https://doi.org/10.46861/bmp.28.161 PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

Mn-nabohacené tetraedrity z rumunských ložisek Cavnic, Bote̦sti a Săcărâmb

Mn-enriched tetrahedrites from Romanian deposits Cavnic, Bote̦sti and Săcărâmb

Dalibor Velebil*, Jiří Sejkora a Zdeněk Dolníček

Národní muzeum, mineralogicko-petrologické oddělení, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9;
**e-mail: dalibor.velebil@nm.cz*

Velebil D, Sejkora J, Dolníček Z (2020) Mn-nabohacené tetraedrity z rumunských ložisek Cavnic, Bote̦sti a Săcărâmb. Bull Mineral Petrolog 28(1): 161-169 ISSN 2570-7337

Abstract

Eight samples of members of tetrahedrite group from Romanian deposits were examined in terms of their chemical composition studied by means of electron microprobe; five samples from Cavnic, two from Bote̦sti and one from Săcărâmb. Mean composition of all samples is corresponding to tetrahedrite-(Zn) and most of them contain Mn. The three Cavnic tetrahedrites contain up to 0.17 *apfu*, the two Bote̦sti samples contain up to 0.42 *apfu* and the Săcărâmb sample up to 0.83 *apfu* Mn. Pb and Sn were present at levels up to 0.01 *apfu* but entering of Pb and Sn into the crystal structure of tetrahedrite group minerals is questionable. Though the significant presence of Te is characteristic for the Bote̦sti and Săcărâmb deposits, the studied tetrahedrites from these deposits are virtually Te-free (only locally contents of Te up to 0.05 *apfu* were detected in one sample).

Key words: *tetrahedrite, chemical composition, manganese, Cavnic, Bote̦sti, Săcărâmb, Romania*

Obdrženo 15. 4. 2020; přijato 5. 6. 2020

Úvod

Minerály skupiny tetraedritu jako jedny z nejběžnějších sulfosolí na různých typech hydrotermálních rudních ložisek (Biagioni et al. 2020a) patří k důležitým těženým rudám Cu, Ag a v menší míře i Hg. Z jiného pohledu jsou jejich synteticky připravené analogy studovány jako elektron-deficientní polovodiče (Suekuni et al. 2014) pro termoelektrické využití (Lu et al. 2013; Suekuni et al. 2013; Chetty et al. 2015) stejně jako potenciální materiály pro využití ve fotovoltaických zařízeních (van Embden et al. 2013).

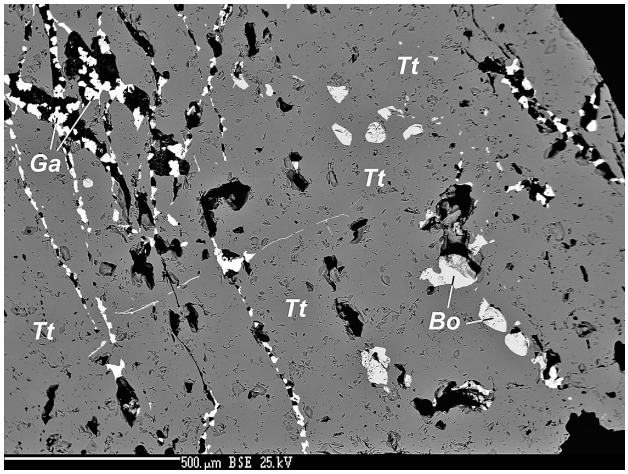
Skupina tetraedritu patří mezi nejvíce komplexní izotypní série mezi sulfosolemi v přírodě, což je vyvoláno zejména řadou možných izo- a heterovalentních substitucí (Moëlo et al. 2008). Obecný vzorec minerálů této skupiny je možno zjednodušeně vyjádřit jako $^{M(2)}A_6{}^{M(1)}(B_4C_2)_{\Sigma6}{}^{X(3)}X_4{}^{S(1)}Y_{12}{}^{S(2)}Z_1$, kde v *A* pozici vystupují Cu^+, Ag^+, □ (vakance); možné jsou ve spojení s vakancemi v pozici *Z* též skupiny $(Ag_6)^{4+}$; v pozici *B* pak Cu^+ nebo Ag^+ v tetraedrické koordinaci; pozice *C* je obecně obsazována dvojmocnými prvky (typicky Zn^{2+} nebo Fe^{2+}, ale také Hg^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+} apod.), vzácněji i Cu^+nebo Fe^{3+} ve stejné koordinaci jako *B*; v pozici *X* se v trigonálně pyramidální koordinaci uplatňují Sb^{3+}, As^{3+}, Bi^{3+} a Te^{4+}; v aniontových pozicích pak vystupují S^{2-}, Se^{2-} (v tetraedrické koordinaci v pozici *Y*) a S^{2-}, Se^{2-} a □ v pozici *Z* ve specifické oktaedrické koordinaci (Moëlo et al. 2008; Biagioni et al. 2020a). Recentně publikovaná nová klasifikace této skupiny (Biagioni et al. 2020a) přináší využití zastoupení dvojmocných prvků v *C* pozici pro nomenklaturu jednotlivých minerálních druhů; pro nejčastější tetraedrit a tennantit jsou ale v publikované klasifikaci jednoznačně definovány jen členy s převahu Fe a Zn (Biagioni et al. 2020a).

Dlouhodobý výzkum minerálů skupiny tetraedritu je v Národním muzeu zaměřen zejména na členy s méně obvyklým chemickým složením (Velebil et al. 2016). Výzkum Hg-bohatých tetraedritů (Velebil, Losos 2008; Velebil 2014) vedl i k formální definici nového druhu tetraedritu -(Hg) (Biagioni et al. 2020b). Zjištěny byly i Bi-dominantní analogy tennantitu-(Zn), ale velikost jejich agregátů dosud neumožnila zjistit strukturní data nezbytná pro formální přijetí nového minerálního druhu (Velebil, Sejkora 2018). Podrobně byly studovány i hakity jako Se-dominantní členy této skupiny (Škácha et al. 2016, 2017) a definován pošepnýit jako nový druh s idealizovaným vzorcem $(Cu^+_{3+x}□_{3-x})_{\Sigma6}(Hg^{2+}_{4-x}Cu^+_{2+x})_{\Sigma6}Sb_4(Se_{12.5}□_{0.5})_{\Sigma13}$ (Škácha et al. 2020).

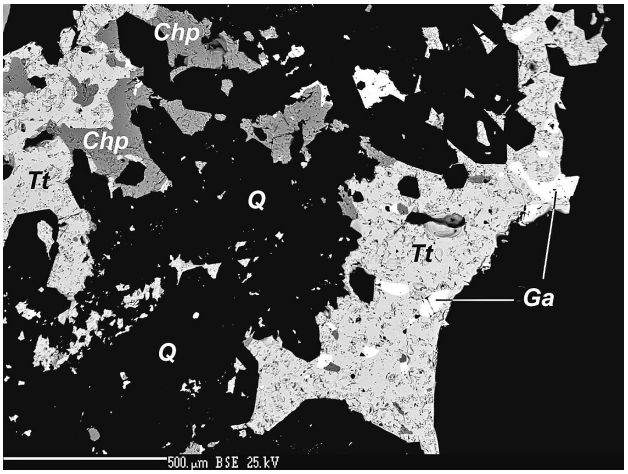
Mn^{2+} bohaté tetraedrity (a tennantity) jsou známy již relativně dlouho. Basu et al. (1984) popsali Mn-bohatý tetraedrit s obsahem do 1.71 *apfu* z polymetalického ložiska Rajpura-Dariba v Indii; Dobbe (1992) analyzoval tetraedrit z Bergslagenu ve Švédsku, přičemž v jím studovaném vzorku dominoval Mn nad Cd a Fe. Damian, Damian (2003) uvádějí z lokality Gura Barza (v. od Bradu) tetraedrit o obsahu do 1.31 *apfu* Mn a z lokality Coranda-Hondol (cca 3 km zsz. od Săcărâmbu, obě ložiska v pohoří Muntii Metaliferi) tetraedrit o obsahu do 1.87 *apfu* Mn. Burkart-Baumann (1984) zjistil Mn^{2+} dominantní (až 1.53 *apfu*) tennantit v materiálu z ložiska Quiruvilca v Peru. Makovicky, Karup-Møller (1994) syntetizovali tetraedrit s obsahem až 1.91 *apfu* Mn; Mn-bohaté tetraedrity také připravili Suekuni et al. (2014); Chetty et al. (2015) syntetizovali tetraedrity s obsahy Mn do 2 *apfu*

