

# Příspěvek k chemickému složení tetraedritu z Cu ložiska Piesky, rudní revír Špania Dolina, střední Slovensko

## Contribution to chemical composition of tetrahedrite from the Piesky copper deposit, the Špania Dolina ore district, central Slovakia

JIRÍ SEJKORA<sup>\*1)</sup>, MARTIN ŠTEVKO<sup>2)</sup> A IVO MACEK<sup>1)</sup>

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

<sup>2)</sup> Katedra mineralogie a petrologie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

SEJKORA J., ŠTEVKO M., MACEK I. (2013) Příspěvek k chemickému složení tetraedritu z Cu-ložiska Piesky, rudní revír Špania Dolina, střední Slovensko. *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha) 21, 1, 89-103. ISSN 1211-0329.*

### Abstract

The minerals of the tetrahedrite isotypic series are the main ore phases at the Piesky deposit and in the past they were the most important source of copper and silver at the whole Špania Dolina ore district (central Slovakia, Slovak Republic). They occur as veinlets, impregnations or massive aggregates up to 10 cm in size, which are associated together with chalcopyrite in quartz-carbonate veins or in mineralized rocks and are often altered to the yellowish-green aggregates of amorphous Cu-Sb-Fe phases or diverse supergene minerals. The chemical composition of minerals of the tetrahedrite isotypic series from the various parts of the Piesky deposit is rather uniform. In the trigonal site Cu is dominant element and only low content of Ag (up to 0.04 apfu) was detected. The overall content of divalent metals like Fe, Zn as well as slight amount of Pb in the tetrahedral site is up to 1.3 - 1.7 apfu, which together with elevated content of Cu (higher than theoretical value of 10 apfu) suggest the presence of at least some Cu<sup>2+</sup> in this position. In the X position Sb is the prevalent element, so As-rich tetrahedrite is the absolutely dominant species at the Piesky deposit. Only in one case, Sb-rich tennantite as an irregular zones up to 50 μm in size was observed in the As-rich tetrahedrite. Characteristic feature of tetrahedrite-tennantite minerals from the Piesky deposit is regular content of Bi (up to 0.14 apfu).

**Key words:** tetrahedrite, chemical composition, Piesky deposit, Špania Dolina, central Slovakia, Slovak Republic

Obdrženo: 17. června 2013; přijato: 15. července 2013

### Úvod

Probíhající intenzivní výzkum supergenních fází Cu, As a Sb na ložisku Piesky, rudní revír Špania Dolina, střední Slovensko (Števkó, Sejkora 2012 a řada rozpracovaných prací) vyvolal otázku vztahu chemického složení zjištěné supergenní mineralizace a zdrojových primárních minerálních fází. Přes rozsáhlou rešerši v dostupných publikovaných i nepublikovaných pracích byly jediné novější kvantitativní údaje o primární mineralizaci ložiska Piesky zjištěny jen v nepublikované práci Michňové (2009), která uvádí pro lokalitu Piesky-Špania Dolina 18 bodových chemických analýz minerálů skupiny tetraedritu. Vzhledem k tomu, že zjištěné výsledky Michňové (2009) - vysoká převaha tennantitu jen s minimálními obsahy Sb a jen lokálně členy na rozmezí složení tennantit/tetraedrit nebo As-bohatý tetraedrit - příliš nekorespondují s velmi hojným a charakteristickým výskytem rentgenamorfních Sb-Cu-Fe „okrů“ v supergenní mineralizaci ložiska Piesky přistoupeno k odběru vzorků primární mineralizace z jednotlivých partií ložiska Piesky a jejich podrobnému studiu pomocí elektronové mikroanalýzy.

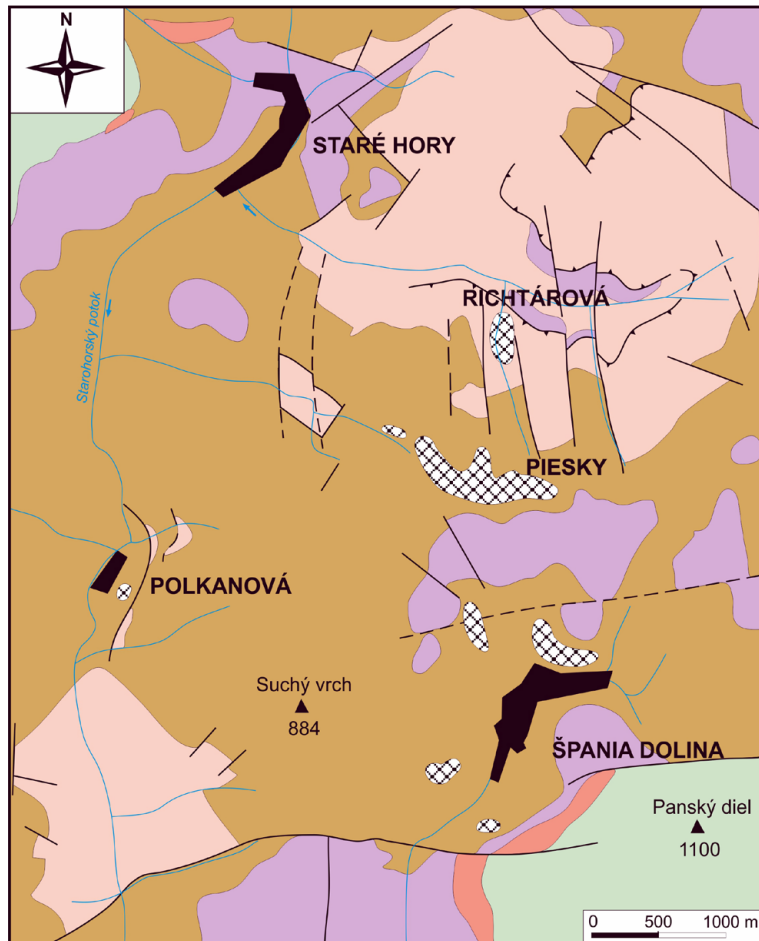
Předložená práce je součástí systematického mineralogického výzkumu komplexních sulfidů lokalit Českého masívu a Západních Karpat (Laufek et al. 2010; Jeleň et al. 2012; Sejkora et al. 2011; Škácha, Sejkora 2013; Škácha et al. 2012; Topa et al. 2012; Venclík et al. 2011).

### Geologicko-ložisková charakteristika ložiska Piesky

Opuštěné Cu ložisko Piesky (ve staré literatuře nazývané Sandberg nebo Altenberg) se nachází cca 1.2 km severně od obce Špania Dolina v oblasti Starohorských vrchů (obr. 1), na severozápadním svahu kóty Glezúr (868 m n. m.). Rozsáhlé haldy ložiska Piesky pokrývají plochu o délce více než 1 km a šířce přes 150 m (obr. 2, 3).

Oblast Špania Doliny-Starých Hor patřila v minulosti k nejvýznamnějším producentům mědi v Evropě. Počátky těžby na ložisku Piesky sahají pravděpodobně až do eneolitu (Liptáková 1973; Točík, Bublová 1985; Žebrák 1986). Ve středověku byla těžba na ložisku Piesky kontrolována především soukromými těžaři (Bergfest 1951). První etapa novodobého geologického průzkumu ložiska Piesky probíhala v letech 1954 - 1956 (Kravjanský 1957). Od roku 1964 zde začala být realizována rozsáhlá povrchová těžba historických hald a krátce poté následoval i báňský průzkum ložiska z překopů P-3, P-4 a štól Rudobanská a Piesky, který byl ukončen v roce 1985 (Čillík et al. 1986; Kusein, Maťová 2002).

Starohorské vrchy mají výrazně antiklinální charakter a na jejich geologické stavbě se podílejí zejména předalpinské komplexy krystalinika tatrika a veporika a jejich staropaleozoické až mezozoické obalové sekvence (obr. 1), stejně jako rozsáhlé, převážně karbonátové příkrovové komplexy fatrika a hronika (Kubíny 1962; Jaroš 1966;



**Obr. 1** Geologická mapa okolí Španie Doliny (upravené podle Poláka et al. 2003). Legenda: 1 - krystalinikum veporika - ortoruly a amfibolity; 2 - starší paleozoikum veporika (špaňdolinské souvrství) - polymiktní slepence, arkózy a droby; 3 - fatrikum - křídové vápence a dolomity; 4 - fatrikum - jurské radiolarity, pískovce a vápence; 5 - fatrikum - triasové kvarcity, dolomity a vápence; 6 - zlomy; 7 - příkrovové linie; 8 - haldy.

Maheľ 1964; Maheľ et al. 1967; Vozárová, Vozár 1988; Polák et al. 2003).

Hydrotermální rudní mineralizace je v oblasti Špania Dolina-Staré Hory vázána na pásmo s celkovou délkou 5 km a šířkou 1.5 km, které probíhá od kóty Panský diel na jihu až po Haliarsku dolinu při obci Staré Hory a je rozdělena do tří rudních zón. První je západní zóna reprezentovaná výskyty žilné křemen-zlatonosné a křemen-siderit-sulfidické mineralizace v okolí Harmance. Druhá, nejvýznamnější, centrální zóna, která se nachází mezi obcemi Špania Dolina a Staré Hory, je tvořena především žilnou křemen-siderit-sulfidickou mineralizací, křemen-dolomit-sulfidickými žilníky a impregnačními zónami. Pro třetí, východní, zónu je charakteristická hydrotermální křemen-siderit-sulfidická mineralizace (okolí obce Baláže). Zrudnění je vyvinuto v krystaliniku veporika (křemen-siderit-sulfidické žíly v oblasti Polkanové, Haliara, Richtárové a Balážů) a v permském sedimentárním komplexu starohorské skupiny, respektive v tzv. špaňdolinském souvrství (křemen-siderit-baryt-sulfidické žíly a rozsáhlý křemen-dolomit-sulfidický žilník a impregnační sulfidická mineralizace v oblasti Piesky-Špania Dolina). Lokální projevy hydrotermální rudní mineralizace byly zjištěny i ve střednětriasových křemencích lůžňanského souvrství (Ilavský 1976; Čillík et al. 1986; Kusein, Maťová 2002).

