Ag-Bi-Hg mineralizace z ložiska Brod, příbramský uran-polymetalický revír (Česká republika)

Ag-Bi-Hg mineralization from the deposit Brod, uranium and base-metal ore district Příbram (Czech Republic)

JIŘÍ SEJKORA^{1)*}, PAVEL ŠKÁCHA¹⁾²⁾ A ZDENĚK DOLNÍČEK¹⁾

¹⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9; *e-mail: jiri_sejkora@nm.cz

²⁾Hornické muzeum Příbram, nám. Hynka Kličky 293, 261 01 Příbram VI

SEJKORA J, ŠKÁCHA P, DOLNÍČEK Z (2019) Ag-Bi-Hg mineralizace z ložiska Brod, příbramský uran-polymetalický revír (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 27(2): 259-268 ISSN 2570-7337

Abstract

The interesting Ag-Bi-Hg mineralization was found at sample originating from the deposit Brod (probably vein B117), uranium and base-metal ore district Příbram (Czech Republic). The ore minerals (bismuth, silver with variable Hg contents, bismuthinite, matildite, luanheite, polybasite, pearceite, acanthite and unnamed Ag₄HgS₂) occur in quartz - carbonate (calcite, dolomite, ankerite) gangue. The detailed description and quantitative chemical data for individual mineral phases are given. The succession of crystallization is following: bismuth \rightarrow Hg-silver (+luanheite?) \rightarrow bismuthinite \rightarrow matildite \rightarrow polybasite/pearceite; unnamed Ag₄HgS₂ \rightarrow acanthite. The origin of observed Ag-Bi-Hg association is interpreted in terms of low-temperature remobilization of bismuth from earlier mineralization (bismuth in arsenides of siderite-sulphidic stage or bismuth/Bi-tellurides of gold-bearing mineralization).

Key words: bismuth, silver, matildite, luanheite, unnamed Ag₄HgS₂, Brod deposit, uranium and base-metal ore district Příbram

Obdrženo 21. 7. 2019; přijato 17. 10. 2019

Úvod

Výskyty mineralizací s výraznějším zastoupením bismutu jsou v uran-polymetalickém revíru Příbram (Česká republika) obecně velmi vzácné. Všechny předchozí publikované výskyty jsou vázány na starší zlatonosnou křemennou mineralizaci, která vznikem předcházela vzniku polymetalických žil.

V prostoru příbramského uranového revíru Litochleb (1984) popisuje z Lešetic a Brodu výskyt bohaté asociace minerálů teluru a bismutu. Z haldy šachty č. 4 - Lešetice pochází nález tetradymitu, joséitu, bismutinitu, ryzího zlata, antimonitu, jamesonitu a berthieritu. Ryzí bismut zde byl zjištěn jako až 60 µm velké, alotriomorfní, silně odrazné a měkké inkluze.

Při výzkumu polymetalické žíly B128G5 (Brod) na 24. patře šachty č. 4 (Litochleb et al. 1984) byly zjištěny 0.5 - 3 cm mocné křemen-sulfidické žíly směru V-Z s pyritem, chalkopyritem, arzenopyritem, makroskopickými, stříbřitě šedými lístečkovými shluky Bi-Te minerálů (hlavně tetradymitu) v doprovodu šedých jehličkovitých agregátů (bismutinit?). Drobné inkluze elektra, které se vyskytují v doprovodných žilách siderit-sulfidického stádia v asociaci s gersdorffitem, skutteruditem a dyskrazitem, byly Litochlebem et al. (1984) interpretovány jako produkt regenerace mladšími hydrotermálními roztoky ze starých zlatonosných křemenných žil.

Bohatá zlatonosná a polymetalická mineralizace byla

zjištěna na 20. patře žíly Bt23C (Litochleb et al. 2006). Na této lokalitě došlo k regeneraci polymetalické mineralizace do trhlin v křemenné žilovině následně vyplněných dolomit-ankeritickým karbonátem. Hlavním rudním minerálem zarůstajícím do křemene je arzenopyrit. Často zde bylo zjištěno zastoupení minerálů z řady zlato - stříbro, tetradymit, tsumoit, aurostibit, dyskrazit a další. Ryzí bismut tvoří až 10 µm velké inkluze zarůstající do zlata.

Velmi drobné inkluze ryzího bismutu ojediněle srůstající s matilditem byly zjištěny v asociaci s arsenidy Fe a Ni společně s Co-bohatým dolomitem na vzorku z ložiska Kamenná (sbírky NM v Praze, *nepublikované analýzy autorů*).

Dva výskyty žil staré zlatonosné formace byly zjištěny v prostoru příbramského uran-polymetalického revíru už v prostoru hornin středočeského plutonického komplexu. Žíly zlatonosné křemenné mineralizace s bohatou asociací minerálů bismutu v asociaci s ryzím zlatem byly zjištěny při ražbě chodeb podzemního zásobníku plynu ze šachty č. 16 (Litochleb et al. 2000a). Je odsud uváděn ryzí bismut ve formě až 1 mm velkých zrn, tetradymit, joséit B, cosalit, kobellit, Bi-tintinait a Bi-boulangerit. V asociaci bylo také zjištěno nejmladší zlato s obsahy Ag 6.05 - 10.79 hm. %. Tsumoit, tellurobismutit, tetradymit a ryzí zlato byly také zjištěny ze zlatonosných křemenných žil z Bytízu z přípovrchových pracích na dole Prokop (Litochleb, Šrein 2002; Litochleb et al. 2005).



- Obr. 1 Studovaný vzorek (8 × 6.5 × 3.5 cm) tvořený převážně tmavě šedým karbonátem s četnými inkluzemi rudních minerálů; Příbram - Brod; foto P. Škácha.
- **Obr. 2** Agregáty Hg-bohatého stříbra srůstajícího se štěpnými krémovými agregáty ryzího bismutu zarůstajícího do křemenné žilky v karbonátové žilné výplni; Příbram - Brod; výška záběru 6.7 mm.; foto P. Škácha.



