

# Příspěvek k poznání chemismu tetraedritů z českých lokalit: Příbram, Obecnice, Zvěstov, Mníšek pod Brdy, Ratibořské Hory, Stará Vožice, Jáchymov, Kutná Hora a Stříbrná Skalice

A contribution to knowledge of chemistry of tetrahedrites from the Czech localities: Příbram, Obecnice, Zvěstov, Mníšek pod Brdy, Ratibořské Hory, Stará Vožice, Jáchymov, Kutná Hora and Stříbrná Skalice

DALIBOR VELEBIL<sup>1)\*</sup>, IVO MACEK<sup>1,2)</sup> A JAN SOUMAR<sup>1,2)</sup>

<sup>1)</sup>Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice;  
\*e-mail: dalibor\_velebil@nm.cz

<sup>2)</sup>Ústav geologických věd, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37, Brno

VELEBIL D., MACEK I., SOUMAR J. (2016) Příspěvek k poznání chemismu tetraedritů z českých lokalit: Příbram, Obecnice, Zvěstov, Mníšek pod Brdy, Ratibořské Hory, Stará Vožice, Jáchymov, Kutná Hora a Stříbrná Skalice. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 24, 1, 132-143. ISSN 1211-0329.*

## Abstract

The subject of this research was the chemical composition of ten mineral samples from the tetrahedrite series from Czech historical silver deposits Příbram, Obecnice, Zvěstov, Ratibořské Hory, Stará Vožice, Jáchymov, Kutná Hora, Stříbrná Skalice and one tetrahedrite sample from the iron deposit Mníšek pod Brdy. An empirical formula was calculated for each sample based on average analytical data. Samples from Příbram and Obecnice near Příbram are slightly Ag-enriched tetrahedrites (0.22-1.85 *apfu* Ag). The sample from Zvěstov is Ag-poor tennantite (Ag 0.12 *apfu*; As 2.52 *apfu*). Tetrahedrite from Mníšek pod Brdy is rich in Zn (1.57 *apfu*) and slightly Hg-enriched (0.31 *apfu*). Samples from Ratibořské Hory - Stará Vožice ore district are freibergites (Ag 4.97; 5.34 *apfu*) as well as the sample from Kutná Hora (Ag 4.33 *apfu*). Tetrahedrite from Stříbrná Skalice is slightly Ag-enriched (0.18 *apfu*). The sample from Jáchymov is Bi-rich tennantite as twelve analyses showed the average content of As 2.52 *apfu* and the content of Bi in range of 0.72 - 1.48 *apfu*.

**Key words:** tetrahedrite, freibergite, tennantite, annivite, Příbram, Obecnice, Zvěstov, Mníšek pod Brdy, Ratibořské Hory, Stará Vožice, Jáchymov, Kutná Hora, Stříbrná Skalice, Czech Republic

Obdrženo: 12. 5. 2016; přijato: 20. 7. 2016

## Úvod

Minerály tetraedritové série jsou charakteristické širokou mírou zastupování prvků v jednotlivých pozicích krystalové struktury. Zákonitosti tohoto zastupování jsou poznávány postupně, a to zejména s rozvojem analytických metod (např. Hak 1961; Mozgova 1985; Johnson et al. 1986; Makovicky 2006; Moëlo et al. 2008; Gołębiowska et al. 2012; Velebil 2014). Novější literatura přináší pro některé vybrané výskyty tetraedritů z českých lokalit jen sporadické chemické analýzy, které postihují téměř celou škálu prvků vstupujících do tetraedritové struktury (např. Litochleb et al. 2000, 2002, 2008; Velebil, Losos 2008; Velebil 2014). Tento článek by měl být v první řadě doplněním analytických dat tetraedritů z vybraných českých lokalit.

Vzhledem ke schopnosti tetraedritů vázat do své struktury také stříbro, lze předpokládat, že na českých historických ložiscích stříbra mohly tetraedrity sloužit jako jeho ekonomicky významný nositel. Avšak podstatný objem stříbra byl nejspíše vázán na inkluze rozmanitých Ag-sulfosolů v obecných sulfidech, zejména galenitu, ale i chalkopyritu, pyritu, arsenopyritu, pyrotinu a sfaleritu.

Výjimkou je ložisko v Obecnici (sz. od Příbrami), kde byl makroskopický Ag-tetraedrit hlavní a v podstatě jedinou rudou stříbra (Kratochvíl 1974). V literatuře je uváděna přítomnost freibergitu na ložisku v Obecnici (Moravec 2007; databáze mindat.org - heslo Obecnice), proto je jedním z cílů této práce ověřit existenci obecnického freibergitu. Samostatné postavení má zrudnění v Jáchymově (a analogická ložiska v západních Čechách, např. Michalovy Hory, Svatá Anna, Přisečnice, Potůčky ad.). V Jáchymově byly ekonomickým nositelem stříbra především makroskopické akumulace proustitu, argentitu, popřípadě ryzího stříbra. Tetraedrit, respektive tennantit, patřil v Jáchymově spíše mezi vzácné minerály, i když také odsud pocházejí jeho masivní agregáty. Primárním rudám jáchymovského revíru je věnována obsáhlá studie Ondruše et al. (2003).

O minerálech žilného ložiska stříbra a olova v Příbrami - Březových horách, které bylo zejména ve druhé polovině 18. století a po celé 19. století evropsky významným producentem stříbra, napsali souhrnnou práci Škácha a Plášil (2002). O historickém ložisku stříbra Zvěstov - Stříbrnice podal zprávu Velebil (2004). Na této lokalitě byla dobývá-



(2006) a Moëlo et al. (2008). Ve struktuře tetraedritu (tennantitu) jsou rozlišovány čtyři strukturální pozice, v nichž se vyskytují různé prvky. Obecný vzorec tetraedritu lze vyjádřit v následující podobě:  $A_3[B_4C_2]_{\Sigma 6}D_4X_{13}$ . V první pozici (A; trigonální koordinace) se zastupuje Cu s Ag, ve druhé (tetraedrické) jednak Cu s Ag (B) a jednak Fe, Zn, Hg, Cd, Mn a Cu (C) (v přírodních fázích obvykle  $4B+2C$ ), ve třetí (D; trigonálně-pyramidální) Sb, As, Bi, Te a ve čtvrté (X) S a Se. V posledním případě (X) jde vlastně o dvě samostatné pozice - tetraedrickou (12 *apfu*) a oktaedrickou (1 *apfu*) (Moëlo et al. 2008). Podle Mozgovy (1985) vstupuje do struktury tetraedritů (tennantitů) ještě Sn, Co, Pb, Au. Panuje všeobecná shoda, že Ag vstupuje přednostně do trigonální pozice A (Makovický 2006).

