

## ASOCIACE SUPERGENNÍCH SULFÁTŮ Z LOMU KONSTANTIN U VELKÉHO VRBNA (MORAVA, ČESKÁ REPUBLIKA)

SUPERGENE SULFATE ASSOCIATION FROM THE KONSTANTIN QUARRY NEAR VELKÉ VRBNO  
(MORAVIA, CZECH REPUBLIC)

DALIBOR MATÝSEK, JAKUB JIRÁSEK, TOMÁŠ PEK

### Abstract

Matýsek, D., Jirásek, J., Pek, T., 2024: Asociace supergenních sulfátů z lomu Konstantin u Velkého Vrbna (Morava, Česká republika). - Acta Musei Moraviae, Scientiae geologicae, 109, 1, 37-50 (with English summary).

*Supergene sulfate association from the Konstantin Quarry near Velké Vrbno (Moravia, Czech Republic)*

Konstantin Quarry, extracting graphite from 1977 until 2009, is situated on the outcrop of the graphite seams of the Velké Vrbno Unit, with uncertain Devonian age. The rock series includes metapelites, metacarbonates (calcite and dolomite marbles), quartzites and metavolcanites. It underwent Variscan metamorphism with the peak at ca. 11 kbar and 660 °C, i.e., in the amphibolite facies. Two graphite seams were extracted in the Konstantin Quarry. Both contain significant amount of sulfur - up to 11.1%. Up to now, only jarosite was identified as a secondary phase. New sampling, field emission scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray microanalysis revealed varied association of secondary sulfates. Namely, abundant botryoidal aggregates and crusts of white fibroferrite and pale-yellow slavíkite, partly corroded gypsum aggregates, and coatings of powdery hydroniumjarosite accompanying schwertmannite. Rosettes are infrequent and crusts of magnesiocopiapite, rare microscopic alunogen, hexahydrate and epsomite. This association shows rather early stage of oxidation alteration with the predominant Fe<sup>3+</sup>-sulfates, but with lack of reaction products with the surrounding rocks (metacarbonates). In this very low-pH environment, most of the recognized products are not final stages of Fe<sup>3+</sup> hydrolysis and still have significant acidification potential. We expect that during the time, mineral association will shift towards pickeringite-halotrichite series minerals and epsomite.

*Key words:* sulfate, slavíkite, fibroferrite, graphite, acid mine drainage, Silesicum, Czech Republic

Dalibor Matýsek, Department of Geological Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB - Technical University of Ostrava, 17. listopadu 15/ 2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Czech Republic, e-mail: dalibor.matysek@vsb.cz

Jakub Jirásek, Department of Geology, Faculty of Science, Palacký University Olomouc, 17. listopadu 1192/12, 771 46 Olomouc, Czech Republic, Czech Republic, e-mail: jakub.jirasek@upol.cz

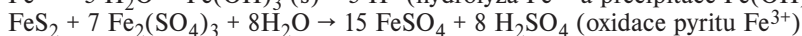
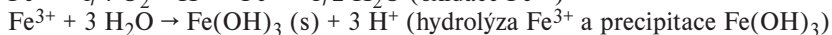
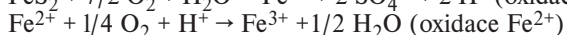
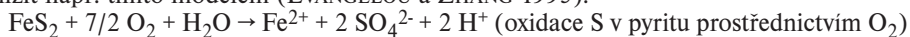
Tomáš Pek, Department of Geological Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB - Technical University of Ostrava, 17. listopadu 15/ 2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Czech Republic, Czech Republic, e-mail: tomas.pek@vsb.cz

### ÚVOD

Sulfidické minerály jsou v prostředí s přítomností kyslíku termodynamicky nestabilní, což nutně vede k jejich postupné destrukci za vzniku složité paragenese sekundárních sulfátů. Jak sulfidy, především pyrit a markazit, tak i jejich rozkladné produkty jsou v přírodě velmi hojné a vyskytují se prakticky ve všech typech hornin a geologických prostředích. Al-

terační procesy i vznikající fáze jsou globálně intenzivně sledované a studované, poněvadž představují významný faktor environmentálních rizik, spojených s těžební činností. Důvodem je především jejich acidifikační potenciál, obvykle snadná rozpustnost produktů a obsah řady potenciálně problematických chemických prvků způsobujících tzv. ARD či AMD, tj. acid rock/mine drainage (např. SIDENKO *et al.* 1998; HAMMARSTROM *et al.* 2005; MONCUR *et al.* 2015; D'ORAZIO *et al.* 2021).

K zvětrávání pyritu, geochemii procesů, detailům kinetiky reakcí, reakčnímu mechanismu, doprovodným mineralogickým změnám a v neposlední řadě environmentálním impaktům atd. existuje bezpočet literárních odkazů. Samotná oxidace pyritu je elektrochemickou reakcí, při které dochází v postupných krocích k přenosu sedmi elektronů z každého atomu síry. Protože pyrit je polovodič, tak k oxidaci dochází na anodickém místě (RIMSTIDT a VAUGHAN 2003). Detailní reakční mechanismus je extrémně komplikovaný a je ovlivňován i chemickým složením prostředí (DOS SANTOS *et al.* 2016). Běžně uváděná reakční schémata reprezentují spíše látkové bilance než skutečné reakční mechanismy. Můžeme je přiblížit např. tímto modelem (EVANGELOU a ZHANG 1995):



Oxidačním faktorem mohou být kromě  $\text{O}_2$  také ionty  $\text{Fe}^{3+}$ , které pak dominují v prostředích s  $\text{pH} < 4,5$  (EVANGELOU a ZHANG 1995). Procesy oxidace jsou také kineticky výrazně ovlivňovány působením extrémofilních bakterií (např. *Acidithiobacillus*, *Leptospirillum* atd).

Specifickým případem sekundární sulfátové mineralizace jsou výskyty vázané na grafitové polohy a grafitem bohaté horniny. Ty na našem území nebyly podrobněji studovány, přestože produkce grafitu byla významná i z celosvětového hlediska. V oblasti jižních Čech nověji publikovali drobné nálezové zprávy o hexahydritu a copiapitu z Bližné ZIKES a WELSER (2008) a ZIKES *et al.* (2005), kritický pohled na dříve publikované sekundární minerály z okolí Černé připravil HOUZAR (2016). V prostoru Moravy podává o sekundárních minerálech grafitických hornin obecný přehled článek HOUZARA (1998). Z něj vyplývá, že až na vzácné výjimky (např. fosfáty v grafitických horninách moldanubika) nebyly zdejší supergenní minerály studovány moderními mineralogickými metodami z důvodu jejich velmi omezené dostupnosti a malé sběratelské atraktivitivy.

V tomto ohledu vyniká lom Konstantin u Velkého Vrbna, kde byl grafit těžen až do roku 2009 (STARÝ *et al.* 2013), a který je v současnosti opuštěný. V posledních dvaceti letech se zde v blízkosti grafitových poloh vyvinuly povlaky supergenních sulfátů, jejichž bližší charakterizaci věnujeme tento příspěvek.

## GEOLOGICKÁ SITUACE

Z pohledu regionálně-geologické rajonizace se studovaná lokalita nachází na severovýchodním okraji Českého masivu, v sileziku. To je tvořeno brunovistulickým jádrem proterozoického stáří a jeho obalovou sérií, nejspíše spodnopaleozoickou. Příkrovová tektonika během variské orogeneze a s ní spojené metamorfni procesy vyústily v šupinatou stavbu s třemi typickými strukturními klenbami (brachyantiklinálami), označovanými od západu k východu jako velkovrbenská, keprnická a desenská (např. SKÁCEL 1979; CHÁB *et al.* 2008). Typická je metamorfni zonálnost klesající směrem k východu, s vrcholem ve velkovrbenské jednotce okolo 5–7 kbar a 500–540 °C (FOJT *et al.* 1994), 460–610 °C (LOSOS a HLADÍKOVÁ 1994), příp. 11 kbar a 660 °C (KOŠULÍKOVÁ a ŠTÍPSKÁ 2007) a eklogitech přilehlého staroměstského pásma okolo 680–720 °C a 11–13 kbar (ŽÁČEK 1996).

