

## PSEUDOMALACHIT A DESCLOIZIT V SUPERGENNÍ MINERÁLNÍ ASOCIACI Z LOKALITY KRUCEMBURK (ČESKÁ REPUBLIKA)

PSEUDOMALACHITE AND DESCLOIZITE IN SUPERGENE MINERAL ASSEMBLAGE FROM KRUCEMBURK  
(CZECH REPUBLIC)

JIŘÍ TOMAN, VLADIMÍR HRAZDIL & JIŘÍ SEJKORA

### Abstract

Toman, J., Hrazdil, V., Sejkora, J. (2016): Pseudomalachit a descloizit v supergenní minerální asociaci z lokality Krucemburk (Česká republika). - Acta Mus. Moraviae, Sci. geol., 101, 1-2, 33-43 (with English summary).

*Pseudomalachite and descloizite in supergene mineral assemblage from Krucemburk (Czech Republic)*

The locality Krucemburk (14 km N from Žďár nad Sázavou) is well known by its historical occurrence of secondary Cu-phosphate pseudomalachite  $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ . A new revision of supergene minerals confirmed pseudomalachite while other polymorph (reichenbachite, ludjibaite) were not identified. Pseudomalachite is monoclinic with space group  $P2_1/c$  and with following unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction pattern:  $a$  4.4781(2),  $b$  5.7590(2),  $c$  17.0278(8) Å,  $\beta$  90.894(4)° and  $V$  439.09(2) Å<sup>3</sup>. Average chemical composition of radial pseudomalachite correspond to the formula  $[\text{Cu}_{4,98}\text{Zn}_{0,12}\text{Pb}_{0,02}]_{\Sigma 5,12}(\text{P}_{1,91}\text{As}_{0,02}\text{Si}_{0,01})_{\Sigma 1,94} \text{O}_8 (\text{OH})_4$ , only narrow rim has higher content of Zn (up to 2.89 wt. % ZnO; 0.21 apfu Zn). Sporadic grains of descloizite with composition  $[\text{Pb}_{0,97}\text{Zn}_{0,78}\text{Cu}_{0,12}\text{Fe}_{0,12}\text{Na}_{0,06}\text{Mn}_{0,03}]_{\Sigma 2,08}(\text{V}_{0,93}\text{As}_{0,03}\text{P}_{0,01}\text{Si}_{0,01})_{\Sigma 0,98} \text{O}_4 (\text{OH})$  in the centre hemispherical aggregates of pseudomalachite were found. Malachite, the dominant copper mineral of the supergene zone forms thin coatings on phylites. Unspecified Cu-S minerals of the chalcocite-digenite group, minute grains of acanthite, relics of galenite, chalcopyrite and supergene baryte only locally occur.

*Key words:* pseudomalachite, descloizite, supergene minerals, weathering zone, historical mining, Bohemicum.

Jiří Toman, Department of Mineralogy and Petrography, Moravian Museum, Zelný trh 6, 659 37, Brno, Czech Republic. e-mail: jtoman@mzm.cz; Institute of Geological Sciences, Masaryk University, Kotlářská 2, 611 37, Brno, Czech Republic. e-mail: 211300@mail.muni.cz

Vladimír Hrazdil, Department of Mineralogy and Petrography, Moravian Museum, Zelný trh 6, 659 37, Brno, Czech Republic

Jiří Sejkora, Department of Mineralogy and Petrology, National Museum, Cirkusová 1740, 193 00, Praha 9, Czech Republic. e-mail: jiri\_sejkora@nm.cz

### Historie a současný stav lokality

Lokalita Krucemburk (dříve Křížová, též Kreuzberg) se nachází přibližně 9 km jz. od Hlinska a 14 km sz. od Žďáru nad Sázavou. Počátky dolování v blízkém okolí mohou sahát podle VELÍMSKÉHO (2002) až do 13. století, zájmovou surovinou v této době mělo být podle výše uvedeného autora stříbro. Čistě spekulativní byl v této souvislosti názor historiků o existenci místní mincovny, pro niž neexistuje žádný přiměřený důvod (diskuse k problematice např. DOLEŽEL 2004, HOLUB 2005). Jako pravděpodobnější se jeví tamní středověká těžba zvětralínových železných rud.

Těžba železných rud v okolí Krucemburku je nejlépe doložena v 19. století, kdy zde bylo v provozu několik mělkých dolů (Prokop, Josef, Mikuláš a Václav). Těženou rudninou byly především limonitové a méně pak hematitové rudy v prokřemenělých fylitech a metabřidlicích. Podřadně byl v těžené rudnině zastoupen i chalkopyrit (VODIČKA 1961). Lokalita byla zároveň známa i výskyty kyzových rud. Jedinou rozsáhlejší prací, zahrnující výsledky novodobého ložiskového průzkumu zdejšího kyzového zrudnění v letech 1975 až 1976, je publikace NĚMCE (1979).