### Metodika výzkumu

V rámci této práce bylo zkoumáno celkem jedenáct vzorků tetraedritů (tab. 1) z lokalit Příbram (dva vzorky), Obecnice (dva vzorky), Zvěstov - Stříbrnice (1), Mníšek pod Brdy - Skalka (1), Ratibořské Hory (1), Stará Vožice (1), Jáchymov - důl Eliáš (1), Kutná Hora (1) a Stříbrná Skalice - V rokli (1). V pěti případech posloužily k výzkumu vzorky uložené v systematické části mineralogické sbírky Národního muzea, v ostatních případech byly studijní vzorky nasbírány pro účely této práce přímo na lokalitách anebo pocházejí ze soukromých sbírek.

Chemické složení tetraedritů bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha, analytici Ivo Macek a

Jan Soumar) za podmínek: vlnově disperzní analýza, napětí 25 kV, proud 20 nA, průměr svazku 2  $\mu$ m, standardy a použité vlnové délky: CuFeS<sub>2</sub> (SK $\alpha$ ), Ag (AgL $\alpha$ ), Bi (BiL $\alpha$ ), CdTe (CdL $\alpha$ ), Co (CoK $\alpha$ ), CuFeS<sub>2</sub> (CuK $\alpha$ ), FeS<sub>2</sub> (FeK $\alpha$ ), HgTe (HgL $\alpha$ ), NiAs (AsL $\beta$ ), Ni (NiK $\alpha$ ), NaCl (ClK $\alpha$ ), PbS (PbM $\alpha$ ), PbSe (SeL $\beta$ ), Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (SbL $\alpha$ ), ZnS (ZnK $\alpha$ ), Mn (MnK $\alpha$ ), Sn (SnL $\alpha$ ), Au (AuM $\alpha$ ). V tabulkách chemických analýz nejsou uvedeny prvky Au, Sn a Cl, které byly rovněž zjišťovány, ale jejich obsahy byly ve všech vzorcích pod detekčním limitem (cca 0.01 - 0.05 hm. %). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985). Chemické analýzy byly pro každý jednotlivý vzorek zprůměrovány a z průměru analýz byl vypočten empirický vzorec, a to při přepočtu na sumu kationtů = 16.

### Charakteristika vzorků a výsledky studia jejich chemického složení

**Vzorek D25, Příbram - důl Ševčín**, Mordýřská žíla, 2. patro; analyzováno bylo podle BSE obrazu homogenní zrna tetraedritu (úloemek automorfního krystalu), částečně obklopené galenitem. Provedeno bylo 11 bodových analýz (tab. 2), které potvrdily, že vzorek je chemicky téměř homogenní s poměrně vysokým průměrným obsahem Ag 1.85 (1.56 - 2.29) *apfu* (9.77 - 14.13 hm. %) a velmi nízkým průměrným obsahem As 0.05 (0.03 - 0.09) *apfu* (0.15 - 0.39 hm. %). Empirický vzorec Ag-tetraedritu D25 z Příbrami lze vyjádřit jako:  $(Cu_{4.15}Ag_{1.85})_{\Sigma 6.00}[Cu_{3.94}(Zn_{1.15}Fe_{0.75}Cd_{0.02}Hg_{0.01})_{\Sigma 1.93}S_{\Sigma 5.87}(Sb_{4.06}As_{0.05})_{\Sigma 4.11}S_{12.71}]$

**Tabulka 3** Chemické složení tetraedritu z Příbrami (vzorek D38, P1N43770) v hm. %

	1	2	3	4	5	průměr
Ag	3.61	3.63	3.58	3.85	3.37	3.61
Cu	35.49	35.41	35.43	35.28	35.68	35.46
Pb	0.05	0.07	0.12	0.02	0.05	0.06
Cd	0.03	0.03	0.03	0.05	0.06	0.04
Hg	0.01	0.03	0.05	0.18	0.00	0.06
Zn	7.32	7.25	7.25	7.30	7.39	7.30
Fe	0.29	0.26	0.24	0.19	0.18	0.24
Mn	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.01
Sb	29.43	29.62	28.88	29.26	29.14	29.27
As	0.14	0.11	0.20	0.15	0.23	0.17
Bi	0.05	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02
Co	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01
Ni	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
S	24.29	24.30	24.7	24.29	24.48	24.28
Se	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	100.73	100.73	99.87	100.57	100.62	100.51
<i>apfu</i>						
Ag	0.56	0.57	0.56	0.60	0.52	0.56
Cu	9.37	9.36	9.42	9.35	9.43	9.39
Pb	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
Cd	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Hg	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
Zn	1.88	1.86	1.87	1.88	1.90	1.88
Fe	0.09	0.08	0.07	0.06	0.05	0.07
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Sb	4.5	4.9	4.1	4.5	4.2	4.4
As	0.03	0.03	0.05	0.03	0.05	0.04
Bi	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Co	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S	12.71	12.73	12.68	12.76	12.82	12.74
Se	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