Velkovrbenská klenba je tektonicky omezena na západě nýznerovským a na východě ramzovským nasunutím. Dosud nepanuje jasná shoda na severním ohraničení jednotky (viz CHÁB *et al.* 2008). Po stránce petrografické se skládá z neoproterozoického jádra tvo-

řehého tonalitovými a granitickými ortorulami (KRÖNER *et al.* 2000) a metamorfovaného obalu, který obsahuje metapelity, metakarbonáty, kvarcicity a kyselé i bazické metavulkanity (KOPA 1989). O stáří obalových metamorfik se vedly dlouho mezi geology diskuze. KVĚTONĚ (1951) je považoval za ordovické až silurské, ZAPLETAL (1954) nejméně zčásti a MÍSAŘ (1958) zcela za proterozoické a samotnou grafitovou sérii za do ní zavrásněný silur. Devonské stáří připouští na základě nepříliš jasných fosilních zbytků v metakarbonátech až HLADIL a ČEJCHAN (1994). To se dnes považuje za pravděpodobné na základě geologického kontextu širšího okolí, protože přímé paleontologické důkazy v metasedimentech velkovrbenské klenby stále chybí.

Petrografickou situaci velkovrbenské klenby se zabývala řada prací. Z publikovaných lze vyzdvihnout práce KVĚTONĚ (1951) a FOJTA *et al.* (1994), založené na novém mapování, vzorkování a kritickém zhodnocení starších poznatků. I když je celý horninový sled postížen silnou dynamometamorfózou, je zřejmé, že tzv. grafitová série velkovrbenská definovaná KVĚTONĚM (1951) se skládá z metabazitů (metatufy, metatufity, bazická metaintruziva, metagabra) a sledu metasedimentů (kvarcicity, grafitické břidlice, vápenaté a hořečnaté mramory). Grafitem bohaté polohy provázejí metakarbonáty po celém obvodu klenby a jasně tak vyznačují její strukturu – viz geofyzikální obraz grafitonosných zón publikovaný KLABENOUBOU (1989). V podloží metakarbonátů se vyskytují biotitické pararuly a granátické svory, lokálně se vyskytují pegmatitové žíly.

Samotný lom Konstantin (obr. 1) odkrývá kromě dvou grafitových slojí s velmi variabilní mocností, nazvaných Zpátečka a Platejs, intenzivně provrásněné sedimenty. V nadloží grafitových poloh jsou to jemně až středně zrnité dolomity, grafitické dolomity, dolomitové mramory a grafitické dolomitové mramory. V podloží grafitových poloh se nachází krystalické grafitické břidlice, pararuly, amfibolity a lokálně kyselé metavulkanity (ŠMŮLA 1994). Grafitové polohy obsahují významné množství sulfidické síry – 0,01 až 13,15 % s tím, že obsah síry roste do intervalu 30–80 m hloubky pod původním terénem (GOTTWALD *et al.* 1993).



Obr. 1. Situace v lomu Konstantin v roce 2003, zobrazující otvorku sloje Platejs. Foto J. Jirásek.

Fig. 1. Konstantin Quarry in 2003, when the Platejs graphite seam was exploited. Photo J. Jirásek.

Po mineralogické stránce existuje o lomu Konstantin pouze minimální množství publikovaných údajů s výjimkou prací týkajících se přímo grafitu (např. LOSOS a HLADÍKOVÁ 1994). Bez analytických údajů zmiňuje síru ze štoly Konstantin ve Velkém Vrbně KRUŽA (1977), což autoři tohoto příspěvku považují za pravděpodobnou záměnu se žlutým práškovitým minerálem jarositové skupiny. KRUŽA (1978) ve výčtu zmiňuje flogopit, chalkopyrit, kalcit, *limonit*, *manganomelan*, melanterit, pyrhotin, sádrovec a tremolit z odkluzu téhož dolu, opět bez detailů k jejich identifikaci. Nověji zde byly popsány dvě generace tremolitu, z toho jedna přítomná přímo v grafitem bohatých polohách (HLADIL a ČEJCHAN 1994; REIF *et al.* 2000). Dále je z ložiska Konstantin znám jarosit ve formě jemných povlaků a zemitých agregátů šedavě až okrově žluté barvy, vázaných na grafit a grafitické horniny s pyritem. ZIMÁK a GÁBA (1990) ho identifikovali pomocí práškové rentgenové difrakce a infračervenou spektrální analýzou, DOKOUPILOVÁ a SULOVSKÝ (2007) pak pomocí práškové rentgenové difrakce a elektronových mikroanalýz jako jarosit s 10–30% zastoupením hydroniumjarositové komponenty.

Z oblasti velkovrbenské skupiny (klenby) mimo ložisko Konstantin existuje pouze krátká zmínka o výskytu slavikitu na výchozu kyzové impregnace u staré šachty na ložisku v Branné (ROST 1955). FOJT *et al.* (1994) mezi produkty zvětrávání na grafitovo-kyzovém historickém ložisku Barbora u Petříkova zmiňují alofán, goethit, lepidokrokrit, melanterit, sádrovec a nejistý „glockerit“ (tj. v dnešním pohledu schwertmannit).

## HISTORIE TĚŽBY NA LOKALITĚ

Literárně je doložená historie těžby grafitu v okolí Starého Města pod Sněžníkem od 18. století. Těžba se zpočátku soustředila na oblast Branné a Malého Vrbna, ale prospekce a těžba malého rozsahu probíhala i v okolí (HARAZIM 1972, 1976; ZELINGER *et al.* 1998). V prostoru dnešního lomu Konstantin byla položena důlní míra Konstantin 17. května 1846 podnikatelem Alexandrem Buhlem a důlní míra Josef(a) náležící Josefu Lengsfeldovi v roce 1853 (MZA 1853). V roce 1863 byla k těmto důlním mírám, v upraveném vymezení a přejmenovaným na Konstantinzeche I a II, připojena nově vytýčená důlní míra Libor (MZA 1863). Uvedené důlní míry zůstaly v této podnikatelské rodině a jejich vlastnictví přešlo na společnost Altstädter Alberti-Graphitgewerkschaft ze Starého Města nejpozději roku 1910 (MZA 1910). Podle dochovaných map zde probíhala těžba malého rozsahu hlubinným způsobem jámou, později štolou (ZELINGER *et al.* 1998).

Poválečná doba přinesla jak změny majetkové (těžbu převzal stát), tak zvýšenou poptávku po grafitu a s ní spojený geologický a zejména geofyzikální průzkum okolí. Ten kromě jiného potvrdil existenci velkého grafitového ložiska v dolové míře Konstantin, ověřeného technickými pracemi v letech 1971–1976 (HARAZIM 1976, ŠMŮLA 1994). Dobývací prostor Velké Vrbno I byl stanoven na konci roku 1976 a rozšířen v letech 1985 a 1994 (ZELINGER *et al.* 1998). Vzhledem k poměrně velkému rozsahu grafitonosné struktury (směrná délka ca. 800 m) byla otvírka ložiska provedena povrchovým lomem Konstantin a zároveň ražbou průzkumné štoly Barborka (1983–1990), která měla ověřit vývoj a parametry grafitových poloh pokračujících do hloubky (ŠMŮLA 1994). Tento závod Rudních dolů Jeseník byl v roce 1994 privatizován metodou přímého prodeje předem určenému vlastníkovi (ZELINGER *et al.* 1998). V lomu Konstantin byl díky příznivější ekonomice těžby, než tomu bylo u hlubinných dolů, grafit těžen až do roku 2009 (STARÝ *et al.* 2013). Jde tak o naše poslední těžené ložisko grafitu.

