# Nové poznatky o stříbronosné žilné mineralizaci Zn-Pb ložiska Horní Město (vrbenská skupina silezika)

New findings on silver-rich vein mineralization of the Zn-Pb deposit Horní Město (Vrbno Group, Silesicum), Czech Republic

Zdeněk Dolníček<sup>1)\*</sup>, Jaroslav Skácel<sup>2)</sup> a Miroslav Nepejchal<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9, \*e-mail: zdenek\_dolnicek@nm.cz
<sup>2)</sup>Havlíčkova 1022, 790 00 Jeseník
<sup>3)</sup>Žižkova 8, 787 01 Šumperk

DOLNÍČEK Z, SKÁCEL J, NEPEJCHAL M (2019) Nové poznatky o stříbronosné žilné mineralizaci Zn-Pb ložiska Horní Město (vrbenská skupina silezika). Bull Mineral Petrolog 27(2): 279-289 ISSN 2570-7337

# Abstract

A detailed investigation of an archive sample of vein Ag-mineralization from the Zn-Pb deposit Horní Město yielded a number of new mineralogical findings. Allargentum, miargyrite, freibergite, fluorapatite and rhodochrosite were described for the first time here. Rutile showed admixtures of W, Nb and Zr, pyrargyrite contained increased proustite component (up to 32 mol. %) and K-feldspar had slightly elevated celsiane component (1.0 - 3.4 mol. %). Freibergite represents the silver- and antimony-richest member of the tetrahedrite group, which was ever found in this deposit. Because there are commonly occurring As- and Sb-bearing minerals in the host stratiform base-metals ores, we suggest that enrichment in Sb of the studied vein mineral assemblage was caused by chemical fractionation of elements during crystallization. The nature of older portion of the vein mineralization composed especially of K-feldspar, quartz, calcite, apatite, rutile, pyrite and arsenopyrite is close to late-metamorphic precipitates of the Alpine-type veins. In contrast, the Ag-minerals are younger, but the explicit origin of their parent fluids remains unresolved. With respect to the presence of various mineral phases with very different contents of Ag, Sb and S it is evident that significant changes in activities of these elements occurred during formation of the studied vein Ag mineralization. The observed complex chemical zonation of freibergite indicates a continuous geochemical evolution of the hydrothermal system, which was disrupted by at least two disturbances.

*Key words:* Ag-rich vein mineralization, allargentum, pyrargyrite, freibergite, stratiform Zn-Pb deposits, Horní Město, Vrbno Group, Bohemian Massif

Obdrženo 24. 9. 2019; přijato 8. 11. 2019

# Úvod

Polymetalické Zn-Pb ložisko Horní Město u Rýmařova je jedním ze stratiformních sulfidických ložisek vrbenské skupiny silezika, které byly ve velkém rozsahu těženy v průběhu druhé poloviny 20. století. Vznik primárních rudních kumulací je spojován s vulkanosedimentárními procesy, prostorově i geneticky vázanými na hostitelské horninové prostředí tvořené hlavně subakvatickými (zčásti i subaerickými) tělesy bimodálních devonských vulkanitů tzv. spilit-keratoryfové formace (Fojt et al. 2007a a citace zde uvedené). Následná variská regionální metamorfóza a také pozdější postmetamorfní hydrotermální procesy způsobily texturní i látkové přepracování rudnin, doprovázené někdy i přemístěním některých rudních složek do hydrotermálních žil.

Rudními minerály bohaté hydrotermální žíly pravděpodobně představovaly pro své vysoké obsahy stříbra (až kolem 1000 g/t) typ zrudnění, který byl vyhledávaný a těžený již starými horníky (Fojt et al. 2007a). Jejich zevrubnou mineralogickou charakteristiku podali Fojt et al. (1992), kteří z nich popsali ryzí stříbro (lokálně s až 12.9 hm. % Hg), proustit, pyrargyrit, stefanit, Ag-bohatý tennantit a tetraedrit (s až 14, resp. 17.5 hm. % Ag), jordanit, boulangerit, galenit, světlý sfalerit, pyrit a chalkopyrit. Žilovina je tvořena zejména draselným živcem (podle rentgenometrického určení autorů jde o "střední mikroklin"), albitem, křemenem, karbonáty (hlavně kalcitem, méně dolomitem), akcesoricky i chloritem (thuringit-chamosit), rutilem a hematitem. Autoři konstatují, že izotopové složení síry sulfidů žilek je shodné s hodnotami δ<sup>34</sup>S sulfidů z hostitelských stratiformních rudnin. Fojt et al. (1992) interpretovali vznik těchto žilek v souvislosti s doznívajícími metamorfními procesy, za teplot 95 - 130 °C a při aktivitě síry mezi 10<sup>-20</sup> a 10<sup>-30</sup>. Novější práce Fojta et al. (2007a) na základě studia fluidních inkluzí a stabilních izotopů prokázala vznik žilné polymetalické mineralizace ložiska z nízkoteplotních (90 - 150 °C) vysokosalinních (21 - 24 hm. % NaCl ekv.) Ca-Na-Cl roztoků, v nichž převažovala povrchová voda (ô18O fluid blízká 0 ‰ SMOW).

V této práci přinášíme výsledky mineralogického studia archivního vzorku žilné Ag mineralizace, odebraného v roce 1957 J. Skácelem a R. Rajnohou na druhém patře jámy Jaromír. Detailní výzkum tohoto vzorku ukázal poněkud odlišné minerální složení, než jaké je popisováno v dosud publikovaných pracích. U některých již známých fází bylo dále zjištěno i značně odlišné chemické složení v porovnání s publikovanými údaji. V neposlední řadě přinášíme informace i o chemickém složení "běžných" minerálních fází, které podle našich znalostí až dosud nebylo předmětem žádného bližšího studia.

#### Materiál a metodika

Z několika úlomků žilné výplně, odštípnutých z různých míst výše zmíněného studovaného vzorku, byly zhotoveny (Z. Dolníček) naleštěné zalévané preparáty. Dokumentace zhotovených nábrusů v odraženém světle byla provedena na odrazovém polarizačním mikroskopu Nikon Eclipse ME600.



Obr. 1 Minerální asociace a texturní rysy studované mineralizace. a - studovaná žilka s načervenalými shluky rudních minerálů, protínající stratiformní polymetalickou rudninu. Makrofoto J. Bajer. b - žilkovité proniky rudních minerálů (Prg - pyrargyrit, Frb - freibergit) žilovinou tvořenou K-živcem (Kfs), křemenem (Qtz) a kalcitem (Cal). Nábrus, BSE snímek Z. Dolníček. c - zrno rodochrozitu (Rdc) v žilovině tvořené kalcitem, K-živcem a křemenem. d - izolovaná individua pyritu (Py) a apatitu (Apt) uzavřená v zonálním K-živci. Nábrus, BSE snímek Z. Dolníček. e - skvrnitá zonálnost polykrystalického agregátu pyritu. Asp - arzenopyrit. Nábrus, BSE snímek Z. Dolníček. f - zatlačování pyritu arzenopyritem, na nějž narůstá mladší galenit (Ga). Sp - sfalerit. Nábrus, BSE snímek Z. Dolníček.