Tamní ložisko už v polovině 19. století však vzbudilo pozornost tehdejších významných badatelů W. K. Haidingera, F. X. M. Zippeho, A. E. Reusse a J. Krejčího výskytem vzácného fosfátu mědi pseudomalachitu  $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ , tehdy označovaného jako *lunnit*, *ehlit*, *phosphorchalcit* nebo *phosphorkupfer* (in KRATOCHVÍL 1960). Krucemburk zůstal významnou mineralogickou lokalitou s nálezy pěkných ukázek pseudomalachitu ještě v první polovině 20. století. Z této doby pochází také 10 vzorků tohoto minerálu ve sbírce Moravského zemského muzea v Brně a to především ze sbírky známého čáslavského sběratele Č. Růžičky a od brněnského J. Štastného.

V druhé polovině 20. století lokalita z mineralogického hlediska upadla poněkud do zapomnění a najdeme o ní pouze stručné zmínky v souhrnných mineralogických kompendiích (KRATOCHVÍL 1960, TUČEK 1970). Teprve v roce 2016 proběhl na lokalitě Krucemburk výzkum zaměřený na ověření pozůstatků po zdejší hornické činnosti a v této souvislosti proběhlo i studium vzorků minerální asociace s pseudomalachitem.

Nejvíce dobře dochovaných montánních objektů bylo zjištěno při východním okraji obce v lese Březinka (obr. 1) na jz. úpatí Křížového vrchu (661 m n. m). Les je rozdělen silnicí vedoucí z Krucemburku do Košinova na dvě části; pozůstatky po těžbě jsou zachované pouze v jeho severní části. Byly zde zdokumentovány čtyři výrazné obvaly ve dvou ve svahu nad sebou situovaných pozicích (obr. 2). Obvaly jsou orientovány přibližně ve směru Z-V nebo ZJZ-VSV a mohou tak naznačovat pravděpodobný směr rudních struktur. Dále je zde několik výrazných samostatných odvalů různé velikosti (obr. 3). Jsou zde zachovány i dvě výrazné terénní deprese signalizující zavalené ústí štol. Niže položená štola pravděpodobně podfárala výše položená důlní díla.

Další pozůstatky po hornické činnosti lze najít přibližně 400 m sv. od vrcholu Křížového vrchu, při okraji rozsáhlého lesního komplexu (www.mapy.geology.cz). Nacházejí se zde mělké zatopené obvaly po těžbě železné rudy.



Obr. 1. Topografická situace pozůstatků po bývalé hornické činnosti u Krucemburku v lese Březinka.

Fig. 1. Location map of historical mining activities in Krucemburk (Březinka forest).



Obr. 2. Obval ve střední části železnorudného ložiska (foto V. Hrazdil).  
Fig. 2. Mine dump in the middle part of iron ore deposit (photo by V. Hrazdil).



Obr. 3. Jeden z větších zachovalých odvalů ve spodní části lokality při silnici do Košinova (foto V. Hrazdil).  
Fig. 3. One of the largest mine dump at lower part of locality near road to Košinov (photo by V. Hrazdil).

## Metodika

Ke studiu byl využit nově sbíraný materiál odebraný ze sondy na jednom z odvalů v lese Březinka a také vzorek pseudomalachitu (a1468) ze sbírky MZM Brno.

Rentgenová prášková difrakční data pseudomalachitu 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). Práškový preparát byl nanesen 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.). Data byla vyhodnocena pomocí software ZDS pro DOS (ONDRUŠ 1993) za použití profilové funkce Pearson VII a indexována na základě teoretického záznamu vypočteného programem Lazy Pulverix (YVON *et al.* 1977) z publikovaných krystalových strukturních dat. Parametry základní cely pak byly zpřesněny pomocí programu BURNHAMA (1962).

Chemické složení bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru CAMECA SX 100 na společném pracovišti Ústavu geologických věd, PřF MU a ČGS v Brně (operátor P. Gadas) za podmínek: napětí 15 kV, proud 10 nA, průměr svazku elektronů  $7\ \mu\text{m}$ . Jako standardy byly použity dobře definované přírodní a syntetické minerální fáze: lammerit (As, Cu), sanidin (Si, K, Al), albit (Na),  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Mg), fluorapatit (P, Ca), vanadinit (Cl, Pb),  $\text{ScVO}_4$  (V), Co (Co), gahnit (Zn), almandin (Fe),  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  (Ni), spessartin (Mn), topaz (F),  $\text{SrSO}_4$  (S), Bi (Bi), Sb (Sb). Získaná data byla zpracována pomocí korekce PAP (POUCHOU a PICHOU 1985).

## Geologické poměry a primární rudní mineralizace

Z regionálně geologického hlediska náleží lokalita Krucemburk j. části hlinské zóny (vítanovské souvrství). Oblast je budována komplexem epizonálně metamorfovaných sedimentárních a vulkanických hornin, stratigraficky odpovídajících proterozoickému až kambrickému stáří. Metasedimenty budující většinu území jsou reprezentovány kvarcity a především fylity, které do sebe plynule přecházejí. Jsou zde zastoupené celkem tři typy fylitů - muskovitické, biotitické a chloritické. Protolitem těchto hornin byly písčité sedimenty, případně tufy nebo tufity. Komplex metasedimentů je silně deformován, fylity jsou detailně provrášněny a kataklazovány. Horniny metabazitového charakteru lze označit jako uralitizované amfibolitické metabazalty (metagabra?) a amfibolické metatufy a metatufity. Dalším horninovým typem jsou chlorit-albitické břidlice. Jedná se o jemnozrné horniny výrazných paralelních textur, typická je nepřítomnost amfibolu. Významně zastoupeny jsou silně mylonitizované granitoidní horniny (porfyroidy) s reliktní porfyrickou strukturou. (VACHTL 1962, NĚMEC 1979).