## METODIKA VÝZKUMU

Pro identifikaci fázového složení hornin a identifikaci minerálních fází byla využita prášková rentgenová difrakční analýza na Institutu geologického inženýrství na VŠB-TU v Ostravě (analytik D. Matýsek). Měření probíhalo na difraktometru Bruker-AXS D8 Advance s pozičně citlivým detektorem LynxEye za podmínek: záření CuK $\alpha$ /Ni filtr, 40 kV/40 mA, krok 0.014° 2 $\theta$ , čas na kroku 0.25 s, součet pěti opakovaných měření. Především pro ověře-

ní správnosti interpretace a také pro výpočty mřížkových parametrů byla použita upravená Rietveldova metoda zpřesňování strukturních dat z práškové RTG difrakce. Byl použit program Bruker-AXS Topas, verze 5. Vstupní strukturní modely pro běžné horninotvorné minerály, sádrovec a alunogen byly převzaty z Bruker-AXS Structural database. Strukturní model pro slavíkit byl převzat z PARAFINIUK *et al.* (2010), pro fibroferit model podle VENTRUTI *et al.* (2016), pro minerál copiapitové skupiny byl použit model magnesiocopiapitu podle SÜSSE (1972) a pro minerál jarosit-hydronium jarositové řady byla použita struktura hydroniumjarositu, kterou publikovali BASCIANO a PETERSON (2007).

Morfologický charakter sulfátové mineralizace prakticky vylučuje přípravu leštěných preparátů pro kvantitativní elektronové mikroanalýzy. Problematickou je i nedostatečná velikost zrn minerálů (viz dále). Sledování morfologie a pouze orientační semikvantitativní chemické složení vzorků bylo analyzováno na přírodním povrchu vzorků za použití autoemisního elektronového mikroskopu FEI Quanta-650 FEG od firmy FEI (nyní Thermo Fisher Scientific). Chemické složení minerálů bylo ověřováno energiově disperzním analyzátozem (EDS); analyzátozem EDAX Elect plus. Jednalo se o bezstandardové analýzy s použitím korekce obsahů lehkých prvků na základě sady standardů. Mikroskop pracoval za podmínek (EDS mikroanalýzy): napětí 20 kV, proud 8–10 nA, průměr svazku 4,5 až 6  $\mu\text{m}$ , snížené vakuum s tlakem v komoře 50 Pa, vzorky bez pokovení. Identifikace spektrálních linií byla prováděna s využitím spektrálního rozkladu za použití funkce holographic peak deconvolution. Fotografická dokumentace byla prováděna při napětí 10 kV a průměru svazku 4 až 4,5  $\mu\text{m}$ .

## VÝSLEDKY

Ve spodní části lomu, na odkryvech grafitových poloh a v jejich těsném okolí (obr. 2), byly zjištěny poměrně bohaté povlaky a krusty sekundárních minerálů. Ty mají podobu ledvinitých kůr a náteků nejčastěji bílé nebo světle žluté či žlutozelené barvy. Tyto sulfátové kůry ne-



Obr. 2. Situace v lomu Konstantin v roce 2023, se zvýrazněním oblastí výskytu supergenních sulfátů na výchozu sloje Platejs. Foto J. Jirásek.

Fig. 2. Konstantin Quarry in 2023, with marked occurrence of supergene sulfates bound to the Platejs graphite seam. Photo J. Jirásek.

vykazují makroskopicky zřetelnou krystalickou stavbu, na rozdíl od kůr nažloutlého sádrovce, který je hojný spíše v podloží grafitové sloje. V nadložních metakarbonátech a metasedimentech byly lokálně zjištěny pouze drobné zlatožluté nálety, patřící minerálu jarositové skupiny.

### Obecný popis minerálních asociací

Předmětem laboratorního studia byly především sekundární minerály na odkryvech grafitových slojí a jejich těsném okolí. Pomocí práškové RTG difrakční analýzy, elektronové mikroskopie a orientačních semikvantitativních EDS mikroanalýz byly zjištěny tyto skutečnosti:

- 1) Dominantními složkami alteračních krust na grafitu jsou fibroferrit, slavíkit a v podloží slojí i sádrovec. Poměrně hojně byl dále zjištěn minerál jarositové skupiny (hydronium-jarosit s ca. 25–30 mol.% jarositové komponenty) a minerál copiapitové skupiny (magnesiocopiapit). Vzácně a pouze v podobě mikroskopických agregátů na fibroferritu byl dále zjištěn alunogen a hexahydrit. Lokálně se vyskytující hnědý tmel a povlaky, tvořené oxihydroxidy Fe, téměř s jistotou odpovídají schwermannitu.
- 2) Fáze, vytvářející sulfátovou krustu, mají velmi malé rozměry (především tloušťku, která je pod 1  $\mu\text{m}$ ), což neumožňuje provádění kvantitativních mikroanalýz na leštěných površích například pomocí WDS metody. Pozoruhodným zjištěním je také až uniformní rozdělení velikostí částic některých zjištěných složek (slavíkit, copiapit). Pravděpodobně to svědčí o probíhajících rekrystalizacích v sulfátové krustě (Ostwaldovo zrání) a vznik z amorfního gelovitého prekurzoru.
- 3) V grafitem bohatých horninách v těsném okolí sulfátové krusty byl běžně zjištěn residuální pyrit. Na styku se sulfáty je zřetelně korodovaný. V horninách tedy stále zůstává zachována značná část původního pyritu.

### Detailní informace k jednotlivým zjištěným minerálům

**Fibroferrit** –  $\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  – je dominantní složkou v bíle zbarvených ledvinitých krustách (obr. 3). Ve skenujícím elektronovém mikroskopu (dále jen SEM) je velmi



Obr. 3. Bílý ledvinitý agregát obsahující převážující fibroferrit. Velikost 6 × 5 cm. Foto J. Jirásek.

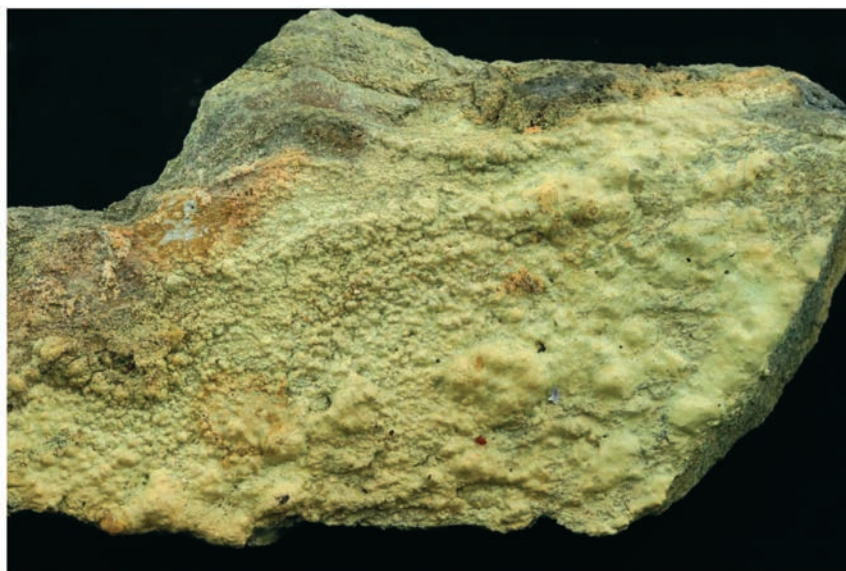
Fig. 3. White botryoidal aggregate containing dominant fibroferrite. Size 6 × 5 cm. Photo J. Jirásek.

jemně vláknitý. Vlákna bývají paralelně uspořádaná (obr. 5A,B), mívají průměr do 1  $\mu\text{m}$  a max. délku do 150  $\mu\text{m}$ .

