https://doi.org/10.46861/bmp.29.321

### Chemismus a klasifikace minerálů skupiny tetraedritu z ložisek v Peru

Chemistry and classification of minerals of tetrahedrite group from deposits of Peru

DALIBOR VELEBIL<sup>1)\*</sup>, JAROSLAV HYRŠL<sup>2)</sup>, JIŘÍ SEJKORA<sup>1)</sup> A ZDENĚK DOLNÍČEK<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice; \*e-mail: dalibor.velebil@nm.cz
<sup>2)</sup>Ke Kurtům 383, 142 00 Praha 4

VELEBIL D, HYRŠL J, SEJKORA J, DOLNIČEK Z (2021) Chemismus a klasifikace minerálů skupiny tetraedritu z ložisek v Peru. Bull Mineral Petrolog 29(2): 321-336 ISSN 2570-7337

#### Abstract

The quantitative study of chemical composition of 42 samples of the tetrahedrite group minerals from 16 deposits in Peru provided new data enabling their detailed classification within this group. The majority of samples are usual members of tetrahedrite group: tennantite-(Zn) (Casapalca, Castrovirreyna, Huanzala, Mundo Nuevo, Palomo, Pasto Bueno, Quiruvilca, Huarón, Morococha), tetrahedrite-(Zn) (Huachocolpa, Julcani, Palomo, Pasto Bueno, San Genaro), tetrahedrite-(Fe) (Julcani, Mercedes, Quiruvilca) and tennantite-(Fe) (Milpo, Pachapaqui, Huampar, Huanzala, Quiruvilca). The recently approved new member of this group tennantite-(Cu) was found in two samples from the Julcani ore district. At sample from the San Genero mine, recently approved argentotetrahedrite-(Zn) and an unnamed new member *"argentotennantite-(Fe)"* were determined.

**Key words:** tetrahedrite-group minerals, chemical composition, electron probe microanalyses, tennantite-(Cu), argentotetrahedrite-(Zn), "argentotennantite-(Fe)", Peru

Obdrženo 24. 10. 2021; přijato 6. 12. 2021

#### 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 (případně i Cd, Te, In). 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; Biagioni et al. 2020a). Obecný vzorec minerálů této skupiny je možno zjednodušeně vyjádřit jako  ${}^{\text{M}(2)}\text{A}_{6}{}^{\text{M}(1)}(\text{B}_{4}\text{C}_{2})_{\Sigma6}{}^{X(3)}X_{4}{}^{S(1)}\text{Y}_{12}{}^{S(2)}Z_{1}, \text{ kde v A pozici}$ vystupují Cu+, Ag+, D (vakance); možné jsou ve spojení s vakancemi v pozici Z též skupiny (Ag<sub>6</sub>)<sup>4+</sup>; v pozici B pak Cu<sup>+</sup> nebo Ag<sup>+</sup> v tetraedrické koordinaci; pozice C je obecně obsazována dvojmocnými prvky (typicky Zn2+ nebo Fe<sup>2+</sup>, ale také Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> apod.), vzácněji i Cu<sup>+</sup> nebo Fe<sup>3+</sup> ve stejné koordinaci jako B; v pozici X se v trigonálně pyramidální koordinaci uplatňují Sb3+, As3+, Bi3+ a Te4+; v aniontových pozicích pak vystupují S2-, Se2- (v tetraedrické koordinaci v pozici Y) a S<sup>2-</sup>, Se<sup>2-</sup> a  $\square$  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, což dosud vedlo k rozšíření původních jedenácti druhů redefinovaných v klasifikaci (Biagioni et al. 2020a) o dalších třináct nových minerálních druhů, což podtrhuje chemickou variabilitu této skupiny.

Dlouhodobý výzkum minerálů skupiny tetraedritu v Národním muzeu je zaměřen zejména na členy s méně obvyklým chemickým složením (Velebil et al. 2016). Kromě Hg-bohatých členů (Velebil, Losos 2008; Velebil 2014) byly zjištěny i Bi-dominantní analogy tennantitu-(Zn) (Velebil, Sejkora 2018) či Mn-bohaté tetraedrity (Velebil et al. 2020). 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<sup>+</sup><sub>3+x</sub>□<sub>3-x</sub>)<sub>26</sub>(Hg<sup>2+</sup><sub>4-x</sub>Cu<sup>+</sup><sub>2+x</sub>)<sub>26</sub>Sb<sub>4</sub>(Se<sub>12.5</sub>□<sub>0.5</sub>)<sub>213</sub> (Škácha et al. 2020). V poslední době se pak pracovníci Národního muzea podíleli vedle vlastní klasifikace (Biagioni et al. 2020a) i na definici následujících nových členů tetraedritové skupiny - tetraedritu-(Hg) (Biagioni et al. 2020c), zvěstovitu-(Zn) (Sejkora et al. 2021b), kenoargentotennantitu-(Fe) (Biagioni et al. 2020b), argentotetraedritu -(Zn) (Sejkora et al. 2021a), tennantitu-(Cu) (Biagioni et al. 2021a), tennantitu-(Hg) (Biagioni et al. 2021b), stibiogoldfielditu (Biagioni et al. v tisku) a stibioústalečitu (Sejkora et al. v tisku).

V této práci jsou uvedeny výsledky podrobného výzkumu chemického složení 42 vzorků minerálů skupiny tetraedritu pocházejících z celkem 16 různých ložisek barevných kovů v Peru, pro která je výskyt tetraedritů charakteristický a kde slouží jako ekonomicky významní nositelé kovů (Hyršl et al. 2010). Studované vzorky pocházejí zejména ze soukromých fondů a ze sbírky Národního muzea. Obvykle jsou to sběratelsky atraktivní ukázky, tetraedritem objemově relativně bohaté. Kvůli velkému počtu studovaných vzorků jsou v tabulkách představeny pouze výsledky chemických analýz těch s méně obvyklým složením; úplný set bodových analýz je pak dostupný jako supplementary file toho příspěvku. Vzorky s obvyklým složením nejběžnějších členů skupiny tetraedritu jsou v textu dostatečně charakterizovány uvedením jejich empirického krystalochemického vzorce a příslušným pojmenováním.

#### Metodika výzkumu

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 0.7 µm, standardy a použité analytické čáry: CuFeS<sub>2</sub> (SKa, CuKa), Ag (AgLa),  $Bi_2Se_3$  ( $BiM\beta$ ), CdTe (CdL $\alpha$ ), Co (CoK $\alpha$ ), FeS<sub>2</sub> (FeK $\alpha$ ), HgTe (HgLa), NiAs (AsL $\beta$ ), Ni (NiKa), PbS (PbMa), PbSe (SeL $\beta$ ), Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (SbL $\alpha$ ), ZnS (ZnK $\alpha$ ), Mn (MnK $\alpha$ ), Au (AuMa), InAs (InLa), PbTe (TeLa), Sn (SnLa), NaCl (CIKa), Ge (GeLa), GaAs (GaLa), TI(Br,I) (TILa), Cr (CrK $\alpha$ ), BaSO<sub>4</sub> (BaL $\alpha$ ), sanidin (KK $\alpha$ ), fluorapatit (PK $\alpha$ ). V tabulkách chemických analýz nejsou uvedeny prvky, jejichž obsahy byly ve všech vzorcích pod detekčním limitem (cca 0.02 - 0.1 hm. %; pro Hg okolo 0.65 hm. %). Získaná data byla korigována za použití algoritmu PAP (Pouchou, Pichoir 1985). V minerálech skupiny tetraedritu bylo provedeno celkem 450 bodových analýz, množství dalších v některých doprovodných minerálech. Empirické vzorce tetraedritů byly přepočteny na sumu kationtů rovnou 16 apfu.

#### Výsledky

## Casapalca (ložisko), okres Chicla, provincie Huarochirí, region Lima

Casapalca je velké těžené polymetalické ložisko, jen asi 90 km od Limy, ležící ovšem ve výšce nad 4 200 m n. m. Pocházejí odtud ukázky s až 15 cm velkými, dobře omezenými krystaly, považovanými doposud pouze na základě rentgenových práškových analýz za tetraedrit, tedy člen tetraedritové skupiny s převahou Sb nad As. Největší nález sběratelsky atraktivních ukázek s velkými krystaly minerálu tetraedritové skupiny byl učiněn v roce 1998 a potom ještě několikrát, takže se odhaduje, že bylo nalezeno několik tisíc takových vzorků (Hyršl et al. 2010).

Vzorek *D132* (coll. J. Hyršl 17.5-1728; obr. 1) je chemicky i opticky (v BSE) homogenní **tennantit-(Zn)**. Průměr šesti bodových analýz provedených v linii napříč zrnem velikosti cca 1 mm poskytl empirický vzorec (Cu<sub>5.96</sub> Ag<sub>0.04</sub>)<sub>26.00</sub>[Cu<sub>4.03</sub>(Zn<sub>1.58</sub>Fe<sub>0.38</sub>Mn<sub>0.01</sub>)<sub>21.97</sub>]<sub>26.00</sub>(As<sub>3.92</sub>Sb<sub>0.08</sub>)<sub>24.00</sub> S<sub>13.02</sub>. Vzorek *D133* (coll. J. Hyršl 8-179) je v BSE obraze nepravidelně zonální **tennantit-(Zn)**, s kolísavým obsahem As (2.23 - 3.79 *apfu*) a Sb (0.23 - 1.76 *apfu*), nicméně As ve všech devíti bodových analýzách, provedených v různých částech asi 2 mm velkého zrna, převládá. Průměr analýz poskytl empirický vzorec  $(Cu_{5.82}Ag_{0.18})_{26.00}$  $[Cu_{4.03}(Zn_{1.93}Fe_{0.03}Mn_{0.01})_{\Sigma1.97}]_{\Sigma6.00}(As_{3.02}Sb_{0.97})_{\Sigma3.99}S_{12.96}$ .

# Castrovirreyna (důlní revír), okres Castrovirreyna, provincie Castrovirreyna, region Huancavelica

Castrovirreyna je starý důlní revír, který produkoval do 70. let 20. století. Mineralogické vzorky z tohoto revíru jsou proto dnes špatně dostupné. Z revíru Castrovirreyna pocházejí dobře omezené krystaly "tetraedritu" velikosti do 3 cm, doprovázené sideritem a červeným sfaleritem (Hyršl et al. 2010).

