https://doi.org/10.46861/bmp.29.197 PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

Cu(-Ag) mineralizace z Tismic u Českého Brodu (perm blanické brázdy, Česká republika)

Cu(-Ag) mineralization from Tismice near Český Brod (Permian of the Blanice Furrow, Czech Republic)

Zdeněk Dolníček[1)]*, Naďa Profantová[2)] a Jana Ulmanová[1)]

*[1)]Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice; *e-mail: zdenek.dolnicek@nm.cz,*
[2)]Archeologický ústav AV ČR, v.v.i., Letenská 4, 118 01 Praha 1

Dolníček Z, Profantová N, Ulmanová J (2021) Cu(-Ag) mineralizace z Tismic u Českého Brodu (perm blanické brázdy, Česká republika). Bull Mineral Petrolog 29(2): 197-203 ISSN 2570-7337

Abstract

A mineralogical study of samples newly collected from dump material at the formerly mined locality Tismice near Český Brod (central Bohemia) revealed the presence of covellite/yarrowite, acanthite, malachite and azurite. In addition, psammitic to aleuritic detrital material originated from host Permian sandstones/arkoses is a common compound of the studied ore samples. The Cu carbonates clearly prevail among ore minerals, whereas sulphide phases are accessories. The silver-enriched covellite/yarrowite, strongly replaced by malachite and azurite, has a coarse-grained texture implying that its primary hydrothermal or late hydrothermal origin cannot be excluded. The other recorded ore minerals are clearly supergene in origin. Although the nature of the mineralization from Tismice is in general similar to other occurrences of epigenetic vein Cu mineralization hosted by the Permian sediments in the vicinity of the town of Český Brod, the enrichment in silver is reported for the first time here.

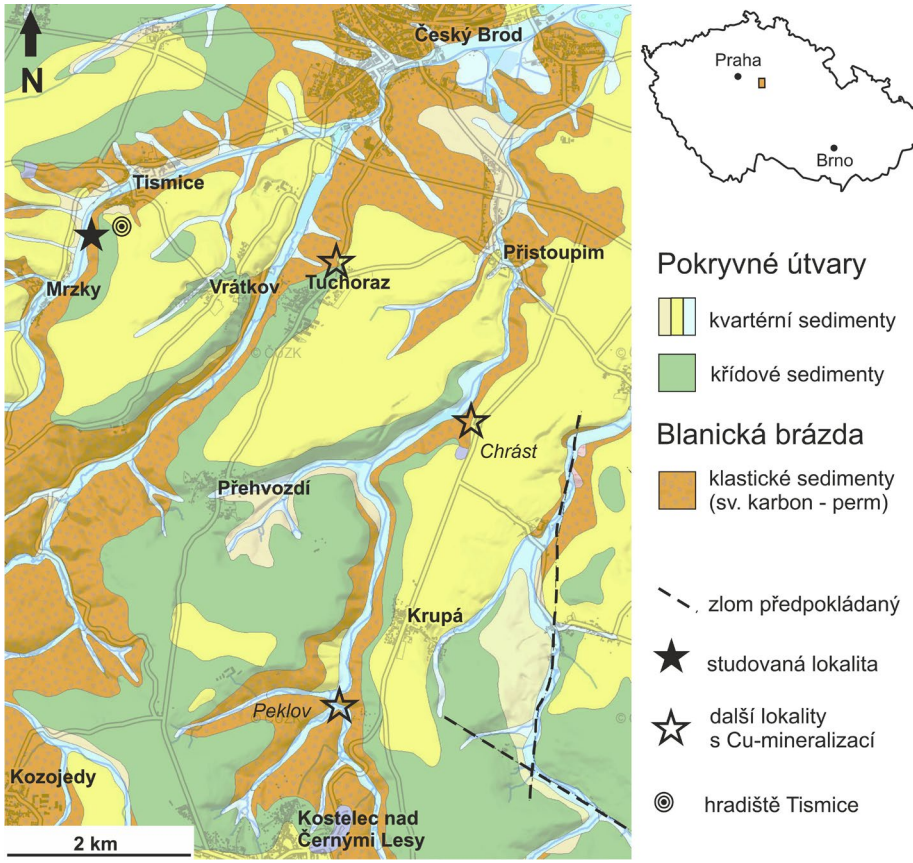
Key words: *Cu(-Ag) mineralization, covellite, yarrowite, acanthite, malachite, azurite, Tismice, Bohemian Massif*