Následně byly nábrusy potaženy uhlíkovým filmem o tloušťce 30 nm a studovány na elektronové mikrosondě Cameca SX-100 v laboratoři Mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze (operátor Z. Dolníček). 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 20 nA (obecné sulfidy, minerály tetraedritové skupiny), respektive 10 nA (ostatní Ag-minerály) a průměr elektronového svazku 0.7 µm (obecné sulfidy, tetraedrity, allargentum), respektive 2 - 5 µm (ostatní minerály Ag). V obecných sulfidech a tetraedritech byly měřeny obsahy obsahy Ag, As, Au, Ba, Bi, Ca, Cd, Cl, Co, Cu, Fe, Ga, Ge, Hg, In, K, Mn, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Sn, Te a Zn, zatímco v ostatních minerálech Ag byly stanovovány Ag, As, Au, Bi, Cd, Cl, Cu, Fe, Ga, Ge, Hg, Pb, S, Sb, Se, Sn a Zn. Použité standardy a analytické čáry: Ag (AgLα), apatit (CaKa, PKa), Au (AuMa), baryt (BaLa), Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (BiM $\beta$ ), CdTe (CdL $\alpha$ ), Co (CoK $\alpha$ ), CuFeS<sub>2</sub> (CuK $\alpha$ , SK $\alpha$ ), FeS, (FeK $\alpha$ ), GaAs (GaL $\alpha$ ), Ge (GeL $\alpha$ ), HgTe (HgL $\alpha$ ), InAs (InLα), Mn (MnKα), NaCl (ClKα), NiAs (AsLβ), Ni (NiK $\alpha$ ), PbS (PbM $\alpha$ ), PbSe (SeL $\beta$ ), PbTe (TeL $\alpha$ ), sanidin (KKα), Sb<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (SbLα), Sn (SnLα) a ZnS (ZnKα). Oxidické minerály byly analyzovány při urychlovacím napětí 15 kV, proudu svazku 20 nA (rutil, živce, apatit), respektive 10 nA (karbonáty), a průměru elektronového svazku 0.7 µm (rutil), 3 µm (apatit), respektive 5 µm (živce, karbonáty). V rutilech byly měřeny obsahy Al, As, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, N, Na, Nb, P, Pb, S, Sc, Si, Sn, Ta, U, V, W, Y a Zr, v apatitech Al, As, Ba, Ca, Ce, Cl, F, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Pb, S, Si, Sr, Y a Zn, v živcích Al, Ba, Ca, Cs, Cu, Fe, K, Mg, Mn, N, Na, P, Pb, Rb, Si, Sr a Zn a v karbonátech Ba, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, P, Pb, S, Si, Sr a Zn. Použité standardy a analytické čáry: albit (NaKα), almandin (AlKα, FeKα), apatit (PKα, CaKα), baryt (BaLβ), BN (NKα), celestin (SKα, SrLβ), CePO<sub>4</sub> (CeLα), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CrKα),  $CrTa_{2}O_{\alpha}$  (TaL $\alpha$ ), Cs-sklo (CsL $\alpha$ ), diopsid (MgK $\alpha$ ), halit (CIKa), chalkopyrit (CuKa), klinoklas (AsLa), LiF (FKa), Nb-plech (NbLa), Rb-Ge-sklo (RbLa), rodonit (MnKa), sanidin (AlKa, KKa, SiKa), scheelit (WLa), ScVO, (ScKa), Sn (SnL $\alpha$ ), TiO<sub>2</sub> (TiK $\alpha$ ), UO<sub>2</sub> (UM $\alpha$ ), V (VK $\alpha$ ), vanadinit (PbMα), wollastonit (CaKα, ŠiKα), wulfenit (MoLα), YVO (YLα), zinkit (ZnKα) a zirkon (ZrLα). Měřící časy na píku se obvykle pohybovaly mezi 10 a 40 s (pro N 150 s), měřící časy pozadí trvaly polovinu času měření na píku. Načtená data byla přepočítána na hm. % s použitím standardní PAP korekce (Pouchou, Pichoir 1985). Obsahy prvků, které nejsou uvedeny v níže prezentovaných tabulkách, byly ve všech případech pod mezí stanovitelnosti.

#### Charakteristika mineralizace

Studovaná žilka (obr. 1a) má mocnost 3 cm a kolmý průběh vůči páskování hostitelské stratiformní rudniny. Základní matrice žilky je dosti jemnozrnná a má místy makroskopicky načervenalou barvu způsobenou shluky drobných zrnek pyrargyritu. Vtroušená zrna a hnízda rudních minerálů dosahují maximální velikosti do 5 mm. Podrobnější mineralogické studium ukázalo, že žilka je tvořena zejména K-živcem, křemenem a kalcitem, v malé míře i apatitem, rutilem a rodochrozitem. Rudní minerály jsou zastoupeny zejména freibergitem a pyrargyritem, vzácněji i pyritem, arzenopyritem, galenitem, sfaleritem, chalkopyritem, allargentem a miargyritem.

Tabulk	(a 1	Příklady	<pre>chem</pre>	ického	slože	ení K-ž	živce.	Obsa-
hy	oxid	ů v hm. 🤉	%, obs	ahy kor	icový	ích čle	nů v r	nol. %,
hoo kys	dnot slíku	∕ apfu js	ои vyp	očítány	na	základ	osmi	atomů

An. č.	1	2	3	4	5	6
$\overline{P_2O_5}$	0	0.60	0.15	0	0	0
SĪO,	64.81	66.26	64.78	65.10	64.94	63.94
$Al_2 O_3$	17.90	18.02	18.21	17.91	18.25	18.34
MgO	0.04	0	0	0	0.05	0.22
CaO	0	0	0	0.29	0	0
SrO	0.17	0.12	0.11	0.13	0.12	0.13
BaO	0.95	0.70	1.16	0.69	1.38	1.90
Na <sub>2</sub> O	0.11	0.53	0.82	0	0	0.11
K <sub>2</sub> O	16.41	16.65	16.30	16.69	16.38	16.15
Celkem	100.39	102.88	101.53	100.81	101.12	100.79
P <sup>5+</sup>	0	0.057	0.015	0	0	0
Si <sup>4+</sup>	3.008	2.993	2.982	3.007	2.998	2.976
Al <sup>3+</sup>	0.979	0.959	0.988	0.975	0.993	1.006
Mg <sup>2+</sup>	0.003	0	0	0	0.003	0.015
Ca <sup>2+</sup>	0	0	0	0.014	0	0
Sr <sup>2+</sup>	0.005	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004
Ba <sup>2+</sup>	0.017	0.012	0.021	0.012	0.025	0.035
Na⁺	0.010	0.046	0.073	0	0	0.010
K⁺	0.972	0.959	0.957	0.984	0.965	0.959
Catsum	4.993	5.031	5.039	4.997	4.988	5.005
Or	96.8	93.9	90.8	97.0	97.2	95.2
Ab	1.0	4.5	6.9	0	0	1.0
An	0	0	0	1.4	0	0
Cn	1.7	1.2	2.0	1.2	2.5	3.4
SI	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Celkem	100	100	100	100	100	100

Tabulka	2	Příklady	/ ch	emic	kého	slože	ní ka	rbo	nátů.
Obsa	hy	oxidů v	hm.	%,	obsa	hy kon	icový	ch d	členů
v mo	1. 9	%, hodn	oty	apfu	jsou	vypoč	ítány	na	bázi
Ma+C	Ca+	-Mn+Fe+	Zn =	= 1.					

0						
An. č.	1	2	3	4	5	6
Minerál	Cal	Cal	Cal	Rdc	Rdc	Rdc
SO <sub>3</sub>	0	0	0	0.04	0	0.04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	0.09	0.18	0	0	0
MgŐ	0	0.07	0.45	0.32	0.31	0
CaO	53.69	53.61	53.48	7.77	8.40	9.48
MnO	1.28	1.41	1.05	28.45	31.24	32.83
FeO	0.30	0.42	0.19	19.94	17.12	14.61
ZnO	0	0	0	0.78	0	0
Celkem	55.28	55.60	55.35	57.30	57.08	56.96
S <sup>6+</sup>	0	0	0	0.001	0	0.001
P <sup>5+</sup>	0	0.001	0.003	0	0	0
Mg <sup>2+</sup>	0	0.002	0.011	0.010	0.009	0
Ca <sup>2+</sup>	0.977	0.972	0.971	0.166	0.179	0.202
Mn <sup>2+</sup>	0.018	0.020	0.015	0.481	0.527	0.554
Fe <sup>2+</sup>	0.004	0.006	0.003	0.332	0.285	0.244
Zn <sup>2+</sup>	0	0	0	0.011	0	0
Mag	0	0.2	1.1	1.0	0.9	0
Cal	97.7	97.2	97.1	16.6	17.9	20.2
Rdc	1.8	2.0	1.5	48.1	52.7	55.4
Sid	0.4	0.6	0.3	33.2	28.5	24.4
Smi	0	0	0	1.1	0	0
Celkem	100	100	100	100	100	100

