

RECENTNÍ VÝKVVĚTY Fe SULFÁTŮ NA ODVALECH PO TĚŽBĚ POLYMETALICKÝCH RUD V DLOUHÉ VSI U HAVLÍČKOVA BRODU

RECENT EFFLORESCENCES OF Fe SULPHATES IN A WASTE PILES AT DLOUHÁ VES NEAR
HAVLÍČKŮV BROD (CZECH REPUBLIC)

STANISLAV HOUZAR, EVA KOCOURKOVÁ, JIŘÍ SEJKORA & VLADIMÍR HRAZDIL

Abstract

Houzar, S., Kocourková, E., Sejkora, J., Hrazdil, V. (2011): Recentní výkvvěty Fe sulfátů na odvalech po těžbě polymetalických rud v Dlouhé Vsi u Havlíčkova Brodu. - Acta Mus. Moraviae, Sci. geol., 96, 2, 53-67.

Recent efflorescences of Fe sulphates in a waste piles at Dlouhá Ves near Havlíčkův Brod (Czech Republic)

The water-soluble sulfates: rozenite, melanterite, halotrichite, gypsum, rhomboclase, epsomite and alunogen were found in the waste piles of polymetal deposits in Dlouhá Ves near Havlíčkův Brod (Czech Republic). Ferrous sulfates, which are stable at low pH completely dominated. The green melanterite gradually dehydrated to form white rozenite which covers its surface. The highest content of melanterite-rozenite was in the top of the waste pile in coarse-grained rock material and in small caverns. Rozenite currently prevails and is accompanied by a small number of younger hair-like halotrichite mixed with epsomite and alunogen and locally also gypsum. The only representative ferric sulfate is rare rhomboclase. No toxic heavy metals in substantial quantities (e. g. Cu, Pb, Zn, As) were detected in the sulfates studied. This was due the high permeability of the upper coarse-grained parts of the mine dump and thus high mobility solutions, which did not have enough time to concentrate these compounds. Toxic components (As, Pb) are bound only at conditions of limited circulation of the solutions in finer material, poorly crystalline and amorphous ferric rusty-brown oxyhydroxidesulfates (AISA) and jarosite-beudantite minerals.

Key words: melanterite, rozenite, ferrous sulfate, efflorescence, waste pile

Stanislav Houzar*, Eva Kocourková, Vladimír Hrazdil – Department of Mineralogy and Petrography, Moravian Museum, Zelný trh 6, 659 37 Brno, Czech Republic. *shouzar@mzm.cz

Jiří Sejkora – Department of Mineralogy and Petrology, National Museum, Václavské nám. 68, 115 79 Praha 1, Czech Republic.

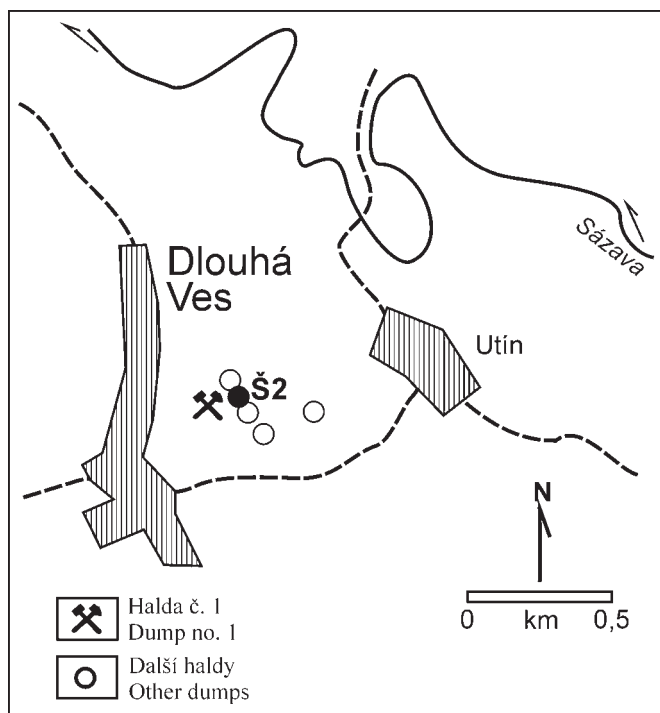
1. Úvod

K významným výskytům polymetalických rud s obsahem stříbra na Českomoravské vrchovině náleží i lokalita Dlouhá Ves u Havlíčkova Brodu (obr. 1). Stříbrné rudy tam byly těženy již od středověku; v letech 1957-1966 byl proveden geologický průzkum zaměřený na polymetalické rudy, při němž bylo vyhloubeno několik jam a chodeb a vytěžilo se asi 20 000 tun rudy (HAK a NOVÁK 1973, ORASKÝ *et al.* 1985). V rámci Českomoravské vrchoviny jde o lokalitu, zajímavou z hlediska výskytu (sub)recentní mineralizace s arzenem, která se donedávna vyznačovala také velmi hojnou přítomností recentních rozpustných Fe-sulfátů.

Zdejší arzenová mineralizace je v současnosti podrobně zkoumána (KOCOURKOVÁ *et al.* 2008, 2011). Předkládaný příspěvek doplňuje tento výzkum o charakteristiku rozpust-

ných Fe sulfátů, jenž se vyskytovaly na odvalech ve velkém množství zejména po skončení těžby a které často představují určité riziko pro životní prostředí.

Popisované minerály byly určeny rentgenometricky (práškový difraktometr Bruker D8 Advance s detektorem LynxEye, CuK α záření, Národní muzeum, operátor I. Jebavá) a při jejich studiu byl využit i scanovací elektronový mikroskop JEOL 6490 LV s ED spektrometrem LN2-free (ÚGV Masarykova univerzita, operátor P. Gadas). Ve většině případů nebylo možné vypřesnění mřížkových parametrů ani detailní zjištění chemického složení jednotlivých fází, neboť jde o velmi jemnozrné směsi, jejichž jednotlivé složky nelze odseparovat. Parametry základní cely romboklasu byly vypřesněny programem BURNHAMA (1962). Zkratka AISA (*A*morphous *I*ron *S*ulfo-*A*rsenates) označuje amorfni až velmi jemně krystalické agregáty směsi Fe oxohydroxidů s kolisajícím podílem As a S.



Obr. 1. Topografická situace popisovaných lokalit.

Fig. 1. Topographic situation of described localities.