Obdrženo 19. 8. 2021; přijato 4. 11. 2021

Úvod

Okolí Českého Brodu je známo drobnými výskyty Cu mineralizace, vázanými na souvrství klastických sedimentů (hlavně pískovců, arkóz a jílovců) českobrodského permu, který je nejsevernějším segmentem sedimentární výplně propadliny blanické brázdy. Měděné zrudnění zde bylo popsáno z lokalit Chrást, Peklov, Tismice a Tuchoraz (Bufka, Velebil 1999; obr. 1). Rudní mineralizace je zde primárně vázána na strmé hydrotermální žíly, ale často tvoří i vtroušeniny přímo v hornině v litologicky příznivých horizontech v okolí těchto žil (v případě sulfidů), případně i žilkovité agregáty či povlaky na puklinách sedimentů (v případě sekundárních Cu karbonátů; Pivec et al. 1964). Mineralogicky jde o poměrně jednoduché nerostné asociace - z primárních sulfidů jsou odsud uváděny pouze chalkopyrit, tetraedrit a sfalerit. Sekundární minerály jsou podle literárních údajů zastoupeny velmi běžným malachitem a azuritem, dále covellinem, chalkozínem a bornitem (Pivec et al. 1964; Bufka, Velebil 1999; Velebil, Sejkora 2007). Z mineralogického pohledu však zdejší mineralizace podle našich znalostí dosud nebyly moderněji studovány. Cu mineralizace Českobrodska nejsou zmíněny ani v jinak podrobném kompendiu Bernarda (1981). I když se bezesporu jedná jen o drobné výskyty, všechny výše uvedené lokality (s výjimkou Tuchoraze) byly v relativně nedávné minulosti (kolem poloviny 19. století) hornicky krátce těženy či alespoň hornickými pracemi ověřovány. Předmětem zájmu byly Cu minerály, jednak jako zdroj mědi, ale i jako surovina pro přípravu zeleného a modrého pigmentu, a také pro výrobu modré skalice (Bufka, Velebil 1999). V 60. letech 20. století bylo realizováno novodobé ložiskové ověření významnějších výskytů, přičemž všechny byly shledány nebilančními (Pivec et al. 1964).

V tomto příspěvku přinášíme charakteristiku nově ovzorkované rudní mineralizace z lokality Tismice, situované v údolí potoka Bušinec pod tismickým raně středověkým (8.- 9. století) hradištěm, asi 600 m jz. od kostela Nanebevzetí Panny Marie v Tismicích (obr. 1). Cu zrudnění zde bylo v předminulém století (v letech 1851 - 1871; Kratochvíl 1963) v malém rozsahu ověřováno/těženo hornickými pracemi, o čemž svědčí dodnes v terénu patrné skromné pozůstatky štol (obr. 2) a odvalů. Obě zdejší štoly jsou evidované i v mapě důlních děl a poddolovaných území na portálu České geologické služby (https://mapy.geology.cz/dulni_dila_poddolovani/; díla č. 4449 a 4450). Vzhledem k nálezům artefaktů (obr. 3) umožňujícím uvažovat o metalurgickém zpracování mědi a jejích slitin v prostoru bezprostředně sousedícího hradiště s centrálním významem (Profantová 2019; Profantová et al. 2020) byl náš výzkum zdejší Cu mineralizace motivován i získáním podkladů pro úvahy o možné provenienci rud, použitých při zdejší metalurgické výrobě.



Obr. 1 *Geologická pozice studované lokality a dalších lokalit zmiňovaných v textu. Podkladová mapa převzata z elektronické verze geologické mapy 1:50 000 (www.geology.cz).*

Materiál a metodika

Studovaný materiál byl odebrán autory předložené studie při návštěvě lokality v květnu 2021. Vzhledem k nepřístupnosti důlních děl byla vzorkována rozpadlá rubanina z odvalů před štolami. Materiál byl přerýžován pomocí prospektorské pánve do stádia šedého šlichu. Z těžké frakce pak byly drobné agregáty Cu minerálů separovány ručně pod binokulární lupou. Fotografická dokumentace vzorků byla uskutečněna pomocí mikroskopu Nikon SMZ 25 s digitální kamerou Nikon DS-Ri2 za použití funkce skládání obrazu v programu NIS Elements AR verze 4.20. Následně byly vybrané reprezentativní agregáty Cu minerálů zality do epoxidové pryskyřice a naleštěny pomocí diamantových suspenzí. Zbytek získaného šlichu byl dočištěn od zbytku lehkých minerálů pomocí tetrabrometanu (h = 2.96 g.cm^{-3}) a rovněž z něj byl připraven nábrus. Preparáty byly zdokumentovány v odrazovém polarizačním mikroskopu Nikon Eclipse ME600 vybaveném digitální kamerou Nikon DXM1200F.

