

<https://doi.org/10.46861/bmp.28.261>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

Mineralogická charakteristika hydrotermální mineralizace ze starých těžebních pozůstatků v oblasti Mladoňov - Nový Malín (silezikum)

Mineralogy of hydrothermal mineralization from remnants of old mining in the area Mladoňov - Nový Malín (Silesicum, Czech Republic)

ZDENĚK DOLNÍČEK^{1)*}, MIROSLAV NEPEJCHAL²⁾, VLASTIMIL FLÁŠAR³⁾ A JANA ULMANOVÁ¹⁾¹⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice;*e-mail: zdenek.dolnicek@nm.cz²⁾Žižkova 8, 787 01 Šumperk³⁾Bezděkov u Úsova 31, 789 73 Úsov

DOLNÍČEK Z, NEPEJCHAL M, FLÁŠAR V, ULMANOVÁ J (2020) Mineralogická charakteristika hydrotermální mineralizace ze starých těžebních pozůstatků v oblasti Mladoňov - Nový Malín (silezikum). Bull Mineral Petrolog 28(2): 261-275 ISSN 2570-7337

Abstract

In the area north of Mladoňov, which is built by phyllites and quartzites of the Vrbno Group and granite-derived phyllonites of the Desná Group (Silesicum, northern part of the Bohemian Massif), there were found two types of hydrothermal ore mineralization in vein material sampled from remnants of old mining/prospection. The Cu(-Bi-Au) mineralization hosted by quartz gangue was found at the locality Husarčina šachta. A main ore mineral is chalcopyrite, which contains inclusions of pyrite, native bismuth, bismuthinite, a phase close to bismite, and native gold with fineness of 717 - 818. Baryte, recorded in part of collected samples, probably represents a significantly younger hypogene mineralization. Supergene minerals include malachite, azurite, a phase close to chrysocolla, bornite, Cu-sulphides, tenorite, native copper, limonite and probably also cuprite. A quartz-pyrite-pyrrhotite mineralization with accessory arsenopyrite and xenotime-(Y) and supergene limonite and baryte was recorded at localities Husarčina šachta and Kopka. Sporadically, Fe-sulphides contain elevated contents of Au (measurable by means of an electron microprobe), probably due to submicroscopic inclusions of native gold. Gold could be leached from wall rocks by ore fluids and/or remobilized from older mineralization to the younger one. The presence of traces of Cr, Co and Ni in some ore minerals implies for wider circulation of parent fluids involving probably also basic or ultrabasic rocks.

Key words: Mladoňov, old mining, hydrothermal mineralization, chalcopyrite, bismuth, gold, Vrbno Group, Desná Group, Bohemian Massif

Obdrženo 9. 10. 2020; přijato 12. 11. 2020

Úvod

K hornaté oblasti jv. od Šumperka, ležící nad Novým Malínem (dříve Frankštát) a Mladoňovem (německy Bladensdorf; obr. 1), se vážou zmínky o těžbě drahých kovů a železné rudy. Tyto aktivity jsou spojovány s počátky kolonizace této části severní Moravy, jež časově spadá na konec 12. a počátek 13. století (Plaček 2003). Hlavní kolonizační vlna pak následovala v průběhu 13. a počátkem 14. století. Prvními kolonisty byli horníci, kteří v okolních horách vyhledávali rudy. Tak vznikla i obec Frankstad, později Frankštát, a od roku 1947 Nový Malín. V okolních lesích se skutečně dají nalézt stopy po hornické činnosti. Jsou v oblasti Kamenného vrchu (964 m n. m.), kde se ve 13. století buď dolovalo, nebo šlo alespoň o pokusy o dobývání železné rudy (Říhošek 2004; Goš, Halama 2014). Při archeologickém průzkumu byly ve vrcholové části Kopky (693 m n. m.) nalezeny tři zasuté šachtičky (Flášar 2009; obr. 1b, 2a). V odvalu jedné ze šachtic byla nalezena mince z doby krále Jana Lucemburského. Na

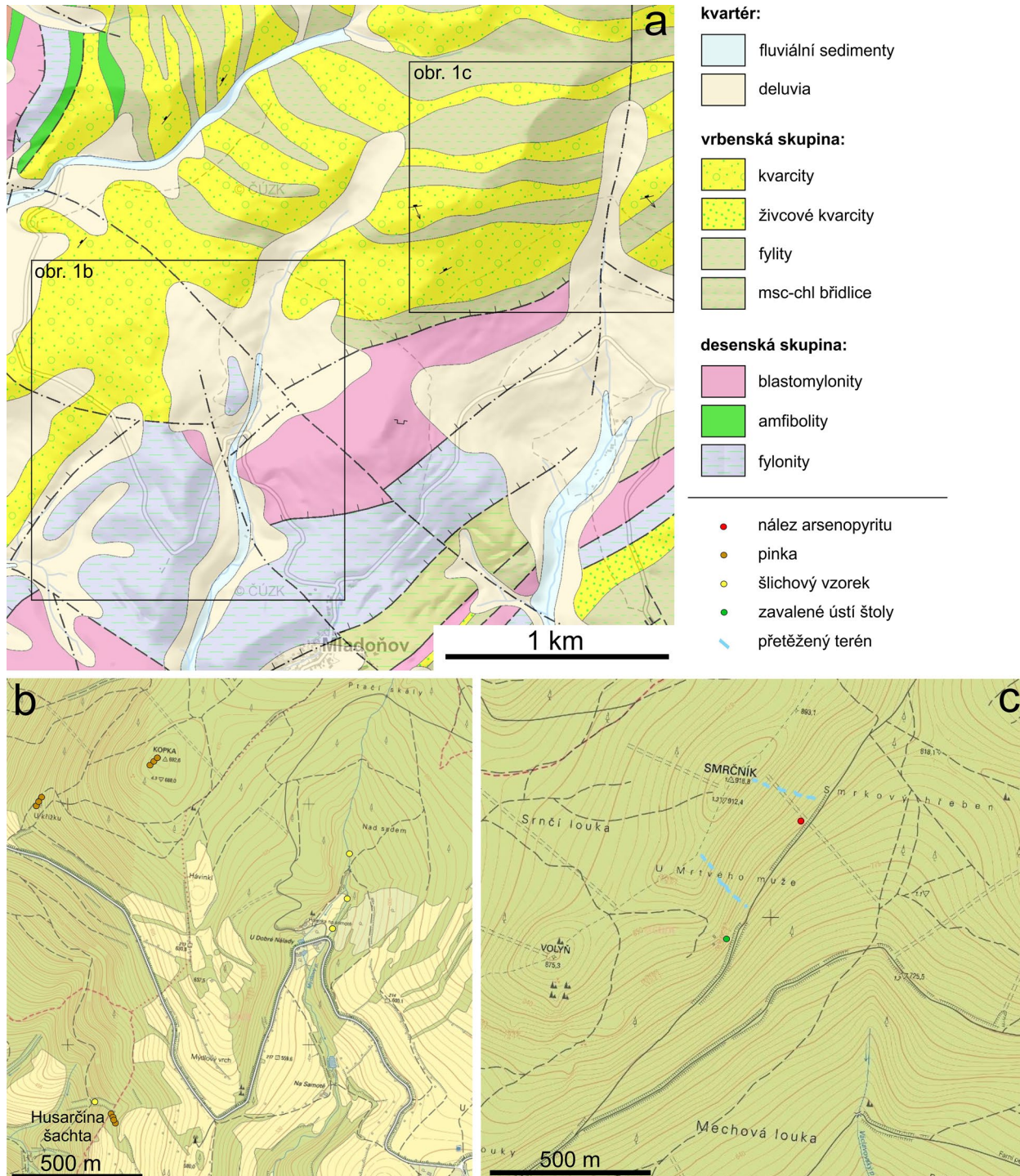
základě toho lze usuzovat, že šachtičky vznikly v průběhu 14. století. Dvě z výše uvedených šachtic dosahují hloubky 1.7 m. Množství materiálu v odvalu šachtic ukazuje na to, že jejich hloubka nepřesáhla 3 m. Při detailním průzkumu haldy nebyly nalezeny žádné úlomky rudy, jen menší úlomky křemenných žilek s obsahem limonitizovaného pyritu. Jednalo se tedy o prospekční díla, sloužící k vyhledávání případných rudních ložisek.

V počátečním období byli horníci zaměřeni především na vyhledávání drahých kovů, tedy zlata a stříbra. Jedním z důvodů, proč zde pátrali po těchto kovech, bylo, že v nedalekém údolí říčky Oskavy, ve stejnojmenné obci a také dále výše proti proudu směrem k Bedřichovu a místu zvaném Rýžovna, se rýžovalo zlato. V důsledku tohoto pátrání se v okolním horském masivu podařilo místy nalézt drobné výskyty především železných rud. Ty se však, vzhledem k malé vydatnosti ložisek, pro těžbu příliš nevyplatily. Při průzkumu v roce 2006 byla na západním svahu Smrčnicku (obr. 1c) nalezena řada malých výkopů svědčících o středověké prospekční činnosti. Z jejich oko-

lí byly odebrány svahové sutě a úlomky křemene, který byl podrcen. Po promytí byl v těžkém podílu nalezen arsenopyrit. Následně byla provedena analýza na obsah Au s negativním výsledkem (*ústní sdělení* J. Zimák). Na severozápadním svahu Březového vrchu (705 m n. m.) se při těžbě v dnes již zaniklém kamenolomu sporadicky vyskytoval chalkopyrit, chryzokol, malachit a *stilpnosiderit* (Kruťa 1966). K nadějím na nálezy zlata i stříbra v pozdější době přispívaly i práce starších historiků nebo kronikářů.

Ke spojování Nového Malína s těžbou zlata vedla především etymologická úvaha z názvu Mlýnská Ves

(Mühdörfel). Z názvu je vyvozováno, že zde stával mlýn na drcení rudy (Polách 2000; Říhošek 2004). Oba zmínění autoři citují práci C. Janetschky z roku 1884 o historii Frankštátu, kde autor hovoří o osadě s výše uvedeným názvem, která vznikla nad obcí (Goš, Halama 2014). Poloha zmíněného rudního mlýna je situována do Malínské rokle (Polách 2000). Zda zde však skutečně existoval, je otázkou. Doposud nebyly nalezeny žádné indicie, které by tuto domněnku potvrzovaly. Jiní autoři spíše předpokládají, že se jednalo o horní část dnešního Nového Malína, kde v počátcích osídlování vznikala osada (Plaček 2003; Goš, Halama 2014). Havíři, kteří se zde v prvopočátcích



snažili nalézt rudy, potřebovali vytěženou horninu podrtit, aby zjistili, co obsahuje. Těžili především křemenné žíly, ve kterých předpokládali, že by mohlo být přítomno zlato. V pozdějších staletích se hovořilo o tom, že se zde zlato těžilo a v lidovém podání toto místo nazývali vesničkou, kde se rýžovalo zlato (Goldwascherdörfel - Polách 1997). Nabízí se tedy otázka, zda za ta dlouhá staletí díky ústnímu podání nedošlo k naznačenému významovému posunu anebo dokonce záměně s Rýžovnou u Bedřichova, kde se skutečně zlato rýžovalo a v okolí byly raženy štoly.

Další místo spojované s možnou těžbou zlata je Mýdlový potok u Mladoňova (Goš, Halama 2014) a jeho údolí až k pramenům pod vrchem Volyň (875 m n. m.). Úvaha o možné těžbě na této lokalitě vychází z původního německého názvu potoka Seifen Bach. Název potoka je však odvozen od nedalekého vrchu s názvem Mýdlový vrch, jehož původní německý název byl Seifen Berg (637.5 m n. m.). Přesto byly v roce 2020 na potoku provedeny šlichové zkoušky, aby byla domněnka potvrzena nebo vyvrácena. Po detailním prohlédnutí získaného těžkého podílu nebyl výskyt zlata potvrzen. Tomuto závěru odpovídají i dřívější výsledky analýzy arsenopyritu z úbočí Smrčnicku.

Kolem roku 1680 získal hrabě Andreas Camillo Luzerano, nazývaný též Locarno, povolení od císaře Leopolda I. v této oblasti hledat a prozkoumat stará naleziště drahých kovů. Do tohoto období pravděpodobně patří i vznik štoly nazývané Wallichloch, v překladu Vlaský důl (Březina 1932). Název štoly je nejspíše odvozen od osoby hraběte, který pocházel z Vlaška (Polách 2000). Štola, situovaná v údolí Malínského potoka na zjz. svahu Kamenného vrchu, sledovala křemennou žílu a dosáhla délky 10 m. Na konci štoly byla zahlobena šachtice. Ta byla někdy mezi roky 1965-1970 z bezpečnostních důvodů zavalena. Žilný křemen odebraný v této štole nevykazuje žádné stopy zrudnění.

