

# Kaňkit z Dlouhé Vsi u Havlíčkova Brodu

## Kaňkite from Dlouhá Ves near Havlíčkův Brod (Czech Republic)

EVA KOCOURKOVÁ<sup>1</sup>, JAN CEMPÍREK<sup>2</sup>, ZDENĚK LOSOS<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Geological Sciences, Masaryk University, Kotlářská 2, CZ – 611 37 Brno, Czech Republic; e-mail: retty@centrum.cz, losos@sci.muni.cz;

<sup>2</sup>Department of Mineralogy and Petrography, Moravian Museum, Zelný trh 6, CZ – 659 37 Brno

**Abstract:** The ore deposit Dlouhá Ves near Havlíčkův Brod is hosted by biotite-sillimanite gneisses and migmatites of the variegated unit of the Moldanubian zone. The deposit was mined until 1966 for polymetallic sulphide ores. A major part of the vein material consists of quartz and carbonates. Primary ore minerals are pyrite, arsenopyrite, pyrrhotite, chalcopyrite, sphalerite, galena and rare vallerite, dyscrasite, cassiterite, bismuth, bismuthinite and molybdenite. Alteration and weathering of ore minerals produced supergene assemblages with prevailing amorphous hydrous ferric oxides, jarosite, gypsum and scorodite, uncommon covellite, chalcocite, bornite, chrysocolla, malachite, melanterite and rare pharmacosiderite and kaňkite.

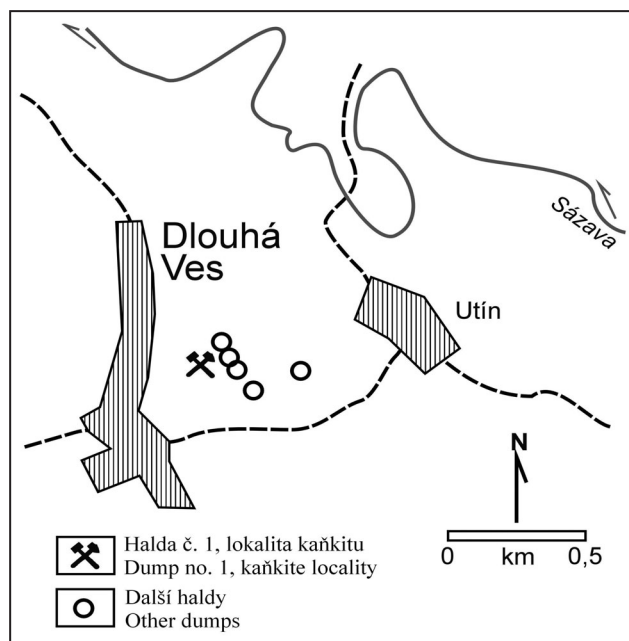
The occurrence of kaňkite in Dlouhá Ves is the first in the Havlíčkův Brod mining district. Kaňkite occurs on weathered arsenopyrite together with scorodite, pitticite and amorphous iron oxides. The mineral was identified by X-ray powder diffraction; refined unit-cell parameters of kaňkite correspond to published values. Chemical composition data suggest a slight substitution of S for As.

**Key words:** weathering, arsenic, kaňkite, arsenopyrite, X-ray powder diffraction, Moldanubian zone

## ÚVOD

Rudní ložisko Dlouhá Ves se nachází 6 km východně od Havlíčkova Brodu, v lese asi 500 metrů sz. od křižovatky ve stejnojmenné obci (obr. 1). Již od středověku tam probíhala těžba Ag-Pb-Zn rud, avšak nenabyla většího rozsahu. Podle pozůstatků po starých pracích se kutalo pouze na poměrně málo mocných žilách (mocnost < 0,5 m), hlavní žíla na ložisku zůstala nedotknuta (Kudělásková 1960).

Od roku 1957 bylo ložisko předmětem geologického průzkumu a posléze byly prováděny práce, související s přípravou těžby. Během let 1964–1966, kdy bylo ložisko v těžbě, bylo vytěženo 20 000 t rudniny (Oraský et al. 1985). Po těchto pracích zůstalo několik hald, na nichž lze studovat supergenní mineralizaci (obr. 1).



Obr. 1. Schématická mapa oblasti Dlouhé Vsi u Havlíčkova Brodu.

Fig. 1. Schematic map of the Dlouhá Ves area.