Vzorek *D134* (coll. J. Hyršl 12-650; obr. 2) je v BSE obraze výrazně nepravidelně i oscilačně zonální; obsahuje nepatrné inkluze pearceitu (obr. 3). Sedm bodových analýz odpovídá **tetraedritu-(Zn)** s průměrným empirickým vzorcem  $(Cu_{5.0}Ag_{0.70})_{\Sigma_{6:00}}[Cu_{4.04}(Zn_{1.65}Fe_{0.31})_{\Sigma_{1:96}}]_{\Sigma_{6:00}}$  (Sb<sub>2.57</sub>As<sub>1.42</sub>)<sub> $\Sigma_{3.99}$ S<sub>12.96</sub>., šest analýz **tennantitu-(Zn)** s průměrným empirickým vzorcem (Cu<sub>5.79</sub>Ag<sub>0.21</sub>)<sub> $\Sigma_{6:00}$ [Cu<sub>4.04</sub>(Zn<sub>1.54</sub>Fe<sub>0.31</sub>)<sub> $\Sigma_{1:96}$ ]<sub> $\Sigma_{6:00}$ </sub></sub></sub></sub>

#### Huachocolpa (důlní revír a okres), provincie Huancavelica, region Huancavelica

V důlním revíru Huachocolpa je tetraedrit relativně méně běžným sulfidem. Z oblasti jsou známé především bohaté ukázky sedlovitě zprohýbaných krystalů rodochrositu. Sběratelsky atraktivní vzorky minerálů pocházejí z roku 2008, kdy byla v jednom z dolů těžena žíla s hojnými dutinami (Hyršl et al. 2010). Na ložisku se vyskytují galenit, sfalerit, chalkopyrit, bournonit a sulfidy stříbra.

Vzorek *D135* (obr. 4, coll. J. Hyršl 9.5-183) je v BSE obraze i chemicky homogenní **tetraedrit-(Zn)**, se dvěma výraznými inkluzemi galenitu. Průměr šesti provedených bodových analýz poskytuje empirický vzorec  $(Cu_{5.66}Ag_{0.34})_{\Sigma^{6.00}}[Cu_{4.03}(Zn_{1.57}Fe_{0.36}Mn_{0.02})_{\Sigma^{1.95}}]_{\Sigma^{5.98}}(Sb_{2.20}$  $As_{1.80})_{\Sigma^{4.00}}S_{12.82}$ .

#### Huanzala (důl), okres Huallanca, provincie Bolognesi, region Áncash

Huanzala je velké skarnové polymetalické ložisko produkující především olověné a zinkové rudy. Lokalita je proslavená především jako zdroj obrovského množství velmi atraktivních ukázek pyritu a v menším množství také fluoritu. Občas se zde vyskytly vzorky s krystaly tennantitu velikosti do 2 cm (Hyršl et al 2010).

Vzorek *D136* (obr. 5, coll. J. Hyršl 21-3438) je v BSE obraze nevýrazně zonální **tennantit-(Zn)**. Lze rozlišit dvě ostře oddělené růstové zóny, přičemž mírně světlejší vnitřní zóna má nepatrně nižší obsah As (průměrně 3.71 *apfu* - tři analýzy) než zóna vnější (průměrně 3.94 *apfu* - čtyři analýzy). Přesto lze celý vzorek považovat za chemicky poměrně homogenní. Charakteristický je zvýšený obsah Mn (0.05 - 0.17 *apfu*, průměrně 0.14 *apfu*) zaznamenaný ve všech analýzách. Průměr sedmi provedených analýz poskytuje empirický vzorec (Cu<sub>5.93</sub>Ag<sub>0.07</sub>)<sub>26.00</sub> [Cu<sub>4.06</sub>(Zn<sub>1.68</sub>Mn<sub>0.14</sub>Fe<sub>0.13</sub>Pb<sub>0.01</sub>)<sub>21.96</sub>]<sub>26.02</sub>(As<sub>3.84</sub>Sb<sub>0.13</sub>)<sub>23.97</sub> S<sub>1.279</sub>.

S<sub>12.79</sub>. Vzorek *D198* (coll. J. Hyršl 7-160, s chalkopyritem) je v BSE obraze homogenní, s inkluzemi sfaleritu, chalkopyritu, galenitu a neznámé minerální fáze s bismutem. Vzorek se vyznačuje velmi vyrovnaným poměrem Fe : Zn, ve čtyřech bodových analýzách převládá Zn nad Fe, takže lze vzorek klasifikovat jako **tennantit-(Zn)** s průměrným empirickým vzorcem  $(Cu_{5.95}Ag_{0.05})_{\Sigma6.00}$  $[Cu_{4.07}(Zn_{1.00}Fe_{0.92}Pb_{0.01})_{\Sigma1.93}]_{\Sigma6.00}(As_{3.84}Sb_{0.12}Bi_{0.03})_{\Sigma3.99}S_{13.15}$ , jedna analýza pak odpovídá **tennantitu-(Fe)** s empirickým vzorcem  $(Cu_{5.94}Ag_{0.06})_{\Sigma6.00}$  $[Cu_{4.08}(Fe_{1.24}Zn_{0.69}Pb_{0.01})_{\Sigma1.94}]_{\Sigma6.02}(As_{3.97}Sb_{0.01})_{\Sigma3.98}S_{13.20}$ .

#### Julcani (důlní revír), provincie Angaraes, region Huancavelica

Julcani je velký polymetalický revír s mnoha doly. Je slavný hlavně díky výskytu bohatých atraktivních drúz až 3 cm velkých krystalů enargitu a také výskytem Bi-sulfosolí, včetně bohatých ukázek krupkaitu (Hyrši et al. 2010). Vzorky minerálů skupiny tetraedritu studované v této práci zřejmě pocházejí z různých dolů a žil.

Vzorek *D137* (coll. J. Hyršl 11-131, se sideritem; obr. 6) je v BSE obraze zonální (obr. 7). Tmavší střed je relativně bohatší As (1.00 - 1.32 *apfu*, pět analýz) a je lemován tenkou světlejší zónou, relativně bohatší Sb (3.19 - 3.45 *apfu*) a zároveň s malou příměsí Bi (0.03 - 0.10 *apfu*, pět analýz). Nicméně všech deset provedených analýz odpovídá **tetraedritu-(Zn**); jejich průměr poskytuje empirický vzorec  $(Cu_{5.74}Ag_{0.26})_{\Sigma6.00}$  $[Cu_{4.02}(Zn_{1.74}Fe_{0.20})_{\Sigma1.94}]_{\Sigma5.96}(Sb_{3.10}As_{0.90})$  $Bi_{0.03})_{\Sigma4.03}S_{12.99}$ Vzorek *D138* (coll. J. Hyršl

Vzorek *D138* (coll. J. Hyršl 8-102) je v BSE obraze víceméně homogenní s ojedinělou jehlicovitou inkluzí Pb-Sb-S fáze, nicméně chemické analýzy vykazují jistou variabilitu. Dvě odpovídají **tetraedritu-(Zn)** s průměrným empirickým vzorcem (Cu<sub>5.65</sub>Ag<sub>0.35</sub>)<sub>26.00</sub> [Cu<sub>4.02</sub>(Zn<sub>1.10</sub> Fe<sub>0.82</sub>)<sub>21.92</sub>]<sub>25.94</sub>(Sb<sub>3.32</sub>As<sub>0.64</sub>Bi<sub>0.10</sub>)<sub>24.06</sub> S<sub>13.05</sub>, čtyři **tetraedritu-(Fe)** s průměrným empirickým vzorcem (Cu<sub>5.60</sub> Ag<sub>0.40</sub>)<sub>26.00</sub>[Cu<sub>4.03</sub>(Fe<sub>1.40</sub>Zn<sub>0.52</sub>)<sub>21.92</sub>]<sub>25.95</sub> (Sb<sub>3.09</sub>As<sub>0.95</sub>Bi<sub>0.01</sub>)<sub>24.05</sub>S<sub>13.03</sub> a čtyři **tennantitu-(Zn)** s průměrným empirickým vzorcem (Cu<sub>5.92</sub>Ag<sub>0.08</sub>)<sub>26.00</sub> [Cu<sub>4.04</sub>(Zn<sub>1.38</sub>Fe<sub>0.57</sub>)<sub>21.95</sub>]<sub>25.99</sub>(As<sub>2.83</sub>Sb<sub>1.05</sub> Bi<sub>0.12</sub>)<sub>24.00</sub>S<sub>13.15</sub>.

**Obr. 3** Vzorek D134, Castrovirreyna, Peru; nepravidelně až vrstevnatě zonální tennantit-(Zn). Bílé inkluze jsou tvořeny pearceitem. BSE foto: Z. Dolníček.



**Obr. 1** Tennantit-(Zn), Casapalca, Peru, velikost 17.5 cm (coll. J. Hyršl 17.5-1728, vzorek D132). Foto: J. Hyršl.



Obr. 2 Tennantit-(Zn), Castrovirreyna, Peru, velikost 12 cm (coll. J. Hyršl 12-650, vzorek D134). Foto: J. Hyršl.





**Obr. 4** Tetraedrit-(Zn), křemen, rodochrosit, Huachocolpa, Peru, velikost 9.5 cm (coll. J. Hyršl 9.5-183, vzorek D135). Foto: J. Hyršl.