Mineralizace v oblasti Špania Doliny-Staré Hory vznikala generálně v pěti stádiích. V prvním nejstarším (sideritovém) stádiu vzniká zejména siderit a menší množství křemene a pyritu. Pro druhé stádium jsou charakteristické minerály alpské parageneze, jako je křemen, rutil, skoryl, chlority, muskovit, monazit-(Ce) a zirkon. Dominantní postavení má třetí (křemen-sulfidické) stádium, re-



**Obr. 2** Celkový pohled na historické haldy ložiska Piesky. Foto J. Sejkora, červenec 2012.





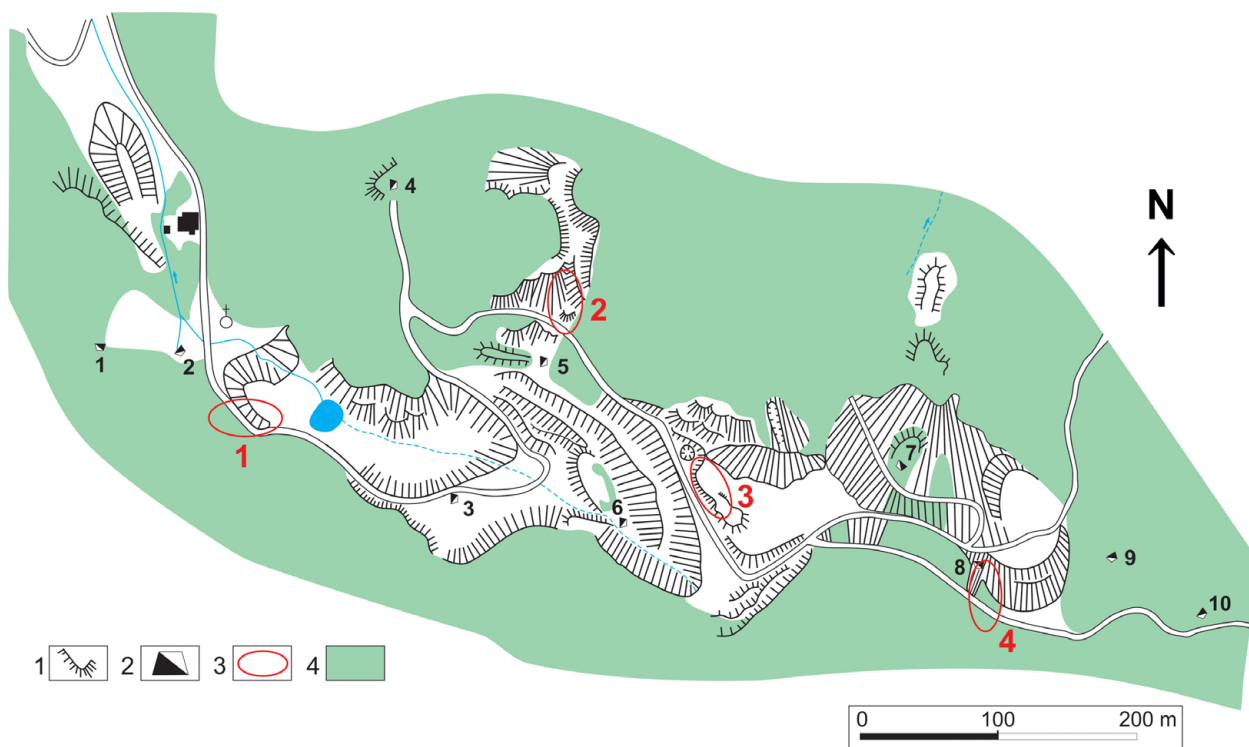
**Obr. 3** Svrchní část historických hald ložiska Piesky. Foto J. Sejkora, červenec 2011.

prezentované přítomností křemene, dolomitu, tetraedritu, chalkopyritu, pyritu, sfaleritu apod. V dalším (barytovém) stádiu převládá baryt doprovázený menším množstvím sulfidů. Nejmladší stádium je pak představováno realgarem a dawsonitem (Čillík et al. 1986; Kusein, Maťová 2002; Michňová, Ozdín 2010a,b).

Primární rudní mineralizace v okolí Špania Doliny a Starých Hor byla původně pokládána za stratiformní exhalančně-sedimentární typ (např. Slávik et al. 1967, Ilavský 1976; Čillík et al. 1986), dnes ale převládá názor o hydrotermálním původu zrudnění (Kubíny 1965; Kusein et al.

1989; Kusein, Maťová 2002; Michňová, Ozdín 2010a,b). Studium stabilních izotopů a fluidních inkluzí také dokládá hydrotermální vznik této mineralizace v teplotním rozsahu 156 - 330 °C z roztoků, které byly ovlivněné permskými evapority (Michňová, Ozdín 2010b).

Zejména v oblasti ložiska Piesky byla zjištěna pestrá asociace supergenních minerálů, představovaná alofanem, antleritem, aragonitem, azuritem, barytem, bariofarmakosideritem, brochantitem, camerolaitem až karbonát-cyanotrichitem, cornwallitem, devillínem, epsomit, erytrínem, goethitem, chalkantitem, chalkofylitem,



**Obr. 4** Přehledná mapa důlních prací a hald na ložisku Piesky. Legenda: 1 - haldy; 2 - štoly: 1 - dopravní překop, 2 - štola Piesky (Piesocká), 3 - štola č. V., 4 - štola P-4, 5 - štola P-3, 6 - štola Rudobanská, 7 - štola č. IV, 8 - štola č. III - Dolní štola (tzv. azuritka), 9 - štola č. II - Střední štola, 10 - štola č. I - Horní štola; 3 - místa odběru vzorků; 4 - lesní porost.





**Obr. 5** Místo odběru vzorků tetraedritu ve spodní části historických hald ložiska Piesky v blízkosti kapličky. Foto J. Sejkora, červenec 2012.



**Obr. 6** Zachovalé ústí novodobé průzkumné štoly Piesky ve spodní části historických hald ložiska Piesky; vzorky tetraedritu byly odebrány nad ústím štoly. Foto J. Sejkora, červenec 2012.



**Obr. 7** Historické haldy ve střední části ložiska Piesky. Foto J. Sejkora, srpen 2012.



jarositem, klinoklasem, kupritem, langitem, malachitem, ryzí mědí, olivenitem, posnjakitem, pseudomalachitem, sádrovcem a tyrolitem (Figuschová 1977, 1978; Pauliš 1977; Povondra, Řídkošil 1980; Řídkošil 1978, 1981; Řídkošil, Povondra 1982a,b; Števko, Sejkora 2012).

### Metodika výzkumu

Nábrusy studovaných vzorků byly pro výzkum v odraženém světle a následné chemické analýzy připraveny standardním leštěním pomocí diamantové suspenze. Optické vlastnosti v odraženém světle byly studovány pomocí mikroskopu Nikon Eclipse ME600.

Chemické složení studovaných minerálních fází bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha, analytik I. Macek a J. Sejkora) za podmínek: WD analýza, 25 kV, 20 nA, průměr svazku elektronů 0.7  $\mu\text{m}$ , použité standardy: Ag (AgLa), Bi (BiLa), CdTe (CdLa), Co (CoKa), CuFeS<sub>2</sub> (CuKa), FeS<sub>2</sub> (FeKa, SKa), HgTe (HgMa), NiAs

(NiKa, AsL $\beta$ ), PbCl<sub>2</sub> (ClKa), PbS (PbMa), PbSe (SeL $\beta$ ), Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (SbLa) a ZnS (ZnKa). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0.01 - 0.04 hm. % pro jednotlivé prvky). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985). Celkem bylo změřeno přes 320 bodových analýz z více jak 20 odebraných vzorků tetraedritu.

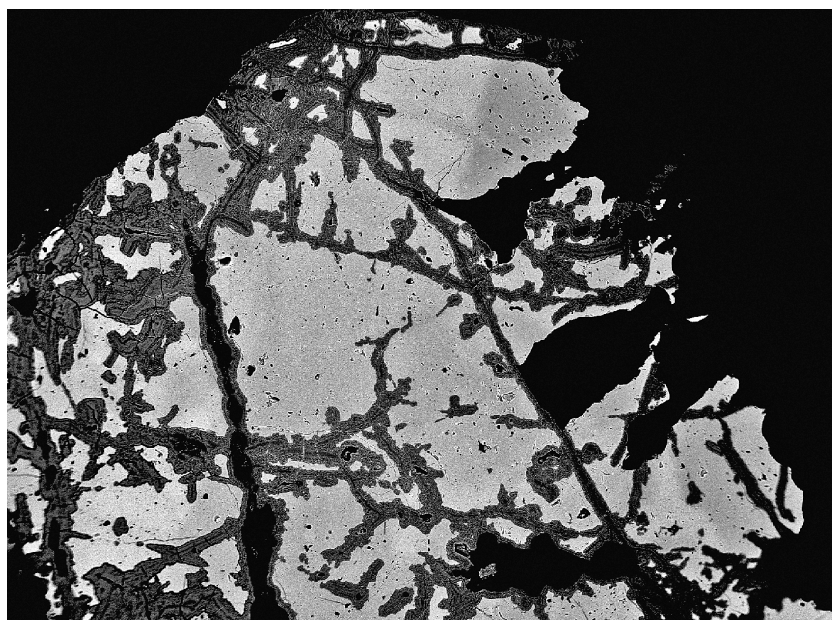
### Charakteristika studovaných vzorků tetraedritu

Vzhledem k relativně velkému prostorovému rozsahu ložiska Piesky bylo odebráno několik nezávislých sad vzorků pro jejich další podrobné chemické studium (obr. 4).