**Tabulka 4** Chemické složení tetraedritu z Obecnice (vzorek D26) v hm. %

	1	2	3	4	průměr
Ag	1.47	1.43	1.46	1.43	1.45
Cu	38.02	37.72	37.60	37.97	37.83
Pb	0.02	0.00	0.06	0.04	0.03
Cd	0.18	0.17	0.15	0.17	0.17
Hg	0.21	0.15	0.08	0.05	0.12
Zn	7.62	7.67	7.54	7.68	7.63
Fe	0.05	0.03	0.05	0.07	0.05
Mn	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02
Sb	26.7	28.5	26.46	26.57	26.79
As	2.54	1.25	2.18	2.31	2.7
Bi	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Co	0.00	0.02	0.00	0.02	0.01
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S	25.82	25.67	25.74	25.88	25.78
Se	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	102.03	102.19	101.33	102.20	101.94
<i>apfu</i>					
Ag	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22
Cu	9.76	9.74	9.76	9.75	9.75
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cd	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02
Hg	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01
Zn	1.90	1.93	1.90	1.91	1.91
Fe	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01
Mn	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
Sb	3.49	3.78	3.58	3.56	3.60
As	0.55	0.27	0.48	0.50	0.45
Bi	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Co	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S	13.14	13.14	13.24	13.17	13.17
Se	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

**Vzorek D38, Příbram** (Národní muzeum P1N43770); pětibody byl analyzován podle chemické analýzy homogenní úlomek masivního agregátu tetraedritu, kterým proniká tenká žilka galenitu a při jehož okraji je jedno zrno sfaleritu. Z výsledku chemické analýzy (tab. 3) vyplývá, že zkoumaný tetraedrit má mírně zvýšený průměrný obsah Ag 0.56 (0.52 - 0.60) *apfu* (3.37 - 3.85 hm. %) a jen minimální obsah Fe (jedná se o zinkem bohatý tetraedrit). Empirický vzorec tetraedritu D38 z Příbrami lze vyjádřit takto:  $(\text{Cu}_{5.44}\text{Ag}_{0.56})_{\Sigma 6.00}[\text{Cu}_{3.95}(\text{Zn}_{1.88}\text{Fe}_{0.07}\text{Cd}_{0.01})_{\Sigma 1.96}]_{\Sigma 5.91}(\text{Sb}_{4.04}\text{As}_{0.04})_{\Sigma 4.08}\text{S}_{12.74}$ .

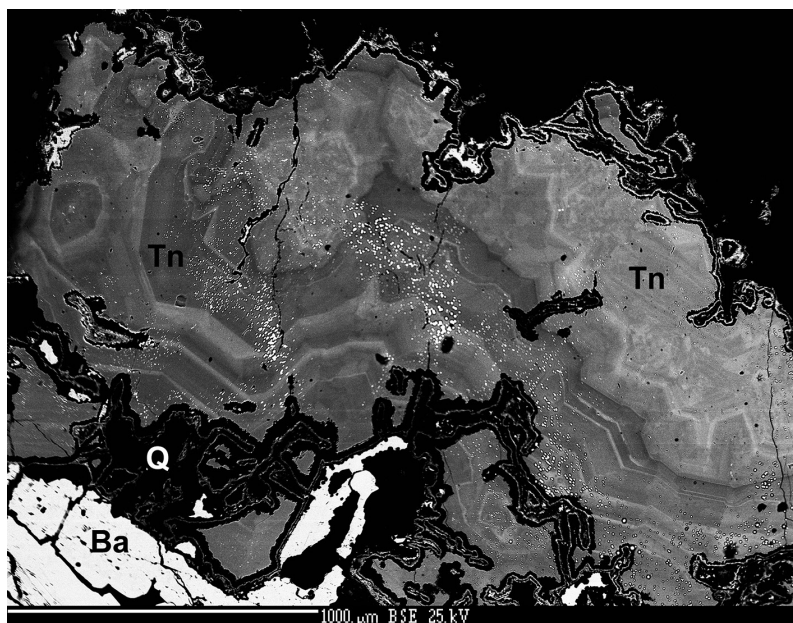
**Vzorek D26, Obecnice**; analyzováno bylo 3 mm velké zrno - úlomek automorfního krystalu. Dle chemických analýz (provedena čtyři bodová měření - tab. 4) je zkoumaný tetraedrit homogenní, zinkem bohatý (1.91 *apfu*), prakticky bez železa, s mírně zvýšeným, víceméně konstantním obsahem Ag 0.22 *apfu*. Empirický vzorec tetraedritu D26 z Obecnice lze vyjádřit jako:  $(\text{Cu}_{5.76}\text{Ag}_{0.22})_{\Sigma 6.00}[\text{Cu}_{3.97}(\text{Zn}_{1.91}\text{Cd}_{0.02}\text{Fe}_{0.01}\text{Hg}_{0.01})_{\Sigma 1.95}]_{\Sigma 5.92}(\text{Sb}_{3.60}\text{As}_{0.45})_{\Sigma 4.05}\text{S}_{13.17}$ .

**Vzorek D34, Obecnice**; analyzován několik mm velký úlomek automorfního krystalu tetraedritu obklopeného sfaleritem; při okraji uzavírá tetraedrit 0.5 mm velké protažené zrno chalkopyritu. Podle chemických analýz (provedeno 7 bodových měření - tab. 5) je tetraedrit D34 z Obecnice velmi homogenní s relativně nízkým průměrným obsahem Ag 0.24 (0.24 - 0.25) *apfu* (1.56 - 1.64 hm. %), s vysokým průměrným obsahem Zn 1.89 (1.87 - 1.93) *apfu* (7.35 - 7.58 hm. %) a nízkým průměrným obsahem As 0.27 (0.16 - 0.33) *apfu* (0.73 - 1.52 hm. %). Empirický vzorec tetraedritu D34 z Obecnice je:  $(\text{Cu}_{5.76}\text{Ag}_{0.24})_{\Sigma 6.00}[\text{Cu}_{3.95}(\text{Zn}_{1.89}\text{Fe}_{0.03}\text{Cd}_{0.01}\text{Hg}_{0.01})_{\Sigma 1.94}]_{\Sigma 5.89}(\text{Sb}_{3.82}\text{As}_{0.27})_{\Sigma 4.09}\text{S}_{13.09}$ .