**Obr. 5** Tennantit-(Zn), Huanzala, Peru, velikost 21 cm (coll. J. Hyršl 21-3438, vzorek D136). Foto: J. Hyršl.



**Obr. 6** Tetraedrit-(Zn), Julcani, Peru, velikost 11 cm (coll. J. Hyršl 11-131, vzorek D137). Foto: J. Hyršl.

Vzorek *D139* (coll. J. Hyršl 5.8-117, makrovzorek je pseudomorfóza po enargitu) je v BSE obraze výrazně zonální s dobře viditelnými růstovými zónami (obr. 8). Světlejší zóny ve střední části odpovídají postupně **tetraedritu-(Fe)** - 2 analýzy: (Cu<sub>5.69</sub>Ag<sub>0.31</sub>)<sub>26.00</sub>[Cu<sub>4.00</sub>(Fe<sub>0.72</sub>Zn<sub>0.66</sub> Cu<sub>0.58</sub>)<sub>21.96</sub>]<sub>25.96</sub>(Sb<sub>3.11</sub>As<sub>0.92</sub>)<sub>24.03</sub> S<sub>12.96</sub>, **tetraedritu-(Zn)** - 4 analýzy: (Cu<sub>5.77</sub>Ag<sub>0.23</sub>)<sub>26.00</sub>[Cu<sub>4.00</sub>(Zn<sub>1.10</sub>Fe<sub>0.51</sub> Cu<sub>0.33</sub>)<sub>21.94</sub>]<sub>25.94</sub>(Sb<sub>2.58</sub>As<sub>1.47</sub>)<sub>24.05</sub>S<sub>12.97</sub>, okraj krystalu je **tennantit-(Zn)** - 6 analýz: (Cu<sub>5.91</sub>Ag<sub>0.09</sub>)<sub>26.00</sub>[Cu<sub>4.00</sub>(Zn<sub>1.09</sub> Fe<sub>0.59</sub>Cu<sub>0.30</sub>)<sub>21.98</sub>]<sub>25.98</sub>(As<sub>2.84</sub>Sb<sub>1.17</sub>)<sub>24.01</sub> S<sub>1304</sub>.

$$\begin{split} & S_{13.04}. \\ & Vzorek D178 (coll. J. Hyršl 8-250, makrovzorek je pseudomorfóza po galenitu) je v BSE obraze homogen$$
ní, asi 1.5 mm velké zrno, při okraji s až 200 µm velkými xenomorfními zrny galenitu, zarostlé v křemeni. Chemické složení je poměrně stálé, jen s mírnými variacemi v poměru Sb/As (Sb 2.75 - 3.61*apfu*) a odpovídá**tetraedritu-(Zn)** $. Průměr devíti analýz poskytuje empirický vzorec <math>(Cu_{4.30}Ag_{1.70})_{\Sigma6.01}[Cu_{4.00}(Zn_{1.61}Fe_{0.32}Cu_{0.06}Cd_{0.02})_{\Sigma2.01}]_{\Sigma6.01}(Sb_{3.37}As_{0.61})_{\Sigma3.98}$  S<sub>12.90</sub>.

S<sub>12.90</sub>. Vzorek D179 (coll. J. Hyršl 22-1985, makrovzorek je velká pseudomorfóza po krystalech enargitu; obr. 9) je v BSE obraze homogenní s tím, že uzavírá relikty enargitu v podobě nesouvislých vrstviček mocnosti okolo 50 um. ale i 180 um mocných a 500 µm dlouhých (obr. 10), ověřených pomocí čtyř WDS analýz. Pět analýz provedených v poměrně velkém úlomku minerálu tetraedritové skupiny (tab. 1) je velmi vyrovnaných (As 3.92 - 3.97 apfu; Cu 11.00 - 11.36 apfu; Fe 0.61 - 0.94 apfu, Mn 0.05 -0.09 apfu). Převahou Cu nad Me2+ prvky v C pozici obecného vzorce (obr. 11) odpovídají tennantitu-(Cu), novému členu skupiny tetraedritu recentně definovanému Biagionim et al. (2021a) z ložiska Layo v provincii Castilla v Peru. Vzorek neobsahuje ani stopu Zn a jen minimum Sb (0.01 - 0.02 apfu). Průměr analýz poskytuje empirický vzorec  $(Cu_{5.99}Ag_{0.01})_{\Sigma^{6.00}}$  $[Cu_{_{4.00}}(Cu_{_{1.16}}Fe_{_{0.79}}Mn_{_{0.07}}Sn_{_{0.01}})_{_{\Sigma^{2.03}}}]_{_{\Sigma^{6.03}}}$  $(As_{3.95}Sb_{0.02})_{\Sigma 3.97}S_{12.88}$ 

Vzorek *D202* (coll. J. Hyršl 22-1985; odebráno z jiné části stejného makrovzorku jako v předchozím případě) je chemicky homogenní **tennantit-(Cu)**. V BSE obraze se jeví jako homogenní hypautomorfní zrna velikosti 1.5 × 0.5 mm lemovaná nárůsty tvořenými jemně srůstající směsí chalkopyritu a enargitu (obr. 12). Průměr pěti bodových ana $\begin{array}{l} & \text{lýz} \ (\text{tab. 2}) \ \text{poskytl} \ \text{empirický} \ \text{vzorec} \\ & (\text{Cu}_{5.99}\text{Ag}_{0.01})_{\Sigma 6.00}[\text{Cu}_{4.00}(\text{Cu}_{1.09}\text{Fe}_{0.86} \\ & \text{Mn}_{0.06}\text{Sn}_{0.01}\text{In}_{0.01}\text{Pb}_{0.01})_{\Sigma 2.04}]_{\Sigma 6.04}(\text{As}_{3.93} \\ & \text{Sb}_{0.05})_{\Sigma 3.98}\text{S}_{13.23}, \ \text{analyzy} \ \text{nevykazují} \\ & \text{obsahy Zn}. \end{array}$ 

Ve vzorku *D180* (coll. J. Hyršl 8.8-276) je podle EDS analýzy převládajícím minerálem bournonit s několika inkluzemi tetraedritu velikosti do 100 µm. Pět bodových WDS analýz provedených v inkluzích odpovídá **tetraedritu-(Zn)** s velmi stálým chemickým složením, přičemž průměr analýz poskytuje empirický vzorec  $(Cu_{5.67}Ag_{0.33})_{\Sigma 6.00}[Cu_{4.00}(Zn_{1.83}Fe_{0.07})_{Cu_{0.04}Cd_{0.02}Pb_{0.01})_{\Sigma 1.97}]_{\Sigma 5.97}(Sb_{3.74}As_{0.29})_{\Sigma 4.03}$ S<sub>12.99</sub>.

$$\begin{split} & S_{12.99}. \\ & Vzorek $D181$ (coll. J. Hyrši 10-340) je v BSE obraze nezřetelně zonální (při okraji zrna světlý, směrem ke středu tmavší). Napříč zonalitou bylo provedeno celkem 11 bodových WDS analýz, které ovšem nijak viditelně nekorelují s vizuálně zjištěnou zonalitou. Osm analýz odpovídá tetraedritu-(Fe) s obsahem 0.98 - 1.55 apfu Fe a empirickým vzorcem (Cu_{3.95}Ag_{2.05})_{56.00}[Cu_{4.11}(Fe_{1.24} Zn_{0.66})_{\Sigma1.92}]_{\Sigma6.03}(Sb_{3.26}As_{0.67}Bi_{0.02})_{\Sigma3.97}S_{13.04}, tři analýzy odpovídají tetraedritu -(Zn) s obsahem 1.01 - 1.74 apfu Zn a empirickým vzorcem (Cu_{4.34}Ag_{1.66})_{\Sigma6.00} [Cu_{4.08}(Zn_{1.27}Fe_{0.67}Cd_{0.01})_{\Sigma1.92}]_{\Sigma6.03}(Sb_{3.32} As_{0.64}Bi_{0.02})_{\Sigma3.98}S_{13.08}. \end{split}$$

#### Mercedes (důl mezi městem Huallanca a dolem Huanzala), okres Huallanca, provincie Bolognesi, region Áncash

Z dolu Mercedes pocházejí dokonalé, až 7 cm velké krystaly tetraedritu, nicméně důl je už několik desítek let mimo provoz (Hyršl et al. 2010). Kromě toho se na ložisku vyskytoval bournonit, chalkopyrit, galenit a pyrit.

Vzorek *D140* (coll. J. Hyršl 21-1752; obr. 13) je v BSE obraze i chemicky homogenní **tetraedrit-(Fe)** s vysokým obsahem As a malou příměsí Bi, s uzavřenými xenomorfními, zhruba izometrickými zrny chalkopyritu velikosti do 0.1 mm. Průměr šesti analýz poskytuje empirický vzorec  $(Cu_{5.58}Ag_{0.42})_{\Sigma6.00}[Cu_{4.00}(Fe_{1.68}Cu_{0.17}Zn_{0.11})_{\Sigma1.96}]_{\Sigma5.96}(Sb_{2.18}As_{1.83}Bi_{0.03})_{Z4.04}S_{13.08}$ .

Obr. 9 Tennantit-(Cu) v asociaci s enargitem, Julcani, Peru, velikost 22 cm (coll. J. Hyršl 22-1985, vzorek D179). Foto: J. Hyršl.



Obr. 7 Vzorek D137, Julcani, Peru; zonální tetraedrit-(Zn), tmavší partie relativně bohatší As, světlý lem relativně bohatší Sb. BSE foto: Z. Dolníček.