První sada vzorků byla odebrána ze spodní části hald v okolí historické kapličky (obr. 5) nad ústím novodobé průzkumné štoly Piesky (obr. 6). Odebraný materiál tak odpovídá materiálu historických hald; samozřejmě vzhledem k intenzivní těžbě historického haldového materiálu v celém prostoru ložiska realizovaném v 60. - 80. letech

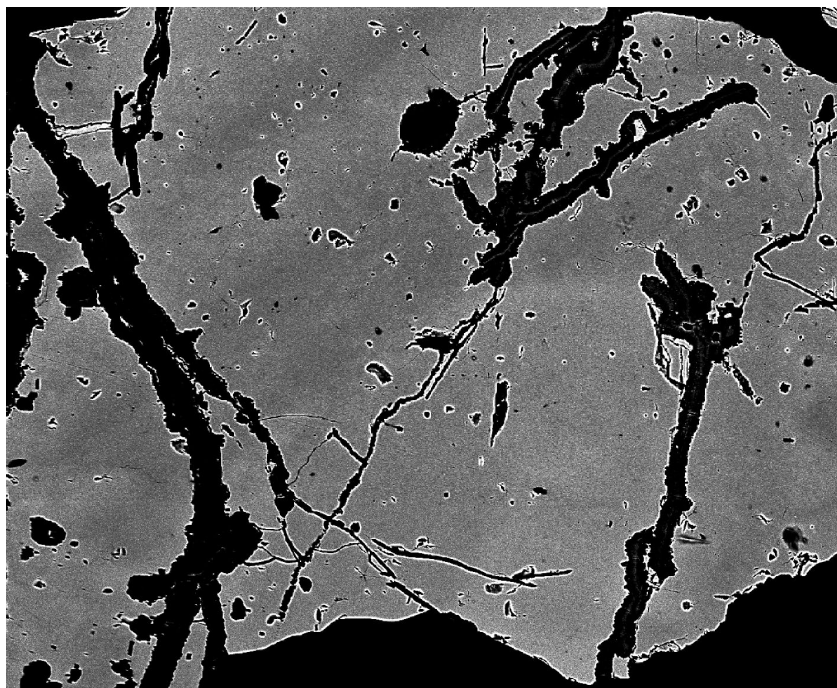


**Obr. 8** Odkryté ústí historické štoly ve střední části hald ložiska Piesky. Foto J. Sejkora, srpen 2012.



**Obr. 9** Difúzní zonalita tetraedritu z výchozu ve svrchní části hald ložiska Piesky; tmavší partie jsou bohatší As (As-Sb izomorfiie); tetraedrit je od trhlin intenzivně zatlačován supergenními produkty rozkladu (nejtmavší fáze). Šířka obrázku 2200  $\mu\text{m}$ , BSE foto J. Sejkora.





**Obr. 10** Difúzní zonalita tetraedritu ze střední části hald ložiska Piesky; tmavší partie jsou bohatší As (As-Sb izomorfie). Šířka obrázku 600  $\mu\text{m}$ , BSE foto J. Sejkora.



**Obr. 11** Výchoz zrudněných hornin ve svrchní části historických hald ložiska Piesky. Foto J. Sejkora, červenec 2011.



**Obr. 12** Průzkum historické štolky odkryté ve výchozu zrudněných hornin ve svrchní části hald ložiska Piesky. Foto J. Sejkora, srpen 2012.

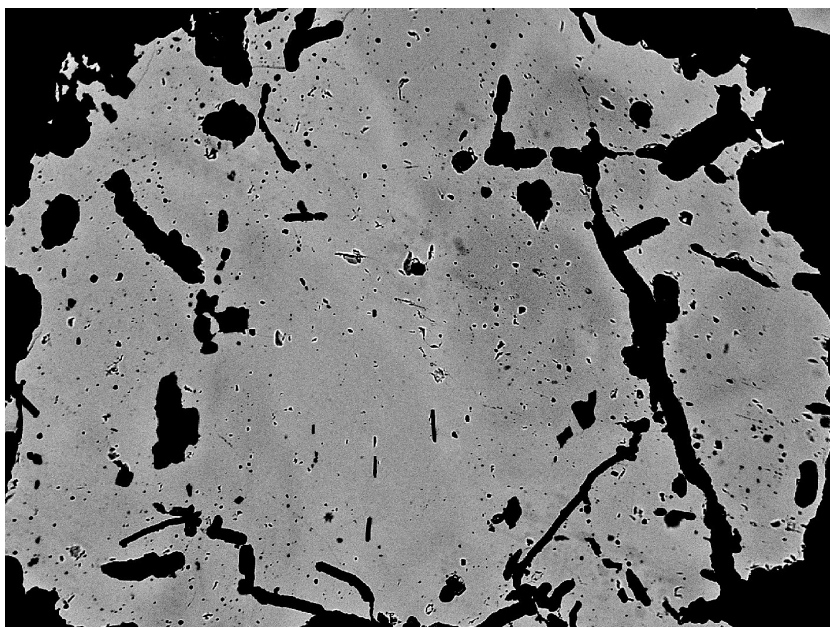


20. století nelze vyloučit jeho kontaminaci vzorky původně pocházejícími ze svrchnějších částí ložiska. Tetraedrit zde vytváří nealterovaná kovově lesklá nepravidelná zrna o velikosti do 3 cm vtroušená v křemenné žilovině a zrudněných horninách. Podle BSE obrazu jsou jeho zrna jen velmi nevýrazně zonální (Sb-As izomorfie) a lokálně srůstají s výrazně vzácnějším chalkopyritem.

Druhá sada vzorků pochází z historických hald ve střední části ložiska Piesky (obr. 7). Výskyty tetraedritu jsou zde vázány na mineralizované bloky (o velikosti do 1 m) nepravidelně rozptýlené v haldovém materiálu, při odběru vzorků bylo odkryto i ústí historické štolky (obr. 8); přímo uvnitř štoly však tetraedritové zrudnění zjištěno nebylo. Při odběru vzorků bylo zjištěno i poměrně velké množství fragmentů neglazované nebo zeleně glazované keramiky (podle pracovníků Archeologického ústavu SAV Nitra cca 15. - 16. století), nedokončený andezitový mlat, štípaná limnokvarcová industrie a místy relativně hojné výskyty polokulovitých radiálně paprscitých agregátů azuritu o průměru do 3 cm na trhlinách nezrudněných

hornin. Tetraedrit zde vytváří pouze nepravidelné kovově lesklé reliktu o velikosti do 1 cm velmi intenzivně alterované zelenými a žlutozelenými rentgenamorfními Sb-Cu-Fe „okry“ (obr. 9); v asociaci byly zjištěny relativně hojné výskyty supergenních Cu-arsenátů, zejména tyrolitu, chalkofylitu a klinoklasu (Števkó, Sejkora 2012). Podle BSE obrazu je studovaný tetraedrit nevýrazně difúzně zonální (obr. 10), pozorovaná zonalita je vyvolána Sb-As izomorfií.

Třetí sada vzorků byla odebrána z výchozu mineralizovaných hornin ve svrchní části ložiska Piesky (obr. 11) charakteristického bohatým vývojem supergenní mineralizace (minerály skupiny camerolaitu, antlerit, brochantit, azurit, malachit, cornwallit - pseudomalachit apod.). Při odběru vzorků bylo odkryto i ústí historické štolky - úpadnice (obr. 12). V materiálu z výchozu i ze štoly byly zjištěny výskyty supergenně nealterovaných agregátů tetraedritu o velikosti i více než 10 cm. V materiálu z výchozu však převládají spíše agregáty tetraedritu (o velikosti do několika cm) tvořící jen reliktu v žlutavě zelených rent-



**Obr. 13** Nepravidelná difúzní zonalita tetraedritu z výchozu ve svrchní části hald ložiska Piesky; tmavší partie jsou bohatší As (As-Sb izomorfie). Šířka obrázku 1200  $\mu\text{m}$ , BSE foto J. Sejkora.



**Obr. 14** Zbytky odebrané haldy v okolí Dolní štoly (průzkumná štola č. 3, tzv. „azuritka“). Foto J. Sejkora, červenec 2012.



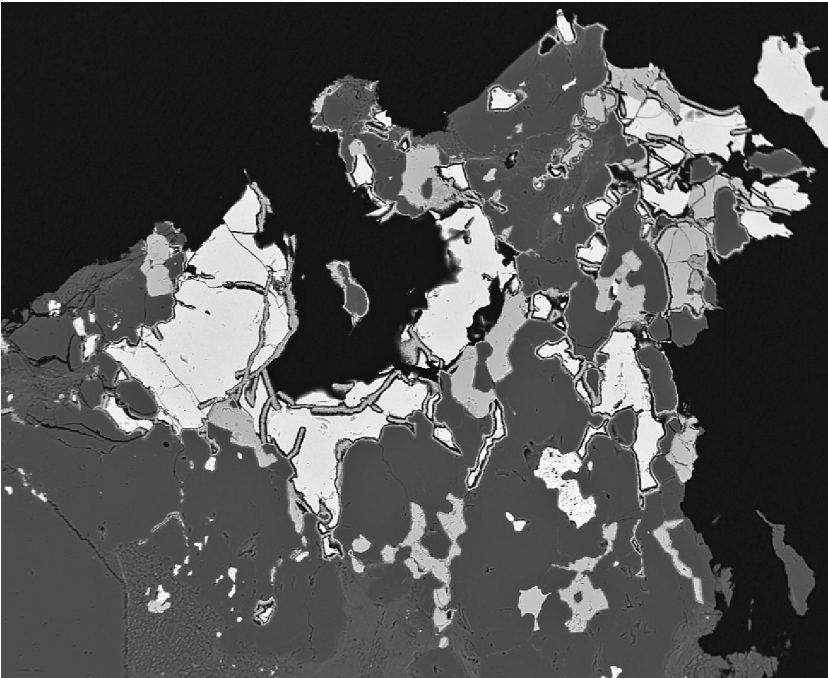
genamorfních Cu-Sb-Fe „okrech“. Podle studia v BSE je tento tetraedrit nepravidelně difúzně zonální (obr. 13), zjištěná zonalita je vyvolána Sb-As izomorfií.