## CHARAKTERISTIKA LOŽISKA

Ložisko je uloženo v biotitických a biotit-sillimanitických pararulách až migmatitech moldanubika nedaleko tělesa utínského serpentinitu. Je představováno vysokoteplotními žilami a impregnačními pásmy směru SZ–JV (Hak et Novák 1973). Hlavní žíla dosahuje průměrné mocnosti 1,75 m, místy naduřuje až na mocnost 8 m. Tvar ložní žíly je čočkovitý, žíla vyklínuje nebo se rozmrskuje na několik paralelních žilek (Kudělásková 1960).

Minerální asociace je reprezentována zejména arzenopyritem, pyrrhotinem, tmavým sfaleritem, pyritem, galenitem a chalkopyritem. Ve vedlejších až akcesorickém množství je zastoupen bismut, bismutín, dyskrasit, kassiterit, molybdenit a vallerit. V žilovině převládá křemen nad karbonáty, reprezentovanými sideritem, dolomit-ankeritem a kalcitem. V cementační zóně je poměrně hojný chalkosin, vzácnější jsou covellin a bornit. V oxidační zóně převládají oxidy železa limonitického charakteru, sekundární minerály mědi, hlavně malachit, méně chrysokol (Hak et Novák 1973). Uváděn je též ojedinělý farmakosiderit (Fojt 1960). Bernard (2000) řadí rudní žíly v Dlouhé Vsi do asociace k-pol, zrudnění se od typických žil zmíněné formace odlišuje lokálně zvýšeným obsahem mědi při celkově nízkém obsahu olova a představuje rovněž význačnou geochemickou anomálii india (Hak et Novák 1973).

Na haldách v současnosti vznikají subrecentně a recentně hydroxidy železa, rozenit, sádrovec a melanterit. Dokoupilová et Sulovský (2007) uvádějí rovněž jarosit a Pauliš et al. (2005) určili ojedinělý skorodit. Revize lokality v dubnu 2007 vedla k nálezům kaňkitu.

## PŘEHLED DOSAVADNÍCH ÚDAJŮ O KAŇKITU

Kaňkit –  $\text{FeAsO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  byl poprvé identifikován a popsán na haldě středověkých dolů Šafary a Kuntery v Kaňku u Kutné Hory, kde tvořil kůry žlutozelené až zelenožluté barvy mocnosti  $\leq 7$  mm (Čech et al. 1976). Nacházel se

v asociaci sekundárních minerálů, se skoroditem, pitticitem, sádrovcem, limonitem a zýkitem (Čech et al. 1978), vzniklé v souvislosti se zvětráváním arzenopyritu. Tato asociace vznikala (sub)recentním zvětráváním na haldě z relativně chladných roztoků. Mikrokrytalické nebo metakoloidní agregáty kaňkitu se vytvořily na šedo zelených kůrách skoroditu, sporadicky také na červenohnědém až žlutohnědém sklovitém pitticitu nebo přímo na úlomcích křemenné žiloviny (Čech et al. 1976). Postupnou přeměnou kaňkitu vznikal stabilnější zelenavě šedobílý skorodit mladší generace. Na povrchu agregátů kaňkitu se někdy objevuje jehličkovitý sádrovec. Nejmladšími minerály této asociace je sádrovec a zýkait (Čech et al. 1976, 1978).

Od této doby byl kaňkit popsán jako vzácný produkt zvětrávání As-bohatých polymetalických i jiných rudních ložisek a různých As-paragenezí, často i z materiálů ovlivněných antropogenní činností (materiál z úpraven, kontaminované půdy), téměř vždy v asociaci s daleko rozšířenějším a stabilnějším skoroditem. Většinou je identifikován pouze rentgenometricky, zatímco chemické analýzy byly uveřejněny pouze výjimečně (Kato et al. 1984, Hyršl et al. 1992, Witzke et al. 1993, Ondruš et al. 1997, Novák et al. 2001, Siuda 2004, Sejkora et al. 2006)