Tabulka 1 *Přehled studovaných vzorků*

č. vz.	inv. č. NM	lokalita	popis makrovzorku
D110	P1N 615	Cavnic	až 1 cm krystaly a zrnité agregáty s křemenem; ex coll. J. Zeidler
D112	P1N 10003	Cavnic	celistvé agregáty v rodochrositu s křemenem; ex coll. F. Zippe
D113	P1N 10010	Cavnic	celistvý s chalkopyritem na křemeni s rodochrositem; ex coll. T. Lindacker
D114	P1N 85960	Cavnic	zrnité agregáty na rodochrositu s křemenem; ex coll. H. Reiff
D115	P1N 85960	Cavnic	zrnité agregáty na rodochrositu s křemenem; ex coll. H. Reiff
D116	P1N 78174	Botești	až 1.5 cm krystaly na žilovině s křemenem; ex coll. A. Kloos
D117	P1N 100066	Botești	až 2.5 cm krystaly na drúze krystalů křemene; ex coll. M. Richter
D118	P1N 10018	Săcărâmb	drobné krystaly s rodochrositem na křemeni; ex coll. J. Zeidler



Obr. 1 *Vzorek D110, tetraedrit-(Zn), Cavnic, Rumunsko (Národní muzeum P1N 615); masivní tetraedrit (Tt) s inkluzemi galenitu (Ga) a bournonitu (Bo). BSE foto Z. Dolníček.*



Obr. 2 *Vzorek D113, tetraedrit-(Zn), Cavnic, Rumunsko (Národní muzeum P1N 10010); tetraedrit (Tt) v křemeni (Q) srůstá s chalkopyritem (Chp) a uzavírá galenit (Ga). BSE foto Z. Dolníček.*

Tabulka 2 *Chemické složení vzorku D110 (tetraedrit-(Zn), Cavnic, Rumunsko; NM P1N 615) v hm. % a příslušné hodnoty apfu*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	průměr
Ag	11.94	12.35	11.96	11.99	10.10	10.16	10.78	11.01	11.38	11.50	11.32
Cu	28.68	28.51	28.67	28.67	29.90	29.89	29.55	29.31	29.11	28.97	29.13
Pb	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.15	0.02
Cd	0	0	0	0.07	0.05	0.06	0	0	0	0.07	0.03
Zn	4.31	4.62	4.75	5.29	6.50	7.00	5.91	5.52	5.75	5.87	5.55
Fe	2.48	2.23	2.01	1.59	0.64	0.17	1.11	1.37	1.29	1.15	1.40
Sn	0.07	0.13	0.06	0.09	0	0	0	0.06	0.07	0.06	0.05
Sb	28.22	28.47	28.60	28.48	28.80	28.83	28.54	28.53	28.60	28.59	28.57
As	0.21	0.06	0.09	0.06	0	0	0.06	0.11	0.08	0.03	0.07
S	23.89	23.70	23.73	23.59	23.79	23.70	23.76	23.75	23.60	23.82	23.73
Total	99.98	100.07	99.87	99.83	99.78	99.81	99.71	99.66	99.88	100.21	99.88
apfu											
Ag	1.95	2.01	1.96	1.96	1.64	1.65	1.76	1.80	1.85	1.87	1.85
Cu	7.96	7.89	7.96	7.95	8.26	8.25	8.17	8.12	8.04	8.02	8.06
Pb	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0
Cd	0	0	0	0.01	0.01	0.01	0	0	0	0.01	0
Zn	1.16	1.24	1.28	1.43	1.74	1.88	1.59	1.49	1.54	1.58	1.49
Fe	0.78	0.70	0.63	0.50	0.20	0.05	0.35	0.43	0.41	0.36	0.44
Sn	0.01	0.02	0.01	0.01	0	0	0	0.01	0.01	0.01	0.01
Sb	4.09	4.11	4.14	4.12	4.15	4.15	4.12	4.13	4.12	4.13	4.13
As	0.05	0.01	0.02	0.01	0	0	0.01	0.03	0.02	0.01	0.02
S	13.14	13.00	13.05	12.97	13.02	12.97	13.02	13.04	12.92	13.06	13.02

a pro člen s 1.4 *apfu* Mn vyřešili krystalovou strukturu. Formální popis *tetraedritu-(Mn)* nebo *tennantitu-(Mn)* jako platného minerálního druhu však dosud chybí (Biagioni et al. 2020a). Obecně jsou ale obsahy Mn v minerálech skupiny tetraedritu vzácné a pohybují se nejvýše kolem meze detekce elektronové mikroanalýzy (Johnson et al. 1986; George et al. 2017).

V této práci jsou uvedeny výsledky podrobného výzkumu chemického složení Mn-obsahujících tetraedritů z rumunských historických ložisek Cavnic, Botești a Săcărâmb na základě vzorků uložených v mineralogické sbírce Národního muzea v Praze.

Metodika výzkumu

Pro studium bylo odebráno osm zrn ze sedmi vzorků minerálů skupiny tetraedritu z rumunských lokalit uložených v mineralogické sbírce Národního muzea (tab. 1). Nábrusy studovaných vzorků byly pro chemické analýzy připraveny standardním leštěním pomocí diamantové suspenze. Chemické složení bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha). Na přístroji byly pořízeny snímky ve zpětně odražených elektronech (BSE), provedena identifikace jednotlivých fází pomocí energiově disperzních (EDS) spekter a kvantitativně měřeno chemické složení vybraných fází ve vlnově disperzním (WDS) modu. Podmínky kvantitativních analýz byly následující: vlnově disperzní analýza, napětí 25 kV, proud 20 nA, průměr svazku 2 μm, standardy a použité analytické čáry: $CuFeS_2$ (SKα, CuKα), Ag (AgLα), Bi_2Se_3 (BiMβ), CdTe (CdLα), Co (CoKα), FeS_2 (FeKα), HgTe (HgLα), NiAs (AsLβ), Ni (NiKα), PbS (PbMα), PbSe (SeLβ), Sb_2S_3 (SbLα), ZnS (ZnKα), Mn (MnKα), Au (AuMα), InAs (InLα), PbTe (TeLα), Sn (SnLα), NaCl (ClKα), Ge (GeLα), GaAs (GaLα), Cr (CrKα), $BaSO_4$ (BaLα), sanidin (KKα), fluorapatit (PKα). V tabulkách chemických analýz nejsou uvedeny prvky, jejichž obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0.02 - 0.1 hm. %; pro Hg okolo 0.65 hm. %). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985). Celkem bylo provedeno 58 bodových analýz. Empirické vzorce tetraedritů byly přepočteny na sumu kationtů rovnou 16 *apfu*.