2. Stručná charakteristika zrudnění v Dlouhé Vsi

Podobně jako jiná ložiska v havlíčkobrodském revíru i to u Dlouhé Vsi náleží k polymetalickým ložiskům kutnohorského typu, která se vyznačují vyšším podílem pyrotinu, arzenopyritu, pyritu, černého sfaleritu, s lokálním zastoupením galenitu a chalkopyritu. Stříbrem bohaté minerály (např. dyskrazit), tvoří většinou mikroskopické inkluze v galenitu. Typickým akcesorickým minerálem zrudnění může být kasiterit, z geochemického hlediska je charakteristický zvýšený obsah bismutu a india. Hlušinu tvoří křemen, jehož

žily jsou soustředěny až do 8 m mocných zón; karbonáty (dolomit-ankerit-kutnohorit) jsou relativně vzácné. Převažuje vtroušeninový typ zrudnění, místy se vyskytovaly i masivní („lité“) rudy (KUDĚLÁSKOVÁ 1960, HAK a NOVÁK 1973). Podle HOLUBA (2008) na ložisku chyběla výrazněji vyvinutá oxidační zóna; pouze se uvádí menší množství „limonitu“, malachit a chryzokol, ojedinělý byl chalkozín, covellin a farmakosiderit (šachtice 2, FOJT 1960).

Hlušínový, zčásti i zrudněný materiál o různé zrnitosti (klasty průměrně 1–5 cm, maximálně 50 cm velké), byl ukládán na několik odvalů. Odvaly jsou v současnosti zarostlé nízkým smíšeným náletovým lesem a pokryty novotvořeným jílovitohlinitým materiálem o mocnosti méně než 10 cm. Materiál je silně zvětralý, s relikty alterovaných sulfidů, často povlečený žlutým práškovitým jarositem; texturně masivní „lité rudy“ mají jen tenké povlaky rezavých oxohydroxidů železa. Ojedinělý je tam skorodit (PAULIS *et al.* 2005) a kaňkit (KOCOURKOVÁ *et al.* 2008). V materiálu odvalů se za 50 let vytvořila pouze nevýrazná stratifikace patrná na distribuci S, As, Pb a Zn (KOCOURKOVÁ *et al.* 2011).

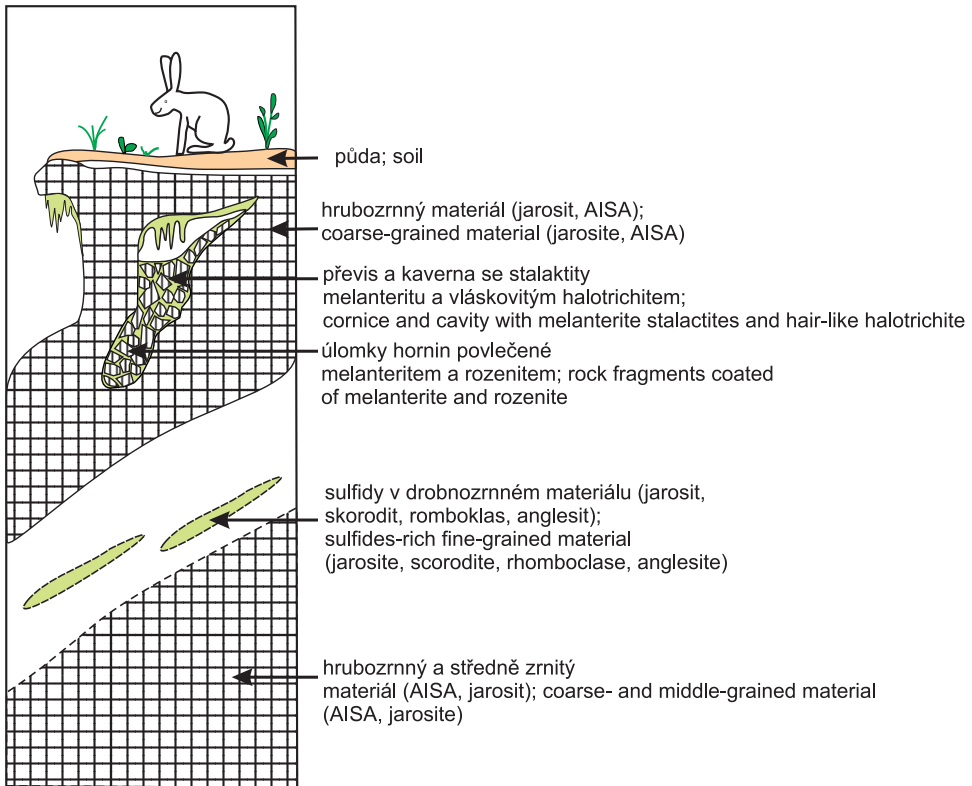
3. Charakteristika minerální asociace

Po uložení odvalového materiálu po r. 1966 dominoval z recentních sulfátů světle zelený melanterit, jehož vznik souvisel s hojným vtroušeným pyritem, přítomným na ložisku hlavně v hydrotermálně alterovaných rulách v okolí křemenných žil. Největší rozšíření měly recentní sulfáty ve svrchní části odvalu, asi 40 cm pod povrchem a pod převisy, tvořenými hrubozrnnými klasty zvětralých rul a křemenné žiloviny částečně setmelenými „limonitem“ (obr. 2).

V říjnu 1972 byla na *haldě č. 1* zjištěna i větší kaverna, v níž bohaté agregáty recentního melanteritu dosahovaly až centimetrové mocnosti a v níž byly rovněž zjištěny i krápníkovité útvary velikosti až 10 cm (F. Peštál, ústní sdělení). Tento materiál byl využit k výzkumu (tato práce). Minerál si do současnosti zachoval svoji zelenou barvu, podle rentgenometrického výzkumu je však již na povrchu podstatně dehydratován na rozenit, který tvoří také tenké bílé povlaky na haldovém materiálu. V asociaci s těmito minerály se vyskytovaly žlutobílé pupencovité agregáty a krusty minerálu, podle optických vlastností a spektrálních analýz připomínajícího alunogen a vláskovitý halotrichit-pickeringit, příp. epsomit.

Poněkud odlišná byla situace na odvalu *šachtice Š2*, kde se v hlubší části vyskytuje lokálně hojný skorodit s relikty arzenopyritu, minerály skupiny jarosit-beudantit a vzácně kaňkit. V drobně zrnité poloze bohaté sulfidy (pyrit, galenit, sfalerit) byly zjištěny rozpustné sulfáty, původně převážně melanterit, jehož rekrystalizací se tvoří romboklas, poměrně častý je i anglesit (KOCOURKOVÁ *et al.* 2011).

Na obou studovaných odvalech dominují v propustných velikostně heterogenních polohách ze sekundárních minerálů blíže neurčené povlaky a malé krápníky oxohydroxidů Fe (tzv. AISA) s 2,70–7,37 hm. % As_2O_5 a 4,75–12,95 hm. % SO_3 , složením odpovídající řadě schwertmannit-goethit; v suchých podmínkách se pokrývají jehličkami recentního sádrovce a rozenitu (KOCOURKOVÁ *et al.* 2011). V drobněji zrnitém materiálu je častý zejména žlutý jemnozrnný jarosit (DOKOUPILOVÁ a SULOVSÝ 2007).