**Obr. 8** Vzorek D139, Julcani, Peru; světlé zóny ve středu tetraedrit-(Fe), směrem k okraji tetraedrit-(Zn), okraj tvořen tennantitem-(Zn). BSE foto: Z. Dolníček.



hm. %	1	2	3	4	5	
Ag	0.08	0.07	0.08	0	0.08	-
Cu	47.96	48.22	48.63	48.66	49.68	
In	0	0.05	0	0	0.05	
Fe	3.60	3.27	3.05	2.86	2.35	
Mn	0.20	0.26	0.32	0.32	0.31	
Sn	0.06	0.08	0	0.14	0	
Sb	0.15	0.19	0.07	0.15	0.07	
As	20.43	20.28	20.34	20.28	20.21	
S	28.43	28.24	28.31	28.28	28.44	-
total	100.91	100.66	100.80	100.69	101.19	
apfu	1	2	3	4	5	průměr
Ag	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01
Cu (A)	5.99	5.99	5.99	6.00	5.99	5.99
Σ A-site	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
Cu <i>(B)</i>	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Cu <i>(C)</i>	1.01	1.09	1.16	1.18	1.37	1.16
In	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
Fe	0.94	0.85	0.80	0.75	0.61	0.79
Mn	0.05	0.07	0.08	0.09	0.08	0.07
Sn	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00	0.01
Σ C-site	2.01	2.03	2.04	2.04	2.07	2.03
Sb	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02
As	3.97	3.95	3.95	3.95	3.92	3.95
Σ X-site	3.99	3.97	3.96	3.97	3.93	3.97
S	12.92	12.86	12.86	12.88	12.89	12.88

 Tabulka 1
 Chemické složení vzorku tennantitu-Cu z Julcani (vzorek D179)

hm. %	1	2	3	4	5	
Ag	0.09	0.08	0	0.08	0.08	_
Cu	48.01	47.72	47.57	48.13	47.86	
Pb	0.12	0.10	0	0	0.14	
In	0.04	0.04	0.05	0	0.04	
Fe	3.16	3.17	3.27	3.38	3.26	
Mn	0.24	0.26	0.22	0.22	0.20	
Sn	0.08	0.11	0.06	0	0	
Sb	0.53	0.78	0.33	0.18	0.20	
As	19.97	19.66	20.18	20.07	20.05	
S	28.72	28.78	28.90	29.00	28.77	-
total	100.96	100.70	100.58	101.06	100.60	
apfu	1	2	3	4	5	průměr
Ag	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01
Cu <i>(A)</i>	5.99	5.99	6.00	5.99	5.99	5.99
Σ A-site	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
Cu <i>(B)</i>	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Cu (C)	1.10	1.10	1.05	1.11	1.10	1.09
Pb	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01
In	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01
Fe	0.83	0.84	0.86	0.89	0.86	0.86
Mn	0.06	0.07	0.06	0.06	0.05	0.06
Sn	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01
Σ C-site	2.02	2.04	1.99	2.06	2.03	2.04
Sb	0.06	0.09	0.04	0.02	0.02	0.05
As	3.91	3.87	3.98	3.92	3.94	3.93
Σ X-site	3.97	3.96	4.02	3.94	3.96	3.98
S	13.15	13.25	13.30	13.25	13.22	13.23

### Milpo (důl), Atacocha (důlní revír), provincie Pasco, region Pasco

V dole Milpo se vyskytují například galenit, bournonit, pyrit, minerál skupiny tetraedritu či fluorit a další. Sběratelsky atraktivní vzorky minerálů pocházejí z jediného nálezu v roce 2000. Vynikají mezi nimi především až 15 cm velké romboedry kutnohoritu a drúzy krystalů bournonitu (Hyršl et al. 2010).

Vzorek *D141* (obr. 14, coll. J. Hyršl 8-187) je v BSE obraze mírně nepravidelně zonální, chemicky poměrně homogenní **tennantit-(Fe)** (v těsné asociaci s křemenem a sideritem), jen s mírně kolísavým poměrem As/Sb (As 2.13 - 3.83 *apfu*). Průměr 14 analýz poskytuje empirický vzorec  $(Cu_{5.94}Ag_{0.06})_{\Sigma 6.00}[Cu_{4.00}$  $(Fe_{1.10}Zn_{0.84}Cu_{0.04}Mn_{0.02})_{\Sigma 2.00}]_{\Sigma 6.00}(As_{3.23}$  $Sb_{0.76}Bi_{0.01})_{\Sigma 4.00}S_{13.10}$ .

#### Mundo Nuevo (důlní revír u města Huamachuco), provincie Sánchez Carrión, region La Libertad

Mundo Nuevo je velký důlní revír s mnoha štolami a menšími výskyty, kde byly v minulosti těženy rudy wolframu. V posledních asi dvaceti letech pracovalo v dolech několik skupin horníků, kteří se zaměřili na těžbu vzorků pro sběratelský trh. Z jejich nálezů pochází řada atraktivních ukázek minerálů, především až 7 cm velké krystaly hübneritu, růžové i jinak zbarvené fluority, scheelit, stolzit, augelit a další. Tennantity se vyskytly v podobě dokonalých, silně lesklých, i více než 8 cm velkých krystalů (Hyršl et al. 2010).

Vzorek *D142* (coll. J. Hyršl 14-966, ze štoly El Gallito, s fluorescentním sfaleritem; obr. 15) je v BSE obraze mírně zonální s patrnými přírůstkovými zónami. Chemicky je to poměrně homogenní **tennantit-(Zn)**, jen s mírně kolísavým poměrem As/ Sb (As 2.18 - 2.94 *apfu*). Průměr deseti analýz poskytuje empirický vzorec (Cu<sub>5.94</sub>Ag<sub>0.06</sub>)<sub>26.00</sub>[Cu<sub>4.00</sub>(Zn<sub>1.82</sub>Fe<sub>0.09</sub> Mn<sub>0.04</sub>Cu<sub>0.04</sub>)<sub>21.99</sub>J<sub>25.99</sub>(As<sub>2.60</sub>Sb<sub>1.39</sub>)<sub>23.99</sub> S<sub>12.98</sub>.

Vzorek *D143* (coll. J. Hyršl) je v BSE obraze i chemicky poměrně homogenní **tennantit-(Zn)** s empirickým vzorcem (průměr šesti analýz)  $(Cu_{5.96}Ag_{0.04})_{\Sigma6.00}[Cu_{4.06}(Zn_{1.77}Fe_{0.14}$  $Mn_{0.03})_{\Sigma1.94}]_{\Sigma6.00}(As_{3.21}Sb_{0.79})_{\Sigma4.00}S_{13.14}$ Vzorek *D144* (coll. J. Hyršl 11-

Vzörek D144 (coll. J. Hyršl 11-508, ze štoly El Gallito, makrovzorek pokrytý krystaly lautitu) je v BSE obraze homogenní **tennantit-(Zn)**. Jeho chemismus vykazuje mírné variace v poměru As/Sb (As 2.52 - 3.99 *apfu*); obsah Zn se pohybuje v rozmezí

Vzorek *D145* (coll. J. Hyršl 9-303, ze štoly La Gringa, makrovzorek porostlý krystaly bournonitu; obr. 16) je v BSE obraze nevýrazně zonální, nicméně v celé ploše řezu s dobře zřetelnými přírůstkovými zónami monokrystalu. Chemicky je to velmi homogenní **tennantit-(Zn)**. Nevýrazná zonalita v BSE patrně odráží mírné variace v obsahu As/Sb (As 2.48 - 2.87 *apfu*). Průměr osmi provedených analýz poskytuje empirický vzorec  $(Cu_{5.89}Ag_{0.11})_{\Sigma_{6.00}}[Cu_{4.00}(Zn_{1.81}$  $Fe_{0.11}Cu_{0.09}Mn_{0.03})_{\Sigma_{2.04}}]_{\Sigma_{6.04}}(As_{2.64}Sb_{1.29}$  $Bi_{0.03})_{\Sigma_{3.96}}S_{13.08}$ . Ve vzorku *D203* (coll. J. Hyršl

13.5-715) převládá minerál skupiny tetraedritu uzavírající až 500 µm velké domény sfaleritu a pyritu. V minerálu ze skupiny tetraedritu jsou až 100 µm velká xenomorfní zrna tvořená aikinitem, popřípadě těsnými srůsty aikinitu s tetraedritem; v podobě nepatrných zrn je ve vzorku přítomen také galenit. Směs sulfidů (tetraedrit/tennantit + sfalerit + pyrit + aikinit + galenit) je částečně uzavřená v křemeni. Minerál skupiny tetraedritu byl analyzován devíti body, přičemž čtyři analýzy vykázaly obsah Bi (z toho jedna Bi > 1 apfu). Aikinit byl detekován dalšími pěti bodovými analýzami. Průměr devíti analýz minerálu skupiny tetraedritu odpovídá tennantitu-(Zn) o empirickém vzor- $\begin{array}{ll} \text{ci} & (Cu_{5.98}Ag_{0.02})_{\Sigma 6.00} [Cu_{4.04}(Zn_{1.94}Fe_{0.05}\\ Hg_{0.02}Mn_{0.01}In_{0.01}Pb_{0.01})_{\Sigma 2.04}]_{\Sigma 6.08}(As_{3.42}\\ Bi_{0.35}Sb_{0.17})_{\Sigma 3.94}S_{13.22}. \end{array}$ 

**Obr. 11** Graf obsahů Fe+Pb+Mn+ Sn+In vs Cu v C pozici obecného vzorce (apfu) pro tenanntit-(Cu), Julcani, vzorky D179 a D202.

**Obr. 12** Vzorek D202, Julcani, Peru; protažená zrna tennantitu-(Cu) jsou lemována chalkopyritem a enargitem. BSE foto: Z. Dolníček.



**Obr. 10** Vzorek D179, Julcani, Peru; tennantit-(Cu) uzavírá relikty enargitu (tmavý) v podobě nesouvislých paralelních vrstviček. BSE foto: Z. Dolníček.







**Obr. 13** Tetraedrit-(Fe), Mercedes, Peru, velikost 21 cm (coll. J. Hyršl 21-1752, vzorek D140). Foto: J. Hyršl.



**Obr. 14** Tennantit-(Fe) s křemenem, Milpo, Peru, velikost 8 cm (coll. J. Hyršl 8-187, vzorek D141). Foto: J. Hyršl.



#### Pachapaqui (město a důlní revír), provincie Bolognesi, region Áncash

Pachapaqui je velký polymetalický revír. Sulfidickou mineralizaci představují především arsenopyrit, bournonit, chalkopyrit, galenit a sfalerit. Sběratelské úkázky s krystaly minerálu skupiny tetraedritu pocházejí pravděpodobně pouze z dolu Santa Benita. Okolo přelomu století produkoval revír atraktivní ukázky rodochrositu, kalcitu, helvínu, fluoritu aj., které svým vzhledem velmi připomínají vzorky stejných druhů minerálů z klasického rumunského ložiska Cavnic (Hyršl et al. 2010).

