

<https://doi.org/10.46861/bmp.29.131>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

Mineralogie křemenných žil ložiska cínových rud Hřebečná u Abertam v Krušných horách (Česká republika)

Mineralogy of quartz veins of the tin deposit Hřebečná near Abertamy in Krušné hory Mountains (Czech Republic)

JIŘÍ SEJKORA^{1)*}, PETR PAULIŠ^{1,2)}, MICHAL URBAN³⁾, ZDENĚK DOLNÍČEK¹⁾, JANA ULMANOVÁ¹⁾
A ONDŘEJ POUR⁴⁾

¹⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice;

*e-mail: jiri.sejkora@nm.cz

²⁾Smíškova 564, 284 01 Kutná Hora

³⁾Velké Kunratické 20, 148 00 Praha 4

⁴⁾Česká geologická služba, Geologická 6, 152 00 Praha 5

SEJKORA J, PAULIŠ P, URBAN M, DOLNÍČEK Z, ULMANOVÁ J, POUR O (2021) Mineralogie křemenných žil ložiska cínových rud Hřebečná u Abertam v Krušných horách. Bull Mineral Petrolog 29(1): 131-163 ISSN 2570-7337

Abstract

An extraordinary rich mineral assemblage (more than 35 determined mineral species) has been discovered in quartz greisen mineralization found at dump material of the abandoned Mauritius mine. This mine is situated about 1 km N of the Hřebečná village, 16 km N of Karlovy Vary, Krušné hory Mountains, Czech Republic. The studied mineralization with its textural and mineralogical character differs significantly from the usual fine-grained greisens mined in this area. The primary mineralization is represented by coarse-grained quartz and fluorapatite with sporadic zircon, monazite-(Ce), xenotime-(Y) and very rare cassiterite. Besides common sulphides (arsenopyrite, chalcopyrite, pyrite, sphalerite, tetrahedrite-group minerals), Bi-sulphosalts (aikinite, bismuthinite, berryite, cuprobismutite, emplectite, wittichenite) were determined. Members of the tetrahedrite group also contain increased amounts of Bi - in addition to Bi-rich tennantite-(Zn) and tennantite-(Fe), microscopic zones represented by the not approved Bi-dominant analogue of tennantite („*annivite*-(Zn)“) were also found. The primary mineralization was intensively affected by supergene processes. Chalcopyrite and sphalerite are replaced by Cu sulphides - especially anilite and digenite, and more rarely by geerite, spionkopite and covellite. Some of the fluorapatite grains in the vein quartz were decomposed and mrázekite, mixite, libethenite, pseudomalachite, hydroxypyromorphite, metatorbernite as well as rare dzhalindite crystallized in the resulting cavities. However, the most abundant supergene phases are the minerals of the alunite supergroup - crandallite, goyazite, plumbogummite, svanbergite and waylandite. The detailed descriptions, X-ray powder diffraction data, refined unit-cell parameters and quantitative chemical composition of individual studied mineral phases are presented.

Key words: sulphides, Bi-sulphosalts, Bi-rich tennantite, supergene minerals, mrázekite, alunite supergroup minerals, Hřebečná near Abertamy, Krušné hory Mts., Czech Republic

Obdrženo 3. 5. 2021; přijato 24. 6. 2021

Úvod a historie těžby

Dříve samostatná obec Hřebečná, dnes součást města Abertamy, je položena na jižně orientovaném mírném svahu asi 8 km zsz. od Jáchymova v Krušných horách. Obec v minulosti proslula rozsáhlou těžbou cínových rud a produkcí cínu předčila, snad s výjimkou Krupky, všechny ostatní revíry českého Krušnohoří. Nejhlubším cínovým dolem tohoto regionu byl důl Mauritius, prohlášený v roce 2014 za národní kulturní památku.

I když kronika nedaleké Horní Blatné hovoří o tom, že těžba cínu na Hřebečné (Hengst, později až do roku 1948 Hengstererben) začala již kolem roku 1300, s jistotou lze zdejší dolování sledovat až od poloviny 16. století. Konkrétně od roku 1545, kdy byl pravděpodobně založen důl Červená jáma (Rote Grube) na Přední Hřebečné, následovaný o něco málo později Behrovým dolem (podle

prvního majitele Paula Behra) na tzv. Zadní Hřebečné, známým později pod jménem důl sv. Mauritia (Urban et al. 2014). Počátky hlubinného dolování na Behrově dole koncem 16. století jsou nepřímě datovány značkami z roku 1588 na cínových rolich, které se našly v osmdesátých letech 20. století ve vraku potopené holandské lodi u ostrova Texel (Hájek 2017).

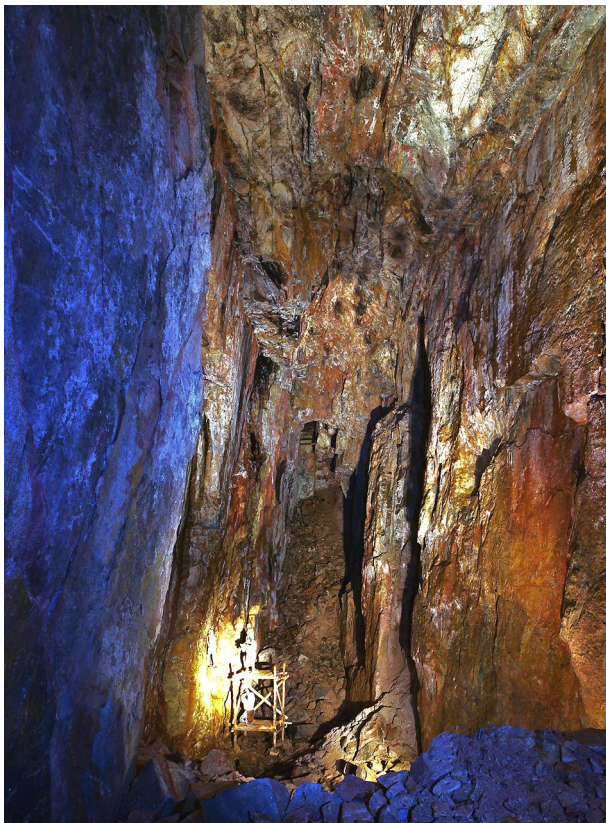
Ačkoli revíry Přední a Zadní Hřebečná jsou od sebe vzdálené jen necelý kilometr, opakované pokusy o jejich propojení se nezdařily. V západní části ložiska na Přední Hřebečné sledovali staří horníci systém zhruba 15 greisenových žil směru SV - JZ až ZSZ - VJV, který se vějířovitě sbíhá v prostoru dolu Rote Grube (Červená jáma). Nejdůležitější z nich byla žíla Rothgrübner Hauptgang. V těchto místech se dosud zachovaly velkolepé pinkové tahy, největší svého druhu v ČR. O odvodnění dolů se

starala štola Jiří, která však vzhledem k ploché morfolo-
gii terénu odčerpávala vodu jen z hloubek okolo 60 m.
Přesto však vrty z doby druhé světové války prokázaly
báňskou činnost i v hloubce 70 m pod okrajem pinky dolu
Červená jáma. Vedle nejvýznamnějšího dolu Rote Grube
zde bylo množství menších dolů. Doly na Přední Hře-
bečné byly v provozu od 16. do konce 18. století, později
zde těžba již nikdy neprobíhala, přestože existovala řada
studii, podle nichž tato část ložiska nebyla úplně vytěže-
na (Ježek 1933; Kratochvíl 1967). Naproti tomu na Zadní
Hřebečné fungovaly doly od 16. století téměř nepřetržitě
po dobu 400 let. Nejvýznamnější byl důl Mauritius, kterým
byly těženy především dvě hlavní greisenové žíly Mauri-
tus a Führinger (Ježek 1933; Urban ed. 2014).

Vrchol báňské činnosti na Přední i Zadní Hřebečné
spadá do druhé poloviny 16. století, kdy zdejší produkce
cínu byla značně vysoká a v nejlepších letech se mohla
blížit 100 t ročně. Vyroběný cín byl velmi čistý a cínové
ingoty se značkou Hřebečné byly vyváženy do mnoha
států především západní Evropy. V sedmdesátých letech
16. století pracovalo na Hřebečné 46 dolů a ještě o 20 let
později, kdy produkce ostatních revírů v okolí Horní Blat-
né a Božího Daru již zřetelně klesla, zde bylo v provozu
kolem 30 - 35 dolů a v činnosti byla též některá rýžoviska.
Po roce 1610 dosahovala roční produkce 35 - 40 t, v roce
1621 klesla na 10 t cínu (Jangl 1975, 1988). Ve druhé
polovině 17. století a během 18. století ještě na Přední
Hřebečné živořilo několik jam na zbytcích chudých rud.
Kolem poloviny 18. století byly všechny doly na Přední
Hřebečné opuštěny. Naproti tomu na Zadní Hřebečné na
dole Mauritius se pracovalo na mohutných greisenových
žilách téměř bez přestávek. Během třicetileté války a po
ní sice i tento rudní revír zažil úpadek, ve třicátých letech
18. století však práce opět ožily a koncem 18. století se

produkce cínu v některých letech přiblížila maximům ze
16. století. V 70. letech 18. století se ročně vyrobilo ko-
lem 30 t cínu a v roce 1795 produkce vystoupala dokonce
na 63 t (Ježek 1933). V tu dobu zde pracovalo několik
stoup na drcení rudy, cínová a od roku 1773 také arzénová
huť, kovárna a vznikly tu i dva větší důlní rybníky, do
nichž byla přiváděna voda ze vzdálenosti 2.5 km z Mrt-
vého (původně Behrova či Mauritiova) rybníku pod Boží-
darským Špičákem. Další početné stoupy pak pracovaly
v údolí Bystřice ve spodní části Hřebečné zvané Grund
(Schaller 1785; Urban, Malina 2013). O odvodňování dolů
se staralo několik štol. V nejstarším období to byly (shora)
Tagstrecke, Kryštof a Festenburská. V období druhé kon-
junktury těžby v 18. století převzala tuto úlohu dědičná
štola Blasius, ražená od roku 1751 z údolí Bystřice. Tato
štola dosáhla celkové délky téměř 1 600 m a na severu
dosáhla až k východozápadní poruše Fäule, na níž ložisko
v podstatě končí (Günther 1857; Ježek 1933).

Na počátku 19. století se množství cínu vytěženého
v dole Mauritius začalo snižovat. Namísto pravidelné těž-
by navíc po roce 1810 došlo k rabování ložiska - byly dotě-
žovány zbytky rud zachované v bezpečnostních pilířích a
vyrubány stropy mezi patry. Tím byla narušena dosavadní
pravidelnost důlního díla a vznikly ohromné podzemní
komory (obr. 1). Důl poté pracoval se značnými výkyvy
a v některých letech byl dokonce uzavřen. Průměrná roční
výroba ve 20. - 50. letech 19. století činila jen 5 - 10 t cínu.
Pravděpodobně v roce 1858 koupil důl horní přísežný ze
saského Johanngeorgenstadtu Theodor William Tröger.
V tomž roce je doloženo založení těžařstva Mauritius.
Většina štol patřících k dolu včetně dědičné štoly Blasius
však byla z velké části zavalena (Ježek 1933). Trögerův
syn Rudolph pak v roce 1878 prodal celý důlní závod brit-
ské důlní společnosti za 130 000 zlatých. Ta v následujících
letech vybavila důl moderním anglickým zařízením,
do dolu byla zavedena i elektřina. V roce 1881 byl na dole
v provozu parní těžební stroj a různé typy gravitačních sto-
lů (Nesrsta et al. 2015). V roce 1883 nařídila společnost
zastavení tavby v prostoru dolu a ruda byla nadále posí-
lána ke zpracování do Cornwallu. Koncem dubna 1891
Angličané práce z finančních důvodů zastavili. Za dobu
jejich působení se vyrobilo asi 100 t cínu. Opuštěný důl
přešel v roce 1909 do majetku abertamského těžařstva
Gewerkschaft für Zinnerzbergbau (obr. 2), které v závěru
1. světové války a krátce po ní podniklo řadu zmáhacích
a průzkumných prací a po několikaleté pauze podnikalo i
na počátku 30. let, kdy byla opět otevřena dědičná štola
Blasius. Toto těžařstvo po celou dobu usilovalo o prodej
dolu kapitálově silnějšímu investorovi. To se mu podařilo
až ve druhé polovině 30. let, kdy se majitelem dolu sta-
la opět britská společnost British and Continental Mining
Corporation, která již vlastnila doly v okolí Horního Slav-
kova. Ta však byla nucena již v roce 1938 postoupit důl
berlínskému Reichsamtu für Bodenforschung, od něhož
ho převzalo těžařstvo Gewerkschaft Zinnwalder Bergbau
z Altenbergu. To přistoupilo během okupace k novému vy-
zmáhání dolu a otevřelo ložisko na hlubších patrech. Nad
hlavní těžební jamou byla vybudována nová těžební věž, která
sem byla po kusech přepravena z východních Krušných
hor z dolu v Berggiesshübelu. Hlavní šachta Mauritius,
která byla až do 40. let 20. století hluboká 84 m (v této
hloubce ji zastihuje štola Blasius), byla za války prohlou-
bena až do 145 m (obr. 3). Němci zde do listopadu 1944
provedli poměrně rozsáhlý průzkum zaměřený na ověření
zásob rudy pod úrovní štoly Blasius. Průzkum však zůstal
nedokončen, protože se zjistilo, že staré důlní práce za-



Obr. 1 Vytěžené komory v podzemí dolu Mauritius, foto
J. Albrecht (2014).

sahují ještě minimálně 20 m pod patro -145 m (do hloubky přes 220 m) (Jangl 1975, 1988; Urban ed. 2014).

Po válce byly podniknuty již pouze vyhledávací průzkumné práce v letech 1955 - 1958 a 1963 - 1973, které potvrdily kvalitní vývoj zrudnění až do hloubek -200 m, níže však obsahy cínu klesaly na minimum. V roce 1963 byla odstraněna dřevěná těžní věž a ústí jámy bylo opatřeno ocelovým roštem. Celkem je na Hřebečné dosud vedeno zhruba 26 tisíc t zásob s průměrným obsahem 0.79 % Sn, což odpovídá 200 tunám čistého kovu (Knížková-Drbohlavová et al. 1970). Celkové množství cínu vytěženého na Hřebečné odhadl Urban (2015) na minimálně 10 500 tun.

Hřebečná s doly Mauritius (obr. 4) a Rote Grube je součástí hornické krajiny Abertamy - Boží Dar - Horní Blatná, která je jednou z pěti českých lokalit, které byly v rámci Hornického regionu Krušné hory/Erzgebirge zapísány v roce 2019 na Seznam světového dědictví UNESCO. Je také součástí Národního geoparku Egeria.

Geologická pozice lokality

Ložisko Hřebečná je situováno v jv. části blatenského žulového masívu, při jeho kontaktu s fylitovým komplexem spodnopaleozoického stáří. Blatenský masív má na povrchu zhruba tvar trojúhelníku situovaného na ploše zhruba 12 km² mezi Horní Blatnou na západě, Hřebečnou na východě a Pískovcem na severu. Jde o složenou intruzi, která je tvořena několika různými typy vysoce frakcionovaných peraluminických Li, F a P-bohatých granitů. Jednotlivé regionální výskyty (Jelení vrch, Blatenský vrch, Hřebečná, Sněžná hůrka, Luhy, Pila, Pískovec a Podlesí) se liší v modálním a chemickém složení i v textuře a pokrývají škálu od jemnozrnných

Obr. 2 Zděná šachetní budova dolu Mauritius na Hřebečné v roce 1910 (archiv M. Urbana).

Obr. 3 Dřevěná věž dolu Mauritius na Hřebečné, úplně vlevo strojnana, po obou stranách těžní věže, sklady a provozní budovy (1946), foto R. Hylský, fotoarchiv České geologické služby.

Obr. 4 Zrekonstruované ústí štoly Kryštof dolu Mauritius, foto P. Pauliš (2014).



afyrických i porfyrických k hrubozrnným typům. Všechny dosud zjištěné greiseny blatenského masívu jsou žilného charakteru, s naprosto převažujícím kasiteritovým zrudněním. Wolframit byl zjištěn pouze v sutí na sv. svahu Blatenského vrchu. V některých žilách (Dušičky, Sněžná hůrka - západ) je lokálně vyvinuto bohaté sulfidické zrudnění s arsenopyritem, löllingitem, chalkopyritem, bornitem a chalkozímem (Breiter et al. 1985, 1987).

Vlastní ložisko Hřebečná tvoří greisenové zóny obohacené Sn a As. Greiseny jsou vyvinuté převážně podle ploch starších puklin a tvoří několik subvertikálních žilných tahů. V typickém vývoji mají zonalitu od greiseni-

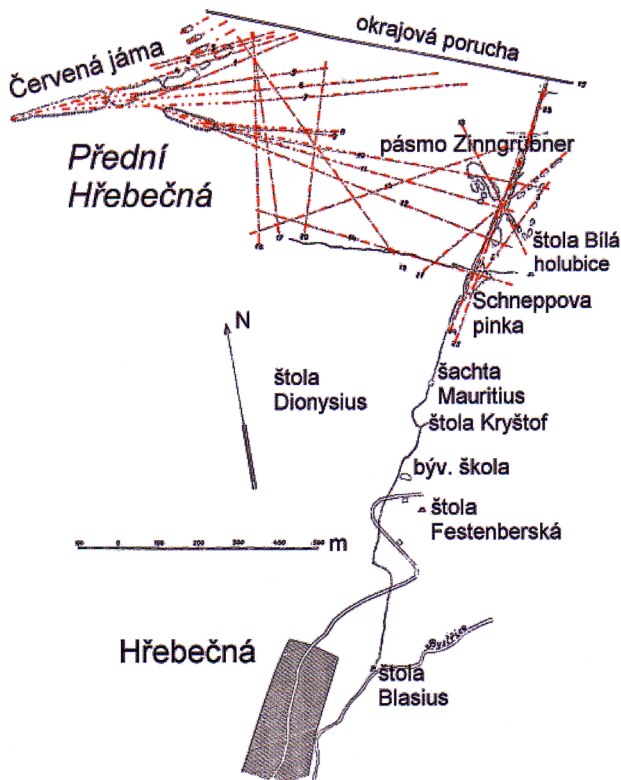
zovaných granitů přes slídnato-křemenné greiseny směrem k topaz-křemenným a monominerálním křemenným typům (Knižková-Drbohlavová et al. 1970; Škvor 1975; Heřmanská 2013; Urban, Malina 2013). Kromě toho se objevují drobné křemen-kasiteritové žilky, které mají poměrně vysoký obsah cínu.

V prostoru Zadní Hřebečné (obr. 5) je zrudnění vázáno hlavně na struktury směru SSV - JJZ se strmým úklonem k ZSZ (hlavní žíly Mauritius a Führinger). Tyto téměř vertikální greisenové polohy s vysokým obsahem kasiteritu probíhaly jen v malé vzdálenosti od sebe (obvykle 3 - 5 m), přičemž jejich maximální souhrnná mocnost dosahovala až 16 m a těženy byly až do hloubek okolo 220 m. V severní části ložiska se tyto hlavní žíly kříží se žílou Zinngrübner směru SZ - JV a žílami Alter Johannes (SV - JZ), Drei Brüder (SSV - JJZ) a Dreifaltigkeit a Heiliger Kreuz (SV - JZ). Na všech kříženích vyrazili staří horníci velkolepé podzemní komory, z nichž největší, nacházející se nad i pod úroveň Festenburské štoly, je jen v nezatočené partii dolu 60 m dlouhá, 40 m vysoká a 15 m široká (Urban ed. 2014). Na Přední Hřebečné byla sledována celá řada zrudněných struktur různých směrů. Nejdůležitější jsou SSZ - JJV, ZJZ - VSV a ZSZ - VJV, také zde se přitom nejbohatší zrudnění vyskytovalo v místech křížení žil. Směrem do hloubky ubývá cínu a přibývá arsenu (Jangl et al. 1989).

Přes značné rozfárání revíru a jeho značný význam jsou znalosti o jeho mineralogii dosti skromné. Kromě několika starších pramenů shrnutých J. Kratochvílem (1958) pocházejí souhrnnější informace o minerálech Hřebečné v podstatě pouze od jeho jmenovce F. Kratochvíla (1965).

Hlavní rudní minerál kasiterit se v makroskopické podobě vyskytuje již jen vzácně, neboť bohaté partie byly v minulosti vytěženy. Černohnědé, ale i žluté krystaly kasiteritu o velikosti do 5 mm, uzavřené v křemenu a bělavé jílové hmotě, obsahovaly 0.X % Fe a Ti a nízké koncentrace (0.0X %) In, Sc, W a Zr (Novák, Zahradník 1962). Podle nových analýz zastupuje část cínu titan (až 1.15 hm. % TiO_2), případně W, Nb, Ta a Fe (až 1.89 hm. % WO_3 , 1.24 hm. % Ta_2O_5 , 1.42 hm. % Nb_2O_5 a 0.82 hm. % FeO; Heřmanská 2013). Průměrný obsah cínu v těžené rudě se pohyboval kolem 0.5 %, ještě na počátku minulého století

však byly získávány rudy i s obsahem 2 - 4 % SnO_2 a nejbohatší partie obsahovaly přes 20 % Sn (Ježek 1933). Kratochvíl (1965) zmiňuje z dolu Mauritius až 1.9 mm velké krystaly kasiteritu a jeho zrnité agregáty. Součástí greisenových poloh bývá vedle běžných horninotvorných minerálů a kasiteritu také topaz, tvořící i ojedinělé krystaly, a fialový fluorit. Greiseny pronikají mléčně bílé drobné žíly křemene, který bývá často drúzovitý s až několika cm velkými krystaly. Místy se v něm objevuje světle fialový ametyst, tvořící drobné sloupcovité krystaly. Vzácnější je záhnědový křemen. Z dobývek dolu Mauritius jsou uváděny růžicovité agregáty a až 7 cm velké shluky hematitu s limonitem. Z greisenů dolu Mauritius dále Kratochvíl (1965) uvádí vzácné, až 3 mm velké krystaly pyritu, ojedinělý chalkopyrit, chalkozín s povlaky malachitu, skoryl a drobné lupínky torbernitů. Autunit



Obr. 5 Hlavní důlní díla na Hřebečné podle Urbana ed. (2014).



Obr. 6 Odval u jámy dolu Mauritius, foto P. Pauliš (2015).

a torbernit z Hřebečné zmiňuje již Laube (1876), torbernit z odvalů u dolu Mauritius uvádí též Komárek (1965, 1968) a byl nově nalezen i v prohlídkové štolě Kryštof. Zajímavým a poměrně hojným minerálem je apatit, který je uváděn jako zelené či šedobílé, tlustě i tenče sloupcovité nedokonalé krystaly do 15 mm, jako poměrně časté zrnité agregáty namodralé či bělavé barvy se zřetelnou zonálností a jako hnědé až béžové paprscité agregáty stébel do 3 cm na styku „dřeňku“ se žilným křemenem (Tuček 1948).

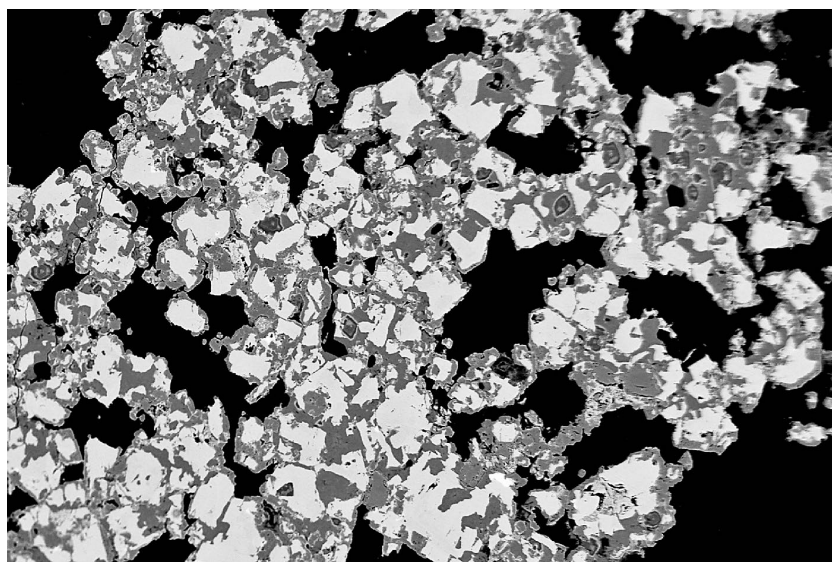
Metodika výzkumu

Povrchová morfologie vzorků byla sledována v dopadajícím světle pomocí optického mikroskopu Nikon SMZ 1000 (Národní muzeum Praha); tento mikroskop byl použit také pro separaci jednotlivých fází pro další výzkum. Nábrusy studovaných vzorků byly pro výzkum v odraženém světle a následně chemické analýzy připraveny standardním leštěním diamantovou suspenzí. Optické vlastnosti rudních minerálů v odraženém světle byly studovány pomocí mikroskopu Nikon Eclipse ME600 s digitální kamerou Nikon DXM1200F.

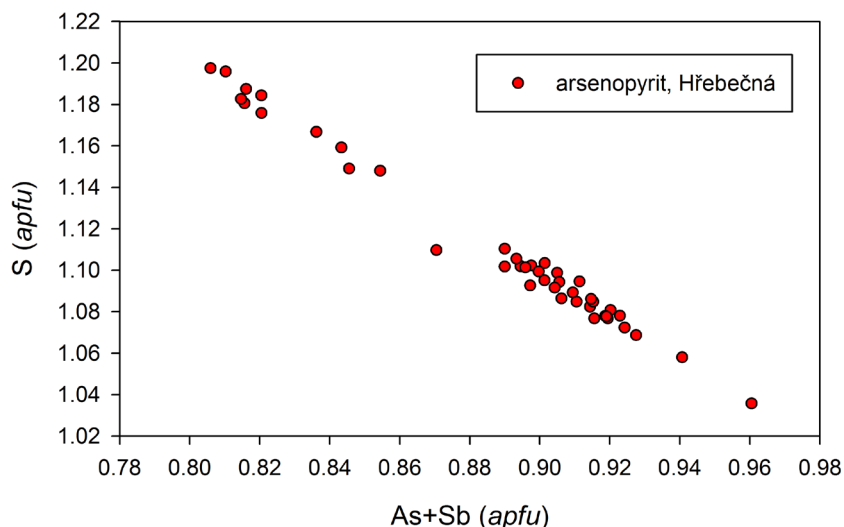
Rentgenová prášková difrakční data studovaných minerálů byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití $CuK\alpha$ záření (40 kV, 40 mA). Práškové preparáty byly naneseny v acetonové suspenzi na nosič zhotovený z monokrystalu křemíku a následně pak byla pořízena difrakční data ve step-scanning režimu (krok 0.01° , načítací čas 8 s/krok detektoru, celkový čas experimentu cca 15 hod.). Získaná data byla vyhodnocena pomocí softwaru ZDS pro DOS (Ondruš 1993) za použití profilové funkce Pearson VII. Zjištěná rentgenová prášková data byla indexována na základě teoretických záznamů vy-

počtených programem Lazy Pulverix (Yvon et al. 1977) z publikovaných krystalových strukturních dat, parametry základních cel byly následně zpřesněny pomocí programu Burnhama (1962).

Chemické složení bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100



Obr. 7 Zrna arsenopyritu (bílý) tmelená pyritem (šedý); Hřebečná; šířka záběru 1000 μm , BSE foto Z. Dolníček.



Obr. 8 Graf (As+Sb) vs. S (apfu) pro arsenopyrit z Hřebečné.