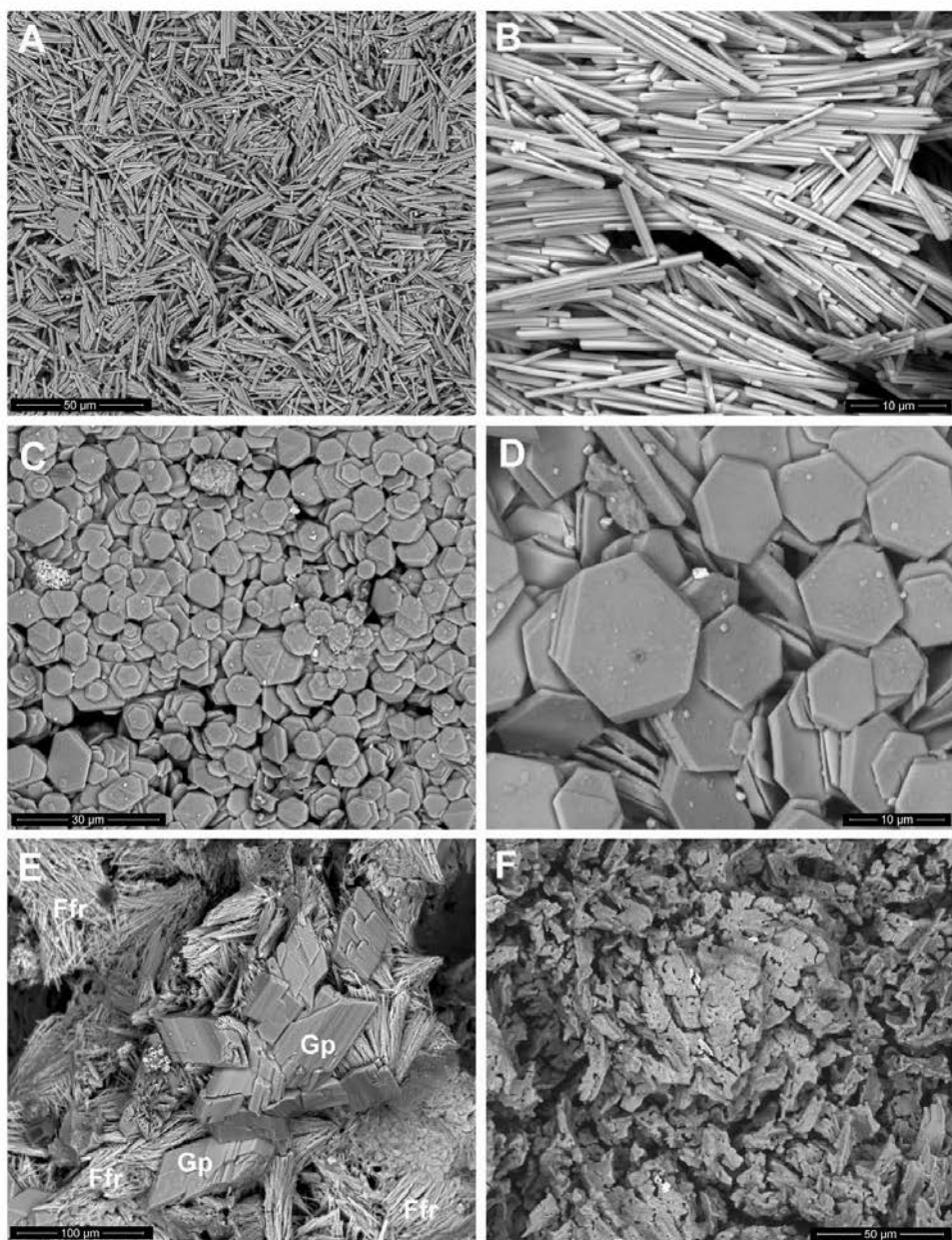
**Slavikit** -  $(\text{H}_3\text{O}^+)_3\text{Mg}_6\text{Fe}_{15}(\text{SO}_4)_{21}(\text{OH})_{18} \cdot 98 \text{H}_2\text{O}$  - vytváří na horninových úlomcích světle žlutozelené ledvinité povlaky a krusty na plochách i kolem  $10 \times 10 \text{ cm}$  a tloušťce do 1 cm (obr. 4). V SEM vytváří drobné pseudo-hexagonální tabulky, vzniklé kombinací romboedru a dominantního bazálního pinakoidu, o velikosti do 10  $\mu\text{m}$  a tloušťce pod 1  $\mu\text{m}$  (obr. 5C,D). Tabulkovité krystalky bývají orientované paralelně s povrchem krust. Orientační EDS mikroanalýzy neobsahují Na ani ve stopách a dobře tudíž odpovídají inovovanému vzorci tohoto minerálu podle PARAFINIUKA *et al.* (2010), tj. zcela bez  $\text{Na}^+$  iontů.

**Sádrovec** -  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  - je hlavní složkou drobně krystalických kůr na grafitových slojích a v jejich podloží. Bývá nažloutle zbarven jemně rozptýleným minerálem jarositové skupiny. V SEM bylo ověřeno jeho pro sádrovec obvyklé monoklinické omezení v podobě sloupcovitých krystalků o velikosti kolem 100  $\mu\text{m}$  (obr. 5E), často výrazně korodovaných (obr. 5F).

**Hydroniumjarosit** -  $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  - vytváří především zlatožluté práškovité povlaky v puklinách grafitických hornin pod sulfátovou krustou. Je extrémně jemnozrnný s velikostí částic pod 1, max. 2  $\mu\text{m}$ . Morfologicky ho tvoří romboedry v kombinaci s bazálním pinakoidem. Obdobný je i jarosit, tvořící povlaky na metasedimentárních horninách v nadloží slojí. Druhý typ hydroniumjarositu byl zjištěn na povrchu hornin tmelečných Fe-oxihydroxidy (schwertmannitem). Tam tvoří komplikované růžicovité srůsty mnoha romboedrů o velikosti kolem 5  $\mu\text{m}$  (obr. 6A). Hydroniumjarosit je za předpokladu, že minerál neobsahuje podstatný podíl Al (tj. alunitové, hydroniumalunitové či natroalunitové komponenty) možné od jarositu a natrojarositu odlišit podle hodnot mřížkových parametrů (viz diagramy v BASCIANO a PETERSON 2007, 2008). Studovaný materiál podle hodnot mřížkových parametrů difrakčně odpovídá hydroniumjarositu s ca. 25–30 mol.% jarositové komponenty, v případě EDS mikroanalýz jsou Na i K pod mezí detekce. DOKOUPÍLOVÁ a SULOVSKÝ (2007) z lokality studovali chemicky odlišný typ jarositové fáze.