Vzorek D146 (obr. 17, coll. J. Hyršl 9-229) sestává ze dvou zrn odebraných z téhož makrovzorku. První zrno velikosti cca 0.5 mm je v BSE obraze převážně homogenní s tenkým tmavším okrajovým lemem. Obsahuje izometrické inkluze pyritu a těsně asociuje se sfaleritem a galenitem. Tři analýzy provedené ve středu zrna odpovídají tetraedritu-(Fe) s vyššími obsahy As a Fe a empirickým  $\begin{array}{l} \text{vzorcem}\;(\text{Cu}_{5.84}\text{Ag}_{0.16})_{\Sigma6.00}[\text{Cu}_{3.87}(\text{Fe}_{1.24},\text{Zn}_{0.86}\text{Mn}_{0.05})_{\Sigma2.15}]_{\Sigma6.02}(\text{Sb}_{2.52}\text{As}_{1.45})_{\Sigma3.97}\\ \text{S}_{13.14}^{}.\text{ Dve analyzy provedene v tma-} \end{array}$ vším okraji zrna odpovídají tennantitu-(Fe). Druhé zrno velikosti cca 1.5 mm je v BSE obraze nezřetelně zonální s přírůstkovými zónami patrnými směrem k okraji zrna. Devět analýz provedených napříč zrnem odpovídá střídavě tennantitu-(Zn) (dvě analýzy) s empirickým vzorcem  $(Cu_{5.94}Ag_{0.06})_{\Sigma_{6.00}}[Cu_{4.06}(Zn_{1.13}Fe_{0.83}Mn_{0.01})]$  $\begin{array}{l} \mathsf{Pb}_{_{0.01}} \rangle_{\Sigma^{1.98}} ]_{\Sigma^{6.04}} (\mathsf{As}_{_{3.30}} \mathsf{Sb}_{_{0.65}} )_{\Sigma^{3.95}} \mathsf{S}_{_{13.11}} \\ \mathsf{a} \quad \textbf{tennantitu-(Fe)} \quad (\mathsf{sedm} \quad \mathsf{analyz}). \end{array}$ Průměrné složení tennantitu-(Fe) ze vzorku D146 odpovídá empirickému vzorci  $(Cu_{5.93}Ag_{0.07})_{\Sigma 6.00}[Cu_{4.01}(Fe_{1.18}Zn_{0.83} Mn_{0.02})_{\Sigma 2.03}]_{\Sigma 6.04}(As_{3.40}Sb_{0.57})_{\Sigma 3.96}S_{13.15}$ . Vzorek *D182* (coll. J. Hyršl 14-

Vzorek *D182* (coll. J. Hyršl 14-1080) je v BSE obraze relativně homogenní, stejně tak chemické složení je poměrně stálé (As 3.00 - 3.88 *apfu*; Fe 1.00 - 1.39 *apfu*) a odpovídá **tennantitu-(Fe**) s empirickým vzorcem odvozeným z průměru devíti analýz (Cu<sub>5.96</sub>Ag<sub>0.04</sub>)<sub>56.09</sub>[Cu<sub>4.00</sub>(Fe<sub>1.15</sub>Zn<sub>0.80</sub>Cu<sub>0.10</sub> Mn<sub>0.03</sub>Pb<sub>0.01</sub>)<sub>52.09</sub>]<sub>56.09</sub>(As<sub>3.62</sub>Sb<sub>0.31</sub>)<sub>53.93</sub> S<sub>12.96</sub>.

Obr. 15 Tennantit-(Zn), Mundo Nuevo, Peru, velikost 14 cm (coll. J. Hyršl 14-966, vzorek D142). Foto: J. Hyršl.

#### Palomo (důl), revír Huachocolpa, provincie Huancavelica, region Huancavelica

Palomo je malý důl na okraji revíru Huchacocolpa, který byl opuštěn již roku 2000. Po uzavření tam ale začala pracovat malá skupina horníků, která se specializovala pouze na sběratelské vzorky (galenit, sfalerit, realgar aj.) a jejich produkce dosáhla zřejmě několika tun (Hyršl et al. 2010).

Vzorek *D147* (obr. 18, coll. J. Hyršl 8.7-300) je velmi homogenní **tetraedrit-(Zn)**. Průměr 11 provedených bodových analýz poskytuje empirický vzorec  $(Cu_{5.93}Ag_{0.07})_{\Sigma6.00}$  $[Cu_{4.00}(Zn_{1.72}Fe_{0.23}Cu_{0.05}Mn_{0.02})_{\Sigma2.02}]_{\Sigma6.02}$  $(Sb_{2.88}As_{1.10})_{\Sigma3.98}S_{13.06}$ . Vzorek *D184* (coll. J. Hyršl 8.5-

Vzorek *D184* (coll. J. Hyršl 8.5-304) je v BSE obraze zřetelně zonální s dobře patrnými přírůstkovými zónami. Jedenáct provedených analýz vykazuje určité variace v poměru As/Sb (As 1.99 - 2.96 *apfu*), obsahy ostatních prvků jsou víceméně stálé. Průměr analýz odpovídá **tennantitu-(Zn**) a poskytuje empirický vzorec  $(Cu_{5.95}Ag_{0.05})_{\Sigma6.00}[Cu_{4.00}(Zn_{1.86}Cu_{0.08}Fe_{0.06})_{R_{0.04}})_{\Sigma2.06}]_{\Sigma6.06}(As_{2.54}Sb_{1.40})_{\Sigma3.94}S_{12.95}$ .

#### Pasto Bueno (důlní revír), okres Pampas, provincie Pallasca, region Áncash

Pasto Bueno je velké ložisko wolframu, ležící jen asi 15 km od Mundo Nuevo. Pocházejí odsud největší krystaly hübneritu na světě, které dosahují délky i více než 20 cm. Mají nízký obsah Fe, takže jsou často červené. Spolu s nimi se vyskytují bohaté drúzy křemene - křišťálu, nádherné rodochrosity a v posledních letech také dokonalé lesklé krystaly tetraedritu/tennantitu velikosti i více než 10 cm (Hyršl et al. 2010).

Vzorek *D148* (coll. J. Hyršl 14.5-287) je v BSE obraze slabě nepravidelně (smouhovitě) zonální **tennantit-(Zn)** s menšími variacemi v poměru As/Sb (As 3.18 - 3.78 *apfu*).

- Obr. 17 Tennantit-(Fe), Pachapaqui, Peru, velikost 9 cm (coll. J. Hyršl 9-229, vzorek D146). Foto: J. Hyršl.
- Obr. 18 Tetraedrit-(Zn), Palomo, Peru, velikost 8.7 cm (coll. J. Hyršl 8.7-300, vzorek D147). Foto: J. Hyršl.



**Obr. 16** Tennantit-(Zn) + bournonit, Mundo Nuevo, Peru, velikost 9 cm (coll. J. Hyršl 9-303, vzorek D145). Foto: J. Hyršl.



 $\begin{array}{l} \label{eq:2.1} Průměr 12 provedených analýz poskytuje empirický vzorec \\ (Cu_{{}_{5.97}}Ag_{{}_{0.03}})_{\Sigma^{6.00}}[Cu_{{}_{4.00}}(Zn_{{}_{1.81}}Fe_{{}_{0.14}}Cu_{{}_{0.04}}\ Mn_{{}_{0.02}}Cd_{{}_{0.01}})_{\Sigma^{2.02}}]_{\Sigma^{6.02}} \\ (As_{{}_{3.60}}Sb_{{}_{0.38}}Bi_{{}_{0.03}})_{\Sigma^{3.98}}S_{{}_{13.15}}. \\ Vzorek \ D149 \ (coll. \ J. \ Hyršl \ 7.5\text{-}270) \ je \ v \ BSE \ obraze \end{array}$ 

Vzorek *D149*<sup>°</sup> (coll. J. Hyršl 7.5-270) je v BSE obraze mírně pravidelně zonální **tetraedrit-(Zn)** s jistými variacemi v poměru Sb/As (Sb 1.97 - 3.13 *apfu*). Průměr 14 analýz provedených napříč zrnem poskytuje empirický vzorec  $(Cu_{5.91}Ag_{0.09})_{\Sigma 0.00}[Cu_{4.00}(Zn_{1.70}Fe_{0.18}Mn_{0.06}Cu_{0.06}Pb_{0.01})_{\Sigma 2.01}]_{\Sigma 0.01}$  $(Sb_{2.48}As_{1.52})_{\Sigma 4.00}S_{13.21}$ .



**Obr. 19** Tennantit-(Zn), Pasto Bueno, Peru, velikost 23 cm (coll. J. Hyršl 23-448, vzorek D183). Foto: J. Hyršl.



**Obr. 20** Tennantit-(Zn), Quiruvilca, Peru, velikost 7.3 cm (coll. J. Hyršl 7.3-114, vzorek D150). Foto: J. Hyršl.

Vzorek *D183* (coll. J. Hyršl 23-4438; obr. 19) je v BSE obraze homogenní s poměrně vyrovnaným poměrem As/Sb, takže čtyři provedené analýzy odpovídají **tennantitu** -(**Z**n) s obsahem 1.98 - 2.32 *apfu* As a empirickým vzorcem (Cu<sub>5.96</sub>Ag<sub>0.04</sub>)<sub>26.00</sub> [Cu<sub>4.07</sub>(Zn<sub>1.47</sub>Fe<sub>0.48</sub>)<sub>21.95</sub>]<sub>26.02</sub>(As<sub>2.13</sub>Sb<sub>1.81</sub> Bi<sub>0.023</sub>)<sub>23.96</sub>S<sub>12.95</sub> a dvě analýzy odpovídají **tetraedritu-(Zn)** s obsahem 1.97 - 2.00 *apfu* Sb a empirickým vzorcem (Cu<sub>5.96</sub>Ag<sub>0.04</sub>)<sub>26.00</sub>[Cu<sub>4.10</sub>(Zn<sub>1.48</sub>Fe<sub>0.47</sub>)<sub>21.95</sub>]<sub>26.05</sub>(Sb<sub>1.98</sub>As<sub>1.93</sub> Bi<sub>0.04</sub>)<sub>25.95</sub>S<sub>12.95</sub>.