Tabulka 1 Chemické složení arsenopyritu z Hřebečné (hm. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fe	35.18	35.31	35.22	34.87	35.37	35.44	34.91	35.61	35.34	34.84	35.61	35.90	35.87	36.10
Cu	0.00	0.09	0.10	0.22	0.19	0.05	0.35	0.07	0.09	1.03	0.46	0.05	0.24	0.25
Sb	0.00	0.40	0.67	1.52	0.62	0.00	0.74	0.45	0.26	0.19	0.08	0.00	0.11	0.21
As	45.16	43.62	42.96	42.12	42.55	43.10	42.46	42.47	42.48	40.81	40.80	40.44	39.58	39.28
S	20.84	21.63	21.78	21.84	22.18	22.29	22.30	22.49	22.41	22.33	24.03	24.15	24.69	25.06
total	101.18	101.05	100.73	100.57	100.91	100.88	100.76	101.09	100.58	99.20	100.98	100.54	100.49	100.90
Fe	1.004	1.002	1.001	0.994	0.999	0.999	0.988	1.001	0.998	0.994	0.986	0.996	0.991	0.990
Cu	0.000	0.002	0.002	0.006	0.005	0.001	0.009	0.002	0.002	0.026	0.011	0.001	0.006	0.006
Sb	0.000	0.005	0.009	0.020	0.008	0.000	0.010	0.006	0.003	0.002	0.001	0.000	0.001	0.003
As	0.961	0.922	0.910	0.895	0.896	0.906	0.895	0.890	0.894	0.868	0.842	0.836	0.815	0.803
S	1.036	1.069	1.078	1.085	1.092	1.094	1.099	1.101	1.102	1.110	1.159	1.167	1.188	1.198

1-14 reprezentativní analýzy; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 3 apfu.

Tabulka 2 Chemické složení chalkopyritu a pyritu z Hřebečné (hm. %)

	chalkopyrit				pyrit									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fe	29.80	30.26	30.26	42.42	43.24	44.90	45.23	46.17	45.52	42.29	45.31	45.96	45.35	47.25
Pb	0.00	0.00	0.00	0.16	0.13	0.17	0.15	0.12	0.20	0.25	0.19	0.15	0.18	0.21
Cu	35.21	34.35	35.44	5.27	4.04	1.23	0.52	0.20	0.25	4.94	1.50	0.70	0.62	0.20
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	2.97	0.74	3.27	2.41	0.00	0.00	2.42	0.00
S	35.59	35.41	34.64	50.78	51.33	53.10	50.98	52.72	50.76	50.21	53.56	54.06	52.50	54.17
total	100.60	100.02	100.34	98.63	98.88	99.40	99.85	99.95	100.00	100.10	100.56	100.87	101.07	101.83
Fe	0.971	0.991	0.994	0.939	0.951	0.972	0.992	0.998	0.999	0.933	0.971	0.979	0.977	0.999
Pb	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Cu	1.008	0.989	1.023	0.103	0.078	0.023	0.010	0.004	0.005	0.096	0.028	0.013	0.012	0.004
As	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.049	0.012	0.054	0.040	0.000	0.000	0.039	0.000
S	2.020	2.020	1.982	1.958	1.967	2.003	1.948	1.985	1.941	1.930	1.999	2.007	1.971	1.996

1-3 reprezentativní analýzy chalkopyritu, 4-14 pyritu; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 4 *apfu* (chalkopyrit), 3 *apfu* (pyrit).

Tabulka 3 Chemické složení sfaleritu z Hřebečné (hm. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fe	0.06	0.18	0.21	0.25	0.30	0.31	0.75	2.49	4.48	4.63	4.81	5.00	5.19	5.54
Cd	0.70	0.51	0.53	0.88	1.15	1.14	0.33	0.54	0.50	0.52	0.58	0.58	0.52	0.50
In	0.00	0.20	0.12	0.05	0.00	0.00	0.08	0.48	0.46	0.42	0.09	0.12	0.19	0.22
Zn	63.51	63.80	64.82	62.27	63.38	61.48	64.02	62.73	60.92	60.70	60.93	60.30	60.27	59.97
Cu	3.80	2.29	1.85	3.90	2.24	4.93	2.08	0.44	1.00	0.90	0.50	0.84	0.18	0.47
S	32.90	32.87	33.20	32.83	32.99	32.97	33.31	33.09	33.26	33.27	33.90	33.71	33.21	33.24
total	100.97	99.85	100.73	100.18	100.06	100.83	100.57	99.77	100.61	100.43	100.81	100.55	99.56	99.94
Fe	0.001	0.003	0.004	0.004	0.005	0.005	0.013	0.043	0.077	0.080	0.082	0.086	0.090	0.096
Cd	0.006	0.004	0.005	0.008	0.010	0.010	0.003	0.005	0.004	0.004	0.005	0.005	0.004	0.004
In	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.004	0.004	0.004	0.001	0.001	0.002	0.002
Zn	0.941	0.954	0.960	0.929	0.946	0.912	0.947	0.935	0.899	0.897	0.892	0.886	0.895	0.888
Cu	0.058	0.035	0.028	0.060	0.034	0.075	0.032	0.007	0.015	0.014	0.008	0.013	0.003	0.007
S	0.994	1.002	1.003	0.999	1.004	0.997	1.005	1.006	1.001	1.002	1.012	1.010	1.006	1.003

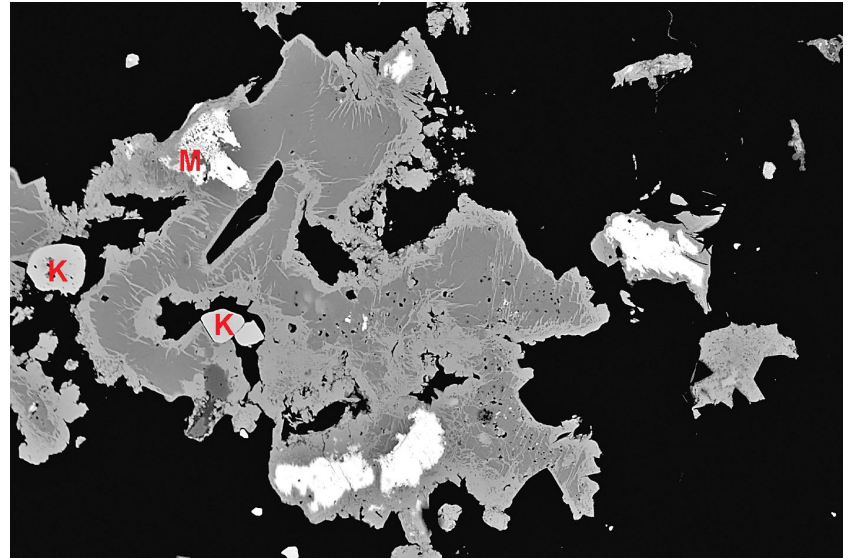
1-14 reprezentativní analýzy; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 2 *apfu*.

Tabulka 4 Chemické složení tennantitu-(Zn) z Hřebečné (hm. %)

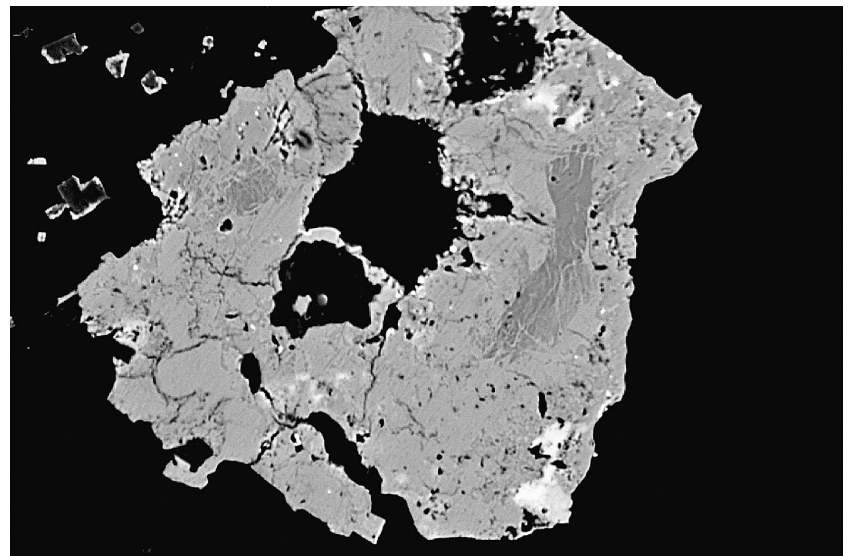
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ag	0.10	0.10	0.10	0.17	0.14	0.09	0.11	0.10	0.12	0.00	0.13	0.15	0.18	0.16
Fe	2.22	2.99	2.57	2.87	1.72	2.63	0.99	1.42	1.20	2.63	2.80	2.34	1.07	2.55
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cd	0.00	0.06	0.05	0.07	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.43	0.00	0.00	0.00	0.10
Zn	6.63	5.99	6.52	6.01	6.86	6.86	7.54	7.39	7.41	3.58	6.98	7.10	7.11	6.46
Cu	40.95	40.48	39.79	39.58	39.39	37.89	38.64	38.07	37.98	39.78	36.62	36.91	37.03	35.67
Sb	1.32	0.76	0.54	0.94	0.68	0.15	1.70	1.28	1.00	0.07	1.01	0.97	0.78	1.63
Bi	1.86	7.33	8.93	9.67	10.93	12.43	13.72	14.41	16.11	18.14	17.98	18.44	19.57	20.86
As	18.57	16.52	14.88	14.31	14.74	13.05	12.25	12.13	11.19	10.63	10.30	9.83	9.41	8.02
S	27.79	26.39	26.83	26.29	25.75	26.23	25.07	25.10	25.13	25.52	24.41	24.12	24.73	24.81
total	99.44	100.62	100.21	99.91	100.21	99.39	100.02	99.90	100.14	100.77	100.23	99.86	99.88	100.26
Ag	0.014	0.014	0.014	0.025	0.021	0.013	0.017	0.015	0.018	0.000	0.020	0.024	0.028	0.025
Fe	0.600	0.831	0.719	0.813	0.492	0.758	0.291	0.418	0.356	0.778	0.842	0.710	0.325	0.778
Cd	0.000	0.008	0.007	0.010	0.000	0.009	0.000	0.000	0.000	0.063	0.000	0.000	0.000	0.015
Zn	1.531	1.422	1.559	1.454	1.677	1.688	1.893	1.860	1.876	0.904	1.792	1.839	1.845	1.684
Cu	9.729	9.887	9.785	9.853	9.906	9.593	9.979	9.856	9.893	10.335	9.674	9.837	9.887	9.563
Sb	0.164	0.097	0.069	0.122	0.089	0.020	0.229	0.173	0.136	0.009	0.139	0.135	0.109	0.228
Bi	0.134	0.544	0.668	0.732	0.836	0.957	1.077	1.134	1.276	1.433	1.444	1.494	1.589	1.701
As	3.742	3.422	3.104	3.021	3.144	2.802	2.683	2.664	2.472	2.342	2.308	2.222	2.131	1.824
S	13.085	12.774	13.076	12.970	12.834	13.161	12.831	12.879	12.973	13.137	12.780	12.740	13.086	13.182

1-14 reprezentativní analýzy; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 29 *apfu*.

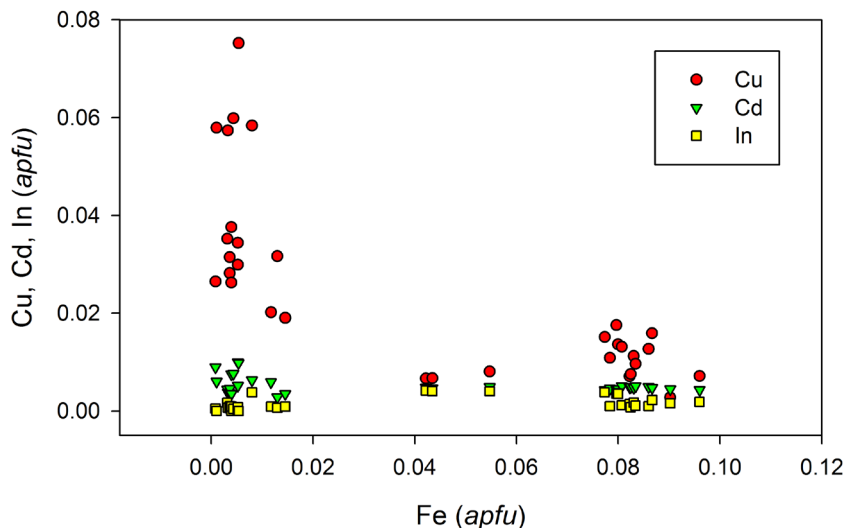
(vlnově disperzní analýza) za podmínek pro *sulfidy*: urychlovací napětí 25 kV, proud elektronového svazku 20 nA, průměr svazku 1 μm ; použité standardy a analytické čáry: Ag (AgL α), Au (AuM α), Bi₂Se₃ (BiM β), CdTe (CdL α), Co (CoK α), CuFeS₂ (CuK α , SK α), FeS₂ (FeK α), GaAs (GaL α), Ge (GeL α), HgTe (HgL α), InAs (InL α), Mn (MnK α), NaCl (ClK α), NiAs (AsL β), Ni (NiK α), PbS (PbM α), PbSe (SeL β), PbTe (TeL α), Sb₂S₃ (SbL α), Sn (SnL α), Ti(Br, I) (TiL α) a ZnS (ZnK α). Pro *xenotim, monazit a zirkon*: urychlovací napětí 15 kV, proud elektronového svazku 10 nA, průměr svazku 1 μm ; použité standardy a analytické čáry: albit (NaK α), apatit (PK α), baryt (BaL α), Bi (BiM α), BN (NK α), celestin (SK α , SrL β), CePO₄ (CeL α), Cr₂O₃ (CrK α), Cs-sklo (CsL α), diopsid (MgK α), DyPO₄ (DyL β), ErPO₄ (ErL α), EuPO₄ (EuL α), GdPO₄ (GdL α), halit (ClK α), hematit (FeK α), Hf (HfM α), HoPO₄ (HoL β), chalkopyrit (CuK α), klinoklas (AsL α), LaPO₄ (LaL α), LiF (FK α), LuPO₄ (LuM β), NdPO₄ (NdL β), Ni (NiK α), PrPO₄ (PrL β), Rb-Ge-sklo (RbL α), rodonit (MnK α), sanidin (KK α , AlK α), ScVO₄ (ScK α), SmPO₄ (SmL α), TbPO₄ (TbL α), Th (ThM α), TiO₂ (TiK α), TmPO₄ (TmL α), UO₂ (UM α), V (VK α), vanadinit (PbM α), wollastonit (CaK α), YbPO₄ (YbL α), YVO₄ (YL α), zirkon (SiK α , ZrL α). Pro *supergenní minerální fáze*: 15 kV, proud elektronového svazku 5 nA, průměr svazku 5 - 10 μm ; albit (NaK α), baryt (BaL β), Bi (BiM α), BN (NK α), celestin (SK α , SrL β), chalkopyrit (CuK α), Co (CoK α), Cr₂O₃ (CrK α), fluorapatit (PK α), halit (ClK α), hematit (FeK α), klinoklas (AsL α), LiF (FK α), Ni (NiK α), rodonit (MnK α), sanidin (AlK α , SiK α , KK α), Th (ThM α), UO₂ (UM α), V (VK α), vanadinit (PbM α), wollastonit (CaK α) a ZnO (ZnK α). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (většinou cca 0.03 - 0.1 hm. % pro jednotlivé prvky, pro REE a Bi kolem 0.2 - 0.3 hm. %). Získaná data byla přepočítána na hm. % oxidů za použití PAP algoritmu (Pouchou, Pichoir 1985) s automatickou korekcí na koincidence La vs. Dy, Eu vs. Dy, F vs. Ce, Bi vs. Ce a Th vs. U. Obsahy REE v monazitu a xenotimu byly normalizovány na C1 chondrit s využitím chondritických hodnot podle Anderse a Grevesseho (1989). Výpočet Ce, Eu a Yb anomálií byl proveden podle vztahů prezentovaných např. McLennanem (1989).



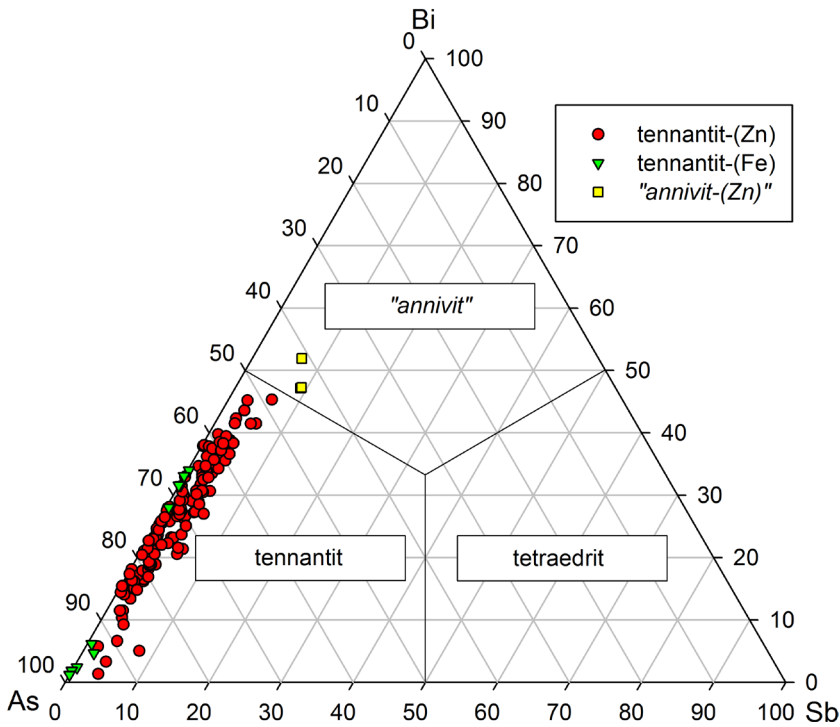
Obr. 9 Zrna emplektitu (bílý) a myrmekitu emplektit/chalkopyrit (označeno M) v agregátech chalkopyritu (tmavě šedý) obrůstaných a zatlačovaných anilitem/digenitem (světle šedý), v asociaci se zrna kasiteritu (označeno K); Hřebečná; šířka záběru 600 μm , BSE foto J. Sejkora.



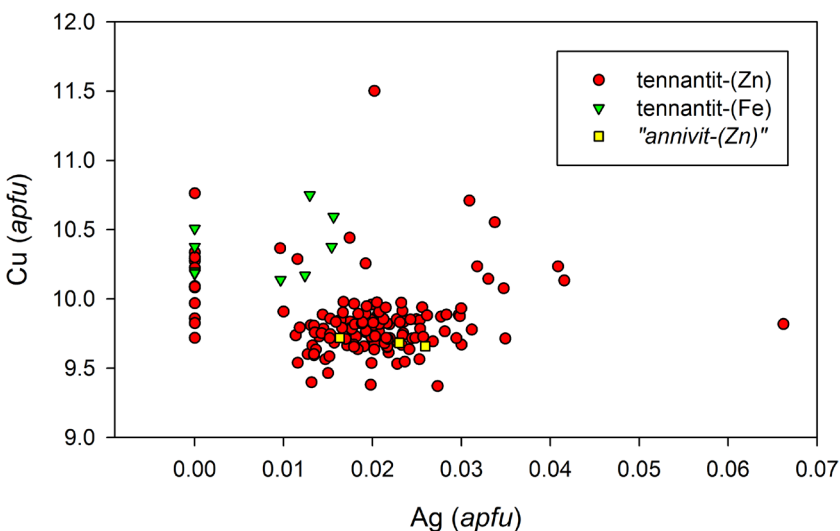
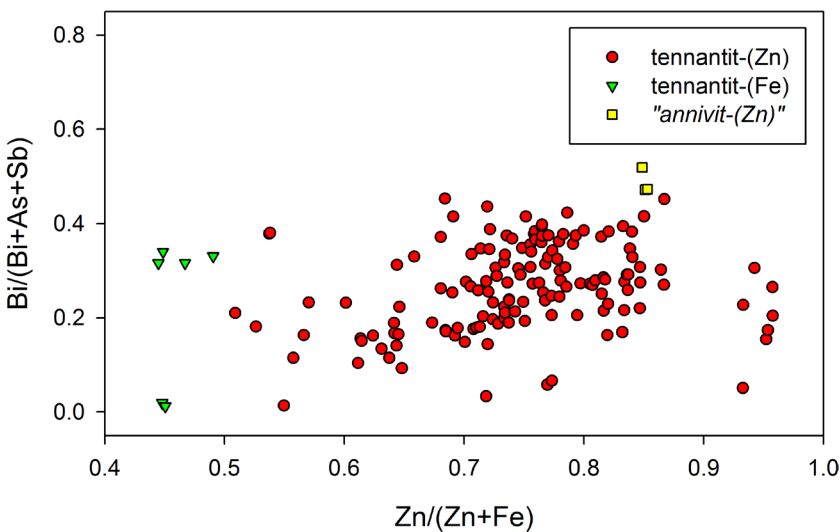
Obr. 10 Agregát anilitu (šedý) s relikty sfaleritu (tmavě šedý) a tennantitu-(Zn) (světle šedý); Hřebečná; šířka záběru 400 μm , BSE foto Z. Dolníček.



Obr. 11 Graf Fe vs. Cu, Cd, Zn (apfu) pro sfalerit z Hřebečné.



Obr. 12 Ternární graf Sb-Bi-As (at. jednotky) minerálů skupiny tetradritu z Hřebečné.



Výsledky mineralogického výzkumu

Nově studovaný materiál se od obvyklé jemnozrnné greisenové Sn-mineralizace dobývané v oblasti dolu Mauritius výrazně odlišuje hrubozrnným charakterem křemenné žiloviny a častým výskytem zrn a krystalů fluorapatitu. Poprvé byl nalezen (MU) počátkem 80. let minulého století na starém odvalu u jámy dolu Mauritius. Obdobné vzorky pocházejí ze sběrů Jana Hlouška a novější vzorky z roku 2015 sbírali další spoluautoři této práce (MU, PP). V současné době jsou možnosti nálezů popisované mineralizace vlivem následných stavebních úprav v okolí dolu Mauritius minimální (obr. 6).

Studovaný materiál je představován křemennou žilovinou (křemenným greisemem), která obsahuje až několik cm velké drúzové dutiny s drobnými krystaly křemene. Charakteristická je hojná přítomnost více či méně navětralých zrn a nedokonale hexagonálně omezených, až několik cm velkých krystalů fluorapatitu. Lokálně byla v žilovině zjištěna nehojná sulfidická mineralizace, velikost agregátů sulfidů obvykle nepřevyšuje několik mm. Vlivem vzvětrávacích procesů je v části křemenné žiloviny fluorapatit výrazně korodován až zcela vyloučen; na vzniklé dutiny a drobné trhliny je vázán výskyt supergenní mineralizace. Předběžná informace o některých zjištěných minerálech byla podána v popularizačním příspěvku Pauliše et al. (2015).

Charakteristika sulfidické mineralizace

Arsenopyrit vystupuje jako místy bohaté impregnace tvořené zrnky o velikosti do 100 μm , které jsou někdy tmelené mladším pyritem (obr. 7). Jeho chemického složení (obr. 8) je charakteristické výrazným odužením As, zjištěný rozsah AsS_{1-x} substituce (1.04 - 1.20 apfu S) je dokonce mírně širší než pro tento minerál

Obr. 13 Graf poměrů $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Fe})$ vs. $\text{Bi}/(\text{Bi}+\text{As}+\text{Sb})$ (at. jednotky) minerálů skupiny tetradritu z Hřebečné.

Obr. 14 Graf Ag vs. Cu (apfu) minerálů skupiny tetradritu z Hřebečné.

Tabulka 5 Chemické složení tennantitu-(Fe) a „annivitu-(Zn)“ z Hřebečné (hm. %)

	tennantit-(Fe)										„annivit-(Zn)“		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ag	0.00	0.00	0.09	0.07	0.00	0.00	0.10	0.00	0.08	0.10	0.16	0.10	0.14
Fe	3.54	3.64	4.25	3.86	3.72	2.91	2.85	3.31	2.52	3.18	1.03	1.00	1.02
Cd	0.00	0.00	0.06	0.06	0.00	0.00	0.32	0.40	0.25	0.22	0.00	0.00	0.00
Zn	3.40	3.45	3.15	3.55	3.40	2.62	2.92	3.10	2.85	3.03	6.90	6.80	6.70
Cu	43.65	43.73	42.99	42.72	43.14	40.69	40.76	39.63	41.15	39.70	35.09	35.07	34.69
Sb	0.00	0.00	0.15	0.55	0.19	0.12	0.00	0.08	0.00	0.07	2.43	2.45	1.81
Bi	0.67	1.04	1.33	2.60	3.25	13.97	15.10	15.58	15.59	16.64	21.65	21.60	23.36
As	19.05	18.98	19.23	18.62	17.62	12.79	11.72	12.02	11.31	11.55	7.19	7.13	6.64
S	28.72	28.70	27.66	27.60	28.23	25.53	25.21	24.81	25.07	25.02	24.40	24.16	24.11
total	99.03	99.54	98.91	99.63	99.56	98.62	98.97	98.93	98.83	99.51	98.85	98.31	98.47
Ag	0.000	0.000	0.012	0.010	0.000	0.000	0.016	0.000	0.013	0.015	0.026	0.016	0.023
Fe	0.941	0.963	1.145	1.041	1.002	0.854	0.841	0.986	0.750	0.947	0.323	0.315	0.324
Cd	0.000	0.000	0.008	0.008	0.000	0.000	0.047	0.059	0.037	0.033	0.000	0.000	0.000
Zn	0.771	0.782	0.725	0.818	0.781	0.658	0.737	0.789	0.723	0.770	1.846	1.832	1.818
Cu	10.187	10.183	10.170	10.138	10.200	10.508	10.594	10.375	10.750	10.377	9.657	9.718	9.682
Sb	0.000	0.000	0.019	0.068	0.024	0.016	0.000	0.010	0.000	0.009	0.349	0.354	0.264
Bi	0.048	0.073	0.096	0.187	0.234	1.097	1.193	1.240	1.239	1.323	1.812	1.820	1.982
As	3.771	3.750	3.859	3.748	3.534	2.802	2.584	2.670	2.507	2.562	1.678	1.676	1.572
S	13.283	13.248	12.968	12.981	13.227	13.065	12.988	12.870	12.981	12.965	13.309	13.268	13.336

1-10 analýzy tennantitu-(Fe), 11-13 analýzy „annivitu-(Zn)“; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 29 apfu.