Další místo, kde byly zhotoveny prospekční šachtice s nadějí na případnou těžbu nalezené rudy, se nachází mezi Mladoňovem a Novým Malínem. Bylo objeveno již ve 14. století. Na staré mapě pocházející z roku 1876 vyznačující polesí Frankštátu (Nového Malína) se jedna z jeho částí nazývá Gänsrichschacht. Nověji je toto místo označováno jako Husarčina šachta (Březina 1932). Jsou zde čtyři zavalené šachtice (obr. 1b, 2b). Ve druhé polovině 17. století, kdy zde pátral po rudních výskytech hrabě Andreas Camillo Luzerano, byla jedna z šachtic vyzmáhána a odvodněna v naději na možný pozitivní výsledek. Ten se však nedostavil a tak bylo od dalších pokusů o prohloubení šachtice ustoupeno. Podle množství haldového materiálu lze usuzovat, že dvě ze čtyř šachtic dosáhly maximální hloubky 5 až 6 m. Šachtice byly založeny na protáhlé

křemenné čočce ve směru SSZ-JJV. Křemenná čočka je uložena v grafických fylitech a dosahuje délky cca 50 m. V nejširším místě mohla její mocnost dosahovat 30 - 40 cm (dle úlomků křemene z haldy). Z materiálu odebraného z hald je zřejmé, že zde byl proveden průzkum na měděnou rudu.

O další pokus těžby v lesích mezi Novým Malínem a Mladoňovem, v tzv. šumperském pohoří, se pokusilo šumperské měšťanstvo, jak je zřejmé z listiny z roku 1773. V tomto roce byl do Skal u Rýmařova (dříve Hankštejn) na zkoušku odeslán vytěžený křemen. Ze zprávy vyplývá, že ze zasláného křemene se nepodařilo získat žádné stříbro a je konstatováno, že křemen je jalový. V listině se doporučuje nejdříve nechat prohlédnout stará důlní díla zkušeným havířem a zjistit, proč byla ona díla opuštěna, aby nedošlo k neodůvodněným nadějím.

V tomto příspěvku přinášíme výsledky mineralogického studia vzorků, odebraných z pozůstatků po starém dolování. Podrobnější laboratorní výzkum se soustředil na vzorky, obsahující alespoň v malém množství makroskopicky viditelné rudní minerály. Takový materiál byl nalezen pouze na dvou lokalitách - v pinkách na kótě Kopka a v pozůstatcích po dolování na lokalitě Husarčina šachta (obr. 1).



Obr. 2 Pozůstatky po dolování patrné v terénu. a - tři pinky pod vrcholem Kopky, pohled od jihu k severu. b - jedna z pinek na lokalitě Husarčina šachta. Snímky M. Nepejchal.

Geologická pozice

Horninové prostředí je v zájmové oblasti tvořeno horninami dvou základních jednotek, podílejících se na stavbě silezika - vrbenské a desenské skupiny. Horniny vrbenské skupiny jsou ve studované oblasti zastoupeny biotit-chlorit-muskovitickými až biotit-muskovitickými fylity (místy silně grafitickými), střídajícími se s polohami kvarcitů a místy i drobných poloh zelených břidlic (obr. 1). Původně se jednalo o vulkanosedimentární horninovou sekvenci devonského stáří, která byla v průběhu variské orogeneze metamorfována ve facii zelených břidlic (Souček 1978). Horniny vrbenské skupiny tvoří obalovou sérii desenské skupiny, jejíž protolit byl tvořen hlavně hlubinnými kyselými magmatickými horninami proterozoického stáří (Hanžl et al. 2007). Variská metamorfóza z nich vytvořila horniny, označované jako metagranitoidy, ruly a fylony. Vzácněji se v oblasti desenské skupiny vyskytují i tělesa metabazitů - amfibolitů (obr. 1). V materiálu odvalů na lokalitě Husarčina šachta, situované v horninách desenské skupiny (obr. 1b), byly identifikovány pouze fylony a grafitické fylity. V oblasti Kopky, tvořené horninami vrbenské skupiny (obr. 1b), byly zjištěny vedle převažujících fylitů rovněž kvarcity.

Materiál a metodika

Všechny studované vzorky byly odebrány autory předložené studie (MN, VF) v průběhu let 2019 a 2020. Z reprezentativních vzorků byly následně diamantovou pilou vyřezány mineralogicky zajímavější partie a z nich byly zhotoveny nábrusy a zalévané leštěné zrnové preparáty. Dokumentace zhotovených preparátů v odraženém polarizovaném světle byla provedena na polarizačním mikroskopu Nikon Eclipse ME600 vybaveném digitální kamerou Nikon DXM1200F.

Následně byly nábrusy vakuově napařeny uhlíkovou vrstvou o tloušťce 30 nm a studovány na elektronové mikroskopě Cameca SX-100 (Národní muzeum, Praha). Na přístroji byly pořízeny snímky ve zpětně odražených elektronech (BSE), provedena identifikace jednotlivých fází pomocí energiově disperzních (EDS) spekter a kvantitativně měřeno chemické složení vybraných fází ve vlnově disperzním (WDS) modu. Při kvantitativních analýzách kyslíkatých minerálů (vyjma fáze blízké bismutu) byly použity následující podmínky: urychlovací napětí 15 kV, proud svazku 20 nA (xenotim), respektive 5 nA (všechny ostatní fáze) a průměr elektronového svazku mezi 0.7 a 5 μm . V xenotimu byly měřeny obsahy Al, As, Ba, Bi, Ca, Ce, Cl, Cu, Dy, Eu, Er, F, Fe, Gd, Hf, Ho, K, La, Lu, Mg, Mn, N, Na, Nd, P, Pb, Pr, S, Sc, Si, Sm, Sr, Tb, Th, Ti, Tm, U, V, Y, Yb a Zr, v barytu Al, Ba, Ca, Co, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, P, S, Si, Sr a Zn a v Cu-kyslíkatých fázích obsahy Al, As, Ca, Cu, F, Fe, Mg, Mn, P, Pb, S, Si a V. Při analýzách byly použity následující standardy a analytické čáry: albit (NaKa), almandin (AlKa, FeKa), apatit (PKa), baryt (BaLa), Bi (BiMa), BN (NKa), celestin (SKa, SrL β), CePO₄ (CeLa), Co (CoKa), diopsid (MgKa), DyPO₄ (DyL β), ErPO₄ (ErLa), EuPO₄ (EuLa), GdPO₄ (GdLa), halit (ClKa), hematit (FeKa), Hf (HfMa), HoPO₄ (HoL β), chalkopyrit (CuKa), klinoklas (AsLa), LaPO₄ (LaLa), LiF (FKa), LuPO₄ (LuLa), NdPO₄ (NdL β), Ni (NiKa), PrPO₄ (PrL β), rodonit (MnKa), sanidin (KKa, SiKa, AlKa), ScVO₄ (ScKa), SmPO₄ (SmLa), TbPO₄ (TbLa), Th (ThMa), TiO₂ (TiKa), TmPO₄ (TmLa), UO₂ (UMa), V (VKa), vanadinit (PbMa), wollastonit (CaKa, SiKa), YbPO₄ (YbLa), YVO₄ (YL α), zinkit (ZnKa), zirkon (ZrLa). Při bodových analý-

zách sulfidů, ryzích kovů a fáze blízké bismutu bylo použito urychlovací napětí 25 kV, proud svazkem 20 nA (ryzí bismut, sulfidy), či 10 nA (zlato, fáze blízká bismutu) a průměr elektronového svazku 0.7 μm . Při analýzách zlata byly stanovovány obsahy Ag, As, Au, Bi, Cd, Cl, Cu, Fe, Ga, Ge, Hg, Mn, Pb, S, Sb, Se, Sn, Te a Zn a u bismutu, fáze blízké bismutu a sulfidů byly měřeny vedle všech výše jmenovaných prvků i obsahy Co, Cr, In a Ni. Použité standardy a analytické čáry: Ag (AgLa), Au (AuMa), Bi₂S₃ (BiM β), CdTe (CdLa), Co (CoKa), Cr (CrKa), CuFeS₂ (CuKa, SKa), FeS₂ (FeKa), GaAs (GaLa), Ge (GeLa), HgTe (HgLa), InAs (InLa), Mn (MnKa), NaCl (ClKa), NiAs (AsL β), Ni (NiKa), PbS (PbMa), PbSe (SeL β), PbTe (TeLa), Sb₂S₃ (SbLa), Sn (SnLa) a ZnS (ZnKa). Měřící časy na píku se pohybovaly obvykle mezi 10 a 30 s (pro dusík 120 s), měřící časy pozadí trvaly polovinu času měření na píku. Načtená data byla přepočítána na obsahy oxidů vyjádřené v hm. %, s použitím standardní PAP korekce (Pouchou, Pichoir 1985). Získaná data byla korigována na koincidence P vs. Ca, La vs. Dy, Eu vs. Dy, F vs. Ce, Bi vs. Ce a Th vs. U. Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou uvedeny v tabulkách, byly ve všech případech pod mezí stanovitelnosti. Obsah kyslíku v kyslíkatých fázích byl dopočten ze stechiometrie.

Normalizace obsahů prvků vzácných zemin byla provedena na C1 chondrit s využitím dat Anderse a Grevesseho (1989). Výpočet velikosti Eu a Yb anomálií byl proveden podle vztahů McLennana (1989).

Charakteristika zjištěné mineralizace

Na podrobněji mineralogicky studovaných lokalitách byly zjištěny v haldovém materiálu dva níže charakterizované typy hydrotermální mineralizace.

Cu-(Bi-Au) mineralizace

Tento typ mineralizace byl zjištěn pouze na lokalitě Husarčina šachta. Úlomky mineralizace tohoto typu jsou tvořeny zejména šedobílým křemenem, méně i rudními minerály, z nichž je makroskopicky viditelný jen chalkopyrit a produkty jeho supergenní přeměny. Nápadný je tento typ mineralizace právě přítomností zeleně zbarvených sekundárních Cu minerálů. Výjimečně může žilovina obsahovat i drobné ostrohranné úlomky silně silicifikovaných okolních hornin.