Následně byly nábrusy vakuově napařeny uhlíkovou vrstvou o tloušťce 30 nm a studovány na elektronové mikrosondě Cameca SX-100 (Národní muzeum, Praha). Na přístroji byly pořízeny snímky ve zpětně odražených elektronech (BSE), provedena identifikace jednotlivých fází pomocí energiově disperzních (EDS) spekter a kvantitativně měřeno chemické složení vybraných fází ve vlnově disperzním (WDS) modu. Při bodových analýzách sulfidů bylo použito urychlovací napětí 25 kV, proud svazku 10 nA (Cu sulfidy), respektive 2 nA (akantit) a průměr elektronového svazku 0.7 μm. Použité standardy a analytické čáry: Ag (Ag*L*α), Au (Au*M*α), Bi_2S_3 (Bi*M*β), CdTe (Cd*L*α), $CuFeS_2$ (Cu*K*α, S*K*α), FeS_2 (Fe*K*α), GaAs (Ga*L*α), Ge (Ge*L*α), HgTe (Hg*L*α), Mn (Mn*K*α), NaCl (Cl*K*α), NiAs (As*L*β), Ni (Ni*K*α), PbS (Pb*M*α), PbSe (Se*L*β), PbTe (Te*L*α), Sb_2S_3 (Sb*L*α), Sn (Sn*L*α), Tl(Br,I) (Br*L*α, I*L*β) a ZnS (Zn*K*α). Při bodových analýzách Cu karbonátů bylo použito urychlovací napětí 15 kV, proud 10 nA a průměr svazku 10 μm. Použité standardy a analytické čáry: albit (Na*K*α), antimonit (Sb*L*α), baryt (Ba*L*α), Bi (Bi*M*α), BN (N*K*α), celestin (Sr*L*β, S*K*α), Co (Co*K*α), Cr_2O_3 (Cr*K*α), diopsid (Mg*K*α), fluorapatit (P*K*α, Ca*K*α), halit (Cl*K*α), hematit (Fe*K*α), chalkopyrit (Cu*K*α), klinoklas (As*L*α), LiF (F*K*α), rodonit (Mn*K*α), sanidin (Si*K*α, Al*K*α, K*K*α), scheelit (W*L*α), Sn (Sn*L*α), Th (Th*M*α), TiO_2 (Ti*K*α), uraninit (U*M*α), vanadinit (V*K*α), wulfenit (Mo*L*α, Pb*M*α), YVO_4 (Y*L*α) a ZnO (Zn*K*α). Měřící časy na píku se pohybovaly obvykle mezi 10 a 30 s, měřící čas každého pozadí trval polovinu času měření na píku. Načtená data byla přepočítána na obsahy prvků vyjádřené v hm. % s použitím standardní PAP korekce (Pouchou, Pichoir 1985). Kyslík byl dopočten ze stechiometrie. Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou uvedeny v tabulkách minerálních analýz, byly ve všech případech pod mezí stanovitelnosti (obvykle mezi 0.05 a 0.1 hm. %, v případě Hg, W a Bi kolem 0.2 %).

Charakteristika zjištěné mineralizace

Přestože jsou na lokalitě dosud patrné stopy po dvou štolách, výskyt Cu zrudnění byl zaznamenán toliko na odvalu jižněji situovaného díla. Makroskopicky je Cu zrudnění patrné jako sporadické až 5 mm velké jemnozrnné agregáty vyznačující se nápadnou zelenou či světle modrou barvou (obr. 4). Jednotlivé úlomky se svým vzhledem dosti liší. Některé jsou tvořeny prakticky čistými Cu karbonáty bez dalších viditelných příměsí. Ty mají často kulovitý, květákovitý či ledvinitý tvar, na povrchu s matným či slabým skelným leskem. Většinou však jsou Cu karbonáty součástí polyminerálních agregátů nepravidelného tvaru, v nichž Cu minerály tvoří tmel, pojící izometrická či lístečkovitá zrna nerudních minerálů písčité frakce (obr. 4).

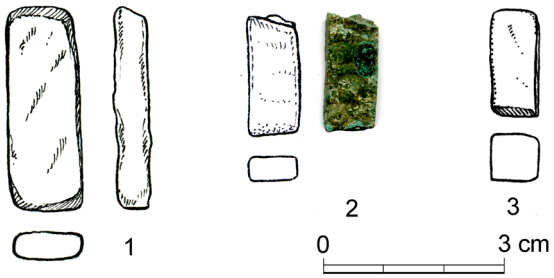
Podrobnější mineralogické studium nábrusů v odrazovém mikroskopu a pomocí elektronové mikrosondy potvrdilo výše uvedená makroskopická pozorování. Úlomky Cu zrudnění mají většinou vnitřní stavbu typického psamitu s bazálním tmelem (obr. 5). Většina vzorků obsahuje značné množství detritické příměsi, velikostně odpovídající psamitické až aleuritické frakci, na jejímž složení se podílejí hlavně zrna křemene, méně i K-živce, kyselého plagioklasu, biotitu (z větší části chloritizovaného), illit/muskovitu, chloritu a zcela ojediněle zirkonu. Klastický materiál je špatně opracovaný. V případě křemene a živců byly místy zaznamenány projevy slabé koroze tmelem, který je tvořen Cu karbonáty. Koroze se projevuje vznikem drobných zálivů tmelu vnikajících od okrajů směrem dovnitř klastů (obr. 5b). Zjištěny byly i žilkovité proniky tmelu klasty obou zmíněných detritických minerálních fází. V případě klastů fylosilikátů (hlavně zčásti chloritizovaného biotitu) lze ve většině případů konstatovat jejich značné roztrhání nebo alespoň vějířovité roztřepení okrajů šupin v důsledku krystalizace Cu karbonátů v prostoru štěpných trhlin (obr. 5c).

Provedené analytické práce potvrdily, že přítomné zrudnění je tvořeno malachitem, azuritem, Cu sulfidy a akantitem. Zevrubné studium nábrusu zhotoveného z těžké minerální frakce vyrýžované z materiálu z odvalu s Cu zrudněním nepotvrdilo přítomnost žádného dalšího Cu- či Ag-minerálu ani jiného sulfidu s výjimkou sporadického pyritu, jehož zrna však nebyla nikdy ve srůstech s výše uvedenými rudními minerály. Z toho důvodu usuzujeme, že tento pyrit se studovaným Cu(-Ag) zrudněním nijak nesouvisí.