V České republice kaňkit dosud náleží k relativně vzácným minerálům. Vedle typové lokality v Kaňku byl popsán z dolu Svornost v Jáchymově na materiálu ze žíly Geschieber (Ondruš et al. 1997). Kaňkit se tam vyskytuje ve dvou odlišných typech. Prvním typem jsou drobné sférické agregáty s matným povrchem v dutinách porézniho křemene; pokrýval rovněž krystaly pyritu nebo proustitu. Druhý typ odpovídal svým vzhledem kaňkitu z Kaňku u Kutné Hory, avšak původní arzenopyrit, jehož zvětráváním vznikal, byl částečně nahrazen šedou práškovitou sírou (Ondruš et al. 1997). Na Kutnohorsku byl poté objeven na třech dalších místech. Novák et al. (2001) jej popsali z dutiny odvalu štoly sv. Antonína Paduánského v jižní části kutnohorského revíru. Kaňkit byl poměrně vzácný, tvořil světle zelené až šedavě zelené kryptokrytalické kůry, maximálně 2 mm silné, nasedající na pitticitu. Jeho agregáty jsou zemité, matné, maximálně 1–2 cm<sup>2</sup> velké a mají typický, drobně hroznovitý či bradavčitý povrch. Kromě toho tvořil též světle žlutavě zelené tenké povlaky přímo na křemenné žilovině. Na kaňkit nasedají nepatrné jehličkovité až lištovité krystaly sádrovce. Kaňkit, pitticit i sádrovec vznikají v haldě recentně z relativně chladných prosakujících roztoků (Novák et al. 2001). Pažout (2004) publikoval nález kaňkitu ze dvou prostorově odlišných výskytů na Turkaňském pásmu v kutnohorském revíru. První nález pochází z úlomků haldoviny obnažené při vzniku propadliny v jižní části tohoto pásma. Jedná se o bohaté krytalické a bradavčité kůry a drobně hroznovité agregáty o tloušťce až 5 mm, které obrůstají velký kus křemenné žiloviny. Je světle žlutozelený, bělošedý, bělozelený až světle nažloutlý, mastného až skelného lesku. Druhý nález pochází ze středověkých dobývek na 1. patře v jižní části Turkaňského pásma. Krytalické kůry světle žlutozeleného kaňkitu stejného charakteru jako u prvního nálezu

obrustají úlomek křemene, který byl nalezen v počvě středověké chodbice (Pažout 2004). Nejnověji byl u nás kaňkit popsán z povrchového dolu Huberova pně na rudním ložisku Krásno ve Slavkovském lese (Sejkora et al. 2006). Kaňkit se vyskytoval v asociaci se skoroditem a sekundárním kasiteritem. Tvořil světle zelené až žlutohnědé hroznovité kulovité agregáty v průměru do 0,5 mm, které povlékají plochu do několika cm<sup>2</sup>. Vyskytoval se na křemení nebo přímo na zvětralém arzenopyritu (Sejkora et al. 2006).

## METODIKA PRÁCE

RTG-prášková difrakční analýza byla provedena na Ústavu geologických věd PFF MU na transmisním difraktometru Stoe STADI-P (záření CoK $\alpha$ , záznam úhlů 2 $\theta$  v rozsahu 5–60 °, krok 0,01 °, načel V. Vávra). Vyhodnocení bylo provedeno softwarem STOE WinXPow. Ve zvoleném intervalu bylo zaznamenáno 31 difrakčních maxim. Difrakční spektra byla porovnána s databází JSPDS-ICDD PDF-2. Následně byl proveden výpočet mřížkových parametrů kaňkitu. Vzhledem k neznámé struktuře byla pro kalkulaci nastavena primitivní Bravaisova mřížka monoklinické soustavy. Protože difrakční maxima s nízkou intenzitou nebylo možné programem ani manuálně objektivně definovat, byly pro výpočet použity pouze všechny detekované difrakční maxima s  $I \geq 5$  (celkem 20 difrakcí). Louerovým algoritmem bylo při výpočtu akceptováno 17 difrakcí, 3 difrakce nebyly indexovány.

Chemismus kaňkitu a okolních fází byl studován elektronovou mikrosoudou Cameca SX 100 tamtéž (operátor P. Gadas). Analýzy byly zhotoveny ve vlnově disperzním módu (WDX) za těchto podmínek: urychlovací napětí 15 kV, proud svazku, proud svazku 10 nA, průměr svazku 10  $\mu$ m, jako standardy byly použity syntetické fáze a dobře definované minerály (PbM $\alpha$ , VK $\alpha$ , CeK $\alpha$  – vanadinit, SK $\alpha$ , BaL $\beta$  – baryt, CaK $\alpha$ , FeK $\alpha$  – andradit, AsL $\alpha$ , InL $\beta$  – InAs, AlK $\alpha$ , KK $\alpha$ , SiK $\alpha$  – sanidin, CuL $\alpha$  – diopas, SeK $\alpha$  – Se, ZnK $\alpha$  – ZnO, BiM $\beta$  – Bi, PK $\alpha$  – fluorapatit, MgK $\alpha$  – pyrop, CdL $\beta$  – CdS). Změřená data byla upravena PAP korekcí podle Pouchou et Pichoir (1985). Vzorec kaňkitu byl počítán na 1 atom Fe na vzorcovou jednotku.