Výsledky

Cavnic

Žilné polymetalické ložisko olova, zinku a stříbra Cavnic se nachází asi 20 km v. od města Baia Mare v župě Maramureș na severu Rumunska. Těženo bylo nejpozději od 14. století až do roku 2008. Na žilách jsou mimo jiné přítomny minerály manganu (rodochrosit, kutnohorit, rodonit) a antimonit. Ložisko Cavnic je typovou lokalitou rodochrositu (Pauliš, Beneš 2005b).

Vzorek D110 je v BSE obraze homogenní tetraedrit s drobnými inkluzemi galenitu (určeno EDS analýzou) uspořádanými do zhruba rovnoběžných „vrstev“ a s víceméně izometrickými inkluzemi bournonitu (určeno WDS) velikosti do cca 150 μm (obr. 1). Vzorek D110 je **stříbrem bohatý tetraedrit-(Zn)**; průměr deseti bodových analýz (tab. 2) poskytl empirický vzorec $(Cu_{4.15}Ag_{1.85})_{\Sigma 6.00}[Cu_{3.91}(Zn_{1.49}Fe_{0.44})_{\Sigma 1.93}]_{\Sigma 5.84}(Sb_{4.13}As_{0.02})_{\Sigma 4.15}S_{13.02}$. Všech deset analýz provedených ve dvou na sebe zhruba kolmých řadách napříč zrnem vykázalo také stopy Sn - průměrně 0.07 (0.06 - 0.13) hm. %. To odpovídá průměrné hodnotě 0.01 *apfu* Sn. Mangan vykazoval pouze hodnoty pod detekčním limitem.

Tabulka 3 *Chemické složení vzorku D112 (tetraedrit -(Zn), Cavnic, Rumunsko; NM P1N 10003) v hm. % a příslušné hodnoty apfu*

	1	2	3	4	průměr
Ag	4.80	4.85	5.08	5.07	4.95
Cu	34.23	34.27	34.08	34.10	34.17
Pb	0.11	0	0	0	0.03
Cd	0.05	0	0.03	0.05	0.03
Zn	6.48	6.44	6.25	6.59	6.44
Fe	0.65	0.67	0.65	0.56	0.63
Mn	0.26	0.27	0.28	0.25	0.27
Sn	0	0	0.07	0.07	0.04
Sb	27.01	26.70	27.49	26.83	27.01
As	1.67	1.66	1.51	1.54	1.60
S	24.64	24.77	24.63	25.37	24.85
Total	99.90	99.63	100.07	100.43	100.02
apfu					
Ag	0.75	0.76	0.80	0.80	0.78
Cu	9.13	9.17	9.10	9.13	9.13
Pb	0.01	0	0	0	0
Cd	0.01	0	0	0.01	0
Zn	1.68	1.67	1.62	1.71	1.67
Fe	0.20	0.20	0.20	0.17	0.19
Mn	0.08	0.08	0.09	0.08	0.08
Sn	0	0	0.01	0.01	0.01
Sb	3.76	3.73	3.83	3.75	3.77
As	0.38	0.38	0.34	0.35	0.36
S	13.03	13.13	13.04	13.45	13.16

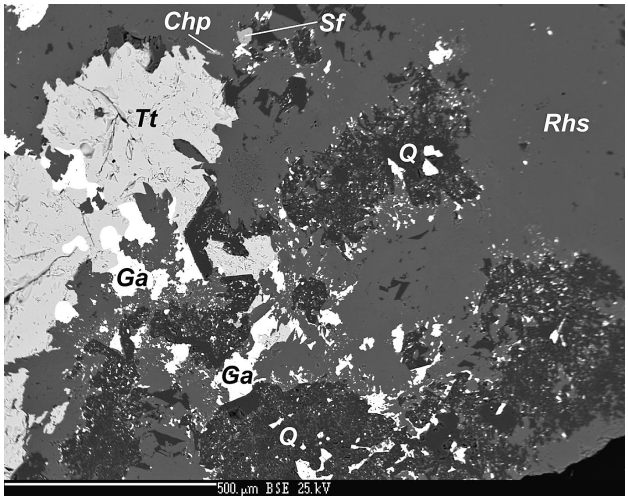
Tabulka 4 *Chemické složení vzorku D113 (tetraedrit -(Zn), Cavnic, Rumunsko; NM P1N 10010) v hm. % a příslušné hodnoty apfu*

	1	2	3	4	průměr
Ag	9.99	11.66	10.92	10.36	10.73
Cu	30.33	29.23	29.70	30.23	29.87
Cd	0.12	0.12	0.09	0.10	0.11
Zn	6.35	6.28	6.37	6.47	6.37
Fe	0.71	0.68	0.66	0.73	0.70
Sn	0	0.07	0	0.08	0.04
Sb	27.06	27.46	27.01	26.66	27.05
As	1.34	0.79	1.06	1.48	1.17
S	24.74	24.03	24.04	24.33	24.29
Total	100.64	100.32	99.85	100.44	100.33
apfu					
Ag	1.61	1.89	1.77	1.66	1.73
Cu	8.29	8.05	8.18	8.24	8.19
Cd	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02
Zn	1.69	1.68	1.70	1.71	1.70
Fe	0.22	0.21	0.21	0.23	0.22
Sn	0	0.01	0	0.01	0.01
Sb	3.86	3.95	3.88	3.79	3.87
As	0.31	0.18	0.25	0.34	0.27
S	13.41	13.12	13.12	13.14	13.19

Ve vzorku D112 bylo analyzováno 0.8 mm velké, v BSE obraze homogenní, nepravidelné zrno tetraedritu obklopené křemenem a spolu s ním uzavřené ve směsi dalších minerálů, kterými jsou podle EDS analýz rodonit jako převládající minerál a v něm zarostlá zrna sfaleritu, chalkopyritu, galenitu a K-živce. Vzorek D112 je **stříbrem nabohacený tetraedrit-(Zn)**; průměr čtyř bodových analýz (tab. 3) poskytl empirický vzorec $(Cu_{5.22}Ag_{0.78})_{\Sigma 6.00}[Cu_{3.91}(Zn_{1.67}Fe_{0.19}Mn_{0.08})_{\Sigma 1.94}]_{\Sigma 5.85}(Sb_{3.77}As_{0.36})_{\Sigma 4.13}S_{13.16}$. Všechny čtyři provedené analýzy vykázaly přítomnost 0.25 - 0.28 hm. % Mn (~průměrně 0.08 *apfu*) a také stopy Pb a Sn oscilující okolo detekčního limitu (Pb do 0.11 hm. %; Sn do 0.07 hm. %).

Ve vzorku D113 byl měřen 1.6 mm velký agregát tetraedritu, v BSE obraze homogenní, uzavřený v křemeni. Tetraedrit srůstá s podřízeným chalkopyritem a uzavírá nepravidelná zrna galenitu (obr. 2) velikosti do 200 μm (doprovodné minerály určeny EDS). Vzorek D113 je **stříbrem bohatý tetraedrit-(Zn)**; průměr čtyř bodových analýz (tab. 4) poskytl empirický vzorec $(Cu_{4.27}Ag_{1.73})_{\Sigma 6.00}[Cu_{3.92}(Zn_{1.70}Fe_{0.22}Cd_{0.02})_{\Sigma 1.94}]_{\Sigma 5.86}(Sb_{3.87}As_{0.27})_{\Sigma 4.14}S_{13.19}$. Všechny čtyři analýzy provedené v linii napříč středem tetraedritového zrna vykázaly také stopy Sn (do 0.08 hm. %). Mangan nebyl ve vzorku zjištěn.