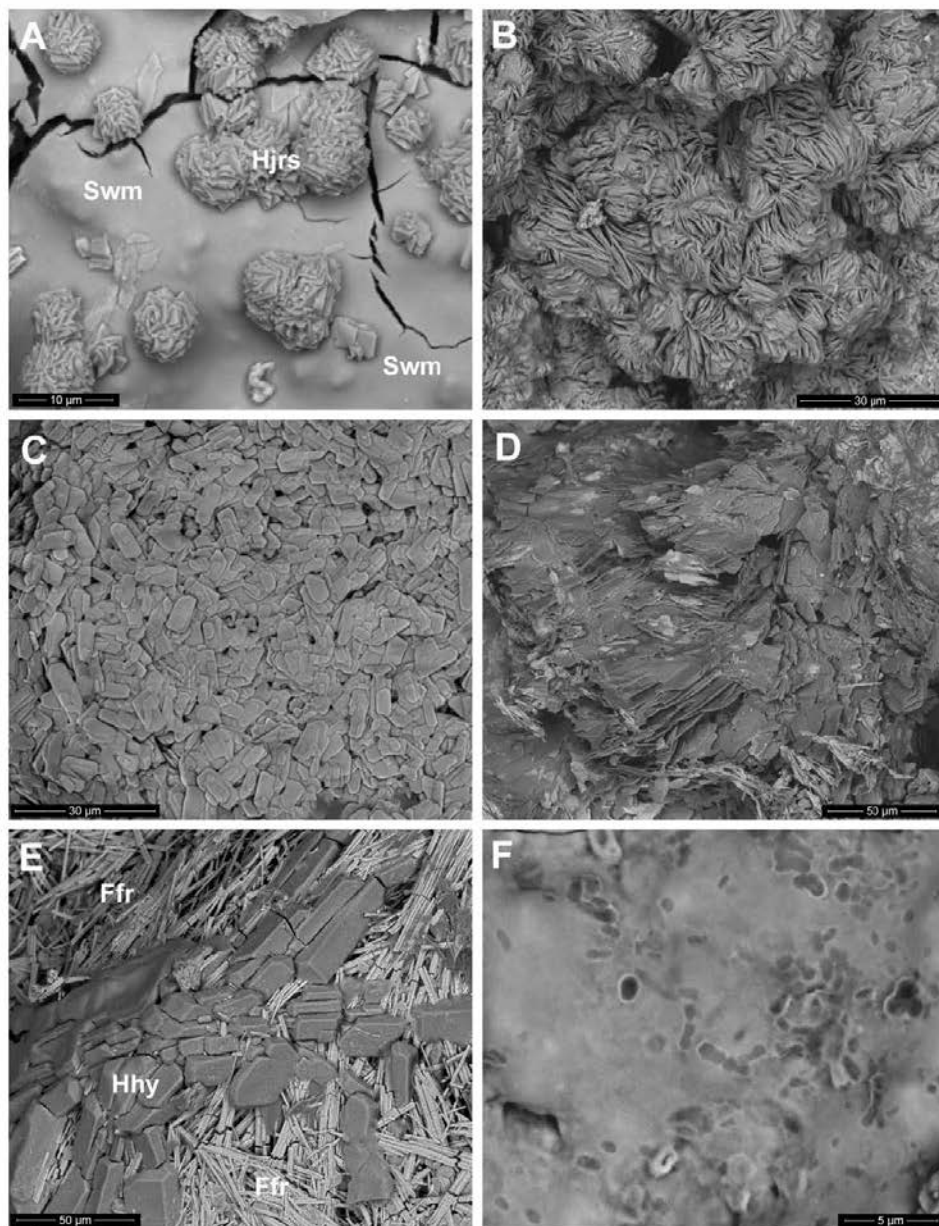
Obr. 4. Světle žlutozelený povlak obsahující převažující slavikit. Velikost 11  $\times$  7 cm. Foto J. Jirásek.  
Fig. 4. Pale yellow-green coating containing dominant slavikite. Size 11  $\times$  7 cm. Photo J. Jirásek.



Obr. 5. Vybrané minerály zobrazené pomocí zpětně odražených elektronů. A a B - vláknitý fibroferrit, C a D - pseudohexagonální tabulky slavikitu, E - sádrovec (Gp) na fibroferritu (Ffr), F - silně korodovaný agregát sádrovice. Foto D. Matýšek, 2023.

Fig. 5. BSE images of selected mineral phases. A a B - fibrous fibroferrite, C a D - pseudo-hexagonal tables of slavikite, E - gypsum (Gp) on fibroferrite (Ffr), F - strongly corroded gypsum aggregate. Photo D. Matýšek, 2023.





Obr. 6. Vybrané minerály zobrazené pomocí zpětně odražených elektronů. A - růžicovité agregáty hydroniumjarositu (Hjrs) na schwertmannitu (Swm), B - růžicovité agregáty magnesiocopiapitu, C - pseudohexagonální tabulky magnesiocopiapitu, D - agregát tenké tabulkovitého alunogenu, E - tlusté sloupcovité krystaly hexahydritu (Hhy) na fibroferritu (Ffr), F - bakterie zachycené ve schwertmannitové kůře. Foto D. Matýšek, 2023.

Fig. 6. BSE images of selected minerals. A - hydroniumjarosite rosettes (Hjrs) on schwertmannite (Swm), B - rosettes of magnesiocopiapite, C - pseudo-hexagonal magnesiocopiapite tables, D - thin tables of alunogen, E - coarse columnar hexahydrate (Hhy) on fibroferrite (Ffr), F - bacteria trapped on schwertmannite crust. Photo D. Matýšek, 2023.

**Magnesiocopiapit** -  $\text{MgFe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$  - byl zjištěn ve dvou morfolo- gických formách. Jednak tvoří drobné růžicovité agregáty (obr. 6B) lokalizované na povr- chu krust tvořených slavíkitem nebo fibroferritem, složené z prorostlých a zvlněných tabulek. Druhá forma je makroskopicky nerozlišitelná od slavíkity - jde o nažloutlé ledvinité povlaky. V SEM a EDS je magnesiocopiapit podobný slavíkity. Vytváří také pseudohehexagonální tabulky (obr. 6C), které jsou ale obvykle diagonálně protažené nebo zvlněné. Chemické složení magnesiocopiapitu je podle orientačních EDS analýz od slaví- kitu prakticky neodlišitelné. Velmi významný je ale rozdíl v RTG-difrakčních záznamech. U minerálů copiapitové skupiny existují dva typy strukturního uspořádání (MAJZLAN a MI- CHALLIK, 2007), odlišujících se vzájemnou orientací strukturních segmentů ve vrstvách. De facto se jedná o polytypy patřící do stejné prostorové grupy P-1. Studovaný materiál dobře odpovídá typu MG výše uvedených autorů, resp. také odpovídá strukturnímu mo- delu, který publikoval SÜSSE (1972) jako copiapit, ale podle současné terminologie odpo- vidá magnesiocopiapitu.

**Alunogen** -  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$ , **hexahydrit** -  $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , **resp. epsomit** -  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  - jsou u studovaných vzorků pozorovatelné pouze v SÉM. Alunogen je vyvinut ja- ko velmi tenké tabulkovité agregáty s nízkou odrazností elektronů (obr. 6D), hexahydrit má podobu zrn bez vnějšího omezení, vzácně tvoří i tlustě sloupcovité krystaly (obr. 6E). Mi- nerály jsou lokalizované na povrchu krust fibroferritu nebo slavíkity. Minoritní příměsi alu- nogeny a obou hydrátů  $\text{MgSO}_4$  byly zjištěny i v difrakčních záznamech. Přítomnost he- xahydritu vedle epsomitu je ovlivňována aktuální vlhkostí prostředí (i při uskladnění vzorků) a nemá proto velký význam problematiku řešit (např. CHIPERA a VANIMAN 2007; MITCHELL 1978).