Tabulka 6 Chemické složení digenitu a anilitu z Hřebečné (hm. %)

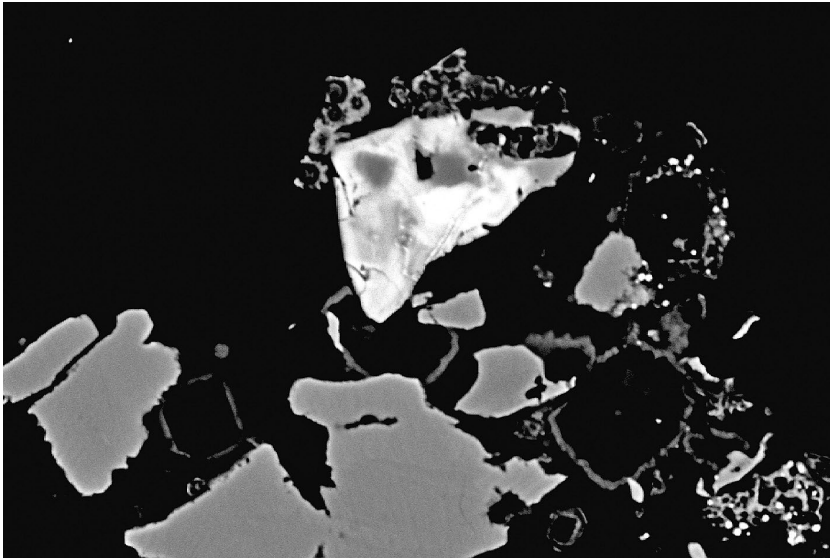
	digenit								anilit					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ag	0.09	0.09	0.17	0.11	0.14	0.25	0.18	0.17	0.17	0.19	0.09	0.12	0.15	0.17
Fe	0.25	1.25	0.00	0.31	0.07	0.07	0.07	0.86	0.52	0.71	0.85	1.11	0.08	0.88
Cu	78.98	78.06	77.45	77.89	77.64	77.07	77.92	76.21	76.45	76.65	76.60	77.39	77.95	76.54
S	22.85	22.88	22.17	22.25	22.07	21.86	21.93	23.22	22.86	22.98	22.91	23.08	22.82	22.60
total	102.17	102.27	99.79	100.56	99.91	99.25	100.11	100.46	100.00	100.53	100.45	101.69	101.00	100.19
Ag	0.006	0.006	0.012	0.007	0.009	0.017	0.012	0.009	0.009	0.010	0.005	0.006	0.008	0.009
Fe	0.032	0.159	0.000	0.040	0.009	0.009	0.010	0.087	0.053	0.072	0.086	0.112	0.008	0.090
Cu	8.874	8.752	8.926	8.909	8.944	8.945	8.973	6.799	6.868	6.849	6.849	6.840	6.951	6.877
S	5.088	5.083	5.063	5.043	5.038	5.029	5.005	4.105	4.070	4.069	4.060	4.042	4.033	4.024
Me/S	1.75	1.75	1.77	1.78	1.78	1.78	1.80	1.68	1.70	1.70	1.71	1.72	1.73	1.73

1-7 reprezentativní analýzy digenitu, 8-14 anilitu; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 14 apfu (digenit), 11 apfu (anilit).

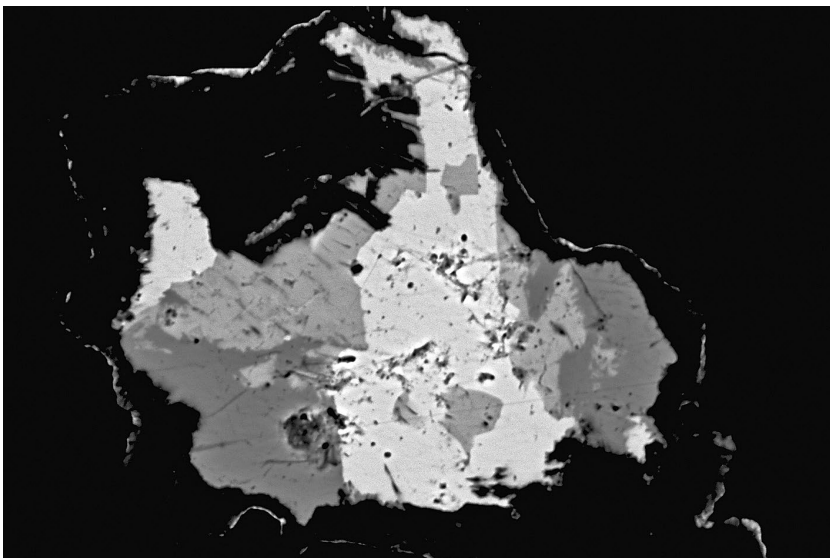
Tabulka 7 Chemické složení minerálů známých v systému Cu-S

	vzorec	poměr Me/S			at. % kovu		
		ideal	rozmezí*		ideal	rozmezí*	
chalkozín	Cu ₂ S	2.00	1.96	- 2.04	66.67	66.22	- 67.11
djurleit	Cu ₃₁ S ₁₆	1.94	1.87	- 1.97	65.99	65.16	- 66.33
digenit/roxbyit	Cu ₉ S ₅	1.80	1.75	- 1.83	64.29	63.64	- 64.80
anilit	Cu ₇ S ₄	1.75	1.69	- 1.77	63.64	62.83	- 63.90
geerit	Cu ₈ S ₅	1.60	1.44	- 1.62	61.54	59.02	- 61.83
spionkopit	Cu ₃₉ S ₂₈	1.39	1.21	- 1.44	58.16	54.75	- 58.68
yarrowit	Cu ₉ S ₈	1.13	1.06	- 1.19	53.05	51.51	- 54.34
covellin	CuS	1.00	0.97	- 1.19	50.00	49.24	- 54.34

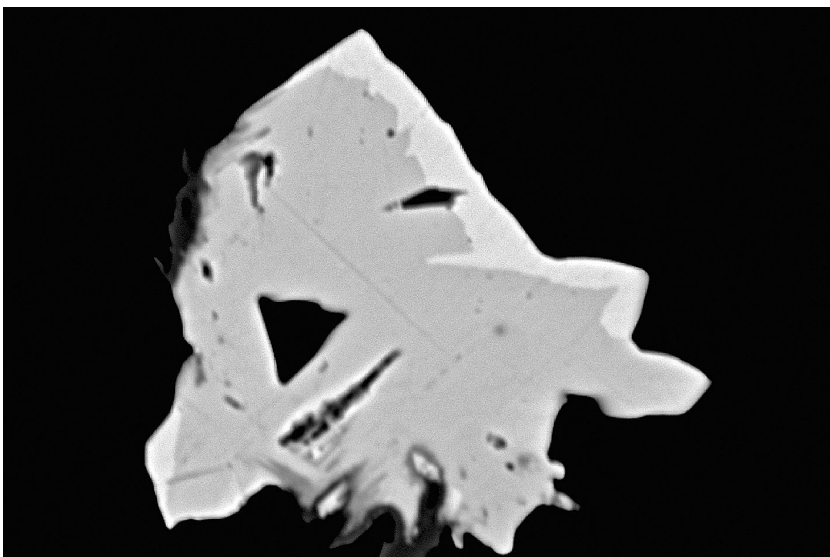
rozmezí* - rozmezí hodnot pozorovaných v přírodních vzorcích podle prací Morimoto, Kato (1970); Goble, Robinson (1980); Grønvold, Westrum (1980); Goble (1980 a 1981); Anthony et al. (1990); Gablina et al. (2000); Hatert (2005); Okrusch et al. (2007); Litochleb et al. (2009); Škácha, Sejkora (2013) a Sejkora et al. (2016).



Obr. 15 Zóny „annivitu-(Zn)“ (bílé) v zonálním agregátu Bi-bohatého tennantitu -(Zn) v asociaci s arsenopyritem (šedý) a pyritem (černý); Hřebečná; šířka záběru 120 μm , BSE foto J. Sejkora.



Obr. 16 Zrna aikinitu (bílé) srůstající s emplektitem (šedý) a wittichenitem (tmavě šedý) v agregátech geeritu (černý); Hřebečná; šířka záběru 120 μm , BSE foto J. Sejkora.



Obr. 17 Lem aikinitu (bílé) kolem agregátu cuprobismutitu (šedý); Hřebečná; šířka záběru 80 μm , BSE foto J. Sejkora.

uvádějí Kretschmar, Scott (1976) a Sharp et al. (1985). Dále byly zjištěny minoritní obsahy Sb (do 0.02 *apfu*) a pro arsenopyrit neobvyklé minoritní zastoupení Cu (do 0.03 *apfu*). Reprezentativní chemické analýzy a koeficienty empirických vzorců na bázi 3 *apfu* jsou uvedeny v tabulce 1.

Chalkopyrit patří ve studovaných vzorcích k nejhojnějším sulfidům. Velikost jeho agregátů nepřevyšuje několik mm, obvykle je od okrajů agregátu intenzívně zatlačovaný anilitem/digenitem (obr. 9). Jeho chemické složení odpovídá ideálnímu vzorci tohoto minerálu, nebyly v něm zjištěny obsahy žádných minoritních prvků (tab. 2). Průměrný (sedm bodových analýz) empirický vzorec chalkopyritu je možno na bázi 4 *apfu* vyjádřit jako $\text{Cu}_{1.01}\text{Fe}_{0.99}\text{S}_{2.00}$.

Pyrit se obvykle vyskytuje jen jako nehojné drobné (do 50 μm) idiomorfí krystaly a zrna, lokálně tmelí starší zrna arsenopyritu (obr. 7). Při studiu jeho chemického složení byly vedle Fe a S zjištěny pouze minoritní příměsi Cu (do 0.10 *apfu*), As (do 0.05 *apfu*) a Pb (do 0.002 *apfu*); obsahy těchto prvků spolu navzájem nekorelují. Reprezentativní chemické analýzy a koeficienty empirických vzorců na bázi 3 *apfu* jsou uvedeny v tabulce 2.

Sfalerit je ve studovaných vzorcích relativně hojnější (srovnatelně s chalkopyritem). Vyskytuje se jako agregáty o velikosti do 200 μm , při okrajích v různém rozsahu zatlačované anilitem/digenitem. Pozorovány byly také relikty sfaleritu v agregátech anilitu (obr. 10). Podle obsahu minoritních prvků je možno rozlišit dva základní typy sfaleritu (obr. 11), prvním typem je relativně Fe-chudý (do 0.015 *apfu*) sfalerit s obsahy Cd (do 0.010 *apfu*), In (do 0.004 *apfu*) a vyšším obsahem Cu (do 0.075 *apfu*). Druhým typem je Fe-bohatší (0.08 - 0.10 *apfu*) sfalerit s obsahy Cd (do 0.005 *apfu*), In (do 0.004 *apfu*) a nižším zastoupením Cu (0.003 - 0.018 *apfu*). Reprezentativní chemické analýzy a koeficienty empirických vzorců na bázi 2 *apfu* jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 8 Chemické složení geeritu, spionkopitu a covellínu z Hřebečné (hm. %)

	geerit					spionkopit					covellín			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ag	0.45	0.06	0.47	0.40	0.14	0.51	0.16	0.33	0.40	0.49	0.68	0.55	0.23	0.40
Fe	0.00	1.34	0.00	0.55	0.93	1.35	0.27	1.11	1.31	1.21	0.85	1.15	1.34	1.86
Pb	0.19	0.00	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	72.78	73.63	73.18	74.92	72.24	72.33	73.30	71.77	71.70	71.01	70.24	71.15	61.86	61.16
Bi	2.16	0.00	2.76	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.45	0.97
Se	0.08	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S	22.27	23.63	22.73	24.18	25.91	26.56	26.52	26.56	27.11	27.69	27.49	28.02	30.86	31.41
total	97.93	98.66	99.42	100.05	99.22	100.75	100.25	99.77	100.52	100.40	99.26	100.87	94.74	95.80
Ag	0.029	0.004	0.030	0.025	0.044	0.159	0.050	0.103	0.124	0.152	0.213	0.169	0.002	0.004
Fe	0.000	0.162	0.000	0.066	0.568	0.812	0.163	0.672	0.785	0.723	0.514	0.683	0.024	0.033
Pb	0.006	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu	8.021	7.844	7.962	7.873	38.804	38.217	38.897	38.204	37.780	37.300	37.324	37.151	0.989	0.966
Bi	0.072	0.000	0.091	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
As	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.013
Se	0.007	0.000	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
S	4.864	4.989	4.901	5.036	27.583	27.812	27.890	28.020	28.310	28.826	28.950	28.996	0.978	0.984
Me/S	1.63	1.61	1.60	1.58	1.43	1.41	1.40	1.39	1.37	1.32	1.31	1.31	1.03	1.01

1-4 reprezentativní analýzy geeritu, 5-12 spionkopitu, 13-14 covellínu; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 13 apfu (geerit), 67 apfu (spionkopit) a 2 apfu (covellín).

Tabulka 9 Chemické složení aikinitu z Hřebečné (hm. %)

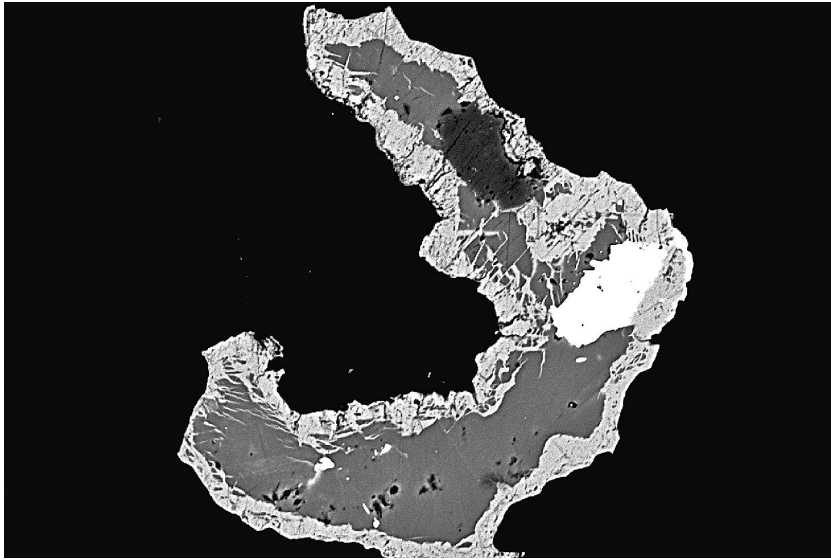
	mean	1	2	3	4	5
Ag	0.11	0.00	0.00	0.00	0.12	0.41
Pb	34.12	30.48	34.76	34.86	34.93	35.58
Cu	11.30	9.52	11.34	11.62	12.06	11.95
Bi	38.71	43.69	38.20	37.71	37.12	36.83
S	17.20	17.47	17.12	17.11	17.36	16.95
total	101.43	101.16	101.42	101.29	101.60	101.71
Ag	0.006	0.000	0.000	0.000	0.006	0.021
Pb	0.928	0.840	0.947	0.948	0.938	0.964
Cu	1.001	0.855	1.007	1.030	1.056	1.056
Bi	1.043	1.194	1.032	1.016	0.988	0.990
S	3.022	3.111	3.014	3.006	3.012	2.968
n _{aik}	96.1	83.0	97.3	98.6	100.4	101.0
Δn _{aik}	-3.7	-0.8	-3.0	-4.1	-6.0	-4.6

mean - průměr z pěti bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 6 apfu.

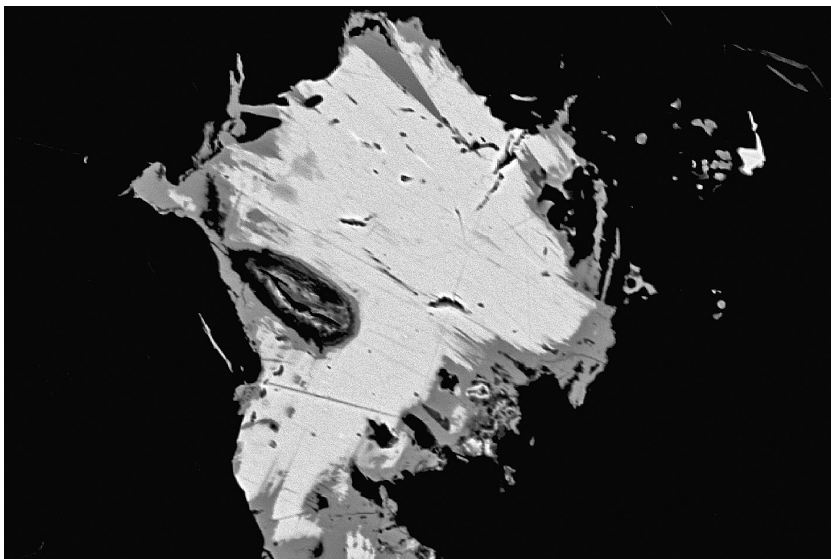
Tabulka 10 Chemické složení bismutinitu z Hřebečné (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ag	0.07	0.00	0.38	0.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16
Pb	2.01	3.19	3.33	2.62	4.33	2.83	2.04	2.04	2.16	0.82	0.73	1.02	0.23	0.84
Cu	0.85	1.18	1.41	0.85	1.42	1.02	0.69	0.70	0.69	1.00	1.02	0.33	0.42	0.38
Sb	0.05	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.15	0.00	0.00	0.10	0.09	0.11
Bi	77.17	75.20	75.29	75.80	75.87	76.12	76.65	76.85	76.97	78.06	78.56	78.81	79.27	79.82
Se	0.08	0.09	0.11	0.22	0.13	0.08	0.06	0.23	0.09	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00
S	19.00	18.94	18.54	18.65	19.37	19.03	18.82	18.89	18.79	19.00	19.11	19.36	18.97	19.54
total	99.25	98.68	99.06	98.49	101.12	99.08	98.41	98.71	98.85	98.88	99.49	99.62	98.98	100.85
Ag	0.003	0.000	0.018	0.017	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007
Pb	0.049	0.078	0.082	0.065	0.103	0.069	0.050	0.050	0.053	0.020	0.018	0.025	0.006	0.020
Cu	0.068	0.094	0.113	0.068	0.110	0.081	0.056	0.056	0.056	0.080	0.081	0.026	0.034	0.030
Sb	0.002	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000	0.006	0.000	0.000	0.004	0.004	0.005
Bi	1.870	1.824	1.835	1.857	1.794	1.842	1.878	1.875	1.883	1.895	1.894	1.901	1.936	1.903
Se	0.005	0.006	0.007	0.014	0.008	0.005	0.004	0.015	0.006	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000
S	3.001	2.994	2.945	2.978	2.985	3.002	3.006	3.004	2.996	3.006	3.003	3.044	3.020	3.036
n _{aik}	6.1	9.0	10.1	6.9	11.2	7.8	5.5	5.5	5.6	5.1	5.1	2.6	2.0	2.6
Δn _{aik}	-1.0	-0.8	-1.6	-0.2	-0.4	-0.6	-0.3	-0.3	-0.1	-3.1	-3.2	-0.1	-1.4	-0.5

mean - průměr z 13 bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 5 apfu.



Obr. 18 Protáhlé zrna berryitu (bílý) v agregátu chalkopyritu (tmavě šedý) zatlačovaném anilitem (světle šedý); Hřebečná; šířka záběru 220 μm , BSE foto J. Sejkora.



Obr. 19 Agregát cuprobismutitu (bílý) zatlačovaný wittichenitem (tmavě šedý); Hřebečná; šířka záběru 160 μm , BSE foto J. Sejkora.



Minerály skupiny tetraedritu vytvářejí nehojná zrna a agregáty o velikosti do 200 μm v křemenné žilovině, obvykle v asociaci s chalkopyritem, pyritem, arsenopyritem a sfaleritem. Zcela převažujícím minerálem ze skupiny tetraedritu je ve studovaném materiálu **tennantit-(Zn)** s širokým rozsahem As - Bi izomorfie (obr. 12) a jen malými obsahy Sb (do 0.29 *apfu*); zjištěné obsahy Bi se pohybují v rozmezí 0.05 - 1.70 *apfu*. Dominantní Zn (0.83 - 2.01 *apfu*) je doprovázen obsahy Fe v rozmezí 0.07 - 1.08 *apfu* (obr. 13). Výrazně vzácněji byl zjištěn **tennantit-(Fe)** s obsahy Fe 0.75 - 1.14 *apfu* jen mírně převažujícími nad Zn (0.65 - 0.82 *apfu*) a také výrazným zastoupením Bi v trigonálně pyramidální pozici (do 1.32 *apfu*). Obsahy Ag (obr. 14) jsou ve všech studovaných zrnech nízké (obvykle do 0.04, v jednom bodě do 0.07 *apfu*) a nekorelují s obsahy Bi nebo poměrem Zn/Fe. Reprezentativní chemické analýzy a koeficienty empirických vzorců na bázi 29 *apfu* jsou uvedeny v tabulkách 4 a 5.

V některých agregátech Bi-bohatého tennantitu-(Zn) byly pozorovány protáhlé až nepravidelné zóny o velikosti do 20 μm (obr. 15), které svým chemickým složením (tab. 5) již odpovídají dosud nedefinovanému **Bi-dominantnímu členu** skupiny tetraedritu; v následujícím textu pro ně pro zjednodušení používáme označení „**annivit-(Zn)**“ s tím, že se v současné době nejedná o platné jméno minerálu (*annivit* byl diskreditován v rámci nové klasifikace minerálů skupiny tetraedritu, Biagioni et al. 2020). V trigonálně pyramidální pozici obecného vzorce „**annivitu-(Zn)**“ (obr. 12) převládá Bi s obsahy 1.81 - 1.99 *apfu* nad As (1.57 - 1.68) a Sb (0.26 - 0.35 *apfu*). V trigonální pozici byly vedle převládající Cu (obr. 14) zjištěny minoritní obsahy Ag do 0.03 *apfu*; v tetraedrické pozici vždy převládá Zn s obsahy 1.82 - 1.85 *apfu* (obr. 13) nad Fe (0.32 *apfu*).

Výskyty minerálů skupiny tetraedritu, ve kterých je Bi převládajícím prvkem v trigonálně pyramidální pozici, jsou dosud uváděny pouze z pěti

Obr. 20 Agregát chalkopyritu (tmavě šedý) zatlačovaný anilitem/digenitem (světlejší šedý) se zrny cuprobismutitu (C), emplektitu (E) a wittichenitu (W); Hřebečná; šířka záběru 1400 μm , BSE foto J. Sejkora.

lokalit - z Pb-Zn rud na lokalitě Vindfall (2.64 *apfu* Bi) ve Švédsku (Kieft, Eriksson 1984), z ložiska Tary-Ekan (1.63 *apfu*) v centrální Asii (Bortnikov et al. 1986), z ložiska Tyrnyauz (1.60 *apfu*) v Rusku (Spiridonov et al. 1986), z lokality Ředziny (2.65 *apfu*) v Polsku (Gołębiewska et al. 2012) a z rudního revíru Jáchymov (1.89 *apfu* Bi) v Krušných horách (Velebil, Sejkora 2018). Pro žádný z těchto známých výskytů se však nepodařilo získat strukturní data a tak tento člen dosud nebyl popsán jako platný minerální druh (Gołębiewska et al. 2012; Biagioni et al. 2020). Pokusy syntetizovat Bi-dominantní analog tetraedritu a tennantitu nebyly dosud úspěšné; Klünder et al. (2003) uvádějí obsahy Bi v synteticky připravených tetraedritech a tennantitech do 0.8 *apfu* při 350 °C a do 1 *apfu* při 450 a 520 °C.

Anilit a **digenit** jsou nejhojnější z jednoduchých Cu sulfidů identifikovaných na lokalitě. Ve vzájemných srůstech vytvářejí agregáty o velikosti do 1 mm, které charakteristicky od okrajů zrn zatlačují chalkopyrit (obr. 9) nebo sfalerit (obr. 10). Chemické složení digenitu (tab. 6) s 63.9 (63.7 - 64.3) at. % kovů odpovídá hodnotám uváděným pro přírodní digenit a roxbyit (tab. 7); od roxbyitu (Mumme et al. 1988) se studovaný minerál zřetelně odlišuje optickými vlastnostmi. Z minoritních prvků byly ve studovaném digenitu zjištěny obsahy Fe (do 0.16 *apfu*) a Ag (do 0.02 *apfu*). Jeho empirický vzorec (průměr 18 analýz) je možno na bázi 14 *apfu* vyjádřit jako $(\text{Cu}_{8.92}\text{Fe}_{0.03}\text{Ag}_{0.01})_{\Sigma 8.96}\text{S}_{5.04}$. Chemické

analýzy anilitu (tab. 6) s 63.1 (62.7 - 63.4) at. % kovů odpovídají rozmezí uváděnému pro tuto minerální fázi (tab. 7); z minoritních prvků bylo zjištěno zastoupení Fe (do 0.11 *apfu*) a Ag (do 0.01 *apfu*). Průměrný (16 bodových analýz) empirický vzorec (na bázi 11 *apfu*) je $(\text{Cu}_{6.89}\text{Fe}_{0.05}\text{Ag}_{0.01})_{\Sigma 6.95}\text{S}_{4.05}$.

Tabulka 11 Chemické složení berryitu z Hřebečné (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6
Ag	6.85	5.69	6.32	7.07	7.19	7.24	7.56
Fe	0.30	0.28	0.38	0.15	0.41	0.35	0.23
Pb	20.66	20.81	20.87	20.30	20.85	20.29	20.81
Cu	7.80	9.59	9.25	6.65	7.30	6.92	7.09
Bi	47.84	47.64	46.85	48.49	48.52	47.21	48.33
Se	0.16	0.07	0.19	0.07	0.17	0.21	0.22
S	17.23	17.77	17.21	17.02	17.15	16.84	17.38
total	100.82	101.85	101.07	99.75	101.59	99.06	101.62
Ag	1.857	1.497	1.690	1.964	1.952	2.012	2.045
Fe	0.157	0.141	0.195	0.080	0.215	0.188	0.120
Pb	2.917	2.852	2.905	2.936	2.947	2.936	2.931
Cu	3.591	4.282	4.198	3.136	3.364	3.265	3.256
Bi	6.698	6.471	6.465	6.953	6.798	6.773	6.749
Se	0.058	0.026	0.070	0.027	0.063	0.080	0.081
S	15.722	15.731	15.477	15.905	15.662	15.746	15.818

mean - průměr z šesti bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 31 *apfu*.

Tabulka 12 Chemické složení cuprobismutitu z Hřebečné (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Ag	4.47	4.12	4.23	4.21	4.11	4.75	4.03	4.28	4.96	4.94	4.95	4.56
Pb	0.45	0.62	0.69	0.59	0.69	0.12	0.61	0.63	0.27	0.00	0.14	0.61
Cu	12.72	13.16	13.19	13.13	12.91	12.79	12.81	12.78	12.71	12.64	12.37	11.43
Bi	64.08	64.39	64.27	64.24	64.29	63.21	64.62	63.99	63.71	64.45	64.19	63.58
Se	0.07	0.15	0.00	0.10	0.18	0.00	0.17	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00
S	19.06	19.09	19.18	18.99	19.05	18.89	19.01	18.97	19.08	19.26	19.13	19.04
total	100.85	101.53	101.57	101.26	101.21	99.76	101.24	100.76	100.73	101.29	100.78	99.22
Ag	1.662	1.522	1.561	1.562	1.524	1.781	1.498	1.597	1.844	1.826	1.844	1.731
Pb	0.087	0.120	0.132	0.114	0.133	0.023	0.118	0.122	0.052	0.000	0.027	0.121
Cu	8.036	8.258	8.261	8.271	8.134	8.139	8.088	8.092	8.020	7.930	7.820	7.367
Bi	12.312	12.283	12.240	12.303	12.322	12.232	12.410	12.321	12.224	12.296	12.340	12.461
Se	0.034	0.076	0.000	0.053	0.089	0.000	0.088	0.066	0.000	0.000	0.000	0.000
S	23.869	23.740	23.806	23.698	23.798	23.825	23.799	23.802	23.860	23.948	23.969	24.321
N_{chem}	2.00	1.87	1.87	1.88	1.94	1.95	1.97	1.97	2.02	2.06	2.13	2.39

mean - průměr z 11 bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 46 *apfu*.

Tabulka 13 Chemické složení emplektitu z Hřebečné (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Cu	19.86	19.96	21.64	19.66	21.03	19.80	19.55	19.33	19.30	19.53	19.68	19.46
Sb	0.06	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.15	0.11	0.00	0.06	0.16	0.17
Bi	60.77	59.66	59.92	59.93	60.28	60.36	60.46	60.55	60.64	60.91	61.00	61.12
S	19.81	19.65	18.68	19.63	18.62	19.71	19.86	19.81	19.90	19.89	19.91	20.17
total	100.51	99.27	100.33	99.22	99.93	99.87	100.02	99.80	99.84	100.39	100.75	100.92
Cu	1.024	1.036	1.125	1.024	1.103	1.026	1.011	1.003	1.000	1.008	1.012	0.997
Sb	0.002	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.004	0.003	0.000	0.002	0.004	0.005
Bi	0.952	0.942	0.947	0.949	0.961	0.951	0.950	0.956	0.956	0.956	0.954	0.952
S	2.023	2.022	1.925	2.027	1.935	2.024	2.035	2.038	2.044	2.034	2.029	2.047

mean - průměr z 19 bodových analýz; 1-11 reprezentativní analýzy; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 4 *apfu*.