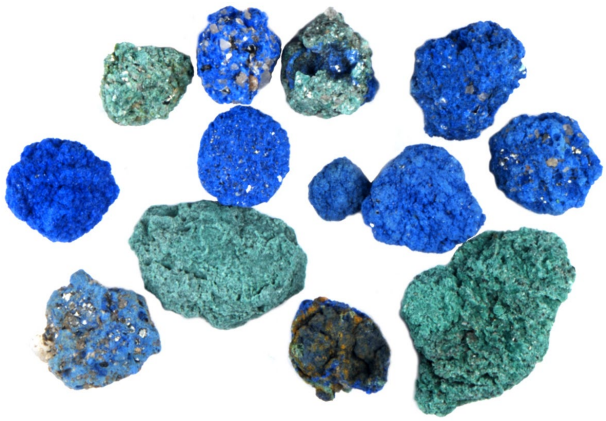
Zelený **malachit** a světle modrý **azurit** jsou zcela převažujícími komponentami studovaných rudních vzorků. Oba minerály vytvářejí jemnozrnné, poměrně málo soudržné agregáty, ve většině případů obsahující uzavřeniny detritických fází. Jen ojediněle se na složení rudních úlomků podílejí oba minerály společně, mnohem běžněji jsou úlomky tvořeny jen jedním z obou Cu karbonátů. Vnitřní stavba jejich agregátů je většinou izotropní, jen ojediněle byly v některých hůře naleštěných partiích zjištěny náznaky radiálně paprsčitého uspořádání. I když byla pro WDS analýzu vybírána dobře naleštěná místa bez patrné přítomnosti detritické příměsi, podle výsledků analýz lze usuzovat, že velmi jemně rozptýlená (submikroskopická) siliciklastická příměs je v agregátech Cu karbonátů běžně přítomna. Nasvědčují tomu zvýšené obsahy Si, Al, Fe a alkálií; vysoké obsahy těchto prvků byly proto vyloučeny při výpočtu hodnot *apfu* (tab. 1). Izominerální charakter mají naopak S, P a As (s obsahy do 0.008 *apfu*), které ve struktuře Cu karbonátů zastupují uhlík, a také Ca a pravděpodobně i Fe (malé obsahy nekorelující s obsahy Si a Al) a Mg (s obsahy do 0.014 *apfu*), které ve struktuře obou karbonátů zastupují měď (tab. 1).

Cu sulfidy jsou akcesorickou komponentou, zaznamenanou asi v jedné třetině studovaných rudních úlomků, poněkud častěji v těch tvořených azuritem. Jejich přítomnost byla zjištěna hlavně ve vnitřních částech úlomků. Jednotlivě nebo v málo početných shlucích jsou uzavírány v Cu karbonátech (obr. 5d-f). Místy jsou patrné i mřížovité textury vzniklé zatlačováním Cu sulfidů karbonáty (obr. 5e-f). Relikty Cu sulfidů mají tabulkovitý, izometrický či nepravidelný tvar a hypautomorfní až xenomorfní omezení a dosahují velikosti až kolem 90 μm. Jejich optické vlastnosti (silný dvojodraz, velmi výrazný pleochroismus v odstínech bělavé, světle modré až sytě modré a výrazné oranžové polarizační barvy) odpovídají covellinu.

Obr. 2 *Pohled na téměř zasypané ústí štoly sledující Cu zrudnění v Tismicích. Foto N. Profantová, stav v říjnu 2019.*