V širším okolí Krucemburku se nachází několik drobných, nesouvislých, budinovaných poloh kyzových rud (HOLUB 2005). Z ložiska Krucemburk uvádí VODIČKA (1961) chalkopyrit a jako další rudní minerály galenit, sfalerit a arzenopyrit; zmiňuje také výskyt barytu a supergenní Cu mineralizaci včetně pseudomalachitu. Jednu dílčí lokalitu podrobněji popsal NĚMEC (1979), její přesné místo bohužel neuvádí a nezmiňuje se ani o supergenní mineralizaci. Výše uvedeným autorem popsané zrudnění je vázáno na porfyroidy, kvarcity a fylity, zřídka na chloritické břidlice. Hlavním rudním minerálem je jemnozrný pyrit vázaný na síť ložních žilek, zpravidla milimetrových mocností podél ploch foliace, méně je zastoupen pyrotin. Ojedinele zde byly zjištěny žilky barytu centimetrových mocností. Výjimkou byla poloha jemnozrného barytu o mocnosti minimálně 3 m a délce až 30 m, vysledovaná ve směru SZ-JV a kopírující tak směr geologických struktur. Spolu s barytem byla nalezena poloha jemnozrného magnetitu zatlačovaného hematitem. Akcesoricky jsou v magnetitu a pyritu zastoupeny pyrotin a chalkopyrit. Maximální mocnost zrudněného komplexu dosáhla až 10 m. Na základě zjištěných poznatků (vulkanosedimentární komplex, jednoduchá

minerální asociace, výskyt barytu a oxidických rud Fe) by mělo jít o ložisko vulkano-sedimentárního typu (NĚMEC 1979).

Na námi studovaných odvalech v lese Březinka rudní materiál (pyrit, magnetit, hematit) ani žilný či vtroušený baryt, které uvádí NĚMEC (1979) nalezen nebyl. Asi 100 m jv. od vrcholu Křížového vrchu, v okolí polního remízku, přibližně 200 m severně od východního cípu lesa Březinka, byly zjištěny úlomky křemene s barytem a limonitem.

### Supergenní mineralizace

Existenci železem bohatých zvětralin v souvislosti s kyzovými ložisky v okolí Krucemburku, s ohledem na možný výskyt „druhotně obohacených stříbrných rud“, podrobně diskutuje HOLUB (2005).

Vzorky z lesa Březinka jsou představovány jednak povlaky pseudomalachitu na alterovaných a limonitizovaných fylitech, jednak vzácnějšími úlomky zvětralin gossanového typu (velikosti obvykle < 10 cm) bohatých limonitem a malachitem, s častými reliktami minerálů chalkozín-digenitové skupiny, příp. chalkopyritem. Bližší pozornost byla věnována převážně výzkumu pseudomalachitu; jako nový minerál pro lokalitu byl určen descloizit.

#### **Pseudomalachit** $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$

Uvedené chemické složení odpovídá třem samostatným minerálům a to monoklinickému pseudomalachitu, monoklinickému reichenbachitu a triklinickému ludjibaitu (SIEBER *et al.* 1987; PIRET, DELIENS 1988; HYŘSL 1991). Revizní studium převážně historického sbírkového materiálu (tato práce) potvrdilo správnost původního určení Cu-fosfátu z Krucemburka jako pseudomalachitu (srov. KRATOCHVÍL 1960). V primé asociaci s ním nebyl zjištěn žádný jiný Cu-minerál.

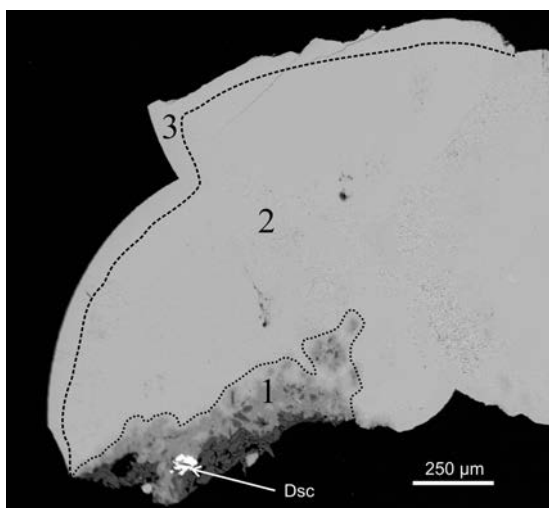
Pseudomalachit vytváří polokulovitě, kulovitě až hroznovitě agregáty narůstající na jemnozrnný křemen (chalcedon) nebo opál, povlékající trhliny fylitů a porfyroidů (obr. 4). Velikost agregátů je většinou okolo 1–2 mm a pokrývají plochy o velikosti až několik  $\text{cm}^2$ . V BSE obraze je patrná zřetelně zonální stavba s drobnými odlišnostmi v chemickém složení. Jádro agregátu (obr. 5 – tmavší zóna 1) je tvořeno pseudomalachitem s vyšším a kolísavým zastoupením Si (1,66–3,16 hm. %). Jde patrně o submikroskopickou směs pseudomalachitu s chalcedonem nebo opálem, následuje zóna (2), která je představovaná radiálně paprscitým, jemně vláknitým pseudomalachitem. Tato zóna je porézni a tvoří největší část agregátu (obr. 5). Okrajová velmi úzká zóna (3), velikosti < 100  $\mu\text{m}$ , je tvořena celistvým pseudomalachitem se zvýšeným obsahem Zn (do 0,21 *apfu*). Obsahy Zn byly v pseudomalachitu dosud uváděny jen do 0,09 *apfu* (Ciesielczuk *et al.* 2016). Další prvky byly zjištěny pouze ve stopovém množství (tab. 1). Průměrné chemické složení odpovídá empirickému vzorci:



Rentgenová prášková data pseudomalachitu (tab. 2) dobře odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi (MALÝ, SEJKORA 2004; ŠTEVKO *et al.* 2008) i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury, publikované v práci SHOEMAKER *et al.* (1977); jisté rozdíly v relativních intenzitách jednotlivých difrakčních maxim jsou pravděpodobně způsobeny přednostní orientací vzorků. Možná přítomnost polymorfních modifikací pseudomalachitu – reichenbachitu (SIEBER *et al.* 1987) a ludjibajitu (PIRET, DELIENS 1988; SHOEMAKER *et al.* 1981) nebyla ve studovaném vzorku prokázána ani v minoritním množství. Zpřesněné parametry základní cely pseudomalachitu z Krucemburku jsou v tabulce 3 porovnány s publikovanými údaji.



Obr. 4. Agregáty pseudomalachitu na chalcedonu (šířka záběru 2,3 mm, sbírka MZM Brno, foto R. Kumer).  
 Fig. 4. Pseudomalachite aggregates on chalcedony (image width 2,3 mm, MZM collection photo by R. Kumer).

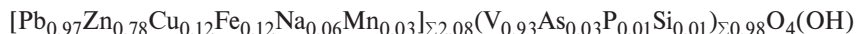


Obr. 5. Průřez polokulovitým agregátem pseudomalachitu s vyznačenou chemickou zonalností. Zóna (1) je bohatá  $\text{SiO}_2$  a obsahuje světlé zrno descloisitu (Dsc), světle šedý (2) je pseudomalachit, jeho úzký okraj (3) má zvýšený obsah Zn (BSE foto P. Gadas).

Fig. 5. Cross-section of the hemispherical aggregate of pseudomalachite with distinct chemical zonation. The zone (1) is rich in  $\text{SiO}_2$  and contains a bright grain of descloisite (Dsc), pale grey zone (2) is pseudomalachite and its narrow rim (3) is Zn-rich. BSE photo by P. Gadas.

### Descloizit $\text{PbZn}(\text{VO}_4)(\text{OH})$

Descloizit byl zjištěn místy v jádrech agregátů pseudomalachitu, kde tvoří až 80  $\mu\text{m}$  velká izolovaná zrna (obr. 5). Jedná se o vzácný hydratovaný vanadát olova a zinku, u nás dosud prokazatelně popsány pouze z jediné lokality a to z historických odvalů na lokalitě Vrančice u Příbrami (MRÁZEK 1982; ONDRUŠ a HYRŠL 1989). Průměrné chemické složení odpovídá empirickému vzorci:



Ve studovaném vzorku je Pb a Zn v kationtové pozici částečně zaměňováno Cu a Fe (tab. 1).

Tabulka 1. Chemické složení pseudomalachitu a descloizitu.

Table 1. Chemical composition of pseudomalachite and descloizite.

hm. % (wt. %)	pseudomalachit				descloizit	
	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	0,09	0,15	0,15	0,09	0,26	0,17
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	23,45	22,98	22,72	22,66	0,29	0,20
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,15	0,06	0,10	0,14	21,30	21,69
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10	0,19	0,54	0,48	0,89	0,74
CuO	68,49	67,45	66,38	65,51	2,38	2,27
ZnO	1,24	1,18	1,47	2,89	15,92	16,04
FeO	0,04	0,03	0,05	0,01	2,39	1,92
MnO	0,01	0,01	0,02	b.d.	0,41	0,51
PbO	0,87	0,88	0,81	0,81	54,39	55,04
Na <sub>2</sub> O	b.d.	b.d.	0,21	0,04	0,36	0,55
H <sub>2</sub> O*	6,18	6,08	6,06	6,05	2,28	2,28
TOTAL	100,62	99,01	98,51	98,68	100,87	101,41
<i>apfu</i>						
Si <sup>4+</sup>	0,009	0,015	0,015	0,009	0,017	0,011
P <sup>5+</sup>	1,925	1,919	1,904	1,902	0,016	0,011
V <sup>5+</sup>	0,010	0,004	0,007	0,009	0,925	0,941
As <sup>5+</sup>	0,005	0,010	0,028	0,025	0,031	0,025
∑ T	1,949	1,948	1,954	1,945	0,989	0,988
Cu <sup>2+</sup>	5,016	5,026	4,963	4,905	0,118	0,113
Zn <sup>2+</sup>	0,089	0,086	0,107	0,212	0,773	0,778
Fe <sup>2+</sup>	0,003	0,002	0,004	0,001	0,131	0,105
Mn <sup>2+</sup>	0,001	0,001	0,002	–	0,023	0,028
Pb <sup>2+</sup>	0,023	0,023	0,022	0,022	0,962	0,973
Na <sup>+</sup>	–	–	0,040	0,008	0,046	0,070
∑ CAT	5,132	5,138	5,138	5,148	2,053	2,067
CATSUM	7,081	7,086	7,092	7,093	3,042	3,055
O	12	12	12	12	5	5
H <sup>+</sup>	4	4	4	4	1	1