Geerit byl zjištěn jen vzácně jako agregáty o velikosti do 50 μm , které obrůstají aikinit, emplektit a wittichenit. Bodové chemické analýzy s 61.6 (61.3 - 61.9) at. % kovů odpovídají publikovaným hodnotám (tab. 7). Zjištěny byly minoritní obsahy (tab. 8) Fe (do 0.16 *apfu*), Bi (do 0.09 *apfu*), Ag (do 0.03 *apfu*), Pb (do 0.01 *apfu*) a Se (do 0.01 *apfu*). Empirický vzorec geeritu z Hřebečné je možno na bázi 13 *apfu* (průměr 4 analýz) vyjádřit jako $(\text{Cu}_{7.93}\text{Fe}_{0.06}\text{Ag}_{0.02})_{\Sigma 8.01}\text{Bi}_{0.04}\text{S}_{4.95}$.

Spionkopit byl určen ve formě několika agregátů o velikosti do 100 μm intenzivně zatlačujících starší sfalerit, lokálně i v asociaci s anilitem. Pro jeho chemické složení (tab. 8) je charakteristický obsah kovů v rozmezí 56.7 až 58.7 (průměr 57.7) at. %, který je v souladu s daty publikovanými pro tento minerální druh (tab. 7). Vedle převažující Cu a S byly zjištěny minoritní nepravidelné obsahy Fe do 0.81 *apfu* a Ag do 0.22 *apfu*. Průměrné složení (14 bodových analýz) spionkopitu z Hřebečné je možno na bázi 57 *apfu* vyjádřit empirickým vzorcem $(\text{Cu}_{37.92}\text{Fe}_{0.59}\text{Ag}_{0.12})_{\Sigma 38.63}\text{S}_{28.36}$.

Covellin byl zjištěn jen ojediněle jako nevelké (do 20 μm) agregáty v asociaci s anilitem/digenitem. Jeho chemické analýzy s 50.2 - 50.8 at. % kovů (tab. 8) se blíží ideální stechiometrii CuS jen s minoritními obsahy Fe (do

0.03 *apfu*), As (do 0.01 *apfu*) a Ag (do 0.003 *apfu*). Empirický vzorec (průměr dvou analýz) je možno na bázi 2 *apfu* vyjádřit jako $(\text{Cu}_{0.98}\text{Fe}_{0.03})_{\Sigma 1.01}(\text{S}_{0.98}\text{As}_{0.01})_{\Sigma 0.99}$.

Aikinit tvoří vzácná protáhlá zrna o velikosti do 50 μm srůstající s wittichenitem a emplektitem a zarůstající do geeritu (obr. 16) nebo tenké lemy (do 10 μm) na zrnech cuprobismutitu (obr. 17). Při studiu jeho chemického složení (tab. 9) byly vedle Cu, Pb, Bi a S zjištěny pouze minoritní příměsi Ag (do 0.02 *apfu*); procenta aikinitové komponenty n_{aik} (vypočtené podle Makovicky, Makovicky 1978) jsou v rozmezí 83 - 101, což dobře odpovídá údajům uváděným pro tento minerální druh (Topa et al. 2002). Průměrný (pět bodových analýz) empirický vzorec aikinitu z Hřebečné na bázi 6 *apfu* je $\text{Pb}_{0.93}\text{Cu}_{1.00}\text{Bi}_{1.04}\text{S}_{3.02}$.

Bismutinit je ve studovaném materiálu vzácný. V křemenné žilovině tvoří zrna o velikosti do 20 - 50 μm , která jsou místy zatlačovaná emplektitem. Chemické složení (tab. 10) odpovídá stechiometrii bismutinitu s rozsahem aikinitové substituce 2 - 11 % n_{aik} (Makovicky, Makovicky 1978), lokálně byly zjištěny i minoritní obsahy Ag (do 0.02 *apfu*), Sb a Se (do 0.01 *apfu*). Průměrný (13 bodových analýz) empirický vzorec bismutinitu z Hřebečné je možno na bázi 5 *apfu* vyjádřit jako $\text{Bi}_{1.87}\text{Pb}_{0.05}\text{Cu}_{0.07}(\text{S}_{3.00}\text{Se}_{0.01})_{\Sigma 3.01}$.

Tabulka 14 Chemické složení wittichenitu z Hřebečné (hm. %)

mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ag	0.14	0.07	0.10	0.10	0.10	0.11	0.11	0.16	0.18	0.19	0.24	0.26	0.29
Cu	39.15	38.93	39.60	39.13	37.23	38.86	39.08	39.02	38.75	39.20	38.89	39.91	38.95
Bi	42.05	42.35	42.21	42.24	44.71	42.50	42.36	42.39	41.49	41.70	41.41	40.62	41.19
Se	0.03	0.09	0.00	0.05	0.08	0.00	0.04	0.00	0.06	0.10	0.00	0.00	0.04
S	19.71	19.81	19.73	19.40	18.96	19.73	19.72	19.84	19.67	19.71	19.75	20.05	19.83
total	101.07	101.25	101.65	100.92	101.07	101.18	101.31	101.35	100.14	100.88	100.24	100.82	100.44
Ag	0.006	0.003	0.004	0.004	0.005	0.004	0.005	0.005	0.007	0.008	0.009	0.011	0.012
Cu	3.008	2.989	3.026	3.026	2.944	2.991	3.001	2.992	2.998	3.011	3.001	3.032	2.986
Bi	0.982	0.989	0.981	0.993	1.075	0.995	0.989	0.988	0.976	0.974	0.971	0.938	0.960
Se	0.002	0.005	0.000	0.003	0.005	0.000	0.003	0.000	0.004	0.006	0.000	0.000	0.003
S	3.001	3.014	2.988	2.973	2.971	3.010	3.002	3.015	3.016	3.000	3.019	3.019	3.040

mean - průměr ze 17 bodových analýz; 1-13 reprezentativní analýzy; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 7 *apfu*.

Tabulka 15 Chemické složení fluorapatitu z Hřebečné (hm. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
CaO	54.31	54.45	54.75	55.25	54.37	53.79	54.09	53.62	54.92	53.78	54.40	54.26	53.50	53.79
FeO	0.74	0.40	0.60	0.45	0.74	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SrO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.91	0.76	0.99	0.00	0.00	0.39	0.00	0.00	0.00
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.38	0.30	0.41	0.00	0.34	0.33	0.42	0.00	0.00
MnO	0.87	1.13	1.33	0.44	1.52	0.42	0.30	0.44	0.44	1.54	0.84	0.46	1.79	1.12
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.41	0.36	0.71	0.61
As ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.42	0.00	0.00	1.98	0.00	0.00	0.00
P ₂ O ₅	41.54	42.16	40.09	40.73	40.71	43.51	42.75	43.91	41.59	42.01	41.58	41.36	41.67	41.94
F	3.80	4.03	3.33	3.77	3.44	4.54	4.10	3.91	4.69	4.19	4.24	4.07	4.19	4.01
O=F	-1.60	-1.70	-1.40	-1.59	-1.45	-1.91	-1.73	-1.65	-1.97	-1.76	-1.79	-1.71	-1.76	-1.69
total	99.66	100.48	98.69	99.06	99.33	101.64	100.57	102.05	99.81	100.10	102.38	99.22	100.10	99.78
Ca	4.963	4.904	5.185	5.150	5.070	4.694	4.804	4.609	5.014	4.860	4.825	4.981	4.875	4.869
Fe	0.053	0.028	0.044	0.033	0.054	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.043	0.037	0.046	0.000	0.000	0.019	0.000	0.000	0.000
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.046	0.037	0.049	0.000	0.043	0.041	0.054	0.000	0.000
Mn	0.063	0.080	0.099	0.033	0.112	0.029	0.021	0.030	0.032	0.110	0.059	0.033	0.129	0.080
Al	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.014	0.000	0.040	0.036	0.071	0.061
As	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.018	0.000	0.000	0.086	0.000	0.000	0.000
P	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	2.982	3.000	3.000	2.914	3.000	3.000	3.000
F	1.025	1.072	0.931	1.038	0.946	1.169	1.075	0.992	1.264	1.118	1.110	1.103	1.127	1.072

1-14 reprezentativní analýzy; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 3 P+As *apfu*.

Vzácný **berryit** byl zjištěn jako protáhlá zrna o velikosti do 50 μm v agregátech chalkopyritu zatlačovaného anilitem (obr. 18) nebo agregáty o velikosti do 25 μm srůstající s chalkopyritem a tennantitem-(Zn). Původně uváděný ideální vzorec berryitu $\text{Pb}_3(\text{Ag,Cu})_5\text{Bi}_7\text{S}_{16}$ byl na základě studia jeho krystalové struktury zpřesněn jako $\text{Cu}_3\text{Ag}_2\text{Pb}_3\text{Bi}_7\text{S}_{16}$ (Topa et al. 2006), ale i pro jeho novější publikované analýzy je charakteristický poměrně velký rozsah zjištěné nestechiometrie (Karup-Møller 1977; Cook 1998; Gu et al. 2001; Topa et al. 2006). Chemické složení studovaného berryitu z Hřebečné (tab. 11) také vykazuje poměrně velký rozptyl hodnot u jednotlivých prvků, ale až na dvě bodové analýzy s 4.20 a 4.28 *apfu* Cu (možná ovlivněné okolním prostředím), jsou hodnoty srovnatelné s publikovanými údaji (Topa et al. 2006) a nejvíce se blíží dvěma analýzám berryitu z lokality Funishan v Číně (Gu et al. 2001). Průměrné chemické složení berryitu z Hřebečné (šest bodových analýz) lze vyjádřit na bázi 31 *apfu* empirickým vzorcem $\text{Cu}_{3.59}\text{Ag}_{1.86}\text{Fe}_{0.16}\text{Pb}_{2.92}\text{Bi}_{6.70}(\text{S}_{15.75}\text{Se}_{0.06})_{\Sigma 15.78}$.

Cuprobismutit se vyskytuje jako alotriomorfní zrna o velikosti do 50 - 60 μm obrůstající aikinitem (obr. 17), zarůstající do anilitu nebo zatlačovaná wittichenitem (obr. 19) v agregátech chalkopyritu, který je zatlačován anilitem/digenitem (obr. 20). Obecný vzorec minerálů cuprobismutitové homologické série může být vyjádřen jako $(\text{Cu,Fe})_6(\text{Bi,Sb,Ag,Pb,Cd})_{10+4(N-1)}(\text{S,Se})_{4N+16}$ (Topa et al. 2003a; Makovicky 2019); kde N_{chem} číslo cuprobismutitového homologu je definováno vztahem $2(\text{Bi}^{+}/\text{Cu}^{+})-1.5$; ve kterém „Bi“ představuje součet Bi + Sb + Ag + Pb + Cd + Zn, a „Cu“ pak Cu + Fe (Topa et al. 2003a). Na této bázi, kupčíkit s ideálním vzorcem $(\text{Cu}_{3.4}\text{Fe}_{0.6})_{\Sigma 4}\text{Bi}_5\text{S}_{10}$ je homologem s $N_{\text{chem}} = 1$, hodrušit $(\text{Cu,Fe})_8(\text{Bi,Ag})_{12}\text{S}_{22}$ má $N_{\text{chem}} = 1.5$, a cuprobismutit se vzorcem $\text{Cu}_8(\text{Bi,Ag})_{14}\text{S}_{24}$ je homologem s $N_{\text{chem}} = 2$ (Topa et al. 2003a,b). Studovaný minerál z Hřebečné (tab. 12) s vypočtenými hodnotami N_{chem} v rozmezí 1.87 - 2.39 odpovídá cuprobismutitu; absence Fe a vyšší minoritní obsahy Ag (3.3 - 4.0 at. %) jsou pro tento minerální druh také charakteristické (Sejkora et al. 2015). Jeho průměrné chemické složení (11 bodových analýz) dává na bázi 46 *apfu* empirický vzorec $\text{Cu}_{8.04}(\text{Bi}_{12.31}\text{Ag}_{1.66}\text{Pb}_{0.09})_{\Sigma 14.06}(\text{S}_{23.87}\text{Se}_{0.03})_{\Sigma 23.90}$.

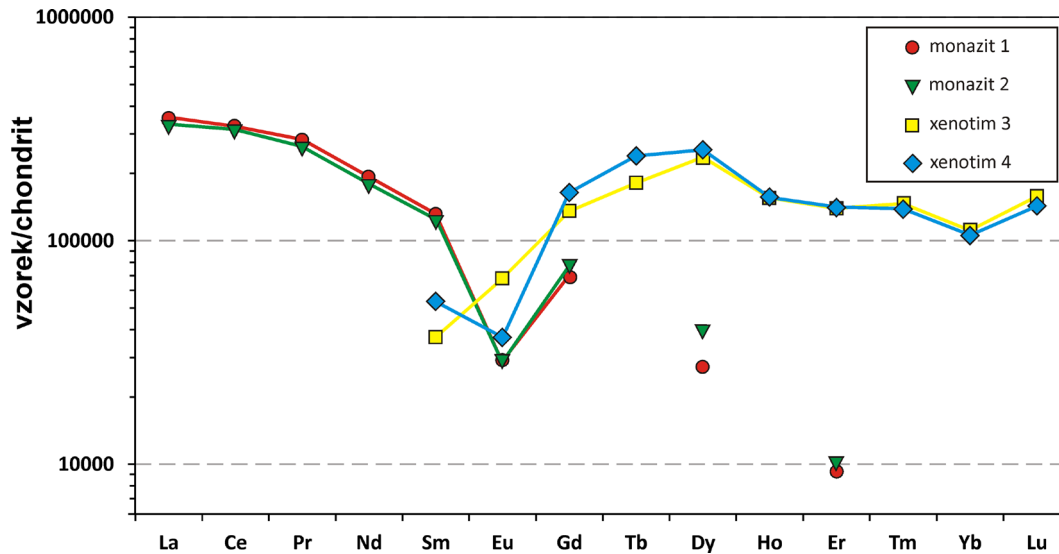
Emplektit tvoří protáhlá zrna o velikosti do 150 μm v agregátech chalkopyritu zatlačovaných anilitem/digenitem (obr. 9), vzácně byly pozorovány i jeho myrmekitové srůsty s chalkopyritem. Dále byl pozorován i jako zrna zatlačující bismutinit nebo srůstající s aikinitem a wittichenitem v geeritu (obr. 16). Chemické složení emplektitu (tab. 13) odpovídá ideálnímu vzorci CuBiS_2 , zjištěny byly jen lokální minoritní obsahy Sb nepřevyšující 0.01 *apfu*. Empirický vzorec (průměr 19 bodových analýz) je možno na bázi 4 *apfu* uvést jako $\text{Cu}_{1.02}\text{Bi}_{0.95}\text{S}_{2.02}$.

Wittichenit byl v křemenné žilovině zjištěn jako izometrická nepravidelná zrna o velikosti do 100 μm v agregátech chalkopyritu intenzivně zatlačovaných anilitem/digenitem (obr. 20). Dále vytváří i nepravidelná alotriomorfní zrna vystupující v asociaci s pyritem a kasiteritem nebo srůstající s aikinitem a emplektitem, které jsou obrůstány geeritem (obr. 16). Lokálně zatlačuje cuprobismutit (obr. 19). Jeho chemické složení (tab. 14) je v souladu s ideálním vzorcem Cu_3BiS_3 , zjištěny byly jen minoritní obsahy Ag a Se nepřevyšující 0.01 *apfu*. Průměrný empirický vzorec (17 bodových analýz) na bázi 7 *apfu* je $\text{Cu}_{3.01}\text{Ag}_{0.01}\text{Bi}_{0.98}\text{S}_{3.00}$.

Tabulka 16 Chemické složení monazitu-(Ce), xenotimu-(Y) a zirkonu z Hřebečné (hm. %)

minerál	monazit-(Ce)		xenotim-(Y)		zirkon	
P ₂ O ₅	30.29	30.13	37.10	36.55	2.42	0.10
As ₂ O ₅	0.07	0.04	bdl	0.26	1.28	0.00
SiO ₂	0.55	0.49	bdl	bdl	23.48	28.27
ZrO ₂	bdl	bdl	0.17	0.10	51.06	59.93
HfO ₂	bdl	bdl	bdl	bdl	2.49	3.06
ThO ₂	11.58	12.61	0.70	0.19	0.21	0.00
UO ₂	1.20	1.94	0.25	bdl	0.56	0.00
Al ₂ O ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	0.71	0.00
Sc ₂ O ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	0.70	0.31
Y ₂ O ₃	2.75	3.07	44.30	43.56	3.79	0.29
La ₂ O ₃	9.83	9.14	bdl	bdl	bdl	bdl
Ce ₂ O ₃	23.02	22.20	bdl	bdl	bdl	bdl
Pr ₂ O ₃	2.95	2.74	bdl	bdl	bdl	bdl
Nd ₂ O ₃	10.20	9.46	bdl	bdl	bdl	bdl
Sm ₂ O ₃	2.25	2.13	0.63	0.91	bdl	bdl
Eu ₂ O ₃	0.19	0.18	0.44	0.24	bdl	bdl
Gd ₂ O ₃	1.58	1.76	3.07	3.72	0.18	bdl
Tb ₂ O ₃	bdl	bdl	0.75	0.99	bdl	bdl
Dy ₂ O ₃	0.76	1.10	6.57	7.09	0.79	bdl
Ho ₂ O ₃	bdl	bdl	1.00	1.01	bdl	bdl
Er ₂ O ₃	0.17	0.18	2.54	2.57	0.43	bdl
Tm ₂ O ₃	bdl	bdl	0.40	0.38	bdl	bdl
Yb ₂ O ₃	bdl	bdl	2.07	1.96	0.51	bdl
Lu ₂ O ₃	bdl	bdl	0.43	0.39	bdl	bdl
CaO	2.16	2.86	0.16	0.04	1.26	0.15
SrO	bdl	bdl	bdl	bdl	0.36	bdl
BaO	bdl	bdl	bdl	bdl	0.08	bdl
MnO	bdl	bdl	bdl	bdl	0.13	bdl
FeO	bdl	bdl	0.78	0.24	1.11	0.38
PbO	0.17	0.29	bdl	bdl	bdl	bdl
F	bdl	bdl	bdl	bdl	0.63	bdl
total	99.73	100.33	101.36	100.20	92.18	92.49
P	0.993	0.986	1.014	1.014	0.072	0.003
As	0.001	0.001	bdl	0.004	0.023	bdl
Si	0.021	0.019	bdl	bdl	0.824	0.958
subtot.	1.016	1.006	1.014	1.019	0.919	0.961
Zr	bdl	bdl	0.003	0.002	0.873	0.990
Hf	bdl	bdl	bdl	bdl	0.025	0.030
Th	0.102	0.111	0.005	0.001	0.002	bdl
U	0.010	0.017	0.002	0.000	0.004	bdl
Al	bdl	bdl	bdl	bdl	0.029	bdl
Sc	bdl	bdl	bdl	bdl	0.021	0.009
Y	0.057	0.063	0.761	0.760	0.071	0.005
La	0.140	0.130	bdl	bdl	bdl	bdl
Ce	0.326	0.314	bdl	bdl	bdl	bdl
Pr	0.042	0.039	bdl	bdl	bdl	bdl
Nd	0.141	0.131	bdl	bdl	bdl	bdl
Sm	0.030	0.028	0.007	0.010	bdl	bdl
Eu	0.003	0.002	0.005	0.003	bdl	bdl
Gd	0.020	0.023	0.033	0.040	0.002	bdl
Tb	bdl	bdl	0.008	0.011	bdl	bdl
Dy	0.010	0.014	0.068	0.075	0.009	bdl
Ho	bdl	bdl	0.010	0.011	bdl	bdl
Er	0.002	0.002	0.026	0.026	0.005	bdl
Tm	bdl	bdl	0.004	0.004	bdl	bdl
Yb	bdl	bdl	0.020	0.020	0.005	bdl
Lu	bdl	bdl	0.004	0.004	bdl	bdl
Ca	0.089	0.117	0.005	0.001	0.047	0.005
Sr	bdl	bdl	bdl	bdl	0.007	bdl
Ba	bdl	bdl	bdl	bdl	0.001	bdl
Mn	bdl	bdl	bdl	bdl	0.004	bdl
Fe	bdl	bdl	0.021	0.007	0.033	0.011
Pb	0.002	0.003	bdl	bdl	bdl	bdl
subtot.	0.973	0.994	0.982	0.974	1.139	1.050
F	bdl	bdl	bdl	bdl	0.070	bdl
Ce/Ce*	1.03	1.06				
Eu/Eu*	0.31	0.29	0.96	0.40		
Yb/Yb*			0.74	0.75		

Koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 4 O.



Obr. 21 Chondritem normalizované distribuce prvků vzácných zemin v monazitu-(Ce) a xenotimu-(Y) z Hřebečné.



Obr. 22 Bohatá skupina nápadně modrých krystalů mrázekitu narůstající na světle modrozelené agregáty pseudomalachitu, Hřebečná; šířka záběru 3 mm, foto P. Fuchs.



Obr. 23 Nedokonale vyvinuté protáhle tabulkovité modré krystaly mrázekitu narůstající na světle modrozelené agregáty pseudomalachitu, Hřebečná; šířka záběru 3 mm, foto P. Fuchs.

Další hypogenní minerály

Křemen je hlavní složkou studované žiloviny. Většinou je středně až hrubě zrnitý, v drúzových dutinách o velikosti do 5 cm vytváří skupiny ojedinele až 4 cm velkých krystalů. Barva křemene je bílá, místy slabě našedlá či nahnědlá. Ojedinele se vyskytly nedokonale vyvinuté krystaly a zrnité agregáty světle fialového amethystu.

Fluorapatit je hojnou součástí žiloviny, kde se vyskytuje v podobě více či méně navětralých zrn a nedokonale hexagonálně omezených až několik cm velkých krystalů šedobílé, světle zelené či nahnědlé barvy. V některých vzorcích je fluorapatit v křemenné žilovině korodován či zcela vyloužen, takže po něm zbyly jen více či méně hexagonálně omezené dutiny, na které je v některých případech vázána supergenní Bi-Cu mineralizace. Chemické složení fluorapatitu odpovídá stechiometrii tohoto minerálního druhu; v kationtu byly zjištěné pravidelné minoritní obsahy Mn v rozmezí 0.02 - 0.13 *apfu* a lokálně i obsahy Al (do 0.07 *apfu*) a Fe, Sr, Mg (do 0.05 *apfu*). V aniontu je pak P pouze ojedinele substituován As (do 0.09 *apfu*) a podle zjištěných obsahů F jde o krajní fluorapatitový člen bez Cl a OH. Reprezentativní chemické analýzy a koeficienty empirických vzorců na bázi 3 P+As *apfu* jsou uvedeny v tabulce 15.

Kasiterit je ve studovaném materiálu velmi vzácný. V křemenné žilovině ojedinele vytváří agregáty o velikosti do 100 μm ; častěji jen idiomorfni až oválná zrna o velikosti do 30 μm (obr. 9). Po chemické stránce je velmi čistý, jen v některých zrnech

Tabulka 17 Rentgenová prášková data mrázekitu z Hřebečné

$l_{obs.}$	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h	k	l	$l_{obs.}$	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h	k	l	$l_{obs.}$	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h	k	l
78.3	7.631	7.635	1	0	1	25.2	2.6804	2.6804	3	0	-5	2.4	1.9147	1.9146	3	0	7
84.5	6.093	6.094	1	0	-3	13.7	2.6012	2.6016	3	1	1	1.8	1.9090	1.9091	2	3	0
35.9	5.413	5.416	0	1	2	19.4	2.5761	2.5764	2	2	-2	10.5	1.8865	1.8865	4	0	-8
61.8	5.202	5.204	0	0	4	2.4	2.5175	2.5181	1	2	4	5.3	1.8790	1.8791	1	3	-5
35.1	5.150	5.153	1	1	-1	19.4	2.5010	2.5011	2	0	6	0.9	1.8387	1.8386	4	2	-1
2.1	4.852	4.856	1	1	-2	19.2	2.4554	2.4557	1	1	7	10.3	1.8191	1.8191	4	2	0
1.2	4.679	4.682	0	1	3	22.2	2.3526	2.3528	1	2	5	8.6	1.8055	1.8055	0	3	6
33.1	4.416	4.418	2	0	-2	0.8	2.3198	2.3182	2	2	-5	7.3	1.7546	1.7542	2	0	10
0.9	3.898	3.899	1	1	-4	20.6	2.3033	2.3032	2	1	-8	8.4	1.7409	1.7407	5	0	1
25.3	3.816	3.817	2	0	2	10.0	2.2207	2.2206	4	0	0	6.5	1.7348	1.7346	0	0	12
24.9	3.637	3.638	2	1	0	12.8	2.2091	2.2090	1	1	-9	3.9	1.7324	1.7325	5	1	-1
39.4	3.442	3.443	1	1	-5	26.0	2.2010	2.2012	3	1	-7	2.8	1.7134	1.7132	1	1	11
2.1	3.241	3.243	2	1	-4	29.4	2.1971	2.1972	2	2	-6	3.8	1.6986	1.6988	3	1	-11
34.1	3.171	3.172	0	2	0	39.1	2.1859	2.1860	3	2	-1		1.6986	1.6986	3	3	1
3.6	3.135	3.135	0	2	1	8.7	2.1346	2.1360	1	0	9	6.2	1.6768	1.6766	2	1	-12
100.0	3.044	3.044	0	1	6	18.2	2.0888	2.0887	3	1	5	5.1	1.6601	1.6600	4	1	6
78.3	3.017	3.017	3	0	-1	3.1	2.0563	2.0563	1	3	-1	2.6	1.6559	1.6560	1	3	7
65.2	3.007	3.007	1	0	-7	26.5	2.0472	2.0472	3	2	-5	4.4	1.6396	1.6391	3	2	7
4.0	2.987	2.987	1	2	0	3.6	2.0311	2.0313	3	0	-9	2.1	1.6352	1.6354	4	2	4
71.3	2.928	2.929	1	2	1	7.3	2.0116	2.0116	0	2	8	1.9	1.6070	1.6068	2	3	-8
3.3	2.820	2.821	1	2	2	14.2	1.9667	1.9665	4	1	-6	3.9	1.5858	1.5858	0	4	0
3.9	2.812	2.813	1	2	-3	1.5	1.9440	1.9441	1	3	-4	3.9	1.5817	1.5812	0	4	1
17.0	2.775	2.775	2	1	4	7.6	1.9316	1.9315	1	0	-11	6.3	1.5714	1.5709	3	3	-7

Tabulka 18 Parametry základní cely mrázekitu (pro monoklickou prostorovou grupu $P2_1/n$)

		a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
Hřebečná	tato práce	9.0672(6)	6.3432(3)	21.2481(13)	101.587(5)	1197.17(12)
Ľubietová	Štefko et al. (2016)	9.067(5)	6.341(4)	21.252(9)	101.6(4)	1197(1)
Ľubietová	Effenberger et al. (1994)	9.065(1)	6.341(1)	21.238(2)	101.61(1)	1195.8(2)
Gadernheim	Effenberger et al. (1994)	9.065(1)	6.340(1)	21.239(3)	101.57(1)	1195.5(2)

byly lokálně zjištěny minoritní obsahy Ta_2O_5 , Nb_2O_5 a FeO , které nepřevyšují 0.20 - 0.30 hm. %.

Zirkon vytváří ojedinělé protažené idiomorfni krystaly o délce do 40 μm zarůstající do křemenné žiloviny. Dvě WDS analýzy ukázaly nízké analytické sumy kolem 92 hm. % (tab. 16) a porušenou stechiometrii, pravděpodobně díky jeho metamiktizaci, způsobené zvýšeným obsahem U. Alterovaný charakter podtrhují i zvýšené obsahy Al, Ca, Fe, F a As. Zvýšené obsahy Hf, Sc, U, Y a P naznačují, že by mohlo jít o magmatogenní zirkon pocházející z hostitelského granitu v okolí studovaných křemenných žil, které se vyznačují obdobným složením (srov. Breiter et al. 2006).