Vzorek *D196* (coll. J. Hyršl 12-978A - mladší generace) je **tennantit-(Zn)**. Analyzován byl asi 2 × 2 mm velký, v BSE obraze slabě zonální úlomek, s dobře patrnými přírůstkovými zónami a s hojnými, až 100 µm velký inkluzemi sfaleritu srůstajícího s pyritem. Výsledky deseti bodových analýz, provedených v různých částech úlomku, vykazují jen malé variace v poměrech Zn/Fe a As/Sb; jejich průměr poskytl empirický vzorec (Cu<sub>5.94</sub>Ag<sub>0.06</sub>)<sub>26.00</sub>[Cu<sub>4.01</sub>(Zn<sub>1.77</sub>Fe<sub>0.18</sub> Mn<sub>0.01</sub>)<sub>21.96</sub>]<sub>25.97</sub>(As<sub>3.39</sub>Sb<sub>0.63</sub>)<sub>24.02</sub>S<sub>1.302</sub>. Vzorek *D197* (coll. J. Hyršl 12-

978B - starší generace) je v BSE obraze i chemicky poměrně homogenní **tennantit-(Zn)** s tím, že v pozici *C* mírně převládá Zn nad Fe a do trigonálně pyramidální pozice *X* vstupuje v malém množství Te. Průměr šesti bodových analýz, vedených napříč cca 1.5 × 1 mm velkým úlomkem, poskytl empirický vzorec  $(Cu_{5.94}Ag_{0.06})_{\Sigma6.00}[Cu_{4.08}(Zn_{1.71}Mn_{0.12}Fe_{0.09})_{\Sigma1.92}]_{\Sigma6.00}(As_{3.26}Sb_{0.72}Te_{0.01})_{\Sigma3.99}S_{13.15}$ .

Quiruvilca (důlní revír), okres Quiruvilca, provincie Santiago de Chuco, region La Libertad

Quiruvilca je velké polymetalické ložisko. Ze sulfidů jsou přítomny bournonit, chalkopyrit, enargit, sfalerit a další. Tetraedrit se vyskytuje poměrně vzácně v podobě až 3 cm velkých krystalů. Ložisko je známé díky výskytům výrazných, sběratelsky atraktivních ukázek pyritu, auripigmentu, hutchinsonitu, enargitu a dalších minerálů (Hyršl et al. 2010).

Vzorek *D150* (obr. 20, coll. J. Hyršl 7.3-114) je v BSE obraze pravidelně zonální s dobře patrnými přírůstkovými zónami; uzavírá izometrické inkluze galenitu. V BSE patrná zonalita odráží určité variace v poměru As/Sb (As 3.34 - 3.89 *apfu*) a patrně i v poměru Zn/Fe (Zn 0.76 - 1.86 *apfu*; Fe 0.09 - 1.01 *apfu*). Převládající fází (10 bodových analýz) je **tennantit-(Zn)** s empirickým vzorcem  $(Cu_{5.98}Ag_{0.02})_{\Sigma 6.00}[Cu_{4.09}(Zn_{1.49}Fe_{0.40}$ Mn<sub>0.02</sub>Cd<sub>0.01</sub>)<sub> $\Sigma 1.92$ ]<sub> $\Sigma 6.01</sub>(As<sub>3.73</sub>Sb<sub>0.26</sub>)<sub><math>\Sigma 3.98$ </sub> S<sub>13.13</sub>. Zastoupen je i **tennantit-(Fe)** (6 bodových analýz) s empirickým vzorcem  $(Cu_{5.96}Ag_{0.04})_{\Sigma 6.01}[Cu_{4.18}(Fe_{0.98}$ Zn<sub>0.80</sub>Mn<sub>0.05</sub>)<sub> $\Sigma 1.83$ </sub>]<sub> $\Sigma 6.01</sub>(As<sub>3.62</sub>Sb<sub>0.35</sub>$  $Bi<sub>0.01</sub>)<sub><math>\Sigma 3.98</sub>S<sub>1.322</sub>.</sub></sub>$ </sub></sub>

Vzorek D154 (4CMinerals 4C8593) je v BSE obraze nepravidelně zonální; uzavírá obvykle 100 až 200 µm velká xenomorfní zrna chalkopyritu a sporadické, řádově menší inkluze pyritu a Bi-Sb-S fáze. Viditelná zonalita odráží variace v poměru Sb/As (Sb 1.82 - 3.03 apfu), obsahy ostatních kationtů jsou poměrně vyrovnané. Průměr 15 provedených analýz odpovídá tetraedritu-(Fe) o empirickém vzorci  $(Cu_{5.64}Ag_{0.36})_{\Sigma 6.00}[Cu_{4.00}(Fe_{1.56}Zn_{0.36})_{\Sigma 6.00}]$ Cu<sub>0.11</sub>)<sub>22.03</sub>]<sub>26.03</sub>(Sb<sub>2.57</sub>As<sub>1.37</sub>Bi<sub>0.04</sub>)<sub>23.98</sub>S<sub>12.93</sub>. Vzorek *D199* (coll. J. Hyršl 10.8-395 - pseudomorfóza po enargitu) je cca 2 × 1 mm velký úlomek, v BSE obraze silně zonální s dobře patrnými přírůstkovými zónami (obr. 21). Napříč těmito zónami bylo vedeno 13 bodových analýz, které prokázaly značnou variabilitu v poměru As/Sb ve zkoumaném vzorku s tím, že světlejší zóny vykazují relativně vyšší obsahy Sb (Sb se pohybuje mezi 0.03 - 2.46 apfu; As mezi 1.59 - 4.04 apfu). Vysoce převažující fází je tennantit-(Fe) (11 bodových analýz) s průměrným empirickým vzorcem  $(Cu_{5.98}Ag_{0.02})_{\Sigma^{6.00}}[Cu_{3.99}(Fe_{1.71}Zn_{0.22}Pb_{0.02}$  $\begin{array}{c} \text{TI}_{0.02} \rangle_{\Sigma^{1.97}} |_{\Sigma^{5.96}} (\text{As}_{3.55} \text{Sb}_{0.48})_{\Sigma^{4.03}} \text{S}_{13.14}. \\ \text{Po jedné bodové analýze je zastou-} \end{array}$ pen i tetraedrit-(Fe) s empirickým vzorcem  $(Cu_{5.97}Ag_{0.03})_{\Sigma 6.00}[Cu_{4.03}(Fe_{1.16} Zn_{0.76}Pb_{0.01})_{\Sigma 1.93}]_{\Sigma 5.96}(Sb_{2.14}As_{1.90})_{\Sigma 4.04} S_{13.01}$  a **tetraedrit-(Zn**) o vzorci  $(Cu_{5.97}$  $Ag_{0.03}_{26.00}[Cu_{4.03}(Zn_{1.13}Fe_{0.78})_{\Sigma^{1.91}}]_{\Sigma^{5.94}}$  $\begin{array}{c} (Sb_{2.46}S_{1.59})_{54.05}S_{13.01},\\ Vzorek \ D201 \ (obr. \ 22, \ coll. \ J. \end{array}$ 

Vzorek *D201* (obr. 22, coll. J. Hyršl 12-982 - pseudomorfóza po bournonitu) je nehomogenní, tvo-

- **Obr. 21** Vzorek D199, Quiruvilca, Peru; zonálnost odráží silnou variabilitu v poměru As/Sb (světlejší zóny bohatší Sb, tmavé bohatší As). BSE foto: Z. Dolníček.
- Obr. 22 Pseudomorfóza tennantitu -(Zn) po bournonitu, Quiruvilca, Peru, šíře záběru 3.2 cm (coll. J. Hyršl 12-982, vzorek D201). Foto: J. Hyršl.
- Obr. 23 Argentotetraedrit-(Zn) v asociaci s temně červenými krystaly pyrargyritu, San Genaro, Peru, velikost 4.3 cm (coll. J. Hyršl 4.3-17, vzorek D153). Foto: J. Hyršl.







řený několika minerálními fázemi. Převládají tetraedrit a tennantit, které uzavírají hojné, až 500 µm velké domény sfaleritu a pyritu a také hojná, až 100 µm velká zrna bournonitu. Fáze odpovídající minerálům ze skupiny tetraedritu byly zkoumány deseti bodovými analýzami, z nichž v osmi byly detekovány zvýšené obsahy Mn (0.02 - 0.19 *apfu*, průměrně 0.09 *apfu*). Převažující fází je **tennantit-(Zn)** (pět analýz) s empirickým vzorcem  $(Cu_{5.95}Ag_{0.05})_{56.00}[Cu_{4.01}(Zn_{1.57}Fe_{0.27}Mn_{0.12}Pb_{0.01})_{51.97}]_{55.98}$  (As<sub>3.23</sub>Sb<sub>0.79</sub>)<sub>54.02</sub>S<sub>13.24</sub>. Dále zde byly zjištěny i **tetraedritt-(Fe)** (tři analýzy) o vzorci  $(Cu_{5.86}Ag_{0.02})_{56.00}[Cu_{4.10}(Fe_{1.03}Zn_{0.76}Mn_{0.08})_{51.87}]_{55.97}(Sb_{2.64}As_{1.38})_{54.02}S_{13.12}$  a **tennantit-(Fe)** (dvě analýzy) s vzorcem  $(Cu_{5.89}Ag_{0.11})_{56.00}[Cu_{4.11}(Fe_{1.18}Zn_{0.72}Mn_{0.02})_{51.92}]_{26.03}(As_{2.40}Sb_{1.57})_{53.97}S_{13.26}$ .

# San Genaro (důl), okres Castrovirreyna, provincie Castrovirreyna, region Huancavelica

San Genaro je poslední těžený důl v revíru Castrovirreyna. Kromě běžných sulfidů jako je galenit, chalkopyrit či sfalerit je proslavený výskytem výrazných ukázek minerálů stříbra, jako je miargyrit, pyrargyrit, baumstarkit, ryzí stříbro, akantit, diaforit, polybasit, proustit a stefanit. Vyskytují se zde také také stříbrem bohaté tetraedrity, jejichž krystaly dosahují velikosti až 1.5 cm (Hyršl et al. 2010).