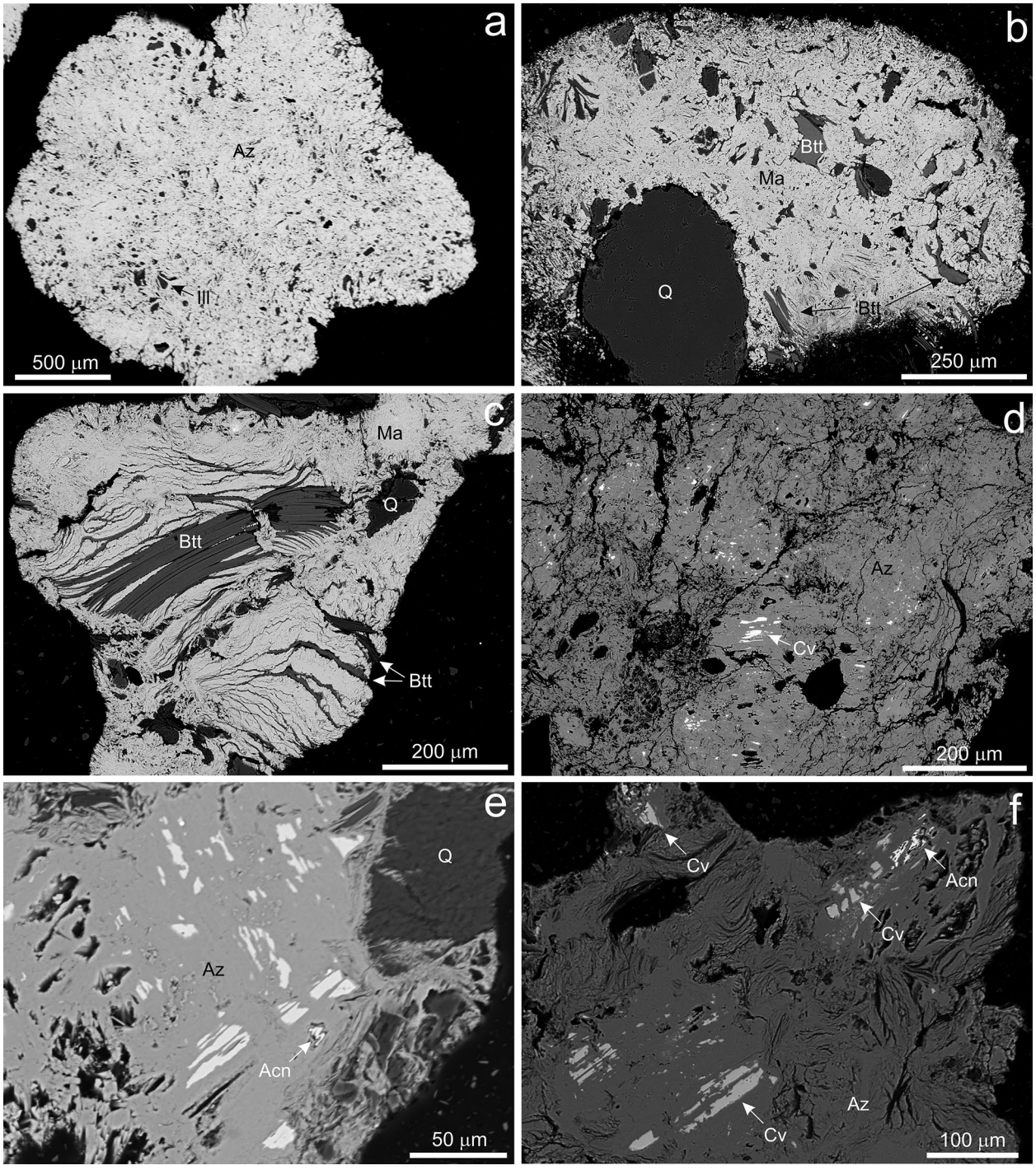
Obr. 3 *Výběr ingotů z hradiště Tismice: č. 1 je z olova, č. 2 a 3 ze slitiny mědi. Podle Profantové et al. (2020), obr. 39.*



Obr. 4 *Makroskopický vzhled studovaných úlomků Cu mineralizace z Tismic, tvořených hlavně malachitem (zelený) a azuritem (modrý). Nejdelší rozměr největšího malachitu měří 3 mm. Foto J. Ulmanová.*

Provedené WDS analýzy ukázaly vedle Cu a S i malé obsahy Fe (max. 0.003 *apfu*) a slabě až výrazněji zvýšené příměsi Ag (0.001 - 0.061 *apfu*). Atomový poměr sumy kovů k síře (Me/S) kolísá mezi 1.04 a 1.12 (tab. 2). Hodnoty Me/S mezi 0.97 a 1.19 jsou podle literárních údajů (přehledně viz Sejkora et al. 2021) charakteristické pro covellin, hodnoty mezi 1.06 a 1.13 pro yarrowit. Vzhledem k tomu, že i optické vlastnosti obou fází jsou velmi blízké, nelze s ohledem na nepatrné množství dostupného materiálu rozhodnout, zdali jsou v dané mineralizaci Cu sulfidy reprezentovány jen **covellinem**, nebo jestli je vedle covellinu přítomen i **yarrowit**.

Akantit je ve studované paragenezi nejvzácnějším rudním minerálem. Byl zjištěn jen zcela ojediněle v podobě drobných neprůběžných povlaků lemujících zrna Cu sulfidů, případně lemuje malé prázdné dutinky v Cu karbonátech, vzniklé patrně úplným vyloužením zmiňovaných Cu sulfidů (obr. 5e-f). Mocnost povlaků akantitu nepřesahuje 3 μm. V odraženém světle je akantit světle šedý, s vyšší světelnou odrazností než mají Cu karbo-



Obr. 5 *Minerální asociace a vývin rudních minerálů ze studované mineralizace na BSE snímcích. a - příklad agregátu tvořeného azuritem (Az) s jen malým obsahem detritické příměsi. Ill - illit-muskovit. b - příklad agregátu tvořeného malachitem (Ma) s větším obsahem detritické příměsi (Q - křemen, Btt - chloritizovaný biotit). c - roztrhání šupin biotitu v důsledku krystalizace malachitu v jeho štěpných trhlinách. d - relikty covellinu/yarrowitu (světlé, Cv) uzavírané v azuritu. e,f - mřížovitá textura reliktů covellinu/yarrowitu (Cv) zatlačovaných azuritem (Az). Některé dutinky po vyloužených reliktech Cu sulfidů jsou lemovány akantitem (Acn). Všechny snímky Z. Dolníček.*

Tabulka 1 *Příklady chemického složení Cu karbonátů (Ma - malachit, Az - azurit). Obsahy oxidů jsou uvedeny v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na základ 2 (malachit), respektive 3 (azurit) kationtů kovů na vzorcovou jednotku. Obsahy Si, Al, Na, K a vysoké obsahy Fe, vázané s největší pravděpodobností na detritickou příměs, byly při výpočtu hodnot apfu ignorovány. * - obsahy jsou dopočítány ze stechiometrie. bdl - pod mezí stanovitelnosti*