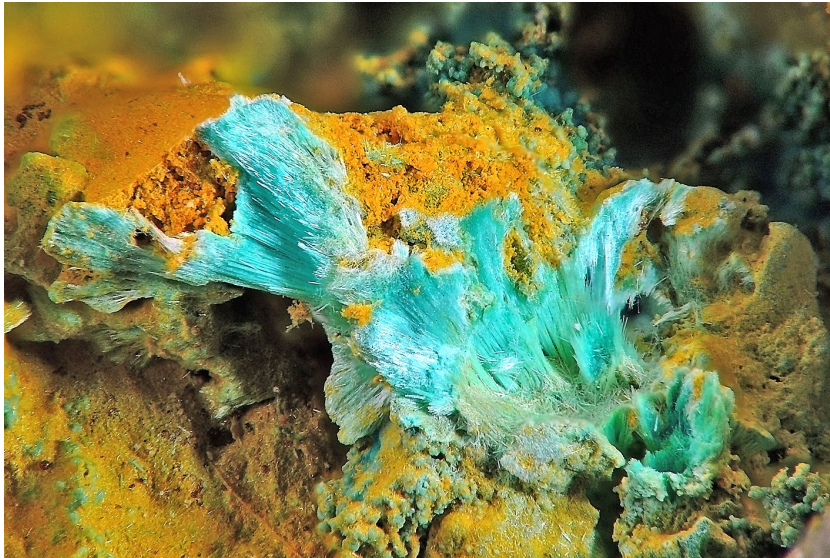
Monazit-(Ce) byl pozorován jako ojedinělá nepravidelná zrna o velikosti do 30 μm v křemenné žilovině. Chemické složení monazitu (tab. 16) se vyznačuje vysokým obsahem Th (~12 hm. % ThO_2), který vylučuje jeho hydrotermální původ (srov. např. Zhu, O'Nions 1999; Schandl, Gorton 2004). Předpokládáme tedy, že jde, podobně jako v případě zirkonu, o „xenokryst“, pocházející z okolního granitu. S uvedenou interpretací je v souladu i absence Ce anomálie ($Ce/Ce^* = 1.0$) a výrazná negativní Eu anomálie ($Eu/Eu^* = 0.3$), které jsou rovněž charakteristické pro monazity z krušnohorských granitů (srov. Breiter, Förster 2021).

Xenotim-(Y) byl zjištěn jen velmi ojediněle jako protáhlé nepravidelné zrna o velikosti do 30 μm . Dvě orientační WDS analýzy ukázaly, že cca 20 % strukturální pozice yttria je zastupováno středně těžkými a těžkými prvky vzácných zemin (tab. 16). Nízké obsahy U (do 0.25 hm. % UO_2), variabilní Eu anomálie ($Eu/Eu^* = 0.4$ a 1.0) a

Tabulka 19 Chemické složení mrázekitu z Hřebečné (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5
FeO	0.15	0.17	0.18	0.11	0.15	0.17
CuO	26.82	26.30	26.69	27.56	26.79	26.77
ZnO	0.05	0.07	0.00	0.00	0.11	0.05
Bi_2O_3	50.64	51.07	50.56	50.60	50.62	50.34
As_2O_5	0.51	0.17	0.83	0.74	0.42	0.39
P_2O_5	15.49	15.91	15.25	15.27	15.61	15.39
F	0.26	0.20	0.29	0.25	0.32	0.24
H_2O^*	5.86	5.75	5.82	6.03	5.81	5.89
$O=F_2$	-0.11	-0.08	-0.12	-0.10	-0.13	-0.10
total	99.66	99.55	99.49	100.44	99.69	99.14
Fe	0.019	0.020	0.023	0.013	0.018	0.021
Cu	3.029	2.932	3.022	3.127	3.012	3.056
Zn	0.005	0.007	0.000	0.000	0.012	0.006
Σ	3.054	2.960	3.045	3.141	3.042	3.083
Bi	1.953	1.944	1.955	1.961	1.943	1.962
As	0.040	0.013	0.065	0.058	0.033	0.031
P	1.960	1.987	1.935	1.942	1.967	1.969
Σ	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
F	0.122	0.094	0.136	0.117	0.148	0.115
OH	1.843	1.657	1.817	2.046	1.764	1.937
Σ	1.965	1.750	1.953	2.163	1.912	2.052
H_2O	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000

mean - průměr z pěti bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi $P+As = 2 apfu$; H_2O^* - obsah dopočtený na základě vyrovnání nábojů a ideálního obsahu $2 H_2O$.



Obr. 24 Bohatá skupina modrozelených jehlicovitých krystalů mixitu v dutině žiloviny, Hřebečná; šířka záběru 6 mm, foto P. Fuchs.

Tabulka 20 Rentgenová prášková data mixitu z Hřebečné

$l_{obs.}$	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h	k	l	$l_{obs.}$	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h	k	l	$l_{obs.}$	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h	k	l
100.0	11.816	11.796	1	0	0	17.7	2.5742	2.5741	4	1	0	1.6	1.7025	1.7026	4	4	0
2.9	6.816	6.810	1	1	0	6.7	2.4654	2.4645	1	2	2	1.1	1.6852	1.6851	3	5	0
1.0	5.902	5.898	2	0	0	1.2	2.2325	2.2328	2	2	2	1.8	1.6371	1.6372	6	0	2
14.2	4.461	4.458	1	2	0	0.8	2.1943	2.1939	3	1	2	1.6	1.6208	1.6206	3	5	1
4.1	4.178	4.176	2	0	1	3.6	2.1188	2.1186	5	1	0	0.9	1.5922	1.5919	5	2	2
8.5	3.933	3.932	3	0	0	1.5	2.0860	2.0860	4	2	1	1.1	1.5623	1.5624	7	1	0
13.5	3.561	3.560	1	2	1	0.8	1.9966	1.9965	3	2	2	0.7	1.5369	1.5369	6	1	2
2.8	3.406	3.405	2	2	0	1.8	1.9394	1.9392	4	3	0	0.4	1.4787	1.4787	0	0	4
14.1	3.272	3.272	3	1	0	1.5	1.8426	1.8427	4	3	1	0.4	1.4637	1.4641	7	0	2
19.7	2.950	2.949	4	0	0	1.9	1.8001	1.8008	3	3	2	1.1	1.4411	1.4411	2	7	0
4.9	2.863	2.863	3	1	1	2.2	1.7802	1.7801	2	4	2	0.6	1.3999	1.4001	7	2	1
10.8	2.707	2.706	2	3	0	1.4	1.7223	1.7223	1	5	2	0.6	1.3811	1.3815	1	7	2

Tabulka 21 Parametry základní cely mixitu a zálesiitu (pro hexagonální prostorovou grupu $P6_3/m$)

mixit		a [Å]	c [Å]	V [Å ³]
Hřebečná	tato práce	13.6207(5)	5.9148(6)	950.31(9)
Přísečnice	Sejkora et al. (2019)	13.631(17)	5.9336(5)	955(1)
Krupka	Sejkora et al. (2013)	13.631(1)	5.912(1)	951.3(1)
H. Slavkov	Sejkora et al. (2006)	13.605(2)	5.909(1)	947.2
Jáchymov	Frost et al. (2010)	13.620(1)	5.903(1)	948.2(2)
Smrkovec	Sejkora et al. (1997)	13.6482(9)	5.9148(8)	954.1(1)
Smrkovec	Frost et al. (2010)	13.637(1)	5.910(1)	951.8(2)
Cínovec	Sejkora, Šrein (1996)	13.598(6)	5.916(6)	947(1)
	Mereiter, Preisinger (1986)	13.646(2)	5.920(1)	954.7
zálesiit				
Zálesí	Sejkora et al. (1999)	13.571(1)	5.880(1)	937.8(2)
Zálesí	Čejka et al. (2011)	13.570(2)	5.887(2)	938.9(4)
Fuka mine	Tanaka et al. (2009)	13.656(9)	5.850(4)	945(1)
S. Lucia	Olmi et al. (1991)	13.631	5.906	950.8
S. Lucia	Olmi et al. (1991)	13.615	5.900	946.4
S. Lucia	Olmi et al. (1991)	13.641	5.898	946.4
S. Lucia	Olmi et al. (1991)	13.625	5.903	949.2
M. Cidro	Olmi et al. (1991)	13.650	5.915	953.6
M. Cidro	Olmi et al. (1991)	13.613	5.899	946.4
S. Duchesa	Olmi et al. (1991)	13.633	5.906	950.8

negativní Yb anomálie ($Yb/Yb^* = 0.75$) jsou odlišné od složení xenotimů z hostitelských granitů (René 2014; Breiter, Förster 2021) a nasvědčují tedy spíše hydrotermálnímu původu analyzovaného xenotimu (Bau, Möller 1992). S představou hydrotermální krystalizace xenotimu v otevřeném systému (Irber 1999) je v souladu i zřetelný tetradový efekt typu M, jasně patrný na chondritem normalizované křivce REE v oblasti třetí tetrady (obr. 21).

Charakteristika supergenní mineralizace

Nejzajímavějším supergenním minerálem bismutu je na lokalitě bezesporu vzácný **mrázekit**, jehož zdejší výskyt je po ojedinělých nálezích v Jáchymově (Ondruš et al. 1997) druhým v České republice. Díky své barvě byl dříve patrně považován za azurit, a proto unikal větší pozornosti. Mrázekit vytváří ve vyvětralých dutinách žiloviny ojedinělé temně nebesky modré agregáty o velikosti do 2 mm (obr. 22) složené z průsvitných, křehkých, nedokonalé vyvinutých, protáhle tabulkovitých krystalů (obr. 23) o délce do 1 mm. V asociaci byly zjištěny minerály alunitové superskupiny a pseudomalachit.

Rentgenová prášková data mrázekitu (tab. 17) odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury (Effenberger et al. 1994). Zpřesněné parametry základní cely mrázekitu z Hřebečné jsou v tabulce 18 porovnány s publikovanými hodnotami pro tuto minerální fázi.

Chemické složení mrázekitu z Hřebečné odpovídá ideálnímu vzorci $Bi_2Cu_3(PO_4)_2O_2(OH)_2 \cdot 2H_2O$ (tab. 19); v kationtu byly zjištěny i minoritní obsahy Fe a Zn nepřevyšující 0.02 a 0.01 *apfu*. V aniontové části vzorce je dominantní P minoritně substituován As (do 0.06 *apfu*); (OH) skupiny jsou v nevelkém rozsahu (do 0.15 *apfu*) zastupovány F. Empirický vzorec (průměr pěti bodových analýz) je možno na bázi $P+As = 2$ *apfu* vyjádřit jako $Bi_{1.95}(Cu_{3.03}Fe_{0.02}Zn_{0.01})_{\Sigma 3.06}(PO_4)_{1.96}(AsO_4)_{0.04}O_2(OH)_{1.84}F_{0.12} \cdot 2H_2O$.

Mixit byl vzácně zjištěn v dutinách křemenné žiloviny v podobě bohatých zelenomodrých agregátů s hedvábným leskem o velikosti do 5 mm, které jsou složené z jehlicovitých krystalů (obr. 24). Jednotlivé krystaly mixitu jsou průsvitné až průhledné, se skelným leskem a jejich délka nepřevyšuje 3 mm. V asociaci s ním se vyskytují pseudomalachit a libethenit.

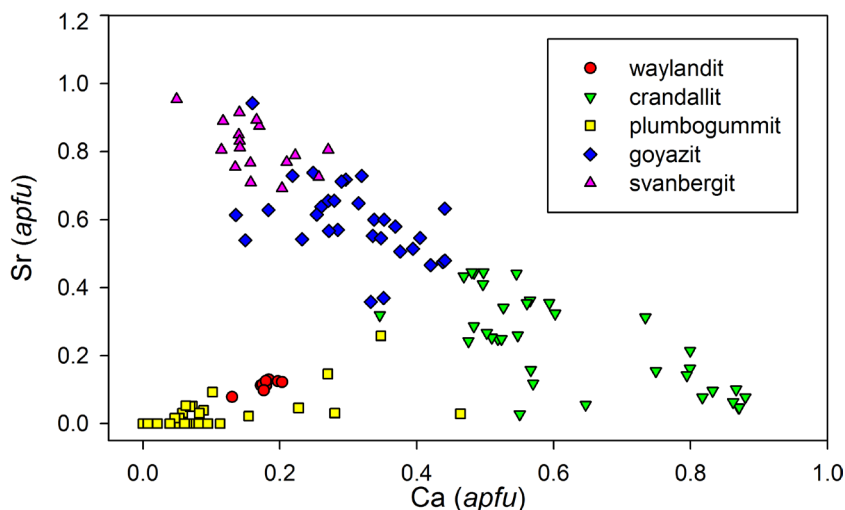
Obr. 25 Žluté až žlutozelené drobné krystalické agregáty minerálů superskupiny alunitu v dutině křemenné žiloviny; Hřebečná; šířka záběru 5 mm, foto P. Fuchs.

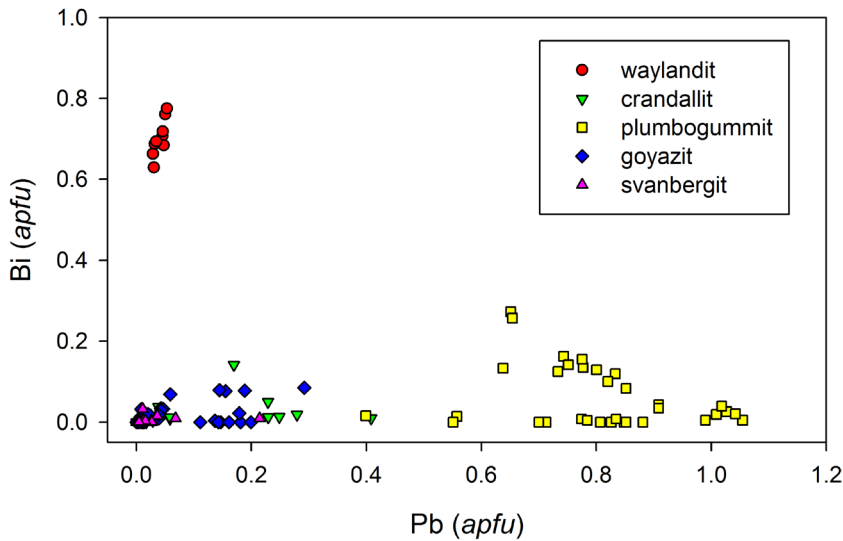
Obr. 26 Graf Ca vs. Sr (*apfu*) pro minerály superskupiny alunitu z Hřebečné.

Tabulka 22 Chemické složení mixitu z Hřebečné (hm. %)

	mean	1	2	3
CaO	1.03	1.04	1.12	0.93
FeO	0.33	0.00	0.61	0.39
PbO	2.46	2.43	2.45	2.50
CuO	43.53	42.60	43.77	44.24
Al ₂ O ₃	0.20	0.20	0.17	0.24
Bi ₂ O ₃	15.16	14.51	15.49	15.47
As ₂ O ₅	29.13	28.67	28.54	30.20
P ₂ O ₅	2.13	2.06	2.18	2.15
H ₂ O*	9.58	9.26	9.80	9.70
total	103.56	100.76	104.11	105.83
Ca	0.194	0.199	0.214	0.170
Fe	0.049	0.000	0.092	0.055
Pb	0.117	0.117	0.118	0.115
Cu	5.791	5.767	5.917	5.694
Al	0.042	0.041	0.036	0.048
Bi	0.688	0.671	0.715	0.680
As	2.682	2.687	2.670	2.690
P	0.318	0.313	0.330	0.310
OH	5.259	5.068	5.698	5.023
H ₂ O	3.000	3.000	3.000	3.000

mean - průměr ze tří bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi $As+P = 3$ *apfu*; H₂O* - obsah doložený na základě vyrovnání nábojů a ideálního obsahu 3 H₂O.





Obr. 27 Graf Pb vs. Bi (apfu) pro minerály superskupiny alunitu z Hřebečné.

Rentgenová prášková data mixitu (tab. 20) odpovídají teoretickým hodnotám vypočteným z krystalové struktury, publikovaným v práci Me-reiter, Preisinger (1986). Zpřesněné parametry jeho základní cely (tab. 21) jsou v souladu s publikovanými daty pro mixit. Rentgenová prášková data ani zpřesněné mřížkové parametry však nepostačují ke zcela jednoznačnému rozlišení jednotlivých Bi-Ca-REE As-dominantních členů mixitové skupiny (viz též Olmi et al. 1991; Sejkora, Šrein 1996; Plášil et al. 2009).

Chemické složení minerálů skupiny mixitu lze vyjádřit obecným vzorcem $ACu_6(TO_4)_3(OH)_6 \cdot 3H_2O$. Na základě obsazení A- a T- pozic obecného vzorce jsou pak definovány jednotlivé minerální druhy této sku-

Tabulka 23 Chemické složení plumbogummitu z Hřebečné (hm. %)

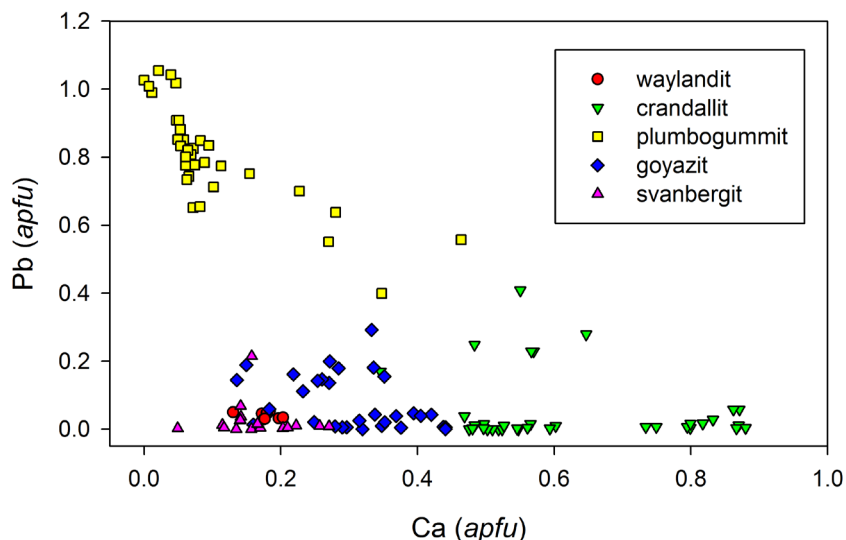
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
CaO	3.59	4.61	0.65	0.72	2.31	0.54	0.54	0.60	0.49	0.48	0.06	0.41	0.00	0.36
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.42	0.00	0.00
SrO	4.92	0.53	0.00	0.00	0.86	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.26	0.00	0.00
PbO	16.40	22.04	23.61	23.05	28.30	27.25	28.44	30.57	30.19	33.60	34.74	35.63	34.44	37.96
CuO	0.08	0.50	1.20	1.67	0.89	0.85	0.67	0.74	0.68	0.39	0.63	1.69	0.13	0.85
ZnO	0.00	0.00	0.12	0.16	0.00	0.17	0.22	0.14	0.19	0.12	0.46	0.00	0.11	0.00
Fe ₂ O ₃	0.82	0.38	8.43	10.56	1.09	8.44	11.54	5.41	6.75	1.68	15.14	1.42	9.22	1.77
Al ₂ O ₃	28.71	27.89	19.05	17.99	28.99	19.03	17.15	22.32	21.32	24.15	12.68	23.19	17.79	23.58
Bi ₂ O ₃	0.66	0.59	10.32	9.45	0.00	5.69	4.80	3.91	4.53	1.33	0.69	1.45	0.90	0.78
SiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.07	0.22	0.00	0.06	0.00
As ₂ O ₅	0.00	0.00	1.10	1.16	0.00	1.02	1.21	0.55	0.81	0.00	0.00	0.93	0.00	0.23
P ₂ O ₅	24.22	24.45	22.37	21.50	25.65	21.57	21.53	23.31	22.55	23.44	19.87	21.52	21.26	22.71
SO ₃	2.15	0.79	0.00	0.22	0.06	0.16	0.27	0.07	0.00	0.00	2.00	0.18	0.00	0.35
F	2.51	2.79	1.32	1.29	3.23	1.70	1.64	2.27	2.38	3.27	0.81	0.68	0.56	0.40
H ₂ O*	10.88	10.81	9.28	9.64	11.07	9.24	9.28	9.52	9.59	8.85	8.84	10.71	9.87	10.69
O=F	-1.06	-1.17	-0.55	-0.54	-1.36	-0.72	-0.69	-0.96	-1.00	-1.38	-0.34	-0.29	-0.24	-0.17
total	93.89	94.20	96.90	96.87	101.55	94.94	96.67	98.44	98.49	95.99	95.79	98.21	94.11	99.51
Ca	0.348	0.464	0.072	0.082	0.227	0.061	0.061	0.064	0.054	0.051	0.007	0.047	0.000	0.039
Ba	0.000	0.000	0.000	0.000	0.017	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.017	0.000	0.000
Sr	0.258	0.029	0.000	0.000	0.046	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.016	0.000	0.000
Pb	0.399	0.557	0.652	0.654	0.700	0.776	0.801	0.820	0.833	0.909	1.009	1.018	1.027	1.042
Bi	0.015	0.014	0.273	0.257	0.000	0.155	0.129	0.100	0.120	0.034	0.019	0.040	0.026	0.021
Σ A	1.020	1.064	0.996	0.993	0.990	0.992	0.991	0.985	1.006	0.994	1.035	1.138	1.052	1.102
Fe	0.056	0.027	0.650	0.838	0.075	0.672	0.909	0.406	0.521	0.127	1.229	0.114	0.768	0.136
Cu	0.005	0.035	0.093	0.133	0.062	0.068	0.053	0.056	0.053	0.030	0.051	0.136	0.011	0.065
Zn	0.000	0.000	0.009	0.013	0.000	0.013	0.017	0.010	0.015	0.009	0.036	0.000	0.009	0.000
Al	3.060	3.088	2.302	2.236	3.140	2.372	2.114	2.621	2.575	2.859	1.613	2.901	2.322	2.834
Σ B	3.121	3.150	3.054	3.220	3.277	3.124	3.092	3.093	3.164	3.025	2.929	3.151	3.110	3.036
SiO ₄	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.007	0.024	0.000	0.007	0.000
AsO ₄	0.000	0.000	0.059	0.064	0.000	0.056	0.066	0.028	0.043	0.000	0.000	0.052	0.000	0.012
PO ₄	0.995	0.950	1.218	1.200	1.010	1.107	1.066	1.087	1.070	1.033	0.960	0.850	0.966	0.906
PO ₃ OH	0.859	0.994	0.723	0.719	0.986	0.824	0.840	0.879	0.887	0.960	0.854	1.084	1.027	1.055
SO ₄	0.146	0.056	0.000	0.017	0.004	0.013	0.021	0.005	0.000	0.000	0.162	0.014	0.000	0.027
Σ X	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
F	0.718	0.829	0.427	0.431	0.939	0.570	0.543	0.715	0.770	1.039	0.278	0.228	0.198	0.129
OH	5.701	5.778	5.624	6.062	5.802	5.697	5.632	5.452	5.672	4.973	5.504	6.502	6.264	6.219

1-14 reprezentativní bodové analýzy, koeficienty empirických vzorců počítány na bázi P+As+Si+Si = 2 apfu; H₂O* - obsah dopočtený na základě vyrovnání nábojů.

piny. V A-pozici strukturálního vzorce je možná široká izomorfie - zjištěny zde byly obsahy Bi, Al, Y a REE, Ca, Pb a v menší míře i dalších prvků; v aniontové T-pozici se izomorfne zastupují především As a P a v menší míře i Si a další prvky (Olimi et al. 1991). Ve strukturální pozici A studovaného mixitu z Hřebečné (tab. 22) převládá složka mixitová (0.67 - 0.71 apfu Bi) nad zálesitovou (0.17 - 0.21 apfu Ca), plumboagarditovou (0.11-0.12 apfu Pb) a goudeyitovou (0.04 - 0.05 apfu Al); obsahy agarditové (Y,REE) komponenty ve studovaných vzorcích zjištěny nebyly. V aniontové T pozici vzorce As převládá nad P s obsahy 0.31 až 0.33 apfu. Empirický vzorec studovaného mixitu (průměr tří bodových analýz) lze na bázi As+P = 3 apfu vyjádřit jako $(\text{Bi}_{0.69}\text{Ca}_{0.19}\text{Pb}_{0.12}\text{Al}_{0.04})_{\Sigma 1.04}(\text{Cu}_{5.79}\text{Fe}_{0.05})_{\Sigma 5.84}[(\text{AsO}_4)_{2.68}(\text{PO}_4)_{0.32}]_{\Sigma 3.00}(\text{OH})_{5.26} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Minerály alunitové superskupiny představují nejhojnější supergenní fáze zjištěné ve studovaném materiálu. Obvykle vytvářejí žluté, žlutozelené až hnědavě žluté práškovité až jemně krystalické povlaky a kůry o velikosti do několika cm v dutinách žiloviny (obr. 25). Rentgenová prášková data těchto minerálů dobře odpovídají záznamům uváděným pro (Pb,Ca,Sr,Bi)-Al-P dominantní členy alunitové superskupiny (plumbogummit, crandallit, goyazit, waylandit). Vzhledem k jejich velmi výrazné chemické nehomogenitě (viz dále) nebyly pro tyto fáze zpřesňovány parametry základní cely.

Idealizovaný vzorec minerálů superskupiny alunitu je možno vyjádřit jako $\text{AB}_3(\text{XO}_4)_2(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6$. Pozice A je obsazovaná velkými monovalentními (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Ag^+ , NH_4^+ , H_3O^+ , Tl^+), divalentními (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+}) nebo trivalentními (Bi^{3+} , REE^{3+} ; REE = prvky vzácných zemin, nejčastěji Ce^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+}) kationty. Pozice B je obvykle obsazovaná trivalentními kationty jako Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} a Ga^{3+} , v některých případech může obsahovat i divalentní (např. Cu^{2+} a Zn^{2+}) nebo pentavalentní (Sb^{5+}) kationty. Pozice X je tetraedricky koordinovaná, obvykle zde vystupuje S^{6+} , P^{5+} a As^{5+} , ale vzácněji může být obsazovaná i C^{4+} , Cr^{6+} a Si^{4+} . V případě významného zastoupení divalentních kationtů v pozici A a převahy P nebo As v tetraedrické pozici X je část aniontových skupin protonována za vzniku skupin $(\text{PO}_3\text{OH})^{2-}$ nebo $(\text{AsO}_3\text{OH})^{2-}$. Část OH skupin může být zastupova-

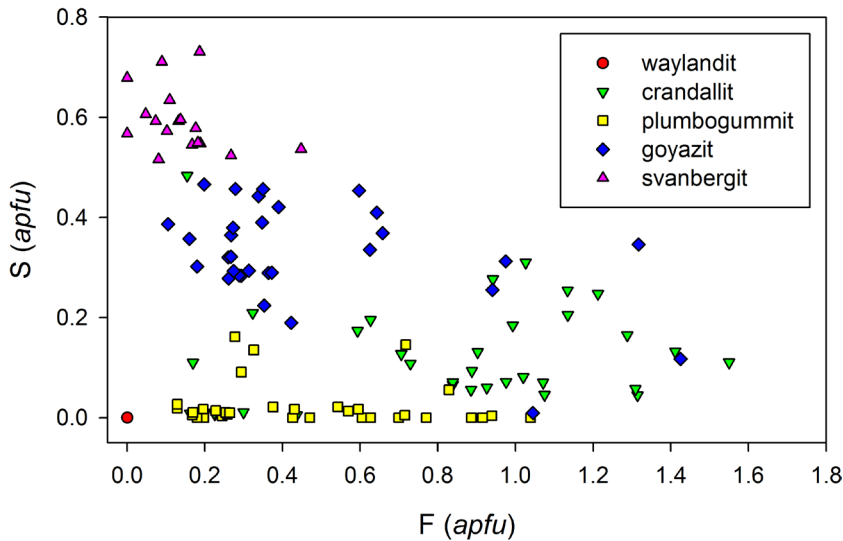


Obr. 28 Graf Ca vs. Pb (apfu) pro minerály superskupiny alunitu z Hřebečné.