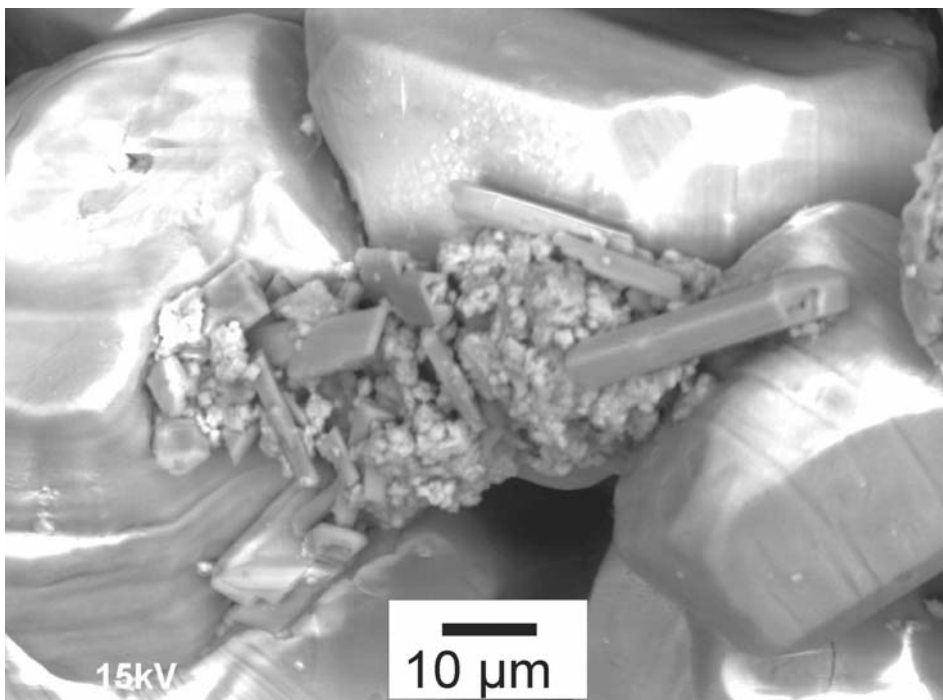
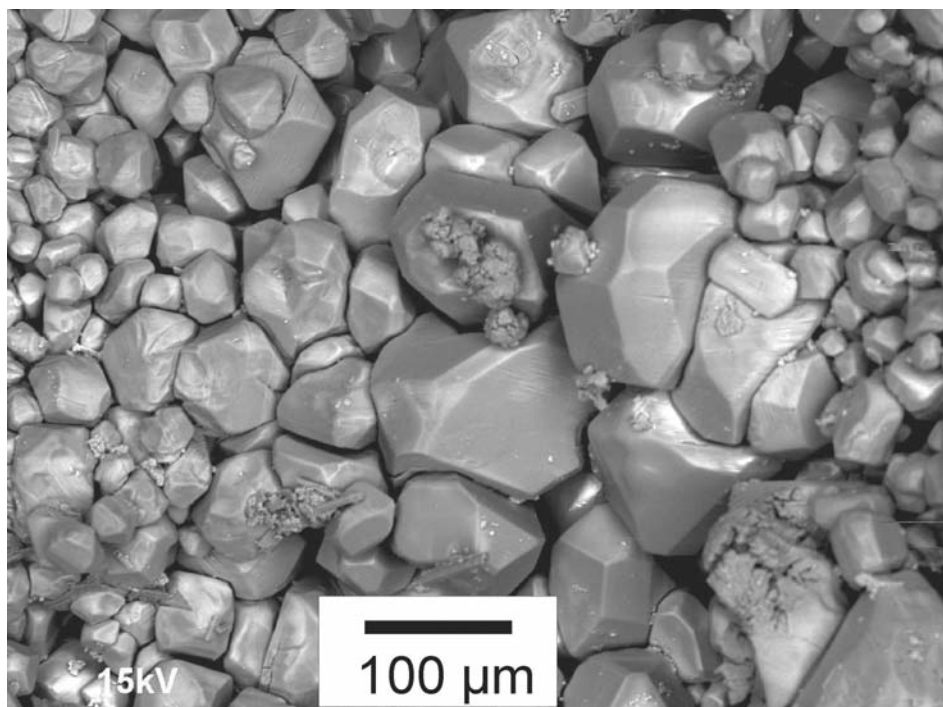
Obr. 2. Schématický řez odvalem s recentními Fe-sulfáty.
 Fig. 2. Schematic cross-section of mine dump with recent Fe-sulfate.

4. Popis sulfátů

4. 1. Železnaté sulfáty

Rozenit $\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Tento minerál je běžným recentním sulfátem na lokalitě, kde tvoří bílé, práškovité povlaky na melanteritu, jehož dehydratací vzniká. Povléká i lesklé, celistvé rezavě hnědé kůry a krápníkovité agregáty oxohydroxidů Fe v hrubozrnném materiálu odvalu. Povlaky jsou tvořeny z drobných krystalů o velikosti pod $250 \mu\text{m}$ (obr. 3 a), které jsou někdy mírně korodované podél růstových rovin a ploch štěpnosti a jsou doprovázeny nárůsty jehlicovitého sádrovce (obr. 3 b). V chemickém složení se vedle dominujícího Fe ($\sim 0,80$) uplatňuje i Mg ($\leq 0,20$) a Zn ($\leq 0,05$), vše v at. %. Rentgenová prášková data velmi dobře odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi (tab. 1).



Obr. 3. a) Povrch zeleného krápníku melanteritu, sekundární elektrony; b) krystaly rozenitu (?) se sádrovcem.
Fig. 3. a) SEM image of surface of green melanterite stalactite; b) crystals of rozenite (?) with gypsum.