Charakteristika výskytu

Příbramský uran-polymetalický revír je známý výskytem bonanzových akumulací stříbra. Kromě jejich nejhojnějších výskytů na ložisku Háje (šachta č. 21), byla rozsáhlá bonanzová akumulace ryzího stříbra zjištěna také na žíle B117 na šachtě č. 6 (ložisko Brod), odkud pravděpodobně pochází studovaný vzorek. Žíla B117 náleží do systému hydrotermálních rudních žil okrajové sv. části ložiska Brod, otevřeného ze šachet č. 5 a 6. l když je žíla B117 technicky přiřazována k brodskému ložisku (odkud byla dobývána), geologicky již náleží do jeruzalémského žilného uzlu (Komínek et al. 1995). V jeruzalémském úseku je vyčleňován jediný žilný uzel J1-J38. Žilný uzel je tvořen hlavně strmými pravými žilami směru S-J. Mnohem méně jsou v uzlu zastoupeny pravé žíly směru SV-JZ a mírněji ukloněné ložní žíly směru S-J až SV-JZ.

Strukturně je žíla B117 řazena do haťského poruchového pásma, probíhajícího horninami dobříšské skupiny svrchního proterozoika v jv. křídle příbramské antiklinály, v těsném kontaktu středočeského plutonického komplexu. Jedná se o strukturu směru SZ-JV se strmým sklonem k SV, zpeřenou k hlavní podélné tektonické poruše směru SV-JZ, tzv. dědovskému zlomu (Litochleb et al. 2002). Žíla B117 byla sledována mezi 3. a 17. patrem, vertikálně byla ověřena v hloubkovém intervalu 630 m, horizontálně na vzdálenost až 3045 m. Maximální zjištěná mocnost





Obr. 3 Bismut (žlutavý/krémový) a stříbro (nejsvětlejší) zatlačované matilditem (modrošedý/tmavě hnědý); Příbram -Brod; šířka záběru 300 μm, foto v odraženém světle (vlevo - 1 nikol, vpravo částečně zkřížené nikoly) P. Škácha.

byla až 120 cm, průměrně se pohybovala okolo 25 cm (Komínek et al. 1995).

Bonanzové akumulace ryzího stříbra na žíle B117 byly studovány Litochlebem et al. (2002). Při tomto výzkumu byla zjištěna bohatá asociace minerálů stříbra, arsenidů, sulfidů a sulfosolí. Náš příspěvek je zaměřen na vzorek neobvyklé regenerované stříbrné mineralizace, pocházející pravděpodobně ze žíly B117, který je ojedinělý společným výskytem stříbrné a bismutové mineralizace.

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 následné chemické analýzy připraveny standardním leštěním pomocí diamantové suspenze. Optické vlastnosti v odraženém světle byly studovány pomocí mikroskopu Nikon Eclipse ME600 s digitální kamerou Nikon DXM1200F.

Chemické složení ryzích kovů a sulfidů bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha, analytik Jiří Sejkora) za podmínek: vlnově disperzní analýza, napětí 25 kV, proud 5 nA, průměr svazku 4 µm, standardy a použité analytické čáry: CuFeS₂ (SKα, CuKα), Ag (AgLα), Bi₂Se₃ (BiMβ), CdTe (CdLα), FeS₂ (FeKα), HgTe (HgLα), NiAs (AsLβ), PbS (PbMα), PbSe (SeLβ), Sb₂S₃ (SbLα), ZnS (ZnKα), Mn (MnKα), Au (AuMα), PbTe (TeLα), Sn (SnLα), NaCl (ClKα), Ge (GeLα) a GaAs (GaLα). Chemické složení karbonátů bylo studováno na stejném přístroji (analytik Zdeněk Dolníček) za podmínek: vlnově disperzní analýza, urychlovací napětí 15 kV, proud svazku 5 nA, průměr svazku 4 µm, standardy a použité analytické čáry: albit (NaKα), apatit (PKα), baryt (BaLβ), celestin (SKα, SrLβ), diopsid (MgKα), hematit (FeKα), chalkopyrit (CuKα), rodonit (MnKα), vanadinit (PbMα), wollastonit (CaKα, SiKα) a zinkit (ZnKα). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0.03 - 0.1 hm. % pro jednotlivé prvky). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

Charakteristika mineralizace

Studovaný vzorek o velikosti 8 × 6.5 × 3.5 cm, pocházející ze šachty č. 5 - Brod, je tvořen převážně tmavě šedým karbonátem s četnými inkluzemi rudních minerálů (obr. 1). Jen lokálně na vzorku vystupují i partie narůžověle (pravděpodobně vliv příměsi Mn) zbarvených karbonátů. Nejstarší součástí žiloviny jsou poměrně časté žilky většinou záhnědového křemene, místy zbarveného oxidy Fe do hnědočervena. V šedém karbonátu vystupují četné tmavě naběhlé agregáty stříbra do velikosti až 5 mm (obr. 2) doprovázené štěpnými zrny ryzího bismutu a dalšími dále popisovanými minerály.

Nejstarší rudní fází jsou ve studovaném vzorku velmi hojná štěpná alotriomorfní zrna **ryzího bismutu** o velikosti do 0.7 mm, často zatlačovaná mladším stříbrem a matilditem (obr. 3,4), v jednom případě byla pozorována i zrna ryzího bismutu nejdříve zatlačovaná bismutinitem a pak matilditem (obr. 5). Podle výsledků kvantitativních chemických analýz (28 měřených bodů) je bismut zcela čistý bez přítomnosti jakéhokoliv dalšího prvku nad detekčním limitem přístroje.

Bismutinit byl pozorován jen ojediněle jako nepravidelná zrna o velikosti do 40 µm zatlačující bismut a dále intenzivně zatlačované matilditem (obr. 5). Chemické složení bismutinitu je velmi jednoduché - obsahuje pouze Bi a S bez přítomnosti dalších prvků (tab. 1), jeho empirický vzorec (průměr 11 analýz) lze na bázi 5 *apfu* vyjádřit jako Bi₁₉₆S₃₀₄.





Obr. 4 Štěpné agregáty bismutu (bílý) zatlačované stříbrem (šedé); Příbram - Brod; šířka záběru 450 μm, BSE foto J. Sejkora.

Obr. 5 Agregáty bismutu (bílý) zatlačované bismutinitem (světle šedý) a nejmladším matilditem (tmavě šedý); Příbram - Brod; šířka záběru 230 µm, BSE foto J. Sejkora.

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Bi	80.24	79.39	79.45	79.77	80.00	80.02	80.14	80.35	80.51	80.66	80.68	81.66
S	19.08	18.92	19.02	19.05	19.27	19.16	19.24	19.34	19.47	19.28	19.20	17.92
total	99.32	98.31	98.47	98.83	99.27	99.17	99.38	99.68	99.98	99.94	99.88	99.58
Bi	1.961	1.958	1.953	1.956	1.946	1.953	1.950	1.946	1.941	1.955	1.960	2.057
S	3.039	3.042	3.047	3.044	3.054	3.047	3.050	3.054	3.059	3.045	3.040	2.943
mean -	průměr 11 l	bodových	analýz, l	báze přep	počtu 5 <i>a</i> j	ofu.						