**Vzorek D27, Zvěstov - Stříbrnice**, hlavní halda; analyzována byla 2 mm mocná žilka tennantitu v křemenu s menším množstvím barytu. Podle BSE obrazu je tennantit výrazně zonální se střídáním světlých a tmavých vrstev (obr. 1). Napříč vzorkem bylo provedeno celkem 12 bodových analýz (šest ve světlých zónách a šest v tmavých zónách; tab. 6). Tmavé zóny obsahují relativně více As, průměrně 2.90 *apfu*. Obsah Sb v tmavých zónách je průměrně 1.17 *apfu*. Světlé zóny jsou oproti tmavým relativně chudší As, kterého obsahují průměrně 2.13 *apfu*. Průměrný obsah Sb ve světlých zónách je 1.92 *apfu*. Jak ve světlých, tak v tmavých zónách tedy převládá As nad Sb, tzn. že světlé i tmavé zóny jsou z hlediska mineralogické klasifikace **tennantit**. Obsah ostatních prvků (Ag, Cu, Zn, Fe) je v tmavých i světlých zónách podobný s tou výhradou, že ve světlých

**Tabulka 5** Chemické složení tetraedritu z Obecnice (vzorek D34) v hm. %

	1	2	3	4	5	6	7	průměr
Ag	1.58	1.56	1.64	1.58	1.59	1.62	1.60	1.59
Cu	37.16	37.09	37.45	37.04	37.20	37.53	37.42	37.27
Pb	0.11	0.04	0.00	0.08	0.02	0.07	0.00	0.05
Cd	0.08	0.15	0.07	0.08	0.08	0.10	0.11	0.10
Hg	0.17	0.05	0.13	0.04	0.15	0.19	0.11	0.12
Zn	7.47	7.36	7.54	7.58	7.35	7.58	7.45	7.48
Fe	0.12	0.12	0.08	0.09	0.09	0.11	0.11	0.10
Mn	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01
Sb	28.7	28.7	28.16	28.71	28.33	28.2	27.60	28.14
As	1.35	1.30	1.30	0.73	1.6	1.23	1.52	1.21
Bi	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Co	0.04	0.01	0.03	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02
Ni	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
S	25.40	25.38	25.17	25.28	25.42	25.45	25.47	25.37
Se	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	101.56	101.15	101.57	101.24	101.32	101.92	101.42	101.46
<i>apfu</i>								
Ag	0.24	0.24	0.25	0.24	0.25	0.25	0.24	0.24
Cu	9.67	9.70	9.70	9.69	9.73	9.71	9.73	9.71
Pb	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
Cd	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
Hg	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01
Zn	1.89	1.87	1.90	1.93	1.87	1.91	1.88	1.89
Fe	0.03	0.04	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sb	3.81	3.83	3.81	3.92	3.87	3.79	3.74	3.82
As	0.30	0.29	0.28	0.16	0.24	0.27	0.33	0.27
Bi	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Co	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S	13.10	13.15	12.92	13.11	13.17	13.5	13.12	13.9
Se	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00



**Obr. 1** BSE obraz zonálního tennantitu (Tn) ze Zvěstova - Stříbrnice (vzorek D27) doprovázeného křemem (Q) a barytem (Ba). BSE foto I. Macek.

zónách (chudších As) je relativně více Ag (průměrně 0.15 *apfu* Ag) oproti tmavým zónám (bohatším As) s průměrným obsahem 0.09 *apfu* Ag. To znamená, že stříbro se o něco více koncentrovalo v zónách bohatších antimonem. Empirický vzorec tennantitu D27 ze Zvěstova (průměr dvanácti analýz) je:  $(\text{Cu}_{5.88}\text{Ag}_{0.12})_{\Sigma 6.00}[\text{Cu}_{3.99}(\text{Zn}_{1.82}\text{Fe}_{0.09}\text{Cd}_{0.03})_{\Sigma 1.94}]_{\Sigma 5.93}(\text{As}_{2.52}\text{Sb}_{1.54})_{\Sigma 4.06}\text{S}_{13.04}$ .







mogenní s průměrným obsahem Ag 4.97 (4.53 - 5.75) *apfu* (26.41 - 30.57 hm. %) a minimálním obsahem As (do 0.22 *apfu*). Podle chemické analýzy, v souladu s klasifikací Moëla et al. (2008), je vzorek D30 z Ratibořských Hor **freibergit** s empirickým vzorcem:  $(\text{Ag}_{4.97}\text{Cu}_{1.03})_{\Sigma 6.00}[\text{Cu}_{3.93}(\text{Fe}_{1.16}\text{Zn}_{0.76})_{\Sigma 1.92}]_{\Sigma 5.85}(\text{Sb}_{3.99}\text{As}_{0.14})_{\Sigma 4.13}\text{S}_{12.44}$ .

**Vzorek D40, Stará Vožice** (Národní muzeum P1N9951; obr. 3); analyzováno cca 2 mm zrno srůstající se sfaleritem a galenitem; ve zkoumaném zrně jsou hojně drobné inkluze galenitu a pyrargyritu. Podle BSE obrazu je zkoumaný vzorek zonální s nepravidelnými velkými doménami přibližně dvou stupňů šedi. Bylo v něm stanoveno 13 bodových analýz (tab. 9), které ukázaly, že studovaný vzorek je výrazně bohatý stříbrem s průměrným obsahem Ag 5.34 (4.49 - 6.21) *apfu* (26.26 - 34.70 hm. %), takže vzorek D40 ze Staré Vožice je, v souladu s klasifikací Moëla et al. (2008), **freibergit** s empirickým vzorcem:  $(\text{Ag}_{5.34}\text{Cu}_{0.66})_{\Sigma 6.00}[\text{Cu}_{4.06}(\text{Fe}_{1.25}\text{Zn}_{0.61}\text{Hg}_{0.01})_{\Sigma 1.87}]_{\Sigma 5.93}(\text{Sb}_{3.99}\text{As}_{0.06})_{\Sigma 4.05}\text{S}_{12.13}$ .