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Minerál	Ma	Ma	Ma	Ma	Ma	Ma	Az	Az	Az	Az	Az	Az
SO_3	bdl	bdl	bdl	bdl	0.10	bdl	bdl	bdl	bdl	0.14	bdl	bdl
P_2O_5	0.07	0.10	0.12	0.15	bdl	bdl	0.08	bdl	0.10	0.12	0.17	0.10
As_2O_5	bdl	0.16	bdl	bdl	0.11	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
CO_2*	19.10	18.52	19.45	19.93	19.93	19.65	25.43	25.50	24.68	24.46	25.78	26.02
SiO_2	0.96	2.28	0.32	0.17	bdl	0.36	bdl	bdl	0.57	2.52	bdl	bdl
Al_2O_3	0.48	0.95	0.10	0.16	bdl	0.17	bdl	bdl	0.41	2.33	bdl	bdl
MgO	0.23	0.18	bdl	0.09	bdl	bdl	0.10	bdl	bdl	0.13	bdl	0.17
CaO	0.06	0.13	0.06	0.05	bdl	bdl	0.06	0.11	0.12	0.18	bdl	0.06
FeO	0.24	0.98	0.14	0.09	bdl	0.32	bdl	bdl	0.07	0.19	0.13	0.14
CuO	68.70	66.86	70.32	72.03	72.38	71.04	68.80	68.97	66.90	66.21	70.03	70.14
Na_2O	bdl	0.22	0.27	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.17
K_2O	0.12	0.04	bdl	bdl	bdl	0.05	bdl	bdl	bdl	0.06	bdl	bdl
H_2O*	7.84	7.63	7.99	8.20	8.20	8.04	5.21	5.22	5.06	5.04	5.30	5.34
Celkem	97.82	98.05	98.77	100.87	100.71	99.64	99.69	99.80	97.91	101.38	101.41	102.14
S^{6+}	bdl	bdl	bdl	bdl	0.003	bdl	bdl	bdl	bdl	0.006	bdl	bdl
P^{5+}	0.002	0.003	0.004	0.005	bdl	bdl	0.004	bdl	0.005	0.006	0.008	0.005
As^{5+}	bdl	0.003	bdl	bdl	0.002	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
C^{4+}	0.997	0.993	0.996	0.995	0.995	1.000	1.996	2.000	1.995	1.988	1.992	1.995
Suma	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Mg^{2+}	0.013	0.011	bdl	0.005	bdl	bdl	0.009	bdl	bdl	0.012	bdl	0.014
Ca^{2+}	0.002	0.005	0.002	0.002	bdl	bdl	0.004	0.007	0.008	0.011	bdl	0.004
Fe^{2+}			0.004	0.003	bdl		bdl	bdl			0.006	0.007
Cu^{2+}	1.984	1.984	1.993	1.990	2.000	2.000	2.988	2.993	2.992	2.977	2.994	2.976
Suma	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
H^+	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000

Tabulka 2 *Příklady chemického složení Cu a Ag sulfidů (Cv - covellin, Cv/Ya - covellin/yarrowit, Ac - akantit). Obsahy v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na základ 1 aniontu. bdl - pod mezí stanovitelnosti*

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Minerál	Cv	Cv	Cv	Cv	Cv/Ya	Cv/Ya	Cv/Ya	Cv/Ya	Cv/Ya	Cv/Ya	Cv/Ya	Ac	Ac	Ac
Cu	63.47	64.06	61.88	65.51	66.74	65.97	68.52	68.64	67.64	64.89	68.95	1.02	2.42	5.91
Ag	4.79	3.86	6.44	2.81	1.94	1.84	0.18	0.21	0.21	3.19	0.08	85.49	82.24	88.53
Fe	bdl	0.09	0.06	0.10	0.09	0.09	0.05	0.04	0.06	0.06	0.14	bdl	bdl	bdl
Cd	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.23
S	32.17	32.07	31.59	32.09	32.30	31.42	31.83	31.59	30.99	30.21	31.18	12.44	12.10	8.01
Te	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.18	bdl	bdl
As	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.10	bdl	0.41
Cl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.15
Celkem	100.43	100.08	99.97	100.51	101.07	99.32	100.58	100.48	98.90	98.35	100.35	99.23	96.76	103.24
Cu	0.995	1.008	0.988	1.030	1.043	1.059	1.086	1.096	1.101	1.084	1.116	0.041	0.101	0.358
Ag	0.044	0.036	0.061	0.026	0.018	0.017	0.002	0.002	0.002	0.031	0.001	2.028	2.020	3.162
Fe	bdl	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	bdl	bdl	bdl
Cd	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.008
Catsum	1.040	1.045	1.050	1.058	1.062	1.078	1.089	1.099	1.104	1.116	1.119	2.069	2.121	3.528
S	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.993	1.000	0.963
Te	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.004	bdl	bdl
As	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.003	bdl	0.021
Cl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.016
Ansum	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

náty. Anizotropii při zkřížených nikolech nelze posoudit vzhledem k malým velikostem a asociaci se silně anizotropními Cu karbonáty. Mikrosondové analýzy ukázaly kromě Ag a S vždy i více nebo méně zvýšené obsahy Cu, které negativně korelují s obsahy Ag a S. To svědčí o tom, že analýzou byl zachycen i okolní Cu karbonát. Poměr kationtů k aniontům (ideálně 2 : 1) vykazuje značnou variabilitu, což ovšem není pro sulfid stříbra, analyzovaný fokusovaným elektronovým svazkem, nijak překvapivé, neboť za daných analytických podmínek je tato fáze pod elektronovým svazkem nestabilní a rychle degraduje. Použití defokusovaného svazku ovšem limituje nepatrná velikost analyzovaných objektů. Z příměsí lze zmínit sporadicky zjištěné malé obsahy As (až 0.021 *apfu*).