Poslední, čtvrtá sada vzorků pochází z Dolní štoly (průzkumná štola č. 3, nazývaná „azuritka“) vyúsťující v pravé části velké částečně odebrané haldy ve svrchní části ložiska Piesky (obr. 14). Tetraedrit zde velmi vzácně vytváří nepravidelná zrna o velikosti nepřevyšující 1 cm v křemenné žilovině, často v asociaci s podřízeným chalkopyritem (obr. 15); v žilovině i okoložilných horninách jsou velmi hojné výskyty azuritu a lokálně i chalkofylitu. Podle BSE obrazu je tetraedrit nepravidelně až koncentricky zonální (obr. 16), nevýrazná zonalita je vyvolána Sb-As izomorfií.

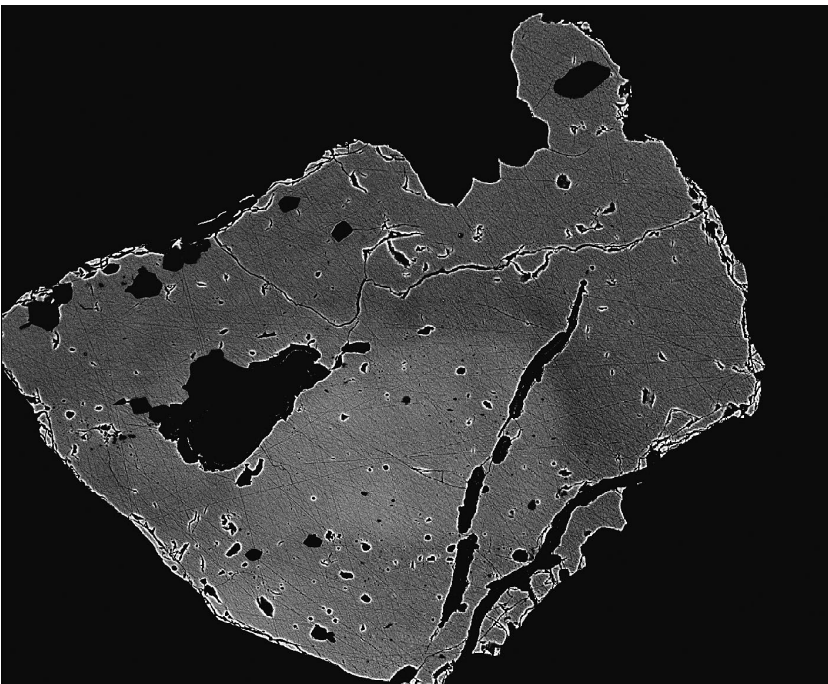
### Chemické složení tetraedritu a chalkopyritu z ložiska Piesky

Obecný vzorec minerálů skupiny **tetraedritu** je podle Sacka, Louckse (1985), Johnsona et al. (1986), Lynche (1989), Foita, Ulbrichta (2001) nebo Moëla et al. (2008) možno (zjednodušeně) vyjádřit jako  ${}^{\text{III}}(\text{Cu,Ag})_6 {}^{\text{IV}}[(\text{Cu,Ag})_4(\text{Fe,Zn,Cu,Hg,Cd})_2]_{\Sigma 6} (\text{Sb,As,Bi,Te})_4(\text{S,Se})_{13}$ . Ideální krajní chemický vzorec minerálů řady tetraedrit-tennantit je  $\text{Cu}_{12}(\text{Sb,As})_4\text{S}_{13}$ , což odpovídá přítomnosti 10 atomů jednomocné Cu a dvou atomů dvojmocné Cu. V sulfidech je značná tendence nahrazovat dvojmocnou Cu jinými dvojmocnými kationty (Fe, Zn, Hg), což vede v případě tetraedritu-tennantitu k intenzivním substitucím.

Chemické složení studovaných tetraedritů z jednotlivých dílčích lokalit ložiska Piesky (tab. 1 - 4) je relativně



**Obr. 15** Nepravidelná zrna tetraedritu (nejsvětější) a chalkopyritu (šedá) v křemenné žilovině, Dolní štola ve svrchní části hald ložiska Piesky. Šířka obrázku 1200  $\mu\text{m}$ , BSE foto J. Sejkora.



**Obr. 16** Nepravidelná až koncentrická difúzní zonalita tetraedritu z Dolní štoly ve svrchní části hald ložiska Piesky; tmavší partie jsou bohatší As (As-Sb izomorfiie). Šířka obrázku 600  $\mu\text{m}$ , BSE foto J. Sejkora.



**Tabulka 1** Reprezentativní chemické analýzy tetraedritu ze spodní části hald ložiska Piesky (hm. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ag	0.05	0.26	0.18	0.18	0.21	0.14	0.15	0.06	0.11	0.21	0.11	0.06	0.00	0.00
Fe	3.80	4.25	4.31	3.97	4.32	4.41	3.94	3.98	3.99	4.60	4.60	4.18	4.40	4.30
Zn	1.14	0.89	0.84	0.79	0.85	0.85	0.80	1.11	0.88	0.88	0.78	0.85	0.97	0.96
Cu	41.62	41.13	41.04	41.44	41.49	41.31	41.34	41.83	41.31	41.55	41.65	41.78	43.08	42.73
Sb	23.78	23.48	23.47	21.94	22.25	22.19	21.99	21.52	21.56	20.84	19.72	18.99	15.46	15.31
Bi	1.23	0.69	0.64	1.59	0.99	0.51	1.74	1.19	1.15	0.57	0.82	1.15	0.77	0.95
As	3.98	4.03	4.44	4.89	5.00	5.00	5.01	5.25	5.34	6.09	6.71	7.11	9.30	10.06
S	25.58	25.48	25.77	25.68	25.57	25.64	25.56	26.00	25.61	25.91	26.10	25.98	26.75	26.58
total	101.19	100.21	100.69	100.48	100.67	100.04	100.53	100.93	99.95	100.65	100.49	100.08	100.73	100.88
Ag	0.008	0.040	0.027	0.027	0.031	0.020	0.022	0.009	0.016	0.031	0.016	0.009	0.000	0.000
Cu	10.593	10.521	10.426	10.559	10.539	10.505	10.550	10.543	10.539	10.449	10.442	10.520	10.567	10.499
Ag+Cu	10.600	10.561	10.453	10.586	10.570	10.525	10.572	10.552	10.555	10.479	10.458	10.529	10.567	10.499
Fe	1.100	1.237	1.246	1.151	1.248	1.276	1.145	1.143	1.158	1.316	1.313	1.197	1.227	1.203
Zn	0.282	0.220	0.207	0.196	0.209	0.209	0.199	0.271	0.219	0.214	0.190	0.207	0.231	0.228
Fe+Zn	1.382	1.457	1.454	1.348	1.457	1.485	1.345	1.414	1.377	1.530	1.503	1.404	1.458	1.431
Sb	3.159	3.135	3.112	2.918	2.949	2.945	2.929	2.830	2.871	2.735	2.580	2.495	1.979	1.963
Bi	0.095	0.054	0.050	0.123	0.076	0.039	0.135	0.091	0.089	0.044	0.062	0.088	0.057	0.071
As	0.860	0.875	0.956	1.057	1.077	1.079	1.084	1.122	1.155	1.298	1.427	1.518	1.935	2.096
Sb+As+Bi	4.114	4.063	4.118	4.098	4.102	4.064	4.148	4.044	4.115	4.078	4.070	4.101	3.971	4.129
S	12.904	12.919	12.975	12.968	12.871	12.920	12.929	12.986	12.946	12.913	12.969	12.966	13.003	12.941
Fe/Zn	3.903	5.621	6.007	5.861	5.974	6.102	5.742	4.216	5.291	6.144	6.909	5.772	5.306	5.275
Sb/As	3.674	3.583	3.254	2.761	2.738	2.730	2.702	2.522	2.486	2.107	1.807	1.644	1.023	0.936