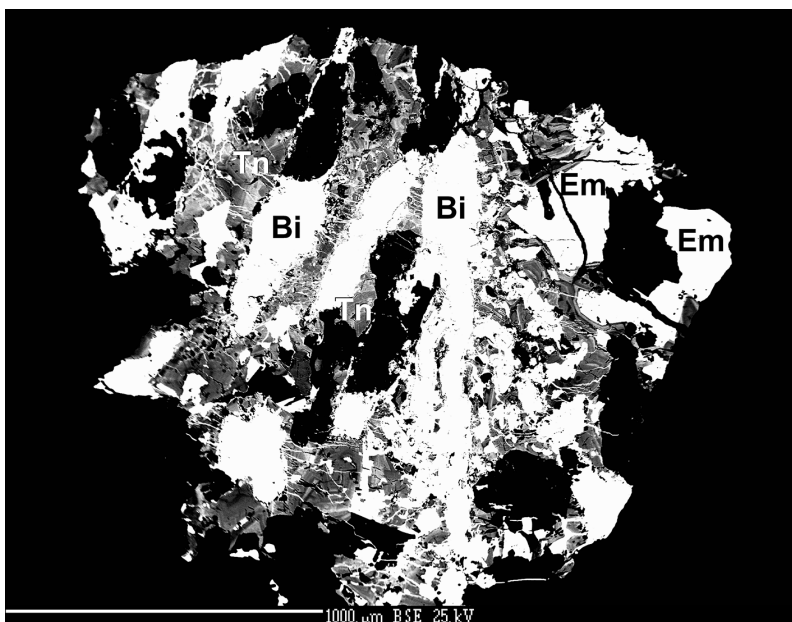
**Vzorek D31, Jáchymov - důl Eliáš** (Národní muzeum P1N38896; obr. 4); zkoumán byl 2 mm velký úlomek komplexní rudniny tvořený několika primárními i sekundárními minerálními fázemi (obr. 5), mezi nimi i tennantitem, který tvoří nepravidelné paralelní vrstvy cca 0.1 až 0.5 mm mocné zatlačované agregáty bismutu s reliktami ryzího bismutu uprostřed; přítomno je asi 0.7 mm velké izometrické zrno emplektitu. V malé míře jsou přítomny ještě další, sekundární minerální fáze As, Bi, Pb, U. Tetraedrit je podle BSE obrazu v některých partiích výrazně koncentricky zonální, v jiných homogenní. Analyzován byl ve dvanácti bodech (tab. 10). Vzorek D31 je podle chemické analýzy **Bi-bohatý tennantit (varieta annivít)** s průměrným obsahem Bi 1.02 (0.72 - 1.48) *apfu* (9.46 - 18.23 hm. %). Empirický vzorec tennantitu D31 z Jáchymova je:  $(\text{Cu}_{5.97}\text{Ag}_{0.03})_{\Sigma 6.00}[\text{Cu}_{4.11}(\text{Zn}_{1.31}\text{Fe}_{0.64})_{\Sigma 1.95}]_{\Sigma 6.06}(\text{As}_{2.52}\text{Bi}_{1.02}\text{Sb}_{0.35})_{\Sigma 3.89}\text{S}_{13.62}$ ; kromě toho je ve zkoumaném tennantitu z Jáchymova patrně přítomno i malé množství Pb (0.03 *apfu*).

**Obr. 4 Tennantit z Jáchymova** (Národní muzeum P1N38896, vzorek D31) velikost ukázky 7 × 6 cm. Foto D. Velebil.

**Obr. 5 BSE obraz analyzovaného vzorku D31 z Jáchymova;** Tn - tennantit, Bi - bismut s reliktami ryzího bismutu uprostřed, Em - emplektit. BSE foto I. Macek.



**Obr. 3** Drúza krystalů freibergitu ze Staré Vožice (Národní muzeum P1N9951, vzorek D40), velikost ukázky 7 × 6 cm. Foto D. Velebil.







Tabulka 12 Chemické složení tetraedritu ze Stříbrné Skalice (vzorek D36) v hm. %

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	průměr
Ag	1.44	1.24	1.19	1.18	1.38	1.2	0.50	1.34	1.26	1.34	1.19
Cu	38.02	38.09	37.96	38.08	37.94	38.62	38.79	38.02	38.14	38.37	38.20
Pb	0.05	0.06	0.05	0.00	0.07	0.01	0.10	0.13	0.03	0.06	0.06
Cd	0.16	0.16	0.17	0.15	0.19	0.14	0.17	0.16	0.16	0.16	0.16
Hg	0.21	0.36	0.30	0.12	0.08	0.56	0.70	0.26	0.05	0.08	0.27
Zn	6.52	6.81	6.44	6.79	6.79	6.82	6.77	6.76	6.76	6.79	6.73
Fe	0.87	0.68	0.89	0.71	0.67	0.65	0.63	0.71	0.71	0.73	0.73
Mn	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Sb	24.65	24.70	24.98	24.94	25.53	23.25	24.45	24.57	24.96	24.61	24.66
As	3.64	3.63	3.48	3.57	3.17	4.57	3.91	3.78	3.68	3.87	3.73
Bi	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Co	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01
Ni	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
S	25.10	24.89	25.9	25.8	25.12	25.31	25.9	25.24	25.37	25.28	25.16
Se	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	100.68	100.64	100.57	100.65	100.96	100.95	100.10	101.00	101.13	101.30	100.80
<i>apfu</i>											
Ag	0.22	0.19	0.18	0.18	0.21	0.15	0.07	0.20	0.19	0.20	0.18
Cu	9.76	9.76	9.77	9.77	9.74	9.83	9.88	9.74	9.76	9.77	9.78
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
Cd	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Hg	0.02	0.03	0.02	0.01	0.01	0.05	0.06	0.02	0.00	0.01	0.02
Zn	1.63	1.70	1.61	1.69	1.70	1.69	1.68	1.68	1.68	1.68	1.67
Fe	0.25	0.20	0.26	0.21	0.20	0.19	0.18	0.21	0.21	0.21	0.21
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sb	3.30	3.30	3.36	3.34	3.42	3.9	3.25	3.28	3.33	3.27	3.29
As	0.79	0.79	0.76	0.78	0.69	0.99	0.84	0.82	0.80	0.84	0.81
Bi	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Co	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S	12.77	12.64	12.80	12.75	12.78	12.77	12.67	12.82	12.86	12.75	12.76
Se	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

## Diskuse a závěr

Dva studované vzorky tetraedritu z **Příbrami** jsou shodně AgZn-tetraedrity s velmi malým obsahem As. Navzájem se liší především rozdílným obsahem stříbra (0.56 a 1.85 *apfu*). Megerskaja a Rykl (1984) přitom zjistili ve čtyřech vzorcích freibergitů z různých žil ložiska Příbram - Březové hory podstatně vyšší obsahy stříbra (3.94 - 5.58 *apfu*).