Tabulka 24 Chemické složení waylanditu z Hřebečné (hm. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CaO	1.81	1.74	1.71	1.83	1.93	1.56	1.70	1.21	1.59
BaO	1.45	0.91	0.44	1.19	0.64	0.43	0.61	0.42	0.39
SrO	1.85	2.12	2.21	2.14	2.14	1.88	1.96	1.34	2.07
PbO	1.24	1.13	1.80	1.18	1.30	1.64	1.72	1.85	1.82
CuO	3.31	3.99	3.48	4.38	4.20	3.35	3.81	2.97	4.41
Fe ₂ O ₃	2.43	2.75	3.38	3.27	2.95	2.98	3.52	4.81	3.43
Al ₂ O ₃	22.51	22.58	22.13	21.48	22.45	22.42	22.93	22.04	21.80
Bi ₂ O ₃	26.79	27.43	27.09	26.50	27.36	26.63	28.20	29.39	27.86
As ₂ O ₅	2.68	1.46	0.17	0.00	0.18	0.56	0.14	0.88	0.00
P ₂ O ₅	24.29	24.30	24.01	23.48	23.92	22.58	23.82	22.99	21.89
H ₂ O*	9.08	9.64	9.88	10.01	10.22	10.03	10.57	10.07	10.74
total	97.44	98.05	96.30	95.46	97.29	94.06	98.98	97.97	96.00
Ca	0.177	0.175	0.179	0.197	0.203	0.172	0.180	0.130	0.184
Ba	0.052	0.033	0.017	0.047	0.025	0.017	0.024	0.017	0.016
Sr	0.098	0.115	0.126	0.125	0.122	0.112	0.112	0.078	0.130
Pb	0.030	0.029	0.047	0.032	0.034	0.045	0.046	0.050	0.053
Bi	0.629	0.663	0.684	0.688	0.694	0.708	0.719	0.761	0.775
Σ A	0.985	1.015	1.054	1.089	1.078	1.055	1.080	1.036	1.158
Cu	0.228	0.283	0.258	0.333	0.312	0.261	0.284	0.225	0.359
Fe	0.167	0.194	0.249	0.247	0.218	0.231	0.262	0.364	0.279
Al	2.416	2.495	2.555	2.547	2.601	2.723	2.671	2.608	2.773
Σ B	2.810	2.971	3.062	3.127	3.131	3.215	3.217	3.196	3.411
AsO ₄	0.128	0.072	0.009	0.000	0.009	0.030	0.007	0.046	0.000
PO ₄	1.516	1.577	1.622	1.599	1.606	1.622	1.631	1.679	1.617
PO ₃ OH	0.356	0.352	0.369	0.401	0.384	0.347	0.362	0.275	0.383
Σ X	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
OH	5.159	5.675	6.089	6.315	6.315	6.548	6.607	6.470	7.349

1-9 reprezentativní bodové analýzy, koeficienty empirických vzorců počítány na bázi P+As = 2 apfu; H₂O* - obsah dopočtený na základě vyrovnání nábojů.



ná O, F nebo H₂O (Jambor, Dutrizac 1983; Scott 1987; Rattray et al. 1996; Jambor 1999; Kolitsch, Pring 2001; Sejkora et al. 2001; Grey et al. 2008; Mills et al. 2008; Sato et al. 2008; Grey et al. 2009; Mills et al. 2009; Sejkora et al. 2009; Bayliss et al. 2010, Vrtiška et al. 2019). Při studiu minerálů superskupiny alunitu z Hřebecné byla zjištěna v BSE obrazech jejich výrazná chemická nehomogenita vyvolaná zejména rozsáhlou izomorfií v A-pozici ideálního vzorce (obr. 26-29); zjištěny zde byly členy s dominantním zastoupením Bi, Ca, Pb a Sr; v menší míře pak i Al-Fe v B-pozici (obr. 30). V aniontu je převládající P v některých vzorcích částečně substituován S (až do přítomnosti svanbergitu - obr. 29), OH skupina je v

Obr. 29 Graf F vs. S (apfu) pro minerály superskupiny alunitu z Hřebecné.

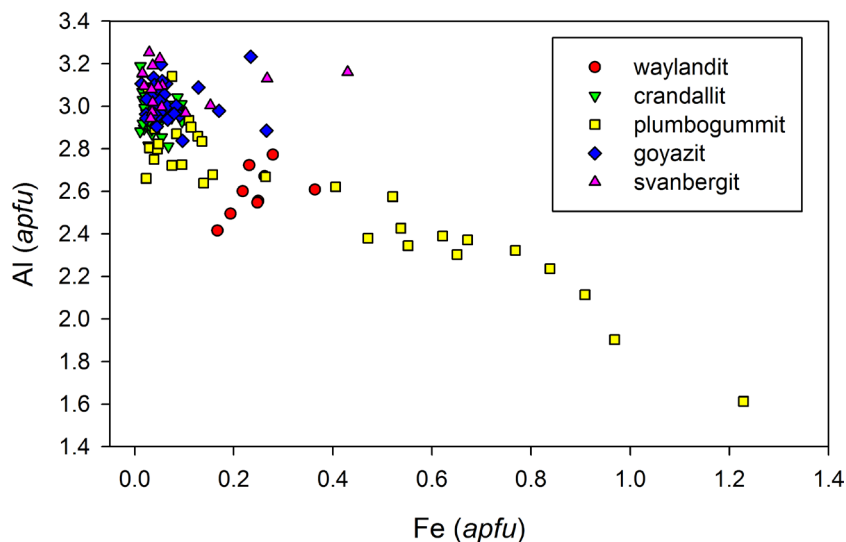
Tabulka 25 Chemické složení crandallitu z Hřebecné (hm. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
CaO	3.56	5.11	5.79	5.33	5.43	5.74	5.58	5.86	7.37	7.41	8.35	9.86	10.50	11.07
BaO	0.29	10.09	0.00	0.00	0.20	0.26	8.48	0.00	0.00	0.00	0.62	0.00	0.00	0.00
SrO	6.07	4.81	9.91	5.83	9.22	9.50	4.90	0.55	8.15	1.18	6.57	4.89	1.43	1.11
PbO	6.94	0.00	0.12	10.91	0.53	0.72	0.00	17.31	0.13	12.73	0.32	0.79	2.81	2.95
CuO	0.20	0.00	0.16	0.00	0.00	1.19	0.20	0.71	0.00	0.80	0.21	0.73	0.70	0.74
Fe ₂ O ₃	1.00	1.46	0.82	0.50	0.76	0.26	1.31	0.27	0.29	0.19	1.39	0.81	0.36	0.41
Al ₂ O ₃	28.15	28.62	31.87	30.77	31.00	32.19	29.45	29.94	32.95	33.21	30.80	34.01	33.37	34.31
Bi ₂ O ₃	6.07	0.00	0.00	0.62	1.02	0.17	0.00	0.43	0.00	0.89	0.15	0.40	0.61	0.48
As ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.38	0.00	0.00	0.00	0.00
P ₂ O ₅	24.61	27.08	23.12	25.17	24.47	27.59	26.86	26.13	27.54	28.09	26.91	28.51	29.16	30.76
SO ₃	1.62	0.13	8.32	3.08	4.44	1.83	0.11	0.92	4.39	0.75	2.13	3.06	1.88	1.29
F	0.59	0.59	0.63	2.34	3.58	6.06	0.71	3.34	5.10	4.17	3.48	2.48	3.01	3.61
H ₂ O	11.22	12.34	11.55	11.69	10.62	10.41	12.77	10.98	10.27	12.08	11.85	13.27	12.36	12.52
O=F	-0.25	-0.25	-0.27	-0.99	-1.51	-2.55	-0.30	-1.41	-2.15	-1.76	-1.47	-1.04	-1.27	-1.52
total	90.07	89.98	92.03	95.25	89.76	93.36	90.07	95.03	94.04	100.12	91.31	97.77	94.92	97.73
Ca	0.346	0.476	0.481	0.484	0.484	0.497	0.524	0.550	0.593	0.647	0.734	0.799	0.862	0.878
Ba	0.010	0.343	0.000	0.000	0.007	0.008	0.291	0.000	0.000	0.000	0.020	0.000	0.000	0.000
Sr	0.319	0.242	0.445	0.286	0.445	0.445	0.249	0.028	0.355	0.056	0.313	0.215	0.064	0.048
Pb	0.169	0.000	0.003	0.249	0.012	0.016	0.000	0.409	0.003	0.279	0.007	0.016	0.058	0.059
Bi	0.142	0.000	0.000	0.014	0.022	0.004	0.000	0.010	0.000	0.019	0.003	0.008	0.012	0.009
Σ A	0.987	1.061	0.928	1.032	0.969	0.970	1.064	0.997	0.951	1.001	1.077	1.038	0.996	0.994
Cu	0.014	0.000	0.009	0.000	0.000	0.073	0.013	0.047	0.000	0.049	0.013	0.042	0.041	0.041
Fe	0.068	0.095	0.048	0.032	0.047	0.016	0.086	0.018	0.016	0.012	0.086	0.046	0.021	0.023
Al	3.009	2.930	2.910	3.071	3.039	3.068	3.042	3.094	2.919	3.190	2.978	3.033	3.014	2.994
Σ B	3.091	3.025	2.967	3.103	3.086	3.156	3.141	3.158	2.935	3.250	3.077	3.121	3.075	3.059
AsO ₄	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.016	0.000	0.000	0.000	0.000
PO ₄	1.155	0.939	1.072	0.982	1.053	1.033	0.936	1.013	1.049	1.002	0.927	0.970	1.016	1.015
PO ₃ OH	0.735	1.053	0.445	0.823	0.670	0.856	1.057	0.926	0.704	0.936	0.942	0.856	0.876	0.913
SO ₃	0.110	0.008	0.484	0.196	0.277	0.111	0.007	0.061	0.248	0.046	0.131	0.174	0.108	0.072
Σ X	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
F	0.169	0.162	0.154	0.627	0.942	1.550	0.197	0.926	1.212	1.075	0.903	0.593	0.730	0.845
OH	6.051	6.098	5.522	5.777	5.222	4.757	6.407	5.492	4.447	5.630	5.544	5.840	5.442	5.271

1-14 reprezentativní bodové analýzy, koeficienty empirických vzorců počítány na bázi P+As+S = 2 apfu; H₂O* - obsah dopočtený na základě vyrovnání nábojů.

omezené míře substituována fluorem (obr. 29). Reprezentativní chemické analýzy jednotlivých členů a jejich empirické vzorce na bázi P+S+As+Si = 2 *apfu* jsou uvedeny v tabulkách 23 - 26.

Relativně hojný **plumbogummit** vytváří zrna až nepravidelné agregáty o velikosti do 50 μm obrůstající a zatlačující agregáty mrázekitu (obr. 31) v asociaci s pseudomalachitem nebo vystupuje jako součást nehomogenních agregátů minerálů alunitové superskupiny v asociaci s crandallitem, goyazitem až svanbergitem (obr. 32). V A-pozici plumbogummitu je dominantní Pb (0.40 - 1.05 *apfu*) doprovázeno obsahy Ca (do 0.46 *apfu*, obr. 28) a Bi (do 0.27 *apfu*, obr. 27), naproti tomu obsahy Sr (obr. 26)

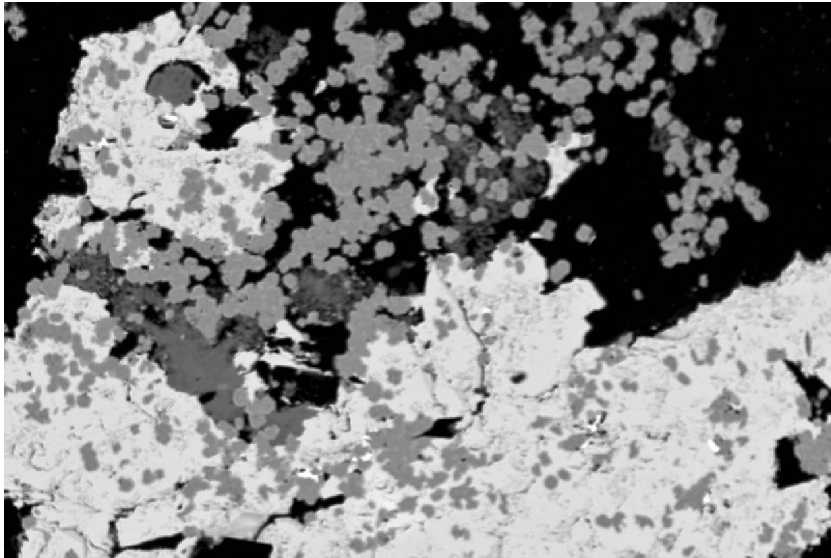


Obr. 30 Graf Fe vs. Al (*apfu*) pro minerály superskupiny alunitu z Hřebečné.

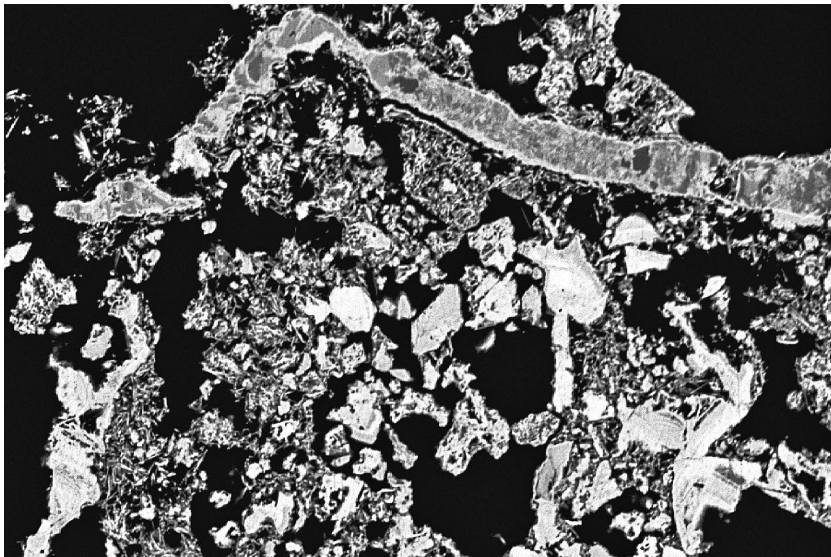
Tabulka 26 Chemické složení goyazitu a svanbergitu z Hřebečné (hm. %)

	goyazit								svanbergit					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
CaO	3.40	3.94	3.98	1.95	5.14	2.91	3.72	1.73	1.56	1.36	2.34	1.49	3.00	1.31
BaO	0.47	0.00	0.37	0.25	0.00	0.37	0.57	1.17	0.00	0.58	0.24	0.00	0.20	0.35
SrO	6.76	11.42	12.52	12.34	13.61	13.16	15.67	18.84	16.52	17.66	15.83	15.40	15.66	18.44
PbO	11.88	0.42	0.92	2.50	0.00	6.52	0.00	0.58	1.58	0.57	0.20	0.00	0.43	0.20
CuO	0.71	0.07	0.00	0.12	0.08	0.26	0.00	0.00	0.00	1.71	0.00	0.00	0.13	0.07
Fe ₂ O ₃	0.56	4.29	0.64	1.27	0.67	0.81	1.09	0.78	0.57	0.54	2.42	1.61	0.58	0.87
Al ₂ O ₃	29.11	29.73	30.45	29.04	32.85	31.18	31.58	30.34	30.23	31.76	30.42	29.81	31.58	30.54
Bi ₂ O ₃	3.61	0.00	0.94	3.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.71	0.21	0.00	0.00	0.16	0.00
As ₂ O ₅	0.00	0.70	0.00	0.00	0.00	2.37	0.00	2.19	0.00	0.73	0.50	0.68	0.36	0.19
P ₂ O ₅	22.07	21.91	21.93	21.71	24.39	22.72	29.32	24.41	19.97	20.91	19.49	19.07	21.61	17.89
SO ₃	4.27	7.16	7.52	5.87	5.76	4.62	0.16	1.81	8.93	9.80	9.47	9.56	8.74	11.70
F	0.95	1.30	0.76	0.38	5.20	1.41	4.12	5.22	0.00	0.71	0.52	0.18	1.06	0.71
H ₂ O*	11.99	11.45	11.52	11.12	11.35	12.49	11.89	11.28	11.68	11.79	11.99	10.85	11.73	11.41
O=F	-0.40	-0.55	-0.32	-0.16	-2.19	-0.59	-1.73	-2.20	0.00	-0.30	-0.22	-0.08	-0.45	-0.30
total	95.38	91.84	91.23	89.42	96.86	98.23	96.38	96.15	91.75	98.04	93.20	88.58	94.79	93.38
Ca	0.333	0.348	0.352	0.183	0.441	0.260	0.320	0.160	0.142	0.115	0.210	0.135	0.257	0.117
Ba	0.017	0.000	0.012	0.009	0.000	0.012	0.018	0.040	0.000	0.018	0.008	0.000	0.006	0.011
Sr	0.358	0.545	0.600	0.628	0.632	0.637	0.729	0.943	0.812	0.805	0.769	0.754	0.725	0.890
Pb	0.292	0.009	0.020	0.059	0.000	0.147	0.000	0.013	0.036	0.012	0.005	0.000	0.009	0.004
Bi	0.085	0.000	0.020	0.069	0.000	0.000	0.000	0.000	0.016	0.004	0.000	0.000	0.003	0.000
Σ A	1.085	0.902	1.005	0.948	1.073	1.057	1.066	1.156	1.005	0.954	0.992	0.889	1.001	1.023
Cu	0.049	0.004	0.000	0.008	0.005	0.016	0.000	0.000	0.000	0.102	0.000	0.000	0.008	0.004
Fe	0.038	0.266	0.040	0.084	0.040	0.051	0.066	0.051	0.036	0.032	0.153	0.102	0.035	0.054
Al	3.135	2.885	2.965	3.004	3.101	3.070	2.984	3.087	3.018	2.943	3.004	2.968	2.973	2.996
Σ B	3.222	3.155	3.005	3.096	3.146	3.137	3.050	3.137	3.054	3.077	3.157	3.070	3.015	3.055
AsO ₄	0.000	0.030	0.000	0.000	0.000	0.104	0.000	0.099	0.000	0.030	0.022	0.030	0.015	0.008
PO ₄	1.000	1.068	1.016	1.121	0.927	0.840	0.934	0.745	1.011	1.020	0.986	1.081	0.988	0.969
PO ₃ OH	0.707	0.460	0.518	0.492	0.727	0.767	1.056	1.039	0.421	0.371	0.396	0.283	0.474	0.292
SO ₄	0.293	0.442	0.466	0.387	0.346	0.290	0.010	0.117	0.568	0.578	0.596	0.606	0.524	0.731
Σ X	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
F	0.275	0.339	0.199	0.105	1.317	0.373	1.045	1.425	0.000	0.177	0.138	0.048	0.268	0.187
OH	6.598	5.830	5.829	6.018	5.335	6.193	5.304	5.455	6.177	5.813	6.308	5.831	5.772	6.042

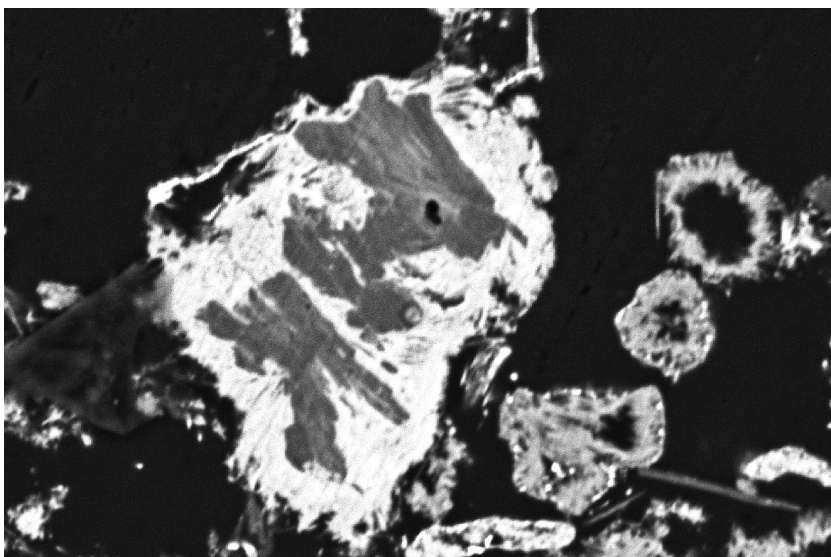
1-8 - goyazit, 9-14 - svanbergit - reprezentativní bodové analýzy, koeficienty empirických vzorců počítány na bázi P+As+S = 2 *apfu*; H₂O* - obsah dopočtený na základě vyrovnání nábojů.



Obr. 31 Agregáty plumbogummitu (šedý) obrůstající a ztlačující agregáty mrázekitu (bílý) v asociaci s pseudomalachitem (tmavě šedý); Hřebečná; šířka záběru 600 μm , BSE foto J. Sejkora.



Obr. 32 Výrazně nehomogenní agregáty minerálů superskupiny alunitu; plumbogummit (nejsvětější) obrůstá jemně zrnité agregáty crandallitu (šedý), nehomogenní žilka v horní části obrázku je tvořena goyazitem až svanbergitem; Hřebečná; šířka záběru 260 μm , BSE foto Z. Dolníček.



jsou nízké, a až na jeden bod s 0.26 *apfu*, nepřevyšují hodnotu 0.15 *apfu*. Proti ostatním členům alunitové superskupiny plumbogummit vykazuje výrazně větší rozsah FeAl_3 izomorfie (do 1.13 *apfu* Fe, obr. 30) a jen malé zastoupení sulfátové skupiny v aniontu (obr. 29).

Waylandit patří ve studované asociaci ke vzácnějším minerálům alunitové superskupiny. Zjištěn byl jen na jednom vzorku, kde vytváří nepravidelné agregáty o velikosti do 100 μm obrůstající starší crandallit (obr. 33) nebo goyazit až svanbergit; v asociaci vystupuje i pseudomalachit, metatorbernit a dzhallindit. Pro chemické složení waylanditu je charakteristická dominance Bi v A-pozici vzorce (0.63 - 0.78 *apfu*) doprovázeného minoritním zastoupením Ca (do 0.20 *apfu*) a Sr (do 0.13 *apfu*), obsahy Pb jsou nízké a nepřevyšují 0.05 *apfu* (obr. 27). V B-pozici je převládající Al doprovázen obsahy Fe (do 0.36 *apfu*, obr. 30) a zejména až 0.36 *apfu* Cu, která je v ostatních členech této skupiny z Hřebečné zastoupena jen minimálně. Na rozdíl od ostatních minerálů této skupiny neobsahuje waylandit ani minimální obsahy S a F (obr. 29).

Crandallit tvoří hojnou součást agregátů minerálů alunitové superskupiny, vytváří agregáty o velikosti do 0.5 mm obrůstající mladším goyazitem (obr. 34) nebo lokálně waylanditem (obr. 33); pozorovány byly i tenké tabulkovité krystaly crandallitu obrůstající goyazitem a svanbergitem (obr. 35). V A-pozici crandallitu vystupují, vedle převažujícího Ca (0.35 - 0.88 *apfu*), významněji i Sr (do 0.44 *apfu*, obr. 26) a Pb (do 0.41 *apfu*, obr. 28). V jediném agregátu crandallitu byly zjištěny i nevelké (do 10 μm) domény se zvýšeným obsahem gorceixitové složky (do 0.34 *apfu* Ba). V aniontových pozicích crandallitu byly zjištěny i obsahy S (do 0.48 *apfu*) a F (do 1.55 *apfu*, obr. 29).

Poměrně hojný **goyazit** a **svanbergit** vytvářejí nehomogenní agre-

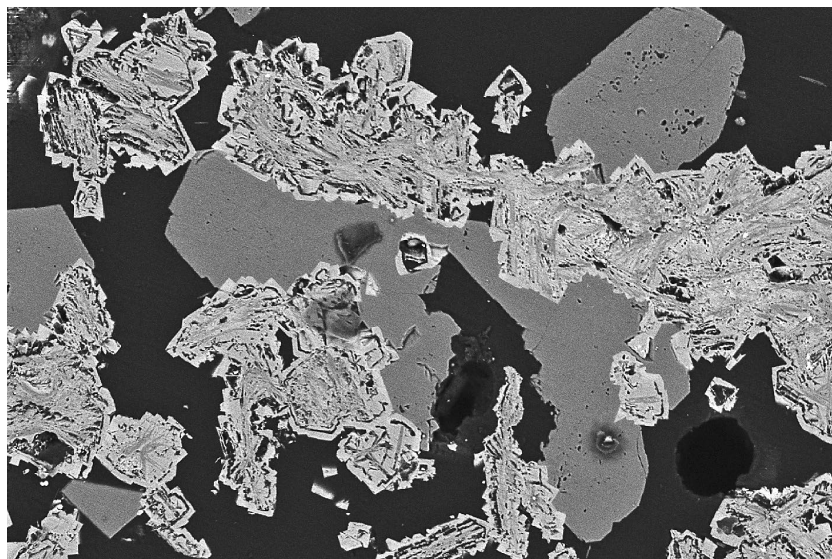
Obr. 33 Agregáty waylanditu (bílý) obrůstající zonální tabulky crandallitu (tmavěji šedý) v asociaci s pseudomalachitem (šedý, voštinatý); Hřebečná; šířka záběru 120 μm , BSE foto Z. Dolníček.

gáty o velikosti do 100 μm (obr. 36), které obrůstají starší tenké tabulkovité krystaly (obr. 35) a agregáty crandallitu (obr. 34) a vystupují jako součást nehomogenních agregátů minerálů alunitové superskupiny (obr. 32). Pro jejich chemické složení je charakteristická dominance Sr v A-pozici (0.36 - 0.95 *apfu*) doprovázená obsahy Ca (do 0.44 *apfu*, obr. 26) a lokálně i Pb (do 0.29 *apfu*, obr. 28); zjištěné obsahy Bi jsou minimální (obr. 27). Obsahy sulfátové komponenty v aniontu jsou u goyazitu do 0.47 *apfu*, u svanbergitu pak v rozmezí 0.52 - 0.73 *apfu* S.

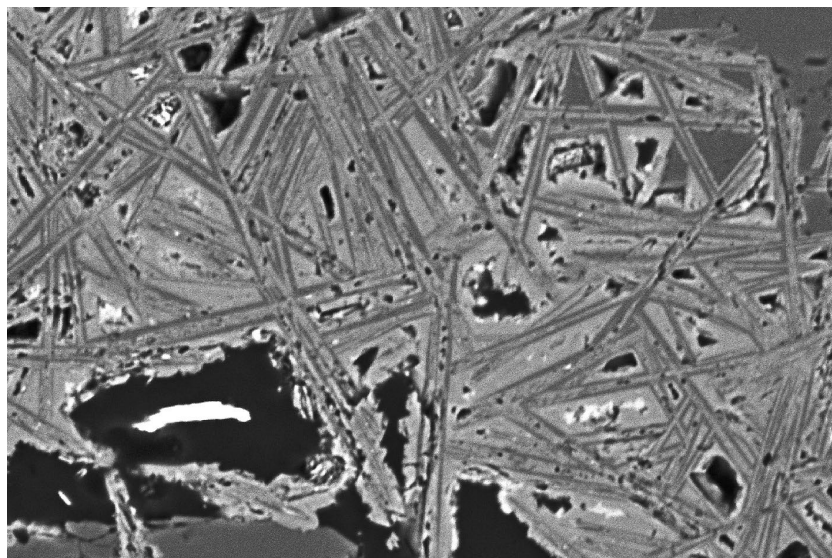
Pseudomalachit tvoří v dutinách alterované žiloviny relativně často drobné zelené až modrozeleňé kuličkovité agregáty a povlaky o rozměrech do 8 mm. Vyskytuje se v asociaci s libethenitem, vzácněji s mrázekitem (obr. 22 a 23) a s minerály alunitové superskupiny. Rentgenová prášková data pseudomalachitu (tab. 27) odpovídají teoretickým hodnotám vypočteným z krystalové struktury publikované v práci Shoemaker et al. (1981). Zpřesněné parametry jeho základní cely vykazují v porovnání s publikovanými daty (tab. 28) mírně vyšší hodnoty, což je pravděpodobně způsobeno minoritním obsahem As v aniontu (viz níže).