Koefficienty empirických vzorců počítány na bázi 29 *apfu*.**Tabulka 2** Reprezentativní chemické analýzy tetraedritu ze střední části hald ložiska Piesky (hm. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ag	0.05	0.21	0.11	0.13	0.15	0.09	0.11	0.06	0.07	0.06	0.09	0.18	0.22	0.16
Fe	4.40	4.44	4.30	4.46	4.36	4.09	4.10	4.00	4.48	3.89	3.88	4.11	4.16	4.30
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	0.77	0.74	0.77	0.76	0.78	1.13	1.16	1.25	0.57	1.28	1.26	0.83	0.80	0.62
Cu	41.70	41.79	41.72	41.75	41.72	41.58	41.56	41.38	41.54	40.97	40.97	41.25	41.17	41.24
Sb	18.48	18.21	18.43	18.48	18.63	18.75	19.30	19.81	20.38	21.34	21.65	21.87	21.92	22.65
Bi	0.87	0.80	1.15	1.11	0.96	1.03	0.94	0.79	0.86	1.04	0.94	0.88	0.85	0.73
As	7.90	7.66	7.75	7.53	7.50	7.33	7.01	6.81	6.18	5.55	5.48	5.26	5.27	4.55
S	26.27	26.10	26.36	26.30	26.16	26.31	26.12	26.13	25.98	25.79	25.79	25.72	25.74	25.66
total	100.43	99.95	100.58	100.52	100.31	100.30	100.29	100.22	100.04	100.02	100.05	100.10	100.13	99.90
Ag	0.008	0.031	0.017	0.020	0.023	0.013	0.017	0.009	0.010	0.009	0.013	0.027	0.032	0.024
Cu	10.411	10.479	10.411	10.425	10.450	10.410	10.435	10.407	10.490	10.424	10.422	10.496	10.473	10.529
Cu+Ag	10.419	10.510	10.428	10.445	10.472	10.423	10.452	10.416	10.500	10.433	10.435	10.523	10.506	10.552
Fe	1.249	1.265	1.222	1.267	1.244	1.164	1.172	1.144	1.287	1.127	1.122	1.190	1.205	1.248
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn	0.187	0.180	0.187	0.185	0.189	0.276	0.282	0.305	0.139	0.317	0.312	0.206	0.199	0.155
Fe+Zn+Pb	1.436	1.446	1.408	1.451	1.436	1.440	1.454	1.449	1.426	1.452	1.434	1.396	1.404	1.403
Sb	2.408	2.383	2.400	2.409	2.436	2.450	2.530	2.600	2.686	2.833	2.874	2.905	2.910	3.018
Bi	0.066	0.061	0.087	0.085	0.073	0.078	0.071	0.060	0.066	0.080	0.073	0.068	0.066	0.056
As	1.673	1.630	1.641	1.596	1.593	1.557	1.492	1.452	1.323	1.197	1.182	1.135	1.136	0.985
Sb+As+Bi	4.146	4.074	4.128	4.089	4.102	4.085	4.093	4.113	4.075	4.110	4.129	4.108	4.113	4.059
S	12.999	12.970	13.036	13.015	12.989	13.052	13.001	13.022	13.000	13.005	13.003	12.973	12.977	12.985
Fe/Zn	6.684	7.015	6.550	6.864	6.590	4.218	4.157	3.747	9.261	3.558	3.594	5.767	6.062	8.060
Sb/As	1.440	1.462	1.463	1.509	1.529	1.574	1.695	1.791	2.030	2.367	2.433	2.559	2.561	3.063

Koefficienty empirických vzorců počítány na bázi 29 *apfu*.



**Tabulka 3** Reprezentativní chemické analýzy tetraedritu z výchozu zrudněných hornin ve svrchní části hald ložiska Piesky (hm. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ag	0.06	0.10	0.12	0.08	0.00	0.12	0.06	0.07	0.18	0.13	0.17	0.12	0.11	0.17
Fe	4.04	3.39	3.88	3.88	3.94	4.04	3.92	3.88	3.64	3.85	3.11	3.83	3.92	4.06
Pb	0.00	0.00	0.00	0.11	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	0.98	2.34	1.25	1.30	1.10	1.56	1.20	1.52	1.31	1.15	2.58	1.91	1.61	1.74
Cu	41.88	41.22	41.51	41.57	41.30	40.77	40.90	40.70	40.76	40.66	40.46	39.87	40.08	39.98
Sb	17.30	18.96	19.17	19.42	20.53	21.28	21.15	21.87	22.51	22.20	22.60	23.48	23.53	24.10
Bi	0.60	0.51	0.90	0.54	0.57	0.62	1.43	0.96	0.61	1.40	0.78	0.86	0.95	0.91
As	8.80	7.11	6.92	6.94	6.46	5.93	5.29	4.98	5.04	4.91	4.46	4.25	4.13	3.71
S	26.45	26.15	26.20	26.11	25.97	26.09	25.90	25.93	25.87	25.56	25.52	25.71	25.76	25.56
total	100.11	99.79	99.94	99.95	99.97	100.41	99.83	99.91	99.92	99.91	99.67	100.01	100.08	100.22
Ag	0.009	0.015	0.018	0.012	0.000	0.018	0.009	0.011	0.027	0.019	0.025	0.018	0.016	0.025
Cu	10.420	10.364	10.443	10.460	10.441	10.282	10.419	10.356	10.390	10.428	10.384	10.213	10.260	10.258
Cu+Ag	10.429	10.380	10.461	10.472	10.441	10.301	10.428	10.367	10.417	10.447	10.409	10.230	10.276	10.283
Fe	1.144	0.969	1.110	1.110	1.132	1.159	1.135	1.123	1.055	1.124	0.907	1.116	1.141	1.184
Pb	0.000	0.000	0.000	0.008	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn	0.236	0.573	0.306	0.318	0.271	0.383	0.296	0.376	0.326	0.286	0.643	0.475	0.401	0.434
Fe+Zn+Pb	1.380	1.542	1.416	1.437	1.411	1.542	1.431	1.499	1.380	1.415	1.550	1.591	1.542	1.618
Sb	2.247	2.489	2.517	2.550	2.709	2.801	2.812	2.905	2.995	2.971	3.027	3.139	3.144	3.226
Bi	0.045	0.039	0.068	0.041	0.044	0.048	0.110	0.074	0.048	0.109	0.061	0.067	0.074	0.071
As	1.858	1.516	1.476	1.481	1.386	1.267	1.143	1.075	1.089	1.067	0.972	0.923	0.897	0.807
Sb+As+Bi	4.150	4.044	4.062	4.072	4.139	4.116	4.065	4.054	4.132	4.148	4.060	4.129	4.116	4.104
S	13.041	13.034	13.061	13.020	13.009	13.041	13.075	13.079	13.071	12.990	12.981	13.050	13.067	12.995
Fe/Zn	4.851	1.693	3.623	3.485	4.173	3.027	3.836	2.988	3.239	3.935	1.411	2.350	2.844	2.728
Sb/As	1.209	1.641	1.705	1.722	1.955	2.210	2.461	2.702	2.749	2.784	3.116	3.400	3.505	4.000

Koefficienty empirických vzorců počítány na bázi 29 apfu.

**Tabulka 4** Reprezentativní chemické analýzy tetraedritu z oblasti Dolní štoly (průzkumná štola č. 3, tzv. "azuritka") ve svrchní části hald ložiska Piesky (hm. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ag	0.17	0.16	0.11	0.15	0.15	0.12	0.13	0.13	0.16	0.08	0.10	0.12	0.09	0.11
Fe	2.80	2.92	2.98	3.03	2.96	3.03	3.08	3.09	3.30	3.28	3.29	3.33	3.36	3.32
Pb	0.20	0.16	0.28	0.19	0.03	0.11	0.23	0.11	0.00	0.22	0.05	0.09	0.13	0.18
Zn	2.64	2.62	2.62	2.54	2.54	2.41	2.42	2.41	2.44	2.32	2.28	2.30	2.25	2.29
Cu	40.36	40.77	40.82	41.21	41.00	41.19	41.03	41.33	41.92	41.71	41.59	41.93	41.54	41.83
Sb	25.17	23.87	23.58	22.92	23.07	22.33	21.54	20.97	20.15	19.19	18.92	18.44	18.20	18.17
Bi	0.47	0.64	0.56	0.59	1.08	0.92	1.14	1.16	0.54	0.33	0.88	0.47	0.48	0.96
As	2.74	3.76	4.02	4.24	4.27	4.85	5.36	5.53	6.36	6.64	6.89	7.23	7.52	7.63
S	24.98	25.24	25.32	25.33	25.36	25.36	25.33	25.60	26.55	25.83	25.44	25.95	25.85	25.91
total	99.53	100.12	100.29	100.19	100.46	100.32	100.24	100.32	101.40	99.60	99.43	99.86	99.41	100.40
Ag	0.026	0.024	0.017	0.022	0.022	0.019	0.020	0.019	0.023	0.012	0.015	0.018	0.013	0.016
Cu	10.508	10.497	10.478	10.557	10.504	10.533	10.497	10.513	10.406	10.541	10.576	10.538	10.486	10.499
Ag+Cu	10.533	10.520	10.495	10.578	10.527	10.552	10.516	10.532	10.429	10.553	10.591	10.556	10.499	10.515
Fe	0.831	0.855	0.869	0.883	0.864	0.881	0.896	0.894	0.932	0.943	0.952	0.953	0.964	0.948
Pb	0.016	0.012	0.022	0.015	0.002	0.008	0.018	0.008	0.000	0.017	0.004	0.007	0.010	0.014
Zn	0.669	0.656	0.654	0.632	0.632	0.600	0.601	0.597	0.588	0.569	0.564	0.562	0.551	0.558
Fe+Zn+Pb	1.515	1.522	1.545	1.530	1.498	1.490	1.515	1.499	1.519	1.529	1.520	1.523	1.525	1.520
Sb	3.421	3.207	3.159	3.065	3.086	2.981	2.876	2.784	2.611	2.531	2.512	2.419	2.398	2.380
Bi	0.037	0.050	0.043	0.046	0.084	0.071	0.089	0.090	0.040	0.026	0.068	0.036	0.037	0.073
As	0.605	0.821	0.876	0.920	0.927	1.053	1.162	1.194	1.338	1.424	1.486	1.540	1.610	1.624
Sb+As+Bi	4.063	4.079	4.078	4.031	4.097	4.105	4.127	4.067	3.990	3.980	4.065	3.995	4.045	4.077
S	12.889	12.879	12.882	12.861	12.878	12.853	12.842	12.902	13.062	12.938	12.824	12.926	12.931	12.888
Fe/Zn	1.242	1.304	1.329	1.398	1.368	1.468	1.490	1.498	1.585	1.657	1.686	1.695	1.750	1.698
Sb/As	5.656	3.905	3.606	3.331	3.328	2.832	2.475	2.331	1.951	1.778	1.690	1.571	1.490	1.465

Koefficienty empirických vzorců počítány na bázi 29 apfu.