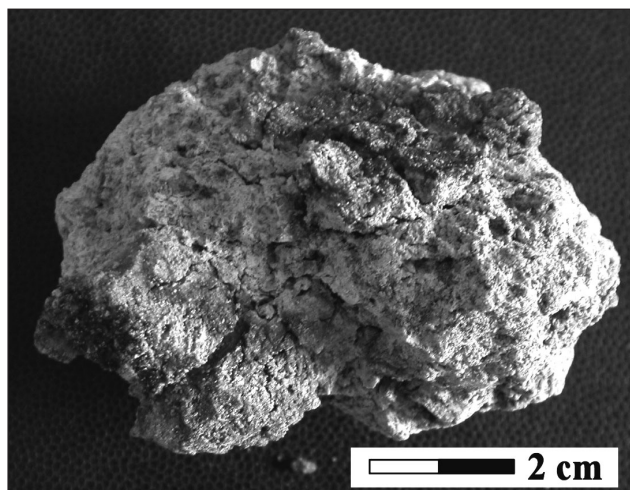
## MINERALOGIE A STRUKTURNÍ CHARAKTERISTIKA KAŇKITU Z DLOUHÉ VSI U HAVLÍČKOVA BRODU

Kaňkit byl nalezen ve stěně haldy č. 1. (obr. 2). Nacházel se na povrchu vzorku a tvořil světle zelená zrna do 1 mm, které pokrývala přeměněnou rudninu, spolu se žlutošedými kůrami skoroditu (obr. 3), amorfními oxidy železa a pitticitem. S pomocí elektronového mikroskopu bylo zjištěno, že přímými produkty zvětrávání arzenopyritu jsou pitticit a skorodit, které na jeho trhlinách tvořily zonální žilky do 100  $\mu$ m (obr. 4).



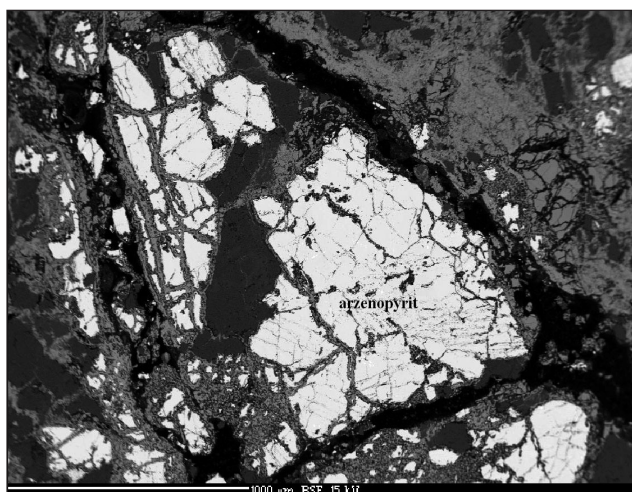
Obr. 2. Halda č. 1, zóna s výskytem kaňkity.

Fig 2. Dump no. 1, layer with occurrence of kaňkita.



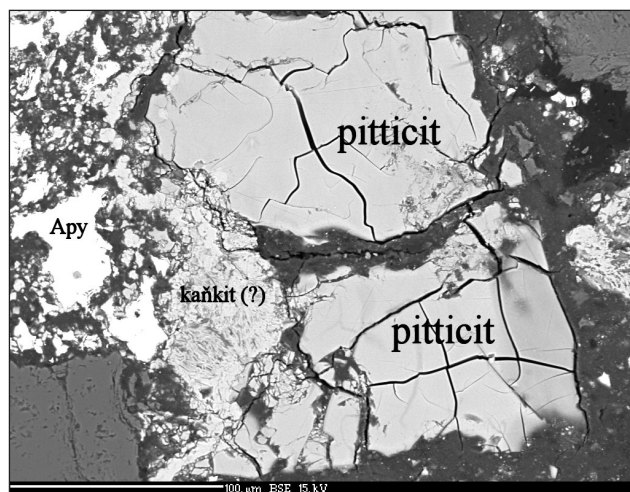
Obr. 3. Vzorek s kaňkitem.

Fig. 3. Sample with kaňkita.