An. č.	1	2	3	4	5	6
SO <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0.26
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	42.15	42.26	42.14	42.32	41.72	41.19
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	0.08	0	0.21	0.46	0.41
SiŌ <sub>2</sub>	0	0	0	0	0.78	0
$Al_2 O_3$	0.03	0	0.17	0	0.23	0
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.16	0	0	0	0.13	0.24
MgŌ	0	0	0.11	0	0	0.21
CaO	54.76	54.57	54.71	54.95	54.54	54.01
SrO	1.30	0.95	0.71	0.58	0.55	0.33
Na <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0.54	0.15
K,Ō	0.12	0.20	0	0.12	0.04	0.19
F	3.52	3.77	4.54	4.75	3.50	3.78
O=F	-1.48	-1.59	-1.91	-2.00	-1.47	-1.59
Celkem	100.56	100.24	100.47	100.93	101.01	99.18
S <sup>6+</sup>	0	0	0	0	0	0.017
P <sup>5+</sup>	2.997	3.008	2.999	3.003	2.939	2.964
As <sup>5+</sup>	0	0.004	0	0.009	0.020	0.018
Si <sup>4+</sup>	0	0	0	0	0.065	0
Celkem	2.997	3.011	2.999	3.012	3.024	2.999
Al <sup>3+</sup>	0.003	0	0.017	0	0.023	0
Ce <sup>3+</sup>	0.005	0	0	0	0.004	0.007
Mg <sup>2+</sup>	0	0	0.014	0	0	0.027
Ca <sup>2+</sup>	4.927	4.915	4.928	4.935	4.862	4.918
Sr <sup>2+</sup>	0.063	0.046	0.035	0.028	0.027	0.016
Na⁺	0	0	0	0	0.087	0.025
K+	0.013	0.021	0	0.013	0.004	0.021
Celkem	5.011	4.983	4.993	4.976	5.006	5.014
F <sup>-</sup>	0.935	1.002	1.207	1.259	0.921	1.016

**Tabulka 3** Příklady chemického složení apatitu. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na základ 12.5 atomů kyslíku.

Tabulka 4 Chemické složení rutilu. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty apfu isou vypočítány na bázi 2 atomů kvslíku.

1-1	1-2	1-3	2-1	2-2
0.30	0.49	0.41	0	0
0.72	0.85	0.84	0.62	0.48
0	0.09	0.21	0	0
0	0.15	0	0.38	0.76
0	0	0	0.52	1.71
98.78	98.22	98.41	98.05	96.31
0	0	0	0.96	1.46
0.48	0.50	0.47	0.12	0.23
0.05	0.04	0.04	0.08	0.07
1.10	1.18	1.30	0.03	0.04
0.17	0.17	0.18	0.31	0.15
101.60	101.69	101.86	101.07	101.21
0.001	0.002	0.001	0	0
0.004	0.005	0.005	0.004	0.003
0	0.001	0.002	0	0
0	0.001	0	0.003	0.005
0	0	0	0.007	0.023
0.980	0.975	0.974	0.975	0.954
0	0	0	0.006	0.009
0.005	0.005	0.005	0.001	0.002
0.001	0.000	0.000	0.001	0.001
0.016	0.017	0.018	0.000	0.001
0.002	0.002	0.002	0.003	0.002
1.009	1.008	1.009	1.001	1.000
	1-1 0.30 0.72 0 0 98.78 0 98.78 0 0.48 0.05 1.10 0.17 101.60 0.001 0.001 0.004 0 0 0 0.005 0.001 0.005 0.001 0.005 0.001 0.005 0.001 0.016 0.002 1.009	1-1         1-2           0.30         0.49           0.72         0.85           0         0.09           0         0.15           0         0           98.78         98.22           0         0           98.78         98.22           0         0           0.48         0.50           0.05         0.04           1.10         1.18           0.17         0.17           101.60         101.69           0.001         0.002           0.004         0.005           0         0.001           0         0.001           0         0.001           0         0.001           0         0.001           0         0.005           0.005         0.005           0.005         0.005           0.005         0.005           0.001         0.000           0.016         0.017           0.002         0.002           1.009         1.008	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

K-živec je ve výplni žilky zastoupen v největším množství. Vytváří izometrická až mírně protažená zrna o velikosti až kolem 200 µm, která mají jak vůči sobě navzájem, tak vůči ostatním nerudním minerálům žilné výplně vždy xenomorfní omezení (obr. 1b-d). V obraze BSE je mnohdy patrná "skvrnitá" zonálnost (obr. 1d), definovaná přítomností okrouhlých, xenomorfně omezených světlejších domén (poněkud bohatších celsianovou složkou), uzavíraných v poněkud tmavší základní K-živcové matrici. Chemické složení bylo studováno prostřednictvím 18 bodových WDS analýz, jejichž výběr je uveden v tabulce 1. K-živec obsahuje 90.8 - 98.0 mol. % ortoklasové složky, 0.0 - 6.9 mol. % albitové složky, 1.0 - 3.4 mol. % celsianové složky, 0.0 - 1.4 mol. % anortitové složky a 0.2 - 0.6 mol. % slawsonitové složky. U poloviny získaných analýz byla zjištěna zvýšená příměs fosforu (0.1 - 0.7 hm. % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

**Křemen** je druhou nejčastěji zastoupenou komponentou žilky. Obvykle srůstá s kalcitem a K-živcem, přičemž vůči K-živci má vždy xenomorfní omezení, zatímco vůči kalcitu lze často pozorovat náběh k hypautomorfnímu omezení izolovaně přítomných okrouhlých zrn (obr. 1bc). Část křemene se vyskytuje i v samostatných větších hnízdech téměř neobsahujících žádné další minerály.

**Kalcit** vytváří nepravidelná hnízda v křemen-živcové matrici, případně granoblasticky srůstá s oběma zmíněnými hlavními minerály žiloviny (obr. 1b-c). Zrna mají izometrický tvar, xenomorfní omezení a velikost maximálně 200 µm. 11 WDS analýz ukázalo, že je chemismus kalcitu velmi stálý nejen v rámci jednoho a téhož zrna, ale i na různých místech vzorku (tab. 2). Vedle převažující kalcitové složky (96.5 - 97.8 mol. %) byl zjištěn i zvýšený obsah rodochrozitové komponenty (1.5 - 2.0 mol. %) a v menší míře i sideritové komponenty (0.3 - 0.6 mol. %). Ve čtyřech analýzách byl navíc zaznamenán i malý podíl magnezitové složky (0.2 - 1.1 mol. %).

Apatit je nejhojnější nerudní akcesorickou fází. Jeho individua o velikosti maximálně 100 µm se izolovaně vyskytují uzavřená v nerudních fázích žiloviny, zejména však v K-živci (obr. 1d). Zrna apatitu mají izometrický či mírně protažený tvar a prakticky vždy xenomorfní omezení; jen zcela ojediněle bylo zaznamenáno hypautomorfní omezení prizmatického řezu. V obraze BSE není patrná žádná zonalita. Chemické složení bylo ověřeno pomocí 14 bodových WDS analýz, jejichž reprezentativní výběr je prezentován v tabulce 3. Ve všech případech je vápník substituován malým množstvím Sr (0.3 - 1.3 hm. % SrO; 0.02 - 0.06 apfu Sr; tab. 3). Fosfor je v několika případech zastupován malým množstvím síry a/nebo arsenu (v obou případech maximálně 0.02 apfu). Stechiometrie dané fáze je velice dobrá (4.93 - 5.03 apfu kovů v pozici Ca a 3.00 - 3.02 apfu prvků v pozici P), stejně jako analytické sumy analýz (98.8 - 101.2 hm. % po odpočtu ekvivalentu kyslíku za fluor; tab. 3), takže nelze předpokládat významnější podíl karbonátapatitové molekuly. Vyšší než teoretický obsah F (naměřené maximum dosahuje 1.40 apfu) u většiny naměřených analýz pravděpodobně souvisí s nevhodnou orientací analyzovaných zrn (viz Stormer et al. 1993). Nejnižší zjištěný obsah odpovídá 0.92 apfu F, je tedy zřejmé, že jde o fluorapatity.

**Rutil** byl zjištěn jen velmi vzácně v podobě xenomorfně omezených drobných (maximálně 15 μm velkých) zrn uzavíraných v K-živci. V jednom případě byl pozorován srůst rutilu s apatitem. Zonalita není v obraze BSE patrná. Analyticky byla ověřována dvě zrna, jejichž chemismus lze hodnotit jako rozdílný. Rutil v kontaktu s apatitem obsahuje zvýšenou příměs W, Nb, V a Ca (viz tab. 4), zatímco rutil uzavřený pouze v K-živci má poněkud nižší obsahy Nb a V, zcela v něm chybí W a Ca, ale navíc má zvýšené obsahy Zr a Fe (tab. 4).