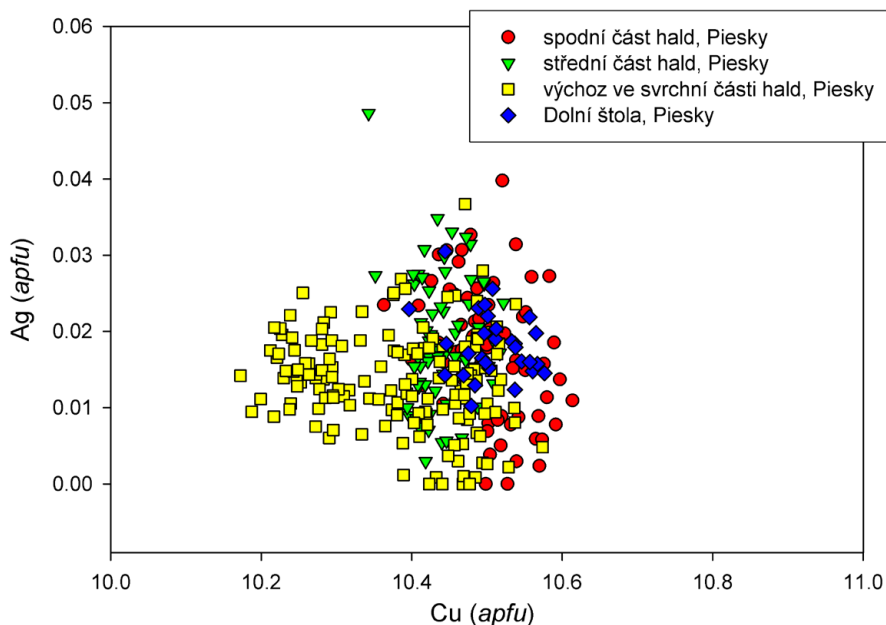
blízké, zjištěné nevelké rozdíly jsou podrobně diskutovány v následujícím textu. V trigonální pozici je v nevelkém rozsahu Cu pravidelně izomorfně zastupovaná Ag, z obrázku 17 je zřejmé, že není příliš výrazný rozdíl v obsazích Ag v tetraedritech z jednotlivých studovaných lokalit. Průměrný zjištěný obsah Ag je pouze 0.11 hm. % (tj. cca 0.02 *apfu*); průměrný poměr Cu : Ag (v hm. %) je pak cca 376 : 1.

Obsah dvojmocných kationtů (Fe, Zn a nepravidelně i minoritní Pb) v tetraedrické pozici se pohybuje v rozmezí jen cca 1.3 - 1.7 *apfu*; zjištěné obsahy zřetelně nižší než teoretická hodnota 2 *apfu* a současně nadbytek (0.2 - 0.6 *apfu*) Cu nad teoretickou hodnotu 10 *apfu* (obr. 18) nasvědčuje přítomnosti dvojmocné Cu v této pozici. Tetraedrity z jednotlivých studovaných dílčích lokalit se nejvýznamněji odlišují v obsazích Fe a Zn (obr. 19); nejvýrazněji odlišné jsou tetraedrity z Dolní štoly, které proti ostatním vykazují nižší obsahy Fe a zvýšené obsahy Zn. Podle obsahů Fe a Zn (a evidentně i  $\text{Cu}^{2+}$ ) je také možné rozlišit dvě skupiny tetraedritu z materiálu z výchozu ve svrchní části hald, naproti tomu složení tetraedritu ze

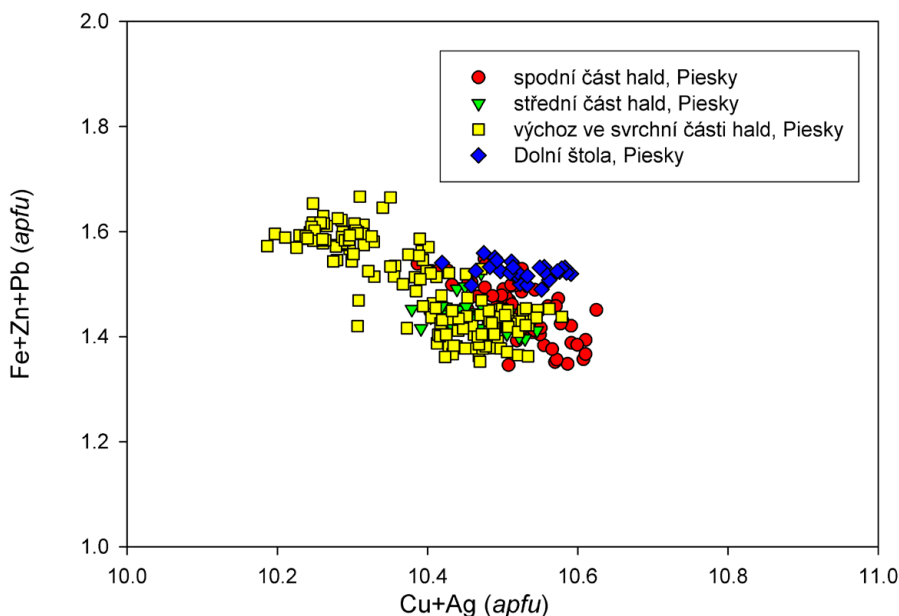
střední a spodní části hald je relativně blízké.

Zastoupení Sb a As se pro naprostou většinu studovaných vzorků z Piesků pohybuje ve stejném rozmezí (obr. 20), podle zjištěných obsahů se jedná o As-bohaté tetraedrity. Pouze nevýrazné zóny (o velikosti do 50  $\mu\text{m}$ ) v jednom vzorku ze spodní části hald se již pohybují kolem hranice tetraedrit/tennantit. Tennantit s vyšší převahou As nad Sb v rámci našeho výzkumu zjištěn nebyl. Poměry Sb/As a Fe/Zn ve studovaných tetraedritech korelují jen nevýrazně (obr. 21). Charakteristickým rysem pro všechny nově studované tetraedrity z Piesků jsou minoritní obsahy Bi v rozmezí 0.09 - 1.74 hm. % (do 0.14 *apfu*), z obrázku 22 je přitom zřejmé, že nejsou výraznější rozdíly v obsahu Bi v tetraedritech z jednotlivých studovaných dílčích lokalit.

Chemické složení **chalkopyritu** (tab. 5) lokálně zjištěného v asociaci s tetraedritem (spodní část hald, Dolní štola v nejsvrchnější části hald) je velmi blízké ideálnímu vzorci tohoto minerálu, zjištěny byly jen nepravidelné minoritní obsahy Pb, Bi a As nepřevyšující 0.30 hm. %.

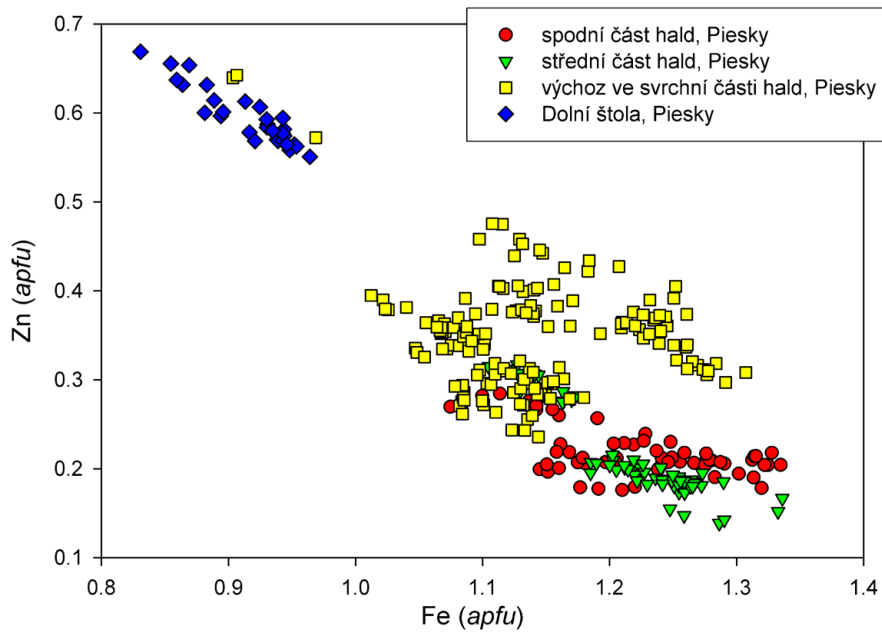


Obr. 17 Obsah Cu vs. Ag (*apfu*) pro studované tetraedrity z ložiska Piesky.