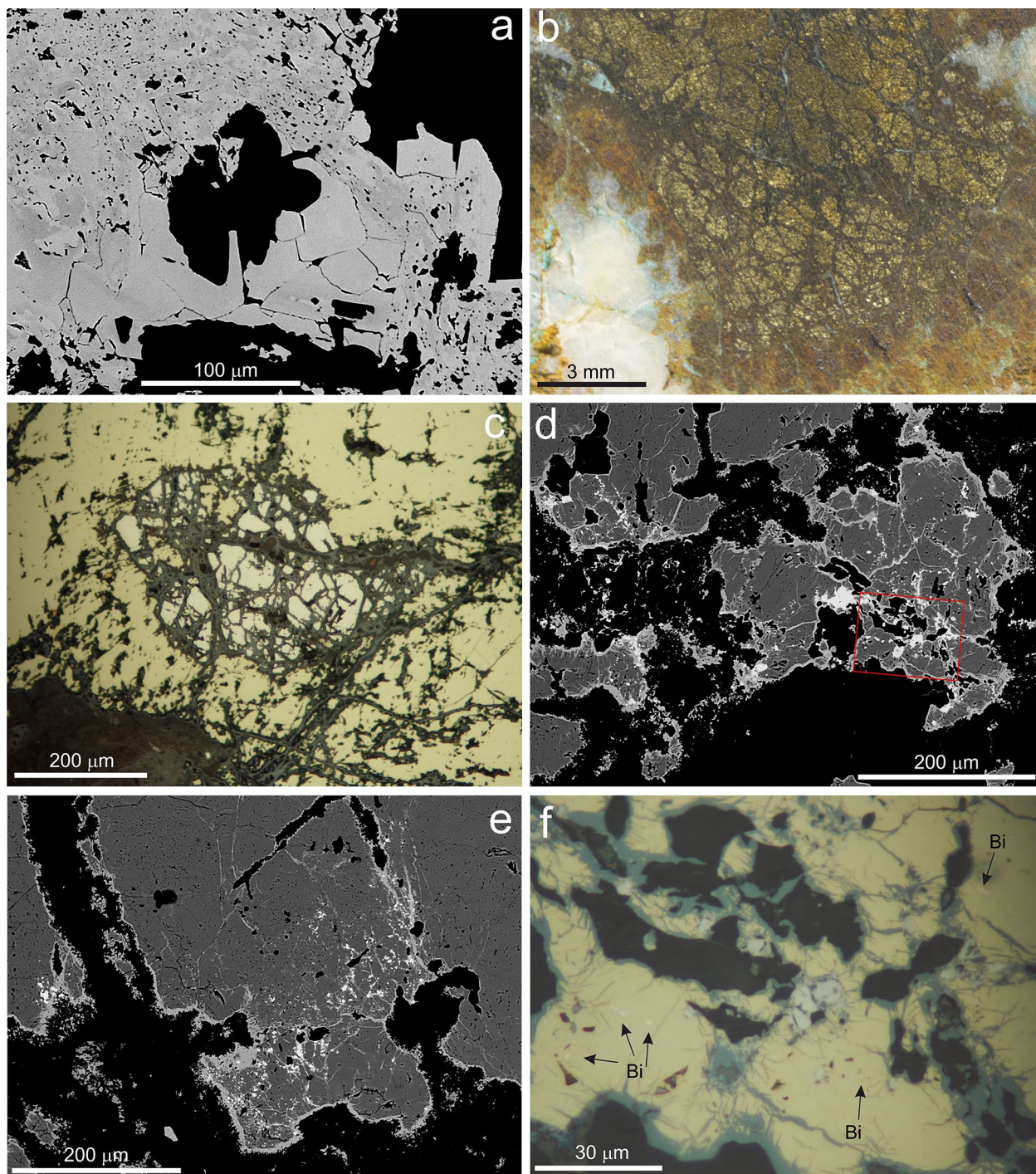
Křemen je zcela převažující složkou žiloviny. Křemen je masivní, šedobílý či hnědý (v důsledku druhotné impregnace limonitem) barvy a prakticky bez dutin. Makroskopicky není většinou patrná žádná texturní nehomogenita křemene, ojediněle má křemen i radiální uspořádání sloupcovitých individuí o délce až několika centimetrů. Ve vzácných dutinách žiloviny se vyskytují krystaly křemene o velikosti do 0.5 cm, omezené plochami prizmatu a obou klenců.

Baryt je nepříliš hojnou složkou žiloviny, vyskytující se jen v části nalezených vzorků žiloviny, a to i v mikroměřítku. Makroskopický má za čerstva bílou barvu a celistvý vzhled, navětralé vzorky bývají zbarveny do žluta či hněda v důsledku impregnace limonitem. Navětralý baryt se také snadno rozpadá. Jeho monominerální agregáty dosahují velikosti až do 8 cm a narůstají na křemen. V BSE obraze lze místy pozorovat slabou zonálnost barytu (obr. 3a). Starší partie krystalů jsou tmavší v obraze BSE a více porézní, zatímco mladší světlejší nárůsty, často s vlastním krystalovým ukončením, jsou homogenní. Místy lze uvažovat i o zatlačování staršího barytu mladším. Jak ukázaly bodové WDS analýzy, starší

partie krystalů se vyznačují vyšším obsahem Sr. Obsah celestinové složky v barytu kolísá mezi 0.5 a 7.6 mol. % (tab. 1). Ve všech analýzách byly dále zaznamenány průběžně zvýšené obsahy Al (0.013 - 0.017 apfu).

Chalkopyrit je v dané mineralizaci nejhojnějším sulfidem. Vytváří porůznu v křemenné žilovině až přes 1 cm velké závalky zlatožluté barvy s kovovým leskem (obr. 3b). V nábruse lze konstatovat absenci jakýchkoliv zná-

mek anizotropie, a to jak při pozorování s jedním nikolem, tak i při téměř zkřížených nikolech. Chalkopyrit uzavírá všechny další zjištěné primární rudní fáze s výjimkou části pyritu. Sám je různou měrou od okrajů a po trhlinách zatlačován supergenními Cu-sulfidy, Cu-karbonáty, chryzokolem a limonitem (obr. 3b). Bodové WDS analýzy chalkopyritu ukázaly obvyklé složení blízké ideálnímu vzorci (tab. 2). Z příměsí lze zmínit pouze průběžně nízké



Obr. 3 Minerální asociace a vývin minerálů z Cu(-Bi-Au) mineralizace z lokality Husarčina šachta. a - zonální baryt v obraze BSE; tmavší partie mají vyšší obsah Sr. b - zrna chalkopyritu (žlutý), od okrajů a podél trhlin zatlačované tmavohnědým až světlehnědým limonitem. Bílý - křemen. Makrofoto řezné plochy. c - silně rozpukané a limonitem zatlačované zrna pyritu (krémový), uzavírané v chalkopyritu (sytě žlutý). Nábrus, odražené světlo. d-e - dvě oblasti s výskytem inkluzí ryzího bismutu a bismutinu (oba bílé) v chalkopyritu (tmavě šedý), od okrajů a po trhlinách zatlačovaném Cu-sulfidy (šedé). Obrazy BSE. Červený obdélník ukazuje lokalizaci snímku (f). f - vzhled téže asociace v odraženém polarizovaném světle. Sytě žlutý - chalkopyrit, modrošedé - Cu-sulfidy, světle šedý - bismutin, narůžovělý s vysokou odrazností - ryzí bismut (Bi). Všechny snímky Z. Dolníček a J. Ulmanová.

Tabulka 1 Příklady chemického složení barytu. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na základ čtyř atomů kyslíku.

| An. č. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--------------------------------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|
| SO ₃ | 34.87 | 33.77 | 34.35 | 34.54 | 34.57 | 34.79 |
| Al ₂ O ₃ | 0.66 | 0.73 | 0.63 | 0.64 | 0.62 | 0.58 |
| BaO | 65.17 | 64.05 | 63.06 | 62.81 | 62.05 | 62.14 |
| SrO | 0.24 | 0.94 | 1.46 | 2.15 | 2.87 | 3.45 |
| Celkem | 100.94 | 99.49 | 99.50 | 100.14 | 100.11 | 100.96 |
| S ⁶⁺ | 0.994 | 0.984 | 0.991 | 0.990 | 0.989 | 0.988 |
| Al ³⁺ | 0.015 | 0.017 | 0.014 | 0.014 | 0.014 | 0.013 |
| Ba ²⁺ | 0.970 | 0.975 | 0.950 | 0.940 | 0.927 | 0.922 |
| Sr ²⁺ | 0.005 | 0.021 | 0.033 | 0.048 | 0.063 | 0.076 |
| Me sum | 0.990 | 1.013 | 0.997 | 1.002 | 1.005 | 1.010 |

obsahy Pb (0.001 - 0.002 apfu) a v jedné analýze i malý obsah In (0.001 apfu).

Pyrit se vyskytuje ve vedlejších až akcesorickém množství. Vytváří izolovaná neporézní izometrická zrna o velikosti do 0.5 mm, která se vyskytují ve shlucích či řádcích. Typickým znakem je jejich časté rozpraskání. Pyrit je uzavírán buď v chalkopyritu (obr. 3c), nebo, častěji, v křemeni, a to zejména při kontaktu s boční horninou. Zrna se vyznačují automorfním, hypautomorfním či (nejčastěji) xenomorfním omezením. Zonalita není patrná ani při pozorování v odrazovém mikroskopu, ani na snímcích v BSE. Od okrajů a podél trhlin je v navětralých partiích zatlačován *limonitem*. Orientační WDS analýzy nezjistily kromě Fe a S přítomnost žádného dalšího prvku nad detekčním limitem mikrosondy.

Tabulka 2 Příklady chemického složení chalkopyritu (Cpy), bornitu (Bo), spionkopitu (Spi), geeritu (Gee), anilitu (Ani), digenitu/roxbyitu (Dig), djurleitu (Dju) a chalkozínu (Chc). Obsahy prvků v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na základ v tabulce uvedených počtů atomů síry. bdl - pod mezí stanovitelnosti.

| An. č. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|---------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
| Minerál | Cpy | Cpy | Cpy | Bo | Spi | Gee | Gee | Ani | Ani | Dig | Dig | Dju | Dju | Chc |
| Cu | 34.58 | 34.75 | 35.10 | 64.58 | 72.50 | 73.12 | 74.87 | 74.85 | 75.82 | 76.54 | 77.43 | 71.90 | 78.80 | 78.47 |
| Fe | 29.90 | 30.10 | 29.82 | 10.37 | 2.41 | 3.57 | 1.03 | 2.76 | 3.62 | 2.57 | 0.50 | 4.09 | 1.91 | 2.68 |
| Pb | 0.10 | 0.11 | 0.17 | bdl | 0.15 | bdl | bdl | bdl | 0.12 | bdl | bdl | bdl | bdl | 0.10 |
| In | bdl | bdl | bdl | bdl | 0.04 | bdl | 0.05 | 0.04 | bdl | 0.06 | 0.04 | bdl | 0.05 | bdl |
| S | 34.82 | 34.83 | 34.77 | 25.72 | 26.86 | 24.69 | 23.59 | 23.39 | 22.75 | 22.51 | 21.72 | 20.58 | 21.21 | 20.92 |
| Celkem | 99.40 | 99.79 | 99.86 | 100.67 | 101.96 | 101.38 | 99.54 | 101.04 | 102.31 | 101.68 | 99.69 | 96.57 | 101.97 | 102.17 |
| Cu | 1.002 | 1.007 | 1.019 | 5.068 | 38.133 | 7.471 | 8.007 | 6.459 | 6.726 | 8.578 | 8.994 | 28.205 | 29.993 | 1.893 |
| Fe | 0.986 | 0.992 | 0.985 | 0.926 | 1.442 | 0.415 | 0.125 | 0.271 | 0.365 | 0.328 | 0.066 | 1.825 | 0.827 | 0.074 |
| Pb | 0.001 | 0.001 | 0.002 | bdl | 0.024 | bdl | bdl | bdl | 0.003 | bdl | bdl | bdl | bdl | 0.001 |
| In | bdl | bdl | bdl | bdl | 0.012 | bdl | 0.003 | 0.002 | bdl | 0.004 | 0.003 | bdl | 0.011 | bdl |
| Catsum | 1.989 | 2.000 | 2.005 | 5.993 | 39.611 | 7.886 | 8.135 | 6.731 | 7.095 | 8.910 | 9.062 | 30.030 | 30.831 | 1.967 |
| S | 2 | 2 | 2 | 4 | 28 | 5 | 5 | 4 | 4 | 5 | 5 | 16 | 16 | 1 |
| Me/S | | | | | 1.41 | 1.58 | 1.63 | 1.68 | 1.77 | 1.78 | 1.81 | 1.88 | 1.93 | 1.97 |

Tabulka 3 Příklady chemického složení ryzího bismutu (Bi) a bismutinu (Bmt). Obsahy prvků v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na základ jednoho atomu kovu (bismut), respektive tří atomů síry (bismutin). bdl - pod mezí stanovitelnosti.

| An. č. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
| Minerál | Bi | Bi | Bi | Bmt | Bmt | Bmt |
| Bi | 100.50 | 100.16 | 100.11 | 80.52 | 80.75 | 80.41 |
| Cu | 0.10 | bdl | 0.11 | 0.22 | 0.08 | 0.18 |
| Fe | 0.07 | 0.11 | 0.09 | 0.08 | 0.09 | 0.20 |
| Cr | 0.11 | 0.09 | 0.12 | 0.09 | 0.08 | 0.07 |
| In | 0.09 | 0.07 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.05 |
| S | 0.13 | 0.08 | bdl | 19.08 | 18.79 | 18.73 |
| Celkem | 101.00 | 100.51 | 100.49 | 100.05 | 99.85 | 99.64 |
| Bi | 0.988 | 0.991 | 0.987 | 1.942 | 1.978 | 1.976 |
| Cu | 0.003 | bdl | 0.004 | 0.017 | 0.006 | 0.015 |
| Fe | 0.003 | 0.004 | 0.003 | 0.007 | 0.008 | 0.018 |
| Cr | 0.004 | 0.004 | 0.005 | 0.009 | 0.008 | 0.007 |
| In | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.003 | 0.003 | 0.002 |
| Catsum | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.978 | 2.003 | 2.018 |
| S | 0.008 | 0.005 | bdl | 3.000 | 3.000 | 3.000 |