Oba vzorky tetraedritů z **Obecnice** vykázaly prakticky totožné složení. Jsou to AgZn-tetraedrity s nízkým obsahem stříbra okolo 1.5 hm. % a s výraznou převahou Sb nad As. Lze tedy konstatovat, že výskyt freibergitu v Obecnici nebyl potvrzen a oba studované vzorky se složením freibergitu ani nepřibližují. Podle současného pojetí, je možné jako freibergity označovat vzorky s obsahem nejméně cca 23 hm. % (4 *apfu*) Ag (Moëlo et al. 2008).

Vzorek ze **Zvěstova - Stříbrnice** je stříbrem mírně nabohacený Zn-tennantit s průměrným obsahem stříbra 0.12 (0.06 - 0.17) *apfu*. Toto zjištění je v souladu s dřívějšími nepublikovanými měřeními provedenými na pracovišti mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea.

Vzorek z železnorudného ložiska **Mníšek pod Brdy - Skalka** je ZnHg-tetraedrit. Zn-bohatý tetraedrit s proměnlivým obsahem Hg (maximálně 7.31 hm. % - 0.63 *apfu* Hg) zjistili z ložiska Mníšek pod Brdy - Skalka již Litochleb et al. (2000).

Překvapivé je zjištění freibergitu z **Ratibořských Hor** a ze **Staré Vožice**, i když ne zcela nové. Freibergit ze Staré Vožice a Ratibořských Hor zmínil Moravec (2007), ale bez analytických údajů a bez odkazu na literaturu. Šrein (1985) uvedl v nepublikované zprávě o minerálech

ratibořsko-vožického revíru výskyt tetraedritů s obsahem 29 až 33 hm. % Ag. Takové obsahy stříbra přítom dobře odpovídají freibergitu. Kromě elektronových mikroanalýz bylo orientačně sledováno přibližné složení několika dalších vzorků tetraedritů z rudního revíru Ratibořské Hory - Stará Vožice uložených ve sbírce Národního muzea, a to metodou rentgenové fluorescence (přístroj Bruker AXS Artax XFlash Detector 1001, Národní muzeum, odd. péče o sbírky, pracoviště Horní Počernice, analytik Michael Kotyk). Studované vzorky jsou drúzy velmi dobře omezených krystalů velikosti do 2 cm s automorfními krystaly sfaleritu, popřípadě i s chalkopyritem a galenitem. Bodová měření byla prováděna uprostřed krystalových ploch velkých krystalů tetraedritu a ve všech případech byly zjištěny vysoké obsahy stříbra (Ag >> Cu). Z toho lze usoudit, že rudní revír Ratibořské Hory - Stará Vožice byl nalezištěm jedněch z nejbohatších pěkně krystalovaných ukázek freibergitu na světě, i když takových vzorků asi nebylo nalezeno mnoho. Ve sbírce Národního muzea je uloženo 15 vzorků z tohoto revíru zařazených pod označením tetraedrit.

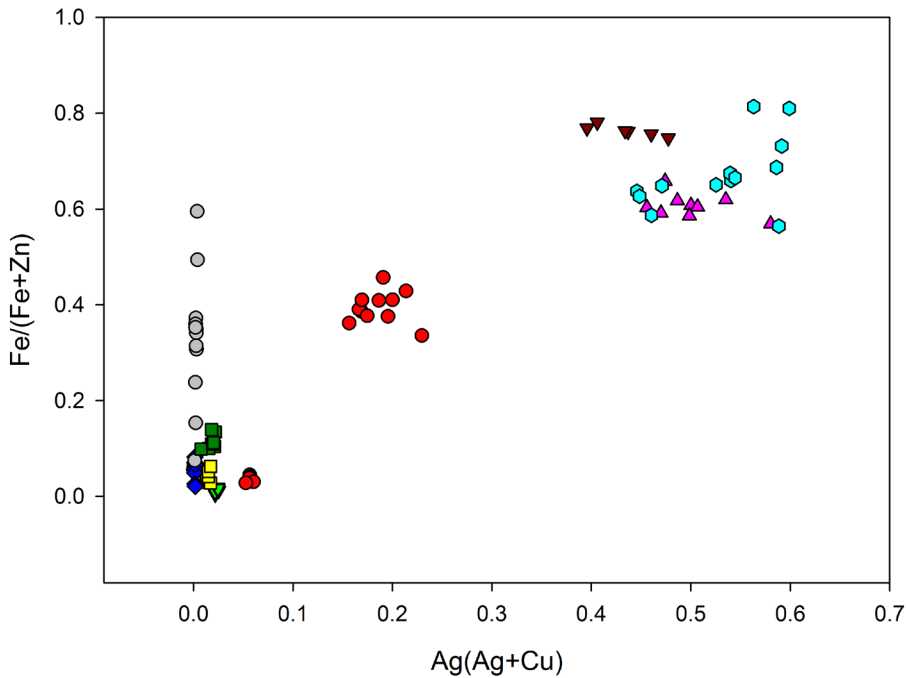
Studiem vzorku z **Kutné Hory** s průměrným obsahem Ag 4.33 (3.93 - 4.76) *apfu* (23.53 - 28.11 hm. %) byl potvrzen výskyt freibergitu na tomto ložisku. Výskyt freibergitů z Kutné Hory (pásmo Oselské, Staročeské, Roveňské, Grejfské, Rejzské, Turkaňské, Hloušecké, v Bílejově a v Poličanech) uvedl Pažout (2005) s tím, že relativně hojný je freibergit na Oselském a Staročeském pásmu. Freibergity z Oselského pásma obsahují podle Pažouta (2005) 25 až 32 hm. % Ag. Vzorek studovaný v této práci pochází pravděpodobně z Kaňku (některé z těchto pásem: Staročeské, Turkaňské, Rejzské) z období prů-

zkumu a těžby probíhající v minulém století. Jak vyplývá z obrázku 7 studované vzorky freibergitu vykazují výraznou převahu Fe nad Zn.

