

<https://doi.org/10.46861/bmp.31.223>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

# Ktenasit a jeho minerální asociace z ložiska Zlaté Hory - východ (Česká republika)

## Ktenasite and its mineral association from the ore deposit Zlaté Hory - East (Czech Republic)

JIŘÍ SEJKORA<sup>1)\*</sup>, PETR PAULIŠ<sup>1,2)</sup>, BOHUSLAV BUREŠ<sup>3)</sup>, ZDENĚK DOLNÍČEK<sup>1)</sup>,  
ONDŘEJ POUR<sup>4)</sup> A VLADIMÍR VRANKA<sup>5)</sup>

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

\*e-mail: [jiri.sejkora@nm.cz](mailto:jiri.sejkora@nm.cz)

<sup>2)</sup>Smíškova 564, 284 01 Kutná Hora

<sup>3)</sup>Plevenská 3111, 143 00 Praha 4

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

<sup>5)</sup>DIAMO, státní podnik, 793 76 Zlaté Hory 672

SEJKORA J, PAULIŠ P, BUREŠ B, DOLNÍČEK Z, POUR O, VRANKA V (2023) Ktenasit a jeho minerální asociace z ložiska Zlaté Hory - východ (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 31(2): 223-232 ISSN 2570-7337

### Abstract

The rare Cu-Zn sulphate, ktenasite, was found in the association with schulenbergite, serpierite, gypsum and brochantite at abandoned stope of the Modrá štola adit, the ore deposit Zlaté Hory - East, Czech Republic. Ktenasite occurs there as two different (color, morphology) types, the first is olive green to dark green columnar crystals up to 4 mm in length which forms radially arranged groups or rich crystalline coatings. The second type is represented by blue to greenish blue crystalline coatings or hemispherical or fan-shaped aggregates formed by thin tabular crystals. The X-ray powder diffraction data, Raman spectra and chemical composition of both types are almost identical. Ktenasite is monoclinic, space group  $P2_1/c$ , the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data are:  $a$  5.610(2),  $b$  6.123(2),  $c$  23.827(9) Å,  $\beta$  95.27(3)° and  $V$  815.0(4) Å<sup>3</sup>. Its chemical analyses correspond to the empirical formula  $Zn_{1.00}(Cu_{3.13}Zn_{0.96}Mg_{0.07}Al_{0.01})_{\Sigma 4.17}(SO_4)_{1.98}(PO_4)_{0.01}(SiO_4)_{0.01}(OH)_{6.32} \cdot 6H_2O$ . Schulenbergite most often occurs only as an admixture in blue-green crystalline aggregates of ktenasite, sometimes together with serpierite. More rarely, its blue tabular crystals with a pearly luster up to 0.4 mm in size were also observed. Schulenbergite is trigonal, space group  $R-3$ , the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data are:  $a$  8.187(3),  $c$  7.012(4) Å and  $V$  410.5(3) Å<sup>3</sup>. Its chemical analyses correspond to the empirical formula  $(Cu_{4.96}Zn_{2.34})_{7.30}(SO_4)_{1.92}(SiO_4)_{0.05}(PO_4)_{0.02}(OH)_{10.47} \cdot 6H_2O$ . Serpierite is relatively abundant in the studied mineral association, usually forms light blue fine crystalline coatings, its fan-shaped aggregates up to 4 mm in size formed by elongated tabular crystals have also been found more rarely. Its chemical analyses correspond to the empirical formula  $(Ca_{1.14}Mn_{0.03}Mg_{0.02})_{\Sigma 1.19}(Cu_{3.08}Zn_{0.73})_{\Sigma 3.81}(SO_4)_{1.99}(PO_4)_{0.02}(OH)_{5.97} \cdot 3H_2O$ . Abundant brochantite forms bright green crystalline coatings and tiny dark green to black-green crystals. Its chemical analyses correspond to the empirical formula  $(Cu_{3.80}Zn_{0.17}Al_{0.02})_{\Sigma 3.99}(SO_4)_{0.99}(PO_4)_{0.01}(OH)_{6.00}$ . The origin of studied mineral association is connected with sub-recent weathering of primary sulphides (pyrite, pyrrhotite, sphalerite and chalcopyrite) in the conditions of abandoned mine space.

**Key words:** ktenasite, schulenbergite, serpierite, supergene mineralization, X-ray powder diffraction data, unit-cell parameters, chemical composition, Raman spectroscopy, ore deposit Zlaté Hory - East, Czech Republic

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

### Úvod

Jednou z nejvýznamnějších rudních oblastí České republiky jsou nežilná ložiska polymetalických, měděných a zlatonosných rud vyvinutá v komplexu metamorfovaných devonských hornin v j. a jz. okolí Zlatých Hor (dř. Zuckmantel nebo Cukmantl).

O začátkách dolování v okolí Zlatých Hor se žádné zprávy nedochovaly, nelze však vyloučit vznik nejstarších rýžovisek již v období laténu. Historicky doložené je rýžování zlata z náplavů Prudníka, Bělé, Olešnice a Opavy ve 12. století. První zmínka o Zlatých Horách (Cukmantlu) pochází až z roku 1263. Ve 13. století byl založen hrad Edelstein. Do konce 13. století byly nejmé-

ně jednou přerýžovány sedimenty v okolí města, přičemž došlo i k objevu primárních ložisek v oblasti P. Marie Pomocné na svazích Příčné hory. Největšího rozsahu dosáhlo dolování v první polovině 16. století za éry vratislavských biskupů (1505 - 1562). Od počátku 17. století začaly doly prodělávat. V dolech se však nepřestávalo pracovat ani počátkem 19. století. V jeho druhé polovině se na jv. svazích Příčné hory těžily i kyzý pro výrobu kyseliny sírové pro chemickou továrnu ve Vrbně. Krátce poté, v roce 1883, se však těžební činnost na několik desetiletí zastavila. Odhaduje se, že ze sedimentů bylo vytěženo kolem tuny zlata a z primárních žil hlavně na Hackelbergu kolem 1680 kg. Na starou hornickou tradici

bylo navázáno v roce 1952, kdy zde byly zahájeny geologicko-průzkumné práce. V roce 1958 potvrdil výpočet zásob přítomnost rudních zásob přesahujících 10 milionů tun, čímž se toto ložisko stalo největší rudní akumulací v tehdejší Československu. V roce 1965 byla dobudována Nová jáma, na které se těžilo především monominerální měděné zrudnění. Po přehodnocení přístupu státu k využívání ložisek rud byly hornické práce v roce 1993 ukončeny, přičemž v podzemí zůstalo kolem 10 t zlata

pro další generace. V poválečných letech zde bylo vytěženo celkem přes 35 tisíc t mědi, 9 tisíc t zinku a 1.5 tuny zlata (Zellinger et al. 1998). V současné době probíhá na ložisku Zlaté Hory - západ geologický vrtný průzkum pro případné obnovení těžby zlata a polymetalického zrudnění. Další údaje o historii zlatohorského dolování podávají například Kruťa (1958), Večeřa (1998) nebo Fojt, Večeřa (2000).