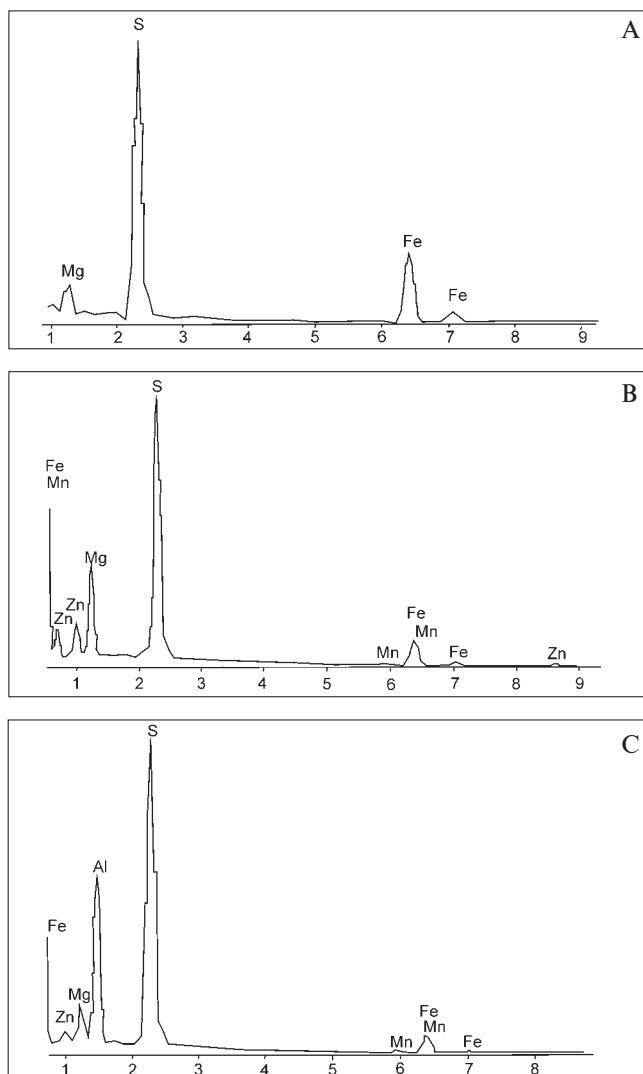
Tabulka 1. Rentgenová prášková data melanteritu a rozenitu.

Table 1. X-ray powder diffraction data of melanterite and rozenite.

zelený „melanterit“		bílý „melanterit“		rozenit 19–632		melanterit 76–657		sádrovec 36–432	
$d_{obs.}$	$I_{obs.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$	d	I	d	I	d	I
7.596	25	7.583	5					7.590	77
6.862	24	6.859	29	6.880	25				
6.784	17	6.794	20			6.776	3		
5.863	6					5.868	2		
5.450	87	5.443	83	5.480	80	5.411	3		
5.301	4	5.264	2			5.317	5		
5.163	4	5.163	3	5.190	2				
4.896	60	4.891	22			4.902	100		
4.860	23	4.857	11			4.866	60		
4.739	15	4.734	18	4.760	18	4.694	1	4.747	3
		4.590	3			4.551	9		
4.476	100	4.471	100	4.490	100				
4.275	4	4.292	5					4.279	100
4.130	7	4.101	4			4.118	1		
3.973	61	3.969	60	3.990	65				
3.765	16	3.765	9			3.773	51		
3.716	6	3.714	2			3.725	16		
3.603	10	3.603	9	3.610	10				
3.397	39	3.396	37	3.400	40	3.388	5		
3.276	16	3.272	14	3.290	16	3.255	19		
3.224	30	3.222	30	3.230	30	3.204	12		
3.123	3	3.113	2			3.113	7		
3.083	3	3.079	3			3.087	2		
3.058	4	3.059	3			3.060	5	3.061	55
2.983	20	2.982	18	2.984	35	2.983	1		
2.952	28	2.952	25	2.958	30				
2.905	5	2.904	7	2.913	4	2.904	1		
2.768	7	2.763	8	2.770	10	2.770	4		
2.723	8	2.719	6	2.729	12	2.727	12		
		2.675	2	2.672	6			2.683	31
		2.600	3	2.603	4	2.605	1	2.595	3
2.571	18	2.569	16	2.577	25	2.562	1		
2.525	2	2.512	1			2.518	2		
2.471	6	2.469	5	2.475	6	2.474	3	2.475	2
2.429	17	2.428	16	2.429	18	2.430	4		
2.374	11	2.373	8	2.375	16				
2.358	12	2.356	10	2.359	16	2.347	2		
2.334	6	2.333	3	2.340	8	3.335	1		
2.287	5	2.287	5	2.290	6	2.290	1		
2.266	13	2.266	11	2.266	20	2.259	1		
2.180	5	2.179	3	2.182	4	2.181	2		
2.142	2	2.140	2	2.143	2				
2.116	4	2.117	3	2.117	4	2.118	1		
2.047	2	2.048	4	2.048	2	2051	2	2.045	3
1.969	10	1.968	8	1.969	14	1.965	9		

Melanterit $\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

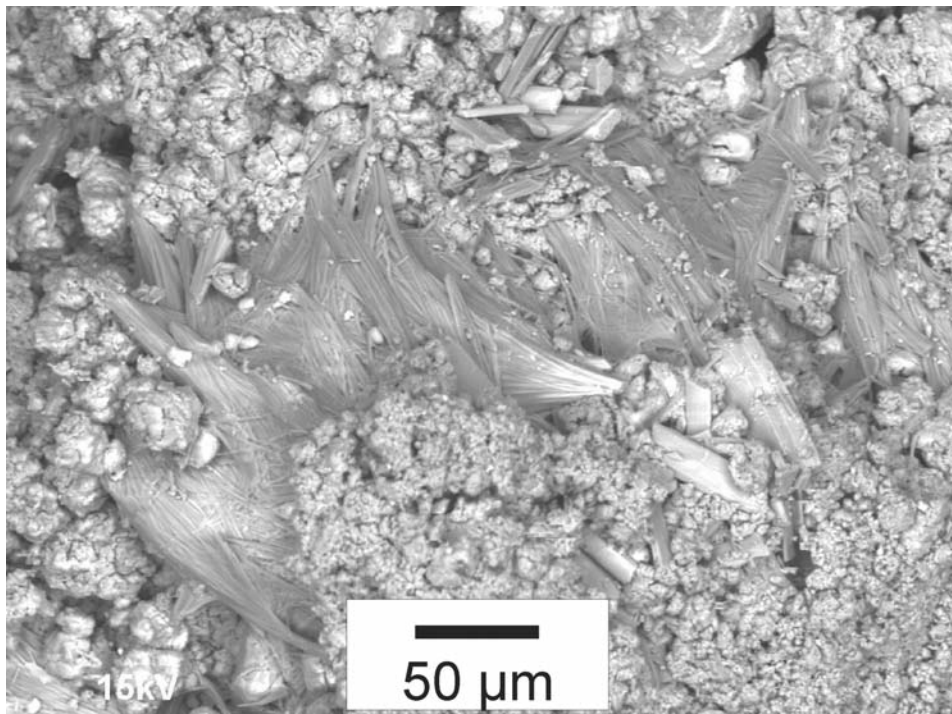
Na odvalech se vyskytoval zejména několik prvních let po jejich vzniku, hlavně v první polovině sedmdesátých let minulého století. Tvořil světle zelené krápníky až několik cm dlouhé a zelené povlaky. Dnes je přítomen pouze v objemově nevýznamných reliktech, zejména v těch částech odvalů, kde se nacházejí úlomky silně zvětralé křemenné žiloviny s hojným pyritem, vzácněji se sfaleritem, galenitem a arsenopyritem (KOCOURKOVÁ *et al.* 2011). Studovaná směs melanteritu a rozenitu složením odpovídá často poměrně čistým sulfátům Fe s malým podílem Mg (< 0,15), příp. s nepatrným obsahem Zn na hranici detekce (obr. 4a, b). Rentgenová prášková data melanteritu velmi dobře odpovídají uváděným hodnotám pro tuto minerální fázi; z výsledků rentgenových analýz (tab. 1) zřetelně vyplývá, že zblednutí původního zeleného melanteritu je vyvoláno jeho dehydratací a přeměnou na rozenit.