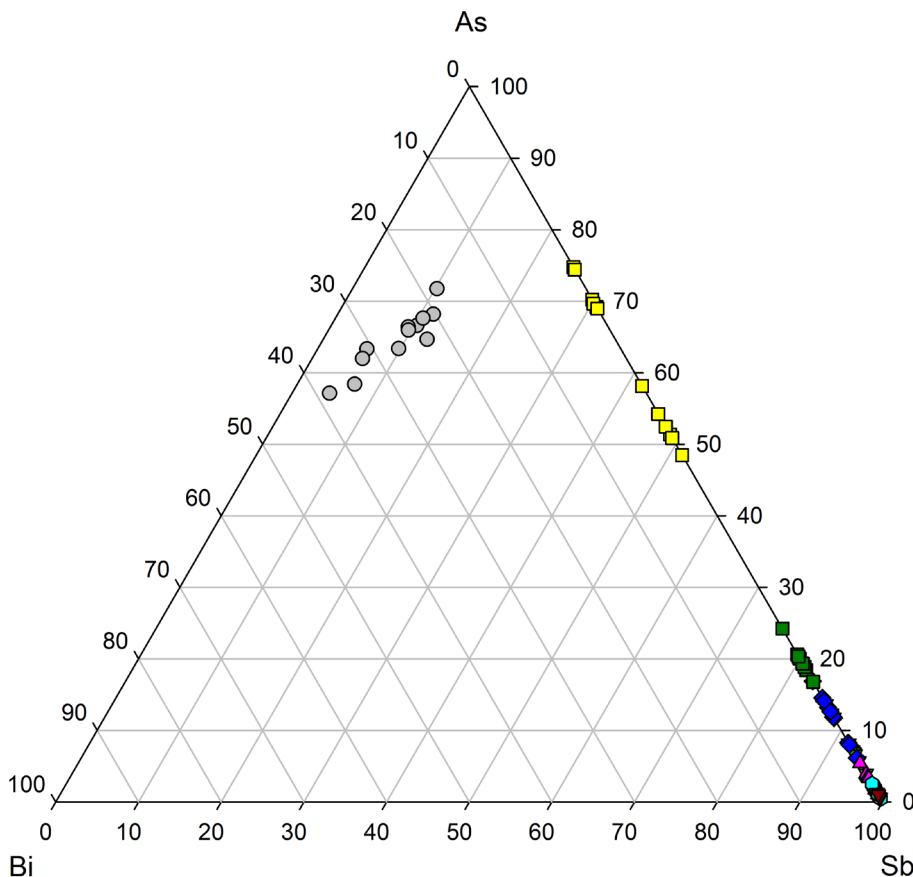
Vzorek z historického ložiska stříbra ve **Stříbrné Skalici** je stříbrem mírně nabohacený (průměrný obsah Ag 0.18 *apfu* - 1.19 hm. %) Zn-tetraedrit, který mohl na tomto ložisku sloužit jako ekonomický nositel stříbra.

Z hlediska krystalochemie skupiny tennantitu je zajímavé zjištění **Bi-bohatého tennantitu z dolu Eliáš v jáchymovském revíru**. Ondruš et al. (2003) uvedli

v souhrnné práci o primárních minerálech jáchymovského revíru sedm analýz tennantitu s obsahem Bi, přičemž ve čtyřech případech je obsah Bi v tennantitu nižší než 1 hm. %, ostatní analýzy vykazovaly obsahy 9.70, 9.78 a 10.05 hm. % Bi (0.73, 0.74 a 0.78 *apfu* Bi), tedy obsahy průměrně nižší než jaké jsou ve vzorku studovaném v rámci této práce s maximem 18.23 hm. % Bi (1.48 *apfu* Bi) - obr. 8. Studium Bi - tetraedritů se v nedávné době zabývali Gołębiewska et al. (2012), kteří zkoumali chemicky variabilní tetraedrity a tennantity z lokality Redzi-



**Obr. 7** Graf poměru  $Ag/(Ag+Cu)$  vs.  $Fe/(Fe+Zn)$  (v *apfu*) pro zkoumané tetraedrity, tennantity a freibergity (všechna bodová měření) z Příbrami (červeně), Obecnice (zeleně), Zvěstova (žlutě), Mníšku pod Brdy (modře), Ratibořských Hor (fialově), Staré Vožice (světle modře), Jáchymova (šedě), Kutné Hory (hnědě) a Stříbrné Skalice (tmavě zeleně).



**Obr. 8** Graf obsahů Sb-As-Bi (v *apfu*) pro zkoumané tetraedrity, tennantity a freibergity (všechna bodová měření) z Příbrami (červeně), Obecnice (zeleně), Zvěstova (žlutě), Mníšku pod Brdy (modře), Ratibořských Hor (fialově), Staré Vožice (světle modře), Kutné Hory (hnědě) a Stříbrné Skalice (tmavě zeleně). Samostatně vystupuje skupina bodů pro analýzy Bi-tennantitu z Jáchymova (šedě).

ny (Polsko) ležící v mramorech kontaktně metamorfního pláště krkonošsko-jizerského masívu. Jimi analyzované vzorky tetraedritů s bismutem vykazovaly velmi proměnlivé obsahy Bi až do 18.41 hm. % (1.51 apfu Bi). V jednom případě byl dokonce zjištěn obsah Bi 27.36 hm. % ~2.65 apfu Bi), šlo ale jen o nepatrnou inkluzi a tato analýza byla z hlediska tetraedritové struktury celkově deficitní; v inkluzi patrně srůstal tetraedrit s dalšími sulfidickými fázemi. Bi-dominantní tetraedrit, respektive tennantit, je teoreticky samostatným minerálním druhem. V literatuře byly několikrát publikovány analýzy tetraedritů (tennantitů), podle kterých Bi v tetraedritu (tennantitu) převládalo nad Sb nebo As; z jednoho z výskytů jsou k dispozici i strukturní data (Gołębiowska et al. 2012). Přesto dosud není Bi-dominantní analog tetraedritu, respektive tennantitu přijat jako samostatný minerální druh (Moëlo et al. 2008; Gołębiowska et al. 2012).