### Ložisková a mineralogická charakteristika

Zlatohorský rudní revír se rozkládá mezi obcemi Zlaté Hory, Heřmanovice, Horní a Dolní Údolí na ploše kolem 25 km<sup>2</sup>, v nadmořské výšce mezi 510 m (staré dílo Měděný důl) až 975 m (šachtice Karel na Příčném vrchu). Geologickými poměry revíru se zabývalo více než sto autorů (např. B. Fojt, R. Grygar, J. Havelka, J. Hettler, Z. Pertold, Z. Pouba, J. Skácel a další). Přehled literárních poznatků o ložisku, jeho geologii a mineralogii podávají Fojt, Kruťa (1966), Fojt, Večeřa (2000) a Fojt et al. (2001).

Celé území je tvořeno metamorfovaným vulkanosedimentárním komplexem hornin, který tvoří v místě ložiskové struktury složitou antiklinální strukturu, jejíž osa upadá směrem k JJV a u Heřmanovic se noří pod horniny kumu. Řídícím prvkem této struktury je kvarcit Příčné hory. Dále jsou zde zastoupeny různé typy metasedimentů (muskovitické, grafit-muskovitické, karbonátické a kvarcické břidlice, mramory atd.) (Kalenda 1998). Z hlediska těžby zde byly rozlišovány rudy monometalického (Cu), polymetalického (Zn-Pb s Au) a komplexního (Cu-Zn-Pb) typu. Zrudnění se nachází v mocných polohách kvarcitů až chloriticko-sericitických kvarcitů, při podložním a nadložním kontaktu těchto kvarcitů s okolními chloriticko-muskovitickými břidlicemi a v menší míře i přímo v těchto břidlicích (Zellinger et al. 1998).

Polymetalická asociace je tvořena hlavně mocnými čočkovitými tělesy sfaleritu, pyritu a barytu s menším množstvím galenitu, chalkopyritu, křemene a karbonátů na ložiskách Zlaté Hory - východ a Zlaté Hory - západ včetně ložiska na Příčné hoře. Ložisko Zlaté Hory - západ je současně zlatonosné. Významným minerálem je zlato, v pyritech a křemenu je jeho ryzost vysoká, v chalkopyritu klesá až na typ elektra. Z minerálů žiloviny je vedle křemene přítomen baryt, tvořící



Obr. 1 Místo nálezu supergenní mineralizace s ktenasitem, foto P. Pauliš, podzim 2022.



Obr. 2 V těsné blízkosti výskytu ktenasitu se nacházejí i modré náteky převážně amorfních Cu minerálů, foto P. Pauliš, podzim 2022.

ložní čočkovitá tělesa decimetrových až metrových rozměrů. Z karbonátů jsou přítomny především členy dolomitové skupiny, méně častý je kalcit, respektive Mn-bohatý kalcit a siderit. Poměrně často se v masivních rudninách objevují živce (albit až oligoklas, ve svrchních patrech ložiska Východ i shluky *hyalofanu* a *celcianu*) (Zellinger et al. 1998).

Zajímavá a různorodá je zdejší supergenní mineralizace, která obsahuje zhruba 40 minerálních druhů z celkových téměř 100 dosud z ložiska popsaných minerálů. Jejich přehled uvádějí například Kruťa (1973), Novotný, Zimák (2003), Fojt et al. (2001), nověji byly studovány Novotným (2007) a Novotným, Sejkorou

(1999, 2001). Nejvýznamnější oblasti s výskytem supergenních minerálů v revíru je systém průzkumných a těžebních prostor v komplexu Modré a Poštovní štoly na ložisku Zlaté Hory - východ, vyskytují se zde především alofan, anglesit, azurit, brochantit, cerusit, devillín, dundasit, hemimorfit, linarit, malachit, serpierit a řada dalších.

### Metodika výzkumu

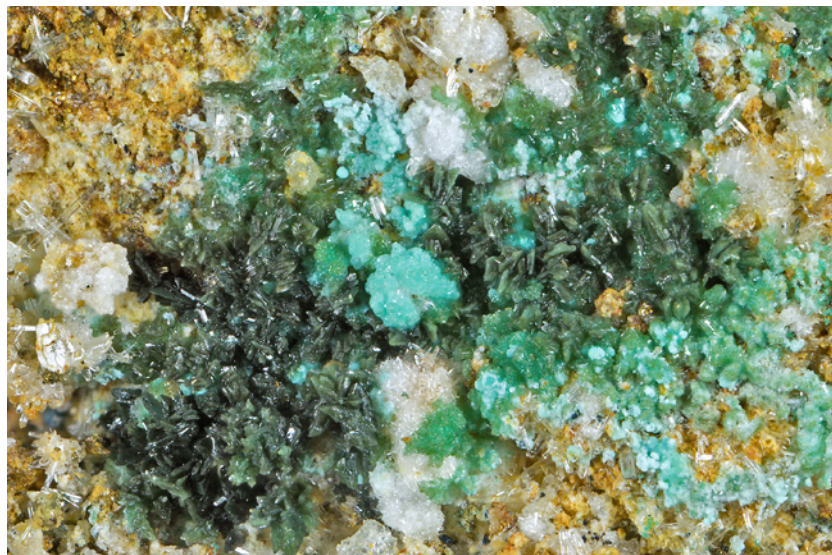
Rentgenová prášková difrakční data byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití  $\text{CuK}\alpha$  záření (40 kV, 40 mA). Práškové preparáty byly nanášeny v acetonové suspenzi na nosič zhotovený z 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 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).

Chemické složení bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha) za podmínek: vlnově disperzní analýza, napětí 15 kV, proud 5 nA, průměr svazku 10  $\mu\text{m}$ , použité standardy a vlnové délky: apatit ( $\text{PK}\alpha$ ), BN ( $\text{NK}\alpha$ ), klinoklas ( $\text{AsL}\alpha$ ), Co ( $\text{CoK}\alpha$ ), Ni ( $\text{NiK}\alpha$ ), diopsid ( $\text{MgK}\alpha$ ), hematit ( $\text{FeK}\alpha$ ), halit ( $\text{ClK}\alpha$ ), devillín ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\text{CaK}\alpha$ ,  $\text{SK}\alpha$ ), LiF ( $\text{FK}\alpha$ ), rodonit ( $\text{MnK}\alpha$ ), sanidin ( $\text{SiK}\alpha$ ,  $\text{AlK}\alpha$ ), vanadinit ( $\text{PbM}\alpha$ ), ZnO ( $\text{ZnK}\alpha$ ), BN ( $\text{NK}\alpha$ ). Měřicí časy na píku se obvykle pohybovaly mezi 10 a 30 s (pro N 150 s), měřicí časy pozadí trvaly polovinu času měření na píku. Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou uvedeny v tabulce, 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).