Vzorek D114 je v BSE obraze homogenní tetraedrit (obr. 3) v těsné asociaci s podřízeným galenitem, uzavřený v rodochrositu, který sám uzavírá domény křemene a zrna sfaleritu, chalkopyritu a galenitu (doprovodné minerály určeny EDS). Vzorek D114 je **stříbrem a manganem nabohacený tetraedrit-(Zn)** (obr. 4); průměr čtyř bodových analýz (tab. 5) poskytl empirický vzorec $(Cu_{5.22}Ag_{0.78})_{\Sigma 6.00}[Cu_{3.91}(Zn_{1.65}Fe_{0.21}Mn_{0.12})_{\Sigma 1.98}]_{\Sigma 5.89}(Sb_{3.78}As_{0.33})_{\Sigma 4.11}S_{13.07}$.



Obr. 3 *Vzorek D114, tetraedrit-(Zn), Cavnic, Rumunsko (Národní muzeum P1N 85960); rodochrosit (Rhs) uzavírá tetraedrit (Tt), křemen (Q), galenit (Ga), chalkopyrit (Chp) a sfalerit (Sf). BSE foto Z. Dolníček.*

Obr. 4 *Stříbrem a manganem nabohacený tetraedrit-(Zn), Cavnic, Rumunsko, 8 × 7 cm, Národní muzeum P1N 85960 (vzorky D114 a D115). Foto D. Velebil.*

Tabulka 5 *Chemické složení vzorku D114 (tetraedrit -(Zn), Cavnic, Rumunsko; NM P1N 85960) v hm. % a příslušné hodnoty apfu*

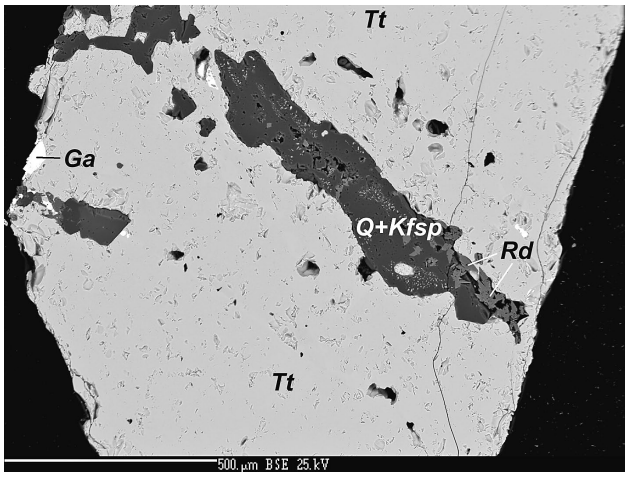
	1	2	3	4	průměr
Ag	4.93	5.59	4.85	4.56	4.98
Cu	34.21	33.87	34.36	34.37	34.20
Zn	6.39	6.28	6.43	6.29	6.35
Fe	0.59	0.64	0.65	0.83	0.68
Mn	0.31	0.34	0.36	0.57	0.40
Sn	0.07	0	0.10	0.06	0.06
Sb	27.80	27.86	27.40	25.32	27.10
As	1.03	1.03	1.08	2.64	1.45
S	24.65	24.52	24.73	24.93	24.71
Total	99.98	100.13	99.96	99.57	99.93
apfu					
Ag	0.78	0.88	0.76	0.71	0.78
Cu	9.16	9.06	9.18	9.13	9.13
Zn	1.66	1.63	1.67	1.62	1.65
Fe	0.18	0.19	0.20	0.25	0.21
Mn	0.10	0.11	0.11	0.18	0.12
Sn	0.01	0	0.01	0.01	0.01
Sb	3.88	3.89	3.82	3.51	3.78
As	0.23	0.23	0.24	0.59	0.33
S	13.08	13.00	13.09	13.12	13.07

Tabulka 6 *Chemické složení vzorku D115 (tetraedrit -(Zn), Cavnic, Rumunsko; NM P1N 85960) v hm. % a příslušné hodnoty apfu*

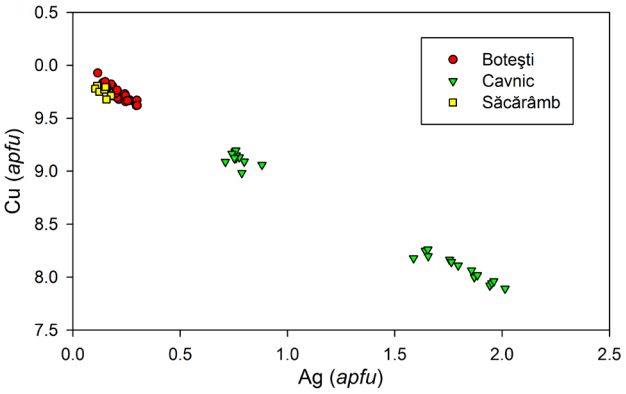
	1	2	3	4	průměr
Ag	4.79	4.82	4.71	4.80	4.78
Cu	34.32	34.40	34.34	34.31	34.34
Zn	6.37	6.41	6.32	6.33	6.36
Fe	0.52	0.53	0.53	0.51	0.52
Mn	0.40	0.42	0.42	0.45	0.42
Sn	0.08	0	0.07	0	0.04
Sb	27.39	27.50	27.42	27.79	27.53
As	1.25	1.20	1.26	1.20	1.23
S	24.52	24.49	24.66	24.79	24.62
Total	99.64	99.77	99.73	100.18	99.84
apfu					
Ag	0.76	0.76	0.74	0.76	0.75
Cu	9.19	9.18	9.19	9.16	9.18
Zn	1.66	1.66	1.64	1.64	1.65
Fe	0.16	0.16	0.16	0.15	0.16
Mn	0.12	0.13	0.13	0.14	0.13
Sn	0.01	0	0.01	0	0.01
Sb	3.83	3.83	3.83	3.87	3.84
As	0.28	0.27	0.29	0.27	0.28
S	13.01	12.96	13.08	13.12	13.04

Všechny čtyři analýzy provedené v linii od středu k okraji dominantního zrna tetraedritu (velikosti 0.5 mm) vykázaly také stopy Sn, a to průměrně 0.06 (0.05 - 0.10) hm. % (~průměrně 0.01 *apfu* Sn). Mangan je přítomen v obsazích 0.10 - 0.17 *apfu*.

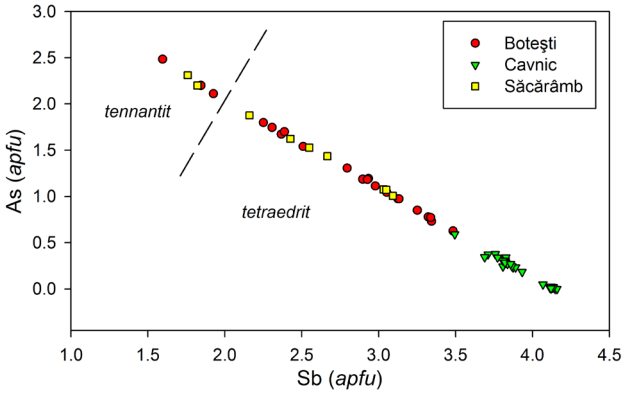
Vzorek D 115 je masivní, v BSE obraze homogenní tetraedrit (obr. 5) s nehojnými inkluzemi galenitu, uzavírající domény tvořené směsí křemene, K-živce a rodonitu (doprovodné minerály určeny EDS). Vzorek D115 je **stříbrem a manganem nabohacený tetraedrit-(Zn)** (obr. 4); průměr čtyř bodových analýz (tab. 6) poskytl empirický vzorec $(Cu_{5.25}Ag_{0.75})_{\Sigma 6.00}[Cu_{3.93}(Zn_{1.65}Fe_{0.16}Mn_{0.13})_{\Sigma 1.94}]_{\Sigma 5.87}(Sb_{3.84}As_{0.28})_{\Sigma 4.12}S_{13.04}$. Všechny čtyři analýzy (tab. 6) provedené v linii napříč hlavní masou tetraedritu vykázaly také stopy Sn do 0.08 hm. %. Všechny čtyři analýzy také vykázaly téměř shodný obsah Mn v rozsahu 0.12 až 0.14 *apfu*.