Obr. 4. EDS spektra směsi melanteritu-rozenitu (A), rozenitu (B) a směsi halotrichitu-epsomitu(?) -alunogenu (C).
Fig. 4. EDS spectra of melantherite-rozenite mixture (A), rozenite (B), and halotrichite-epsomite-alunogen mixtures (C).

Halotrichit $\text{Fe}_2+\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$

Drobně jehlicovité Fe-Al-sulfáty vyplňují nejčastěji mikrotrhliny v melanteritu-rozenitu nebo tvoří bezbarvé a bílé zprohýbané vláskovité agregáty na pyritem bohaté zvětralé rulle. Jsou doprovázeny extrémně jemnozrnnou směsí zrn ($< 50 \mu\text{m}$) dalších neodseparovatelných fází (obr. 5). V chemickém složení se vedle Fe ($\sim 0,70-0,50$), příp. Mg ($\sim 0,45$) uplatňuje převážně Al ($\sim 2,00$) a kolísavý obsah Mn ($\sim 0,05-0,10$) a Zn ($\leq 0,18$) (obr. 4c). Mírný přebytek Mg v některých analýzách náleží samostatné Mg-fázi, pravděpodobně koexistujícímu epsomitu (?). Rentgenometrické studium vzorku Al-Fe sulfátů odpovídá směsi halotrichitu s podílem alunogenu a epsomitu (tab. 2).



Obr. 5. Jemné vláknité agregáty halotrichitu s epsomitem(?) a jemnozrnnými výkvěty alunogenu a rozenitu, sekundární elektrony.

Fig. 5. Fine fibrous aggregate of halotrichite, epsomite (?) with both alunogen and rozenite fine-grained efflorescences (SEM image).

Tabulka 2. Rentgenová prášková data halotrichitu, alunogenu a epsomitu.
 Table 2. X-ray powder diffraction data of halotrichite, alunogen and epsomite.

$d_{obs.}$	$I_{obs.}$	halotrichit 39–1387		alunogen 70–1813		epsomit 72–1112	
		d	I	d	I	d	I
15.768	25	15.800	20				
13.463	55			13.480	100		
11.969	8	12.100	8				
10.418	14	10.460	15				
9.553	22	9.580	18				
9.055	3			8.986	2		
7.894	20	7.910	15				
7.053	29			7.034	25		
6.717	12	6.710	2	6.740	3		
6.384	9			6.365	4		
6.017	43	6.020	35	6.007	10	5.998	12
5.817	22	5.820	9	5.789	4		
5.457	17	5.460	2				
5.352	38					5.353	22
5.119	8	5.110	1				
4.932	21	4.930	21	4.890	6		
4.787	100	4.780	100				
4.650	13	4.660	10	4.651	2		
4.581	17	4.540	3				
4.485	84			4.493	98	4.487	19
4.384	21	4.380	10	4.398	89		
4.321	19			4.328	82		
4.285	42	4.290	31	4.279	13		
4.218	76					4.220	97
4.198	44			4.191	7	4.203	100
4.098	31	4.090	20				
4.026	10			4.047	4		
3.943	22	3.947	21	3.971	53		
3.874	5	3.876	5	3.897	47		
3.767	33	3.751	27	3.777	1	3.757	7
3.690	9	3.705	2	3.677	30		
3.651	7	3.659	7	3.628	12		
3.601	8	3.610	6	3.579	10		
3.493	86	3.484	75	3.517	7		
3.444	18	3.442	10	3.438	7	3.454	10
3.318	13			3.304	3	3.317	2
3.266	18	3.252	6	3.250	1		
3.196	5	3.199	2				
3.164	8	3.172	2	3.161	3	3.176	5
3.117	7	3.112	5				
3.097	9			3.104	9		
3.041	8	3.037	5				

		halotrichit 39–1387		alunogen 70–1813		epsomit 72–1112	
<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> _{obs.}	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
3.014	5	3.021	3	3.003	16	2.999	3
2.961	19	2.964	10	2.960	13	2.969	10
2.878	22	2.889	11	2.877	2	2.880	25
2.828	12	2.820	8	2.841	6		
2.807	11			2.799	2	2.812	2
2.778	10	2.779	6	2.770	3		
2.749	14	2.751	3	2.745	5	2.748	16
2.711	6	2.715	3			2.723	2
2.677	24	2.677	13	2.686	3	2.677	22
2.654	15	2.643	1			2.661	30
2.606	9	2.611	10	2.600	1	2.603	1
2.550	8			2.583	2		
2.513	4			2.503	10		
2.468	5			2.464	4		
2.454	4			2.443	8		
2.394	6			2.401	2	2.384	3
2.353	3			2.354	3	2.352	1
2.296	6			2.305	1		
2.277	5			2.281	2		
2.227	5					2.224	2
2.198	5			2.194	1	2.205	11
2.159	4			2.155	1		
2.129	2			2.122	1	2.136	5
2.098	6			2.096	2	2.102	2
2.039	2			2.037	6	2.041	2
2.012	8			2.005	1	2.010	3
1.985	1					1.979	1
1.951	5					1.953	4
1.897	6					1.895	4