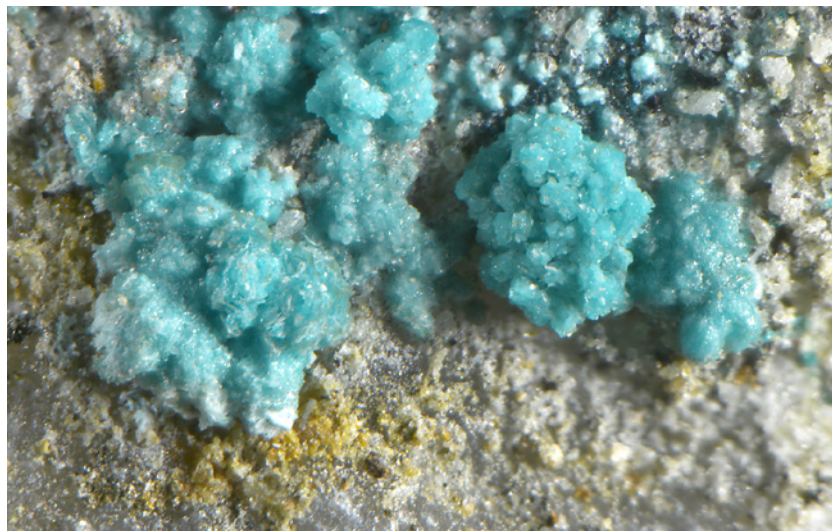
Ramanova spektra byla pořízena za pomoci disperzního spektrometru DXR (Thermo Scientific) spojeného s konfokálním mikroskopem Olympus (Národní muzeum Praha). Podmínky měření: zvětšení objektivu 100 $\times$ , použitý laser 532 nm, rozsah měření 40 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ , doba expozice 10 s, celkový počet expozic 100,



**Obr. 3** Skupiny tmavě olivově zelených krystalů ktenasitu narůstající na modrozelené agregáty tvořené ktenasitem s příměsí schulenbergitu a serpieritu, Zlaté Hory, šířka záběru 5.8 mm, foto B. Bureš.



**Obr. 4** Krystalické povlaky tvořené tmavě olivově zelenými krystaly ktenasitu v asociaci s modrým ktenasitem a bílým sádrovcem, Zlaté Hory, šířka záběru 7.5 mm, foto B. Bureš.



**Obr. 5** Krystalické agregáty modrého ktenasitu tvořené polokulovitými srůsty tenite tabulkovitých krystalů, Zlaté Hory, šířka záběru 3.1 mm, foto J. Sejkora.

výkon laseru 4 mW (v případě ktenasitu 2 mW), apertura 50  $\mu\text{m}$  pinhole. Reprezentativní spektra byla vybrána ze setu spekter měřených na různých krystalech/fragmtech pro získání nejlepšího odstupů signálu od pozadí a nejmenšího rozsahu fluorescence. Možné termické poškození měřených bodů, sledované pomocí vizuální kontroly povrchu vzorku po měření a případných změn

spektra v průběhu měření, nebylo zjištěno. Spektrometr byl kalibrován pomocí softwarově řízené procedury s využitím emisních linií neonu (kalibrace vlnočtu), Ramanových pásů polystyrenu (kalibrace frekvence laseru) a standardizovaného zdroje bílého světla (kalibrace intenzity). Získaná spektra byla zpracována pomocí programu Omnic 9 (Thermo Scientific).

**Tabulka 1** Rentgenová prášková data ktenasitu ze Zlatých Hor

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$d_{obs}$	$l_{obs}$	$d_{calc}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$d_{obs}$	$l_{obs}$	$d_{calc}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$d_{obs}$	$l_{obs}$	$d_{calc}$
0	0	2	11.8493	100.0	11.8634	-1	1	7	2.7099	1.3	2.7110	1	2	5	2.2931	1.3	2.2936
0	0	4	5.9252	61.3	5.9317	1	2	0	2.6824	3.7	2.6846	2	0	6	2.1889	1.2	2.1887
0	1	3	4.8461	4.2	4.8414	-1	2	1	2.6824	3.7	2.6809	-1	2	7	2.1523	1.5	2.1512
-1	0	4	4.2677	5.9	4.2669	2	0	2	2.6643	0.6	2.6647	-2	0	8	2.1330	3.7	2.1335
-1	1	1	4.1153	2.4	4.1130	1	2	1	2.6521	0.7	2.6546	1	2	7	2.0604	0.5	2.0607
1	1	1	4.0200	0.7	4.0199	-1	2	3	2.5761	1.1	2.5770	2	0	8	1.9481	0.5	1.9461
0	0	6	3.9507	16.2	3.9545	1	1	7	2.5315	1.7	2.5363	-1	2	9	1.9247	0.4	1.9239
0	1	5	3.7487	4.1	3.7507	-1	2	4	2.4883	0.8	2.4874	-1	2	11	1.7195	0.7	1.7189
-1	0	6	3.3764	3.2	3.3771	2	0	4	2.4449	2.0	2.4420	-3	2	1	1.5943	0.6	1.5957
0	0	8	2.9646	10.8	2.9659	-1	2	5	2.3857	1.6	2.3821	-3	2	3	1.5838	0.7	1.5839
2	0	0	2.7941	1.6	2.7931												

**Tabulka 2** Parametry základní cely ktenasitu (pro monoklinickou prostorovou grupu  $P2_1/c$ )

	tato práce	Mellini, Merlino (1978)	Raade et al. (1977)	Ohnishi et al. (2002)
<i>a</i> [Å]	5.610(2)	5.589(1)	5.598	5.590(1)
<i>b</i> [Å]	6.123(2)	6.166(1)	6.121	6.161(1)
<i>c</i> [Å]	23.827(9)	23.751(7)	23.762	23.741(3)
$\beta$ [°]	95.27(3)	95.55(1)	95.55	95.628(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	815.0(4)	814.7	810.4	813.7