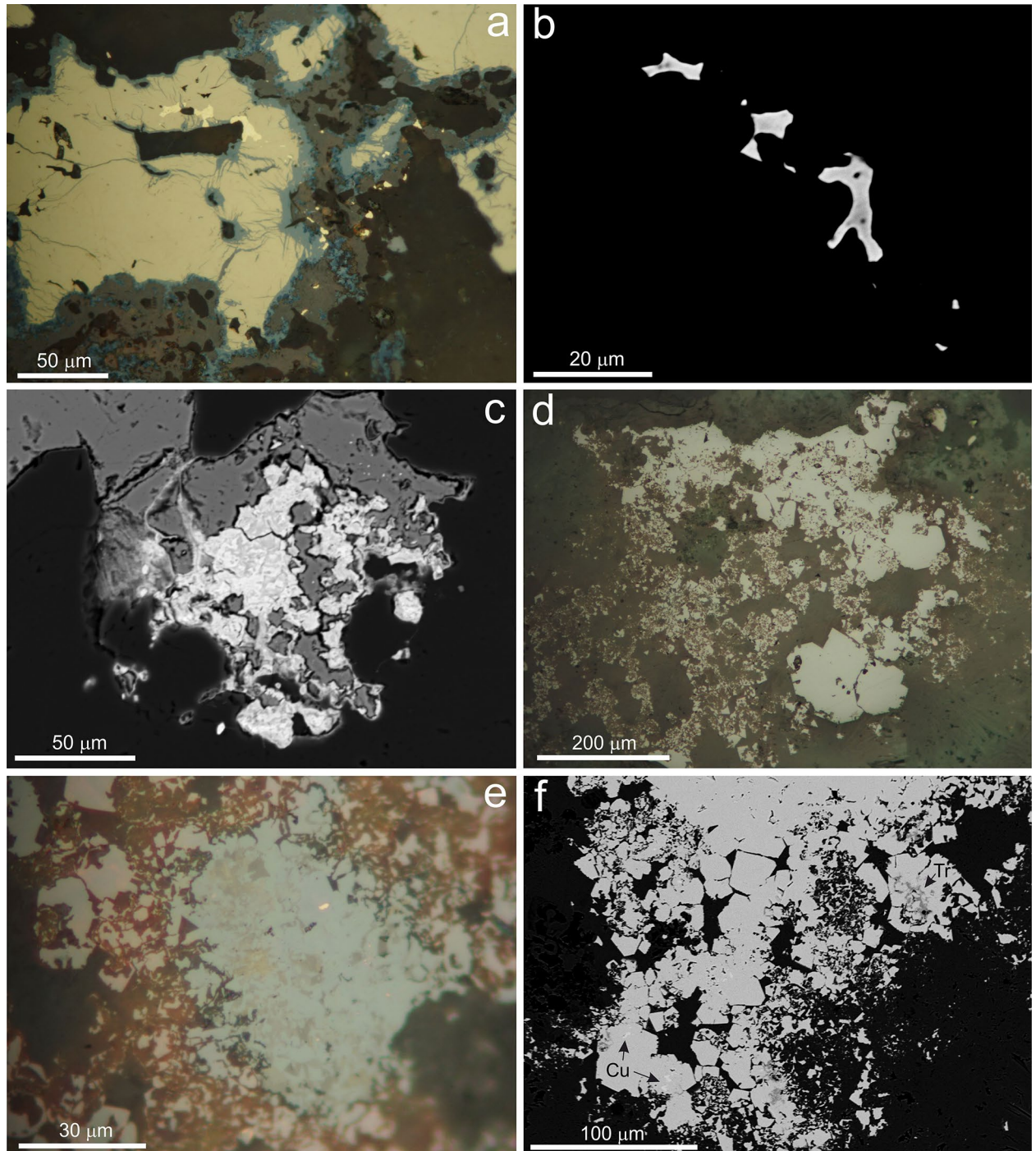
Ryzí bismut byl zjištěn až při podrobném studiu nábrusů na mikrosondě. Spolu s bismutinem vytváří ojedinělé shluky izolovaných drobných zrnek, uzavírané v chalkopyritu (obr. 3d-e). Xenomorfně omezená izometrická zrna bismutu v nich dosahují velikosti do 10 μm. V odraženém světle má bismut narůžovělou barvu a vysokou odraznost v porovnání s okolním chalkopyritem (obr. 3f). V BSE obraze je nezonální. Reprezentativní WDS analýzy (tab. 3) ukázaly u většiny analýz malé příměsi Cu, Fe a S, které však mohou být vzhledem k velmi malým velikostem analyzovaných zrn zapříčiněny příměsí okolního chalkopyritu v analyzovaném „bodě“. Naproti tomu k chalkopyritu však jistě nelze vztahovat průběžně zjištěné zvýšené obsahy Cr (0.004 - 0.005 apfu) a In (0.001 - 0.002 apfu).

Bismutin se vyskytuje společně s bismutem, obě Bi-fáze však vytvářejí samostatná izolovaná zrna bez vzájemného kontaktu (obr. 3f). Xenomorfně omezená izometrická až slabě protažená zrna bismutinu dosahují velikosti maximálně 10 μm. V odraženém světle je bismutin světle šedý, při zkřížených nikolech zřetelně anizotropní (obr. 3f). V BSE obraze jsou jeho zrna homogenní. Repre-

zentativní WDS analýzy ukázaly vedle hlavních složek (Bi, S) i příměsi Fe, Cu, In a Cr (tab. 3). Zatímco u Fe a Cu nelze zcela vyloučit možnost kontaminace okolním chalkopyritem, obsahy In a Cr dosahují v bismutinu přibližně dvojnásobných koncentrací než v bismutu (0.007 - 0.009 apfu Cr, 0.002 - 0.004 apfu In).

Fáze blízká **bismitu** byla zjištěna v jediném nepravidelném agregátu o velikosti cca 80 μm , zarostlém

v chalkopyritu a zčásti i prorostlém tímto sulfidem. V BSE obraze je daná fáze nehomogenní, v převažující tmavší (v BSE obraze) hmotě jsou místy uzavřeny drobné izolované světlejší (v BSE obraze) partie (obr. 4c). Reprezentativní WDS analýzy jsou uvedeny v tabulce 4. Z nich je patrné, že se chemické složení obou partií liší. Hlavní složkou je v obou případech Bi_2O_3 , k němuž však ve větší nebo menší míře přistupují i další komponenty. V BSE ob-



Obr. 4 Minerální asociace a vývin minerálů z Cu(-Bi-Au) mineralizace z lokality Husarčina šachta. a - inkluze zlata (žluté s vysokou odrazností) uzavřené v chalkopyritu (syté žlutý s nižší odrazností), lemovaném Cu-sulfidy (modrošedé) a limonitem (tmavě šedý). Černý - křemen. Nábrus, odražené světlo. b - BSE obraz největších inkluzí zlata z obrázku (a), u největší je patrná kompoziční zonalita. c - kompozičně nehomogenní uzavřenina fáze blízké bismitu (světlá) v chalkopyritu (šedý). Obraz BSE. d - agregát zrn kupritu (šedý) obklopený malachitem (tmavošedý). Nábrus, odražené světlo. e - srůsty kupritu (šedý) a tenoritu (hnědavý s výrazným dvojodrazem, ve střední části snímku, v homogenním kupritu). Růžová inkluze s vysokou odrazností - ryzí měď. Nábrus, odražené světlo. f - srůsty kupritu (světlé šedý) a tenoritu (tmavě šedý; Tr) v obraze BSE. Bílé inkluze v kupritu - ryzí měď (Cu). Všechny snímky Z. Dolníček.

Tabulka 4 Chemické složení fáze blízké bismutu. Obsahy v hm. %, sv - světlejší fáze v obraze BSE, tm - tmavší fáze v obraze BSE.

| An. č. | 1-sv | 2-sv | 3-sv | 4-sv | 5-tm | 6-tm | 7-tm |
|--------------------------------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|
| SO ₃ | 1.74 | 1.04 | 1.16 | 2.39 | 5.56 | 5.65 | 4.77 |
| P ₂ O ₅ | 0.11 | 0.14 | 0.18 | 0.08 | 0.62 | 0.36 | 0.60 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.65 | 0.95 | 1.53 | 0.84 | 8.71 | 5.35 | 4.66 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.12 | 0.15 | 0.13 | 0.14 | 0.11 | 0.12 | 0.13 |
| In ₂ O ₃ | 0.11 | 0.07 | 0.11 | 0.09 | 0.06 | 0.05 | 0.07 |
| Bi ₂ O ₃ | 95.64 | 98.05 | 96.85 | 94.85 | 81.48 | 83.36 | 86.43 |
| CuO | 0.50 | 0.47 | 0.60 | 0.89 | 0.71 | 0.79 | 0.64 |
| Cl | 0.92 | 0.69 | 0.50 | 0.05 | 0.35 | 0.21 | 0.29 |
| O=Cl | -0.21 | -0.16 | -0.12 | -0.01 | -0.08 | -0.05 | -0.07 |
| Celkem | 99.79 | 101.56 | 101.06 | 99.33 | 97.60 | 95.89 | 97.59 |

Tabulka 5 Chemické složení zlata. Obsahy prvků v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na základ jednoho atomu kovu. bdl - pod mezí stanovitelnosti.

| An. č. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Au | 82.25 | 79.22 | 79.47 | 77.80 | 77.06 | 72.15 |
| Ag | 18.24 | 20.60 | 20.72 | 22.88 | 23.70 | 28.43 |
| Cu | bdl | 0.06 | bdl | 0.21 | 0.15 | 0.10 |
| Fe | bdl | 0.12 | 0.13 | 0.18 | bdl | bdl |
| S | 0.05 | 0.05 | bdl | 0.07 | 0.16 | bdl |
| Celkem | 100.54 | 100.05 | 100.32 | 101.14 | 101.07 | 100.68 |
| Au | 0.712 | 0.675 | 0.675 | 0.644 | 0.638 | 0.580 |
| Ag | 0.288 | 0.320 | 0.321 | 0.346 | 0.358 | 0.417 |
| Cu | bdl | 0.002 | bdl | 0.005 | 0.004 | 0.002 |
| Fe | bdl | 0.004 | 0.004 | 0.005 | bdl | bdl |
| S | 0.003 | 0.003 | bdl | 0.004 | 0.008 | bdl |

Tabulka 6 Příklady chemického složení kupritu (Kup), tenoritu (Tr), malachitu (Ma), azuritu (Az) a fáze blízké chryzokolu (Cho). Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na základ jednoho (kuprit, tenorit), dvou (malachit), respektive tří (azurit, fáze blízká chryzokolu) atomů kyslíku.

| An. č. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--------------------------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Minerál | Kup | Tr | Ma | Ma | Az | Cho | Cho |
| SO ₃ | bdl | bdl | 0.06 | 0.25 | bdl | 0.15 | 0.05 |
| V ₂ O ₅ | 0.10 | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl |
| SiO ₂ | bdl | bdl | bdl | 0.37 | bdl | 35.33 | 35.82 |
| Al ₂ O ₃ | bdl | bdl | bdl | 0.15 | 0.10 | 1.84 | 1.68 |
| MgO | bdl | 0.08 | bdl | 0.13 | bdl | 0.26 | 0.14 |
| CaO | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | 1.08 | 0.65 |
| FeO | bdl | bdl | 0.50 | 0.08 | bdl | 0.21 | 0.11 |
| CuO | | 99.93 | 71.74 | 71.00 | 67.51 | 28.47 | 36.69 |
| Cu ₂ O | 99.47 | | | | | | |
| Celkem | 99.57 | 100.01 | 72.30 | 71.98 | 67.61 | 67.34 | 75.14 |
| S ⁶⁺ | bdl | bdl | 0.002 | 0.007 | bdl | 0.003 | 0.001 |
| V ⁵⁺ | 0.002 | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl |
| Si ⁴⁺ | bdl | bdl | bdl | 0.013 | bdl | 1.088 | 1.039 |
| Al ³⁺ | bdl | bdl | bdl | 0.006 | 0.007 | 0.067 | 0.057 |
| Mg ²⁺ | bdl | 0.002 | bdl | 0.007 | bdl | 0.012 | 0.006 |
| Ca ²⁺ | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | 0.036 | 0.020 |
| Fe ²⁺ | bdl | bdl | 0.013 | 0.002 | bdl | 0.004 | 0.002 |
| Cu ²⁺ | | 0.998 | 1.983 | 1.934 | 2.990 | 0.662 | 0.804 |
| Cu ⁺ | 1.992 | | | | | | |
| Catsum | 1.994 | 1.000 | 1.997 | 1.970 | 2.997 | 1.872 | 1.930 |

raze světlejší jádra mají vyšší obsahy Bi a Cr a také vyšší analytické sumy (blízké 100 %), zatímco tmavší hmota je bohatší S, Fe a P a má nižší analytické sumy. Obsahy Cu, In a Cl kolísají nepravidelně. Světlejší partie v BSE obraze patrně představují reliktky původního bismutu, zatímco tmavší okrajové partie mohou reprezentovat produkt jeho pozdně hypogenní či supergenní alterace.