**Schwertmannit** -  $\text{Fe}^{3+}_{16}(\text{OH},\text{SO}_4)_{12-13}\text{O}_{16} \cdot 10-12 \text{H}_2\text{O}$  - je pomocí RTG difrakce z důvodu nízké krystalinity prakticky neidentifikovatelný. Minerál vytváří na puklinách a površích klastů ledvinité povlaky gelovité povlaky (obr. 6F), které jsou temně hnědé až červenohnědé. Při velmi velkém zvětšení je možné na površích i lomných plochách agregá- tů v SEM pozorovat náznaky listkovitého omezení částic a přítomnost bakterií tyčinkovi- tého tvaru (obr. 6F). Podle relativně vysokých obsahů síry v EDS analýzách ( $\text{SO}_3$  v pro- centech, atomární poměry Fe/S kolem 4 až 5) se téměř s jistotou jedná o schwertmannit. Příměs ferrihydritu -  $\text{Fe}^{3+}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$  - ale není možné zcela vyloučit.

Mřížkové parametry studovaných fází a jejich srovnání s dříve publikovanými údaji jsou uvedeny v tabulce 1. Výjimkou je schwertmannit, jehož difrakční záznam je z důvodu nízké krystalinity neprůkazný.

## DISKUZE A ZÁVĚR

V příspěvku byla popsána minerální parageneze spojená se zvětráváním pyritu obsa- ženém v grafitových polohách metasedimentů. Zjištěn byl hojný sádrovec, fibroferrit, sla- vikit, hydroniumjarosit a také pravděpodobný schwertmannit. V menším množství jsou do- provázené magnesiocopiapitem a ve stopovém množství také alunogenem a hexahydritem. V materiálu grafitových poloh je stále značná zásoba nealterovaného pyritu.

Tato minerální parageneze ukazuje spíše na rané stádium oxidační alterace, kdy vznikají přednostně  $\text{Fe}^{3+}$  sulfáty, ale nedochází ještě k významnějším reakcím produktů oxidace pyritu s okolním horninovým prostředím. Minerální parageneze ukazuje na sil- ně kyselé prostředí, ve kterém uvedené minerály vznikají, neboť většina z nich nejsou ko- nečnými produkty hydrolyzy  $\text{Fe}^{3+}$  iontů a mají stále značný acidifikační potenciál. Ko- nečnými produkty jsou goethit nebo schwertmannit. Fibroferrit a patrně i slavikit jsou de facto metastabilní fáze, které v dlouhodobějším měřítku podléhají přeměnám (MAJZ- LAN *et al.* 2017). JERZ a RIMSTIDT (2003) pokládají fibroferrit za jeden z nejkyselější re- agujících minerálů. Na studované lokalitě nebyly prakticky vůbec zjištěny typické pro- dukty reakcí mezi kyselými produkty oxidace pyritu a horninovým prostředím, jako jsou

např. minerály řady pickeringit-halotrichit, další a zjištěny byly pouze stopy epsomitu či hexahydritu. Na řadě lokalit, např. v OKR (MATÝSEK *et al.*, 2014) právě tyto fáze převažují.

Zjištěná minerální parageneze je dost podobná například paragenezi na historické lokalitě Valachov u Rakovníka (např. SEJKORA *et al.* 2014 a starší práce), což je také typová lokalita slavíkity (JIRKOVSKÝ a ULRICH 1926). Z lokality jsou známy minerály: alunogen, amoniojarosit, botryogen, epsomit, fibroferit, halotrichit, jarosit, melanterit, natrojarosit, pickeringit, sádrovec a minerály skupiny copiapitu. Stejně jako v případě lokality Valachov u Rakovníka je velmi pravděpodobné, že fibroferit vzniká krystalizací z gelového prekursoru. Podle MAJZLANA (2020) tímto mechanismem vzniká celá řada fází při sulfidickém zvětvávání. Slavíkit a minerál copiapitové skupiny jsou pak velmi pravděpodobně alteračním produktem fibroferitu.

Tabulka 1. Mřížkové parametry vybraných sulfátů a jejich srovnání s publikovanými daty.

Table 1. Unit-cell parameters of selected sulfates and their comparison with the published ones.

Minerál	Vzorek	Mřížkové parametry
alunogen	Velké Vrbno	a = 7,425(2), b = 26,984(3), c = 6,048(1) Å, $\alpha = 89,63(2)$ , $\beta = 97,14(2)$ , $\gamma = 92,17(2)^\circ$
	Velké Vrbno	a = 7,420(4), b = 26,95(2), c = 6,080(4) Å, $\alpha = 90,05(4)$ , $\beta = 97,64(4)$ , $\gamma = 91,53(5)^\circ$
	Velké Vrbno	a = 7,444(4), b = 26,971(9), c = 6,061(3) Å, $\alpha = 90,12(3)$ , $\beta = 97,72(3)$ , $\gamma = 91,81(4)^\circ$
	Velké Vrbno	a = 7,438(3), b = 27,002(5), c = 6,072(2) Å, $\alpha = 90,12(2)$ , $\beta = 97,61(2)$ , $\gamma = 91,65(3)^\circ$
	FANG a ROBINSON (1976)	a = 7,420(6), b = 26,97(2), c = 6,062(5) Å, $\alpha = 89,57(5)$ , $\beta = 97,34(5)$ , $\gamma = 91,53(5)^\circ$
	KOŠEK <i>et al.</i> (2018)	a = 7,430(1), b = 26,932(2), c = 6,056(1) Å, $\alpha = 89,90(2)$ , $\beta = 97,44(2)$ , $\gamma = 91,95(1)^\circ$
	KOŠEK <i>et al.</i> (2018)	a = 7,425(1), b = 26,936(2), c = 6,057(1) Å, $\alpha = 89,99(2)$ , $\beta = 97,47(2)$ , $\gamma = 91,87(1)^\circ$
epsomit	Velké Vrbno	a = 11,866(2), b = 12,020(2), c = 6,864(2) Å
	BAUR (1964)	a = 11,868(10), b = 11,996(10), c = 6,857(7) Å
fibroferit	Velké Vrbno	a = 24,2006(6), c = 7,6607(4) Å
	Velké Vrbno	a = 24,1980(7), c = 7,6636(4) Å
	Velké Vrbno	a = 24,2000(0), c = 7,6578(4) Å
	MAJZLAN <i>et al.</i> (2018)	a = 24,153(6), c = 7,637(2) Å
	PDF2: 01-076-6186	a = 24,176, c = 7,656 Å
hexahydrít	Velké Vrbno	a = 10,109(2), b = 7,204(1), c = 24,460(3) Å, $\beta = 98,261(8)^\circ$
	ZALKIN <i>et al.</i> (1964)	a = 10,110(5), b = 7,212(4), c = 24,41(1) Å, $\beta = 98,30(5)^\circ$
jarosit-hydroniumjarosit	Velké Vrbno	a = 7,3386(4), c = 17,071(2) Å
	Velké Vrbno	a = 7,3480(3), c = 17,067(1) Å
	Velké Vrbno	a = 7,3412(6), c = 17,076(4) Å
	Velké Vrbno	a = 7,3410(3), c = 17,077(9) Å
	BROPHY a SHERIDAN (1965)	a = 7,355, c = 16,620 Å hydroniumjarosit a = 7,312, c = 16,980 Å natrojarosit a = 7,288, c = 17,192 Å jarosit
magnesiocopiapit	Velké Vrbno	a = 7,3503(4), b = 18,7969(8), c = 7,3941(4) Å, $\alpha = 91,368(5)$ , $\beta = 102,181(4)$ , $\gamma = 98,836(4)^\circ$
	Velké Vrbno	a = 7,355(3), b = 18,781(4), c = 7,398(3) Å, $\alpha = 91,25(4)$ , $\beta = 102,18(3)$ , $\gamma = 98,78(3)^\circ$
	SÜSSE (1972)	a = 7,342(7), b = 18,818(10), c = 7,389(4) Å, $\alpha = 91,45(4)$ , $\beta = 102,15(11)$ , $\gamma = 98,85(9)^\circ$
sádrovec	Velké Vrbno	a = 6,5300(2), b = 15,2090(3), c = 5,6800(2) Å, $\beta = 118,486(2)^\circ$
	PEDERSEN a SEMMINGSEN (1982)	a = 6,522(6), b = 15,202(14), c = 5,679(5), $\beta = 118,43(4)^\circ$
	KNIGHT <i>et al.</i> (1999)	a = 6,5277(5), b = 15,2074, c = 5,5769(6), $\beta = 118,494(2)^\circ$
slavíkit	Velké Vrbno	a = 12,1921(3), c = 34,952(1) Å
	Velké Vrbno	a = 12,192(1), c = 34,989(4) Å
	SÜSSE (1973)	a = 12,20, c = 35,13 Å
	PARAFINIUK <i>et al.</i> (2010)	a = 12,1347(6), c = 34,706(3) Å při 100 K

Je pravděpodobné, že postupem času a pokračující oxidací pyritu na lokalitě bude docházet ke změnám v zastoupení jednotlivých sulfátových minerálů a případně i objevování se dalších fází.