4. 2. Ostatní sulfáty

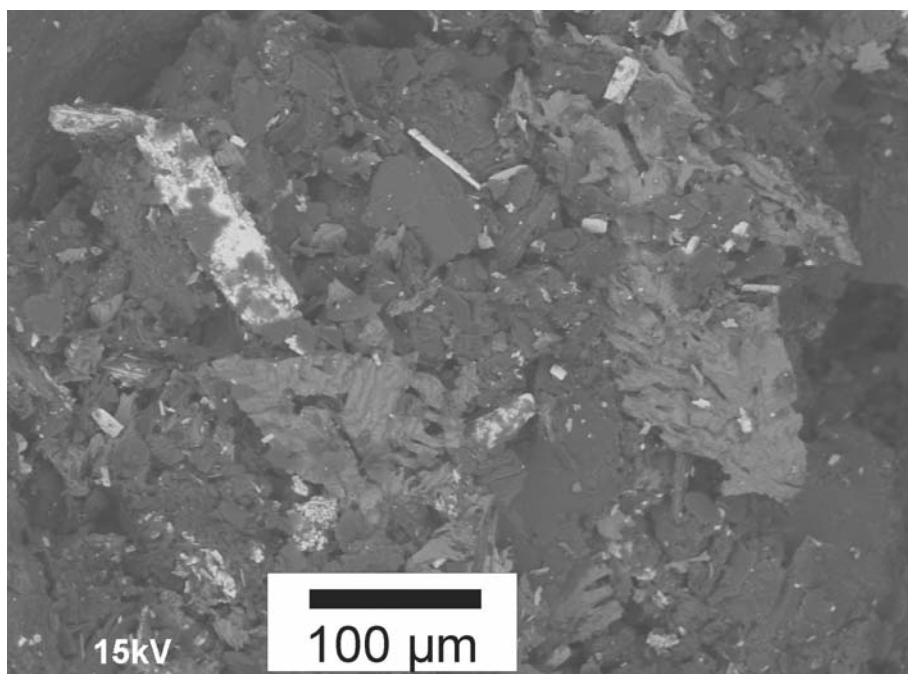
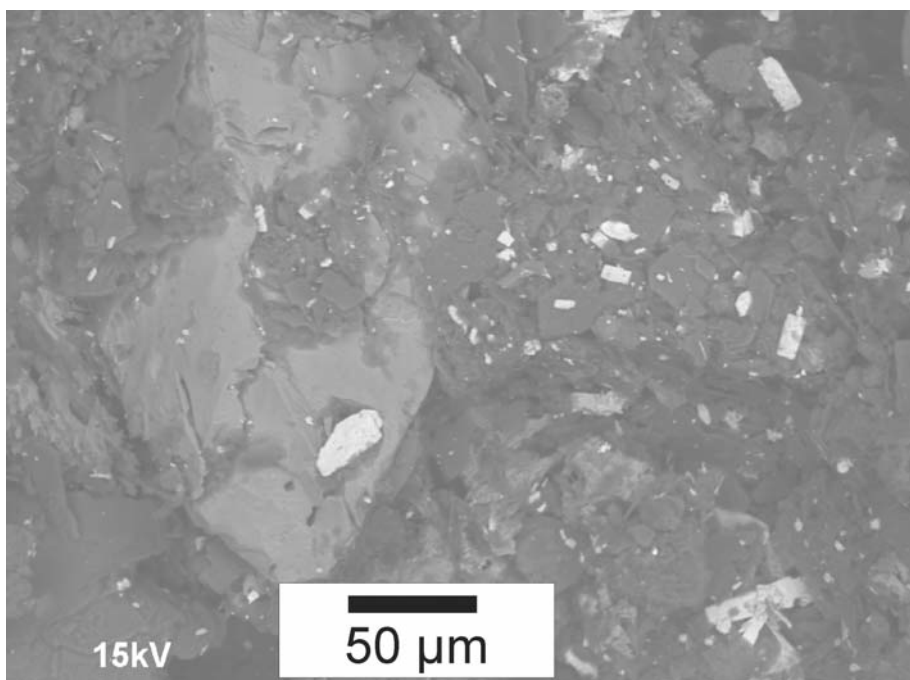
Romboklas $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Jako romboklas byly určeny drobné (< 0,1 mm) bezbarvé nedokonalé krystaly, které vykrytalizovaly na materiálu odebraném na odvalu šachtice Š2 (jemnozrnná poloha bohatá pyritem, anglesitem a lokálně melanteritem). Jde o čistý Fe-sulfát, v jehož chemickém složení nebyly zjištěny jiné složky (tab. 3). Vypřesněné parametry základní cely (a 9,706(1), b 18,275(2), c 5.417(1) Å, V 960,8(2) Å³) studovaného romboklasu odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi (MEREITER 1974, MAJZLAN *et al.* 2006).

Tabulka 3. Rentgenová prášková data romboklasu.

Table 3. X-ray powder diffraction data of rhomboclase.

h	k	l	$I_{obs.}$	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$
0	2	0	100	9.120	9.138
0	1	1	1	5.194	5.193
2	0	0	1	4.849	4.853
1	0	1	2	4.727	4.730
2	2	0	1	4.283	4.286
1	2	1	1	4.197	4.201
0	3	1	4	4.045	4.048
2	1	1	2	3.544	3.546
2	4	0	6	3.325	3.326
1	4	1	4	3.285	3.286
2	3	1	3	3.107	3.108
0	6	0	3	3.045	3.046
3	0	1	1	2.778	2.778
3	2	1	1	2.658	2.657
2	6	0	1	2.578	2.580
1	6	1	1	2.560	2.561
1	2	2	1	2.508	2.509
4	0	0	1	2.4263	2.4264
4	2	0	1	2.3459	2.3451
2	6	1	1	2.3294	2.3291
0	8	0	2	2.2844	2.2844
4	4	0	1	2.1425	2.1429
2	7	1	1	2.1166	2.1164
2	4	2	1	2.1010	2.1003
1	8	1	1	2.0571	2.0571
3	6	1	1	2.0526	2.0523
0	6	2	1	2.0247	2.0240
5	2	1	1	1.7923	1.7918
2	9	1	1	1.7707	1.7703
3	8	1	1	1.7648	1.7643
0	8	2	1	1.7465	1.7462



Obr. 6. a) Nedokonálny krystal romboklasu s anglesitom (bílý, automorfní); b) korodované krystaly romboklasu s anglesitom (bílý, sekundární elektrony).

Fig. 6. a) Imperfect crystal of rhomboclase and anglesite (white, euhedral); b) corroded crystals of rhomboclase and anglesite (white). SEM image.

Epsomit $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Epsomit byl zjištěn na základě rentgenových práškových dat ve směsi s halotrichitem (tab. 2). Má vyšší obsah Fe (~ 0,55 Mg, 0,40 Fe a 0,05 Zn; vše v at. %) a narůstá na rozenit-melanterit.

Alunogen $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$

Byl identifikován rentgenometricky (tab. 2) ve směsi s halotrichitem, kde tvoří drobně zrnité agregáty.

Anglesit PbSO_4

Automorfní krystalky (< 100 μm) a drobné agregáty anglesitu (< 1 mm) jsou součástí povlaků tvořených romboklasem (obr. 5a; srov. KOCOURKOVÁ *et al.* 2011).