Analýzy: 1, 2 = zóna (2); 3, 4 = okraj (3) na obrázku 5, analyses: 1, 2 = zone (2), 3, 4 = rim (3) in figure 5; H<sub>2</sub>O\* vypočteno ze stechiometrie, H<sub>2</sub>O\* calculated by stoichiometry; b.d. – pod mezí detekce; below detection limits.

Tabulka 2. Rentgenová prášková data pseudomalachitu z Krucemburku.

Table 2. X-ray powder diffraction data for pseudomalachite from Krucemburk.

<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	0	2	8,515	0,4	8,513	2	0	0	2,2390	12,5	2,2388	2	2	-3	1,6933	1,9	1,6934
0	1	2	4,771	6,5	4,770	1	2	3	2,2208	6,9	2,2208	2	1	-6	1,6933	1,9	1,6929
1	0	0	4,478	67,4	4,478	0	2	5	2,1989	2,9	2,1987	1	3	-3	1,6878	1,5	1,6878
0	0	4	4,256	0,7	4,256	2	0	2	2,1569	0,4	2,1569	1	3	3	1,6818	3,2	1,6819
1	1	-1	3,470	16,3	3,470	0	0	8	2,1280	1,3	2,1282	0	3	5	1,6723	4,0	1,6722
1	1	1	3,453	19,5	3,453	1	2	4	2,0974	8,8	2,0974	1	3	-4	1,6331	0,7	1,6334
1	1	-2	3,279	2,7	3,279	2	1	0	2,0867	0,9	2,0867	0	1	10	1,6331	0,7	1,6327
1	1	2	3,250	0,8	3,250	2	1	2	2,0198	2,7	2,0199	2	2	4	1,6254	4,2	1,6252
1	0	-4	3,109	10,1	3,109	1	1	-7	2,0158	1,3	2,0154	2	1	-7	1,5952	2,5	1,5952
1	0	4	3,061	14,8	3,061	2	0	-4	1,9939	1,5	1,9943	2	2	-5	1,5767	1,0	1,5767
1	1	-3	3,017	2,8	3,017	1	1	7	1,9939	1,5	1,9923	2	1	7	1,5721	1,2	1,5725
1	1	3	2,984	23,1	2,984	1	2	-5	1,9813	0,6	1,9815	2	2	5	1,5610	8,1	1,5609
0	1	5	2,930	6,4	2,931	1	2	5	1,9658	4,1	1,9658	2	0	8	1,5304	2,9	1,5306
0	2	0	2,880	32,2	2,880	2	1	3	1,9493	6,6	1,9493	0	3	7	1,5069	2,4	1,5069
0	0	6	2,839	8,3	2,838	0	3	1	1,9078	1,5	1,9076	3	0	0	1,4926	2,4	1,4925
0	2	1	2,839	8,3	2,839	0	3	2	1,8728	2,2	1,8727	1	2	9	1,4849	0,3	1,4848
0	2	2	2,728	15,2	2,728	0	2	7	1,8579	3,4	1,8581	0	2	10	1,4656	1,8	1,4656
1	1	4	2,703	2,3	2,703	0	3	3	1,8186	2,7	1,8185	2	3	0	1,4573	9,2	1,4573
0	2	3	2,568	3,3	2,568	0	1	9	1,7969	0,7	1,7973	2	3	-1	1,4532	0,7	1,4532
0	1	6	2,545	0,7	2,545	2	1	-5	1,7908	1,0	1,7908	2	3	-2	1,4384	0,5	1,4388
1	1	-5	2,4676	4,3	2,4676	2	1	5	1,7676	8,4	1,7678	0	4	1	1,4347	8,6	1,4346
1	1	5	2,4373	19,5	2,4374	2	2	-1	1,7604	2,2	1,7602	0	4	2	1,4197	4,3	1,4196
1	2	0	2,4223	11,0	2,4219	2	2	1	1,7557	2,9	1,7558	2	3	3	1,4080	2,4	1,4081
1	0	-6	2,4138	6,4	2,4139	2	0	6	1,7444	2,3	1,7444	0	4	3	1,3953	8,9	1,3956
1	2	1	2,3952	100,0	2,3950	2	2	-2	1,7348	9,0	1,7348	3	1	3	1,3953	8,9	1,3951
1	2	-2	2,3348	11,4	2,3347	2	2	2	1,7263	7,1	1,7263	1	2	10	1,3873	1,0	1,3874
1	2	2	2,3244	34,8	2,3243	1	2	-7	1,7235	2,3	1,7235	1	4	0	1,3707	3,2	1,3706
0	1	7	2,2390	12,5	2,2406	1	2	7	1,7089	2,1	1,7090						

Tabulka 3. Parametry základní cely pseudomalachitu pro monoklinickou prostorovou grupu  $P2_1/c$ .