Obr. 5 *Vzorek D115, tetraedrit-(Zn), Cavnic, Rumunsko (Národní muzeum P1N 85960); tetraedrit (Tt) uzavírá galenit (Ga), křemen (Q), K-živec (Kfsp) a rodonit (Rd). BSE foto Z. Dolníček.*



Obr. 6 *Graf Ag vs. Cu (apfu) pro studované minerály skupiny tetraedritu z Rumunska.* ↑→



Obr. 7 *Graf Sb vs. As (apfu) pro studované minerály skupiny tetraedritu z Rumunska.* →

Tabulka 7 *Chemické složení vzorku D116 (tetraedrit-(Zn), Bote̦şti, Rumunsko; NM P1N 78174) v hm. % a příslušné hodnoty apfu*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	průměr
Ag	1.42	1.07	1.37	1.36	1.66	1.34	1.61	1.96	1.38	1.03	1.69	1.68	1.46
Cu	37.84	38.93	37.80	37.67	37.55	38.62	37.28	37.09	38.52	39.68	37.20	37.46	37.97
Pb	0	0	0	0	0	0	0	0.14	0	0	0	0	0.01
Cd	0	0	0	0.03	0	0	0	0	0	0.03	0	0	0.01
Zn	6.75	6.60	6.56	6.84	6.66	6.40	6.47	6.14	6.15	6.06	6.27	6.44	6.45
Fe	0.53	0.65	0.54	0.55	0.58	0.55	0.43	0.38	0.49	0.57	0.37	0.44	0.51
Mn	0.39	0.45	0.52	0.27	0.41	0.66	0.63	0.84	0.92	0.92	0.83	0.62	0.62
Sn	0.06	0.07	0	0	0.06	0	0.06	0.08	0	0.05	0.06	0	0.04
Sb	22.31	18.03	21.57	21.84	21.78	18.14	24.05	24.70	18.96	14.87	24.62	23.25	21.18
As	5.13	7.84	5.44	5.47	5.41	7.95	3.87	3.32	7.16	10.03	3.50	4.45	5.80
S	25.77	26.23	25.58	25.52	25.49	26.14	25.41	25.42	25.97	26.57	25.28	25.51	25.75
Total	100.20	99.87	99.38	99.55	99.60	99.80	99.81	100.10	99.55	99.81	99.82	99.85	99.80
apfu													
Ag	0.21	0.16	0.21	0.21	0.25	0.20	0.25	0.30	0.21	0.15	0.26	0.26	0.22
Cu	9.72	9.84	9.74	9.70	9.67	9.77	9.68	9.66	9.80	9.89	9.68	9.69	9.74
Pb	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0
Cd	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn	1.68	1.62	1.64	1.71	1.67	1.57	1.63	1.55	1.52	1.47	1.58	1.62	1.61
Fe	0.15	0.19	0.16	0.16	0.17	0.16	0.13	0.11	0.14	0.16	0.11	0.13	0.15
Mn	0.12	0.13	0.16	0.08	0.12	0.19	0.19	0.25	0.27	0.27	0.25	0.19	0.18
Sn	0.01	0.01	0	0	0.01	0	0.01	0.01	0	0.01	0.01	0	0.01
Sb	2.99	2.38	2.90	2.94	2.93	2.40	3.26	3.36	2.52	1.93	3.34	3.14	2.84
As	1.12	1.68	1.19	1.20	1.18	1.71	0.85	0.73	1.54	2.12	0.77	0.98	1.26
S	13.11	13.13	13.07	13.03	13.01	13.11	13.08	13.13	13.09	13.12	13.03	13.08	13.08

Souhrnně je po chemické stránce tetraedrit-(Zn) z ložiska Cavnic dvou typů - prvním je relativně Ag-bohatší tetraedrit (obr. 6) s obsahy Ag 1.61 - 2.01 *apfu* a s obsahy Mn pod detekčním limitem (vzorky D110 a D113); druhým typem je tetraedrit s obsahy Ag jen 0.71 - 0.88 *apfu* a zjištěnými obsahy Mn v rozmezí 0.08 - 0.18 *apfu* (vzorky D112, D114 a D115).

Boteşti (Boteş)

Historické ložisko zlata Boteşti (ve starých publikacích a sbírkách minerálů častěji jako Boteş či důl Botesbánya v oblasti Bucium) se nachází asi 10 km sz. od města Zlatna, v župě Alba, v pohoří Muntii Metaliferi ve střední části Rumunska. Na ložisku jsou přítomny křemen, kalcit, sfalerit, tetraedrit, hessit, chlorargyrit a zlato (Huber, Huber 1983; Pauliš, Beneš 2005a).

Vzorek D116 je masivní, v BSE obraze zonální tetraedrit, přičemž tato zonálnost odráží variace v obsahu Sb/As (Sb 1.93 - 3.36 *apfu*; As 0.73 - 2.12 *apfu*; jedna bodová analýza odpovídá již tennantitu - obr. 7). Tetraedrit obsahuje nehojné drobné inkluze hessitu velikosti do 50 μm identifikovaného pomocí WDS analýz. V malé míře je v tetraedritu uzavírán také galenit, chalkopyrit a sfalerit (EDS). Vzorek D116 je **manganem a arsenem nabohacený tetraedrit-(Zn)** (obr. 8); průměr dvanácti bodových analýz poskytl empirický vzorec $(Cu_{5.77}Ag_{0.22})_{\Sigma 6.00}[Cu_{3.97}(Zn_{1.61}Mn_{0.18}Fe_{0.15})_{\Sigma 1.94}]_{\Sigma 5.91}(Sb_{2.84}As_{1.26})_{\Sigma 4.10}S_{13.08}$. Téměř všechny analýzy (tab. 7), provedené jednak v místech v blízkosti zrn hessitu a jednak napříč nejvýrazněji zonální částí vzorku, vykázaly také stopy Pb a Sn (Pb do 0.14 hm. %; Sn do 0.08 hm. %). Mangan byl zjištěn ve všech bodových

Obr. 8 *Manganem a arsenem nabohacený tetraedrit-(Zn), Boteşti, Rumunsko, 10 × 8 cm, Národní muzeum P1N 78174 (vzorek D116). Foto D. Velebil.*

Obr. 9 *Manganem a arsenem nabohacený tetraedrit-(Zn), Boteşti, Rumunsko, 15 × 10 cm, Národní muzeum P1N 100066 (vzorek D117). Foto D. Velebil.*