Diskuse

V nalezených drobných vzorcích Cu mineralizace z Tismic značně převažují nepochybně supergenní minerály, reprezentované azuritem a malachitem. V nepatrném množství k nim přistupuje i akantit. Diskutabilní zůstává parageneticke zařazení Cu sulfidů, zastižených jen v silně korodovaných zrnech. Dochované relikty Cu sulfidů dosahují velikosti až 90 μm a přítomné mřížové textury, v nichž má několik sousedících reliktů Cu sulfidů zjevně shodnou orientaci (obr. 5e-f), naznačují, že jednotlivá zrna Cu sulfidů měla původně rozměry ještě podstatně větší. Poměrně hrubozrnný vývoj Cu sulfidů by tedy mohl naznačovat, že by mohlo jít spíše o relikty primární mineralizace nebo pozdně-hydrotermální alterace starších Cu minerálů, než o produkty supergenních procesů, které typicky mívají jemnozrnný vývoj. Podpůrnou indicií pro uvedenou interpretaci by mohla být i úplná absence dalších typických doprovodných supergenních fází, zejména *limonitu*.

Texturní charakter a minerální složení studovaných vzorků, pro něž je charakteristická běžná přítomnost detritických fází (obr. 5a-f), nasvědčuje jejich vzniku v těsné asociaci s okolními pískovci/arkózami. Takřka s jistotou můžeme vyloučit možnost, že by studované vzorky mohly pocházet z prostředí hydrotermální výplně rudních žil *sensu stricto*, tedy z žiloviny tvořené výhradně jen minerály vykrystalizovanými z hydrotermálních roztoků. Naopak lze uvažovat následující tři možnosti: 1) vzorky mohou pocházet ze zrudnělých tektonických struktur vyplněných hlavně tektonicky podrcenou okolní horninou (takové výplně zrudnělých struktur byly zastiženy i při ložiskovém průzkumu v dané oblasti v 60. letech 20. století (Pivec et al. 1964); 2) vzorky mohou pocházet z hydrotermálně alterovaných a slabě zrudnělých okoložilných hornin; 3) studované vzorky byly zformovány až druhotně na haldě zvětrávacími procesy, kdy Cu karbonáty, vznikající na úkor ojedinělých volných zrn Cu sulfidů v rozvětralé haldovině, stmelily volná detritická zrna uvolněná z rozpadlých pískovců. Vzhledem k nepřístupnosti důlních děl nelze úložné poměry tismické mineralizace v současné době ověřit. Na základě literárních údajů a analogie s ostatními výskyty v oblasti českobrodského permu se však jako nejvíce pravděpodobné jeví první dvě zmíněné možnosti.

Geochemický charakter studovaného zrudnění je poměrně jednoduchý. Covellin/yarrowit se vyznačuje místy poměrně dosti zvýšeným obsahem stříbra, což však není pro jednoduché Cu sulfidy nikterak neobvyklé - z našich rudních ložisek či výskytů uvádějí zvýšené obsahy Ag v Cu sulfidech např. Fojt et al. (2007), Sejkora et al. (2016, 2021), Dolníček et al. (2019) a řada dalších autorů. Je tedy zřejmé, že zvětrávající Cu sulfidy byly zdrojem Ag pro tvorbu supergenního akantitu, jehož v této práci popsaný nález z Tismic je prvním doloženým výskytem v rámci českobrodského permu. Zvýšené obsahy Ag ve zdejší rudní mineralizaci, pokud by se potvrdily i na dalších lokalitách, by mohly podpořit názor o genetickém vztahu žilného Cu zrudnění v permských sedimentech a polymetalických žil s obsahem stříbra v podložním krystaliniku v oblasti blanické brázdy (Katzer 1887-1892 in Pivec et al. 1964; Pták 1962; Bernard 1965; Bufka, Velebil 1999). Na základě získaných údajů o chemismu přítomných Cu minerálů nelze předpokládat, že by součástí primární rudní asociace mohly být na studované lokalitě ve větší míře i minerály tetraedritové skupiny - příměs antimonu (indikující možnou přítomnost tetraedritu) nebyla zaznamenána v žádné ze získaných analýz. Pokud jde o arsen (jehož přítomnost by mohla nasvědčovat možnému výskytu tennantitu), jeho malé obsahy byly sporadicky zaznamenány v Cu karbonátech (tab. 1) a akantitu (tab. 2). V daném případě však nelze vyloučit původ As v okolní hornině, neboť při bližším studiu těžké minerální frakce z rozpadlé haldoviny byla sporadicky zaznamenána i přítomnost zrn a agregátů minerálů crandallitové skupiny, v jejichž bodových analýzách byly zjištěny obsahy As_2O_5 dosahující až 0.77 hm. % (Dolníček, Ulmanová 2021). Zcela zřejmá je pak látková spoluúčast okolní horniny v případě zvýšených obsahů P v Cu karbonátech - vedle již zmiňovaných fosfátů z crandallitové skupiny se v těžké frakci tismické haldoviny běžně vyskytuje i apatit (Dolníček, Ulmanová 2021). Stejně tak přítomnost Mg v Cu karbonátech lze vysvětlit alterací biotitu a/nebo chloritů, přítomných v detritickém materiálu zdejších psamitů.