Table 3. Unit-cell parameters of pseudomalachite for monoclinic space group  $P2_1/c$ .

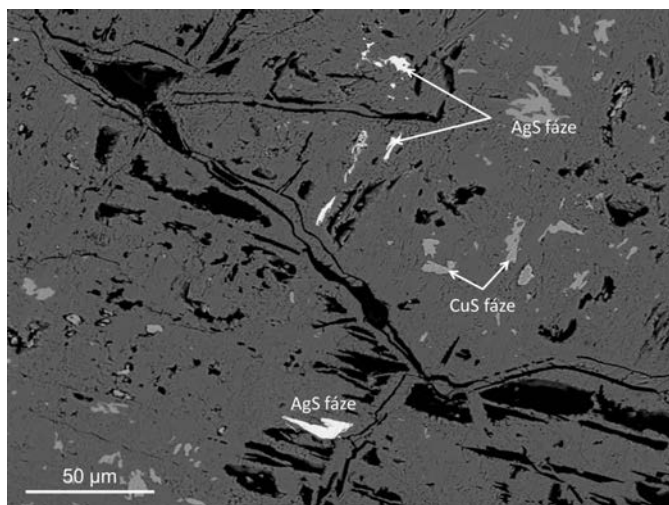
	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	$\beta$ [°]	<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]
tato práce	4,4781(2)	5,7590(2)	17,0278(8)	90,894(4)	439,09(2)
Števko et al. (2008)	4,4799(5)	5,7485(7)	17,061(2)	91,13(1)	439,27(6)
Malý, Sejkora (2004)	4,484(1)	5,755(1)	17,049(5)	91,11(2)	439,8(1)
Shoemaker et al. (1977)	4,4728(4)	5,7469(5)	17,032(3)	91,043(7)	437,7
Ghose (1963)	4,47	5,75	17,08	91,12	438,9
Hutton (1959)	4,471(5)	5,747(7)	17,02(2)	91,01(8)	437,3(6)
Berry (1950)	4,47(1)	5,75(1)	17,01(5)	90,9 (2)	436,(1)

### Ostatní supergenní minerály

Vedle *Fe-oxihydroxidů* a hojných tenkých povlaků a drobně jehličkovitých agregátů **malachitu** na fylitech (KRATOCHVÍL 1960) byly nově identifikovány zejména sulfidy Cu odpovídající blíže neurčeným minerálům skupiny *chalkozín-digenit*. Tyto sulfidy tvoří drobná zrna (< 1 mm) v porézním, voštinovitém „*gossanovém limonitu*“ společně s malachitem. V těchto sulfidech mědi se vyskytují drobné relikt **chalkopyritu** a **galenitu** velikosti < 50  $\mu\text{m}$ . Zajímavý je výskyt velmi drobných (řádově několik  $\mu\text{m}$ ), avšak velmi často se vyskytujících inkluzí blíže neurčeného sulfidu stříbra, patrně **akantitu** (obr. 6). Kromě dominujícího kře-

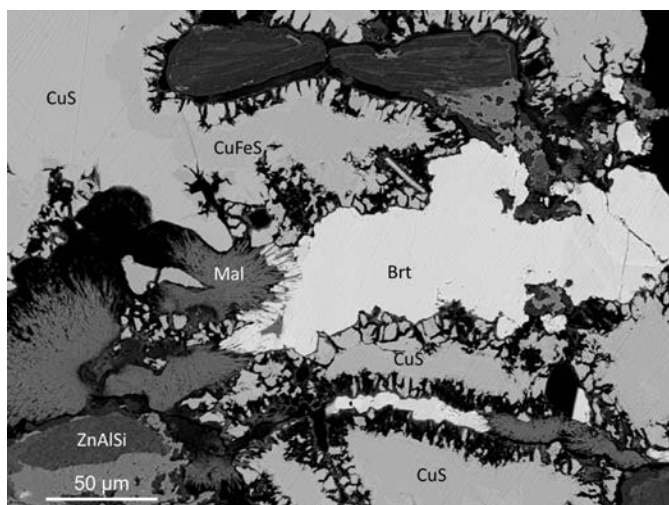


me ne byl ve výplni mezi zrný Cu sulfidů zjištěn také **baryt**, který místy obrůstá jehlice malachitu (obr. 7); patrně jde o supergenní nejmladší minerální fázi v asociaci. Poměrně časté jsou v asociaci s Cu-sulfidy, malachitem a barytem blíže neidentifikovatelné jemnozrnne fáze obsahující jako podstatné složky Zn-Al-Si (obr. 7).



Obr. 6. Akantit (AgS fáze) a reliktní minerál chalkozín-digenitové skupiny (CuS fáze) v malachitu (BSE foto P. Gadas).