Obr. 4. Sekundární minerály As (šedé) a illit (tmavě šedý) na povrchu a prasklinách zrn arsenopyritu.

Fig. 4. Secondary As-minerals (grey) and illite (dark grey) on the surface and fractures of arsenopyrite grains.



Obr. 5. Celistvý pitticit a agregáty jehličkovitých krystalů skoroditu a/nebo kaňkity.

Fig. 5. Aggregates of massive pitticit and needle-like crystals of scorodite and/or kaňkita.

V okolí zrn sulfidů tvoří pitticit, skorodit i kaňkit nesouvislé agregáty až 0,5mm velké; zatímco pitticit tvoří celistvá, mírně rozpraskaná zrna, skorodit/kaňkit obvykle tvoří agregáty jehličkovitých krystalů (~ 10 x 1 μm; obr. 5). Poměrně často se objevují spolu s celistvými agregáty fylosilikátů (sericit, popř. illit). Nejmladší složkou této asociace jsou amorfni fáze (hydro)oxidů železa, lokálně s obsahem arzenu, tvořící celistvé agregáty. V Dlouhé Vsi není pozice kaňkita v sukcesi sekundárních minerálů zřejmá, náleží pravděpodobně k nejmladším fázím.

Kaňkit byl identifikován rentgenometricky, analyzovaný vzorek byl čistý a neobsahoval difrakční maxima jiných fází. Vypočítané mřížkové parametry studovaného kaňkita z Dlouhé Vsi jsou  $a = 18,83(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 17,45(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,601(4) \text{ \AA}$ . Relativní intenzity a d-hodnoty difrakcí separovaných vzorků jsou uvedeny v tab. 1 a porovnány s tabelovanými hodnotami kaňkita. Mřížkové parametry kaňkita dobře odpovídají publikovaným datům (tab. 2).

## DISKUSE

Identifikace Fe,As-bohatých fází vzniklých (sub)recentně na odvalech po těžbě polymetalických rud, v sedimentech vysrážených z důlních vod i v recentních kontaminovaných vodotečích, může být velmi komplikovaná. V řadě případů je to způsobeno nízkým stupněm krystalinity těchto fází a s tím související variabilitou chemického složení. Část těchto fází měla původně charakter gelů, které do sebe sorbovaly různé prvky včetně As (Bigham et al. 1996, Savage et al. 2000, Fukushi et al. 2003). Z těchto důvodů například dosud zůstává v mineralogickém systému zachován amorfni Fe-As-S minerál pitticit, přestože podobné fáze byly již dávno buď redefinovány a nebo diskreditovány. Pro identifikaci sekundárních minerálů se proto používá zejména RTG. Touto metodou byly kaňkit a skorodit z Dlouhé Vsi u Havlíčkova Brodu jednoznačně identifikovány.

Studium chemického složení na elektronové mikrosondě naopak poskytlo nejednoznačné výsledky. Ve vzorku s kaňkitem kolísá chemické složení bodových analýz (tab. 3), které mohou odpovídat buď skoroditu a nebo kaňkitu. Kolísá především obsah  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (30,70–32,22 hm. %),  $\text{As}_2\text{O}_5$  (42,27–46,02 hm. %),  $\text{SiO}_2$  (0,04–3,24 hm. %),  $\text{SO}_3$  (1,46–3,07 hm. %) a  $\text{H}_2\text{O}$  (24,25–25,32 hm. %). Výsledky analýz byly přepočteny jak na kaňkit (s 3,5  $\text{H}_2\text{O}$  pfu), tak na skorodit (s 2  $\text{H}_2\text{O}$  pfu). V prvním případě byla celková suma analýz po dopočtení teoretického obsahu vody poněkud vyšší, kolísala od 104,47 do 106,50 (hm. %), v druhém případě dochází naopak k deficitu sumy od 93,77 do 96,00 (hm. %). Jednoznačné rozlišení skoroditu od kaňkitu z bodových analýz proto není možné. Zvýšená suma analýz po dopočtení vody může souviset se změnami jejího obsahu při analýze na mikrosondě (ústní sdělení R. Škody). Vzhledem k tomu, že struktura kaňkitu není stále známa, je obsah  $\text{H}_2\text{O}$  v jeho struktuře nejistý; např. analýza kaňkitu ze Suzukura mine, Japonsko, ukazuje spíše na obsah 3  $\text{H}_2\text{O}$  pfu (Anthony et al. 2000). Přepočet analýz na 3  $\text{H}_2\text{O}$  snižuje sumu oxidů na 101–103 % (tab. 3).