Tabulka 8 *Chemické složení vzorku D117 (tetraedrit-(Zn), Boteşti, Rumunsko; NM P1N 100066) v hm. % a příslušné hodnoty apfu*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	průměr
Ag	0.80	1.25	0.96	1.20	1.61	1.64	1.62	1.73	1.86	1.92	1.91	1.50
Cu	40.37	39.14	39.78	39.00	38.22	37.49	37.70	37.28	37.02	36.67	36.58	38.11
Pb	0.13	0	0	0.10	0	0	0	0	0.11	0	0	0.03
Zn	5.56	5.67	5.62	5.62	5.71	5.64	5.57	5.58	5.73	5.98	6.29	5.72
Fe	0.58	0.48	0.55	0.47	0.44	0.44	0.47	0.44	0.51	0.53	0.46	0.49
Mn	1.30	1.37	1.41	1.43	1.42	1.39	1.30	1.33	1.19	0.90	0.69	1.25
Sn	0	0	0	0	0.06	0	0	0	0.07	0.06	0.07	0.02
Sb	12.43	17.21	14.29	17.55	21.03	23.24	22.70	24.53	25.59	27.78	27.87	21.29
As	11.91	8.46	10.49	8.17	6.05	4.45	4.78	3.54	2.83	1.43	1.30	5.76
Te	0.39	0	0.14	0	0	0	0	0	0	0	0	0.05
S	26.58	26.27	26.63	26.07	25.68	25.52	25.51	25.33	25.08	24.71	24.95	25.67
Total	100.10	99.85	99.87	99.61	100.22	99.81	99.65	99.76	99.99	99.98	100.12	99.89
apfu												
Ag	0.12	0.19	0.14	0.18	0.24	0.25	0.25	0.26	0.29	0.30	0.30	0.23
Cu	9.90	9.84	9.87	9.83	9.71	9.68	9.73	9.69	9.64	9.62	9.62	9.74
Pb	0.01	0	0	0.01	0	0	0	0	0.01	0	0	0
Zn	1.32	1.38	1.35	1.38	1.41	1.42	1.40	1.41	1.45	1.52	1.61	1.42
Fe	0.16	0.14	0.16	0.13	0.13	0.13	0.14	0.13	0.15	0.16	0.14	0.14
Mn	0.37	0.40	0.40	0.42	0.42	0.42	0.39	0.40	0.36	0.27	0.21	0.37
Sn	0	0	0	0	0.01	0	0	0	0.01	0.01	0.01	0.01
Sb	1.59	2.26	1.85	2.31	2.79	3.13	3.06	3.33	3.48	3.80	3.83	2.86
As	2.48	1.80	2.21	1.75	1.30	0.97	1.05	0.78	0.62	0.32	0.29	1.23
Te	0.05	0	0.02	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01
S	12.92	13.08	13.09	13.02	12.93	13.06	13.05	13.05	12.94	12.84	13.01	13.00

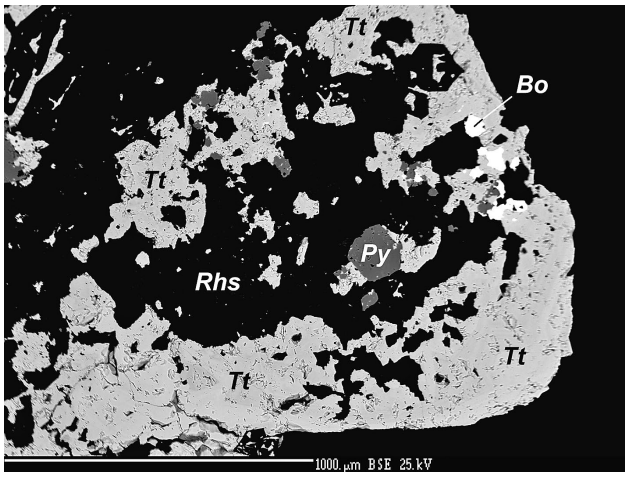
analýzách v rozsahu od 0.08 do 0.27 *apfu*. Žádná z analýz překvapivě nezachytila ani stopy telluru.

Vzorek D 117 je masivní, v BSE obraze zonální tetraedrit, srostlý s galenitem (EDS). Pět bodových WDS analýz bylo provedeno v linii napříč viditelnou zonalitou, dalších šest v nejsvětlejší části vzorku. Vzorek D117 je **manganem a arsenem nabohacený tetraedrit-(Zn)** (obr. 9); průměr jedenácti bodových analýz (tab. 8) poskytl empirický vzorec $(Cu_{5.77}Ag_{0.23})_{\Sigma 6.00}[Cu_{3.97}(Zn_{1.42}Mn_{0.37}Fe_{0.14})_{\Sigma 1.95}]_{\Sigma 5.90}(Sb_{2.86}As_{1.23})_{\Sigma 4.09}S_{13.00}$. Viditelně zonální část odráží variace v obsahu Sb/As (1.59 - 2.79 *apfu* Sb; dvě bodové analýzy odpovídají již tennantitu - obr. 7) a světlá část vykazuje relativně vyšší obsahy Sb (3.06 - 3.83 *apfu*) vůči As. Téměř všechny provedené analýzy vykázaly stopy Sn (do 0.07 hm. %). Mangan byl zjištěn ve všech bodových analýzách v rozsahu od 0.21 do 0.42 *apfu*. Tellur byl lokálně zachycen v obsazích do 0.05 *apfu*.

Săcărâmb

Historické ložisko zlata a telluru Săcărâmb se nachází asi 15 km sv. od města Deva, v župě Hunedoara, v pohoří Muntii Metaliferi, cca 25 km jjz. od Botești. Na mineralogicky pestrém ložisku je typicky přítomen mimo jiné alabandin, bournonit, sfalerit, tetraedrit či rodochrosit; lokalita je známá historickými nálezy nagyagitu, hessitu a sylvanitu (Pauliš, Beneš 2005a).

Vzorek D118 je v BSE obraze (obr. 10) zonální tetraedrit zarostlý v rodochrositu, v těsné asociaci s bournonitem, galenitem a pyritem (doprovodné minerály určeny EDS). Vzorek D118 je **manganem a arsenem bohatý tetraedrit-(Zn)** (obr. 11); průměr devíti bodových analýz (tab. 9) poskytl empirický vzorec $(Cu_{5.85}Ag_{0.15})_{\Sigma 6.00}[Cu_{3.96}(Zn_{1.27}Mn_{0.51}Fe_{0.16})_{\Sigma 1.94}]_{\Sigma 5.90}(Sb_{2.52}As_{1.58})_{\Sigma 4.10}S_{13.15}$. V BSE obraze světlé zóny v tetraedritu se vyznačují vyš-