Chemické složení pseudomalachitu z Hřebečné odpovídá vzorci $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ (tab. 29); v kationtu byly vedle převažující Cu zjištěny minoritní obsahy Al (do 0.26 *apfu*), Bi (do 0.06 *apfu*), Zn (do 0.04 *apfu*) a Fe (do 0.02 *apfu*). V aniontové části vzorce je dominantní P částečně substituován As (do 0.33 *apfu*) a ojedinelé i V (do 0.02 *apfu*). Existence úplné izomorfní řady pseudomalachit (P) - cornwallit (As), předpokládaná na základě studia krystalové struktury (Arlt, Armbruster 1999), byla prokázána u vzorků z Krásna (Sejkora et al. 2006; Vrtiška et al. 2016), Medvědína (Plášil et al. 2009), Piesků (Števkó, Sejkora 2012, 2014) a Miedzianky (Ciesielczuk et al. 2016).

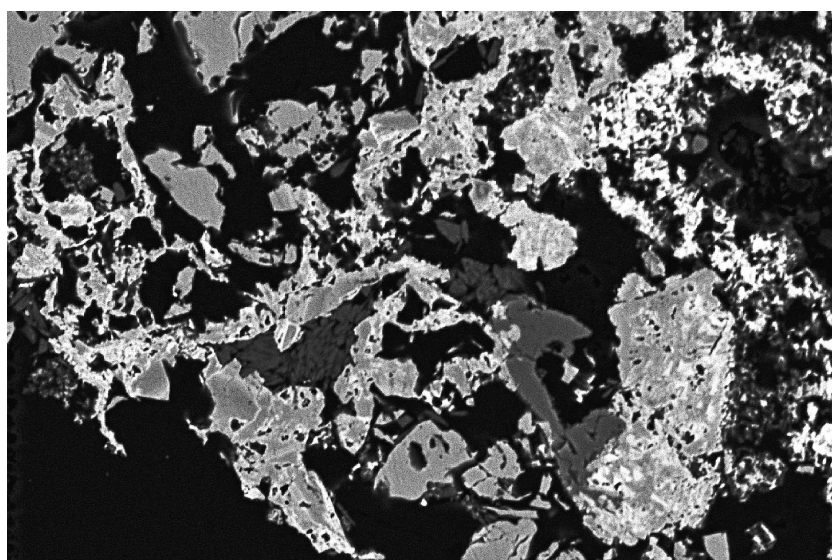
Obr. 36 Výrazně nehomogenní agregáty crandallitu a svanbergitu (s různými minoritními obsahy Pb) narůstající na fluorapatit (šedý) a křemen (tmavě šedý); Hřebečná; šířka záběru 200 μm , BSE foto Z. Dolníček.



Obr. 34 Krystalické agregáty goyazitu (bílé) obrůstající starší crandallit (šedý) na zrnech křemene (tmavěji šedý); Hřebečná; šířka záběru 600 μm , BSE foto Z. Dolníček.



Obr. 35 Tabulkovité agregáty crandallitu (tmavší) obrůstané goyazitem a svanbergitem (světlejší); Hřebečná; šířka záběru 150 μm , BSE foto Z. Dolníček.



Tabulka 27 Rentgenová prášková data pseudomalachitu z Hřebečné

$l_{obs.}$	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h	k	l	$l_{obs.}$	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h	k	l	$l_{obs.}$	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h	k	l
0.5	8.5872	8.5547	0	0	2	0.9	2.7074	2.7084	1	1	4	1.1	1.9535	1.9547	2	1	3
5.7	4.7837	4.7782	0	1	2	2.0	2.5720	2.5710	0	2	3	1.5	1.8638	1.8636	0	2	7
100.0	4.5058	4.4986	1	0	0	3.3	2.4832	2.4822	1	1	-5	0.5	1.8195	1.8198	0	3	3
0.5	4.2806	4.2773	0	0	4	11.2	2.4437	2.4427	1	1	5	2.2	1.7719	1.7720	2	1	5
13.4	3.4854	3.4829	1	1	-1	4.7	2.4285	2.4309	1	0	-6	3.4	1.7419	1.7415	2	2	-2
5.5	3.4632	3.4608	1	1	1	16.4	2.3984	2.3980	1	2	1	2.0	1.7311	1.7313	1	2	-7
1.4	3.4366	3.4342	0	1	4	5.1	2.3407	2.3404	1	2	-2	1.1	1.7129	1.7124	1	2	7
2.4	3.2958	3.2941	1	1	-2	8.3	2.3272	2.3270	1	2	2	0.6	1.6992	1.7006	2	2	-3
9.9	3.1327	3.1318	1	0	-4	10.7	2.2504	2.2500	0	1	7	6.4	1.6827	1.6832	1	3	3
9.6	3.0713	3.0687	1	0	4			2.2493	2	0	0	1.9	1.6744	1.6746	0	3	5
2.4	3.0367	3.0330	1	1	-3	1.3	2.2229	2.2234	1	2	3	1.3	1.6280	1.6285	2	2	4
13.2	2.9917	2.9897	1	1	3	1.7	2.2045	2.2036	0	2	5	1.6	1.6056	1.6059	2	1	-7
4.2	2.9426	2.9420	0	1	5	1.1	2.1392	2.1387	0	0	8	3.0	1.5639	1.5639	2	2	5
3.9	2.8811	2.8803	0	2	0	4.4	2.1001	2.1001	1	2	4	1.2	1.5336	1.5344	2	0	8
1.0	2.8516	2.8516	0	0	6	1.4	2.0272	2.0276	1	1	-7	1.1	1.5095	1.5100	0	3	7
0.9	2.8409	2.8403	0	2	1	0.7	2.0076	2.0077	2	0	-4	1.6	1.4999	1.4995	3	0	0
7.8	2.7302	2.7297	0	2	2	1.0	1.9686	1.9687	1	2	5	0.7	1.4708	1.4710	0	2	10

Tabulka 28 Parametry základní cely pseudomalachitu (pro monoklinickou prostorovou grupu $P2_1/c$)

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
tato práce	4.4995(7)	5.7606(9)	17.113(2)	91.17(1)	443.47(8)
Števko et al. (2020)	4.4805(5)	5.7504(6)	17.045(2)	91.12(1)	439.06(6)
Toman et al. (2016)	4.4781(2)	5.7590(2)	17.0278(8)	90.894(4)	439.09(2)
Števko et al. (2008)	4.4799(5)	5.7485(7)	17.061(2)	91.13(1)	439.27(6)
Malý, Sejkora (2004)	4.484(1)	5.755(1)	17.049(5)	91.11(2)	439.8(1)
Shoemaker et al. (1977)	4.4728(4)	5.7469(5)	17.032(3)	91.043(7)	437.7
Ghose (1963)	4.47	5.75	17.08	91.12	438.9
Hutton (1959)	4.471(5)	5.747(7)	17.02(2)	91.01(8)	437.3(6)
Berry (1950)	4.47(1)	5.75(1)	17.01(5)	90.9 (2)	436.(1)

Tabulka 29 Chemické složení pseudomalachitu z Hřebečné (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7
FeO	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	0.00	0.00
CuO	65.09	64.87	66.97	66.33	65.49	59.35	67.27	65.37
ZnO	0.16	0.00	0.15	0.00	0.52	0.14	0.16	0.16
Al ₂ O ₃	0.61	1.07	0.27	0.00	0.33	2.13	0.11	0.34
Bi ₂ O ₃	0.94	0.00	0.09	0.09	1.93	2.39	0.00	1.14
As ₂ O ₅	2.28	3.63	3.97	0.00	1.37	6.04	0.24	0.72
P ₂ O ₅	22.38	22.28	22.03	24.08	23.04	18.85	23.74	22.65
V ₂ O ₅	0.04	0.00	0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H ₂ O*	6.15	5.92	5.95	5.86	6.25	6.34	6.24	6.36
total	97.70	97.77	99.71	96.36	98.93	95.49	97.76	96.74
Fe	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.022	0.000	0.000
Cu	4.876	4.721	4.838	4.915	4.893	4.690	5.026	5.051
Zn	0.012	0.000	0.011	0.000	0.038	0.011	0.012	0.012
Al	0.071	0.121	0.030	0.000	0.038	0.263	0.013	0.041
Bi	0.024	0.000	0.002	0.002	0.049	0.064	0.000	0.030
As	0.118	0.183	0.199	0.000	0.071	0.330	0.012	0.039
P	1.879	1.817	1.784	2.000	1.929	1.670	1.988	1.961
V	0.003	0.000	0.018	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
OH	4.068	3.806	3.796	3.838	4.124	4.427	4.113	4.339

mean - průměr ze sedmi bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi As+P+V= 2 apfu; H₂O* - obsah dopočtený na základě vyrovnání náboje.

Empirický vzorec pseudomalachitu (průměr sedmi bodových analýz) je možno na bázi P+As+V = 2 *apfu* vyjádřit jako $(\text{Cu}_{4.88}\text{Al}_{0.07}\text{Bi}_{0.02}\text{Zn}_{0.01})_{5.4.98}(\text{PO}_4)_{1.88}(\text{AsO}_4)_{0.12}(\text{OH})_{4.07}$.

Libethenit byl zjištěn jen vzácně jako drobně modrozelené jehličkovité agregáty o délce do 3 mm, které většinou těsně asociují s pseudomalachitem. Rentgenová prášková data (tab. 30) odpovídají teoretickým hodnotám

vypočteným z krystalové struktury publikované v práci Yakubovich et al. (1993). Zpřesněné parametry základní cely jsou v tabulce 31 porovnány s publikovanými daty pro tuto minerální fázi.

Při studiu chemického složení (tab. 32) byly v kationtové pozici zjištěny vedle Cu i minoritní obsahy Fe (do 0.09 *apfu*), Al (do 0.08 *apfu*) a Bi, Zn (do 0.03 *apfu*).

Tabulka 30 Rentgenová prášková data libethenitu z Hřebečné

$I_{obs.}$	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h	k	l	$I_{obs.}$	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h	k	l	$I_{obs.}$	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h	k	l
100.0	5.8344	5.8317	1	1	0	5.0	2.6139	2.6135	2	2	1	2.3	2.2703	2.2703	3	2	0
19.1	4.8297	4.8273	0	1	1	17.6	2.5677	2.5681	3	1	0	0.9	2.0722	2.0727	2	2	2
14.7	4.7648	4.7637	1	0	1	1.5	2.5321	2.5325	0	3	1	1.2	1.9439	1.9439	3	3	0
1.5	4.1466	4.1454	1	1	1	10.3	2.4517	2.4522	3	0	1	1.2	1.9372	1.9361	3	1	2
16.1	3.7339	3.7325	1	2	0	5.9	2.4166	2.4169	1	3	1	0.6	1.9245	1.9242	1	4	1
12.9	3.6458	3.6457	2	1	0	3.5	2.3815	2.3819	2	0	2	2.1	1.8651	1.8654	4	1	1
73.6	2.9165	2.9159	2	2	0	3.8	2.3549	2.3543	3	1	1	0.9	1.7982	1.7985	3	2	2
5.9	2.6486	2.6499	1	3	0	8.8	2.3122	2.3129	1	2	2	2.1	1.7124	1.7121	0	4	2
12.6	2.6299	2.6302	1	1	2												

Tabulka 31 Parametry základní cely libethenitu (pro ortorombickou prostorovou grupu *Pnmm*)

		a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]
tato práce	Hřebečná	8.0902(10)	8.4139(11)	5.8938(11)	401.20(6)
Števkó et al. (2017)	Ľubietová - Podlipa	8.062(1)	8.393(2)	5.885(1)	398.2(1)
Števkó et al. (2017)	Ľubietová - Rainer	8.066(1)	8.396(1)	5.8866(9)	398.6(1)
Števkó et al. (2017)	Ľubietová - Podlipa	8.069(2)	8.397(1)	5.8857(4)	398.8(1)
Števkó et al. (2017)	Ľubietová -, Rainer	8.064(1)	8.394(1)	5.887(1)	398.5(1)
Števkó et al. (2017)	Ľubietová - Podlipa	8.286(1)	8.279(1)	5.903(1)	404.9(2)
Števkó et al. (2017)	Ľubietová - Rainer	8.071(1)	8.399(1)	5.886(1)	399.02(2)
Števkó et al. (2017)	Ľubietová - Rainer	8.065(1)	8.392(1)	5.894(1)	398.9(1)
Cordsen (1978)	Ľubietová	8.071(2)	8.403(4)	5.898(3)	400.01
Zema et al. (2011)	Ľubietová	8.0614(2)	8.3972(2)	5.8870(1)	398.51(2)
Lafuente et al. (2015)	Ľubietová	8.0623(3)	8.4001(4)	5.8892(2)	398.84(2)

Tabulka 32 Chemické složení libethenitu z Hřebečné (hm. %)

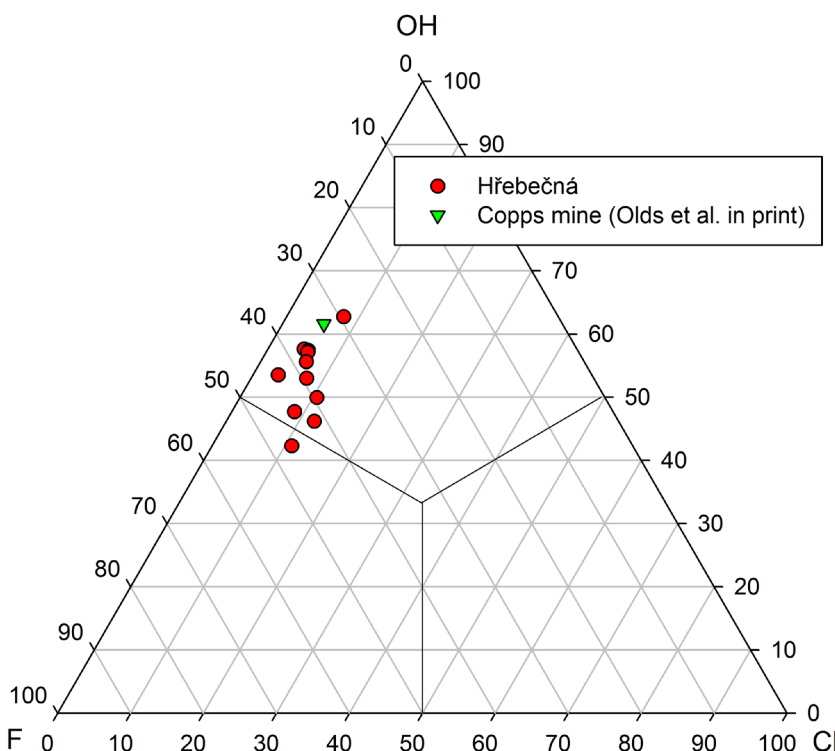
	mean	1	2	3	4	5	6	7
FeO	0.58	0.28	0.32	1.03	0.00	0.00	0.00	2.41
CuO	62.22	63.03	58.23	59.67	62.64	64.68	66.88	60.43
ZnO	0.35	1.19	0.00	1.03	0.20	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.59	0.00	1.69	0.00	0.33	0.80	0.54	0.75
Bi ₂ O ₃	0.98	0.38	1.56	0.93	2.43	0.04	0.01	1.48
As ₂ O ₅	7.28	2.26	8.33	12.03	8.28	9.81	8.73	1.49
P ₂ O ₅	24.21	29.95	24.32	21.76	23.21	21.74	22.81	25.66
V ₂ O ₅	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.53	0.00	0.00
H ₂ O*	3.79	2.75	3.13	2.99	3.90	4.34	4.70	4.74
total	100.06	99.84	97.58	99.44	100.99	101.94	103.67	96.96
Fe	0.020	0.009	0.011	0.035	0.000	0.000	0.000	0.090
Cu	1.930	1.794	1.763	1.824	1.973	2.046	2.116	2.028
Zn	0.010	0.033	0.000	0.031	0.006	0.000	0.000	0.000
Al	0.028	0.000	0.080	0.000	0.016	0.039	0.027	0.039
Bi	0.010	0.004	0.016	0.010	0.026	0.000	0.000	0.017
As	0.156	0.045	0.175	0.255	0.181	0.215	0.191	0.035
P	0.842	0.955	0.825	0.745	0.819	0.771	0.809	0.965
V	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.015	0.000	0.000
OH	1.038	0.691	0.836	0.808	1.086	1.211	1.312	1.405

mean - průměr ze sedmi bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi As+P+V= 1 *apfu*; H₂O* - obsah dopočtený na základě vyrovnání náboje.

Tabulka 33 Chemické složení dzhalinditu z Hřebečné (hm. %)

	mean	1	2	3	4
CuO	1.81	1.22	2.11	2.12	1.77
Fe ₂ O ₃	3.61	5.58	4.05	4.02	0.78
Al ₂ O ₃	0.28	0.12	0.00	0.67	0.32
In ₂ O ₃	73.67	73.75	73.69	73.03	74.21
H ₂ O*	16.12	16.59	16.19	16.42	15.28
total	95.12	96.70	95.63	95.86	92.28
Fe	0.075	0.113	0.083	0.082	0.017
Cu	0.038	0.025	0.044	0.043	0.039
Al	0.009	0.004	0.000	0.021	0.011
In	0.879	0.859	0.873	0.854	0.933
OH	2.962	2.975	2.956	2.957	2.961

mean - průměr ze čtyř bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi sumy kationtů = 1 *apfu*; H₂O* - obsah dopočtený na základě vyrovnání náboje.



V aniontové pozici je pak P substituován As (do 0.25 *apfu*) a ojedinele i V (do 0.01 *apfu*); široká izomorfie mezi libethenitem (P) a olivenitem (As) je dobře známa (např. Sejkora et al. 2006; Števko, Sejkora 2014; Vrtiška et al. 2016). Průměrný empirický vzorec (sedm bodových analýz) libethenitu (na bázi P+As+V = 1 *apfu*) je $(\text{Cu}_{1.93}\text{Al}_{0.03}\text{Fe}_{0.02}\text{Bi}_{0.01}\text{Zn}_{0.01})_{\Sigma 2.00}(\text{P O}_4)_{0.84}(\text{AsO}_4)_{0.16}(\text{OH})_{1.04}$.

Dzhalindit byl zjištěn jen ojedinele jako mikroskopická nepravidelná zrna o velikosti do 12 μm zarůstající do nehomogenních agregátů crandallitu a waylanditu. Při studiu jeho chemického složení (tab. 33) byly vedle dominantního In zjištěny minoritní obsahy Fe (do 0.11 *apfu*), Cu (do 0.04 *apfu*) a Al (do 0.02 *apfu*). Průměrný empirický vzorec (čtyři bodové analýzy) je možno vyjádřit jako $(\text{In}_{0.88}\text{Fe}_{0.07}\text{Cu}_{0.04}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 1.00}(\text{OH})_{2.96}$.

Hydroxypyromorfit vytváří velmi vzácně průsvitné bílé sloupečkovité krystaly s hexagonálním průřezem o délce do 50 μm narůstající na agregáty plumbogummitu s variabilními poměry Al/Fe (obr. 37). Ojedinele byly zjištěny i jeho nedokonalé krystaly stejného habitu o délce do 200 μm zarůstající do plumbogummitu.

Chemické složení minerálů skupiny pyromorfitu z Hřebečné odpovídá, až na jeden analyzovaný bod (tab. 34), recentně definovanému novému druhu - hydroxypyromorfitu (Olds et al. in print), u kterého v Cl+F+OH pozici, na rozdíl od obecně zcela převládajícího chlorpyromorfitu, převládá hydroxylová skupina (obr. 38). Jedna bodová analýza (analýza 10 v tabulce 34) již odpovídá dosud nepopsanému F-dominantnímu *fluorpyromorfitu*.

V kationtových pozicích je Pb doprovázeno minoritními obsahy Ca (do 0.24 *apfu*), Zn (do 0.05 *apfu*) a Fe (do 0.04 *apfu*). Nevelký přebytek celkového obsazení kationtových pozic (5.01 - 5.35 *apfu*) může naznačovat minoritní přítomnost $(\text{CO}_3)^{2-}$ skupiny

Obr. 37 Bílé krystaly hydroxypyromorfitu narůstající na agregáty plumbogummitu s různými poměry Al/Fe; Hřebečná; šířka záběru 1 mm, foto P. Fuchs.

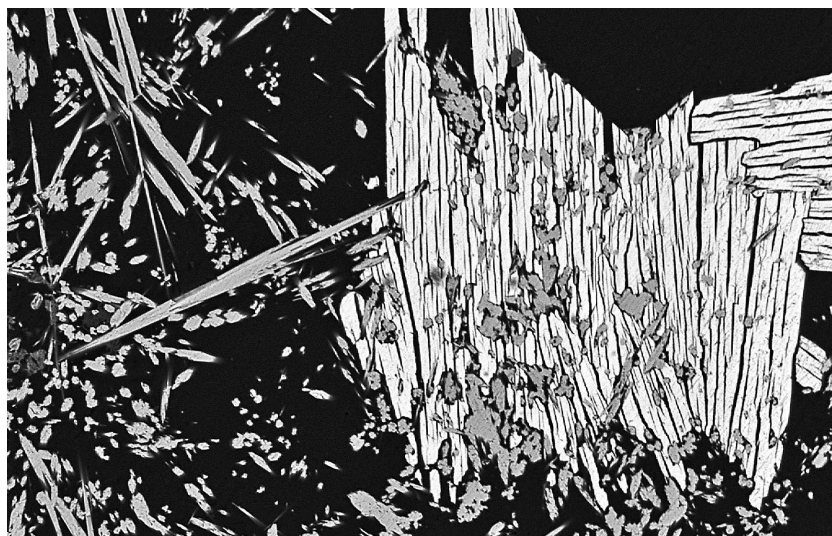
Obr. 38 Ternární graf Cl - OH - F (at. jednotky) pro pyromorfit z Hřebečné.

Tabulka 34 Chemické složení minerálů skupiny pyromorfitu z Hřebečné (hm. %)

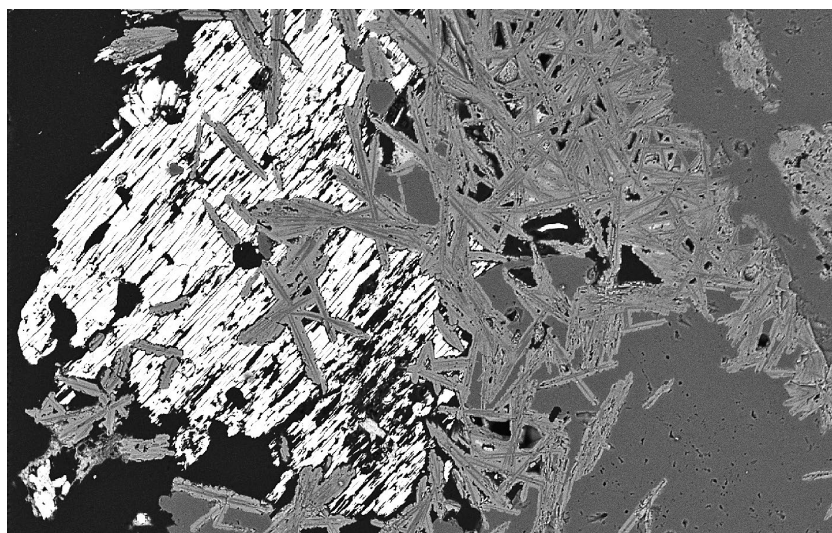
	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO	0.80	0.55	1.01	0.84	0.91	0.92	0.72	0.69	0.86	0.84	0.66
FeO	0.17	0.11	0.20	0.23	0.12	0.12	0.19	0.12	0.21	0.23	0.14
PbO	81.10	80.27	80.57	81.28	81.70	81.03	81.50	80.29	82.20	79.54	82.60
ZnO	0.15	0.26	0.26	0.27	0.28	0.29	0.00	0.00	0.00	0.16	0.00
P ₂ O ₅	15.56	15.02	15.69	15.62	15.51	16.15	15.67	15.68	15.26	15.91	15.11
SO ₃	0.14	0.25	0.11	0.08	0.08	0.04	0.25	0.20	0.14	0.01	0.26
Cl	0.20	0.20	0.15	0.15	0.13	0.17	0.28	0.32	0.09	0.23	0.28
F	0.55	0.40	0.52	0.52	0.52	0.55	0.56	0.59	0.59	0.62	0.64
H ₂ O*	0.35	0.40	0.38	0.38	0.38	0.38	0.34	0.31	0.35	0.32	0.27
O=F	-0.23	-0.17	-0.22	-0.22	-0.22	-0.23	-0.24	-0.25	-0.25	-0.26	-0.27
O=Cl	-0.05	-0.05	-0.03	-0.03	-0.03	-0.04	-0.06	-0.07	-0.02	-0.05	-0.06
total	98.74	97.25	98.64	99.12	99.38	99.38	99.21	97.88	99.43	97.55	99.63
Ca	0.194	0.137	0.243	0.203	0.222	0.216	0.172	0.165	0.212	0.200	0.163
Fe	0.032	0.021	0.038	0.043	0.023	0.022	0.035	0.022	0.040	0.043	0.027
Pb	4.932	5.024	4.869	4.942	5.002	4.776	4.892	4.830	5.097	4.767	5.137
Zn	0.025	0.045	0.043	0.045	0.047	0.047	0.000	0.000	0.000	0.026	0.000
Σ	5.182	5.227	5.192	5.233	5.294	5.061	5.100	5.018	5.350	5.036	5.327
P	2.976	2.956	2.981	2.986	2.986	2.993	2.958	2.966	2.976	2.998	2.955
S	0.024	0.044	0.019	0.014	0.014	0.007	0.042	0.034	0.024	0.002	0.045
Σ	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Cl	0.077	0.079	0.057	0.057	0.050	0.063	0.106	0.121	0.035	0.087	0.110
F	0.394	0.294	0.369	0.371	0.374	0.381	0.395	0.417	0.430	0.436	0.468
OH	0.527	0.620	0.569	0.572	0.576	0.555	0.506	0.462	0.538	0.475	0.416
Σ	0.998	0.993	0.995	1.001	1.001	0.999	1.006	1.000	1.003	0.998	0.993

mean - průměr z 10 bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi P+S= 3 *apfu*; H₂O* - obsah dopočtený na základě ideálního obsahu F+Cl+OH = 1 *apfu*.

Obr. 39 Tabulkovité agregáty meta-torbernitů (bílý) srůstající s jehlicemi mixitu (šedý); Hřebečná; šířka záběru 400 μ m, BSE foto Z. Dolníček.



Obr. 40 Tabulkovité agregáty meta-torbernitů (bílý) narůstající na tabulkovité agregáty crandallitu (tmavší) obrůstané goyazitem a svanbergitem (světější); Hřebečná; šířka záběru 600 μ m, BSE foto Z. Dolníček.