Část analýz odpovídá kaňkitu v němž je v aniontové části As z částečně substituován S (max. 0.095 apfu), část analýz by mohla také náležet skoroditu. (tab. 3), který byl na vzorku identifikován RTG-difrakční analýzou. Problém chemického složení kaňkitu ve vztahu ke skoroditu je komplikován tím, že analýzy kaňkitu s výjimkou originálního vzorku z Kutné Hory (analýza P. Povondry, na mokré cestě) nejsou až na výjimky publikovány, zcela pak chybí analýzy s pomocí elektronové mikrosondy.

Tab. 1. RTG - prášková difrakční analýza kaňkitu z Dlouhé Vsi ve srovnání s tabelovanými hodnotami z databáze PDF-2.

Tab. 1. X-ray powder diffraction data of kaňkite from Dlouhá Ves in comparison with data from the PDF-2 database.

kaňkit PDF [29-694] kaňkite PDF [29-694]		kaňkit z Dlouhé Vsi kaňkite from Dlouhá Ves	
d (Å)	I <sub>rel</sub> (%)	d (Å)	I <sub>rel</sub> (%)
12,800	100	12,744	100,0
8,780	5		
7,560	25	7,508	14,6
7,220	20	7,217	12,1
6,970	19	6,948	8,6
6,390	7	6,393	5,1
5,620	6		
5,030	11	5,022	6,7
4,950	6		
4,764	35	4,761	14,8
4,590	5		
4,525	11	4,513	6,7
4,470	6		
4,368	13	4,363	8,1
4,258	25	4,258	14,2
3,697	20	3,698	10,3
3,484	7		
3,414	13	3,401	5,9
3,345	16	3,347	5,9
3,250	13	3,251	5,6
3,187	16	3,185	7,7
2,854	8	2,903	5,0
2,630	30	2,631	12,2
2,553	20	2,557	7,5
2,520	20	2,522	7,1

Tab. 2. Mřížkové parametry kaňkitu z Dlouhé Vsi v porovnání s publikovanými daty.

Tab. 2. Unit cell parameters of kaňkite from Dlouhá Ves, compared with published data.

	Dlouhá Ves u Havlíčkova Brodu / Dlouhá Ves near Havlíčkův Brod	Kaňk u Kutné Hory / Kaňk near Kutná Hora Čech et al. (1976)	Jáchymov, žíla Geschieber / Jáchymov, Geschieber vein Ondruš et al. (1997)	Huberův peň / Huber stock Sejkora et al. (2006)
a (Å)	18,83(2)	18,42(1)	18,795(7)	18,803(15)
b (Å)	17,45(2)	17,503(9)	17,487(4)	17,490(18)
c (Å)	7,601(4)	7,646(4)	7,635(2)	7,633(5)
β (°)	92,62(10)	92,76(8)	92,749(3)	92,71(5)
V(Å <sup>3</sup> )	2495,7	2502,3	2506,5	2507,4

## ZÁVĚR

Na ložisku polymetalických rud v Dlouhé Vsi u Havlíčkova Brodu byl v dubnu roku 2007 nalezen nový minerál pro tento rudní revír – kaňkit. Byl identifikován rentgenometricky a byly vypřesněny jeho mřížkové parametry. Studium chemického složení na elektronové mikrosondě prokázalo, že existuje určitá variabilita v chemismu Fe-arsenátů a není proto ve všech případech možno jednoznačně rozlišit skorodit od kaňkitu pouze na základě chemických analýz. V Dlouhé Vsi náleží kaňkit pravděpodobně k nejmladším

fázím vznikajícím (sub)recentně na odvalech zvětráváním arzenopyritu nebo přeměnou skoroditu, který je na lokalitě dominujícím a nejrozšířenějším sekundárním As-minerálem.

## PODĚKOVÁNÍ

Autoři děkují dr. V. Šreinovi a dr. S. Houzarovi za konstruktivní komentář k rukopisu této práce. Výzkum byl podpořen výzkumným záměrem MK00009486201, MSM 0021622412.

Tab. 3. Reprezentativní chemické analýzy kaňkitu.