**Rodochrozit** byl zaznamenán zcela ojediněle v podobě izometrického xenomorfně omezeného zrna o velikosti 25 µm uzavřeného v kalcitu na kontaktu s K-živcem (obr. 1c). Čtyři bodové analýzy dané fáze ukázaly obsah rodochrozitové složky mezi 48.1 a 55.4 mol. %, sideritové složky mezi 24.4 a 33.2 mol. % a kalcitové složky mezi 16.6 a 20.2 mol. % (tab. 2). Ve třech bodech byl navíc zaznamenán i mírně zvýšený obsah magnezitové komponenty (0.3 - 1.0 mol. %) a ve dvou analýzách i malý obsah smithsonitové složky (0.5 a 1.1 mol. %). Pokud bychom se přidrželi klasifikačního schématu Trdličky, Hoffmana (1975), analyzovaný karbonát lze označit jako **Fe-bohatý rodochrozit**.

**Pyrit** je obvykle vedlejší až akcesorickou složkou studované sulfidické asociace, jen v jednom úlomku žiloviny reprezentoval převažující sulfidickou fázi. Nejčastěji vytváří izometrická, hypautomorfně až automorfně omezená zrna o velikosti až 100 µm, jednotlivě uzavíraná v nerudních fázích, zejména v K-živci (obr. 1d). Ve výše



Obr. 2 Minerální asociace a texturní rysy studované Ag-mineralizace. a-c - srůst pyrargyritu a freibergitu, žilkovitě pronikajících kalcitem. Mia - miargyrit. Nábrus, odražené polarizované světlo (a), zkřížené nikoly (b), obraz BSE (c). Foto Z. Dolníček. d - srůsty zonálního freibergitu, pyrargyritu, sfaleritu a galenitu. Nábrus, BSE snímek Z. Dolníček. e - táž oblast s kontrastem upraveným tak, aby vynikla zonalita freibergitu. f - zonální zrno freibergitu, jehož tmavší jádro je protínáno vlasovými žilkami mladšího stříbrem bohatšího freibergitu. Nábrus, BSE snímek Z. Dolníček.

hodno	oty apfu j	sou vypo	očítány r	na zákla	ad 2 (gal	enit, sfa	alerit), r	esp. 3 (a	arzenop	oyrit, pyri	it) atomŭ	na vzor	covou je	dnotku.
An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Minerál	Ga	Ga	Ga	Ga	Sp	Sp	Sp	Ару	Ару	Ару	Py	Py	Py	Py
Ag	1.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb	85.16	84.32	86.17	85.95	0	0	0	0	0	0	0.16	0.14	0.15	0.12
Cu	0.54	1.16	0	0	0	0.14	0.11	0	0	0	0	0	0	0
Fe	0	0.04	0	0.04	2.37	0.75	0.42	35.33	34.69	35.12	45.79	45.94	46.64	46.99
Zn	0.15	0.42	0	0	64.50	65.83	66.29	0	0	0	0	0	0	0
Hg	0.18	0.32	0.47	0	0	0	0	0	0	0	0	0.31	0.24	0
Au	0	0	0	0	0	0	0	0.10	0	0.11	0.09	0	0	0
Cd	0	0	0	0	0.22	0.44	0.33	0	0	0	0	0	0	0
In	0.08	0.06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
As	0	0	0	0	0	0	0	42.65	43.31	44.58	1.84	1.38	0.23	0
Sb	0.08	0.12	0.11	0	0	0	0	0	0	0	0.10	0.16	0	0
S	13.47	13.56	13.58	13.65	33.48	32.39	32.84	22.49	21.81	21.17	53.03	53.56	54.27	54.23
CI	0.05	0.05	0.06	0.05	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Celkem	100.79	100.05	100.39	99.69	100.57	99.55	99.99	100.57	99.81	100.98	101.01	101.49	101.53	101.34
Ag	0.023	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb	0.961	0.947	0.985	0.984	0	0	0	0	0	0	0.001	0.001	0.001	0.001
Cu	0.020	0.043	0	0	0	0.002	0.002	0	0	0	0	0	0	0
Fe	0	0.002	0	0.002	0.041	0.013	0.007	0.997	0.991	1.001	0.984	0.981	0.989	0.996
Zn	0.005	0.015	0	0	0.951	0.989	0.989	0	0	0	0	0	0	0
Hg	0.002	0.004	0.006	0	0	0	0	0	0	0	0	0.002	0.001	0
Au	0	0	0	0	0	0	0	0.001	0	0.001	0.001	0	0	0
Cd	0	0	0	0	0.002	0.004	0.003	0	0	0	0	0	0	0
In	0.002	0.001	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Catsum	1.013	1.011	0.991	0.986	0.994	1.008	1.001	0.998	0.991	1.002	0.985	0.984	0.991	0.997
As	0	0	0	0	0	0	0	0.897	0.923	0.947	0.029	0.022	0.004	0
Sb	0.002	0.002	0.002	0	0	0	0	0	0	0	0.001	0.002	0	0
S	0.982	0.984	1.003	1.011	1.006	0.992	0.999	1.105	1.086	1.051	1.984	1.993	2.005	2.003
CI	0.003	0.003	0.004	0.003	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Celkem	0.987	0.989	1.009	1.014	1.006	0.992	0.999	2.002	2.009	1.998	2.015	2.016	2.009	2.003

Tabulka 5 Příklady chemického složení galenitu (Ga), sfaleritu (Sp), arzenopyritu (Apy) a pyritu (Py). Obsahy v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na základ 2 (galenit, sfalerit), resp. 3 (arzenopyrit, pyrit) atomů na vzorcovou jednotku.

**Tabulka 6** Příklady chemického složení freibergitu. Obsahy v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na základ 16 atomů kovů a metaloidů na vzorcovou jednotku.

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ag	20.85	20.97	21.53	21.69	22.58	22.92	25.91	26.26	30.77	32.04	33.58	34.02	34.39	35.37
Cu	25.60	25.45	24.8	24.18	23.35	21.95	19.64	19.12	16.45	15.65	13.92	14.34	14.23	13.69
Fe	3.65	3.71	3.36	3.29	2.94	1.93	1.88	0.80	1.61	1.76	5.75	3.67	4.30	5.58
Zn	3.22	3.14	3.41	3.54	3.74	4.58	5.06	6.07	4.90	4.94	0.10	2.58	1.73	0.25
Cd	0.12	0.15	0.13	0.13	0.12	0.20	0.10	0.09	0.06	0	0	0	0.05	0
As	8.73	8.56	7.63	6.77	4.57	2.01	0.92	0.58	1.60	1.58	0.43	1.30	1.30	1.15
Sb	14.39	14.46	15.70	16.89	20.32	23.51	24.85	25.39	23.42	23.48	24.72	23.70	23.60	23.84
S	24.12	24.12	23.72	24.22	23.41	23.34	21.51	21.78	21.31	20.80	20.67	20.75	20.79	20.63
Celkem	100.68	100.56	100.28	100.71	101.03	100.44	99.87	100.09	100.12	100.25	99.17	100.36	100.39	100.51
Ag	3.267	3.296	3.419	3.478	3.658	3.845	4.379	4.484	5.294	5.498	5.904	5.879	5.946	6.113
Cu	6.810	6.791	6.685	6.583	6.422	6.251	5.635	5.543	4.804	4.559	4.155	4.207	4.177	4.017
Fe	1.105	1.126	1.030	1.019	0.920	0.625	0.614	0.264	0.535	0.583	1.953	1.225	1.436	1.863
Zn	0.832	0.814	0.893	0.937	1.000	1.268	1.411	1.710	1.391	1.399	0.029	0.736	0.494	0.071
Cd	0.018	0.023	0.020	0.020	0.019	0.032	0.016	0.015	0.010	0	0	0	0.008	0
As	1.970	1.937	1.744	1.563	1.066	0.485	0.224	0.143	0.396	0.390	0.109	0.323	0.324	0.286
Sb	1.998	2.014	2.209	2.400	2.916	3.494	3.721	3.841	3.570	3.570	3.851	3.629	3.615	3.650
S	12.717	12.755	12.672	13.068	12.760	13.173	12.232	12.514	12.335	12.010	12.228	12.066	12.095	11.996
Ag/(Ag+Cu)	0.32	0.33	0.34	0.35	0.36	0.38	0.44	0.45	0.52	0.55	0.59	0.58	0.59	0.60
Fe/(Fe+Zn)	0.57	0.58	0.54	0.52	0.48	0.33	0.30	0.13	0.28	0.29	0.99	0.62	0.74	0.96
Sb/(Sb+As)	0.50	0.51	0.56	0.61	0.73	0.88	0.94	0.96	0.90	0.90	0.97	0.92	0.92	0.93

zmíněné pyritem bohatší partii žiloviny byly zjištěny i rozměrnější, silně protažené polykrystalické agregáty pyritu s dlažbovitým uspořádáním jednotlivých zrn, o velikosti až 1.7 mm. Pyrit představuje nejstarší sulfidickou fázi v dané asociaci, na níž ostatní rudní minerály narůstají. V případě arzenopyritu lze hovořit až o zatlačování (obr. 1f). V obraze BSE jsou ve výše zmíněných polykrystalických agregátech pyritu přítomny nepravidelně omezené světlejší domény, bohatší arsenem (obr. 1e), jehož obsah dosahuje až 1.9 hm. % (tab. 5). Jinak je chemické složení pyritu velmi jednoduché, s ojediněle slabě zvýšenými obsahy Hg (max. 0.48 hm. %), Sb (max. 0.18 hm.) a někdy i Au (≤0.12 hm. %; tab. 5).