## PODĚKOVÁNÍ

Tato studie byla podpořena grantovým projektem SP2023/080. Rádi bychom poděkovali oběma recenzentům, Z. Lososovi a J. Sejkorovi, za připomínky vedoucí ke zvýšení kvality rukopisu.

## LITERATURA

- BASCIANO, L. C., PETERSON, R. C., 2008: Crystal chemistry of the natrojarosite-jarosite and natrojarosite-hydronium jarosite solid-solution series: A synthetic study with full Fe site occupancy. – *American Mineralogist*, 93, 5–6, 853–862.
- BAUR, W. H., 1964: On the crystal chemistry of salt hydrates. IV. The refinement of the crystal structure of  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (Epsomite). – *Acta Crystallographica*, 17, 11, 1361–1369.
- BROPHY, G. P., SHERIDAN, M. F., 1965: Sulfate studies IV: The jarosite–natrojarosite–hydronium jarosite solid solution series. – *American Mineralogist*, 50, 10, 1595–1607.
- D'ORAZIO, M., MAURO, D., VALERIO, M., BIAGIONI, C., 2021: Secondary sulfates from the Monte Arsiccio Mine (Apuan Alps, Tuscany, Italy): trace-element budget and role in the formation of acid mine drainage. – *Minerals*, 11, 2, 206.
- DOKOUPILOVÁ, P., SULOVSKÝ, P., 2007: Minerály skupiny jarositu ze sulfidických paragenéz východní části Českého masivu. – *Acta Musei Moraviae, Scientiae geologicae*, 92, 1–2, 75–91.
- DOS SANTOS E. C., DE MENDONÇA SILVA, J. C., DUARTE, H. A., 2016: Pyrite oxidation mechanism by oxygen in aqueous medium. – *The Journal of Physical Chemistry C*, 120, 5, 2760–2768.
- EVANGELOU, V. P., ZHANG, Y. L., 1995: A review: Pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. – *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 25, 2, 141–199.
- FANG, J. H., ROBINSON, P. D., 1976: Alunogen,  $Al_2(H_2O)_{12}(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ : its atomic arrangement and water content. – *American Mineralogist*, 61, 3–4, 311–317.
- FOJT, B., HLADÍKOVÁ, J., HROMEK, V., KOPA, D., LOSOS, Z., SKÁČEL, J., 1994: Paragenese kyzového výskytu na ložisku grafitu v Petřikově (severní Morava). – *Časopis Slezského muzea, série A: vědy přírodní*, 43, 2, 129–154.
- GOTTWALD, B., KLABENA, J., KRESTA, F., ŠMŮLA, R., MRSKOŠ, J., VANÍČEK, O., ČERMÁK, F., BLÜML, A., MALÝ, R., HLADIL, J., HODNÁ, A., 1993: Velkovrbenská grafitová série. MS, Geologie Rýmařov s.r.o., Rýmařov.
- 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. – *Chemical Geology*, 215, 1–4, 407–431.
- HARAZIM, S., 1972: Stručná historie těžby a průzkumu severomoravských grafitů. – *Sborník GPO*, 1, 63–74.
- HARAZIM, S., 1976: Průzkum grafitu ve velkovrbenské oblasti. – *Geologický průzkum*, 18, 10, 296–299.
- HLADIL, J., ČEJCHAN, P., 1994: Metamorfované karbonáty silezika u Velkého Vrba: překrásné klamně fosilie a velmi nejasné zbytky skutečných fosilií. – *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku v roce 1993*, 1, 37–40.
- HOUZAR, S., 1998: Přehled minerálů z grafitických hornin na západní Moravě. – *Minerál*, 6, 5, 335–339.
- HOUZAR, S., 2016: Grafitické horniny v okolí Černé v Pošumaví a jejich minerály. – *Minerál*, 24 (Speciál), 82–89.
- CHÁB, J., BREITR, K., FATKA, O., HLADIL, J., KALVODA, J., ŠIMŮNEK, Z., ŠTORCH, P., VAŠÍČEK, Z., ZAJČ, J., ZAPLETAL, J., 2008: Moravsko-slezské pásmo (moravosilezikum). – In: J. Cháb (Ed.): *Orogenic Processes: Quantification and Modelling in the Variscan belt*, 96–108. Česká geologická služba, Praha.
- CHIPERA S. J., VANIMAN D. T., 2007: Experimental stability of magnesium sulfate hydrates that may be present on Mars. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 1, 241–250.
- JERZ, J. K., RIMSTIDT, J. D., 2003: Efflorescent iron sulfate minerals: Paragenesis, relative stability, and environmental impact. – *American Mineralogist*, 88, 11–12, 1919–1932.
- JIRKOVSKÝ, R., ULRICH, F., 1926: Slavikit, nový minerál. – *Věstník Státního geologického ústavu Československé republiky*, 2, 4–6, 345–351.
- KNIGHT, K. S., STETTON, L. C., SCHOFIELD, F. P., 1999: Temperature evolution between 50 K and 320 K of the thermal expansion tensor of gypsum derived from neutron powder diffraction data. – *Physics and Chemistry of Minerals*, 26, 6, 477–483.