 Tabulka 1 Chemické složení bismutinitu (hm. %)

Matildit je ve studovaném materiálu hojný, nejčastěji vystupuje jako agregáty zatlačující starší bismut a stříbro (obr. 3,6), bismutinit (obr. 5) nebo jako difuzní lemy kolem Hg-bohatého stříbra (obr. 7) a monominerální alotriomorfní agregáty o velikosti do 200 µm v karbonátové žilovině. Chemické složení matilditu (tab. 2) odpovídá ideálnímu vzorci tohoto minerálu, vedle Ag, Bi a S byly jen ojediněle zjištěny minoritní obsahy As nepřevyšující 0.01 *apfu*. Z chemických analýz (průměr 14 bodů) byl na bázi 4 *apfu* vypočten empirický vzorec Ag_{1.02}Bi_{0.96}S_{2.02}.

Stříbro je spolu s bismutem převažující a velmi hojnou rudní součástí studovaného vzorku. Vytváří velmi hojné alotriomorfní agregáty o velikosti do 5 mm (obr. 2). Místy zatlačuje starší bismut (obr. 3,4) a je zatlačováno mladším matilditem (obr. 3,7). V BSE obraze je část agregátů stříbra zřetelně nepravidelně šlírovitě

zonální (obr. 8); pozorovaná zonalita je vyvolána izomorfními obsahy Hg v rozmezí 0.46 - 16.73 hm. %. Partie s nejvyššími obsahy Hg tvoří nepravidelné zóny až šlíry v celém objemu studovaných agregátů, na rozdíl od vzorků z blízké bonanzové akumulace stříbra na žíle B117 (Litochleb et al. 2002) nebo sousedního březohorského polymetalického revíru (Březové Hory - Litochlebová et al. 1995; Bohutín - Litochleb et al. 2000b), kde jsou vždy na Hg nejbohatší okrajové partie agregátů stříbra. Rozsah HgAg 1 substituce ve studovaném stříbře (0.25 - 9.61 at. %, obr. 9) je zřetelně vyšší než je uváděno pro vzorky stříbra z bonanzové akumulace na žíle B117 (do 6.79 hm. %, tj. 3.7 at. % Hg; Litochleb et al. 2002). Podobně zvýšené obsahy Hg jsou uváděny pro stříbro z bonanz v oblasti ložiska Háje (do 18.1 hm. % Hg; Litochleb, Šrein 1994) a srovnatelné obsahy jsou známy pro některá stříbra ze sousedního březohorského rudního revíru - až 14.55



Obr. 6 Agregáty bismutu (bílý) zatlačované matilditem (šedý); Příbram - Brod; šířka záběru 180 μm, BSE foto J. Sejkora.

			5
Ê	S i	/ 5	¥
and the		5	
A . A			

Obr. 7 Agregáty stříbra (tmavě šedé) difuzně zatlačované matilditem (bílý); Příbram - Brod; šířka záběru 300 μm, BSE foto J. Sejkora.

Tabul	Fabulka 2 Chemické složení matilditu (hm. %)														
	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ag	28.61	28.33	28.71	28.33	28.36	28.43	28.40	28.78	28.20	28.86	28.66	28.42	28.82	28.52	29.78
Bi	52.55	52.60	52.21	52.55	52.61	52.59	52.72	52.26	52.81	52.22	52.42	52.79	52.70	52.76	52.41
As	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.10
S	16.91	16.80	16.90	16.95	16.87	16.89	16.84	16.93	16.96	16.93	16.98	16.89	16.76	17.05	16.92
total	98.08	97.73	97.82	97.83	97.84	97.91	97.96	97.97	97.97	98.01	98.06	98.10	98.28	98.39	99.21
Ag	1.016	1.012	1.020	1.007	1.010	1.012	1.012	1.021	1.003	1.024	1.016	1.011	1.025	1.008	1.046
Bi	0.963	0.970	0.958	0.965	0.968	0.966	0.970	0.957	0.969	0.956	0.959	0.969	0.968	0.962	0.950
As	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.005
S	2.020	2.019	2.022	2.028	2.022	2.022	2.019	2.021	2.028	2.020	2.025	2.020	2.007	2.027	1.999
mean	nean - průměr 14 bodových analýz, báze přepočtu 4 <i>apfu</i> .														



Obr. 8 Zonální agregáty stříbra (čím světlejší, tím větší obsahy Hg) uzavírající drobná zrna bismutu (bílý); Příbram - Brod; šířka záběru 750 µm, BSE foto J. Sejkora.

hm. % Hg uvádějí Litochlebová et al. (1995) pro okrajové části zrn stříbra z Václavské žíly (ložisko Březové Hory) nebo až 20.16 hm. % Hg ve stříbře ze Řimbabské severozápadní žíly na ložisku Bohutín (Litochleb et al. 2000b). Při studiu chemického složení stříbra (tab. 3) byly vedle obsahů Hg zjištěny pravidelné minoritní obsahy As (do 0.71 hm. %), Te (do 0.40 hm. %) a lokálně i Cl (do 0.20 hm. %). Akantit byl vzácně pozorován na puklině karbonátové žiloviny v podobě zaoblených plíškovitých agregátů o velikosti do 2 mm. V nábrusech vystupuje akantit jen nehojně jako monominerální alotriomorfní zrna o velikosti do 150 µm; v jednom případě byl pozorován agregát akantitu srůstající s matilditem a uzavírající tabulkovité krystaly polybazitu (obr. 10). Při studiu chemického složení akantitu byly zjištěny jen obsahy Ag a S; vzhledem



Obr. 9 Graf Ag vs. Hg (at. %) pro minerály systému Ag - Hg z Příbrami - Brodu.