Zlato bylo zjištěno v obdobné pozici jako minerály bismutu. Vytváří ojedinělé shluky drobných zrněk, uzavíraných v chalkopyritu a produktech jeho supergenní přeměny (obr. 4a-b). Domény obsahující inkluze Bi-minerálů se však prostorově nepřekrývají s doménami s obsahem inkluzí zlata, ačkoliv se mohou vyskytovat v jednom i téže agregátu chalkopyritu. Jednotlivá individua zlata mají izometrický tvar, xenomorfní omezení a velikost do 8 μm. V odraženém světle je zlato jasně žluté, s mnohem vyšší odrazností než má okolní chalkopyrit (obr. 4a). V BSE obraze jsou větší individua slabě zonální (tmavší střed, světlejší okraj; obr. 4b). Rozdíly v chemismu potvrdily i bodové WDS analýzy, jejichž výběr je uveden v tabulce 5. Ryzost zlata, vyjádřená hmotnostně, kolísá mezi 717/1000 a 818/1000, což odpovídá 58.2 - 71.2 at. % Au. Vedle stříbra byly WDS analýzami většinou zjištěny i malé obsahy Cu, Fe a S, které však mohou pocházet z okolního chalkopyritu.

Kuprit byl nalezen v jemně zrnitých agregátech o velikosti až 1 mm, které spolu s malachitem, limonitem, a někdy i azuritem, tenoritem a ryzí mědí vytvářejí pseudomorfozy po zcela rozložených zrnech či agregátech chalkopyritu, vzácněji i drobné (max. 0.5 mm mocné) žilky v supergenními procesy postižené žilovině. Agregáty kupritu, až na výjimky monominerální, jsou složeny z izometrických zrn s automorfním, hypautomorfním i xenomorfním omezením, o velikosti až 80 μm. Charakteristicky jsou obklopovány a zatlačovány malachitem (obr. 4d). V odraženém světle je kuprit modravě šedý a při zkřížených nikolech vykazuje hojné vnitřní reflexy červené barvy. Zrnitý kuprit vzácně uzavírá tenorit či ryzí měď (obr. 4e-f). Zcela ojediněle byly v dutinkách po vyvětralých sulfidech nalezeny i pseudomorfozy po oktaedrických krystalech, které byly původně pravděpodobně tvořeny také kupritem (obr. 5a). V BSE obraze je kuprit homogenní, bez patrné zonálnosti (obr. 4f). WDS analýzy ukázaly většinou velmi čisté složení bez příměsí, u menší části analýz byla zjištěna malá příměs vanadu (max. 0.002 apfu V; tab. 5).

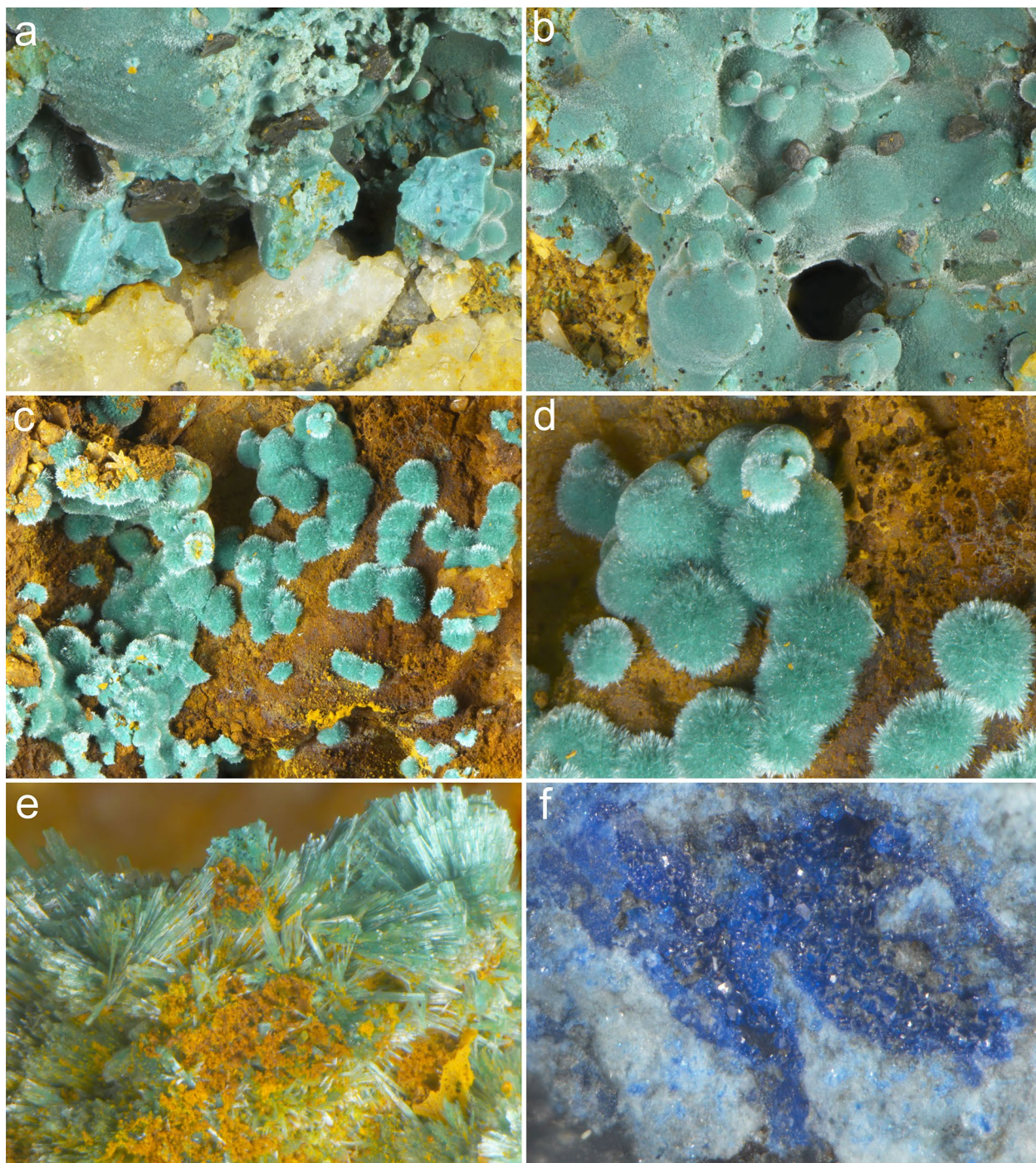
Tenorit je uzavírán v některých zrnech kupritu (obr. 4f), misty se oba minerály i vzájemně prorůstají (obr. 4e). Tenorit se vyznačuje velmi nepravidelným tvarem a výlučně xenomorfním omezením. Největší zrna dosahují velikosti kolem 20 μm. V odrazovém mikroskopu se vyznačuje velmi

silným dvojdrazem, patrným hlavně na hranicích jednotlivých zrn (obr. 4e). Výrazná anizotropie je zřetelná i při zkřížených nikolech. V BSE obraze je tenorit nezonální a poněkud tmavší nežli kuprit (obr. 4f). WDS analýzy ukázaly velmi čisté složení bez příměsí, v jedné analýze (tab. 5) byla zjištěna malá příměs Mg (0.002 *apfu*).

Ryzí měď vytváří drobné uzavřeniny, maximálně 4 μm velké, v některých zrnech kupritu. Inkluze mědi mají izometrický tvar a xenomorfní omezení (obr. 4e-f). V odraženém světle je růžová, s vysokou odrazností (obr. 4e). V BSE obraze je světlejší než kuprit a v EDS spektru je

patrná pouze měď. Vzhledem k nepatrné velikosti inkluzí se nepodařilo získat žádnou reprezentativní kvantitativní chemickou WDS analýzu.

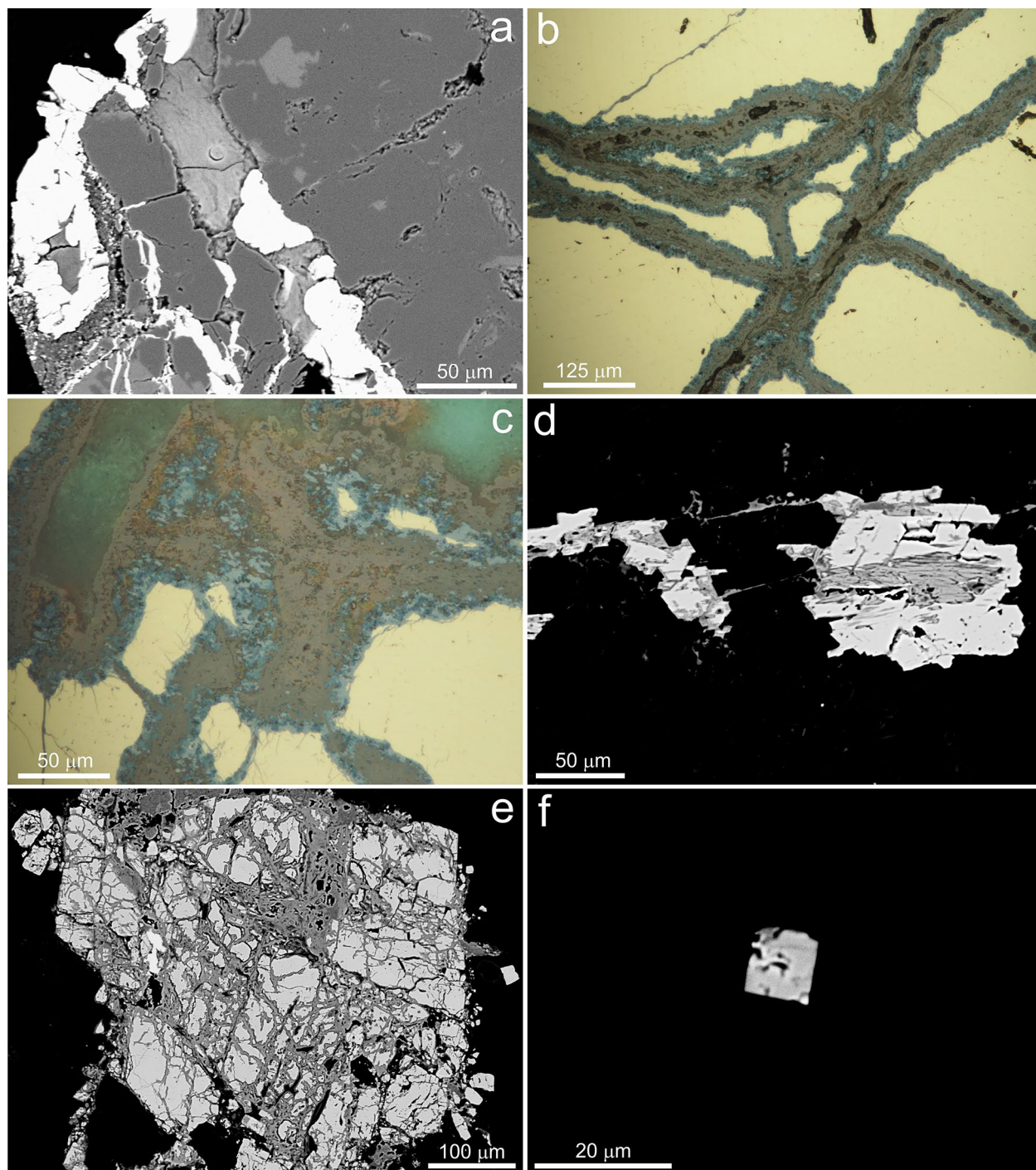
Malachit je nejrozšířenějším supergenním Cu-minerálem dané mineralizace. V dutinách křemenné žiloviny vytváří charakteristické vějířkovité agregáty či povlaky a ledvinité agregáty světle až tmavě zelené barvy, složené z radiálně uspořádaných jehliček (obr. 5a-e). Mocnost povlaků dosahuje až 1 mm. Malachit se také velkou měrou podílí na složení pseudomorfóz po chalkopyritu, v nichž obvykle tvoří spolu s limonitem okrajovou vnější zónu.