Tabulka 35 Chemické složení metatorbernitů z Hřebečné (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5
CuO	7.63	8.03	8.22	7.93	6.61	7.35
As ₂ O ₅	4.59	3.67	8.52	3.76	3.55	3.44
P ₂ O ₅	12.23	12.40	8.84	13.98	12.64	13.31
UO ₃	59.92	59.17	60.22	60.61	59.94	59.67
H ₂ O*	15.30	14.89	14.31	16.55	15.06	15.67
total	99.67	98.17	100.10	102.83	97.81	99.43
Cu	0.904	0.978	1.040	0.868	0.795	0.850
As	0.376	0.309	0.746	0.285	0.296	0.275
P	1.624	1.691	1.254	1.715	1.704	1.725
U	1.974	2.002	2.120	1.845	2.005	1.919
H ₂ O	8	8	8	8	8	8

mean - průměr z pěti bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi As+P= 2 apfu; H₂O* - obsah doložený na základě teoretického obsahu 8 H₂O v metatorbernitě.

v aniontu. Průměrné složení studovaného minerálu z Hřebečné je možno na bázi P+S = 3 apfu vyjádřit empirickým vzorcem $(\text{Pb}_{4.93}\text{Ca}_{0.19}\text{Fe}_{0.03}\text{Zn}_{0.03})_{\Sigma 5.18}[(\text{PO}_4)_{2.98}(\text{SO}_4)_{0.02}]_{\Sigma 3.00}[(\text{OH})_{0.53}\text{F}_{0.39}\text{Cl}_{0.06}]_{\Sigma 1.00}$.

Metatorbernit byl zjištěn jako jasně zelené nepravidelné tabulkovité agregáty se zřetelnou štěpností o velikosti do 0.5 mm v asociaci s jehlicovitým mixitem (obr. 39) nebo lupenitým crandallitem obrůstáným goyazitem a svanbergitem (obr. 40). Chemickou analýzou (tab. 35) byly vedle Cu, U a P zjištěny i obsahy As (metazeuneritové komponenty) v rozmezí 0.28 - 0.75 apfu. Průměrný empirický vzorec (pět bodových analýz) metatorbernitů z Hřebečné je možno na bázi P+As = 2 apfu vyjádřit jako $\text{Cu}_{0.90}(\text{UO}_2)_{1.97}(\text{PO}_4)_{1.62}(\text{AsO}_4)_{0.38} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Diskuse a závěr

Drobný, ale mineralogicky mimořádně pestrý (více než 35 zjištěných minerálních fází) výskyt křemenné greisenové mineralizace, zjištěný v haldovém materiálu dolu Mauritius v Hřebečné u Abertam, se svým texturním i mineralogickým charakterem výrazně liší od obvyklého zrudnění jemnozrnných cínonosných greisenů, které byly předmětem intenzivní historické těžby v regionu. Primární mineralizace je vázána na hrubozrnný křemen s fluorapatitem a ojedinělým zirkonem, monazitem-(Ce) a xenotimem-(Y). Kasiterit je velmi vzácný a vedle běžných sulfidů (arsenopyrit, chalkopyrit, pyrit, sfalerit, minerály skupiny tetraedritu) se výrazně uplatňují minerály Bi (aikinit, bismutinit, berryit, cuprobismutit, emplektit a witchenit). Bismut je hojně zastoupen i ve složení minerálů skupiny tetraedritu - vedle Bi-bohatého tennantitu-(Zn) a tennantitu-(Fe) byly zjištěny i mikroskopické zóny představované dosud nepopsaným Bi-dominantním analogem tennantitu („*annivit*-(Zn)“). Obdobná, druhově bohatá Bi mineralizace byla nedávno popsána z dolu Jedová jáma u Vejprt (Pauliš et al. 2020), kde však vystupuje v odlišné geologické pozici.

Primární mineralizace byla na výskytu v Hřebečné intenzivně postižena supergenními procesy, chalkopyrit a sfalerit jsou zatlačovány sulfidy Cu, zejména anilitem a di-

genitem, vzácněji i geeritem, spionkopitem a covellinem. Část zrn fluorapatitu v křemenné žilovině byla rozložena a ve vzniklých dutinách krystalizovaly mrázekit, mixit, libethenit, pseudomalachit, hydroxylpyromorfit, metatorbernit a ojedinělý dzhalindit. Nejhojnějšími supergenními fázemi jsou minerály alunitové superskupiny, z nichž byly identifikovány crandallit, goyazit, plumbogummit, svanbergit a waylandit.

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat za fotografie P. Fuchsovi z Teplíc. Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2019-2023/1.1.c, 00023272).

Literatura

- ANDERS E, GREVESSE N (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim Cosmochim Acta* 53: 197-214
- ANTHONY JW, BIDEAUX RA, BLADH KW, NICHOLS MC (1990) *Handbook of Mineralogy. Volume I Elements, Sulfides, Sulfosalts*. 588 s., Mineral Data Publishing Tucson
- ARLT T, ARMBRUSER T (1999) Single-crystal X-ray structure refinement of cornwallite, $\text{Cu}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4$: A comparison with its polymorph cornubite and the PO_4 -analogue pseudomalachite. *N Jb Miner, Mh* 468-480
- BAU M, MÖLLER P (1992) Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite. *Miner Petrol* 45: 231-246
- BAYLISS P, KOLITSCH U, NICKEL EH, PRING A (2010) Alunite supergroup: recommended nomenclature. *Mineral Mag* 74: 919-927
- BERRY LG (1950) On pseudomalachite and cornetite. *Am Mineral* 35: 365-385
- BIAGIONI C, GEORGE LL, COOK NJ, MAKOVICKY E, MOÉLO Y, PASERO M, SEJKORA J, STANLEY CHJ, WELCH MD, BOSI F (2020) The tetrahedrite group: Nomenclature and classification. *Am Mineral* 105(1): 109-122
- BORTNIKOV NS, KUDRYAVTSEV AS, TRONEVA NV (1986) Bismuth-containing tetrahedrite-tennantite ores from Tary-Ekan deposit (East Karamazar, Central Asia). *Mineral Žurnal* 8(3): 61-64 (rusky)
- BREITER K, HAKOVÁ M, SCHOVÁNKOVÁ D, SOKOL A (1985) Ložiskové zhodnocení greisenů blatenského žulového masívu. MS Ústřední ústav geologický, P090.1985, 62 str.
- BREITER K, HAKOVÁ M, SOKOL A (1987) Geochemical types of granites in the Blatná Massif in the Krušné hory Mts. *Věst Ústř Úst geol* 62: 333-349
- BREITER K, FÖRSTER H-J, ŠKODA R (2006) Extreme P-, Bi-, Nb-, Sc-, U-, and F-rich zircon from fractionated per-phosphorus granites: The peraluminous Podlesí granite system, Czech Republic. *Lithos* 88: 15-34
- BREITER K, FÖRSTER H-J (2021) Compositional variability of monazite-cheralite-huttonite solid solutions, xenotime, and uraninite in geochemically distinct granites with special emphasis to the strongly fractionated peraluminous Li-F-P-rich Podlesí granite system (Erzgebirge/Krušné Hory Mts., Central Europe). *Minerals* 11, 127
- BURNHAM CHW (1962) Lattice constant refinement. *Carnege Inst Washington Year Book* 61: 132-135

- CIESIELCZUK J, JANECZEK J, DULSKI M, KRZYKAWSKI T (2016) Pseudomalachite-cornwallite and kipushite-philipsburgite solid solutions: chemical composition and Raman spectroscopy. *Eur J Mineral* 28(3): 555-569
- COOK NJ (1998) Bismuth sulfosalts from hydrothermal vein deposits of Neogene age, NW Romania. *Mitt Österreichischer Mineralogischer Anstalt* 143:19-39
- CORDSEN A (1978) A crystal-structure refinement of libethenite. *Canad Mineral* 16: 153-157
- ČEJKA J, SEJKORA J, PLÁŠIL J, KEEFFE EC, BAHFENNE S, PALMER SJ, FROST RL (2011) A Raman and infrared spectroscopic study of Ca^{2+} dominant members of the mixite group from the Czech Republic. *J Raman Spectrosc* 42: 1154-1159
- EFFENBERGER H., KRAUSE W, BELENDORFF K, BERNHARDT H-J, MEDENBACH O, HYBLER J, PETŘÍČEK V (1994) Revision of the crystal structure of mrázekite, $\text{Bi}_2\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Can Mineral* 32(2): 365-372
- FROST RL, ČEJKA J, SEJKORA J, PLÁŠIL J, BAHFENNE S, PALMER SJ (2010) Raman spectroscopy of the mixite mineral $\text{BiCu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ from the Czech Republic. *J Raman Spectrosc* 41: 566-570
- GABLINA IF, MOZGOVA NN, BORODAEV YS, STEPANOVA TV, CHERKASHEV GA, IL'IN MI (2000) Copper sulfide association in recent oceanic ores of the Logachev hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge, 14 degrees 45' N). *Geol Ore Depos* 42: 296-316
- GHOSE S (1963) The crystal structure of pseudomalachite, $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$. *Acta Cryst* 16: 124-128
- GOBLE RJ (1980) Copper sulfides from Alberta: yarrowite Cu_9S_8 and spionkopite $\text{Cu}_{39}\text{S}_{28}$. *Can Mineral* 18: 511-518
- GOBLE RJ (1981) The leaching of copper from anilite and the production of metastable copper sulfide structure. *Can Mineral* 19: 583-592
- GOBLE RJ, ROBINSON G (1980) Geerite, $\text{Cu}_{1.60}\text{S}$, a new copper sulfide from Dekalb township, New York. *Can Mineral* 18: 519-523
- 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
- GREY IE, MUMME WG, BORDET P, MILLS SJ (2008) A new crystal-chemical variation of the alunite-type structure in monoclinic $\text{PbZn}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_6$. *Can Mineral* 46: 1355-1364
- GRØNVOLD F, WESTRUM EF (1980) The anilite/low digenite transition. *Am Mineral* 65: 574-575
- GU X, WATANABE M, OHKAWA M, HOSHINO K, SHIBATA Y, CHEN D (2001) Felbertalite and related bismuth sulfosalts from the Funiushan copper skarn deposit, Nanjing, China. *Can Mineral* 39: 1641-1652
- GÜNTHER R (1857) Die St. Mauritz Zeche oder das Behrische Werk am alten Hengst bei Abertham i. Böh. MS Geofond, Praha K000129, 36 s
- HÁJEK J (2017) Historie dobývání cínu v dole Mauritius na Zadní Hřebečné. Vývoj těžby na konci 19. století a v první polovině 20. století. MS dipl. práce Filosofická fakulta Masarykovy univerzity Brno 102 s.
- HATERT F (2005) Transformation sequences of copper sulfides at Vielsalm, Stavelot Massif, Belgium. *Can Mineral* 43: 623-635
- HEŘMANSKÁ M (2013) Minerální asociace, alterační reakce a transportní model pro vznik greisenů blatenského granitového masívu v Krušných horách. MS dipl. práce PřF Univerzita Karlova Praha
- HUTTON CO (1959) An occurrence of pseudomalachite at Safford, Arizona. *Am Mineral* 44: 1298-1301
- IRBER W (1999) The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites. *Geochim Cosmochim Acta* 63(3-4): 489-508
- JAMBOR JL (1999) Nomenclature of the alunite supergroup. *Can Mineral* 37: 1323-1341
- JAMBOR JL, DUTRIZAC JE (1983) Beaverite-plumbojarosite solid solutions. *Can Mineral* 21: 101-113
- JANGL L (1975) Vývoj dolování v blatenském revíru v Krušných horách ve 14. až 19. století. *Studie z dějin hornictví* 6: 65-83
- JANGL L (1988) Báňskohistorická studie oblasti Rolava -Přebuz-Hřebečná (Sn-W). MS Geofond Kutná Hora. GKH 231
- JANGL L, HAŠKOVÁ K, LISKOVÁ S (1989) Rolava-Hřebečná, část Hřebečná. MS Geofond, Kutná Hora GKH 235
- JEŽEK B (1933) Cínovcové doly u Hengstererben v Krušných horách. *Hornický věstník* 15: 33-38, 60-65, 83-86, 105-107, 154-156
- KARUP-MØLLER S (1977) Mineralogy of some Ag-(Cu)-Pb-Bi sulphide associations. *Bull Geol Soc Denmark* 26: 41-68
- KIEFT K, ERIKSSON G (1984) Regional zoning and metamorphic evolution of the Vindfall Pb-Zn ore, east central Sweden. *Geol Fören Stockholm Förh* 106: 305-317
- KLÜNDER MH, KARUP-MØLLER S, MAKOVICKY E (2003) Exploratory studies on substitutions in the tetrahedrite-tennantite solid solution series. III. The solubility of bismuth in tetrahedrite-tennantite containing iron and zinc. *N Jb Mineral, Mh*: 153-175
- KNIŽKOVÁ-DRBOHLAVOVÁ J, ROOS E, STRNAD J (1970) Závěrečná zpráva o výzkumu ložisek cínových rud blatenského žulového masívu. MS Geofond, Praha P022179, 101 s
- KOMÁREK M (1965) Nerostné bohatství Krušných hor. *Nár muz a Spol Nár muz* 22 s.
- KOMÁREK M (1968) Mineralogie a petrografie greisenů blatenského žulového masívu. MS dipl. práce PřF Univerzita Karlova Praha
- KOLITSCH U, PRING A (2001) Crystal chemistry of the crandallite, beudantite, and alunite groups: A review and evaluation of the suitability as storage materials for toxic metals. *J Miner Petrol Sci* 96: 67-78
- KRATOCHVÍL F (1965) Některé minerály z wolframitových a cínovcových ložisek v jihozápadních Krušných horách. *Čas Nár Muz, Ř přírodověd* 134, 1: 54-60
- KRATOCHVÍL F (1967) Cínovcové ložisko Starý Hengst u Hřebečné v Krušných horách. *Čas Nár Muz, Ř přírodověd*: 140-147
- KRATOCHVÍL J (1958) Topografická mineralogie Čech II. (heslo Hengstererben). NČSAV Praha
- KRETSCHMAR U, SCOTT SD (1976) Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application. *Can Mineral* 14: 364-386
- LAFUENTE B, DOENS RT, YANG H, STONE N (2015) The power of databases: the RRUFF project. In: ARMBRUSTER T, DANISI RM, eds. (2015) Highlights in Mineralogical Crystallography: 1-30, W. De Gruyter, Berlin
- LAUBE G (1876) Geologie des böhmischen Erzgebirges. I. Theil: Geologie des westlichen Erzgebirges oder des Gebirges zwischen Maria-Kulm-Schönbach und Joachimsthal. *Gottesgab Arch Naturwiss Landes-Durchforsch Böhms, III*, 2: 1-280

- LITOCHEB J, SEJKORA J, ŠREIN V, MALEC J (2009) Kašperskohorské zlato (Šumava, Česká republika). Bull mineral-petrolog odd Nár Muz (Praha) 17(1): 1-13
- MAKOVICKÝ E (2019) Algorithms for calculations of homologue order N in the homologous series of sulfosalts. Eur J Mineral 31(1): 83-97
- MAKOVICKÝ E, MAKOVICKÝ M (1978) Representation of compositions in the bismuthinite-aikinite series. Can Mineral 16: 405-409
- MALÝ KD, SEJKORA J (2004) Supergenní Cu a Bi mineralizace na lokalitě Tři Sekery u Mariánských Lázní. Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 12: 136-139
- MCLENNAN SM (1989) Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. Rev Mineral 21: 169-200
- MEREITER K, PREISINGER A (1986) Kristallstrukturdaten der Wismutminerale Atelestit, Mixit und Pucherit. Oest Akad Wissen, math - naturwiss Kl 123, 79-81
- MILLS SJ, GREY IE, MUMME WG, MIAWAKI R, MATSUBARA S, BORDET P, BIRCH WD, RAUDSEPP M (2008) Kolitschite, $Pb[Zn_{0.5}\square_{0.5}]Fe_3(AsO_4)_2(OH)_6$, a new mineral from the Kintore opencut, Broken Hill, New South Wales. Austral J Mineral 14: 63-67
- MORIMOTO N, KATO K (1970) Phase relations of the Cu-S system at low temperatures: stability of anilite. Am Mineral 55: 106-117
- MUMME WG, SPARROW GJ, WALKER GS (1988) Roxbyite, a new copper sulphide mineral from the Olympic Dam deposit, Roxby Downs, South Australia. Mineral Mag 52: 323-330
- NEŠRSTA M, URBAN M, WEBER N (2015) Důl Mauritius v Hřebečné. Stavebně - historický průzkum. Abertamy
- NOVÁK F, ZAHRADNÍK K (1962) Geochemicko-prospekční průzkum india. MS ÚNS Kutná Hora P015549, 418 s
- OKRUSCH M, LORENZ JA, WEYER S (2007) The genesis of sulfide assemblages in the former Wilhemine mine, Spessart, Bavaria, Germany. Can Mineral 45: 723-750
- OLDS TA, KAMPF AR, RAKOVAN JF, BURNS PC, MILLS OP, LAUGHLIN-YURS C (in print) Hydroxylpyromorphite, modern description and characterization of a mineral important to lead-remediation. Am Mineral preprint, doi:10.2138/am-2021-7516
- OLMI F, SABELLI C, TROSTI FERRONI R (1991) A contribution to the crystal chemistry of mixite group minerals from Sardinia (Italy). N Jb Mineral, Mh: 487-499
- ONDRUŠ P (1993) ZDS - A computer program for analysis of X-ray powder diffraction patterns. Materials Science Forum: 133-136, 297-300, EPDIC-2. Enschede
- ONDRUŠ P, VESELOVSKÝ F, HLOUŠEK J, SKÁLA R, VAVŘIN I, FRÝDA J, ČEJKA J, GABAŠOVÁ A (1997) Secondary minerals of the Jáchymov (Joachimsthal) ore district. J Czech Geol Soc 42(4): 3-76
- PAULIŠ P, URBAN M, SEJKORA J, HLOUŠEK J, POUR O (2015) Cínový revír Hřebečná v Krušných horách a jeho mineralogie. Minerál 23(4): 328-338
- PAULIŠ P, DOLNÍČEK Z, GRAMBLIČKA R, POUR O (2020) Neobvyklá žilná Cu-Zn-Ag-Pb-As-Sb-Se-Sn-Bi mineralizace z Jedové jámy u Vejprt v Krušných horách (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 28(2): 385-405
- PLÁŠIL J, SEJKORA J, ČEJKA J, ŠKÁCHA P, GOLIÁŠ V (2009) Supergene mineralization of the Medvědí uranium deposit, Krkonoše Mountains, Czech Republic. J Geosci 54: 15-56
- POUCHOU J, PICHOR F (1985) „PAP“ (φρζ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: Armstrong JT (ed): Microbeam Analysis: 104-106. San Francisco Press San Francisco
- RATTRAY KJ, TAYLOR MR, BEVAN DJM, PRING A (1996) Compositional segregation and solid solution in the lead-dominant alunite-type minerals from Broken Hill, N.S.W. Mineral Mag 60: 779-785
- RENÉ M (2014) Composition of coexisting zircon and xenotime in rare-metal granites from the Krušné Hory/Erzgebirge Mts. (Saxothuringian Zone, Bohemian Massif). Miner Petrol 108: 551-569
- SCOTT KM (1987) Solid solution in, and classification of, gossan-derived members of the alunite-jarosite family, northwest Queensland, Australia. Am Mineral 72: 178-187
- SEJKORA J, ŠREIN V (1996) Příspěvek ke krystalochemii mixitu z lokalit Českého masívu. Zpr geol výzk v r 1995: 153-155
- SEJKORA J, GABAŠOVÁ A, NOVOTNÁ M (1997) Mixit ze Smrkovce u Mariánských Lázní. Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 4-5: 185-187
- SEJKORA J, ŘÍDKOŠIL T, ŠREIN V (1999) Zálesíite, a new mineral of the mixite group, from Zálesí, Rychlebské hory Mts., Czech Republic. N Jb Mineral, Abh 175(2): 105-124
- SEJKORA J, ČEJKA J, ŠREIN V (2001) Pb dominant members of crandallite group from Cínovec and Moldava deposits, Krušné hory Mts. (Czech Republic). J Czech Geol Soc 46(1-2): 53-68
- SEJKORA J, ONDRUŠ P, FIKAR M, VESELOVSKÝ F, MACH Z, GABAŠOVÁ A, ŠKODA R, BERAN P (2006) Supergene minerals at the Huber stock and Schnöd stock deposits, Krásno ore district, the Slavkovský les area, Czech Republic. J Czech Geol Soc 51: 57-101
- SEJKORA J, ŠKOVÍRA J, ČEJKA J, PLÁŠIL J (2009) Cu-rich members of the beudantite-seginitite series from the Krupka ore district, the Krušné hory Mountains, Czech Republic. J Geosci 54: 355-371
- SEJKORA J, PAULIŠ P, MALÍKOVÁ R, ZEMAN M, KRTEK V (2013) Supergenní minerály As ze štoly č. 2 Preisselberg, rudní revír Krupka (Česká republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 21: 201-209
- SEJKORA J, ŠTEVKO M, OZDÍN D, PRŠEK S, JELEŇ J (2015) Unusual morphological forms of hodrusite from the Rozália vein, Hodruša-Hámre near Banská Štiavnica (Slovak Republic). J Geosci 60(1): 11-22
- SEJKORA J, ŠKÁCHA P, KOPECKÝ S SEN, KOPECKÝ S JUN, PAULIŠ P, MALÍKOVÁ R, VELEBIL D (2016) Se a Cu mineralizace z Bílé Vody u Javorníka (Česká republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 24(2): 161-177
- SEJKORA J, PAULIŠ P, GRAMBLIČKA R, MALÍKOVÁ R, POUR O, DOLNÍČEK Z, ULMANOVÁ J, VRTIŠKA L (2019) Nově zjištěná Bi-Co-Ni-As-U-V mineralizace přísečnického rudního revíru v Krušných horách (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 27(1): 1-37
- SHARP ZD, ESSENE EJ, KELLY WC (1985) A re-examination of the arsenopyrite geothermometer: pressure considerations and applications to natural assemblages. Can Mineral 23: 517-534
- SHOEMAKER GL, ANDERSON JB, KOSTINER E (1981) The crystal structure of a third polymorph of $Cu_3(PO_4)_2(OH)_4$. Am Mineral 66: 169-175
- SCHALLER J (1785) Topographie des Königreichs Böhmens. Díl II. Praha

- SCHANDL ES, GORTON MP (2004): A textural and geochemical guide to the identification of hydrothermal monazite: criteria for selection of samples for dating epigenetic hydrothermal ore deposits. *Econ Geol* 99: 1027-1035
- SPIRIDONOV EM, CHVILEVA TN, BORODAEV YS, VINOGRADOVA RA, KONONOV OV (1986) The influence of bismuth on optical properties of fahlores. *Dokl Akad Nauk SSSR* 290: 1475-1478 (rusky)
- ŠKÁCHA P, SEJKORA J (2013) Výskyt cinnabaritu s mikroskopickým gortdrumitem na ložisku Vrančice u Příbrami (Česká republika). *Bull mineral-petrolog odd Nár Muz (Praha)* 21(1): 57-61
- ŠKVOR V (1975) Geologie české části Krušných hor a Smrčín. ÚÚG Praha
- ŠTEVKO M, SEJKORA J (2012) Supergene arsenates of copper from Špania Dolina-Piesky deposit, central Slovakia. *Acta Mineral-Petrograph, Abstract Ser 7*: 130
- ŠTEVKO M, SEJKORA J (2014) Contribution to chemical composition of chalcophyllite, pseudomalachite and olivenite group minerals from Špania Dolina-Piesky, Slovak Republic. *Book of abstracts, CEMC 2014*, 133-134
- ŠTEVKO M, SEJKORA J, OZDÍN D (2008) Henclová - nová lokalita pseudomalachitu v Slovenskej republike. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 16: 36-39
- ŠTEVKO M, SEJKORA J, MALÍKOVÁ R (2016) Nové údaje o supergenných mineráloch z banského poľa Rainer, ložisko Ľubietová - Podlipa (Slovenská republika). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 24(1): 1-12
- ŠTEVKO M, SEJKORA J, SÚLOVEC Š (2017) Príspevok k chemickému zloženiu libethenitu z typovej lokality: ložisko Podlipa, Ľubietová (Slovenská republika). *Bull Mineral Petrolog* 25(2): 252-259
- ŠTEVKO M, SEJKORA J, DOLNÍČEK Z (2020) Pseudomalachit z lokality Zadné Breziny pri Gemerskej Polome (Slovenská republika). *Bull Mineral Petrolog* 28(2): 290-294
- TANAKA T, MINAKAWA T, KUSACHI I, TANABE M (2009) Bi-bearing and REE-free zálesite from the Fuka mine, Okayama Prefecture, Japan. *J Mineral Petrolog Sci* 104(3): 164-167
- TOMAN J, HRAZDIL V, SEJKORA J (2016) Pseudomalachit a descloizit v supergenní mineralní asociaci z lokality Krucemburk (Česká republika). *Acta Mus Moraviae, Sci geol* 101(1-2): 33-43
- TOPA D, MAKOVICKY E, PAAR WH (2002) Composition ranges and exsolution pairs for the members of the bismuthinite-aikinite series from Felbertal, Austria. *Can Mineral* 40(3): 849-869
- TOPA D, MAKOVICKY E, BALIČ-ZUNIČ T (2003a) Crystal structures and crystal chemistry of members of the cuprobismutite homologous series of sulfosalts. *Can Mineral* 41: 1481-1501
- TOPA D, MAKOVICKY E, BALIČ-ZUNIČ T, PAAR WH (2003b) Kupčikite, $Cu_{3.4}Fe_{0.6}Bi_5S_{10}$, a new sulfosalt from Felbertal, Austria, and its crystal structure. *Can Mineral* 41: 1155-1166
- TOPA D, MAKOVICKY E, PUTZ H, MUMME WG (2006) The crystal structure of berryite, $Cu_3Ag_2Pb_3Bi_7S_{16}$. *Can Mineral* 44(2): 465-480
- TUČEK K (1948) Nové nálezy nerostů II. Příspěvky k topografické mineralogii. *Věst Král Čes Společ Nauk, Tř mat-přírodověd* 13: 1-25
- URBAN M, MALINA O (2013) Vodní hospodářství v cínovém revíru Hřebečná. In: *Proměny montánní krajiny*: 162-179, NPÚ Loket
- URBAN M, MALINA O (2014) Strukturální pozice greisenových žil v blatenském masívu v Krušných horách. *ArchaeoMontan 2013, Arbeits- und Forschungsberichte zur sächsischen Bodendenkmalpflege* 28: 19-30. Dresden.
- URBAN M, editor (2014) *Horní města Krušných hor. 1. díl Karlovarský kraj*. Fornica publishing, Sokolov
- URBAN M (2015) *Důl Mauritius na Hřebečné (Die Grube Mauritius auf Hřebečná)*. TU Bergakademie Freiberg
- VELEBIL D, SEJKORA J (2018) Bismutem bohaté tennantity z Jáchymova (Česká republika). *Bull Mineral Petrolog* 26(2): 213-222
- VRTIŠKA L, SEJKORA J, MALÍKOVÁ R (2016) Philipsburgit z Krásna u Horního Slavkova, Slavkovský les (Česká republika). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)*, 24(2): 243-251
- VRTIŠKA L, MALÍKOVÁ R, DOLNÍČEK Z, SEJKORA J (2019) Pyromorfit, kintoreit a cerusit z historického Ag-Pb-Zn ložiska Ratibořské Hory (Česká republika). *Bull Mineral Petrolog* 27(2): 394-410
- YAKUBOVICH OV, MEL'NIKOV OK, WESTER D (1993) Libethenite $Cu_2(PO_4)OH$: synthesis, crystal-structure refinement, and comparative crystal chemistry. *Crystallogr reports* 38(1): 32-36
- YVON K, JEITSCHKO W, PARTHÉ E (1977) Lazy Pulverix, a computer program for calculation X-ray and neutron diffraction powder patterns. *J Appl Cryst* 10: 73-74
- ZEMA M, TARANTINO SC, CALLEGARI AM (2010) Thermal behaviour of libethenite from room temperature up to dehydration. *Mineral Mag* 74: 553-565
- ZHU XK, O'NIONS RK (1999) Monazite chemical composition: some implications for monazite geochronology. *Contrib Mineral Petrol* 137: 351-363