**Tabulka 3** Chemické složení ktenasitu ze Zlatých Hor (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
MgO	0.39	0.14	0.51	0.17	0.18	0.12	0.76	0.54	0.65	0.29	0.45	0.44	0.65	0.74
CuO	35.78	43.71	33.70	34.85	33.76	34.51	25.33	25.17	47.50	41.24	40.15	38.66	32.93	27.79
ZnO	22.88	15.58	18.65	25.11	26.29	26.84	30.93	33.24	14.18	13.79	15.73	15.69	24.86	26.28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.09	0.00	0.14	0.00	0.34	0.11	0.00	0.00	0.24	0.06	0.27	0.17	0.08	0.00
SiO <sub>2</sub>	0.07	0.25	0.00	0.25	0.07	0.14	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00	0.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.13	0.18	0.14	0.14	0.12	0.18	0.13	0.12	0.13	0.10	0.09	0.06	0.08	0.10
SO <sub>3</sub>	22.76	23.82	22.50	22.14	23.36	22.78	21.86	22.49	24.70	23.28	21.55	20.40	23.58	22.59
H <sub>2</sub> O*	23.70	24.28	22.24	23.62	24.31	24.23	22.83	23.47	25.48	23.07	22.65	21.77	23.93	22.65
total	105.80	107.96	97.88	106.27	108.43	108.90	101.92	105.02	112.87	101.84	100.88	97.34	106.11	100.15
Mg	0.067	0.023	0.089	0.029	0.030	0.021	0.138	0.095	0.103	0.050	0.082	0.084	0.108	0.130
Cu	3.132	3.613	2.995	3.100	2.881	3.000	2.308	2.240	3.848	3.549	3.734	3.763	2.801	2.464
Zn	1.958	1.259	1.621	2.183	2.193	2.281	2.755	2.891	1.123	1.160	1.430	1.493	2.067	2.278
Al	0.012	0.000	0.020	0.000	0.046	0.015	0.000	0.000	0.030	0.007	0.039	0.025	0.011	0.000
$\Sigma$	5.169	4.895	4.725	5.313	5.148	5.316	5.200	5.226	5.104	4.767	5.286	5.365	4.987	4.872
Si	0.009	0.028	0.000	0.029	0.008	0.016	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	0.022	0.000	0.000
P	0.012	0.016	0.013	0.014	0.011	0.017	0.013	0.012	0.012	0.009	0.009	0.006	0.008	0.010
S	1.979	1.956	1.987	1.957	1.980	1.967	1.978	1.988	1.988	1.991	1.991	1.972	1.992	1.990
$\Sigma$	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
OH	6.320	5.717	5.456	6.554	6.315	6.599	6.370	6.440	6.227	5.532	6.601	6.706	5.977	5.734
H <sub>2</sub> O	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6

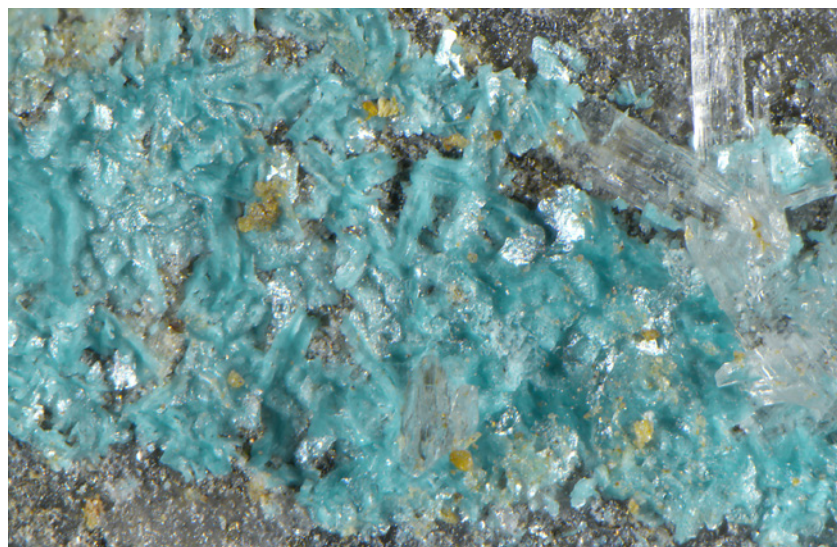
mean - průměr všech 29 bodových analýz; vybrané reprezentativní bodové analýzy 1-7 modrý ktenasit, 8-13 olivově zelený ktenasit; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi  $S+P+Si = 2 \text{ apfu}$ ; H<sub>2</sub>O\* - dopočtený obsah na základě vyrovnání náboje a teoretického obsahu 6 H<sub>2</sub>O.



**Tabulka 4** Interpretace pásů v Ramanových spektrech ktenasitu, schulenbergitu a serpieritu ze Zlatých Hor

ktenasit		schulenbergit	serpierit	interpretace pásů	
pozice	pozice	pozice	pozice		
[cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]		
3595			3608		
3580					
3544			3557		v OH valenční vibrace OH skupin
3508	3423		3513		
			3379		
3352			3241		v OH valenční vibrace molekul vody
	2917				
	1605				v <sub>2</sub> deformační vibrace molekul vody
1118	1114		1131		antisymetrická valenční vibrace v <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>
			1071		
985	989		988		symetrická valenční vibrace v <sub>1</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>
	971				
			645		
612	605		607		deformační vibrace v <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>
	510				librační módy vody / deformační vibrace
483	451		476		M-O (M=Cu,Zn,Ca) vazeb
458					
410	398		425		v <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup> deformační vibrace
			332		
263			250		
244	217		235		valenční vibrace M-O (M=Cu,Zn,Ca) vazeb
173	158		167		a mížkové vibrační módy
129					
63	83		52		

Interpretace zjištěných spekter byla provedena na základě prací Rosse (1974), Čejky (1999), Nakamota (2009) a Sejkory et al. (2023).



**Obr. 9** Modré tabulkovité krystaly schulenbergitu v asociaci s krystaly bílého sádrovce, Zlaté Hory, šířka záběru 3 mm, foto J. Sejkora.