Tabulka 3	Chemické	složení	stříbra	(hm.	%)
-----------	----------	---------	---------	------	----

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Ag	98.58	97.19	95.45	95.54	93.85	93.28	91.60	91.97	91.42	89.87	89.67	86.88	87.37	83.88	83.83
Hg	0.46	1.96	3.24	3.25	4.92	5.65	7.04	7.54	8.02	9.44	9.83	12.01	12.37	15.68	16.73
As	0.21	0.12	0.48	0.39	0.18	0.16	0.24	0.30	0.36	0.15	0.31	0.71	0.00	0.10	0.11
Те	0.29	0.33	0.32	0.30	0.20	0.36	0.29	0.20	0.23	0.40	0.26	0.32	0.23	0.27	0.23
CI	0.09	0.10	0.11	0.10	0.12	0.15	0.19	0.11	0.00	0.10	0.08	0.06	0.07	0.13	0.12
total	99.63	99.70	99.60	99.58	99.27	99.60	99.36	100.12	100.03	99.96	100.15	99.98	100.04	100.06	101.02
Ag	0.989	0.982	0.969	0.971	0.965	0.959	0.949	0.949	0.948	0.938	0.935	0.916	0.925	0.901	0.896
Hg	0.002	0.011	0.018	0.018	0.027	0.031	0.039	0.042	0.045	0.053	0.055	0.068	0.070	0.091	0.096
As	0.003	0.002	0.007	0.006	0.003	0.002	0.004	0.004	0.005	0.002	0.005	0.011	0.000	0.002	0.002
Те	0.002	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.002	0.002	0.004	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002
CI	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.005	0.006	0.003	0.000	0.003	0.003	0.002	0.002	0.004	0.004
1-15: (repreze	ntativn	í bodov	vé analv	ýzv z ce	elkem ⁻	124 zm	ěřených	bodů, b	áze pře	počtu 1	apfu.			



Obr. 10 Tabulkovité krystaly polybazitu (tmavěji šedý) zarůstající do agregátu akantitu (světleji šedý) srůstajícího s matilditem (bílý); v levé spodní části obrázku vystupuje srostlice tabulkovitých krystalů pearceitu (tmavě šedý); Příbram - Brod; šířka záběru 320 µm, BSE foto J. Sejkora.

Obr. 11 Drobná nepravidelná zrna luanheitu (bílý) alterovaná Ag-Hg-S fází (světle šedá), která je zatlačována akantitem (tmavě šedý); Příbram - Brod; šířka záběru 320 μm, BSE foto J. Sejkora.

k výrazné nestabilitě akantitu pod elektronovým svazkem nebylo možné pro tento minerální druh získat reprezentativní kvantitativní chemická data.

Amalgam stříbra, pravděpodobně blízký luanheitu, byl pozorován jen jako ojedinělá nepravidelná zrna o velikosti do 10 µm alterovaná mladší Ag-Hg-S fází (obr. 11). Zjištěné chemické složení (tab. 4) se blíží publikovaným analýzám pro luanheit (obr. 12), jeho empirický vzorec

Tabulka 4 Chemicke složeni luanneltu (nm. %)														
	mean	1	2	3	4	5	6							
Ag	67.51	70.28	67.95	64.88	66.20	68.89	66.85							
Hg	32.95	32.02	33.61	33.73	35.45	31.07	31.81							
Те	0.17	0.29	0.00	0.14	0.18	0.16	0.22							
total	100.62	102.59	101.56	98.75	101.83	100.12	98.88							
Ag	3.163	3.204	3.160	3.122	3.100	3.214	3.178							
Hg	0.830	0.785	0.840	0.873	0.893	0.780	0.813							
Те	0.007	0.011	0.000	0.006	0.007	0.006	0.009							

mean - průměr 6 bodových analýz, báze přepočtu 4 apfu



Obr. 12 Graf Ag vs. Hg (at. %) pro amalgam stříbra z Příbrami - Brodu ve srovnání s publikovanými daty luanheitu (Shao et al. 1984; Peterec et al. 1990; Háber et al. 1992; Evstigneeva et al. 2000; Litochleb et al. 2000c; Dolníček et al. 2019a).



Obr. 13 Graf As/(As+Sb) vs. Cu (apfu) pro minerály skupiny polybazitu z Příbrami - Brodu.

(průměr 6 analýz) můžeme vyjádřit na bázi 4 apfu jako Ag_{3 16}Hg_{0.84}. Existence luanheitu jako samostatného minerálního druhu v systému Ag-Hg je dosud otevřeným problémem (Cipriani et al. 1993), na rozdíl od dalších Ag-Hg fází (např. schachnerit nebo moschellandsbergit) nebyl dosud syntetizován. Ve fázovém diagramu Ag-Hg luanheit sice spadá atomárním i hmotnostním podílem Hg do širokého pole kubického Hg-stříbra (α-fáze), současně se

ale od něj odlišuje některými fyzikálními parametry.

Polybazit byl ve studovaném materiálu zjištěn jen velmi vzácně v jednom nábruse; vytváří srostlice tence tabulkovitých krystalů o délce do 70 µm zarůstajících do akantitu (obr. 10), v asociaci s matilditem. Jeho Asdominantní analog, pearceit, byl zjištěn stejně vzácně v podobě srostlice tabulkovitých krystalů o délce do 50 um zarůstající do karbonátové žiloviny (obr. 10). Nomenklatura minerálů skupiny polybazitu byla zpracována na základě vyřešení krystalových struktur různých členů a jejich polytypů (Bindi et al. 2007) a navržen byl obecný vzorec [Ag_oCuS₄][(Ag, Cu)₆(As,Sb)₂S₇]. Pro studovaný polybazit (tab. 5) jsou charakteristické obsahy Cu v rozmezí 0.74 - 0.85 apfu a As v rozmezí 0.72 - 0.90 apfu (obr. 13); v aniontu byly vedle S zjištěny i minoritní obsahy CI (do 0.06 apfu) a Te (do 0.02 apfu). Pearceit (tab. 5) vykazuje obdobné obsahy Cu (0.71 -0.99 apfu) a rozsah SbAs, izomorfie je 0.34 - 0.91 apfu (obr. 13); v aniontu se také minoritně uplatňuje CI (do 0.05 apfu) a Te (do 0.03 apfu).