Fig. 6. Acanthite (AgS phase) and relics of minerals chalcocite-digenite group (CuS phase) in malachite (BSE photo by P. Gadas).



Obr. 7. Supergenní baryt (Brt) ve srůstech s jehlicovitým malachitem (Mal) vyplňuje trhliny mezi Cu-sulfidy (CuS, CuFeS) a Zn bohatými alumosilikáty (ZnAlSi). BSE foto P. Gadas.

Fig. 7. Supergene baryte (Brt) - malachite (Mal) intergrowths in fissures among Cu-sulphides (CuS, CuFeS) and Zn-rich alumosilicates (ZnAlSi). BSE photo by P. Gadas.

## Závěr

Lokalita Krucemburk (pozůstatky po těžbě v lese Březinka) představuje ložisko zvětralinových Fe rud, zastoupených především hojným *limonitem* a vzácněji primárním hematitem a magnetitem. S tímto zrudněním je spjata drobná indicie polymetalické Cu-Pb±Ag-Zn mineralizace. Na lokalitě je v současnosti zachováno několik montánních objektů pravděpodobně z různých etap exploatace a průzkumu ložiska. Vzhledem k absenci nálezů hornických artefaktů a keramiky není možné jednotlivé objekty přesně datovat. Lze se jen domnívat, že většina studovaných reliktních po dolování pochází z 19. století a první poloviny 20. století, z období těžby železných rud. Pozůstatky po starším dolování polymetalických (stříbrných?) rud ani po novodobém poválečném průzkumu nebyly v terénu jednoznačně identifikovány.

Novou terénní prospekci a revizí historických vzorků ze sbírky Moravského zemského muzea, Brno, byl na lokalitě Krucemburk potvrzen starší údaj o výskytu pseudomalachitu a nově byl s ním zjištěn mikroskopický descloizit. Pseudomalachit tvoří převážně polokulovité až kulovité agregáty milimetrových rozměrů narůstající na jemnozrnný křemen (chalcedon, příp. opál); není bezprostředně doprovázen jinými Cu-minerály. Zdroj fosforu a vanadu pro tyto minerály není jasný. NĚMEC (1979) výslovně zmiňuje nepřítomnost fosforu v okolních horninách, avšak neuvádí jejich chemické analýzy. Měď, olovo a zinek pocházejí z primárního zrudnění, které však až na nepatrné výjimky (relikty galenitu, chalkopyritu) podlehl v zóně supergeneze přeměnám.

Oba výše uvedené minerály jsou na polymetalických ložiscích ČR poměrně vzácné, v případě descloizitu se jedná teprve o druhý potvrzený výskyt v ČR (PAULIŠ 2011).

Nejhojněji zastoupeným supergenním minerálem na lokalitě Krucemburk je malachit, tvořící zejména povlaky na puklinách metamorfitů. Mezi supergenní minerály zde lze nově zařadit minerály chalkozin-digenitové skupiny o složení Cu-S a Zn-bohatý alumosilikát (chlorit ?). Reliktní je chalkopyrit a galenit, který byl v našich vzorcích zastížen pouze mikroskopicky. Ve vzorcích jsou také relativně běžné mikroskopické inkluze sulfidu Ag (pravděpodobně akantitu) a jako nejmladší minerální fáze se jeví baryt, srůstající s malachitem. Celá tato asociace by si zasloužila detailnější studium v budoucnu.

Minerální asociace pseudomalachitu na lokalitě Krucemburk je podobná supergenní mineralizaci lokality Mutěnin u Horšovského Týna (KRATOCHVÍL 1961). Srovnatelná, ale mineralogicky výrazně bohatší, je supergenní mineralizace s pseudomalachitem, vanadáty a dalšími minerály z historických odvalů z Vrančic u Příbrami (MRÁZEK a ŠVIHNOS 1980, MRÁZEK 1982; ONDRUŠ a HYRŠL 1989).

## Poděkování

Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné organizace Moravské zemské muzeum (DKRVO, MK000094862) pro JT a VH a výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2016/02, 00023272) pro JS. Milou povinností autorů je poděkovat R. Kummerovi za zhotovení kvalitních mikrofotografií minerálů, P. Gadasovi (Přírodovědecká fakulta, MU Brno) za spolupráci při laboratorním studiu a S. Houzarovi (Moravské zemské muzeum) za jeho pomoc při tvorbě rukopisu. Poděkování patří rovněž dvěma recenzentům za jejich kritické zhodnocení článku a připomínky vedoucí ke zkvalitnění předkládané práce.