Obr. 5 Vzhled dutinových agregátů malachitu a azuritu z lokality Husarčina šachta. a - pseudomorfózy malachitu po oktaedrických krystalech pravděpodobně kupritu, šířka záběru 5 mm. b - ledvinité agregáty malachitu na křemenu, šířka záběru 5 mm. c - polokulovité agregáty malachitu na limonitu, složené z jemných jehliček, šířka záběru 8 mm. d - detail pravé horní části snímku (c), šířka záběru 3.1 mm. e - vějířovité agregáty jehlicovitého malachitu na limonitu, šířka záběru 2 mm. f - drúzová dutinka s krystaly azuritu, šířka záběru 0.9 mm. Všechny snímky J. Ulmanová.

Ojedinele byly v dutinách zvětralé žiloviny nalezeny i pseudomorfózy malachitu po oktaedrických krystalech; podle morfologie šlo patrně o kuprit (obr. 5a). V BSE obraze je malachit nezonální. Chemické složení je ve většině případů velmi jednoduché a bez příměsí. U malé části analýz (tab. 5) byly zjištěny slabě zvýšené obsahy železa (max. 0.013 *apfu* Fe) a/nebo síry (max. 0.007 *apfu* S), zcela ojedinele i hliníku (max. 0.001 *apfu* Al) a vanadu (0.001 *apfu* V).

Azurit je velmi vzácným minerálem. Je přítomen v podobě světle modrých práškovitých povlaků, vzácněji i v druzích hrubších sytě modrých a skelně lesklých krystalů o velikosti do 50 μm (obr. 5f). V BSE obraze je homogenní. Orientační WDS analýzy ukázaly velmi jednoduché složení jen s ojedinele zjištěnými, slabě zvýšenými obsahy Si (max. 0.021 *apfu*), Al (max. 0.007 *apfu*), Fe (max. 0.008 *apfu*) a Ca (max. 0.021 *apfu*; tab. 5).



Obr. 6 Minerální asociace a vývin minerálů ze studovaných mineralizací. a - žilka tvořená fází blízkou chryzokolu (šedá) a malachitem (bílý) v okolní hornině složené z křemene (tmavě šedý) a K-živce (šedé inkluze). BSE obraz. b - chalkopyrit (žlutý) protínaný četnými žilkami tvořenými Cu-sulfidy (modrošedé) a limonitem (šedý). Nábrus, odražené světlo. c - chalkopyrit (žlutý) zatlačovaný dvěma typy Cu-sulfidů (dva odstíny modrošedé) a limonitem (šedý). Nábrus, odražené světlo. d - pyritin (bílý), zatlačovaný mladším porézním pyritem (šedý). Černý - křemen. Obraz BSE. e - zrno pyritu (světle šedý) silně zatlačované limonitem (tmavošedý) s inkluzemi barytu (bílý). Černý - křemen. Obraz BSE. f - automorfní krystal xenotimu uzavřený v křemenu (černý) v obraze BSE. Všechny snímky Z. Dolníček.

Limonit je velmi běžným pigmentem žiloviny, barvícím ji do žluta až hněda. Vedle toho je i hlavním produktem zvětrávání pyritu a chalkopyritu. Největší variabilitu jak v makroskopickém vzhledu, tak v chemismu vykazuje *limonit* vznikající větráním chalkopyritu. V iničiální fázi vzniká typický *stilpnosiderit* - černý, kompaktní, smolně lesklý *limonit*, lemující reliktu chalkopyritu (obr. 3c), jenž se vyznačuje vysokými obsahy Cu (až 38.5 hm. % CuO). V další fázi (resp. dále od větrajícího chalkopyritu) má *limonit* typickou hnědou barvu, zvýšenou porozitu (často i zemitý vzhled) a mnohem nižší obsahy Cu (i jen 1.3 hm. % CuO). Vedle mědi jsou v limonitu porůznu i zvýšené obsahy Si (až 3.5 hm. % SiO₂), Al (až 6.7 hm. % Al₂O₃), P (až 1.8 hm. % P₂O₅) a v desetinách hm. % i MgO či CaO. V obraze BSE vykazuje *limonit* často zonalitu, způsobenou vedle variací obsahů výše uvedených prvků také rozdílným stupněm hydratace jednotlivých „vrstviček“.

Fáze blízká **chryzokolu** byla zjištěna relativně vzácně. Vytváří zemité agregáty modrozelené barvy a matného lesku. V nábruse jsou v této fázi patrné praskliny, vzniklé ztrátou vody při pobytu ve vakuu. V BSE obraze je tato fáze nepravidelně difúzně zonální (obr. 6a). Zonalita je odrazem variací především v obsazích CuO a SiO₂, v menší míře i dalších složek. WDS analýzy (tab. 5) ukázaly oproti ideálnímu složení přebytek křemíku (1.04 až 1.09 *apfu*) a deficit mědi (0.66 až 0.80 *apfu*), jenž je zčásti vyrovnáván zvýšenými obsahy Al (0.06 - 0.07 *apfu*), Ca (0.02 - 0.04 *apfu*), v menší míře i Mg (0.01 *apfu*) a Fe (max. 0.004 *apfu*).

Cu-sulfidy zatlačují od okrajů a podél trhlin zrna a agregáty chalkopyritu (obr. 3d-f, 6b-c). Optickými vlastnostmi v odraženém světle odpovídá většina těchto Cu-sulfidů chalkozínu či covellinu (obr. 6c), avšak proměnlivá světelná odraznost i variace v barevném odstínu odraženého světla naznačují přítomnost více fází. To jasně ukázaly i provedené bodové WDS analýzy, v nichž atomové poměry kovů k síře široce kolísají mezi 1.57 a 1.97 (tab. 2). Pět získaných analýz odpovídá **digenitu/roxbyitu**, čtyři **anilitu**, tři **geeritu**, tři **djurleitu**, jedna **spionkopitu**, jedna **chalkozínu** a dvě jsou na pomezí anilitu a digenitu/roxbyitu (tab. 2). Různá zrna chalkopyritu bývají lemována různými Cu-sulfidy. Vedle Cu a S byla mikrosondovými analýzami v Cu-sulfidech vždy zjištěna příměs železa (0.46 - 4.09 hm. %). Z dalších minoritních komponent lze zmínit zhruba v polovině získaných analýz naměřené slabě zvýšené obsahy In (0.04 - 0.06 hm. %; tab. 2).

Bornit byl zjištěn zcela ojediněle až při podrobném studiu na mikrosondě. Nalezeno bylo jedno drobné (velikost 5 μm) individuum na rozhraní mezi reliktu chalkopyritu a lemem supergenních Cu-sulfidů. WDS analýza (tab. 2) ukázala čisté složení bez jakýchkoliv příměsí.

Křemen-pyrit-pyrhotinová mineralizace

Tento typ mineralizace byl zaznamenán na lokalitách Husarčina šachta i Kopka. Úlomky mineralizace tohoto typu jsou tvořeny zejména bílým křemenem se sporými nepatrnými (≤ 1 mm) vtroušeninami Fe-sulfidů, mnohdy zcela pseudomorfovanými limonitem. Žilovina může obsahovat i drobné úlomky okolních hornin. Místy časté jsou drobné dutiny o velikosti do 0.5 cm, které však v tomto případě nejsou lemovány drúzami drobných krystalů křemene. Oproti druhému typu mineralizace také chybí zelené povlaky Cu-supergenních minerálů.

Křemen je zcela převažující složkou žiloviny. Má vždy masivní vzhled a šedobílou barvu, jednotlivá individua křemene nejsou makroskopicky patrná. Do dutin netvoří

krystaly. Místy je patrné barevné „žhání“ křemene v odstínech bílé a šedé, způsobené nahromaděním nebo naopak absencí fluidních inkluzí.

Pyrit vytváří drobná zrna o velikosti do 0.7 mm, jednotlivě uzavíraná v křemenné žilovině. Vyskytují se buď samostatně nebo zatlačují pyrhotin (obr. 6d-e). Samostatná, automorfně, hypautomorfně i xenomorfně omezená zrna pyritu jsou dobře leštitelná, neporézní a jejich mikrosondové analýzy mají analytické sumy blízké 100 %. Zrna/agregáty pyritu zatlačující pyrhotin jsou místy špatně leštitelné, porézní, místy složené z protažených individuí. Analytické sumy jejich WDS analýz jsou často snižené (94 - 97 hm. %) a také stechiometrie těchto analýz není vždy uspokojivá. V BSE obraze je dobře leštitelný pyrit z větší části homogenní, někdy však vykazuje oscilační zonalitu, způsobenou zejména variabilními obsahy As (0.000 - 0.023 *apfu* As; tab. 7). Z dalších příměsí lze zmínit průběžně zjištěné malé obsahy Pb (0.001 *apfu*) a také v řadě analýz zjištěné malé příměsi Co (max. 0.002 *apfu*) a Ni (max. 0.003 *apfu*). Sporadicky byl v pyritu zaznamenán i měřitelný obsah Au (max. 0.001 *apfu*) a Cu (max. 0.002 *apfu*; tab. 7). Pyrit je od okrajů a podél trhlin různě intenzivně zatlačován, někdy i zcela pseudomorfovan *limonitem*.

Pyrhotin se vyskytuje v křemenné žilovině v podobě samostatných izometrických či mírně protažených zrn s automorfním až hypautomorfním omezením o velikosti až 0.4 mm. Lokálně jsou jeho zrna od okrajů a podél štěpnosti zatlačována porézním pyritem (obr. 6d). V BSE obraze není zonální. WDS analýzy ukázaly obvyklý deficit v obsahu kovů oproti síře (tab. 7). Obsahy 0.84 - 0.86 *apfu* kovů (při přepočtu na základ 1 atomu síry) by od-

Tabulka 7 Příklady chemického složení pyritu (Py), pyrhotinu (Po) a arsenopyritu (Asp) z lokality Husarčina šachta. Obsahy prvků v hm. %, hodnoty *apfu* jsou vypočítány na základ jednoho (pyrhotin), respektive dvou (pyrit, arsenopyrit) atomů S+As+Sb. bdl - pod mezí stanovitelnosti.

| An. č. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|
| Minerál | Py | Py | Py | Po | Po | Asp |
| Cu | 0.27 | bdl | 0.13 | bdl | bdl | bdl |
| Fe | 46.91 | 45.52 | 46.40 | 58.45 | 58.43 | 33.51 |
| Ni | bdl | 0.05 | bdl | 0.04 | 0.16 | 0.09 |
| Co | bdl | 0.10 | bdl | 0.04 | 0.05 | 0.23 |
| Pb | 0.16 | 0.20 | 0.18 | 0.17 | 0.11 | 0.09 |
| Au | bdl | bdl | 0.12 | 0.14 | bdl | 0.16 |
| As | bdl | 0.87 | 0.97 | bdl | bdl | 45.09 |
| Sb | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | 0.06 |
| S | 53.83 | 52.57 | 52.76 | 39.60 | 40.20 | 19.62 |
| Celkem | 101.17 | 99.31 | 100.56 | 98.44 | 98.95 | 98.85 |
| Cu | 0.005 | bdl | 0.002 | bdl | bdl | bdl |
| Fe | 1.000 | 0.987 | 1.002 | 0.847 | 0.834 | 0.988 |
| Ni | bdl | 0.001 | bdl | 0.001 | 0.002 | 0.003 |
| Co | bdl | 0.002 | bdl | 0.001 | 0.001 | 0.006 |
| Pb | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | bdl | 0.001 |
| Au | bdl | bdl | 0.001 | 0.001 | bdl | 0.001 |
| Catsum | 1.006 | 0.991 | 1.006 | 0.850 | 0.838 | 0.999 |
| As | bdl | 0.014 | 0.016 | bdl | bdl | 0.991 |
| Sb | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | 0.001 |
| S | 2.000 | 1.986 | 1.984 | 1.000 | 1.000 | 1.008 |
| Ansum | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 1.000 | 1.000 | 2.000 |

povídaly monoklinickému pyrhotinu (Kaneda et al. 1986). Z minoritních komponent lze zmínit průběžné malé obsahy Pb (max. 0.001 *apfu*), Co (max. 0.001 *apfu*) a Ni (max. 0.002 *apfu*). Ve třech analýzách byly zjištěny i obsahy zlatá nad detekčním limitem mikrosondy (max. 0.001 *apfu*).