ny s publikovanými údaji pro tento minerální druh. Chemické složení obou morfologických typů ktenasitu je velmi podobné (tab. 3), v kationtu převládá Cu (2.24 - 3.84 *apfu*), doprovázená obsahy Zn v rozmezí 1.12 - 2.89 *apfu* (obr. 7); zjištěno bylo i minoritní zastoupení Mg (do 0.14 *apfu*) a Al (do 0.05 *apfu*). Obsahy Zn v ktenasitu se obvykle pohybují v podobném rozmezí, publikovány byly hodnoty (Zn *apfu*): 1.42 (Courtney, Rodgers 1990), 1.45 (Ohnishi et al. 2002), 1.46 (Raade et al. 1977), 2.14 (Mellini, Merlino 1978) a 2.68 (Kokkoros 1950). Zjištěné vyšší obsahy 4.63 *apfu* (Olsen, Lewis 1979) a 4.75 *apfu* Zn (Livingstone 1991) již pravděpodobně náleží dosud nepojmenovanému Zn-analogu ktenasitu; tento minerál ani připravovaná klasifikace minerálů skupiny ktenasitu však dosud publikovány nebyly. Průměrné složení (29 bodových analýz) ktenasitu ze Zlatých Hor je možno vyjádřit empirickým vzorcem  $Zn_{1.00}(Cu_{3.13}Zn_{0.96}Mg_{0.07}Al_{0.01})_{\Sigma 4.17}(SO_4)_{1.98}(PO_4)_{0.01}(SiO_4)_{0.01}(OH)_{6.32} \cdot 6H_2O$ . Oba typy ktenasitu také vykazují prakticky identická Ramanova spektra, která velmi dobře odpovídají spektrům uvedeným v databázi RRUFF (Lafuente et al. 2015) pro vzorky z lokalit Amon v Norsku (R070081) a Oh mine v USA (R090002). Vybrané experimentální spektrum studovaného ktenasitu je zobrazeno na obrázku 8 a v tabulce 4 je spolu s hodnotami vlnočtů uvedena interpretace pozorovaných pásů.

**Schulenbergit** nejčastěji vystupuje jen jako příměs v modrozelených krystalických agregátech ktenasitu, někdy i společně se serpieritem. Vzácněji byly pozorovány i modré tabulkovité krystaly schulenbergitu s perleťovým leskem o velikosti do 0.4 mm v asociaci s krystaly bílého sádrovce (obr. 9). Rentgenová prášková data schulenbergitu (tab. 5) odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury publikované v práci Mummé et al. (1994), hodnoty intenzit difrakčních maxim v experimentálním záznamu jsou výrazně ovlivněny minimálním množstvím materiálu dostupného pro analýzu a texturními efekty. Zpřesněné parametry jeho základní cely jsou v tabulce 6 porovnány s publikovanými hodnotami. Chemické složení schulenbergitu (tab. 7) odpovídá ideálnímu vzorci  $(Cu,Zn)_7(SO_4)_2(OH)_{10} \cdot 6H_2O$ ; zjištěný poměr Cu/(Cu+Zn) 0.63 - 0.70 je v

souladu s hodnotami publikovanými pro tento minerál (Hodenberg et al. 1984; Mumme et al. 1994; Ohnishi et al. 2007; Pauliš et al. 2015). V aniontu byly vedle převládající S zjištěny i pravidelné minoritní obsahy Si (do 0.09 *apfu*) a P (do 0.03 *apfu*). Jeho chemické složení (průměr sedmi bodových analýz) je možno vyjádřit empirickým vzorcem  $(\text{Cu}_{4.96}\text{Zn}_{2.34})_{7.30}(\text{SO}_4)_{1.92}(\text{SiO}_4)_{0.05}(\text{PO}_4)_{0.02}(\text{OH})_{10.47} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Ramanovo spektrum studovaného schulenbergitu velmi dobře odpovídá spektru tohoto minerálu uvedeného v databázi RRUFF (Lafuente et al. 2015) pro lokalitu Platosa mine v Mexiku (R060992) a je zobrazeno na obrázku 8. V tabulce 4 je spolu s hodnotami vlnočtů uvedena interpretace pozorovaných pásů.

**Serpierit** je ve studovaném materiálu relativně hojný, nejčastěji vytváří světle modré jemně krystalické povlaky na ploše až  $1 \times 1$  cm, vzácněji byly zjištěny i jeho vějířovité agregáty o velikosti do 4 mm složené z výrazně protažených tabulkovitých krystalů (obr. 10). Ověřen byl pomocí rentgenové práškové difrakce, získaný záznam je v souladu s publikovanými údaji pro tento minerál. Jeho chemické složení (tab. 8) dobře odpovídá obecnému vzorci Ca-dominantních členů skupiny devillínu  $\text{Ca}(\text{Cu,Zn})_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . V Ca pozici byly zjištěny i obsahy Mn (do 0.10 *apfu*), Mg (do 0.04 *apfu*) a Pb (do 0.01 *apfu*). V aniontu vedle dominantního sulfátu vystupují i minoritní obsahy Si (do 0.03 *apfu*) a P (do 0.02 *apfu*). Obsahy Cu byly zjištěny v rozmezí 2.79 - 3.33 *apfu* a Zn mezi 0.51 - 0.99 *apfu* (obr. 11), poměr Zn/Cu je v rozmezí 0.16 - 0.35. Pro odlišení devillínu a serpieritu jsou rozhodující obsahy Zn, respektive poměr Zn/Cu. Při studiu krystalové struktury serpieritu a devillínu (Sabelli, Zanazzi 1968, 1972) byly zjištěny dva typy pozic obsazovaných Cu+Zn; první jsou tři pozice obvyklé 4 + 2 konfigurace obsazované výhradně Cu, další dvě pozice s oktaedrickou koordinací obsahují přednostně Zn. Pokud tyto závěry promítneme do obecného vzorce, tak pro serpierit studovaný v práci Sabelli, Zanazzi (1968) dostaneme výsledek  $\text{CaCu}_{2.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{Zn,Cu})(\text{OH})_6 \dots$  s poměrem Zn/Cu = 0.51. Krause, Täuber (1992) ve své podrobné studii pak definují možná krajní složení serpieritu. Minimální obsah Zn v serpieritu odpovídá vzorci  $\text{CaCu}_{2.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}(\text{OH})_6 \dots$ , poměru Zn/Cu = 0.14, serpierit s maximálním obsahem Zn má vzorec  $\text{CaCu}_{2.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Zn}(\text{OH})_6 \dots$

**Tabulka 5** Rentgenová prášková data schulenbergitu ze Zlatých Hor

<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	0	1	7.0776	100.0	7.0720	0	3	1	2.2374	3.0	2.2415
1	0	1	5.0189	1.0	5.0070	3	0	1			2.2415
1	1	0	4.0971	1.0	4.0934	2	1	2	2.1362	7.0	2.1357
0	0	2	3.5367	18.9	3.5360	-1	3	2			2.1357
2	1	0	2.6814	8.5	2.6797	2	1	3	1.7695	4.7	1.7700
2	1	1	2.5079	9.6	2.5059	1	4	0	1.5483	1.0	1.5472
						-1	3	4	1.4757	3.0	1.4757

**Tabulka 6** Parametry základní cely schulenbergitu (pro trigonální prostorovou grupu P-3)

	tato práce	Pauliš et al. (2015)	Mumme et al. (1994)	Ohnishi et al. (2007)
<i>a</i> [Å]	8.187(3)	8.286(12)	8.211(2)	8.256(2)
<i>c</i> [Å]	7.012(4)	6.999(3)	7.106(2)	7.207(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	410.5(3)	416.2(5)	414.9	425.4