Arzenopyrit patří rovněž mezi relativně vzácné fáze; byl zjištěn pouze ve třech individuích dosahujících velikosti až 300 µm. Charakteristickým znakem je jeho automorfní vývin v kontaktu s nerudními fázemi i s většinou dalších sulfidů. Výjimkou jsou kontakty s pyritem, jenž je arzenopyritem zjevně korodován a zatlačován, čemuž nasvědčuje i hojná přítomnost reliktů pyritu uzavíraných v arzenopyritu (obr. 1e-f). V obraze BSE není pozorovatelná žádná výraznější chemická zonálnost arzenopyritu. Jeho chemické složení je velice jednoduché, WDS analýzami byly zjištěny pouze Fe, As a S a u části analýz i slabě zvýšené obsahy Au (max. 0.12 hm. %; tab. 5). Atomové poměry As/S kolísající mezi 0.81 a 0.90 dokumentují systematický mírný přebytek S oproti As, avšak celková stechiometrie dané fáze je velmi dobře zachovaná, jak ukazuje poměr Fe/(As+S) mezi 0.494 a 0.503.

Chalkopyrit je akcesorický minerál, který vytváří drobná izometrická, xenomorfně omezená zrna ve společnosti ostatních sulfidů, případně i krátké neprůběžné žilky ve freibergitu.

Sfalerit je akcesorickým minerálem studované sulfidické asociace. Je mladší než pyrit a starší než Ag-minerály. Vytváří hypautomorfně omezené krystaly či nepravidelná, xenomorfně omezená zrna o velikosti do 200 µm (obr. 1f, 2d). V odraženém světle je šedý, izotropní, se žlutohnědými vnitřními reflexy. Zonalita není v BSE obraze patrná. Mikrosondové analýzy (tab. 5) ukázaly nízké obsahy Fe



Obr. 3 Variabilita chemického složení freibergitu ze studovaného vzorku v porovnání s publikovanými údaji o chemismu minerálů tetraedritové skupiny z ložiska Horní Město. a - diagram Ag-Cu. b - diagram Fe-Zn. c - diagram Sb-As. d - diagram Sb/(Sb+As) vs. Ag/(Ag+Cu). e - diagram Sb/(Sb+As) vs. Fe/(Fe+Zn). f - diagram Fe/(Fe+Zn) vs. Ag/(Ag+Cu). Srovnávací data jsou převzata z Fojta et al. (1992) a Fojta et al. (2007a).

(0.4 - 2.4 hm. %) a Cd (0.2 - 0.5 hm. %). Jedno zrno sfaleritu mělo i měřitelné obsahy mědi (max. 0.14 hm. %; tab.
5). Variabilita v obsazích železa je v rámci jednoho a téhož zrna minimální (v intervalu max. 0.3 hm. %).

**Galenit** je vedlejším minerálem sulfidické asociace. Nepravidelná, xenomorfně omezená zrna galenitu dosahují velikosti do 200 µm (obr. 1f, 2d-f). Galenit je mladší než ostatní zjištěné obecné sulfidy (obr. 1f), naopak často srůstá s Ag-minerály (obr. 2d-f), s nimiž je pravděpodobně krystalizačně velmi sblížen. Zonalita ani přeměny nejsou patrné ani v odrazovém mikroskopu, ani v BSE obraze. Mikrosondové analýzy (tab. 5) ukázaly u menší části studovaných zrn jen Pb a S v odpovídajícím poměru. Většina analýz však měla zvýšené obsahy Ag (0.1 až 1.1 hm. %), Sb (0.08 až 0.5 hm. %), In (0.05 - 0.12 hm. %) a Hg (0.18 až 0.48 hm. %). Jedno zrno galenitu vykázalo i zvýšené obsahy Cu (0.6 - 1.5 hm. %) a Zn (0.2 - 0.4 hm. %).

Freibergit je ve studované žilce nejhojnějším sulfidem i nejhojněji zastoupeným minerálem stříbra. Vytváří vždy xenomorfně omezená zrna, která někdy narůstají na starší obecné sulfidy (pyrit, arzenopyrit, sfalerit) nebo jsou (častěji) samostatně uzavírána v hlušině (obr. 1b, 2a-f). Část výskytů má i vysloveně žilkovitý charakter - krátké tenké žilky sledují buď trhlinky nebo intergranuláry v nerudních fázích (obr. 1b). Zrna freibergitu dosahují velikosti až 1.5 mm a často obsahují uzavřeniny pyrargyritu a



**Obr. 4** Minerální asociace a texturní rysy studované Ag-mineralizace. a - uzavřeniny miargyritu v pyrargyritu. Nábrus, obraz BSE, foto Z. Dolníček. b - agregát allargenta, lemovaný pyrargyritem. Nábrus, odražené polarizované světlo, foto Z. Dolníček.

Tabulka 7 Příklady	<sup>,</sup> chemického složení p	yrargyritu (Prg) a m	iargyritu (Mia).	Obsahy v hm.	%, hodnoty apfu	i jsou vypo-
čítány na zákla	d 7 (pyrargyrit), resp. 4	l (miargyrit) atomů r	na vzorcovou je	ednotku.		

						•			-					
An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Minerál	Prg	Prg	Prg	Prg	Prg	Prg	Prg	Prg	Prg	Prg	Prg	Prg	Mia	Mia
Ag	59.84	59.91	59.76	59.25	59.90	60.57	60.05	59.24	58.87	59.75	60.84	61.04	36.78	37.32
Pb	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.13	0
Cu	0	0.15	0.06	0.06	0	0	0.10	1.32	1.82	0.89	0.26	0	0	0
Fe	0	0	0	0	0	0	0	0.10	0.17	0	0	0	0	0
Zn	0	0	0	0	0	0	0	0.19	0.25	0.17	0	0	0	0
Hg	0	0	0	0.54	0.51	0	0	0	0.29	0.39	0	0	0	0
As	0	0.06	0.78	0.96	1.08	2.30	2.39	2.72	2.97	3.20	3.43	4.52	0	0
Sb	22.57	22.15	21.14	20.77	20.83	18.57	18.91	18.20	17.91	17.58	17.62	15.70	41.19	40.77
S	17.83	17.57	17.94	17.40	18.01	17.74	18.13	17.88	17.79	17.85	18.19	18.06	22.14	22.29
CI	0	0	0.06	0.06	0	0.07	0	0.07	0	0.06	0	0.06	0	0
Total	100.24	99.85	99.75	99.04	100.33	99.25	99.58	99.72	100.07	99.89	100.32	99.38	100.25	100.38
Ag	2.996	3.017	2.982	3.002	2.978	3.023	2.972	2.912	2.885	2.942	2.977	3.000	0.995	1.006
Pb	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.002	0
Cu	0	0.013	0.005	0.005	0	0	0.008	0.110	0.151	0.074	0.022	0	0	0
Fe	0	0	0	0	0	0	0	0.009	0.016	0	0	0	0	0
Zn	0	0	0	0	0	0	0	0.015	0.020	0.014	0	0	0	0
Hg	0	0	0	0.015	0.014	0	0	0	0.008	0.010	0	0	0	0
Catsum	2.996	3.030	2.988	3.022	2.992	3.023	2.981	3.047	3.080	3.040	2.999	3.000	0.997	1.006
As	0	0.004	0.056	0.070	0.077	0.165	0.170	0.193	0.210	0.227	0.242	0.320	0	0
Sb	1.001	0.988	0.935	0.932	0.918	0.821	0.829	0.793	0.778	0.767	0.764	0.684	0.987	0.973
As+Sb	1.001	0.993	0.991	1.002	0.995	0.987	1.000	0.985	0.987	0.994	1.006	1.004	0.987	0.973
S	3.003	2.977	3.013	2.966	3.013	2.979	3.020	2.957	2.933	2.957	2.995	2.987	2.016	2.021
CI	0	0	0.009	0.009	0	0.011	0	0.010	0	0.009	0	0.009	0	0
Ansum	3.003	2.977	3.022	2.976	3.013	2.990	3.020	2.968	2.933	2.966	2.995	2.996	2.016	2.021

