)$ . *Mineral Petrol* 36: 3-12
- FANFANI L, ZANAZZI PF (1968) The crystal structure of vauquelinite and the relationships to fornacite. *Z Krist* 126: 433-443
- FROST RL, LOCKE AJ, MARTENS WN, HALES MC, VAGVOLGYI V, KRISTOF J (2008) Mechanism for decomposition of aurichalcite - a controlled rate thermal analysis study. *Thermochim Acta* 468: 81-86
- GIACOVAZZO C, MENCHETTI S, SCORDARI F (1973) The crystal structure of caledonite,  $Cu_2Pb_5(SO_4)_3CO_3(OH)_6$ . *Acta Cryst B* 29(9): 1986-1990
- GIUSEPPETTI G, MAZZI F, TADINI C (1990) The crystal structure of leadhillite:  $Pb_4(SO_4)(CO_3)_2(OH)_2$ . *N Jb Mineral, Mh* 1990(6), 255-268

- GRAMBLIČKA R (2007) Mineralógia amfibolitov severovýchodního okraja českého masívu, so zameraním na amfiboly. MS Dipl práce, PŘF Masarykova univ Brno
- GRÜNNEROVÁ E (1987) Výsledky předběžného průzkumu na ložisku mramoru Smrčnick. Sbor GPO 32: 89-95
- GRÜNNEROVÁ E, HORÁK J (1985) Lipová Lázně, Smrčnick, závěrečná zpráva s výpočtem zásob. MS Geologický průzkum n. p. Ostrava
- HARDING MM, KARIUKI BM, CERNIK R, CRESSEY G (1994) The structure of aurichalcite,  $(\text{Cu,Zn})_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ , determined from a microcrystal. *Acta Cryst B* 50: 673-676
- HAWTHORNE FC, FAGGIANI R (1979) Refinement of the structure of descloizite. *Acta Cryst B* 35(3): 717-720
- HENDERSON RR, YANG H, DOWNS RT, JENKINS RA (2008) Redetermination of conichalcite,  $\text{CaCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ . *Acta Cryst E* 64(9): i53-i54
- JACOBSEN SD, SMYTH JR, SWOPE RJ, DOWNS RT (1998) Rigid-body character of the  $\text{SO}_4$  groups in celestine, anglesite and barite. *Can Mineral* 36: 1053-1060
- KALENDA F (1998) Operativní výpočet zásob v rámci stanovených dobývacích prostorů na ložiscích vápenců Lipová Lázně – Na Pomezí a Lipová Lázně – Smrčnick. MS ProGeoConsulting
- KAMPF AR, STEELE IM, JENKINS RA (2006) Phosphohedyphane,  $\text{Pb}_3\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ , the phosphate analogue of hedyphane: Description and crystal structure. *Am Mineral* 91: 1909-1917
- KHARISUN, TAYLOR MR, BEVAN DM, PRING A (1998) The crystal chemistry of duftite,  $\text{PbCuAsO}_4(\text{OH})$  and the  $\beta$ -duftite problem. *Mineral Mag* 62(1): 121-130
- KIEGLER F, KRÁLIK B (1935-1936) Die Mineralien und Gesteine des Friedeberg-Weidenau-Jauerniger Gebietes, Tsch. Schlesien. *Firgenwald* 8, 4, 1935 a 9, 1, 1936
- KRAUSE W, KOLITSCH U, BERNHARDT HJ, EFFENBERGER H (2003) Duhamelite discredited. *N Jb Mineral, Mh* 2003(2): 95-96
- KRUŽA T (1952) Další příspěvek k poznání zrudnění v Rychlebských horách. *Čas Mor Muz, Vědy přír* 37: 69-87
- KSENOFONTOV DA, KABALOV YK, PEKOV IV, ZUBKOVA NV, EKIMENKOVA IA, PUSHCHAROVSKII DY (2014) Refinement of the crystal structure of fornacite using the Rietveld method. *Dokl Earth Sci* 456: 520-523
- LAUGIER J, BOCHU B (2011) LMGP-suite of programs for the interpretation of X-ray experiments. – Přístup 25. 4. 2011 na adrese <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp>
- LUGLI C, MEDICI L, SACCARDO D (1999) Natural wulfenite: structural refinement by single-crystal X-ray diffraction. *N Jb Mineral, Mh* 1999(6): 281-288
- MORÁVEK R, SLÁDEK R (1978) Příspěvek k poznání Cu zrudnění v Rychlebských horách. *Zprávy Vlast Úst v Olomouci* 191: 17-18
- NICKEL EH, BERRY LG (1981) The new mineral nullaginite and additional data on the related minerals rosasite and glaukosphaerite. *Can Mineral* 19: 315-324
- ONDREJKA M, BAČÍK P, PUTIŠ M, UHER P, MIKUŠ T, LUPTÁKOVÁ J, FERENC Š, SMIRNOV A (2020) Carbonate-bearing phosphohedyphane–“Hydroxylphosphohedyphane” and cerussite: Supergene products of galena alteration in Permian aplite (Western Carpathians, Slovakia). *Can Mineral* 58(3): 347-365
- 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