**Tabulka 7** Chemické složení schulenbergitu ze Zlatých Hor (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7
CuO	42.58	44.54	44.36	42.66	39.32	44.27	37.12	45.78
ZnO	20.56	21.04	20.57	20.56	23.19	19.33	18.30	20.90
SiO <sub>2</sub>	0.35	0.41	0.22	0.29	0.60	0.30	0.29	0.36
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.18	0.20	0.20	0.19	0.16	0.14	0.20	0.15
SO <sub>3</sub>	16.61	17.61	17.55	16.96	16.52	16.50	14.16	16.97
H <sub>2</sub> O*	16.01	16.66	16.54	16.08	15.81	16.12	14.01	16.85
total	96.28	100.46	99.44	96.73	95.60	96.67	84.08	101.01
Cu	4.961	4.877	4.944	4.892	4.524	5.222	5.061	5.231
Zn	2.341	2.251	2.241	2.304	2.608	2.229	2.439	2.335
Σ	7.302	7.128	7.185	7.196	7.132	7.451	7.500	7.566
Si	0.054	0.060	0.032	0.044	0.091	0.047	0.052	0.054
P	0.023	0.024	0.025	0.025	0.021	0.019	0.030	0.019
S	1.923	1.915	1.943	1.932	1.888	1.934	1.918	1.926
Σ	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
OH	10.472	10.112	10.282	10.280	10.061	10.788	10.866	11.003
H <sub>2</sub> O	3	3	3	3	3	3	3	3
Cu/(Cu+Zn)	0.68	0.68	0.69	0.68	0.63	0.70	0.67	0.69

mean - průměr 7 bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi S+P+Si = 2 *apfu*; H<sub>2</sub>O\* - dopočtený obsah na základě vyrovnání náboje a teoretického obsahu 3 H<sub>2</sub>O.



**Obr. 10** Vějířovité agregáty serpieritu složené z výrazně protažených tabulkovitých krystalů, Zlaté Hory, šířka záběru 8 mm, foto B. Bureš.

a poměr Zn/Cu = 0.60. Empirický vzorec serpieritu ze Zlatých Hor (průměr 14 bodových analýz) lze vyjádřit jako  $(\text{Ca}_{1.14}\text{Mn}_{0.03}\text{Mg}_{0.02})_{\Sigma 1.19}(\text{Cu}_{3.08}\text{Zn}_{0.73})_{\Sigma 3.81}(\text{SO}_4)_{1.99}(\text{PO}_4)_{0.02}(\text{OH})_{5.97} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Ramanovo spektrum studovaného serpieritu velmi dobře odpovídá spektru tohoto minerálu uvedeného v databázi RRUFF (Lafuente et al. 2015) pro lokalitu Oh mine v USA (R060475) a je zobrazeno na obrázku 8. V tabulce 4 je spolu s hodnotami vlnočtů uvedena interpretace pozorovaných pásů.

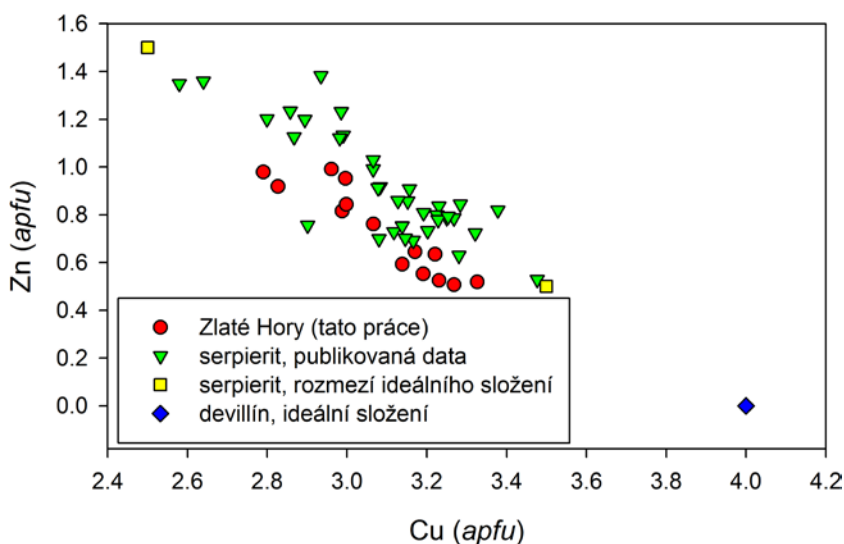
**Brochantit** je ve studovaném materiálu velmi hojný, vytváří jasně zelené nesouvislé krystalické povlaky na

ploše až 2×2 cm (obr. 12), v asociaci s olivově zeleným ktenasitem pak i skupiny tmavě zelených až černozeleňých krystalů o velikosti do 0.2 mm. Identifikován byl pomocí rentgenové práškové difrakce, získaný záznam dobře odpovídá publikovaným údajům pro tento minerál. Při ověření jeho chemického složení (tab. 9) byly vedle Cu a S zjištěny zvýšené obsahy Zn v rozmezí 0.12 - 0.30 *apfu* a minoritní zastoupení Al (do 0.03 *apfu*). Jeho empirický vzorec (průměr pěti bodových analýz) je možno vyjádřit jako  $(\text{Cu}_{3.80}\text{Zn}_{0.17}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 3.99}(\text{SO}_4)_{0.99}(\text{PO}_4)_{0.01}(\text{OH})_{6.00}$ .