Závěr

Mineralogické studium vzorků nově odebraných z haldového materiálu na lokalitě Tismice u Českého Brodu prokázalo přítomnost covellinu/yarrowitu, akantitu, malachitu a azuritu. Kromě těchto rudních minerálů je běžnou součástí vzorků i detritický materiál pocházející z okolních permských pískovců/arkóz. Cu karbonáty jsou převažující složkou, zatímco sulfidické fáze se vyskytují jen sporadicky. Stříbrem obohacený covellin/yarrowit je silně zatlačován malachitem a azuritem; vzhledem k jeho hrubozrnnému vývoji nelze vyloučit, že jde o primárně hydrotermální či pozdně hydrotermální fázi. Ostatní rudní minerály jsou jasně supergenního původu. Charakter zdejší mineralizace je podobný dalším výskytům epigenetické Cu mineralizace v oblasti českobrodského permu, avšak obohacení stříbrem je zde v tomto příspěvku zdokumentováno poprvé.

Poděkování

Práce na článku byly finančně podpořeny Ministerstvem kultury ČR v rámci institucionálního financování výzkumné organizace Národní muzeum (00023272 - cíl DKRVO 2019/2023 1.I.c), podíl N. Profantové pak v rámci grantu GAČR č. 18 00- 477S „Mezi avarskou a karolínskou říší. Uzlové body dálkových kontaktů v Čechách 8.-9. století“. D. Velebilovi děkujeme za informaci ohledně lokalizace některých výskytů Cu mineralizace v oblasti českobrodského permu. P. Paulišovi a M. Števkovi děkujeme za vstřícné recenzní posouzení rukopisu.

Literatura

Bernard JH (1965) Mineralogie polymetalických rudních žil ve Stříbrné Skalici a Hradových Střímelicích. Sborn geol Věd, Technol Geochem 5: 183-209

Bernard JH (1981) Minerály rudonosných hydrotermálních procesů. In Bernard JH, Čech F, Dávidová Š, Dudek A, Fediuk F, Hovorka D, Kettner R, Koděra M, Kopecký L, Němec D, Paděra K, Petránek J, Sekanina J, Staněk J, Šímová M: Mineralogie Československa: 186-405. Academia Praha

Bufka A, Velebil D (1999) Měděné zrudnění mezi Českým Brodem a Kostelcem n. Černými lesy. Minerál 7(6): 450-454

Dolníček Z, Nepejchal M, Ulmanová J (2019): Řepová u Mohelnice - mineralogicky nejpestřejší žilný rudní výskyt v moravskoslezském kulmu. Bull Mineral Petrolog 27: 109-135

Dolníček Z, Ulmanová J (2021): Minerály těžké frakce arkózových pískovců z Tismic u Českého Brodu (perm blanické brázdy, Česká republika). Bull Mineral Petrolog 29(2): 337-350

Fojt B, Vavrošová-Konečná J, Dolníček Z (2007) Stručná charakteristika železnorudného výskytu Skály u Rýmařova, Nízký Jeseník. Čas Slez Muz Opava (A) 56: 1-22

Kratochvíl J (1963) Topografická mineralogie Čech VI (S-T). Nakl ČSAV Praha

Pivec E, Chrt J, Bouška J (1964) Zpráva o výzkumu ložisek polymetalických rud mezi Stříbrnou Skalicí a Českým Brodem. Zpr geol Výzk v r 1963: 134-136

Pouchou JL, Pichoir F (1985) "PAP" (φρZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: Armstrong JT (ed.) Microbeam Analysis: 104-106. San Francisco Press, San Francisco

Profantová N (2019) Poznání hradiště kombinovaným detektorovým, povrchovým průzkumem, geofyzikou a malou sondáží. Příklad Tismice, okr. Kolín (8.-9. století). In Chrzan K, Móździoch S, Rodak S (eds): Współczesne metody badań wczesnośredniowiecznych grodów Europy Środkowo-Wschodniej: 235-254. Wrocław

Profantová N, Křivánek R, Fikrle M, Zavřel J (2020) Tismice jako produkční a nadregionální centrum Čech 8. a 9. století. Pam archeol 111: 193-271

Pták J (1962) Otázka povariské mineralizace v Českém masívu na příkladu žilných indicií v českobrodském permokarbonu. Věst Ústř Úst geol 37: 449-454

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 (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 29(1): 131-163

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

Velebil D, Sejkora J (2007) Výskyty supergenních Cu-minerálů ve středních Čechách. Minerál 15(5): 404-409