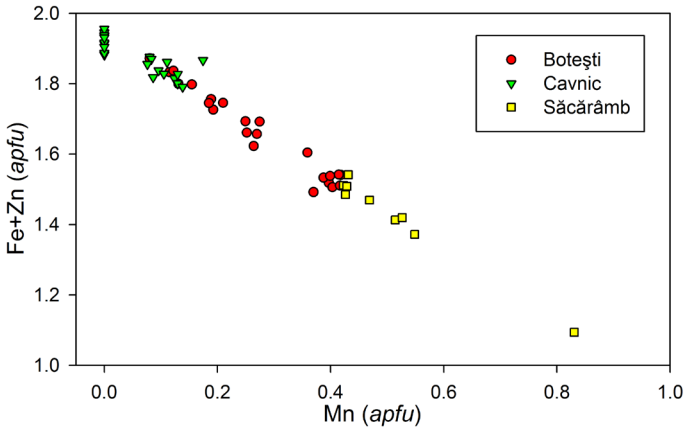


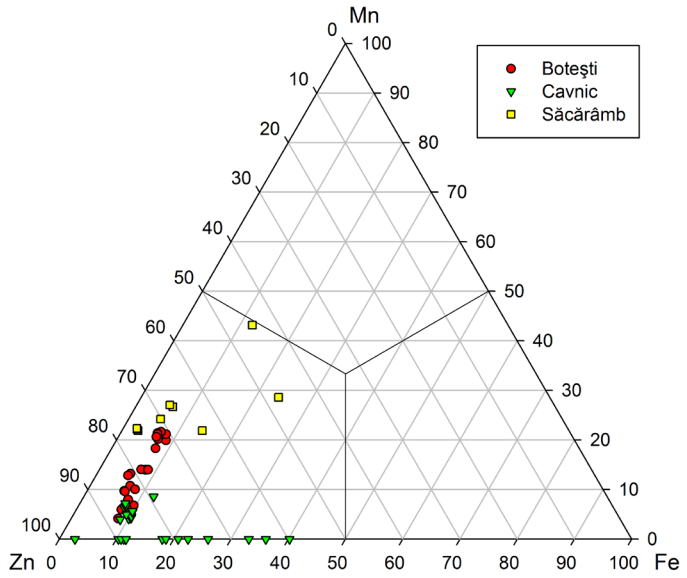
Obr. 10 *Vzorek D118, tetraedrit-(Zn), Săcărâmb, Rumunsko (Národní muzeum P1N 10018); tetraedrit (Tt) v asociaci s rodochrositem (Rhs), bournonitem (Bo) srůstajícím s galenitem a pyritem (Py). BSE foto Z. Dolníček.*

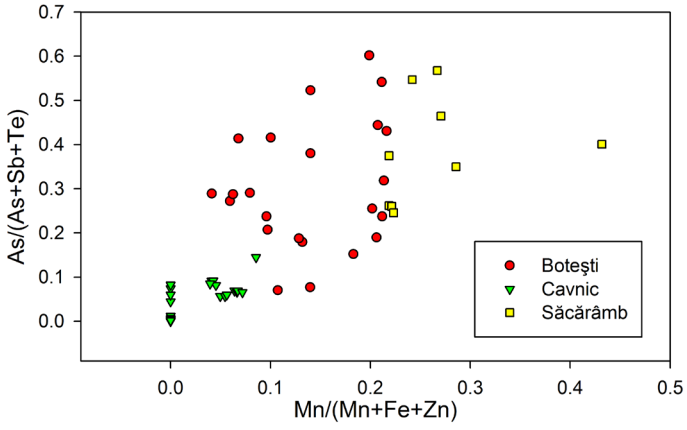
Obr. 11 *Manganem a arsenem bohatý tetraedrit-(Zn), Săcărâmb, Rumunsko, 6 × 6 cm, Národní muzeum P1N 10018 (vzorek D118). Foto D. Velebil.*

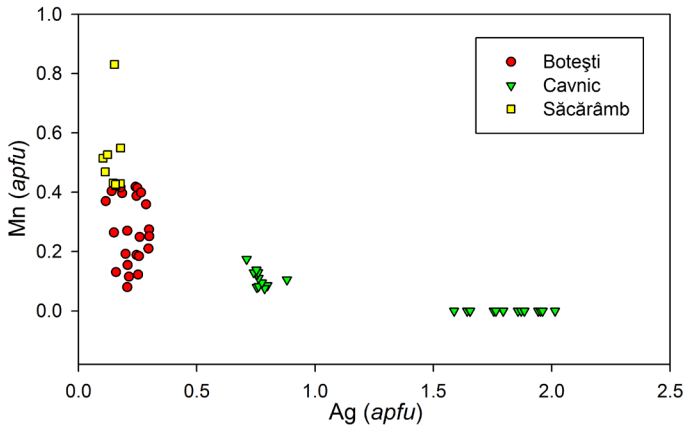
Tabulka 9 *Chemické složení vzorku D118 (tetraedrit-(Zn), Săcărâmb, Rumunsko; NM P1N 10018) v hm. % a příslušné hodnoty apfu*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	průměr
Ag	0.78	0.72	0.84	1.05	1.18	0.99	1.19	1.03	1.04	0.98
Cu	39.69	39.81	39.18	38.30	37.98	38.80	38.29	39.01	37.81	38.76
Pb	0	0.10	0	0	0	0	0	0	0	0.01
Zn	5.66	5.39	5.40	5.86	5.87	5.16	3.69	3.52	5.78	5.15
Fe	0.39	0.45	0.40	0.19	0.17	0.97	1.60	0.82	0.16	0.57
Mn	1.64	1.81	1.83	1.43	1.45	1.48	1.87	2.86	1.44	1.76
Sn	0	0	0	0.08	0.08	0	0.08	0.09	0	0.04
Sb	14.13	13.72	16.64	22.74	22.86	19.39	20.14	18.51	23.15	19.03
As	10.50	11.09	8.89	4.96	4.94	7.15	6.67	7.62	4.63	7.38
S	26.79	26.93	26.65	25.68	25.75	26.12	26.01	26.26	25.94	26.24
Total	99.58	100.02	99.83	100.29	100.28	100.06	99.54	99.72	99.95	99.92
apfu										
Ag	0.11	0.10	0.12	0.16	0.18	0.15	0.18	0.15	0.16	0.15
Cu	9.88	9.85	9.84	9.79	9.74	9.79	9.76	9.84	9.77	9.81
Pb	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn	1.37	1.30	1.32	1.46	1.46	1.27	0.91	0.86	1.45	1.27
Fe	0.11	0.13	0.11	0.06	0.05	0.28	0.46	0.24	0.05	0.16
Mn	0.47	0.52	0.53	0.42	0.43	0.43	0.55	0.83	0.43	0.51
Sn	0	0	0	0.01	0.01	0	0.01	0.01	0	0
Sb	1.84	1.77	2.18	3.03	3.06	2.55	2.68	2.44	3.12	2.52
As	2.22	2.33	1.89	1.08	1.07	1.53	1.44	1.63	1.02	1.58
S	13.22	13.20	13.26	13.01	13.08	13.06	13.14	13.12	13.29	13.15









ším poměrem Sb/As (3.03 - 3.12 *apfu* Sb), tmavé zóny obsahují 1.77 - 2.68 *apfu* Sb (dvě bodové analýzy odpovídají již tennantitu - obr. 7). Téměř všechny analýzy, provedené v různých částech světlejších i tmavších zón, vykázaly stopy Sn (do 0.09 hm. %). Mangan byl zjištěn ve všech bodových analýzách v rozsahu od 0.42 do 0.83 *apfu*.

Diskuse a závěr

Mangan byl ve významnějším množství zjištěn v šesti z celkem osmi studovaných vzorků (dva vzorky z Cavnicu Mn v podstatě neobsahovaly, ostatní tři ano). Nejvyšší zjištěný obsah Mn ve vzorcích z ložiska Cavnic byl 0.18 *apfu*. Manganem relativně bohatší jsou dva vzorky tetraedritu z lokality Boteşti (až 0.42 *apfu*); manganem nejbohatší je vzorek z lokality Săcărâmb (až 0.83 *apfu*). Tato zjištění zhruba odpovídají starším údajům o obsazích Mn v tetraedritech z lokalit Boteşti a Săcărâmb (Damian, Damian 2003). Pro lokalitu Cavnic jsou zjištěné minoritní obsahy Mn v tetraedritech, jak se zdá, nové. Obsahy Mn zřetelně negativně korelují s obsahem Fe+Zn (obr. 12), což potvrzuje předpoklad uplatnění Mn^{2+} spolu s ostatními dvojmocnými prvky v tetraedrické pozici *C* (Biagioni et al. 2020a). Všechny studované vzorky jsou Zn-dominantní (obr. 13), jedna bodová analýza tetraedritu-(Zn) z ložiska Săcărâmb se již těsně blíží hranici pro Mn-dominantní člen. Zjištěné obsahy Mn nevýrazně pozitivně korelují se zastoupením As v trigonálně pyramidální pozici (obr. 14) a zvýšené zastoupení Mn se zřetelně omezuje na fáze s nižším obsahem Ag (obr. 15).