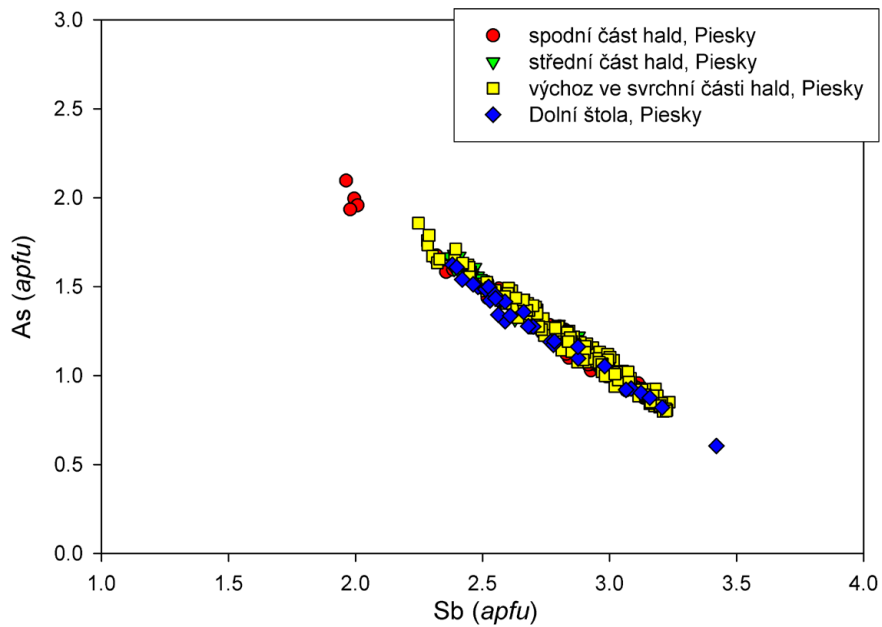


Obr. 18 Cu+Ag vs. Zn+Fe+Pb (vše *apfu*) pro studované tetraedrity z ložiska Piesky.

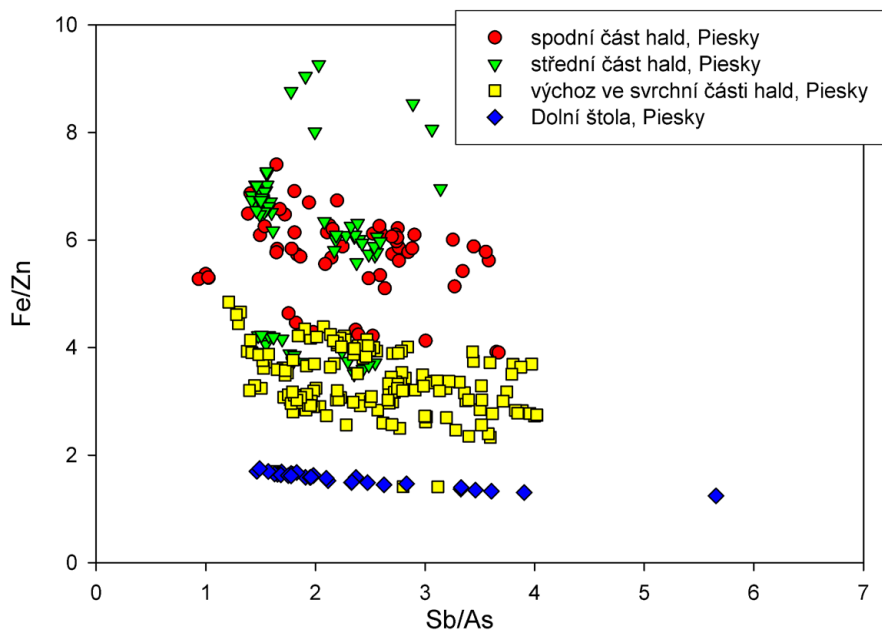




**Obr. 19** Obsahy Fe vs. Zn (apfu) pro studované tetraedry z ložiska Piesky.

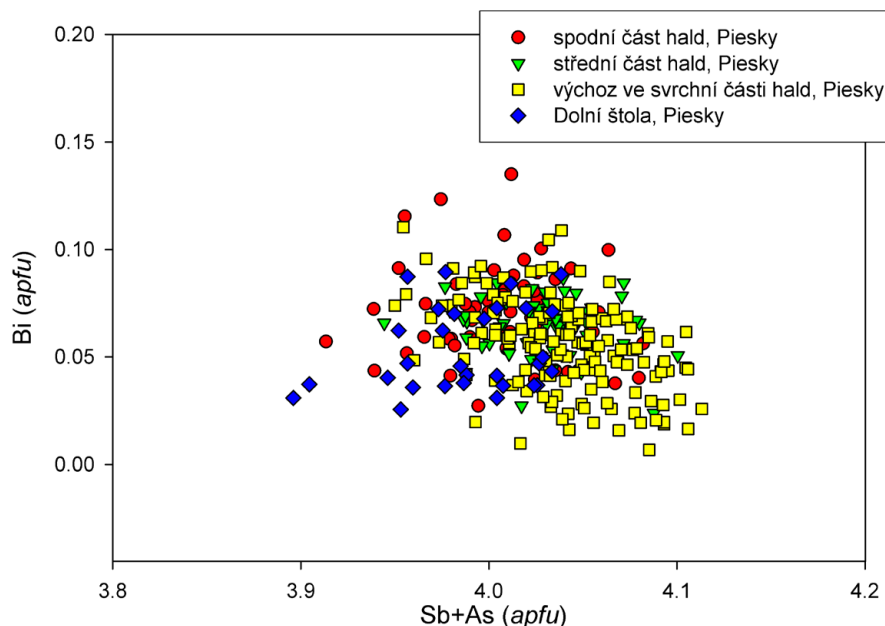


**Obr. 20** Obsahy Sb vs. As (apfu) pro studované tetraedry z ložiska Piesky.



**Obr. 21** Poměr Sb/As vs. Fe/Zn pro studované tetraedry z ložiska Piesky.





Obr. 22 Obsah Sb+As vs. Bi (apfu) pro studované tetraedrity z ložiska Piesky.

Tabulka 5 Chemické analýzy chalkopyritu z ložiska Piesky (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	mean	8	9	10	11	12
Fe	29.90	30.05	29.85	30.00	29.89	29.91	29.63	29.97	29.74	29.61	29.73	29.81	29.87	29.70
Pb	0.05	0.11	0.00	0.07	0.15	0.00	0.00	0.00	0.19	0.30	0.15	0.14	0.08	0.26
Cu	34.76	34.71	34.90	34.77	34.63	34.74	34.75	34.85	34.72	34.80	34.81	34.58	34.86	34.55
Bi	0.04	0.00	0.05	0.00	0.13	0.00	0.10	0.00	0.08	0.13	0.06	0.13	0.10	0.00
As	0.02	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S	34.97	34.96	34.91	34.78	35.22	35.05	35.05	34.80	34.77	34.43	34.70	34.68	35.00	35.01
total	99.74	99.83	99.71	99.62	100.10	99.70	99.53	99.71	99.50	99.27	99.45	99.34	99.90	99.53
Fe	0.985	0.990	0.984	0.990	0.982	0.985	0.978	0.989	0.984	0.985	0.984	0.988	0.983	0.981
Pb	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.002	0.003	0.001	0.001	0.001	0.002
Cu	1.007	1.004	1.011	1.009	0.999	1.005	1.007	1.010	1.010	1.017	1.013	1.007	1.008	1.003
Bi	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000
As	0.001	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Σ Me	1.993	1.995	1.996	2.000	1.985	1.990	1.986	2.001	1.996	2.005	1.999	1.998	1.993	1.986
S	2.007	2.005	2.004	2.000	2.014	2.010	2.014	1.999	2.004	1.994	2.001	2.002	2.007	2.014

Koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 4 apfu; mean 1-7: spodní část hald; mean 8-12: Dolní štola v nejsvrchnější části hald.

## Diskuse a závěr

Zjištěné relativně uniformní chemické složení tetraedritu z jednotlivých dílčích studovaných lokalit ložiska Piesky (As-bohaté tetraedrity, pravidelné obsahy Ag (velmi minoritní - kolem cca 0.02 apfu) a Bi (minoritní - do 0.14 apfu), obsahy Fe>Zn doprovázené evidentním uplatněním Cu<sup>2+</sup>) velmi dobře odpovídá charakteru nalezené supergenní mineralizace, vznikající rozkladem tetraedritu (Števkó, Sejkora 2012), neúplným chemickým analýzám tetraedritu z tohoto ložiska uváděným v nepublikované zprávě Čillíka et al. (1986) jako i starším výsledkům studia chemického složení tetraedritu z oblasti Špania Doliny (např. Bouška 1957; Novotný, Novák 1966) a Polkanové (Bouška 1957; Michňová, Ozdín 2010a). Naproti tomu výsledky chemických analýz uváděné pro tetraedrit z Piesků-Špania Doliny Michňovou (2009) se výrazně odlišují, zejména vysokými obsahy As (převaha tennantitu) a Zn a naopak nižšími nebo nulovými obsahy Ag, Fe a Bi. Nelze proto vyloučit, že zmíněná autorka měla k dispozici jen

vzorky ze zcela odlišné části ložiska Piesky nebo jiného ložiska rudního revíru Špania Dolina (např. průzkumná štola Piesky nebo štola Ivan).

Zajímavé je porovnání zjištěného průměrného poměru Cu : Ag (cca 376 : 1) v tetraedritu z ložiska Piesky s poměrem vytěženého Cu : Ag z oblasti rudního revíru Špania Dolina během 15. - 16. století (58.2 tis. t Cu a 111 t Ag - Bergfest 1951), který vychází na 525 : 1. Shoda zjištěných poměrů, pokud bereme v úvahu ztráty při získávání Ag při rafinaci Cu a původ části Cu z chalkopyritu bez obsahu Ag, je velmi dobrá a nasvědčuje, že veškeré získané Ag bylo v rámci tohoto rudního revíru původně rozptýlené jako jen zcela minoritní příměs v těžném tetraedritu.

## Poděkování

Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2013/01, 00023272).