**Tabulka 8** Chemické složení serpieritu ze Zlatých Hor (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
CaO	9.67	9.49	9.97	8.34	9.34	8.59	9.33	9.38	9.88	10.10	11.56	9.85	10.23	9.67	9.64
MgO	0.10	0.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.21	0.24	0.10	0.00	0.16	0.00	0.18	0.00
PbO	0.07	0.00	0.00	0.00	0.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.36	0.00	0.35
CuO	37.11	38.02	37.97	37.31	33.30	36.07	37.40	38.23	36.45	38.69	35.32	38.80	36.72	38.73	36.46
MnO	0.28	0.25	0.13	0.41	0.68	0.00	0.24	0.21	0.12	0.17	0.00	0.18	0.26	0.21	1.08
ZnO	9.04	7.34	6.72	12.13	11.95	12.35	6.22	6.06	10.18	8.06	11.75	7.82	10.56	6.18	9.25
SiO <sub>2</sub>	0.03	0.13	0.00	0.00	0.10	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.22	0.19	0.22	0.27	0.21	0.29	0.18	0.18	0.21	0.21	0.25	0.18	0.22	0.25	0.18
SO <sub>3</sub>	23.95	24.00	23.70	24.77	23.65	23.87	23.10	23.34	24.32	24.33	24.87	24.04	24.41	23.16	23.74
H <sub>2</sub> O*	16.32	16.15	15.99	16.71	16.03	16.31	15.61	15.79	16.56	16.61	17.11	16.51	16.78	15.98	16.38
total	96.79	95.85	94.70	99.95	95.52	97.73	92.31	93.40	97.96	98.26	100.87	97.55	99.54	94.35	97.08
Ca	1.139	1.112	1.189	0.950	1.110	1.000	1.143	1.137	1.149	1.174	1.313	1.160	1.185	1.178	1.150
Mg	0.016	0.043	0.000	0.000	0.000	0.000	0.039	0.035	0.039	0.015	0.000	0.026	0.000	0.031	0.000
Pb	0.002	0.000	0.000	0.000	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010	0.000	0.011
Mn	0.026	0.024	0.012	0.037	0.064	0.000	0.023	0.020	0.011	0.015	0.000	0.017	0.024	0.020	0.102
Σ	1.183	1.178	1.201	0.987	1.181	1.000	1.205	1.192	1.199	1.204	1.313	1.203	1.220	1.229	1.263
Cu	3.081	3.138	3.191	2.996	2.790	2.961	3.230	3.268	2.988	3.170	2.826	3.221	2.998	3.326	3.066
Zn	0.734	0.592	0.552	0.952	0.979	0.991	0.525	0.507	0.815	0.645	0.919	0.635	0.843	0.519	0.760
Σ	3.815	3.730	3.742	3.947	3.769	3.952	3.755	3.775	3.803	3.816	3.745	3.856	3.841	3.845	3.826
Si	0.004	0.014	0.000	0.000	0.011	0.027	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
P	0.020	0.018	0.021	0.024	0.019	0.026	0.018	0.018	0.019	0.019	0.023	0.017	0.020	0.024	0.017
S	1.976	1.968	1.979	1.976	1.969	1.947	1.982	1.982	1.981	1.981	1.977	1.983	1.980	1.976	1.983
Σ	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
OH	5.969	5.771	5.865	5.845	5.858	5.824	5.904	5.915	5.985	6.021	6.093	6.101	6.101	6.123	6.161
H <sub>2</sub> O	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Zn/Cu	0.24	0.19	0.17	0.32	0.35	0.33	0.16	0.16	0.27	0.20	0.33	0.20	0.28	0.16	0.25

mean - průměr 14 bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi S+P+Si = 2 *apfu*; H<sub>2</sub>O\* - dopočtený obsah na základě vyrovnání náboje a teoretického obsahu 3 H<sub>2</sub>O.



**Obr. 11** Graf závislosti obsahů Cu a Zn v serpieritu ze Zlatých Hor a jejich srovnání s publikovanými údaji (Faraone et al. 1967; Sabetli, Zanazzi 1968; Krause, Täubner 1992; Zaharia 2003; Pauliš et al. 2005; Sejkora, Šrein 2012; Števků et al. 2018).



## Závěr

Ktenasit a schulenbergit patří k vzácným minerálům, první z nich byl na území ČR s určitostí zjištěn jen ve skarnovém tělese na dole Plavno v jáchymovském rudním revíru (Škácha et al. 2019). Zn-bohatý schulenbergit v asociaci se serpieritem a znucalitem uvádí z haldy dolu Lill v Příbrami Sejkora (1995); v asociaci se sádrovcem byl schulenbergit zjištěn i v dole Johannes na Zlatém Kopci v Krušných horách (Pauliš et al. 2015). Oba minerály jsou popisovány i mezi produkty zvětrávání hutních strusek po zpracování olověných rud ve Lhotě u Příbrami (Rüsenberg, Pauliš 1996).

Vznik zjištěných supergenních minerálů je vázán na (sub)recentní zvětrávání primární mineralizace (chalkopyrit, sfalerit, pyrit, pyrotin) v podmínkách opuštěného důlního díla; přítomnost ktenasitu, schulenbergitu a serpieritu zřetelně indikuje působení roztoků, které vedle zastoupení Cu musely vykazovat i zvýšené koncentrace Zn.

## Poděkování

Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (00023272 - cíl DKRVO 2019/2023 1.II.e).



Obr. 12 Zelené krystalické povlaky brochantitu narůstající na alterovanou křemennou žilovinu, Zlaté Hory, šířka záběru 6.8 mm, foto B. Bureš.

Tabulka 9 Chemické složení brochantitu ze Zlatých Hor (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5
CuO	71.58	73.16	72.99	71.85	69.94	69.98
ZnO	3.28	2.51	3.02	5.89	2.65	2.32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.26	0.24	0.37	0.23	0.12	0.34
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.18	0.16	0.21	0.16	0.19	0.20
SO <sub>3</sub>	18.74	18.90	18.69	18.83	18.77	18.49
H <sub>2</sub> O*	12.79	12.94	13.11	13.40	12.19	12.31
total	106.83	107.91	108.39	110.36	103.86	103.64
Cu	3.803	3.859	3.881	3.804	3.708	3.763
Zn	0.170	0.129	0.157	0.305	0.137	0.122
Al	0.022	0.020	0.031	0.019	0.010	0.029
Σ	3.995	4.008	4.069	4.128	3.855	3.914
P	0.011	0.009	0.013	0.009	0.011	0.012
S	0.989	0.991	0.987	0.991	0.989	0.988
Σ	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
OH	6.001	6.027	6.157	6.265	5.709	5.844

mean - průměr 5 bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi S+P = 1 apfu; H<sub>2</sub>O\* - dopočtený obsah na základě vyrovnání náboje.