V části studovaných vzorků byla zjištěna přítomnost malého množství olova v obsazích oscilujících okolo detekčního limitu. Také tento prvek byl dřívějšími autory v analýzách minerálů skupiny tetraedritu mnohokrát konstatován (například v tennantitu z Jáchymova až 0.14 *apfu* Pb; Velebil, Sejkora 2018). Přítomnost olova v tetraedritech diskutují Biagioni et al. (2020a), podle nichž je role Pb při jeho vstupu do krystalové struktury minerálů skupiny tetraedritu problematická a jeho zjištění v analýzách může být způsobeno přítomností velmi jemných inkluzí Pb-bohatých fází. Podobně tomu může být podle těchto autorů také s cínem, který

Obr. 12 *Graf Mn vs. Fe+Zn (apfu) pro studované minerály skupiny tetraedritu z Rumunska.*

Obr. 13 *Ternární graf Fe - Mn - Zn (at. hodnoty) pro studované minerály skupiny tetraedritu z Rumunska.*

Obr. 14 *Graf Mn/(Mn+Fe+Zn) vs. As/(As+Sb+Te) (at. hodnoty) pro studované minerály skupiny tetraedritu z Rumunska.*

Obr. 15 *Graf Ag vs. Mn (apfu) pro studované minerály skupiny tetraedritu z Rumunska.*

byl ve stopách zjištěn ve všech v této práci studovaných vzorcích (i když často pod detekčním limitem). Tellur byl zachycen v malém množství v jediném vzorku a to jen ve dvou analýzách, přitom pro ložiska Botești a Săcărâmb je významná přítomnost Te charakteristická a jeden ze studovaných vzorků tetraedritu z Botești přímo obsahoval až 50 μm velké inkluze hessitu Ag_2Te.

Poděkování

Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum DKRVO 2019 - 2023/1.II.b, 00023272).

Literatura

Basu K, Bortnikov NS, Mookherjee A, Mozgova NN, Sivtsov AV, Tsepin AI, Vrublevskaja ZV (1984) Rare minerals from Rajpura-Dariba, Rajasthan, India. V: The first recorded occurrence of a manganoan fahlore. N Jb Miner Abh 149: 105-112

Biagioni C, George LL, Cook NJ, Makovicky E, Moëlo Y, Pasero M, Sejkora J, Stanley ChJ, Welch MD, Bosi F (2020a) The tetrahedrite group: Nomenclature and classification. Am Mineral 105: 109-122

Biagioni C, Sejkora J, Musetti S, Velebil D, Pasero M (2020b) Tetrahedrite-(Hg), a new „old“ member of the tetrahedrite group. Mineral Mag, submitted

Burkart-Baumann I (1984) Unusual tennantite from Quiruvilca, Peru. In G. Moh: Sulfosalts: observations and mineral descriptions, experiments and applications. N Jb Miner Abh 150: 25-64.

Damian G., Damian F (2003) Mn-rich tetrahedrites in the Romanian territory. Acta Miner-Petrograph, Abstract Series 1: 24

Dobbe RTM (1992) Manganoan-cadmian tetrahedrite from the Tunaberg Cu-Co deposit, Bergslagen, central Sweden. Mineral Mag 56: 113-115.

George LL, Cook NJ, Ciobanu CL (2017) Minor and trace elements in natural tetrahedrite-tennantite: Effects on element partitioning among base metal sulphides. Minerals 7(2): 17

Huber S, Huber P (1983) Botes und Vulkój-Korábia. Gold und Hessit von den Bergen Botes und Vulkój-Korabia. Lapis 8(10): 28

Chetty R, Prem Kumar DS, Rogl G, Rogl P, Bauer E, Michor H, Suwas S, Puchegger S, Giester G, Mallik RC (2015) Thermoelectric properties of a Mn substituted synthetic tetrahedrite. Phys Chem, Chem Phys 1: 1716-1727

Johnson NE, Craig JR, Rimstidt JD (1986) Compositional trends in tetrahedrite. Can Mineral 24(2): 385-397

Lu X, Morelli DT, Xia Y, Zhou F, Ozolins V, Chi H, Zhou X, Uher C (2013) High performance thermoelectricity in earth-abundant compounds based on natural mineral tetrahedrites. Advan Energ Mater 3(3): 342-348

Makovicky E, Karup-Møller S (1994) Exploratory studies on substitution of minor elements in synthetic tetrahedrite. Part I. Substitution by Fe, Zn, Co, Ni, Mn, Cr, V and Pb. Unit-cell parameter changes on substitution and the structural role of „Cu^{2+}“. N Jb Miner Abh 167: 89-123

Moëlo Y, Makovicky E, Mozgova N N, Jambor JL, Cook N, Pring A, Paar W, Nickel EH, 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(1): 7-46

Pauliš P, Beneš M (2005a) Rudní ložiska a mineralogická naleziště rumunského Sedmihradska. Kuttna Kutná Hora 116 pp.

Pauliš P, Beneš M (2005b) Rudní ložiska a mineralogická naleziště severního Rumunska. Kuttna Kutná Hora 124 pp.

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

Suekuni K, Tsuruta K, Kunii M, Nishiate H, Nishibori E, Maki S, Ohta M, Yamamoto A, Koyano M (2013) High-performance thermoelectric mineral $Cu_{12-x}Ni_xSb_4S_{13}$ tetrahedrite. J Appl Phys 113(4): 043712

Suekuni K, Tomizawa Y, Ozaki T, Koyano M (2014) Systematic study of electronic and magnetic properties for $Cu_{12-x}TM_xSb_4S_{13}$ (TM= Mn, Fe, Co, Ni, and Zn) tetrahedrite. J Appl Phys 115(14): 143702

Škácha P, Palatinus L, Sejkora J, Plášil J, Macek I, Goliáš V (2016) Hakite from Příbram, Czech Republic: Compositional variability, crystal structure and the role within the Se - mineralization. Mineral Mag 80: 1115-1128

Škácha P, Sejkora J, Plášil J (2017) Selenide mineralization in the Příbram uranium and base-metal district (Czech Republic). Minerals 7: 91

Škácha P, Sejkora J, Plášil J, Makovicky E (2020) Pošepnýite, a new Hg-rich member of the tetrahedrite group from Příbram, Czech Republic. J Geosci, submitted

van Embden J, Latham K, Duffy NW, Tachibana Y (2013) Near-infrared absorbing $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ and Cu_3SbS_4 nanocrystals: synthesis, characterization, and photoelectrochemistry. J Amer Chem Soc 135(31): 11562-11571

Velebil D (2014) Příspěvek k poznání chemismu rtuťových tetraedritů: lokality Jedová hora (Česko), Rudňany, Rožňava, Nižná Slaná, Slovinky (Slovensko) a Maškara (Bosna a Hercegovina). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 22(1): 131-143

Velebil D, Losos Z (2008) Rtutí bohatý tetraedrit z Jedové hory u Neřežína a jeho doprovodné minerály. Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 16(1): 56-60

Velebil D, Sejkora J (2018) Bismutem bohaté tennantity z Jáchymova (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 26(2): 213-222

Velebil D, Macek I, Soumar J (2016) Příspěvek k poznání chemismu tetraedritů z českých lokalit: Příbram, Obecnice, Zvěstov, Mníšek pod Brdy, Ratibořské Hory, Stará Vožice, Jáchymov, Kutná Hora a Stříbrná Skalice. Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 24(1): 132-143