## LITERATURA

- BERRY, L. G., 1950: On pseudomalachite and cornetite. - *Amer. Mineral.* 35, 365-385.
- BURNHAM, Ch. W., 1962: Lattice constant refinement. - *Carnegie Inst. Washington Year Book* 61, 132-135.
- CIESIELCZUK, J., JANECZEK, J., DULSKI, M., KRZYKAWSKI, T., 2016: Pseudomalachite-cornwallite and kipushite-philipsburgite solid solutions: chemical composition and Raman spectroscopy. - *Eur. J. Mineral.* 28, 555-559.
- DOLEŽEL, J., 2004: Cruciburgensis monetae magister: několik poznámek k problému jeho identifikace. - *Archeolog. rozhl.*, 56, 401-410.
- GHOSE, S., 1963: The crystal structure of pseudomalachite,  $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ . - *Acta Cryst.* 16, 124-128.
- HOLUB, M., 2005: Nakolik mohly chudé, stříbro obsahující rudy zajímat prospektory v polovině 13 století?. - *Archeolog. rozhl.*, 57, 573-580.
- HUTTON, C. O., 1959: An occurrence of pseudomalachite at Safford, Arizona. - *Amer. Mineral.* 44, 1298-1301.
- HYRŠL, J., 1991: Three polymorphs of  $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$  from Lubietová, Czechoslovakia. - *N. Jb. Miner. Mh.*, 6, 281-287.
- KRATOCHVÍL, J., 1960: Topografická mineralogie Čech III (I-K). - *Nakl. Československé akademie věd*, 407 p.
- KRATOCHVÍL, J., 1961: Topografická mineralogie Čech IV (L-N). - *Nakl. Československé akademie věd*, 384 p.
- MALÝ, K. D., SEJKORA, J., 2004: Supergenní Cu a Bi mineralizace na lokalitě Tři Sekery u Mariánských Lázní. - *Bull. mineral-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)*, 12, 136-139.
- MRÁZEK, Z., 1982: Předběžná zpráva o mineralogických nálezech na Pošepného žile ve Vrančicích. - *Vlastivědný sborník Podbrdská*, 22, 79-86.
- MRÁZEK, Z., ŠVIHNOS, I., 1980: Nové minerály z Vrančic. - *Čas. Mineral. geol.*, 25, 1, 95-96.
- NĚMEC, D., 1979: Kyzové zrudnění u Křizové (Železné hory). - *Věst. ústř. Úst. geol.*, 54, 5, 227-283.
- ONDRUŠ, P., 1993: ZDS - A computer program for analysis of X-ray powder diffraction patterns. - *Materials Science Forum*, 133-136, 297-300, EPDIC-2. Enchede.
- ONDRUŠ, P., HYRŠL, J., 1989: New finds and revision of secondary minerals from Příbram district. - *Acta Univ. Carol. - Geologica*, 4, 521-533.
- PAULÍŠ, P., 2011: Nový přehled minerálů České republiky a jejich lokalit - 1. díl. - Vyd. Kuttna Kutná Hora, 112 p.
- PIRET, P., DELIENS, M., 1988: Description de la ludjibaïte, un polymorphe de la pseudomalachite,  $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ . - *Bull. de Minéralogie* 111, 167-171.
- POUCHOU, J. L., PICHOR, F., 1985: "PAP" ( $\varphi - \rho - Z$ ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: Armstrong J. T. (ed.): *Microbeam Analysis*, 104-106. - San Francisco Press, San Francisco.
- SHOEMAKER, G. L., ANDERSON, J. B., KOSTINER, E., 1977: Refinement of the crystal structure of pseudomalachite. - *Amer. Mineral.* 62, 1042-1048.
- SHOEMAKER, G. L., Anderson, J. B., Kostiner, E., 1981: The crystal structure of a third polymorph of  $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ . - *Amer. Mineral.*, 66, 169-175.
- SIEBER, N. H. W., TILLMANN, E., MEDENBACH, O., 1987: Hentschelite,  $\text{CuFe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ , a new member of the lazulite group, and reichenbachite,  $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ , a polymorph of pseudomalachite, two new copper phosphate minerals from Reichenbach, Germany. - *Amer. Mineral.*, 72, 404-408.
- ŠTEVKO, M., SEJKORA, J., OZDÍN, D., 2008: Henclová - nová lokalita pseudomalachitu v Slovenskej republike. - *Bull. mineral-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 16, 36-39.
- TUČEK, K., 1970: Naleziště českých nerostů a jejich literatura 1951-1965. - *Nakl. Československé akademie věd*, 882 p.
- VACHTL, J., 1962: Hlínečné starší paleozoikum a jeho vztahy k sousedním oblastem. - *Sbor. Ústř. Úst. geol.*, Odd. geol., 27, 139-174.
- VELÍMSKÝ, T., 2002: Cruburgensis magister monetae aneb historie jednoho omylu. Příspěvek k dějinám městského meliorátu v českých zemích ve druhé a třetí čtvrtině 13. století. In: C. Buško, J. Klápště, L. Leciejewicz, S. Moździoch (red.), *Civitas & Villa. Miasto i wieś w średniowiecznej Europie Środkowej*. - Wrocław - Praha, 201-208.
- VODIČKA, J., 1961: Nerostné suroviny v Železných horách. - *Geol. průzk.*, 3, 67-71.
- YVON, K., JEITSCHKO, W., PARTHÉ, E., 1977: Lazy Pulverix, a computer program for calculation X-ray and neutron diffraction powder patterns. - *J. Appl. Cryst.* 10, 73-74.

## INTERNETOVÉ ODKAZY

[http://www.geology.cz/app/dud/php/foto\\_dd.php?id\\_=12](http://www.geology.cz/app/dud/php/foto_dd.php?id_=12) (přístup 2. 9. 2016)