galenitu (obr. 2d-f). Drobnější inkluze freibergitu bývají naopak uzavírány i v pyrargyritu. V odraženém světle je světle šedý, světlejší než sfalerit, ale tmavší než galenit, ve všech řezech izotropní, bez patrných vnitřních reflexů (obr. 2a-b). V BSE obraze mají zrna freibergitu zonální stavbu. Objemově rozhodující starší části zrn jsou v BSE obraze tmavší, směrem k okrajům zrn jsou růstové zóny postupně víc a víc světlejší (obr. 2c-f). Místy se vyskytují i tenké světlejší žilky v tmavších jádrech zrn (obr. 2e-f).

Podrobně bylo studováno chemické složení freibergitu. Celkem bylo provedeno 85 bodových WDS analýz, jejichž reprezentativní výběr je uveden v tabulce 6. Chemické složení značně kolísá. Hlavními složkami jsou Ag (20.9 - 35.4 hm. %), Cu (13.4 - 25.6 hm. %), Sb (14.4 - 25.4 hm. %), S (19.9 - 24.2 hm. %), As (0.2 - 8.7 hm. %), Zn (0.1 - 6.1 hm. %) a Fe (0.8 - 5.8 hm. %). U části analýz byly stanoveny i nepatrně zvýšené obsahy Cd (0.05 - 0.20 hm. %). Větší část analýz je charakterizována deficitem síry oproti ideální stechiometrii, přičemž tento deficit narůstá s rostoucím obsahem Ag. Tento jev je obvyklý u stříbrem bohatých členů tetraedritové skupiny (např. Moëlo et al. 1990). Z toho důvodu byly koeficienty empirického vzorce vypočítány na bázi 16 atomů kovů a metaloidů na vzorcovou jednotku (tab. 6). Naměřené obsahy odpovídají 3.95 - 6.81 apfu Cu, 3.27 - 6.11 apfu Ag, 2.00 - 3.91 apfu Sb, 11.71 - 13.17 apfu S, 0.06 - 1.97 apfu As, 0.03 - 1.71 apfu Zn, 0.26 - 1.95 apfu Fe a max. 0.03 apfu Cd. Atomové poměry Ag/(Ag+Cu) se pohybují mezi 0.32 a 0.61, poměry Fe/(Fe+Zn) mezi 0.13 a 0.99 a poměry Sb/(Sb+As) mezi 0.504 a 0.98. Všechny získané analýzy tedy klasifikačně odpovídají freibergitu (>3 apfu Ag; srov. Zakrzewski 1989; Števko et al. 2018; obr. 3a,c). Vzhledem k jednoduchosti chemického složení studovaných freibergitů, kdy se v každé strukturní pozici v podstatě zastupují jen dva prvky, lze konstatovat v zásadě statisticky ideální vztahy mezi Ag a Cu (R<sup>2</sup> = 1.00; obr. 3a), Zn a Fe (R<sup>2</sup> = 0.99; obr. 3b) a Sb a As (R<sup>2</sup> = 1.00; obr. 3c). Přesto lze na získaných datech ilustrovat překvapivě komplexní časový vývoj chemického složení. V diagramu Ag/(Ag+Cu) versus Sb/(Sb+As) je patrný pro starší partie freibergitových zrn (tmavá jádra plus nejstarší světlejší zóna v BSE obraze; např. obr. 2e-f) jednoduchý přímo úměrný lineární trend (obr. 3d). Pro nejmladší části zrn freibergitu (nejsvětlejší partie v obraze BSE; obr. 2e-f) následuje od hodnoty Sb/(Sb+As) ~0.9 esovité zahnutí datového pole směrem k výrazně vyšším hodnotám poměru Ag/(Ag+Cu). To ukazuje na postupné opakované oscilace poměru Sb/ (Sb+As) během krystalizace stříbrem nejbohatších nejmladších růstových zón freibergitu. Srovnatelný trend je patrný i na diagramu Sb/(Sb+As) versus Fe/(Fe+Zn) (viz obr. 3e). Začátek krystalizace freibergitu je opět charakterizován jednoduchým lineárním, nepřímo úměrným trendem až do hodnoty Sb/(Sb+As) ~0.85, zatímco pro vyšší hodnoty Sb/(Sb+As) je patrný velký rozptyl průmětných bodů analýz jak k vyšším, tak k nižším hodnotám poměru Fe/(Fe+Zn) (obr. 3e). Velmi zajímavá distribuce dat je patrná i z diagramu Fe/(Fe+Zn) versus Ag/(Ag+Cu) (obr. 3f). V tomto diagramu se rýsují dvě datová pole obdobného tvaru, vzájemně vůči sobě posunutá o hodnotu cca 0.15 podél osy x. Datové pole l je "úplnější", zatímco datové pole II má přítomnou jen první ("starší") část (obr. 3f). Ve starší fázi krystalizace lze konstatovat nepřímo úměrný trend mezi oběma proměnnými, následovaný od hodnoty Ag/(Ag+Cu) cca 0.45 trendem přímo úměrným (obr. 3f).

Pyrargyrit je ve studovaném vzorku druhým nejhojnějším minerálem stříbra. Vytváří xenomorfně omezená, izometrická nebo mírně protažená zrna o velikosti až 350 µm (obr. 2a-e), místy i tenké žilky v žilovině (obr. 1b). Běžně srůstá s freibergitem (obr. 2a-e). Pyrargyrit uzavírá všechny další zjištěné Ag-minerály včetně allargenta (obr. 4b). Sám je často také uzavírán ve freibergitu (obr. 2d-e). V odraženém polarizovaném světle je modravě šedý (obr. 2a), se střední odrazností a znatelným dvojodrazem, patrným zejména na hranicích zrn. V XPL je rovněž zřetelně anizotropní, polarizační barvy jsou však obvykle zcela překryty hojnými intenzivními vnitřními reflexy sytě červené barvy (obr. 2b). Zonálnost není patrná ani ve světelném mikroskopu, ani v obraze BSE. Chemické složení bylo studováno prostřednictvím 32 bodových WDS analýz, jejichž reprezentativní výběr je v tabulce 7. Chemismus je poměrně jednoduchý. Nejvýraznější je v dané fázi substituce Sb-As: obsahy As se pohybují mezi 0.0 a 4.5 hm. % (tab. 7, obr. 5), což odpovídá 0 - 32 mol. % proustitové komponenty. Ani z pohledu naměřených analýz nelze konstatovat existenci výraznější chemické zonálnosti jednotlivých pyrargyritových zrn, největší rozdíly v obsazích As jsou mezi různými zrny tohoto minerálu



**Obr. 5** Diagram Sb-As pro pyrargyrit ze studovaného vzorku a porovnání s publikovanými údaji (Fojt et al. 1992; Fojt et al. 2007a).

Tabulka 8 Příklady chemického složení allargenta. Obsahy v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na základ 1 atomu na vzorcovou jednotku. i - tmavší inkluze.