Tab. 3. Representative chemical analyses of kaňkite.

anal.bod anal. point	1	2	3	4	5	6	7
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	46,02	45,46	43,31	42,92	43,79	42,27	45,83
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05	0,06	0,04	0,12	0,16	0,17	0,04
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,00	0,00	0,00	0,04	0,02	0,04	0,00
SiO <sub>2</sub>	0,05	0,69	0,44	1,75	1,83	3,24	0,04
SeO <sub>2</sub>	0,28	0,04	0,15	0,15	0,31	0,08	0,18
SO <sub>3</sub>	1,91	1,52	2,87	3,07	1,99	2,11	1,46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,69	32,06	31,60	32,22	31,06	30,70	31,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,21	0,34	0,01	1,27	2,44	0,00
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,86	0,00	0,00	0,16	0,27	0,00	0,55
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,00	0,00	0,00	0,07	0,01	0,00
CuO	0,23	0,24	0,31	0,11	0,26	0,18	0,07
PbO	0,16	0,00	0,00	0,06	0,14	0,24	0,08
BaO	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,11
CaO	0,06	0,03	0,10	0,00	0,03	0,01	0,00
ZnO	0,02	0,00	0,08	0,00	0,00	0,03	0,09
CdO	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,07
K <sub>2</sub> O	0,07	0,13	0,15	0,07	0,35	0,63	0,04
H <sub>2</sub> O*	14,30	14,47	14,26	14,54	14,02	13,85	14,35
Σ*	95,78	94,90	93,77	95,22	95,58	96,00	94,72
H <sub>2</sub> O**	21,45	21,70	21,39	21,81	21,02	20,78	21,52
Σ**	102,93	102,14	100,90	102,49	102,59	102,93	101,89
H <sub>2</sub> O***	25,03	25,32	24,96	25,45	24,53	24,25	25,11
Σ***	106,50	105,47	104,47	106,12	106,09	106,39	105,48
rozpočet na Fe = 1 apfu / calculated on Fe = 1 apfu							
As <sup>5+</sup>	1,009	0,985	0,925	0,926	0,980	0,957	1,001
P <sup>5+</sup>	0,002	0,002	0,002	0,004	0,006	0,006	0,002
V <sup>5+</sup>	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000
Si <sup>4+</sup>	0,002	0,028	0,019	0,072	0,078	0,140	0,002
Se <sup>4+</sup>	0,006	0,001	0,003	0,003	0,007	0,002	0,004
S <sup>6+</sup>	0,060	0,047	0,091	0,095	0,064	0,069	0,046
Fe <sup>3+</sup>	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Al <sup>3+</sup>	0,000	0,010	0,017	0,000	0,064	0,125	0,000
Bi <sup>3+</sup>	0,009	0,000	0,000	0,002	0,003	0,000	0,006
In <sup>3+</sup>	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
Cu <sup>2+</sup>	0,007	0,008	0,010	0,003	0,008	0,006	0,002
Pb <sup>2+</sup>	0,002	0,000	0,000	0,001	0,002	0,003	0,001
Ba <sup>2+</sup>	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,002
Ca <sup>2+</sup>	0,003	0,001	0,004	0,000	0,001	0,001	0,000
Zn <sup>2+</sup>	0,001	0,000	0,002	0,000	0,000	0,001	0,003
Cd <sup>2+</sup>	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,001
K <sup>+</sup>	0,004	0,007	0,008	0,004	0,019	0,035	0,002
H <sup>+</sup> *	4	4	4	4	4	4	4
H <sup>+</sup> **	6	6	6	6	6	6	6
H <sup>+</sup> ***	7	7	7	7	7	7	7

\* přepočet na stechiometrický vzorec skoroditu FeAsO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O\*\* přepočet na stechiometrický vzorec FeAsO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O\*\*\* přepočet na stechiometrický vzorec kaňkitu FeAsO<sub>4</sub> · 3,5H<sub>2</sub>O\* calculation on the basis of the stoichiometrical formula of scorodite FeAsO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O\*\* calculation on the basis of the stoichiometrical formula FeAsO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O\*\*\* calculation on the basis of the stoichiometrical formula of kaňkite FeAsO<sub>4</sub> · 3,5H<sub>2</sub>O