Vzorek *D151* (coll. J. Hyršl 6-47) je v BSE obraze zonální **tetraedrit-(Zn)** s velkými nepravidelnými doménami a inkluzemi bournonitu a galenitu; při okraji zrna je menší množství pyritu a křemene. Viditelná zonalita odráží variace v poměru Sb/As (Sb 2.85 - 3.56 *apfu*), zřetelné jsou také variace v poměru Zn/Fe (Zn 0.70 - 1.83 *apfu*: mírně nebo zcela převládá ve všech analýzách; Fe 0.09 - 0.71 *apfu*); obsahy ostatních kationtů jsou víceméně vyrovnané. Průměr 23 provedených analýz poskytuje empirický vzorec  $(Cu_{5.43}Ag_{0.57})_{\Sigma 6.00}[Cu_{4.00}(Zn_{1.41}Fe_{0.35}Cu_{0.16}Cd_{0.01})_{\Sigma 1.93}]_{\Sigma 5.93}$  (Sb<sub>3.29</sub>As<sub>0.75</sub>Bi<sub>0.03</sub>)<sub>24.07</sub>S<sub>13.00</sub>. Vzorek *D152* (coll. J. Hyršl 22-1864) je mineralogicky

Vzorek *D152* (coll. J. Hyršl 22-1864) je mineralogicky komplexní agregát. Zkoumán byl asi 2.5 mm velký zaoblený "krystal" černé barvy, původně narostlý na křemenu. Při bližším EDS studiu se ukázalo, že v kuličkovitém agregátu objemově převládá pyrit nad tetraedritem, který je lemován kolomorfním sfaleritem a obsahuje hojné inkluze galenitu. Při okraji pyritových domén je hojný křemen. Složení tetraedritu odpovídá stříbrem bohatému **tetraedritu** -**(Zn)** s poměrně stabilním složením. Průměr 21 provedených analýz poskytuje empirický vzorec ( $Cu_{3.68}Ag_{2.42}$ )<sub>26.00</sub> [ $Cu_{3.99}(Zn_{1.84}Fe_{0.06}Cd_{0.06}Hg_{0.01}$ )<sub>21.97</sub>]<sub>25.96</sub>( $Sb_{3.65}As_{0.38}$ )<sub>24.03</sub> S<sub>12.89</sub>.

S<sub>12.89</sub>. Vzorek *D153* (obr. 23, coll. J. Hyršl 4.3-17), původně deklarovaný jako "freibergit s pyrargyritem" je z hlediska mineralogického složení také poměrně komplexní. Z EDS studia vyplývá, že ve zkoumaném zrnu převládá galenit, který obsahuje při okraji uzavřeniny Pb-Bi -Ag-S fáze a částečně je lemován akantitem. Kromě toho se při okraji galenitu nachází tetraedrit proměnlivého složení. Z WDS analýz vyplynulo, že převládá (obr. 24 a 25) nedávno nově definovaný člen skupiny

Tabulka 3 Chemické složení argentotetraedritu-(Zn), vzorek D153 San Genaro

			-									
hm. %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ag	19.26	18.96	19.51	19.35	19.47	19.21	19.22	19.29	19.21	19.42	19.45	19.27
Cu	23.71	23.57	23.45	23.64	23.96	23.91	23.55	23.64	23.70	23.81	23.66	23.61
Cd	0.25	0.14	0.26	0.24	0.29	0.28	0.27	0.17	0.25	0.25	0.19	0.19
Zn	6.41	6.68	6.00	5.23	5.95	6.19	6.53	6.13	6.04	5.90	6.87	6.44
Fe	0.47	0.22	0.86	1.26	0.82	0.52	0.36	0.64	0.77	0.83	0.09	0.47
TI	0	0	0	0	0	0	0	0.06	0	0	0	0
Sb	24.90	25.52	26.03	25.65	24.34	25.37	26.52	25.42	25.55	25.41	26.14	26.26
As	1.15	0.61	0.52	0.80	1.79	1.08	0.20	1.00	1.02	1.00	0.49	0.46
Bi	0	0.23	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S	23.14	23.00	22.91	23.02	23.28	23.15	22.96	23.08	23.16	23.13	22.99	22.84
total	99.29	98.93	99.54	99.19	99.9	99.71	99.61	99.43	99.70	99.76	99.90	99.54
apfu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ag	3.25	3.22	3.29	3.27	3.25	3.22	3.25	3.25	3.23	3.26	3.27	3.25
Cu (A)	2.75	2.78	2.71	2.73	2.75	2.78	2.75	2.75	2.77	2.74	2.73	2.75
Σ A-site	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
Cu <i>(B)</i>	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	3.99	4.00	4.00	4.00
Cu (C)	0.03	0.02	0.00	0.05	0.03	0.03	0.00	0.01	0.00	0.04	0.02	0.00
Cd	0.04	0.02	0.04	0.04	0.05	0.05	0.04	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03
Zn	1.78	1.87	1.67	1.46	1.64	1.71	1.82	1.70	1.67	1.63	1.90	1.79
Fe	0.15	0.07	0.28	0.41	0.26	0.17	0.12	0.21	0.25	0.27	0.03	0.15
TI	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Σ C-site	2.00	1.98	1.99	1.96	1.98	1.96	1.98	1.96	1.96	1.98	1.98	1.97
Sb	3.72	3.84	3.89	3.84	3.60	3.77	3.97	3.80	3.80	3.78	3.89	3.92
As	0.28	0.15	0.13	0.19	0.43	0.26	0.05	0.24	0.25	0.24	0.12	0.11
Bi	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Σ X-site	4.00	3.99	4.02	4.03	4.03	4.03	4.02	4.04	4.05	4.02	4.01	4.03
S	13.12	13.15	12.99	13.09	13.06	13.07	13.05	13.09	13.09	13.05	13.00	12.94
									-		-	

Dvanáct vybraných analýz z celkových 25 provedených. Empirický vzorec argentotetraedritu-(Zn) ve vzorku D153 uvedený v textu byl vypočten z průměru všech 25 analýz. Kompletní zdrojové analýzy jsou publikovány jako Supplementary data.

tetraedritu argentotetraedrit-(Zn) s typovými lokalitami Kremnica, Slovensko a Lengenbach, Švýcarsko (Sejkora et al. 2021a). Průměr 25 analýz (tab. 3) argentotetraedritu -(Zn) poskytuje empirický vzorec  $\begin{array}{ll} (Ag_{_{3.25}}Cu_{_{2.75}})_{\Sigma^{6.00}}[Cu_{_{4.02}}(Zn_{_{1.72}}Fe_{_{0.20}}\\Cd_{_{0.04}})_{\Sigma^{1.96}}]_{\Sigma^{5.98}}(Sb_{_{3.78}}As_{_{0.24}})_{\Sigma^{4.02}}S_{_{13.04}}.\\ \text{Argentotetraedrit-}(Zn) je lemován \end{array}$ tennantitem-(Fe) (obr. 26) s vysokým obsahem Ag, v němž bylo provedeno šest bodových analýz (tab. 4), jejichž průměr poskytuje v lemu kolem argentotetraedritu-(Zn) formálně odpovídají dosud nepřijatému "argentotennantitu-(Fe)", s 3.06 a 3.21 apfu Ag (13.01, resp. 12.94 apfu S a zároveň shodně 1.87 apfu . Fe) s empirickým vzorcem (Ag<sub>3 14</sub>  $\begin{array}{c} Cu_{2.86} \rangle_{\Sigma^{6.00}} [Cu_{4.09} (Fe_{1.87} Zn_{0.10})_{\Sigma^{1.97}} ]_{\Sigma^{6.06}} \\ (As_{3.09} Sb_{0.85} )_{\Sigma^{3.94}} S_{12.97} ; \mbox{ mineral } s \mbox{ po-} \end{array}$ dobným složením uvádějí z lokality Grube Clara v Německu Kolitsch et al. (2019).

Vzorek *D193* (coll. J. Hyršl 8.5-106) je **tetraedrit-(Zn)**, bohatý stříbrem (1.32 - 2.13 *apfu* Ag). Analyzován byl cca 2 mm velký úlomek, v BSE obraze mírně zonální s drobnými inkluzemi galenitu, bournonitu a Cu-Pb-Sb sulfosole; průměr osmi analýz poskytuje empirický vzorec (Cu<sub>4.24</sub> Ag<sub>1.76</sub>)<sub>56.00</sub>[Cu<sub>4.08</sub>(Zn<sub>1.68</sub>Fe<sub>0.21</sub>)<sub>51.89</sub>]<sub>55.97</sub> (Sb<sub>3.55</sub>Ås<sub>0.46</sub>Bi<sub>0.01</sub>)<sub>54.02</sub>S<sub>12.98</sub>.

#### Huarón (důlní revír), okres Huayllay, provincie Pasco, region Pasco

Huarón je důlní revír sestávající nejméně ze 17 samostatných dolů, přičemž především důl Animón dříve poskytoval množství sběratelsky atraktivních vzorků minerálů, chalkopyritu, sfaleritu a galenitu s křišťálem. Vzácné byly krystaly tetraedritu narostlé na rodochrositu (Hyršl et al. 2010).

Vzorek *D160* (Národní muzeum P1N83678) byl odebrán v podobě drobného úštěpu z drúzy až 2 cm velkých automorfních krystalů tetraedritu se sfaleritem, křemenem a

Obr. 26 Vzorek D153, San Genaro, Peru; argentotetraedrit-(Zn) je lemován tennantitem-(Fe) s vysokým obsahem Ag. BSE foto: Z. Dolníček.