Arsenopyrit byl zjištěn zcela ojediněle v podobě automorfně omezeného krystalu s kosočtverečným průřezem o velikosti 5 μm , uzavřeného v křemenu. V BSE obraze je krystal homogenní. Tři bodové WDS analýzy ukázaly mírný přebytek obsahu síry oproti arsenu (poměr As/S se pohybuje mezi 0.92 a 0.98) a dále malé příměsi Co (0.002 - 0.006 *apfu*), Sb (0.001 *apfu*) a ojediněle i Ni (0.003 *apfu*), In (0.001 *apfu*) a Au (0.001 *apfu*; tab. 7).

Tabulka 8 Chemické složení xenotimu z lokality Husarčina šachta. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty *apfu* jsou vypočítány na základ čtyř atomů kyslíku. bdl - pod mezí stanovitelnosti.

| An. č. | 1 | 2 | 3 |
|--------------------------------|--------|--------|--------|
| SO ₃ | 0.05 | 0.04 | 0.04 |
| P ₂ O ₅ | 35.40 | 35.73 | 35.74 |
| As ₂ O ₅ | 0.08 | 0.09 | 0.06 |
| ThO ₂ | 0.20 | 0.24 | bdl |
| Sc ₂ O ₃ | 0.36 | 0.22 | 0.39 |
| Y ₂ O ₃ | 42.23 | 42.51 | 41.78 |
| Nd ₂ O ₃ | 0.44 | 0.50 | 0.52 |
| Sm ₂ O ₃ | 0.91 | 1.05 | 1.12 |
| Eu ₂ O ₃ | 0.44 | 0.42 | 0.43 |
| Gd ₂ O ₃ | 3.48 | 3.75 | 3.66 |
| Tb ₂ O ₃ | 0.75 | 0.93 | 0.93 |
| Dy ₂ O ₃ | 6.23 | 6.16 | 6.14 |
| Ho ₂ O ₃ | 1.24 | 1.21 | 1.28 |
| Er ₂ O ₃ | 3.76 | 3.53 | 3.77 |
| Tm ₂ O ₃ | 0.62 | 0.46 | 0.60 |
| Yb ₂ O ₃ | 3.27 | 2.83 | 2.98 |
| Lu ₂ O ₃ | 0.64 | 0.43 | 0.84 |
| CaO | 0.10 | 0.10 | 0.06 |
| Celkem | 100.20 | 100.20 | 100.34 |
| S ⁶⁺ | 0.001 | 0.001 | 0.001 |
| P ⁵⁺ | 0.999 | 1.004 | 1.005 |
| As ⁵⁺ | 0.001 | 0.002 | 0.001 |
| Ansum | 1.002 | 1.006 | 1.007 |
| Th ⁴⁺ | 0.002 | 0.002 | bdl |
| Sc ³⁺ | 0.010 | 0.006 | 0.011 |
| Y ³⁺ | 0.749 | 0.751 | 0.738 |
| Nd ³⁺ | 0.005 | 0.006 | 0.006 |
| Sm ³⁺ | 0.010 | 0.012 | 0.013 |
| Eu ³⁺ | 0.005 | 0.005 | 0.005 |
| Gd ³⁺ | 0.038 | 0.041 | 0.040 |
| Tb ³⁺ | 0.008 | 0.010 | 0.010 |
| Dy ³⁺ | 0.067 | 0.066 | 0.066 |
| Ho ³⁺ | 0.013 | 0.013 | 0.014 |
| Er ³⁺ | 0.039 | 0.037 | 0.039 |
| Tm ³⁺ | 0.006 | 0.005 | 0.006 |
| Yb ³⁺ | 0.033 | 0.029 | 0.030 |
| Lu ³⁺ | 0.006 | 0.004 | 0.008 |
| Ca ²⁺ | 0.004 | 0.004 | 0.002 |
| Catsum | 0.998 | 0.990 | 0.989 |
| Eu/Eu* | 0.75 | 0.64 | 0.64 |
| Yb/Yb* | 0.76 | 0.94 | 0.62 |

Limonit zatlačuje pyrit (obr. 6e) či pyrhotin, často je i zcela pseudomorfuje. Makroskopicky je černý až sytě hnědý. V BSE obraze je často oscilačně zonální. Podle BSE spekter má zvýšené obsahy Al a Si.

Baryt byl ojediněle pozorován v asociaci s žilkovitým *limonitem* v navětralém pyritu (obr. 6e). Vytváří xenomorfně omezená nepravidelná zrna o velikosti do 40 μm . Podle EDS spekter neobsahuje žádné významnější příměsi.

Xenotim byl zjištěn v jediném, automorfně omezeném zrně čtvercového průřezu o velikosti 10 μm , zarostlém v křemenu (obr. 6f). Tři provedené bodové mikroanalýzy (tab. 8) ukázaly, že jde o xenotim-(Y), v němž je ~23 % strukturní pozice Y obsazeno těžšími REE (Nd-Lu). Z dalších příměsí zastupujících Y lze zmínit malé koncentrace Th (max. 0.002 *apfu*), Ca (0.002 - 0.004 *apfu*) a zejména Sc (0.006 - 0.011 *apfu*). Fosfor je zastupován sírou a arsenem, jejichž obsahy jsou však jen velmi nízké (max. 0.002 *apfu*). Chondritem normalizované distribuce prvků vzácných zemin v xenotimu jsou znázorněny na obrázku 7. Vyznačují se obvyklým nabožením na střední a těžké REE. Plynulost křivek je narušena negativní Eu anomálií (Eu/Eu* = 0.64 - 0.75) a ve dvou případech i negativní Yb anomálií (Yb/Yb* = 0.62 a 0.74).

Diskuse

Cu(-Bi-Au) mineralizace, sledovaná starými hornickými pracemi na lokalitě Husarčina šachta, představuje velmi zajímavou mineralizaci, už jen relativně velkým počtem identifikovaných minerálních fází. V této práci zde byla zjištěna přítomnost 22 minerálů. Primárními (hypogenními) fázemi jsou určité křemen, baryt, chalkopyrit, pyrit, bismut, bismutin a zlato. Ne zcela jasná je pozice fáze blízké bismutu; může jít o hypogenní fázi nebo i o produkt supergenní přeměny bismutu či bismutinu. Asociace fáze blízké bismutu se zvětráváním relativně málo dotčeným chalkopyritem by spíše nasvědčovala hypogennímu původu této fáze, na druhou stranu charakter výskytu (vyjma větší velikosti) této fáze zcela odpovídá charakteristice výskytu zmíněných obou jeho možných prekurzorů. Podobně ne zcela jasná je i paragenetická pozice (hypogenní vs. supergenní vznik) kupritu, který je často vyvinut i v dobře vyvinutých krystalech. Zřetelně supergenního původu jsou zbývající zjištěné fáze (Cu-karbonáty, Cu-sulfidy, bornit, ryzí měď, tenorit, fáze blízká chryzokolu, *limonit*).

Sukcesní vztahy mezi primárními fázemi Cu(-Bi-Au) mineralizace lze interpretovat následovně: nejstarší složkou je křemen s vtroušeninami chalkopyritu, ryzích kovů a bismutinu, zatímco baryt je zřetelně mladší (avšak stále hypogenní). V případě supergenních fází je situace ztížena skutečností, že se řada minerálů vyskytuje jen sporadicky, případně v druhově chudých specifických asociacích, takže některé vzájemné vztahy nelze odpovědně interpretovat. V jednotlivých dílčích zjištěných nerostných asociacích supergenních fází lze interpretovat následující časové vztahy:

- 1) Cu-bohatý *limonit* („*stilpnosiderit*“) je vždy starší než Cu-chudý *limonit* a malachit.
- 2) Kuprit s inkluzemi ryzí mědi (časový vztah obou fází je nejasný) je zatlačován tenoritem a posléze i malachitem.
- 3) Azurit je starší než malachit.
- 4) Bornit je starší než Cu-sulfidy a ty jsou následovány malachitem.

Uvedené asociace nasvědčují lokálně velmi variabil-

ním fyzikálně-chemickým podmínkám, za nichž supergenní procesy probíhaly.

Výjimečnost Cu(-Bi-Au) mineralizace podtrhuje i porovnání s dalšími rudními lokalitami v širším okolí. V oblasti silezika je na žilných ložiskách či výskytech ryzí zlato obvykle vázáno na křemenné či křemen-karbonátové žíly s akcesorickým obsahem sulfidů, mezi nimiž téměř vždy dominuje pyrit (např. zlatohorský revír, andělskohorský revír; Bernard 1981; Fojt et al. 2012; Nepejchal et al. 2014). Asociace s chalkopyritem jako převažujícím sulfidem je tedy neobvyklá. Na druhé straně jsou v sileziku známy asociace zlata s minerály bismutu (Zlatý chlum u Jeseníku, zlatohorský revír; Fojt et al. 1988, 2001). Nejblíže geochemickému charakteru námi popisovaného zrudnění jsou některé výskyty ve zlatohorském revíru, například ve štolě Anna, kde jsou v křemen-karbonátové žilovině přítomny zlatinky v asociaci s chalkopyritem jakožto převažujícím sulfidem. Minerály s podstatným množstvím bismutu v mineralizaci štolky Anna sice chybějí, ale bismut byl v rudních fluidech přítomen, jak ukazují analýzy zlatinek obsahujících až 0.2 hm. % Bi (Nepejchal et al. 2013). Společnými rysy obou srovnávaných lokalit je i výskyt úlomků okolní horniny v žilovině, a také drobných dutin pokrytých drúzami krystalů křemene, nasvědčující obdobným mechanismům formování žilné výplně. Dalším společným znakem je širší rozsah ryzosti zlatinek (Anna: 35 - 85 at. % Au; Nepejchal et al. 2013) a také přítomnost difuzní zonálnosti u některých zlatinek. V případě námi studované lokality lze navíc konstatovat variabilitu klíčových fyzikálně-chemických parametrů (Eh, pH, fugacita síry) rudních fluid během krystalizace Bi-fází s různými obsahy síry a kyslíku. Postupnou změnu výše uvedených parametrů může odrážet i přítomnost difuzní zonálnosti zlatinek (Shikazono, Shimizu 1987; Morrison et al. 1991; Gammons, Williams-Jones 1995).

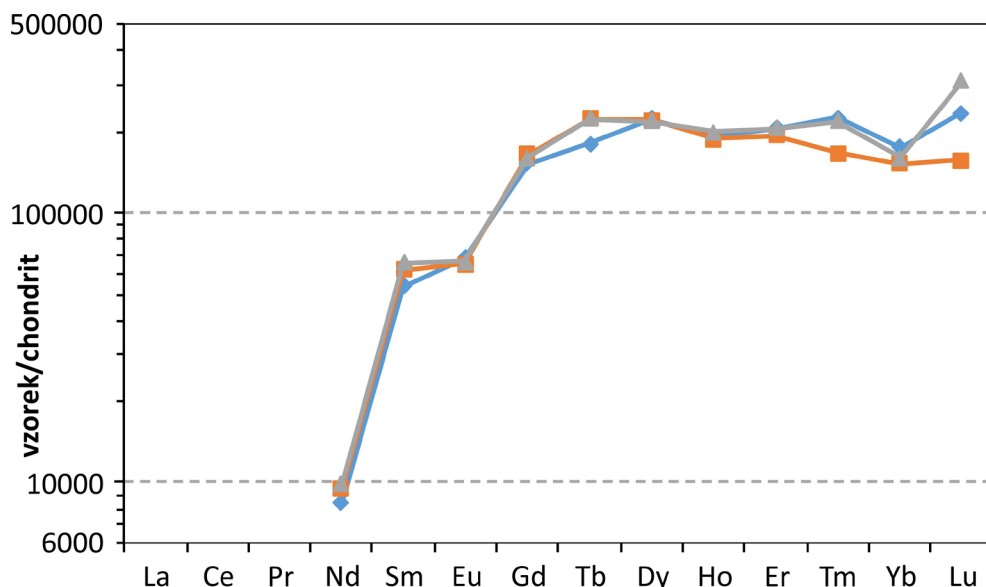
V křemen-pyrit-pyrhotinové mineralizaci, nalezené na lokalitách Husarčina šachta a Kopka, byly z primárních fází, vedle křemene, pyrhotinu a pyritu, zjištěny akcesoricky ještě i arsenopyrit a xenotim. Dokladem hydrotermálního původu xenotimu je i ve dvou analýzách zjištěná Yb anomálie (Bau, Möller 1992). *Limonit* a baryt jsou fáze supergenního původu. Sukcesní vztahy mezi hypogenními minerály nelze s výjimkou dvojice pyrit - pyrhotin objektivně posoudit, neboť minerály tvoří jen sporadické inkluze bez vzájemného kontaktu, uzavřené v křemenné žilovině.