- PALACHE C, BERMAN H, FRONDEL C (1957) The system of mineralogy. 7<sup>th</sup> edition. Vol. II. John Wiley and sons, Inc. London
- PASERO M, KAMPF AR, FERRARIS C, PEKOV IV, RAKOVAN J, WHITE TJ (2010) Nomenclature of the apatite supergroup minerals. *Eur J Mineral* 22: 163-179
- PAULIŠ P, NOVÁK F, ŠEVČŮ J, ŠKODA R, NĚMEC Z, ADAM M (2005) Nové sekundární minerály z uranového ložiska Zálesí v Rychlebských horách. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 13: 179-185
- PAULIŠ P, TOEGEL V, VESELOVSKÝ F, FRANC J (2009) Mottramit z vápencového kamenolomu Smrčnick, Horní Lipová u Jeseníku (Česká republika). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 17(2): 69-72
- PAULIŠ P, JEBAVÁ I, VLK J (2012) Linarit z Dolního Kramolína (rudní revír Michalovy Hory, Česká republika). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 20(1): 83-86
- PAULIŠ P, KOPECKÝ S SEN, KOPECKÝ S JUN, SEJKORA J, MALÍKOVÁ R (2014) Vauquelinit z ložiska polymetalických rud Suchovršíce u Trutnova (Česká republika). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 22(1): 82-86
- PAULIŠ P, VRTIŠKA L, SEJKORA J, MALÍKOVÁ R, HLOUŠEK J, DVOŘÁK Z, GRAMBLIČKA R, POUR O, LUDVÍK J (2015) Supergenní mineralizace skarnového cínového ložiska Zlatý Kopec v Krušných horách (Česká republika). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 23(2): 182-200
- PERCHIAZZI N (2006) Crystal structure determination and Rietveld refinement of rosasite and mcguinnessite. *Z Krist Suppl* 23: 505-510
- POLANSKI A, SMULIKOWSKI K (1978) *Geochémia*. 608 s., SPN, Bratislava
- POUCHOU JL, PICHOU F (1985) “PAP” (ppZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: ARMSTRONG JT (ed): *Microbeam Analysis*. San Francisco Press, San Francisco: 104-106
- SAKAI S, YOSHIASA A, SUGIYAMA K, MIYAWAKI R (2009) Crystal structure and chemistry of conichalcite,  $\text{CaCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ . *J Mineral Petrolog Sci* 104(3): 125-131
- 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, BUREŠ B, ŠKODA R (2008) Supergenní Cu-Zn karbonáty z rudního ložiska Horní Rokytnice v Krkonoších. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 16(1): 17-23
- SCHOFIELD PF, WILSON CC, KNIGHT KS, KIRK CA (2009) Proton location and hydrogen bonding in the hydrous lead copper sulfates linarite,  $\text{PbCu}(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$ , and caledonite,  $\text{Pb}_5\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_3\text{CO}_3(\text{OH})_6$ . *Can Mineral* 47(3): 649-662
- SZYMANSKI JT (1985) The crystal structure of plumbojarosite  $\text{Pb}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]_2$ . *Can Mineral* 23(4): 659-668
- ŠTEVKO M, GRAMBLIČKA R, MALÍKOVÁ R (2015) Nové údaje o supergenných mineráloch z polymetalického ložiska Čavoj, Strážovské vrchy (Slovenská republika). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 23(1): 63-74

- TAKEUCHI Y, SASAKI S, JOSWIG W, FUESS H (1978) X ray and neutron diffraction study of hemimorphite. Proceedings of the Japan Academy, B54: 577-582
- TOEGEL V, ŠROM R (2006) Olovnaté a měďnaté zrudnění na lokalitě Lipová-lázně v lomech na Smrčníku. Mineral 14(2): 117-124
- VAN DER WESTHUISEN WA, DE BRUIJN H, TORDIFFE EAW, BOTHA BJV (1986) The descloizite-mottramite series of vanadates from Otavi Mountain Land, South West Africa: an X-ray study. Mineral Mag 50(355): 137-140
- WILLIAMS PA (1990) Oxide zone geochemistry. 286 s., Ellis Horwood Ltd, Chichester. England
- ZELLINGER O (ed.) (1998) RD Jeseník 1958-1998. RD Jeseník, 213 s
- ZIMÁK J, KOŠULIČOVÁ M (2001) Chromem bohatý svor z Petrova nad Desnou. Bull miner-petrol Odd Nár Muz (Praha) 9: 282-285
- ZIMÁK J, ŠTELCL J (2004) Přirozená radioaktivita horninového prostředí v jeskyních Na Pomezí u Jeseníku. Geol výzk Mor Slez v r 2003: 107-108
- ŽÁČEK V (2002) Chromem bohatý muskovitický kvarcit od Adolfovic v Jeseníkách. Bull miner-petrol Odd Nár Muz (Praha) 10: 310-312