## Literatura

- Bergfest A. (1951) Baníctvo v Španej Doline, na Starých Horách a v Potkanovej. *MS, archív Geofond, Bratislava, 1-150, 57992.*
- Bouška V. (1957) O chemismu a velikosti mřížkové konstanty některých slovenských tetraedritů z oblasti Nízkých Tater a z Banské Štiavnice. In: *Sbor. k osmdesátinám akad. F. Slavíka, Ústř. úst. geol., Praha, 43-53.*
- Čillík I., Kusein M., Makuša M., Šuchová M., Tupý P., Valko P., Dvoršťák J. (1986) Závěrečná správa úlohy Glezúr-Piesky, Špania Dolina-Mária šachta so stavom k 31.12.1986. *MS, archív Geofond, Bratislava, 1-336, 76110.*
- Figuschová M. (1977) Sekundárne minerály medi na ložisku Špania Dolina. In: *Hornická Příbram ve vědě a technice, sekce mineralogie rudných ložisek, 55-70.*
- Figuschová M. (1978) Posnjakit, antlerit a jarosit z ložiska Špania Dolina. *Miner. Slov. 10, 4, 383-384.*
- Foit F. F., Ulbricht M. E. (2001) Compositional variation in mercurian tetrahedrite-tennantite from the epithermal deposits of the Steeens and Pueblo Mountains, Harney County, Oregon. *Can. Mineral. 39, 819-830.*
- Ilavský J. (1976) Stratiform Copper deposits of the Western Carpathians, Czechoslovakia. *Econ. Geol. 71, 2, 423-432.*
- Jaroš J. (1966) Structure tectonique du bord Quest du noyau cristalin des Bases Tatras. *Geol. Sbor. 2, 191-200.*
- Jeleň S., Pršek J., Kovalenker V. A., Topa D., Sejkora J., Števko M., Ozdín D. (2012) Bismuth sulfosalts of cuprobismutite, pavonite and aikinite series from the Rozália mine, Hodruša-Hámre, Slovakia. *Can. Mineral. 50, 325-340.*
- Johnson N. E., Craig J. R., Rimstidt J. D. (1986) Compositional trends in tetrahedrite. *Can. Mineral. 24, 385-397.*
- Kravjanský I. (1957) Závěrečná zpráva o prevedenom prieskume na ložisku Piesky-Cu so stavom k 1.1.1957. *MS, archív Geofond, Bratislava, 1-105, 3250.*
- Kubíny D. (1962) Geologická pozícia starohorského kryštalinika. *Geol. Práce, Zoš. 62, 109-114.*
- Kubíny D. (1965) Niektoré poznatky o geológii širšieho okolia Španej Doliny. *Geol. Práce, Zpr. 37, 113-127.*
- Kusein M., Maťová V. (2002) Závěrečná správa: Komplexné zhodnotenie zatvoreného ložiska Špania Dolina. *MS, archív Geofond, Bratislava, 1-172, 84330.*
- Kusein M., Minko J., Mihálik F., Makuša M., Tupý P., Dvoršťák J. (1989) Závěrečná správa úlohy Špania Dolina-Ludvik šachta, VP so stavom k 31.8.1989. *MS, archív Geofond, Bratislava, 76104.*
- Laufek F., Sejkora J., Dušek M. (2010) The role of silver in the crystal structure of pyrargyrite: single-crystal diffraction study. *J. Geosci. 55, 161-167.*
- Liptáková Z. (1973) Kamenné mlaty zo Španej Doliny, okr. Banská Bystrica. *Archeologické rozhledy 25, 72-75.*
- Lynch J. V. G. (1989) Large-scale hydrothermal zoning reflected in the tetrahedrite-freibergite solid solution, Keno hill Ag-Pb-Zn district, Yukon. *Can. Mineral. 27, 383-400.*
- Maheľ M. (1964) Severogemeridné a hronské synklinórium v Centrálnych Karpatoch. *Čas. Mineral. Geol. 9, 4, 393-401.*
- Maheľ M., Kamenický J., Fusán O., Matějka A. (1967) Regionální geologie ČSSR, II. Západní Karpaty. 1-486, *Ústř. úst. geol., ČSAV, Praha.*
- Michňová J. (2009) Mineralogické a genetické štúdium primárnej hydrotermálnej mineralizácie na lokalitách v okolí Španej Doliny a Ľubietovej. *MS, PhD. práce, Prír. fak. KU Bratislava, 1-218.*
- Michňová J., Ozdín D. (2010a) Primárna hydrotermálna mineralizácia na lokalite Polkanová. *Miner. Slov. 42, 1, 69-78.*
- Michňová J., Ozdín D. (2010b) Genetic study of the primary hydrothermal mineralization in Špania Dolina and Ľubietová ore districts (Slovakia, Western Carpathians). *Acta Mineral. Petrogr., Abstract Series 6, 237.*
- Moëlo Y., Makovicky E., Mozgova N. N., Jambor J. L., Cook N., Pring A., Paar W., Nickel E. H., Graeser S., Karup-Møller S., Balic-Žunic T., Mumme W. G., Vurro F., Topa D., Bindi L., Bente K., Shimitu M. (2008) Sulfosalt systematics: a review. Report of the sulfosalt sub-committee of the IMA Commission on Ore Mineralogy. *Eur. J. Mineral. 20, 1, 7-46.*
- Novotný J., Novák F. (1966) Mineralogicko-geochemická studie tetraedritu ze Špania Doliny. *Čas. Mineral. Geol. 11, 3, 239-247.*
- Pauliš P. (1977) O vzácných druhotných nerostech z hald u Pieskú u Španie Doliny. *Čas. Mineral. Geol. 22, 1, 98-99.*
- Polák M., Filo I., Havrila M., Bezák V., Kohút M., Kováč P., Vozár J., Mello J., Maglay J., Elečko M., Vozárová A., Olšavský M., Siman P., Buček S., Siráňová Z., Hók J., Rakús M., Lexa J., Šimon L., Pristaš J., Kubeš P., Zakovič M., Liščák P., Žáková E., Boorová D., Vaněková H. (2003) Geologická mapa Starohorských vrchov, Čierťaže a severnej časti Zvolenskej kotliny. 1:50 000. *ŠGÚDŠ, Bratislava.*
- Pouchou J. L., Pichoir F. (1985) "PAP" (φρZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.). San Francisco Press, San Francisco, 104-106.*
- Povondra P., Řídkošil T. (1980) Brochantit z Pieskú a Ľubietové u Banské Bystrice. *Acta Univ. Carol., Geol. 1-2, 1-8.*
- Řídkošil T. (1978) K výskytu druhotných nerostu meďi v Pieskách u Banské Bystrice. *Čas. Mineral. Geol. 23, 4, 436-437.*
- Řídkošil T. (1981) Azurit a malachit z Pieskú u Banské Bystrice. *Čas. Mineral. Geol. 26, 3, 263-271.*
- Řídkošil T., Povondra P. (1982a) Nové údaje o antleritu z Pieskú u Banské Bystrice. *Čas. Mineral. Geol. 27, 1, 79-84.*
- Řídkošil T., Povondra P. (1982b) The relation between posnjakite and langite. *Neues Jb. Mineral. Mh. 16-28.*
- Sack R. O., Loucks R. R. (1985) Thermodynamic properties of tetrahedrite-tennantites: constraints on the interdependence of the Ag = Cu, Fe = Zn, Cu = Fe, and As = Sb exchange reactions. *Am. Mineral. 70, 1270-1289.*
- Sejkora J., Ozdín D., Laufek F., Plášil J., Litochleb J. (2011) Marruccite, a rare Hg sulfosalt from the Gelnica ore deposit (Slovak Republic), and its comparison with the type occurrence at Bucca della Vena mine (Italy). *J. Geosci. 56, 4, 399-408*
- Slávik J. (ed) (1967) Nerastné suroviny Slovenska. 1-510, *SVTL, Bratislava.*



- Škácha P., Sejkora J. (2013) Výskyt cinabaritu s mikroskopickým gortdrumitem na ložisku Vrančice u Příbrami (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 21, 1*, 57-61.
- Škácha P., Sejkora J., Knížek F., Slepíčka V., Litochleb J., Jebavá I. (2012) Výskyty unikátního monometalického stříbrného zrudnění na žíly H14F3 mezi 7. a 9. patrem šachty č. 21 Háje, příbramský uran-polymetalický revír (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 20, 2*, 230-254.
- Števkó M., Sejkora J. (2012) Supergene arsenates of copper from Špania Dolina-Piesky deposit, Central Slovakia. *Acta Mineral. Petrogr., Abstract Series 7*, 130.
- Točík A., Bublová H. (1985) Príspevok k výskumu zaniknutej ťažby medi na Slovensku. *Štúdiijné zvesti Archeologického ústavu SAV 21*, 47-135.
- Topa D., Sejkora J., Makovický E., Pršek J., Ozdín, D., Putz H., Dittrich H., Karup-Møller S. (2012) Chovanite,  $Pb_{15-2x}Sb_{14+2x}S_{36}O_x$  ( $x=0.2$ ), a new sulphosalt species from the Low Tatra Mountains, western Carpathians, Slovakia. *Eur. J. Mineral. 24*, 727-740.
- Venclík V., Škácha P., Sejkora J., Litochleb J., Plášil J. (2011) Meneghinit a boulangerit z lomu Prachovice v Železných horách, Česká republika. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 19, 1*, 35-39.
- Vozárová A., Vozár J. (1988) Late Paleozoic in Western Carpathians. 1-314, *Slovak Geological Survey, Bratislava*.
- Žebrák P. (1986) Další doklady pravěké těžby mědi v Španí Dolině-Piescích. *AVANS v roku 1985*, 256-257.