Sádrovec $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Lokálně je poměrně běžným minerálem na odvalu Š1, kde tvořil drobné bílé krusty a krystaly do 5 mm povlékající Fe-oxohydroxidy, často byl zjištěn i v asociaci se žlutým práškovitým jarositem.

5. Diskuse

Zvětrávání sulfidických minerálů produkuje asociace různých, chemicky variabilních sulfátů na řadě lokalit ve světě (WILLIAMS 1990). Vzhledem k hojnému výskytu Fe-sulfidů (pyritu, pyrotinu) v nich převažují převážně sulfáty Fe. Tyto minerály, vznikající jak na vychozech rudních mineralizací, tak též na odvalech rudních ložisek a úpraven rud, mohou koncentrovat rovněž elementy toxické povahy. Retence těchto složek je navíc v případě sulfátů rozpustných ve vodě vzhledem k jejich nízké stabilitě pouze dočasná a změny podmínek prostředí (humidita, pH, Eh) je mohou uvolňovat (JAMBOR *et al.* 2000, BUCKBY *et al.* 2003, JERZ a RIMSTIDT 2003, SIDENKO *et al.* 2005, ROMERO *et al.* 2006 aj). Zvětrávání sulfidů na sulfáty a další reakce těchto sulfátů mohou dále vést ke vzniku silně kyselého prostředí, které negativně ovlivňuje i další reakce spojené s rozkladem stabilnějších minerálů s podílem toxických složek, jako je např. As, S, Cd a Pb. Detailní rozbor procesů vedoucích ke vzniku sekundárních sulfátů z primárních Fe sulfidů ve vztahu k pH a oxidačnímu potenciálu prostředí uvádějí např. HAMMARSTROM *et al.* (2005). V prostředí s nižší aktivitou O_2 vznikají sulfáty s podstatným podílem Fe^{2+} : melanterit \rightarrow (rozenit) \rightarrow copiapit \rightarrow halotrichit, v prostředí abiotické i biotické oxidace pak fáze s Fe^{3+} , jako je jarosit (pH < 3), schwertmannit (pH 3–4) a ferrihydrit (pH > 5); posléze rozkladem produkující goethit, který je stabilní v širokém rozmezí pH.

Melanterit je vázán, ve srovnání s jarositem, na prostředí s nižší fugací O_2 , v němž nemuselo docházet k úplnému rozkladu sulfidů a neproběhla neutralizace acidního prostředí karbonáty (SIDENKO *et al.* 2005). Dehydratace melanteritu na bílý práškovitý rozenit podle rovnice: $\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (melanterit) \rightarrow $\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (rozenit) + $3\text{H}_2\text{O}$ je běžná, v první fázi přeměny relativně rychlá a závisí na teplotě, humiditě a chemickém složení (JAMBOR *et al.* 2000, HAMMARSTROM *et al.* 2005); melanterit s příměsí Cu dehydratuje spíše na siderotil (PETERSON a GRANT 2005).

V Dlouhé Vsi má studovaný rozenit a melanterit pouze malý obsah Mg a Zn. Jde o prvky v melanteritu-rozenitu běžně přítomné (např. BUCKBY *et al.* 2003). Kadmium, doprovázející část Zn v roztocích zcela chybí, neboť jeho obsah v tavním Fe-sfaleritu je nízký (HAK a NOVÁK 1973); obsah As, Pb a Cu je pod mezí detekce. Arzen a olovo jsou v Dlouhé Vsi obsaženy v minerálech skupiny jarosit-beudantit, tedy v méně rozpustných fázích vznikajících spíše v oxidickém prostředí s dominujícím Fe^{3+} , arzen i v AISA příp. v goethitu (KOCOURKOVÁ *et al.* 2011).

Halotrichit a epsomit, příp. alunogen jsou poněkud stabilnější mladší minerály v asociaci a jejich vznik vyžaduje vyšší aktivitu Al a Mg (JAMBOR *et al.* 2000). Romboklas je vázán zejména na silně kyselé prostředí, s vyšším poměrem SO_4/Fe - např. v oblasti Río Tinto ve Španělsku byla naměřena hodnota pH 0,37 (BUCKBY *et al.* 2003). Na studovaném odvalu v Dlouhé Vsi má pórová voda vzorku značně nízké pH 1,9 (KOCOURKOVÁ *et al.* 2011) při vysokém podílu Fe^{3+} iontů, což jsou ideální podmínky pro krystalizaci romboklasu (srov. JAMIESON *et al.* 2005). Krystalizační sekvenci, kterou uvádějí z několika lokalit BUCKBY *et al.* (2003) odpovídá i sukcese minerálů v Dlouhé Vsi: pyrit \rightarrow melanterit \rightarrow rozenit \rightarrow (*szomolnokit*) \rightarrow (*copiapit*, romboklas, *coquimbit*), k relativně mladším fázím náležejí minerály skupiny halotrichitu. Další hojně rozpustné sulfáty jako je coquimbit - $\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, který může být na některých lokalitách nositelem zvýšeného obsahu As (ROMERO *et al.* 2006), příp. na řadě lokalit relativně běžný copiapit $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ či ferricopiapit - $\text{Fe}^{3+}_{2/3}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ vyžadují vyšší aktivitu Fe^{3+} a nebyly v Dlouhé Vsi zjištěny.

6. Závěr

Ve svrchních částech odvalu na polymetalickém ložisku Dlouhá Ves u Havlíčkova Brodu se v sedmdesátých letech minulého století vyskytovaly bohaté agregáty recentních sulfátů železa, zejména zelený melanterit, postupně dehydratující na bílý rozenit. Největší výskyt melanteritu-rozenitu se nacházel v nejvyšší části odvalu, označeném jako halda č. 1 asi 30 cm pod povrchem v hrubozrnném materiálu s variabilní zrnitostí s četnými póry a kavernami. Zcela dominovaly Fe^{2+} -sulfáty, stabilní při nízkém pH. V současnosti převládá jak na odvalu tak i na většině dochovaných vzorků rozenit, který je v malém množství doprovázen mladším vláskovitým halotrichitem s příměsí epsomitu a alunogenu a místy i sádrovcem. Jediným zástupcem recentního sulfátu Fe^{3+} snadno rozpustného ve vodě je nepříliš hojný romboklas, zjištěný na odvalu šachtice Š2. V žádném ze studovaných sulfátů nebyla prakticky zjištěna přítomnost těžkých kovů. Příčinou byla, vedle variability kvantitativního zastoupení a mineralogického složení asociace sulfidických minerálních asociací, zejména vysoká permeabilita vyšších partií odvalu a tím i vysoká mobilita roztoků, které neměly dostatek času zkoncentrovat tyto složky. Toxické složky (As, Pb) jsou vázány pouze na podmínky omezené cirkulace roztoků v jemnějším zrnitém materiálu, v nichž vznikly omezeně rozpustné, špatně krystalické až amorfní Fe^{3+} -obsahující oxohydroxidsulfáty a minerály skupiny jarositu $\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ - beudantitu $\text{PbFe}^{3+}_3(\text{As}, \text{SO}_4)_2(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6$ a hojný anglesit PbSO_4 .