Nepojmenovaná Ag-Hg-S fáze byla zjištěna pouze v jednom nábruse jako nepravidelné agregáty o velikosti do 80 × 100 µm zatlačující luanheit a zatlačované akantitem (obr. 11). V odraženém světle je šedý s modravým odstínem, pozorovatelnou anizotropií a odrazností zřetelně nižší než je odraznost luanheitu nebo rvzího stříbra. Jeho chemického složení (tab. 6, obr. 14) se zřetelně odlišuje od imiteritu (Ag,HgS,) a částečně se blíží nepojmenované fázi z Coppin Pool (Austrálie) se vzorcem Ag₄HgS₂ (Nickel 1985). Širší rozmezí námi naměřených dat a vyšší sumy některých jednotlivých bodových analýz mohou být vyvolány částečnou nestabilitou tohoto minerálu pod elektronovým svazkem. Jeho průměrné složení (11 bodových analýz) je možno na bázi 7 apfu vyjádřit empirickým vzorcem $Ag_{3.82}Hg_{0.93}(S_{2.23}Te_{0.01}CI_{0.01})_{\Sigma 2.25}$

Karbonáty dolomitové skupiny jsou kvantitativně převažující složkou žiloviny. Vytvářejí jemně až středně zrnité agregáty s velikostí jednotlivých izometrických zrn nejčastěji

		р	olybazi	t						pear	ceit				
	mean	1	2	3	4	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ag	73.43	74.82	69.36	73.99	75.56	72.87	73.29	68.76	71.93	74.12	73.24	75.62	71.94	74.35	72.57
Hg	0.04	0.00	0.00	0.14	0.00	0.21	0.39	0.15	0.18	0.00	0.00	0.47	0.29	0.00	0.38
Cu	2.23	2.27	2.37	2.32	1.97	2.39	2.39	2.86	2.66	2.59	2.31	2.15	2.21	2.34	1.99
Sb	5.98	5.39	7.59	4.96	5.97	3.07	3.81	2.26	3.55	2.19	3.62	4.73	3.00	2.62	1.86
As	2.70	2.58	2.94	2.98	2.29	4.86	4.28	7.13	4.96	4.70	4.25	3.06	4.61	5.00	5.78
Те	0.03	0.00	0.00	0.12	0.00	0.12	0.11	0.15	0.10	0.15	0.12	0.16	0.14	0.00	0.19
S	14.71	14.68	15.80	15.23	13.14	15.08	15.51	16.54	15.17	14.23	14.82	13.22	15.18	15.41	15.64
CI	0.08	0.07	0.09	0.07	0.07	0.05	0.00	0.08	0.06	0.07	0.00	0.06	0.07	0.08	0.00
total	99.19	99.81	98.15	99.81	99.00	98.65	99.78	97.93	98.61	98.05	98.36	99.47	97.44	99.80	98.41
Ag	15.639	15.865	14.600	15.522	16.612	15.342	15.251	14.045	15.102	15.871	15.566	16.499	15.279	15.408	15.152
Hg	0.004	0.000	0.000	0.016	0.000	0.023	0.044	0.016	0.020	0.000	0.000	0.055	0.033	0.000	0.043
Cu	0.807	0.817	0.847	0.826	0.735	0.854	0.844	0.992	0.948	0.941	0.833	0.797	0.797	0.822	0.705
Σ	16.450	16.682	15.447	16.364	17.347	16.219	16.138	15.053	16.070	16.812	16.400	17.352	16.109	16.230	15.900
Sb	1.128	1.013	1.416	0.922	1.163	0.573	0.702	0.409	0.660	0.415	0.682	0.915	0.565	0.481	0.344
As	0.827	0.788	0.891	0.900	0.725	1.474	1.282	2.097	1.499	1.449	1.301	0.961	1.410	1.491	1.737
Σ	1.955	1.800	2.307	1.822	1.888	2.047	1.985	2.506	2.160	1.864	1.982	1.875	1.974	1.973	2.082
Те	0.005	0.000	0.000	0.021	0.000	0.022	0.019	0.026	0.018	0.027	0.022	0.029	0.025	0.000	0.034
S	10.541	10.472	11.189	10.748	9.718	10.681	10.858	11.366	10.714	10.251	10.596	9.703	10.846	10.745	10.985
CI	0.049	0.045	0.058	0.045	0.047	0.030	0.000	0.050	0.038	0.046	0.000	0.041	0.045	0.051	0.000
Σ	10.595	10.517	11.246	10.814	9.765	10.734	10.877	11.441	10.771	10.323	10.618	9.773	10.917	10.797	11.019
mea	n - prům	iěr 4 a 9) bodov	ých ana	alýz, báz	e přepoč	ćtu 29 a	pfu.							

Tabulka 5 Chemické složení polybazitu a pearceitu (hm. %)

Tabulka 6 Chemické složení nepojmenované Ag-Hg-S fáze (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Ag	62.60	65.96	63.27	63.65	59.80	61.32	65.21	62.34	64.53	61.57	62.17	58.82
Hg	28.29	23.38	28.27	29.37	29.65	29.85	22.50	26.54	27.66	27.85	31.25	34.83
Те	0.16	0.09	0.13	0.17	0.18	0.17	0.19	0.25	0.15	0.17	0.12	0.17
S	10.91	11.71	11.38	11.07	10.46	12.48	11.77	11.47	10.86	10.42	9.32	9.04
CI	0.06	0.07	0.06	0.09	0.00	0.06	0.07	0.05	0.13	0.07	0.06	0.00
total	102.02	101.21	103.11	104.35	100.09	103.88	99.74	100.65	103.33	100.08	102.92	102.86
Ag	3.816	3.906	3.784	3.805	3.768	3.586	3.892	3.776	3.879	3.850	3.934	3.809
Hg	0.927	0.744	0.909	0.944	1.005	0.939	0.722	0.865	0.894	0.936	1.063	1.213
Те	0.008	0.005	0.007	0.009	0.010	0.008	0.010	0.013	0.008	0.009	0.006	0.009
S	2.237	2.333	2.290	2.226	2.217	2.456	2.363	2.337	2.196	2.192	1.984	1.969
CI	0.011	0.013	0.011	0.016	0.000	0.011	0.013	0.009	0.024	0.013	0.012	0.000
	· · · · · ·		1	1.7	×1 7							

mean - průměr 11 bodových analýz, báze přepočtu 7 apfu.



Obr. 14 Graf Ag vs. Hg (at. %) pro Ag-Hg-S minerál z Příbrami -Brodu v porovnání s ideálním složením fází tohoto systému nepojmenovaný Ag₄HgS₂ (Nickel 1985), nepojmenovaný Ag₅Hg₃S₇ (Paar et al. 2004), nepojmenovaný Ag₂HgS₃ (Scharmová, Kühn 1988).



Obr. 15 Dvě generace karbonátů dolomitové skupiny (Do1, Do2) v asociaci s křemenem (Qtz) a mladším kalcitem (Ca). Dolomit uzavírá zrno bismutu (Bi), kalcit uzavírá zrna akantitu a pearceitu (bílá); Příbram -Brod; šířka záběru 930 μm, BSE foto Z. Dolníček.