		-				
An. č.	1	2	3	4	5-i	6-i
Ag	86.21	85.26	84.43	85.45	87.98	91.83
Cu	0	0	0	0.06	0.08	0
Cd	0.11	0	0.08	0	0	0.15
Hg	0	0.21	0	0.31	0.21	0.23
As	0.11	0.16	0.24	0.12	0.08	0.08
Sb	15.28	15.36	16.00	16.04	12.78	7.83
CI	0.08	0.08	0.08	0.09	0.09	0.08
S	0.07	0.05	0.19	0.60	0.13	0.59
Celkem	101.95	101.12	101.02	102.67	101.35	100.79
Ag	0.857	0.856	0.845	0.835	0.876	0.906
Cu	0	0	0	0.001	0.001	0
Cd	0.001	0	0.001	0	0	0.001
Hg	0	0.001	0	0.002	0.001	0.001
As	0.002	0.002	0.003	0.002	0.001	0.001
Sb	0.135	0.137	0.142	0.139	0.113	0.068
CI	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.002
S	0.002	0.002	0.006	0.020	0.004	0.020
Celkem	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

a to jak u zrn pocházejících z různých částí studovaného vzorku, tak u různých zrn v rámci jednoho a téhož úlomku žiloviny. Z dalších příměsí lze zmínit měď, jejíž obsahy nad detekčním limitem byly zjištěny v 75 % získaných WDS analýz (0.1 - 1.8 hm. %) a rtuť, naměřenou v polovině analýz (0.2 - 0.5 hm. %; tab. 7).

**Miargyrit** byl nalezen velmi vzácně v podobě drobné, xenomorfně omezené uzavřeniny (o velikosti ~20 μm) v pyrargyritu (obr. 2c, 4a). Tři WDS analýzy ukazují na fázi blízkou ideálnímu složení (tab. 7).

Allargentum bylo nalezeno v podobě jediného průřezu srpkovitého tvaru o velikosti 70 µm (obr. 4b). Je uzavřeno v K-živci a po obvodě je vroubeno tenkým lemem pyrargyritu (obr. 4b). V odraženém světle je bílé, izotropní a vykazuje vysokou odraznost (obr. 4b). V BSE obraze se jeho větší část jevila jako kompozičně homogenní; při okraji byla zaznamenána malá tmavší doména nepravidelného tvaru. Chemické složení bylo ověřeno pomocí sedmi bodových WDS analýz. Pět analýz provedených v hlavní matrici vykázalo obsahy Ag mezi 84 a 86 hm. % a obsah Sb mezi 15 a 16 hm. % (13.5 - 14.2 at. %), což odpovídá allargentu. Dvě analýzy situované v prostoru tmavší inkluze měly obsah Sb jen 12.8 a 7.8 hm. %, tj. 11.3 a 6.8 at. % (tab. 8). Vyšší obsah odpovídá ještě allargentu, nižší neodpovídá žádné známé fázi. Z minoritních komponent lze zmínit průběžné obsahy S (max. 0.6 hm. %), CI (max. 0.1 hm. %) a občas zjištěné nízké obsahy Hg (max. 0.3 hm. %).

# Diskuse

Texturní vztahy mezi jednotlivými minerálními fázemi naznačují, že vznik studované žilkovité mineralizace proběhl minimálně ve dvou fázích. Ve starší mineralizační etapě vznikaly všechny hlavní minerály hlušiny a i část obecných sulfidů (pyrit, arzenopyrit). Pyrargyrit, miargyrit a freibergit vznikly v pozdější etapě, čemuž nasvědčuje jejich výskyt podél intergranulár nerudních fází, případně i v podobě žilkovitých proniků. Ne zcela zřejmá je pozice galenitu, jehož krystalizační interval byl patrně sblížený s krystalizací Ag minerálů, s nimiž se často vyskytuje v asociaci. Nejasná je i pozice allargenta, které bylo nalezeno jen v jediném exempláři, uzavřeném v K-živci. Allargentum je lemováno pyrargyritem, je tedy vůči tomuto minerálu starší.

Námi studovaný vzorek žilkovité Ag-mineralizace vykazuje v porovnání se studií Fojta et al. (1992), založené na výrazně větším množství vzorků, řadu podobných znaků, ale i odlišností. Shodná je základní morfologická, texturní i mineralogická charakteristika daných mineralizací - v obou případech jde o žilkovité mineralizace, které protínají foliační plochy, respektive páskování hostitelských stratiformních sulfidických rudnin. Žilovina je v obou případech tvořena zejména K-živcem, karbonátem a křemenem, shodné je i zastoupení většiny hlavních sulfidických minerálů a většinou i forma jejich výskytu. Zmíněné shodné základní charakteristiky ukazují na kogenetický charakter materiálu studovaného Fojtem et al. (1992) a v této práci.

Na druhou stranu můžeme konstatovat řadu dílčích rozdílů v zastoupení, vývinu a zejména v chemickém složení jednotlivých minerálních fází. V námi studovaném vzorku je pyrit místy i hlavní komponentou žilné výplně, na rozdíl od materiálu studovaného Fojtem et al. (1992), v němž je výskyt pyritu hodnocen vždy jen jako akcesorický. Nezaznamenali jsme také přítomnost myrmekitických srůstů galenitu a pyrargyritu, které Fojt et al. (1992) v hornoměstských žilkovitých mobilizátech popisují jako poměrně běžné. V pyrargyritu z námi studovaného vzorku bylo zjištěno až 32 mol. % proustitové molekuly, zatímco Fojt et al. (1992) charakterizují pyrargyrit jako de facto čistý koncový člen (srov. obr. 5). Rovněž chemické složení minerálu tetraedritové skupiny se vymyká rozsahu publikovaných dat - námi studovaný vzorek má v rámci hornoměstského ložiska nejvyšší dosud zjištěné obsahy Ag a v řadě případů i Fe a Sb (srov. obr. 3).

Obohacení námi studovaného vzorku antimonem ilustruje i přítomnost allargenta a miargyritu (v rámci ložiska dosud nepopsaných), dále absence proustitu jako samostatné minerální fáze, a také nízký obsah As ve freibergitu (srov. obr. 3). Obohacení na Sb a relativní deficit As lze však konstatovat pouze v případě parageneticky mladých Ag minerálů, nikoliv v případě starších obecných sulfidů, v nichž naopak převažuje As nad Sb. Jednou z možností, jak by bylo možné vysvětlit relativní obohacení námi studovaného vzorku antimonem, je topominerální ovlivnění chemického složení matečných fluid žilkovité mineralizace hostitelským horninovým prostředím. Stratiformní rudniny hornoměstského ložiska běžně obsahují jak minerály s obsahem Sb, tak i As - Čermák et al. (1984) a Fojt et al. (2007a) uvádějí přítomnost arzenopyritu, pyritu s příměsí As, galenitu s příměsí Sb a akcesoricky i minerálů tetraedritové skupiny. Velmi obdobné je i složení hostitelské stratiformní rudniny námi studovaného vzorku (vedle pyritu s obsahem As a galenitu s obsahem Sb byl akcesoricky zjištěn i arzenopyrit, stefanit a Pb-Sb(-Ag) sulfosole), z čehož vyplývá, že nelze uvažovat o výrazně geochemicky odlišném (Sb-bohatém a As-chudém) hostitelském prostředí námi studované žilky ve srovnání se vzorky studovanými Fojtem et al. (1992). Zjištěné skutečnosti by mohly spíše nasvědčovat možnosti, že nabohacení matečného roztoku Sb bylo výsledkem postupné frakcionace As-Sb během krystalizace. Tomu nasvědčuje i vývoj chemického složení freibergitu, v němž mají nejmladší zóny jak nejvyšší poměr Ag/(Ag+Cu), tak i nejvyšší poměr Sb/(Sb+As) (obr. 3). V tomto pojetí lze s přihlédnutím k poznatkům Fojta et al. (1992) považovat námi studovaný vzorek za relativně nejvíce pozdní a tedy nejvíce frakcionovaný krystalizát. Zcela obdobný geochemický vývoj v rámci žilného polymetalického zrudnění (uplatnění As v rané fázi, uplatnění Sb v pozdější fázi) popsali i Dolníček et al. (2019) z lokality Řepová u Mohelnice, situované v devonských klastikách mírovského "kulmu".

Minerální asociace naznačuje, že starší etapa studované žilné mineralizace, tvořená K-živcem, kalcitem, křemenem, rutilem, apatitem, pyritem a arzenopyritem, je geneticky spjatá s retrográdně metamorfními procesy, probíhajícími v hostitelském horninovém prostředí, jak uvádějí už i Fojt et al. (1992) a Fojt et al. (2007a). V souladu s uvedenou interpretací je i chemické složení rutilu, vyznačující se mj. i zvýšenými obsahy W a Zr, které jsou patrně charakteristickými minoritními elementy Fe-Ti oxidických minerálů (a také titanitu) alpských žil z oblasti vrbenské skupiny (Novotný, Zimák 2008; Dolníček, Nepejchal 2019).