## LITERATURA

- ANTHONY J. W., BIDEAUX R. A., BLADH K. W., NICHOLS M. C. (2000): Handbook of mineralogy. – Volume IV, 680 s, Tucson, Arizona.
- BERNARD J. H. (2000): Minerály České republiky, stručný přehled. – Academia, Praha, 186 s.
- BIGHAM J. M., SCHWERTMANN U., TRAYNA S. J., WINDLAND R. L., WOLF M. (1996): Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 2111–2121.
- ČECH F., JANSÁ J., NOVÁK F. (1976): Kaňkite,  $\text{FeAsO}_4 \cdot 3 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , a new mineral. – *N. Jb. Miner. Mh.*, 1976: 426–436.
- ČECH F., JANSÁ J., NOVÁK F. (1978): Zýkaite,  $\text{Fe}_4^{3+}(\text{AsO}_4)_3(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , a new mineral. – *N. Jb. Miner. Mh.*, 1978: 134–144.
- DOKOUPILOVÁ P., SULOVSKÝ P. (2007): Minerály skupiny jarositu ze sulfidických paragenezí východní části Českého masivu. – *Acta Mus. Moraviae, Sci. geol.*, 92: 75–91.
- FOJT B. (1960): Farmakosiderit z Dlouhé Vsi u Havlíčkova Brodu. – *Čas. Mineral. Geol.*, 5: 61.
- FUKUSHI K., SASAKI M., SATO T., YANASE N., AMANO H., IKEADA H. (2003): A natural attenuation of arsenic in drainage from an abandoned arsenic mine dump. – *Applied Geochemistry*, 18: 1267–1278.
- 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.
- HYRŠL J., KADEN M. (1992): Eine Paragenese von Eisen-Arsenaten von Kaňk bei Kutná Hora in Böhmen und Munzig bei Meissen in 12 Sachsen. – *Aufschluss (Heidelberg)*, 43: 95–102.
- KATO A., MATSUBARA S., NAGASHIMA K., NAKAI I., SHIMIZU B. (1984): Kaňkite from the Suzukura mine, Enzan city, Yamanashi Prefecture, Japan. – *Mineral. J. (Sapporo)*, 12(1): 6–14.
- KUDĚLÁSKOVÁ S. (1960): Mineralogické poměry na ložisku barevných kovů u Dlouhé Vsi na Havlíčkovobrodsku. – Sbor. věd. Prací Vys. Šk. báň. Ostrava, Ř. horn.-geol., 6: 399.
- NOVÁK F., PAULIŠ P., ŠEVČŮ J. (2001): Kaňkit a pitticit z odvalu štoly sv. Antonína Paduánského u Kutné Hory. – *Bull. mineral. - petrolog. Odd. Nár. Muz.*, 9: 305–306.
- ONDRUŠ P., VESELOVSKÝ F., HLOUŠEK J., SKÁLA R., VAVŘÍN J., FRÝDA J., ČEJKA J., GABAŠOVÁ A. (1997): Secondary minerals of the Jáchymov (Joachimsthal) ore district. – *J. Czech Geol. Soc.*, 42: 3–69.
- ORASKÝ F. et al. (1985): Tisíc let kutnohorského dolování a mincování. – Rudné doly, Příbram.
- PAULIŠ P., KOPECKÝ S., NOVÁK F., ŠEVČŮ J. (2005): Skorodit z Dlouhé Vsi u Havlíčkova Brodu. – *Bull. mineral. - petrolog. Odd. Nár. Muz.*, 13: 248–249.
- PAŽOUT R. (2004): Nové nálezy sekundárních minerálů v kutnohorském rudním revíru: valentinit a brochantit z Gruntecko-hloušeckého pásma, kaňkit z Turkaňského pásma. – *Bull. mineral. - petrolog. Odd. Nár. Muz.*, 12: 155–158.
- POUCHOU J. L., PICHOU F. (1985): „PAP“ procedure for improved quantitative microanalysis. – *Microbeam Analysis*, 20: 104–105.
- SIUDA R. (2004): Iron arsenates from the Stara Góra deposit at Radzimowice in Kaczawskie Mountains, Poland - a preliminary report. – *Mineralogical Society of Poland, Special Papers*, 24: 345–348.
- SAVAGE K. S., TINGLE T. N., O'DAY P. A., WAYCHUNAS G. A., BIRD D. K. (2000): Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phase, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California. – *Applied Geochemistry*, 15: 1219–1244.
- SEJKORA J., ONDRUŠ P., FIKAR M., VESELOVSKÝ F., MACH Z., GABAŠOVÁ A., ŠKODA R., BERAN P. (2006): Supergene minerals at the Huber stock and Schnöd stock district, the Slavkovský les area, Czech Republic. – *J. Czech Geol. Soc.*, 51: 57–101.
- WITZKE T., HOCKER H., HOCKER M. (1993): Neue Vorkommen von Bukovskyt, Zykait und Kankit. – *Lapis (München)*, 18(6): 19–50.