## Literatura

- BURNHAM CHW (1962) Lattice constant refinement. Carnegie Inst Washington Year Book 61: 132-135
- COURTNEY SF, RODGERS KA (1990) Ktenasite, (Cu<sup>2+</sup>,Zn)<sub>5</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O - a further occurrence. N Jb Mineral, Mh 1990: 320-326
- ČEJKA J (1999) Infrared spectroscopy and thermal analysis of the uranyl minerals. Rev Miner 38: 521-622
- FARAONE D, SABELLI C, ZANAZZI PF (1967) Su du solfati basici idrati: serpierite e devillite. Atti Rend Accad Lincei 43: 369-382
- FOJT B, KRUŽA T (1966) Přehled nerostů z rudní oblasti u Zlatých Hor ve Slezsku a jejich literatura. Čas Morav Muz, Vědy přír 51: 5-42
- FOJT B, HLADÍKOVÁ J, KALENDA F (2001) Zlaté Hory ve Slezsku - největší rudní revír v Jeseníkách. Část 2.: C. Geologie, D. Mineralogie, E. Geochemie stabilních izotopů. Čas Morav Muz, Vědy geol 86: 3-58
- FOJT B, VEČEŘA J (2000) Zlaté Hory ve Slezsku - největší rudní revír v Jeseníkách. Část 1.: A. Historie těžby B. Přehled literárních poznatků. Čas Morav Muz, Vědy geol 85: 3-45
- HODENBERG R, KRAUSE W, TAUBER H (1984) Schulenbergit, (CuZn)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>10</sub>·3H<sub>2</sub>O, ein neues Mineral. N Jb Mineral, Mh 1984: 17-24
- KRUŽA T (1958) Dějiny dolování ve Zlatých Horách (Cukmantlu) ve Slezsku. Vlast Věst mor 13: 77-84, 149-155
- KRUŽA T (1973) Slezské nerosty a jejich literatura. Moravské muzeum. Brno
- KALENDA F (1998) Stručný přehled geologických poměrů zlatohorského rudního revíru. Mineral 6(3): 171-176
- KOKKOROS P (1950) Ktenasit, ein Zink-Kupfersulfat aus Lavrion (Griechenland). Tschermaks Mineral Petrogr Mitt 1: 342-346

- KRAUSE W, TÄUBER H (1992) Zum Kenntnisstand der Minerale Serpierit, Orthoserpierit und Devillin. *Aufschluss* 43: 1-25
- LAFUENTE B, DOWNS RT, YANG H, STONE N (2015) The power of databases: the RRUFF project. In: Armbruster T, Danisi RM, eds, *Highlights in Mineralogical Crystallography*, Berlin, Germany, W. De Gruyter, 1-30
- LIVINGSTONE A (1991) The zinc analogue of ktenasite from Smallcleugh and Brownley Hill mines, Nenthead, Cumbria. *J Russell Soc* 4: 13-15
- MELLINI M, MERLINO S (1978) Ktenasite, another mineral with  $2\infty[(\text{Cu,Zn})_2(\text{OH})_3\text{O}]$  octahedral sheets. *Z Kristall* 147(1-4): 129-140
- MUMME WG, SARP H, CHIAPPERO PJ (1994) A note on the crystal structure of Schulenbergite. *Archiv Sci (Geneva)* 47(2): 117-124
- NAKAMOTO K (2009) Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds Part A: Theory and applications in inorganic chemistry. John Wiley and Sons Inc. Hoboken, New Jersey
- NOVOTNÝ P (2007) Sekundární minerály mědi ze Zlatých Hor, Nýznerova, Ludvíkova a Nové Vsi u Rýmařova. *Minerál* 15(5): 398-403
- NOVOTNÝ P, SEJKORA J (1999) Asociace sekundárních minerálů s linaritem z Modré štolý (rozzrážka u Pomocné jámy), Zlaté Hory, Jeseníky. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 7: 191-192
- NOVOTNÝ P, SEJKORA J (2001) Serpierit ze Zlatých Hor. *Minerál* 9(3): 203
- NOVOTNÝ P, ZIMÁK J (2003) Zlaté Hory. Historie a současnost ložiska zlata evropského významu. *Městský úřad Zlaté Hory*
- OHNISHI M, KOBAYASHI S, KUSACHI I (2002) Ktenasite from the Hirao mine at Minoo, Osaka, Japan. *J Mineral Petrolog Sci* 97(4): 185-189
- OHNISHI M, KUSACHI I, KOBAYASHI S, YAMAKAWA J (2007) Mineral chemistry of schulenbergite and its Zn-dominant analogue from the Hirao mine, Osaka, Japan. *J Mineral Petrolog Sci* 102: 233-239
- OLSEN E, LEWIS CF (1979) Ktenasite from Creede, Colorado. *Am Mineral* 64(3-4): 446-448
- ONDRUŠ P (1993) ZDS - A computer program for analysis of X-ray powder diffraction patterns. *Materials Science Forum*, 133-136, 297-300, EPDIC-2. Enschede
- PAULIŠ P, NOVÁK F, JANÁK P (2005) Serpierit a zinekrosasit z Herlíkovic u Vrchlabí. *Opera Corcont* 42: 73-77
- PAULIŠ P, VRTIŠKA L, SEJKORA J, MALÍKOVÁ R, HLOUŠEK J, DVOŘÁK Z, GRAMBLIČKA R, POUR O, LUDVÍK J (2015) Supergenní mineralizace cínového ložiska Zlatý Kopec v Krušných horách (Česká republika). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 23(2): 182-200
- POUCHOU JL, PICHOT F (1985) "PAP" ( $\varphi\rho Z$ ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: ARMSTRONG JT (ed): *Microbeam Analysis*. San Francisco Press, San Francisco: 104-106
- RAADE G, ELLIOTT CJ, FEJER EE (1977) New data on ktenasite. *Mineral Mag* 41(317): 65-70
- ROSS SD (1974) Chapter 18. Sulphates and other oxyanions of Group VI. In: Farmer VC (ed.): *The infrared spectra of minerals*: 423-444. The Mineralogical Society, London
- RÜSENBERG KA, PAULIŠ P (1996) Umbildungen und Neubildungen in den Schlackehalden der Blei- und Silberhütte von Příbram/ČR. *Aufschluss* 47: 267-287
- SABELLI C, ZANAZZI PF (1968) The crystal structure of serpierite. *Acta Cryst B* 24: 1214-1221
- SABELLI C, ZANAZZI PF (1972) The crystal structure of devillite. *Acta Cryst B* 28: 1182-1189
- SEJKORA J (1995) Sekundární mineralizace březohorského revíru. *Minerál* 3(2): 87-91
- 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, PAULIŠ P, POUR O, DVOŘÁK Z, DOLNÍČEK Z (2023) Ortoserpierit z Cínovce v Krušných horách (Česká republika). *Acta Mus Morav, Sci geol* 108(2): 213-224
- ŠKÁCHA P, PLÁŠIL J, HORÁK V (2019) Jáchymov mineralogická perla Krušnohoří. *Academia*, Praha, 682 s
- ŠTEVKO M, SEJKORA J, MALÍKOVÁ R (2018) Nové údaje o supergenných minerálech z ložiska Banská Štiavnica (Slovenská republika). *Bull Mineral Petrolog* 26(1): 90-101
- VEČEŘA J (1998) Zlaté Hory - historie. *Minerál* 6(3): 163-167
- ZAHARIA L (2003) Serpierite  $\text{Ca}(\text{Cu,Zn})_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  - the first occurrence in Romania. *Stud Univ Babeş-Bolyai Geol* 48(1): 77-84
- ZELLINGER O (ed.) (1998) *RD Jeseník 1958-1998*. RD Jeseník, 213 s