Porézni pyrit je v dané mineralizaci zřetelně mladší než pyrhotin. Vzhledem k zjištěným texturním znakům (porozita, protažený tvar některých individuí) nelze vyloučit, že tento pyrit může reprezentovat paramorfózu po markazitu, který sám původně vznikl přeměnou původního pyrhotinu (např. Murowchick 1992). Žádné relikt markazitu, které by mohly definitivně potvrdit tuto domněnku, však zjištěny nebyly. Pyrhotin může vznikat pouze z fluid s velmi nízkým Eh, zatímco k přeměně pyrhotinu v pyrit/markazit dochází zpravidla při zvýšení aktivity kyslíku. Skutečnost, že minimálně převážná část primární mineralizace vznikala za velmi nízké aktivity kyslíku, ilustruje i chemické složení xenotimu, v němž byly naměřeny jen velmi nízké koncentrace redox-senzitivních prvků ve vysokém oxidačním stupni (tj. síry a arsenu). V souladu s tím je i zřetelná negativní Eu anomálie, signalizující buď krystalizaci z fluid s nízkým Eh a/nebo vznik za teplot nad cca 200 °C (např. Bau 1991; Bau, Möller 1992; Lee et al. 2003).

Celkovým charakterem upomíná křemen-pyrit-pyrhotinová mineralizace na žilné metamorfno-sekreční mobilizáty, vznikající v dané oblasti během variských metamorfických procesů. Křemenné žíly či čočky bez drúzových dutin a jen s akcesorickým obsahem dalších fází (karbonáty, chlority, obecné sulfidy) jsou typickým produktem těchto procesů. Nelze vyloučit, že drobné dutiny v námi studované mineralizaci tohoto typu mohly vzniknout vyloučením původně přítomného karbonátu.

Hostitelské horninové prostředí studovaných mineralizací a lokalit je tvořeno metasedimenty vrbenské skupiny a fylonity desenské skupiny. Zajímavé je v tomto kontextu zjištění přítomnosti některých exotických prvků v analyzovaných minerálních fázích, jako je Cr v Bi-minerálech (tab. 3, 4) či Co a Ni v sulfidech, respektive sulfoarsenidech železa (tab. 7). Přítomnost těchto elementů je charakteristická spíše pro bazické či ultrabazické magmatické horniny či jejich metamorfované ekvivalenty, v zájmové oblasti reprezentovaných zelenými břidlicemi či amfibolity. Přítomnost zmíněných neobvyklých prvků v žilných mineralizacích uložených ve fylitech a fylonitech by tak mohla nasvědčovat širší cirkulaci matečných fluid, zahrnující i jiné litologické typy hornin, nežli jen ty, v nichž jsou mineralizace dnes uloženy. Ke shodnému závěru dospěli na základě studia žilných mineralizací v prostoru vrbenské skupiny i Novotný, Zimák (2008), Dolníček et al. (2018) a Dolníček, Nepejchal (2019).

Obr. 7 Chondritem normalizované distribuce prvků vzácných zemin v xenotimu z křemen-pyrit-pyrhotinové mineralizace z Kopky. Normalizační hodnoty podle Anderse a Grevesseho (1989).



V širším kontextu je zajímavým zjištěním i identifikace přítomnosti zlata v obou studovaných mineralizacích. Zatímco v Cu(-Bi-Au) mineralizaci byly zjištěny i mikroskopicky patrné drobné inkluze ryzího zlata, v sulfidech křemen-pyrit-pyrhotinové mineralizace lze pravděpodobně předpokládat vazbu zlata jen na submikroskopické vrstvice drahého kovu (soudíme tak ze sporadického náhodného výskytu zvýšených koncentrací zlata v jednotlivých bodových analýzách sulfidů). Výskyt zlata v obou zjištěných, mineralogicky rozdílných mineralizacích v prostoru jedné a téže lokality lze vysvětlit buď mobilizací zlata z okolního horninového prostředí a/nebo, za předpokladu různého věku obou mineralizací, jeho remobilizací ze starší mineralizace do mladší. Výskyt mikroskopického, submikroskopického či dokonce „refraktorního“ zlata v daném terénu vysvětluje absenci většího množství terénních pozůstatků po dobývání zlata rýžováním. V případě, že staří horníci používali k ověření přítomnosti drahého kovu vedle šlichové prospekce i chemických postupů (amalgamace rtuť či kupelace vyšlichovaných koncentrátů sulfidů), může přítomnost zjištěných malých koncentrací zlata objasnit možnou motivaci starců k realizaci poměrně četných prospekčních prací na výchozech primární mineralizace v dané oblasti.

Závěr

V prostoru severně od Mladoňova, budovaném fylity a kvarcity vrbenské skupiny a fylonity desenské skupiny, byly ve vzorcích žiloviny, odebraných z pozůstatků po staré těžbě/prospekci, zjištěny dva odlišné typy hydrotermální mineralizace. Na lokalitě Husarčina šachta byla zjištěna Cu(-Bi-Au) mineralizace v křemenné žilovině. Hlavním rudním minerálem je zde chalkopyrit, který obsahuje drobné inkluze pyritu, ryzího bismutu, bismutinu, fáze blízké bismutu a zlata. Baryt, zastížený v části vzorků, pravděpodobně představuje výrazně mladší hypogenní mineralizaci. Supergenními procesy vznikl malachit, azurit, fáze blízká chryzokolu, bornit, Cu-sulfidy, tenorit, ryzí měď, *limonit* a pravděpodobně i kuprit. Na lokalitách Husarčina šachta a Kopka byla zjištěna křemen-pyrit-pyrhotinová mineralizace s akcesorickým arsenopyritem a xenotimem-(Y) a supergenním *limonitem* a barytem. Fe-sulfidy sporadicky obsahují na mikrosondě měřitelné obsahy zlata, vázané pravděpodobně na submikroskopické inkluze tohoto drahého kovu. Zlato bylo buď vylouženo rudními fluidy z okolních hornin a/nebo remobilizováno ze starší mineralizace do mladší. Přítomnost Cr, Co a Ni v rudních minerálech nasvědčuje širší cirkulaci matečných fluid, zahrnující pravděpodobně i bazické či ultrabazické horniny.

Poděkování

Práce na článku byly podpořeny Ministerstvem kultury ČR v rámci institucionálního financování výzkumné organizace Národního muzea (00023272 - cíl DKRVO 2019-2023/1.1.b). Oběma recenzentům (P. Novotný a P. Pauliš) děkujeme za vstřícné posouzení rukopisu.

Literatura

- ANDERS E, GREVESSE N (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim Cosmochim Acta* 53: 197-214
- BAU M (1991) Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance on the oxidation state of europium. *Chem Geol* 93: 219-230
- BAU M, MÖLLER P (1992) Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite. *Miner Petrol* 45: 231-246
- BERNARD JH (1981) Minerály rudonosných hydrotermálních procesů. In BERNARD JH, ČECH F, DÁVIDOVÁ Š, DUDEK A, FEDIUK F, HOVORKA D, KETTNER R, KODĚRA M, KOPECKÝ L, NĚMEC D, PADĚRA K, PETRÁNEK J, SEKANINA J, STANĚK J, ŠIMOVA M: *Mineralogie Československa*: 186-405. Academia Praha
- BŘEZINA J (1932) Olomoucký kraj. Okres šumperský, staroměstský a vízberský. *Vlastivěda Moravská*. Brno
- DOLNÍČEK Z, FOJT B, MAŠEK V (2018) Podmínky vzniku mineralizace rudních sloupů ložiska Zlaté Hory-jih: pohled ze studia fluidních inkluzí. *Bull Mineral Petrolog* 26: 64-73
- DOLNÍČEK Z, NEPEJCHAL M (2019): Sylvanit, clausthalit a doprovodné minerály ze železnorudného ložiska typu Lahn-Dill Pittenwald u Skal u Rýmařova. *Bull Mineral Petrolog* 27: 82-88
- FLÁŠAR V (2009) Nový Malín (okr. Šumperk). Vizuální a detektorový průzkum jihozápadní části Malínského (Frankštátského) lesa. MS, archiv Vlastivědného muzea v Šumperku
- FOJT B, HAUK J, KOTRBA Z (1988) Mineralogie zlata a doprovodných minerálů ze Zlatého chlumu u Jeseníku. *Věst Ústí geol* 63: 91-99
- FOJT B, HLADÍKOVÁ J, KALENDA F (2001) Zlaté Hory ve Slezsku – největší rudní revír v Jeseníkách. Část 2: C. Geologie D. Mineralogie E. Geochemie stabilních izotopů. *Acta Mus Moraviae, Sci geol* 86: 3-58
- FOJT B, DOLNÍČEK Z, NEPEJCHAL M (2012) Zlato v křemenných žilách lokalit Hláška a Vysoká hora – severní část revíru Andělská Hora. *Acta Mus Moraviae, Sci geol* 97: 47-67
- GAMMONS CH, WILLIAMS-JONES AE (1995) Hydrothermal geochemistry of electrum: thermodynamic constraints. *Econ Geol* 90: 420-432
- GOŠ V, HALAMA J (2014) Šumperk a Frankštát (Nový Malín). Pokus o založení města pod Pradědem ve 13. století. *Urbes Mediae Aevi* 8(1): 68-79
- HANŽL P, JANOUŠEK V, ŽÁČEK V, WILIMSKÝ D, AICHLER J, ERBAN V, PUDILOVÁ M, CHLUPÁČOVÁ M, BURIÁNKOVÁ K, MIXA P, PECINA V (2007) Magmatic history of granite-derived mylonites from the southern Desná Unit (Silesicum, Czech Republic). *Miner Petrol* 89: 45-75
- KANEDA H, TAKENOUCI S, SHOJI T (1986) Stability of pentlandite in the Fe-Ni-Co-S system. *Miner Deposita* 21: 169-180
- KRUŽA T (1966) Moravské nerosty a jejich literatura 1940-1965. Moravské muzeum Brno
- LEE SG, LEE DH, KIM Y, CHAE BG, KIM WY, WOO NCH (2003) Rare earth elements as indicators of groundwater environment changes in a fractured rock system: evidence from fracture – filling calcite. *Appl Geoch* 18: 135-143
- MCLENNAN SM (1989) Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *Rev Mineral* 21: 169-200
- MORRISON GW, ROSE WJ, JAIRETH S (1991) Geological and geochemical controls on the silver content (finesness) of gold in gold-silver deposits. *Ore Geol Rev* 6: 333-364
- MUROWCHICK JB (1992) Marcasite inversion and the petrographic determination of pyrite ancestry. *Econ Geol* 87: 1141-1152

- NEPEJCHAL M, DOLNÍČEK Z, FOJT B, MIČUDOVA K (2013) Zlato z historického důlního díla Anna - Zlaté Hory v Jeseníkách. Acta Mus Moraviae, Sci geol 98: 25-37
- NEPEJCHAL M, DOLNÍČEK Z, FOJT B, MIČUDOVA K (2014) Zlato křemenných žil „Zelené jámy“ - Zlaté Hory v Jeseníkách. Acta Mus Moraviae, Sci geol 99: 37-48
- NOVOTNÝ P, ZIMÁK J (2008) Mineralizace alpského typu se sulfidy, W-rutilem a pevným uhlovodíkem z Olověné štoly ve zlatohorském rudním revíru. Bull mineral-petrolog Odd Nár muz 16: 68-71
- PLAČEK M (2003) Zbytky středověkých opevnění v katastru Nového Malína. Sev Morava 85: 3-9
- POLÁCH D (1997) Bezejmenný hrad nad Novým Malínem. Kulturní život Šumperka 1997: 22-23
- POLÁCH D (2000) Záhady Malínské rokle. Kulturní život Šumperka č. 5
- POUCHOU JL, PICHOR F (1985) "PAP" ($\phi\rho Z$) procedure for improved quantitative microanalysis. In: ARMSTRONG JT (ed.) Microbeam Analysis: 104-106. San Francisco Press, San Francisco
- ŘIHOŠEK V (2004) U nás v Oskavě. KartoTISK s.r.o. Šumperk
- SHIKAZONO N, SHIMIZU M (1987) The Ag/Au ratio of native gold and electrum and the geochemical environment of gold vein deposits in Japan. Miner Deposita 22: 309-314
- SOUČEK J (1978) Metamorphic zones of the Vrbno and Rejvíz series, the Hrubý Jeseník Mountains, Czechoslovakia. Tsch Min Petr Mitt 25: 195-217