Otevřená zůstává otázka původu mladší Ag-mineralizace. Fojt et al. (1992) uvažují o (pozdně) metamorfním zdroji matečných fluid, stejně jako v případě starší části zdejší žilné mineralizace. Novější výzkumy fluidních inkluzí a stabilních izotopů ukázaly, že část posttektonických hydrotermálních žilných rudních mineralizací vrbenské skupiny vznikala skutečně z fluid, jejichž charakteristiky odpovídají místním metamorfním fluidům (např. Ďurišová 1990; Fojt et al. 2007b; Mücke et al. 2010; Fojt et al. 2012; Nepejchal et al. 2014; Dolníček et al. 2018), ale část mineralizací vznikala z fluid, které svým chemickým a izotopickým složením odpovídají mladším povariským Na-Ca-Cl solankám (např. Mücke et al. 2010; Nepejchal et al. 2013). Posledně jmenovaný typ fluid byl zaznamenán i na ložisku Horní Město, kde z nich vznikaly mladší hrubozrnné a žilné mineralizace s obsahem světlého sfaleritu, galenitu, kalcitu a křemene (Fojt et al. 2007a). Zdejší stříbrem bohaté žilkovité mineralizace však výše citovaní autoři nestudovali, původ jejich fluid tak zatím zůstává neobjasněný.

# Závěr

Podrobné studium archivního vzorku žilné Ag-mineralizace, odebraného na Zn-Pb ložisku v Horním Městě v době probíhající těžby, přineslo řadu nových dílčích mineralogických zjištění. Nově byly pro ložisko v daném vzorku nalezeny allargentum, miargyrit, freibergit, fluorapatit a rodochrozit. Zajímavé nové poznatky přineslo i studium chemického složení dalších přítomných minerálních fází. V rutilu byly zjištěny zvýšené příměsi W, Nb a Zr, v pyrargyritu zvýšený obsah proustitové komponenty (až 32 mol. %), v K-živci mírně zvýšené obsahy celsianové komponenty (1.0 - 3.4 mol. %). Přítomný freibergit představuje stříbrem i antimonem nejbohatší člen tetraedritové skupiny, který byl až dosud na hornoměstském ložisku nalezen. Vzhledem ke skutečnosti, že v hostitelských stratiformních rudninách ložiska jsou přítomny minerály s obsahem As i Sb, vysvětlujeme nabohacení minerální asociace studovaného vzorku antimonem chemickou frakcionací prvků během krystalizace. Starší část mineralizace, reprezentovaná hlavně K-živcem, křemenem, kalcitem, apatitem, rutilem, pyritem a arzenopyritem, je svým charakterem blízká pozdně-metamorfním krystalizátům typu alpských žil. Naproti tomu vznik Ag-minerálů byl zjevně pozdější, avšak původ jejich matečných fluid zůstává neobjasněn. Vzhledem k přítomnosti různých minerálních fází s výrazně odlišnými obsahy Ag, Sb a S je zřejmé, že během vzniku Ag mineralizace docházelo k výrazným změnám v aktivitách zmíněných třech prvků. Postupnému geochemickému vývoji hydrotermálního systému, přerušenému minimálně dvěmi disturbancemi, nasvědčuje i zjištěná komplexní chemická zonálnost freibergitu.

# Poděkování

Autoři děkují J. Bajerovi za vyfotografování studovaného makrovzorku a oběma recenzentům (P. Škácha a anonymní Richard) za konstruktivní připomínky k rukopisu. Práce na dané problematice byly finančně podpořeny Ministerstvem kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2019-2023/1.I.a, 00023272).

# Literatura

- ČERMÁK F, FOJT B, ZEMAN J, ZIMÁK J (1984) K problematice studia zonárních a kolomorfních pyritů z některých jesenických ložisek. Čas Slez Muz (A) 33: 87-93
- DOLNIČEK Z, FOJT B, MAŠEK V (2018) Podmínky vzniku mineralizace rudních sloupů ložiska Zlaté Hory-jih: pohled ze studia fluidních inkluzí. Bull Mineral Petrolog 26: 64-73

- DOLNIČEK Z, NEPEJCHAL M (2019): Sylvanit, clausthalit a doprovodné minerály ze železnorudného ložiska typu Lahn-Dill Pittenwald u Skal u Rýmařova. Bull Mineral Petrolog 27: 82-88
- DOLNÍČEK Z, NEPEJCHAL M, ULMANOVÁ J (2019): Řepová u Mohelnice - mineralogicky nejpestřejší žilný rudní výskyt v moravskoslezském kulmu. Bull Mineral Petrolog 27: 109-135
- ĎURIŠOVÁ J (1990) Charakteristika nerostotvorného prostředí na vybraných lokalitách Jeseníků na základě studia fluidních inkluzí. Sbor Geol Věd, lož geol mineral 29: 167-186
- FOJT B, DOLNÍČEK Z, HOFFMAN V, ŠKODA R, TRDLIČKA Z, ZE-MAN J (2007a) Paragenetická charakteristika ložisek Zn-Pb rud v širším okolí Horního Města u Rýmařova (Nízký Jeseník). Acta Mus Moraviae, Sci geol 92: 3-57
- FOJT B, DOLNÍČEK Z, NEPEJCHAL M (2012) Zlato v křemenných žilách lokalit Hláska a Vysoká hora - severní část revíru Andělská Hora. Acta Mus Moraviae, Sci geol 97: 47-67
- FOJT B, HLADÍKOVÁ J, LOSOS Z, ŠREIN V (1992) Paragenetická studie Ag-mineralizace ložiska Horní Město u Rýmařova. Acta Mus Moraviae, Sci nat 77: 3-27
- FOJT B, VAVROŠOVÁ-KONEČNÁ J, DOLNÍČEK Z (2007b) Stručná charakteristika železnorudného výskytu Skály u Rýmařova, Nízký Jeseník. Čas Slez Muz Opava (A) 56: 1-22
- MÖELO Y, MAKOVICKY E, MOZGOVA NN, JAMBOR JL, COOK N, PRING A, PAAR W, NICKEL E, GRAESER S, KARUP-MØLLER S, BALIĆ-ŽUNIĆ T, MUMME WG, VURRO F, TOPA D, BINDI L, BENTE K, SHIMIZU M (2008) Sulfosalt systematics: A review. Report of the sulfosalt sub-committee of the IMA Commission on Ore Mineralogy. Eur J Mineral 20: 7-46
- MÜCKE A, FOJT B, DOLNIČEK Z (2010) Petrography, mineralogy, geochemistry and genetic aspects of the Lahn-Dill type deposit of Malý Děd (= Leiterberg) in the Devonian Vrbno Group (Silesicum), Czech Republic. Acta Mus Moraviae, Sci geol 95: 95-129
- NEPEJCHAL M, DOLNÍČEK Z, FOJT B, MIČUDOVÁ K (2013) Zlato z historického důlního díla Anna - Zlaté Hory v Jeseníkách. Acta Mus Moraviae, Sci geol 98: 25-37
- NEPEJCHAL M, DOLNIČEK Z, FOJT B, MIČUDOVÁ K (2014) Zlato křemenných žil "Zelené jámy" - Zlaté Hory v Jeseníkách. Acta Mus Moraviae, Sci geol 99: 37-48
- Novoτný P, Zimák J (2008) Mineralizace alpského typu se sulfidy, W-rutilem a pevným uhlovodíkem z Olověné štoly ve zlatohorském rudním revíru. Bull mineral-petrolog Odd Nár muz (Praha) 16: 68-71
- Роиснои J, Pichoir F (1985) "PAP" (фрZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: Armstrong JT (ed): Microbeam Analysis: 104-106. San Francisco Press. San Francisco
- STORMER JC JR, PIERSON MJ, TACKER RC (1993) Variation of F and Cl X-ray intensity due to anisotropic diffusion of apatite during electron microprobe analysis. Am Mineral 78: 641-648
- ŠTEVKO M, SEJKORA J, DOLNIČEK Z, ŠKÁCHA P (2018) Selenium-rich Ag-Au mineralization at the Kremnica Au-Ag epithermal deposit, Slovak Republic. Minerals 8: 572
- TRDLIČKA Z, HOFFMAN V (1975) Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung der Gangkarbonate von Kutná Hora (ČSSR). Freiberg Forschungshefte 6: 29-81
- ZAKRZEWSKI MA (1989) Members of the freibergite-argentotennantite series and associated minerals from Silvermines, County Tipperary, Ireland. Min Mag 53: 293-298