Obr. 16 Dvě generace karbonátů dolomitové skupiny v asociaci s bismutem a matilditem (bílé); Příbram -Brod; šířka záběru 1 mm, BSE foto Z. Dolníček.

Tabulka 7 Příklad	v chemického s	složení karbonátů	dolomitové skl	upiny (Do) a kalcitu	(Cal) (hm. 🧐	%
-------------------	----------------	-------------------	----------------	-----------	-------------	---------	-------	---

	-								• •	•	, ,	,		
An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Minerál	Do I	Do I	Do I	Do I	Do I	Do II	Do II	Do II	Do II	Do II	Do II	Do II	Cal	Cal
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00
MgŐ	20.87	20.96	20.32	19.77	18.03	15.26	15.13	14.50	10.02	11.51	6.68	6.12	0.02	0.38
CaO	30.00	31.20	29.73	29.66	28.86	28.06	27.79	27.89	27.62	27.04	26.61	26.71	51.85	52.62
MnO	0.13	0.47	1.03	1.20	4.30	0.91	0.87	0.99	4.83	2.27	4.31	4.07	2.11	1.42
FeO	0.40	0.60	0.79	1.29	1.83	7.27	8.69	9.71	10.69	12.61	17.08	17.19	1.81	1.68
total	51.40	53.23	51.87	51.92	53.02	51.50	52.48	53.09	53.16	53.43	54.68	54.21	55.79	56.10
P ⁵⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000
Mg ²⁺	0.977	0.953	0.951	0.930	0.854	0.763	0.748	0.715	0.519	0.586	0.353	0.328	0.000	0.009
Ca ²⁺	1.009	1.020	1.000	1.003	0.982	1.008	0.987	0.989	1.028	0.989	1.011	1.030	0.943	0.947
Mn ²⁺	0.003	0.012	0.027	0.032	0.116	0.026	0.024	0.028	0.142	0.066	0.129	0.124	0.030	0.020
Fe ²⁺	0.011	0.015	0.021	0.034	0.049	0.204	0.241	0.269	0.311	0.360	0.506	0.517	0.026	0.024
Catsum	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	1.000	1.000
Dol (Mag)	98.6	97.2	95.2	93.4	83.9	76.9	73.8	70.7	53.4	57.9	35.7	33.9	(0.0)	(0.9)
Ktn (Rdc)	0.3	1.2	2.7	3.2	11.4	2.6	2.4	2.7	14.6	6.5	13.1	12.8	(3.0)	(2.0)
Ank (Sid)	1.1	1.6	2.1	3.4	4.8	20.5	23.8	26.6	32.0	35.6	51.2	53.4	(2.6)	(2.4)
- (Cal)													(94.3)	(94.7)
háza přepa	sătu ha	dnot on	fun 0 ko	tionty	a) 1/1 /1/10	rhonótu	dolomi		uninu)	roop 1	kationt	$k \alpha u^{\alpha} / l$		hachy

báze přepočtu hodnot *apfu*: 2 kationty kovů (karbonáty dolomitové skupiny), resp. 1 kationt kovů (kalcit). Obsahy koncových členů v mol. %.



Obr. 17 Průmět chemického složení dvou generací karbonátů dolomitové skupiny z Brodu v klasifikačním diagramu Trdličky a Hoffmana (1975). Pro srovnání jsou zobrazena i data z Au-Ag-Sb-Te mineralizace z Bytízu (Dolníček et al. 2019b) a průměrné složení karbonátů dolomitové skupiny příbramského uranového revíru podle Cílka et al. (1984).

mezi 100 a 500 µm. Zcela ojediněle byly pozorovány idiomorfně omezené krystaly dolomitu v dutince, vyplněné mladším kalcitem. Na BSE snímcích lze doložit přítomnost dvou generací karbonátů dolomitové skupiny. Starší, objemově rozhodující, generace (I) se v BSE obraze jeví jako tmavá, většinou bez patrné chemické zonálnosti. Mladší generace (II) se vyskytuje v nepoměrně menším zastoupení, vyznačuje se oscilační růstovou zonalitou a vytváří buď vnější růstové zóny na starší generaci nebo jí žilkovitě proniká (obr. 15,16). Obě generace se liší i chemickým složením. Starší generace je výrazně chudší ankeritovou komponentou a bohatší dolomitovou komponentou (Dol_{83.9-98.1}Ank_{1.1-4.8}Ktn_{0.7-11.4}) nežli generace mladší (Dol_{33.9-76.9}Ank_{20.5-53.4}Ktn_{1.8-14.6}); obsah kutnohoritové složky je v obou generacích zcela srovnatelný (tab. 7). Obsah vápníku v obou generacích odpovídá teoretickému složení karbonátů dolomitové skupiny (0.982 - 1.030 apfu). V aniontu byly ojediněle zjištěny nepatrně zvýšené obsahy fosforu (0.001 - 0.004 apfu P). V klasifikačním schématu Trdličky, Hoffmana (1975) odpovídá starší generace dolomitu, zatímco v případě mladší generace složení kolísá od dolomitu přes Fe-bohatý dolomit až k Mg-bohatému ankeritu (obr. 17). Starší generace uzavírá ryzí bismut, zatímco na mladší generaci jsou vázána zrna matilditu a nepojmenované Ag-Hg-S fáze.

Kalcit se vyskytuje jen v malém množství. Jeho pozice v žilovině, respektive vztah ke karbonátům dolomitové skupiny, nejsou zcela jednoznačné. Na jednom vzorku je kalcit zřetelně mladší než karbonáty dolomitové skupiny, neboť vyplňuje zbylý prostor v drúzové dutině (obr. 15). V tomto vzorku kalcit uzavírá zrna parageneticky pozdních sulfidů, akantitu a pearceitu. Ve druhém vzorku hrubozrnný kalcit, zdá se, substituuje pozici karbonátů dolomitové skupiny; uzavírá jakožto jediný přítomný nerudní minerál zrna ryzího bismutu, matilditu a polybazitu. Chemické složení kalcitu v obou vzorcích je zcela shodné. Vedle dominantní kalcitové složky (94.2 - 94.7 mol. %) je přítomen zvýšený obsah rodochrozitové (2.0 - 3.0) mol. %) a sideritové (2.4 - 2.7 mol. %) složky, zatímco složka magnezitová je v malém množství přítomna jen u části získaných analýz (0.0 - 0.9 mol. %).