- KLABENA, J., 1989: Geofyzikální zhodnocení grafitonosných zón velkovrbenské klenby. – Časopis Slezského musea, Série A: vědy přírodní, 1989, 38, 2, 135–147.
- KOPA, D., 1989: K petrografii metamorfítů velkovrbenské klenby. – Časopis Slezského musea, Série A: vědy přírodní, 1989, 38, 1, 65–77.
- KOŠEK, F., CULKA, A., ŽÁČEK, V., LAUFEK, F., ŠKODA, R., JEHLIČKA, J., 2018: Native alunogen: A Raman spectroscopic study of a well-described specimen. – Journal of Molecular Structure, 1157, 191–200.
- KOŠULIČOVÁ, M., ŠTÍPSKÁ, P., 2007: Variations in the transient prograde geothermal gradient from chloritoid-staurolite equilibria: a case study from the Barrovian and Buchan-type domains in the Bohemian Massif. – Journal of Metamorphic Geology, 25, 1, 19–35.
- KRÖNER, A., ŠTÍPSKÁ, P., SCHULMANN, K., JAECKEL, P., 2000: Chronological constraints on the pre-Variscan evolution of the northeastern margin of the Bohemian Massif, Czech Republic. – In: W. Franke, V. Haak, O. Oncken, D. Tanner (Eds.): Orogenic Processes: Quantification and Modelling in the Variscan belt, 175–197. Geological Society of London, Special Publication 179.
- KRUŽA, T., 1977: Příspěvky k moravské topografické mineralogii XIV. – Acta Musei Moraviae, Scientiae naturales, 62, 7–30.
- KRUŽA, T., 1978: Příspěvky k moravské topografické mineralogii XV. – Acta Musei Moraviae, Scientiae naturales, 63, 29–48.
- KVĚTON, P., 1951: Stratigrafie krystalinických serií v okolí severomoravských grafitových ložisek. – Sborník Ústředního ústavu geologického, oddíl geologický, 18, 377–336.
- LOSOS, Z., HLADÍKOVÁ, J., 1994: Mineralogie a izotopické složení grafitických hmot silesika. – Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku v roce 1993, 1, 85–88.
- MAJZLAN, J., MICHALLIK, R., 2007: The crystal structures, solid solutions and infrared spectra of copiapite-group minerals. – Mineralogical Magazine, 71, 5, 553–569.
- MAJZLAN, J., DACHS, E., BENISEK, A., PLÁŠIL, J., SEJKORA, J., 2017: Thermodynamics, crystal chemistry and structural complexity of the  $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_x$  phases:  $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH})$ , metahohmannite, butlerite, parabutlerite, amarantite, hohmannite, and fibroferrite. – European Journal of Mineralogy, 30, 2, 259–275.
- MAJZLAN, J., 2020: Processes of metastable-mineral formation in oxidation zones and mine waste. – Mineralogical Magazine, 84, 3, 367–375.
- MATÝSEK, D., JIRÁSEK, J., OSOVSKÝ, M., SKUPIEN, P., 2014: Minerals formed by the weathering of sulfides in mines of the Czech part of the Upper Silesian Basin. – Mineralogical Magazine, 78, 5, 1265–1286.
- MÍŠAR, Z., 1958: K rozšíření a charakteristice metamorfovaného paleozoika na severovýchodním okraji Českého masivu. – Acta Universitatis Carolinae, Geologica, 3, 215–220.
- MITCHELL, R. S., 1978: Minerals which alternate with the seasons: epsomite versus hexahydrate versus starkeyite. – Rocks & Minerals, 53, 4, 174–175.
- MONCUR, M. C., PTACEK, C. J., BLOWES, D. W., 2015: The occurrence and implications of efflorescent sulfate salts at the former Sherritt-Gordon Zn-Cu mine, Sherridon, Manitoba, Canada. – The Canadian Mineralogist, 53, 5, 961–977.
- MZA, 1853: Mapa grafitových dolů Konstantin a Josefa u Velkého Vrbna (ob. Staré Město). MS, Moravský zemský archiv v Brně, Důlní mapy, inv. č. 1064.
- MZA, 1863: Polohopisná mapa ohraničení dolů Konstantin a Josef a nově propojeného dolu Libor u Velkého Vrbna. MS, Moravský zemský archiv v Brně, Důlní mapy, inv. č. 1067.
- MZA, 1910: Situační skica kutisk grafitových těžarstva Alberti na katastrálních území obcí Staré Město, Malé a Velké Vrbno, Šleglov a Branná. MS, Moravský zemský archiv v Brně, Důlní mapy, inv. č. 947.
- PARAFINIUK, J., DOBRZYCKI, Ł., WOŹNIAK, K., 2010: Slavikite—Revision of chemical composition and crystal structure. – American Mineralogist, 95, 1, 11–18.
- PEDERSEN, B., SEMMINGSEN, D., 1982: Diffraction refinement of the structure of gypsum,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . – Acta Crystallographica Section B, 38, 4, 1074–1077.
- REIF, J., LOSOS, Z., NĚMEČKOVÁ, M., ŠMŮLA, R., 2000: Dva genetické typy tremolitu a nález objektů, podobných fosilím, z lomu Konstantin ve velkovrbenské skupině. – Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku v roce 1999, 1, 126–128.
- RIMSTDT, J. D., VAUGHAN, D. J., 2003: Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. – Geochimica et Cosmochimica Acta, 67, 5, 873–880.
- ROST, R., 1955: Nález slavikitu v Branné. – Vesmír, 34, 4, 140.
- SEJKORA, J., ŠPALEK, J., MACEK, I., MALÍKOVÁ, R., 2014: Fibroferrit z historické lokality Valachov (Skřiváň) u Rakovníka (Česká republika). – Bulletin mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze, 22, 2, 371–375.
- SIDENKO, N. V., POSPELOVA, L. N., STOLPOVSKAYA, V. N., 1998: Secondary minerals and compounds of toxic elements precipitated from drainage water of Berikul sulphide wastes. – Mineralogical Magazine, 62A, 1398–1399.

- SKÁCEL, J., 1979: Tektonické plochy na styku východních a středních Sudet. - *Acta Universitatis Palackianae Olomucensis, Facultas rerum naturalium, Geographica - Geologica*, 62, 97-106.
- STARÝ, J., SITENSKÝ, I., MAŠEK, D., HODKOVÁ, T., KAVINA, P., 2013: Surovinové zdroje České republiky: Nerostné suroviny 2013. - Česká geologická služba, Praha, 305 p.
- SÜSSE, P., 1972: Crystal structure and hydrogen bonding of copiapite. - *Zeitschrift für Kristallographie*, 135, 1-2, 34-55.
- SÜSSE, P., 1973: Slavikit: Kristallstruktur und chemische Formel. - *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 2, 93-95.
- ŠMŮLA, R., 1994: Výsledky podrobného geologického průzkumu na lokalitě Konstantin u Starého Města pod Sněžníkem. - *Uhlí-rudy-geologický průzkum*, 1, 8, 309-313.
- VENTRUTI, G., VENTURA, G. D., BELLATRECCIA, F., LACALAMITA, M., SCHINGARO, E., 2016: Hydrogen bond system and vibrational spectroscopy of the iron sulfate fibroferrite,  $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . - *European Journal of Mineralogy* 28, 5, 943-952.
- ZALKIN, A., RUBEN, H., TEMPLETON, D. H., 1964: The crystal structure and hydrogen bonding of magnesium sulfate hexahydrate. - *Acta Crystallographica*, 17, 235-240.
- ZAPLETAL, K., 1954: Přehled geologie Olomouckého kraje. - Studijní a lidovýchovní ústav kraje Olomouckého, Olomouc, 32 p.
- ZELINGER, O., KUBA, B., STANĚK, V., ŠMŮLA, R., JEDLIČKA, J., KOTRIS, J., TOUL, P., VALTA, J., VODA, O., DVORÁK, F., KOUŘIL, T., MÜLLER, A., POSPÍŠIL, Z., RASZKA, K., BERNATÍK, L., ČERNÍN, L., DIRBÁKOVÁ, I., HYNEK, J., KRÍŽEK, J., LEDVINKA, V., ŠNAJDER, L., 1998: RD Jeseník 1958-1998. - RD Jeseník, Jeseník, 213 p.
- ZIKES, P., WELSER, P., 2008: Výskyt hexahydritu a hallositu (metahallositu v Bližné na Českokrumlovsku). - *Sborník Jihočeského muzea v Českých Budějovicích, Přírodní vědy*, 48, 69-73.
- ZIKES, P., WELSER, P., MARTAUS, A., 2005: Výskyt copiapitu v Bližné u Černé v Pošumaví. - *Minerál*, 13, 6, 425-427.
- ZIMÁK, J., GÁBA, Z., 1990: Výskyt jarositu na grafitových ložiskách Bobrovník u Jeseníku a Konstantin u Velkého Vrbna. - *Časopis pro mineralogii a geologii*, 35, 1, 106.
- ŽÁČEK, V., 1996: Retrograded eclogite from the Staré Město Belt, NE margin of the Bohemian Massif. - *Journal of the Czech Geological Society*, 41, 3-4, 167-175.