Poděkování

V práci jsou uvedeny výsledky výzkumu, který byl finančně podpořen Ministerstvem kultury ČR v rámci projektů MK 00009486201 a MK00002327201. Milou povinností autorů je poděkovat I. Jebavé (Národní muzeum, Praha) za spolupráci při laboratorním výzkumu a F. Peštálovi (Třebíč) za poskytnutí části studijního materiálu a informace o formě výskytu Fe-sulfátů na odvalu v Dlouhé Vsi v roce 1972. Za pečlivé pročení rukopisu a připomínky děkujeme oběma recenzentům, prof. B. Fojtovi a dr. P. Hršelové.

LITERATURA

- BUCKBY, T., BLACK, S., COLEMAN, M. L., HODSON, M. E., 2003: Fe-sulphate rich evaporative mineral precipitates from the Río Tinto, southwest Spain. - *Mineral. Mag.*, 67, 2, 263-278.
 BURNHAM, CH. W., 1962: Lattice constant refinement. - *Carnegie Inst. Washington Year Book*, 61, 132-135.

- DOKOUPILOVÁ, P., SULOVSKÝ, P., 2007: Minerály skupiny jarositu ze sulfidických paragenezí východní části Českého masívu. - Acta Mus. Morav., Sci. geol., 92, 75-91.
- FOJT, B., 1960: Farmakosiderit z Dlouhé Vsi u Havlíčkova Brodu. - Čas. Mineral. Geol., 5, 61.
- HAK, J., NOVÁK, F., 1973: Mineralogie a geochemie ložiska Dlouhá Ves u Havlíčkova Brodu. - In: Sbor. Hornická Příbram ve vědě a technice, sekce geologie ložiska nerostných surovin, G17, 247-262. Příbram.
- HAMMARSTROM, J. M., SEAL II, R. R., MEIER, A. L., KORNFELD, J. M., 2005: Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments. - Chem. Geology, 215, 407-431.
- HOLUB, M., 2008: Poznámky k existenci zvětrávaním obohacených zón stříbronosných rud v Brodském a Jihlavském rudním revíru. - Stříbrná Jihlava 2007, Studie k dějinám hornictví a důlních prací, Archeol. Výzk. na Vysočině, Supl. 1, 206-215.
- JAMBOR, J. L., NORDSTROM, D. K., ALPERS, C. N., 2000: Metal-sulfate salt from sulfide mineral oxidation. In: Alpers, C. N., Jambor, J. L., Nordstrom, D. K. (eds.): Sulfate Minerals - Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance. - Rev. Mineral. Geochem., 40, 303-350.
- JAMIESON, H. E., ROBINSON, C., ALPERS, CH. N., MCCLESKEY, B., NORDSTROM, D. K., PETERSON, R. C., 2005: Major a trace element composition of copiapite-group minerals and coexisting water from the Richmond mine, Iron Mountain, California. - Chem. Geology, 215, 387-405.
- JERZ, J. K., RIMSTIDT, S. D., 2003: Efflorescent iron sulfate minerals: Paragenesis, relative stability, and environmental impact. - Amer. Mineral., 88, 1 919-1 932.
- KOCOURKOVÁ, E., CEMPÍREK, J., LOSOS, Z., 2008: Kaňkit z Dlouhé Vsi u Havlíčkova Brodu. - Acta rerum naturalium, 4, 7-12.
- KOCOURKOVÁ, E., ŠRÁČEK, O., HOUZAR, S., CEMPÍREK, J., LOSOS, Z., FILIP, J., HRŠELOVÁ, P., 2011: Geochemical and mineralogical control on the mobility of arsenic in a waste rock pile at Dlouhá Ves, Czech Republic. J. Geochem. Explor., 110, 61-73.
- KUDĚLÁSKOVÁ S., 1960: Mineralogické poměry na ložisku barevných kovů u Dlouhé Vsi na Havlíčkovobrodsku. - Sbor. věd. Práci Vys. Šk. báň. v Ostravě, R. horn.-geol., 6, 399.
- MAJZLAN, J., NAVROTSKY, A., MCCLESKEY, R. B., ALPERS, CH. N., 2006: Thermodynamic properties and crystal structure refinement of ferricopiapite, coquimbite, rhomboclase, and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_5$. - Eur. J. Mineral., 18, 175-176.
- MEREITER, K., 1974: Die Kristallstruktur von Rhomboklas, $\text{H}_5\text{O}_2+\text{Fe}[\text{SO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. - Tschermaks Mineral. Petrog. Mitt., 21, 216-232.
- ORASKÝ, F., BĚTIK, J., HÁSKOVÁ, J., JERÁBEK, J., KUBÁT, M., ŘEZÁČ, V., ZÁKLASNÍK, L., ZÝKA, V., 1985: Tisíc let kutnohorského dolování a mincování. - Rudné doly. Příbram, 90.
- PAULÍŠ P., KOPECKÝ S., NOVÁK F., ŠEVČŮ J., 2005: Skorodit z Dlouhé Vsi u Havlíčkova Brodu. - Bull. mineral. - petrolog. Odd. Nár. Muz., 13, 248-249.
- PETERSON, R. C., GRANT, A. H., 2005: Dehydration and crystallization reactions of secondary sulfate minerals found in mine waste: *in situ* powder-diffraction experiments. - Canad. Mineral., 43, 1 171-1 181.
- ROMERO, A., GONZÁLES, I., GALÁN, E., 2006: The role of efflorescent sulfates in the storage of trace elements in stream waters polluted by acid mine-drainage: the case of Peña del Hierro, southwestern Spain. - Canad. Mineral., 44, 6, 1 431-1 446.
- SIDENKO, N. V., LAZAREVA, E. V., BORTNIKOVA, S. V., KRIEVEV, A. D., SHERRIFF, B. L., 2005: Geochemical and mineralogical zoning of high-sulphide mine-waste at Berikul mine-site, Kemerovo region, Russia. - Canad. Mineral. 43, 1, 141-156.
- WILLIAMS, P. A., 1990: Oxide Zone Geochemistry. - Ellis Horwood Limited, England, 286 p.