Podmínky vzniku mineralizace

Z podrobného studia v odraženém světle i BSE obraze vyplývá následující sekvence vzniku rudní mineralizace: bismut \rightarrow stříbro \rightarrow bismutinit \rightarrow matildit \rightarrow polybazit/pearceit; nepojmenovaný Ag₄HgS₂ \rightarrow akantit. Pozice luanheitu v sukcesi není zcela zřejmá, ale pravděpodobně bude analogická Hg-bohatému stříbru. Je zřejmé, že v první etapě formování mineralizace musela být aktivita redukované síry v působících fluidech zcela minimální (vznik agregátů bismutu a stříbra), později pak došlo k jejímu výraznému zvýšení spojenému se zatlačováním ryzích prvků sulfidy (bismutinit, matildit apod.) a přechodu části Bi a Ag do působících roztoků. Teplota vzniku mineralizace v první etapě musela být nižší než 271 °C (tání bismutu - Živkovič, Živkovič 1996), později méně než cca 195 °C (hranice stability matilditu, α -AgBiS₂ - Wu 1989).

Dvoufázový charakter vývoje studované rudní mineralizace je zřetelně patrný i na chemickém složení hlavní fáze žiloviny - karbonátu z dolomitové skupiny. Z obrázku 17 jsou zřejmé odlišné trendy v distribuci dat pro obě generace karbonátu, což nasvědčuje odlišným podmínkám jejich vzniku. Vzhledem ke srovnatelným obsahům Mn v obou generacích není teoreticky nezbytné uvažovat odlišné zdroje fluid. Možnou příčinou rozdílů v chemismu obou generací může být například i jen změna redox potenciálu působících fluid - pro udržení dvojvalentního železa ve vodném roztoku je potřeba na rozdíl od manganu nižší Eh (např. Froelich et al. 1979). Lze tedy uvažovat o poklesu Eh během krystalizace obou generací dolomitu, což je zcela v souladu i s pozorovanou asociací rudních minerálů (ryzí kovy v první fázi, sulfidy v druhé fázi).

Pro celou asociaci je charakteristická absence obecných sulfidů a arsenidů, nepřítomnost Pb v mineralizaci a jen zcela minimální zastoupení Cu, Sb a As (ojedinělé agregáty polybazitu a pearceitu). Tato geochemická charakteristika spolu s významnými obsahy Bi zřetelně odlišuje studovanou mineralizaci od dosud známých výskytů Ag-mineralizací v příbramském uran-polymetalickém revíru (Litochleb, Šrein 1994; Litochleb et al. 2000b, 2002; Škácha et al. 2012).

Zjištěná mineralizace je pravděpodobně produktem výrazné nízkoteplotní regenerace některé ze starších mineralizací. Pro bismut připadají v úvahu dva možné zdroje bismut lokálně vystupující v arsenidech siderit-sulfidické mineralizace (nepublikovaná data autorů) nebo výskyty bismutu a Bi-telluridů ve starší zlatonosné mineralizaci (Litochleb 1984; Litochleb et al. 2006). Druhý zdroj se jeví jako pravděpodobnější vzhledem k hojnému zastoupení bismutu ve studované mineralizaci a zjištěným minoritním obsahům Te ve stříbře. Obdobné případy regenerace starší zlatonosné mineralizace jsou popisovány v případě výskytů Ag-bohatého zlata (elektra) v asociaci s dyskrazitem a arsenidy ze siderit-sulfidického stádia žíly B128G5 šachty č. 15 (24. patro, ložisko Brod - Litochleb et al. 1984) nebo unikátní Au-Ag-Sb-Te mineralizace zjištěné na žíle Bt23C, 20. patro (šachta č. 19 - Bytíz), kde byla zjištěna mikroskopická zrna zlata až Au-bohatého stříbra, dyskrazit, aurostibit, oxidická Au-Sb fáze, Bi a Ag telluridy a další minerály (Litochleb et al. 2006; nepublikovaná data autorů).

Ojedinělou přítomnost kalcitu lokálně uzavírajícího jak zrna nejstaršího rudního minerálu (bismut), tak zrna jedné z nejmladších rudních fází (polybazit), jinými slovy přítomnost kalcitu v paragenetické pozici dolomitu, by bylo možno vysvětlit lokální vnitrožilnou metasomatózou dolomitu mladším kalcitem. Resorpce karbonátů dolomitové skupiny mladším manganem obohaceným kalcitem, která je vcelku běžně konstatována v bonanzových Ag mineralizacích příbramského rudního revíru (*nepublikovaná data autorů*), je dalším dokladem komplikovaného vývoje těchto mineralogicky a geochemicky pozoruhodných nerostných asociací.

Závěr

Ryzí bismut je v oblasti příbramského uran-polymetalického revíru vzácným minerálem; většinou se vyskytujícím pouze v nejstarší křemen-zlatonosné mineralizaci. Nově zjištěný výskyt hojného ryzího bismutu v asociaci s matilditem, Hg-stříbrem a dalšími minerály je zajímavý společným sepětím s polymetalickou mineralizací. Podle vzhledu vzorku lze usuzovat, že jde o projev regenerace z některých starších mineralizací (zdroj Bi) mladšími hydrotermálními roztoky.

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat Janě Ulmanové (Národní muzeum Praha) za spolupráci při laboratorním výzkumu. Předložená práce vznikla za finanční podpory Grantové agentury ČR v rámci projektu 19-16218S.