### Poděkování

Poděkování za připomínky patří recenzentům Martinu Števkovi z Přírodovědecké fakulty Univerzity Komenského v Bratislavě a Františku Laufkovi z České geologické služby, a za metodickou pomoc kolegovi Jiřímu Sejkorovi. Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (00023272, DKRVO 2016/02).

### Literatura

- Gołębiowska B., Pieczka A., Parafiniuk J. (2012) Substitution of Bi for Sb and As in minerals of the tetrahedrite series from Rędziny, Lower Silesia, Southwestern Poland. *Can. Mineral.* 50, 267-279.
- Hak J. (1961) Chemicko-mineralogické studium některých nerostů tetraedritové skupiny. *Geol. Sbor.* 12, 1, 1-13. Bratislava.
- Johnson N. E., Craig J. R., Rimstidt J. D. (1986) Compositional trends in tetrahedrite. *Can. Mineral.* 24, 385-397.
- Kratochvíl F. (1974) Staré doly na stříbro u Obecnice sz. od Příbrami. *Čas. Nár. Muz., odd. přírodověd.* 141, 3-4, 155-159.
- Litochleb J., Černý P., Sejkora J., Šreinová B., Korba M. (2012) Ložiska a výskyt nerostných surovin na území brdských Hřebenů a v jejich okolí (střední Čechy) *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 20, 2, 129-176.
- Litochleb J., Sejkora J., Fišera M. (2008) Freibergit a jamesonit z historického ložiska stříbra Šebestěnice u Čáslavi (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 16, 2, 193-196.
- Litochleb J., Sejkora J., Šrein V. (2002) Mineralogie stříbrného zrudnění z Brodu u Příbrami (příbramský uran-polymetalický revír). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 10, 221-234.
- Litochleb J., Šrein V., Langrová A. (2000) Amalgam stříbra - luanheit, mckinstryit a Zn-Hg tetraedrit ze železnorudného ložiska Mníšek pod Brdy - Skalka. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 8, 202-207.
- Makovicky E. (2006) Crystal structures of sulfides and other chalcogenides. In: *Sulfide Mineralogy and Geochemistry, Reviews in Mineralogy* (ed. Vaughan D. J.), 7-107. *Mineralogical Society of America, Chantilly, USA.*
- Megerskaja L., Rykl D. (1984) Mineralogie příbramských sulfoantimonitanů olova. *Vlastivědný sborník Podbrdská* 26, 103-146.
- Moëlo Y., Makovicky E., Mozgova N. N., Jambor J. L., Cook N., Pring A., Paar W., Nickel E. H., Graeser S., Karup-Møller S., Balič-Žunič T., Mumme W. G., Vurro F., Topa D., Bindi L., Bente K., Shimizu M. (2008) Sulfosalt Systematics: A Review Report of the Sulfosalt Sub-Committee of the IMA Commission on Ore Mineralogy. *Eur. J. Mineral.* 20, 1, 7-46.
- Moravec B. (2007) Nerosty skupiny tetraedritu a jejich výskyt v České a Slovenské republice. *Minerál* 15, 3, 211-216.
- Mozgova N. N. (1985) Sulfosoli so složným sostavom polumetalov i metallov - bloklye rudy (sistéma Me-P-Me-S). In: *Něstěchiometria i gomologičeskie rjady sulfosolej*, Nauka Moskva, 193-218.
- Ondruš P., Veselovský F., Gabašová A., Hloušek J., Šrein V., Vavřín I., Skála R., Sejkora J., Drábek M. (2003) Primary minerals of the Jáchymov ore district. *J. Czech Geol. Soc.* 48, 3-4, 19-147. Praha.
- Pauling L., Neuman E. W. (1934) The crystal structure of binnite, (Cu,Fe)<sub>12</sub>As<sub>4</sub>S<sub>13</sub>, and the chemical composition and structure of minerals of the tetrahedrite group. *Z. Kristallogr.* 88, 1-6, 54-62.
- Pauliš P. (1998) Kutnohorský rudní revír a jeho minerály. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 6, 57.
- Pažout R. (2005) Minerály stříbra v kutnohorském rudním revíru. *Minerál* 13, 1, 3-13. Brno.
- Pouchou J. L., Pichoir F. (1985) "PAP" (φρZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis* (J. T. Armstrong, ed.). San Francisco Press, San Francisco, 104-106.
- Škácha P., Plášil J. (2002) Minerály březohorského rudního revíru. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 10, 43-77.
- Šrein V. (1985) Příspěvek k mineralogii rudního okrsku v oblasti Mladé Vožice a Ratibořských Hor. *MS, Ústav geologie a geotechniky Československé akademie věd*, 1-21.
- Velebil D. (1999) Polymetalický rudní revír Stříbrná Skalice - Hradové a Kostelní Střímelice. *Minerál (Brno)* 7, 3, 214-220.
- Velebil D. (2000) Rudní revír Ratibořské Hory - Stará Vožice. *Minerál (Brno)* 8, 5, 363-374.
- Velebil D. (2004) Výskyt polymetalických rud u Zvěstova, jz. od Vlašimi. In: *Sbor. Semin. Stříbrná Jihlava 2004*, 160-162. Muzeum Vysočiny, Jihlava.
- Velebil D. (2014) Příspěvek k poznání chemismu rtuťových tetraedritů: lokality Jedová hora (Česko), Rudňany, Rožňava, Nižná Slaná, Slovinky (Slovensko) a Maškara (Bosna a Hercegovina). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 22, 1, 131-143.
- Velebil D., Losos Z. (2008) Rtutí bohatý tetraedrit z Jedové hory u Neřežina a jeho doprovodné minerály. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 16, 1, 56-60.
- Vrtiška L. (2015) Polymetalické ložisko Stará Vožice - Ratibořské Hory: zastoupení mineralogických ukázek ve sbírkách Národního muzea. *Minerál* 23, 1, 46-59. České Budějovice.
- Wuensch B. J. (1964) The crystal structure of tetrahedrite, Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>. *Z. Kristallogr.* 119, 5/6, 437-453.