Literatura

- BINDI L, EVAIN M, SPRY PG, MENCHETTI S (2007) The pearceite-polybasite group of minerals: Crystal chemistry and new nomenclature rules. Am Mineral 92(5-6): 918-925
- CÍLEK V, PROKEŠ S, ŠKUBAL M, HLADÍKOVÁ J, ŠMEJKAL V, ŽÁK K (1984) Geochemie hydrotermálních karbonátů příbramského uranového ložiska. Vlast sbor Podbrdska 26: 79-102
- CIPRIANI C, BERNARDINI GP, CORAZZA M, MAZZETTI G, MOGGI V (1993) Reinvestigation of natural and synthetic silver amalgams. Eur J Mineral 5: 903-914
- DOLNÍČEK Z, NEPEJCHAL M, ULMANOVÁ J (2019a) Řepová u Mohelnice - mineralogicky nejpestřejší žilný rudní výskyt v moravskoslezském kulmu. Bull Mineral Petrolog 27(1): 109-135
- DOLNIČEK Z, ULMANOVÁ J, SEJKORA J, ŠKÁCHA P (2019b) Nerudní minerály Au-Ag-Sb-Bi-Te mineralizace z ložiska Bytíz, příbramský rudní revír. Sborník abstraktů Otevřeného kongresu ČGS a SGS, Beroun: 20
- Evstigneeva TL, Krylova VV, Botova MM, Tvrdý J (2000) Rtuťnaté stříbro z lokality Nočka v Jakutsku. Bull Mineral Petrolog Odd Nár Muz 8: 113-119
- FROELICH PN, KLINKHAMMER GP, BENDER ML, LÜDTKE NA, HEATH GR, CULLEN D, DAUPHIN P, HAMMOND D, HARTMAN B, MAYNARD V (1979) Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. Geochim Cosmochim Acta 43: 1075-1090
- HÁBER M, JELEŇ S, JELEŇ M (1992) Amalgám striebra z hydrotermálnych ložísk Spišsko-gemerského rudohoria. Sbor Konf "Stříbrné minerální asociace v Českoskoslovensku", Donovaly, 29-42
- Комі́мек J a kolektiv (1995) Geologie širšího okolí a vlastního ložiska. In: Závěrečná zpráva ložiska Příbram, Část 2. MS DIAMO s.p.
- LITOCHLEB J (1984) Předběžná zpráva o nálezu minerálů vizmutu a teluru v Lešeticích u Příbrami. Vlast Sbor Podbrdska 26: 179-185
- LITOCHLEB J, ŠREIN V (1994) Minerály stříbra příbramského uranového ložiska. Bull Mineral Petrolog Odd Nár Muz 2: 76-81
- LITOCHLEB J, ŠREIN V (2002) Bytíz Staré hory historická lokalita zlata na Příbramsku. Bull Mineral Petrolog Odd Nár Muz 10: 144-155
- LITOCHLEB J, ČERNÝ P, RŮŽIČKA J, BURDA J (1984) Mineralogická charakteristika polymetalické žíly s dyskrazitem na ložisku Brod u Příbrami. Vlast Sbor Podbrdska 26: 79-102
- LITOCHLEB J, ČERNÝ P, ŠREIN V, LANTORA M (2000a) Mineralogie zlatonosné mineralizace v podzemním zásobníku plynu Háje (Příbram). Bull Mineral Petrolog Odd Nár Muz 8: 195-201
- LITOCHLEB J, ŠREIN V, JINDRA J, ŠREINOVÁ B, SEJKORA J (2000b) Mineralogie komplexního Pb-Zn-Ni-As-Sb-U -Ag-Hg zrudnění z Římbabské severozápadní žíly na ložisku Bohutín u Příbrami. Bull Mineral Petrolog Odd Nár Muz 8: 145-156

- LITOCHLEB J, ŠREIN V, LANGROVÁ A (2000c) Amalgam stříbra - luanheit, mckinstryit a Zn-Hg tetraedrit ze železnorudného ložiska Mníšek pod Brdy - Skalka. Bull Mineral Petrolog Odd Nár Muz 8: 202-207
- LITOCHLEB J, SEJKORA J, ŠREIN V (2002) Mineralogie stříbrného zrudnění z Brodu u Příbrami (příbramský uran -polymetalický revír). Bull Mineral Petrolog Odd Nár Muz 10: 221-234
- LITOCHLEB J, SEJKORA J, ŠKÁCHA P (2005) Tsumoit (BiTe) ze zlatonosných křemenných žil z Bytízu - Starých hor u Příbrami. Bull Mineral Petrolog Odd Nár Muz 13: 150-153
- LITOCHLEB J, SEJKORA J, ŠREIN V (2006) The Au-Ag-Sb-Bi-Te mineralization from the deposit Bytíz (Mine 19), the Příbram uranium-polymetallic ore district, Czech Republic. Miner Polonica - Spec Papers 28: 133-135
- LITOCHLEBOVÁ E, LITOCHLEB J, SEJKORA J, ŠREIN V (1995) Cementační Ag(+Hg)-Ni asociace stříbronosných polymetalických žil březohorského ložiska. Bull Mineral Petrolog Odd Nár Muz 3: 221-224
- NICKEL EH (1985) An unusual assemblage of supergene minerals near Coppin Pool, Western Australia. Austral J Earth Sci 32(3): 311-321
- PAAR WH, WERNER H, TOPA D, MAKOVICKY E, SUREDA RJ, DE BRODTKORB MK, NICKEL EH, PUTZ H (2004) Jaguéite, Cu₂Pd₃Se₄, a new mineral species from El Chire, La Rioja, Argentina. Can Mineral 42(6): 1745-1755
- PETEREC D, PAUCO M, HORSKÝ S, ĎUĎA R (1990) Zriedkavá asociácia minerálov z magnezitového ložiska Bankov (Košice). Zbor Východoslov Múz Košice, prír Vedy, 31: 185-194
- Pouchou JL, Pichoir F (1985) "PAP" (φρΖ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.). San Francisco Press, San Francisco, 104-106
- SHAO D, ZHOU J, ZHANG J, BAO D (1984) Luanheite a new mineral. Acta Mineral Sinica 4: 97-101
- SCHARMOVÁ M, KÜHN P (1988) Studium vztahu Ag Hg ve vybraných vzorcích rud příbramské oblasti. Sbor "Moderní metody v aplikované mineralogii", Dům techn ČSVTS Ústí n L: 95-96
- Škácha P, Sejkora J, Knížek F, Slepička V, LITOCHLEB J, JEBAVÁ I (2012) Výskyty unikátního monometalického stříbrného zrudnění na žíle H14F3 mezi 7. a 9. patrem šachty č. 21 Háje, příbramský uran-polymetalický revír (Česká republika). Bull Mineral Petrolog Odd Nár Muz 20(2): 230-254
- TRDLIČKA Z, HOFFMAN V (1975) Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung der Gangkarbonate von Kutná Hora (ČSSR). Freiberg Forschungshefte 6: 29-81
- Wu D (1989) The stability of matildite (AgBiS₂) and Ag₂ Bi_4S_7 and phase relations in the system Ag₂S-Bi₂S₃. Acta Mineral Sin 9: 126-132
- ŽIVKOVIČ Ž, ŽIVKOVIČ D (1996) Comparative determination of the infinite dilution constants and interaction parameters in the binary system Bi-Sb. Rudars metalur zbornik 43(3-4): 215-218