**Obr. 24** Graf obsahů Ag vs Sb (apfu) pro minerály skupiny tetraedritu, vzorek D153, důl San Genaro.



**Obr. 25** Graf obsahů Fe vs Zn (apfu) pro minerály skupiny tetraedritu, vzorek D153, důl San Genaro.



nannu-(Fe), vzorek D155 San Genaro										
1	2	3	4	5	6	7	8			
19.52	19.39	19.37	19.39	19.60	19.48	19.20	19.38			
23.62	23.77	23.70	23.81	23.98	23.64	23.63	23.86			
0.25	0.23	0.28	0.18	0.25	0.20	0.13	0.29			
6.12	5.99	6.17	6.01	5.31	6.06	6.81	6.40			
0.73	0.74	0.59	0.76	1.32	0.66	0.10	0.39			
0	0.04	0	0.04	0	0	0	0			
24.98	24.80	25.55	25.10	23.40	26.13	26.04	24.62			
1.36	1.41	0.87	1.16	2.33	0.53	0.48	1.58			
0	0	0	0	0	0	0	0			
23.15	23.25	22.89	23.13	23.20	22.90	22.82	23.21			
99.74	99.62	99.42	99.58	99.39	99.71	99.21	99.73			
1	2	3	4	5	6	7	8			
2.79	3.06	2.82	2.74	2.74	2.73	2.77	3.21			
3.21	2.94	3.18	3.26	3.26	3.27	3.23	2.79			
6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00			
3.94	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00			
0.00	0.08	0.06	0.04	0.01	0.02	0.00	0.09			
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			
0.48	0.10	0.18	0.22	0.39	0.28	0.32	0.10			
1.44	1.87	1.78	1.75	1.55	1.69	1.64	1.87			
0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00			
1.92	2.05	2.02	2.02	1.95	1.99	1.96	2.06			
1.03	0.80	0.74	0.74	0.81	0.65	0.83	0.91			
3.10	3.15	3.25	3.25	3.24	3.35	3.20	3.04			
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			
4.13	3.95	3.99	3.99	4.05	4.00	4.03	3.95			
13.07	13.01	13.03	13.13	13.18	13.14	13.10	12.94			
Analýzy 2 a 8 odpovídají "argentotennantitu-(Fe)".										
	1           19.52           23.62           0.25           6.12           0.73           0           24.98           1.36           0           23.15           99.74           1           2.79           3.21           6.00           3.94           0.00           0.48           1.44           0.00           1.92           1.03           3.10           0.00           4.13           13.07           2 a 8 odpc	1         2           19.52         19.39           23.62         23.77           0.25         0.23           6.12         5.99           0.73         0.74           0         0.04           24.98         24.80           1.36         1.41           0         0           23.15         23.25           99.74         99.62           1         2           2.79         3.06           3.21         2.94           6.00         6.00           3.94         4.00           0.00         0.08           0.00         0.00           1.44         1.87           0.00         0.00           1.92         2.05           1.03         0.80           3.10         3.15           0.00         0.00           4.13         3.95           13.07         13.01	12319.5219.3919.3723.6223.7723.700.250.230.28 $6.12$ 5.99 $6.17$ 0.730.740.5900.04024.9824.8025.551.361.410.8700023.1523.2522.8999.7499.6299.421232.793.062.823.212.943.186.006.006.003.944.004.000.000.080.060.000.000.001.441.871.780.000.000.001.922.052.021.030.800.743.103.153.250.000.000.004.133.953.9913.0713.0113.032283.90	123419.5219.3919.3719.3923.6223.7723.7023.810.250.230.280.186.125.996.176.010.730.740.590.7600.0400.0424.9824.8025.5525.101.361.410.871.16000023.1523.2522.8923.1399.7499.6299.4299.5812342.793.062.822.743.212.943.183.266.006.006.006.000.000.080.060.040.000.000.000.000.480.100.180.221.441.871.781.750.000.000.000.011.922.052.022.021.030.800.740.743.103.153.253.250.000.000.000.004.133.953.993.9913.0713.0113.0313.132a 8 odpovídají "argentotennantitu-	1234519.5219.3919.3719.3919.6023.6223.7723.7023.8123.980.250.230.280.180.256.125.996.176.015.310.730.740.590.761.3200.0400.04024.9824.8025.5525.1023.401.361.410.871.162.330000023.1523.2522.8923.1323.2099.7499.6299.4299.5899.39123452.793.062.822.742.743.212.943.183.263.266.006.006.006.006.000.000.080.060.040.010.000.000.000.000.000.480.100.180.220.391.441.871.781.751.550.000.000.000.010.001.922.052.022.021.951.030.800.740.740.813.103.153.253.240.000.000.000.000.000.004.133.953.993.994.0513.0713.0113.0313.1313.182a 8 odpov/dají "argentoternantitu-(Fe)".	12345619.5219.3919.3719.3919.6019.4823.6223.7723.7023.8123.9823.640.250.230.280.180.250.20 $6.12$ 5.99 $6.17$ $6.01$ 5.31 $6.06$ 00.0400.040024.9824.8025.5525.1023.4026.131.361.410.871.162.330.5300000023.1523.2522.8923.1323.2022.9099.7499.6299.4299.5899.3999.711234562.793.062.822.742.742.733.212.943.183.263.263.276.006.006.006.006.006.000.000.000.000.000.000.000.480.100.180.220.390.281.441.871.781.751.551.690.000.000.000.010.000.001.922.052.022.021.951.991.030.800.740.740.810.653.103.153.253.253.243.350.000.000.000.000.000.004.133.953.993.994.05	123456719.5219.3919.3719.3919.6019.4819.2023.6223.7723.7023.8123.9823.6423.630.250.230.280.180.250.200.136.125.996.176.015.316.066.810.730.740.590.761.320.660.1000.0400.0400024.9824.8025.5525.1023.4026.1326.041.361.410.871.162.330.530.48000000023.1523.2522.8923.1323.2022.9022.8299.7499.6299.4299.5899.3999.7199.2112345672.793.062.822.742.742.732.773.212.943.183.263.263.273.236.006.006.006.006.006.006.000.000.000.000.000.000.000.000.480.100.180.220.390.280.321.441.871.781.751.551.691.640.000.000.000.000.000.000.001.922.052.022.021.951.99			

Tabulka 4 Chemické složení tennantitu-(Fe) a nepojmenovaného"argentotennantitu (Ee)" vzorek D152 San Genau



pyritem na vápenci. Zkoumané, 1.5

mm velké zrno je podle EDS analýz

obklopeno sfaleritem, pyritem, kutno-

horitem a křemenem; obsahuje cca

200 µm velké izometrické xenomorfní

ciaci s galenitem a rodochrositem), uprostřed tmavé, při okrajích světlé, směrem k okrajům s patrnými přírůstkovými zónami (obr. 28). Ve světlejších zónách převažuje Sb nad As, v tmavých naopak, tzn. že šest analýz z celkových 11 provedených odpovídá tetraedritu-(Zn), pět analýz tennantitu-(Zn) s tím, že tmavé zóny jednoznačně převládají, takže vzorek jako celek lze klasifikovat jako tennantit-(Zn). Empirický vzorec převažujícího tennantitu-(Zn) je  $\begin{array}{c} (Cu_{5.79}Ag_{0,21})_{\Sigma6.00} [Cu_{4.07}(Zn_{1.81}Fe_{0.14}\\Mn_{0.01})_{\Sigma1.96}]_{\Sigma6.03} (As_{2.66}Sb_{1.30})_{\Sigma3.96}S_{12.97}.\\ Chemické složení minoritního tetra- \end{array}$ edritu-(Zn) lze vyjádřit empirickým

vzorcem (Cu<sub>5.62</sub>Ag<sub>0.38</sub>)<sub>56.00</sub>[Cu<sub>4.10</sub>(Zn<sub>1.89</sub>Fe<sub>0.08</sub>)<sub>51.97</sub>]<sub>56.07</sub>(Sb<sub>2.38</sub> As<sub>1.54</sub>)<sub>53.92</sub>S<sub>12.96</sub>.

#### Morococha (důl), okres Morococha, provincie Yauli, region Junín

Morococha je poměrně rozsáhlý povrchový důl asi 150 km sv. od Limy, v němž jsou těženy tzv. porfyrové měděné rudy. Vzorek D194 (obr. 29, coll. J. Hyršl 9-350) je tennantit-(Zn) s kolísavým poměrem As/Sb (Sb max. 1.24 apfu; As max. 3.90 apfu). Měřen byl v BSE obraze nepravidelně zonální, asi 2 × 1 mm velký úlomek se sporadickými drobnými inkluzemi galenitu; průměr devíti analýz, provedených podélně napříč zrnem, poskytl empirický vzorec  $(Cu_{5.94}Ag_{0.06})_{\Sigma 6.00}[Cu_{4.05}(Zn_{1.70}Fe_{0.16}Mn_{0.07})_{\Sigma 1.93}]_{\Sigma 5.98}$  $(As_{3.30}Sb_{0.71})_{\Sigma 4.01}S_{13.04}$ 

#### Huampar (důl), region Lima

Vzorek D195 (obr. 30, coll. J. Hyršl 11.3-320) je tennantit-(Fe). Měřený, asi 2 × 1 mm velký úlomek, je v BSE obraze slabě zonální s dobře patrnými přírůstkovými zónami, bodové analýzy byly vedeny v linii napříč těmito zónami, nicméně výsledky těchto analýz ukazují, že vzorek je chemicky poměrně homogenní. Při okraji úlomku bylo zaznamenáno jedno, asi 100 µm velké izometrické, xenomorfně omezené zrno galenitu. Průměr osmi analýz poskytl empirický vzorec  $(Cu_{5.89}Ag_{0.11})_{\Sigma^{6.00}}[Cu_{4.07}(Fe_{1.47}Zn_{0.44})_{\Sigma^{1.91}}]_{\Sigma^{5.98}}(As_{3.87}Sb_{0.08}Bi_{0.07})_{\Sigma^{4.02}}S_{13.08}$ 



Obr. 27 Tennantit-(Zn), Huarón, Peru, velikost 5 cm (coll. J. Hyršl 5-90, vzorek D173). Foto: J. Hyršl.

#### Závěr

Studium podrobného chemického složení 42 vzorků ze 16 peruánských ložisek přineslo nová data umožňující klasifikaci minerálů skupiny tetraedritu podle aktuálních klasifikačních pravidel. Výzkum nepřinesl, až na dva případy, překvapivá zjištění, většina studovaných vzorků svým složením odpovídá běžným členům skupiny tetraedritu. Nicméně určitým překvapením je bezesporu zjištění, že dva analyzované vzorky z ložiska Casapalca, které poskytlo pro sběratelský trh tisíce ukázek s až 15 cm velkými krystaly označovanými doposud bez výjimky jako tetraedrit, se ukázaly být tennantitem-(Zn). Pět vzorků z revíru Julcani odpovídá tetraedritu-(Zn), jeden je tetraedrit-(Fe) a dva tennantit -(Cu), nedávno nově definovaný člen skupiny tetraedritu. Pět vzorků z dolu Mundo Nuevo jsou tennantity-(Zn). Dva vzorky z revíru Pachapaqui jsou tennantity-(Fe). Z dolu Palomo byly analyzovány dva vzorky, přičemž jeden je tetraedrit-(Zn) a druhý tennantit-(Zn). Z revíru Pasto Bueno bylo zkoumáno pět vzorků, z toho čtyři jsou tennantit-(Zn) a jeden tetraedrit -(Zn). Čtyři vzorky z dolu Quiruvilca jsou chemicky poměrně variabilní; dva vzorky odpovídají tennantitu -(Zn), další tetraedritu-(Fe) a čtvrtý tennantitu-(Fe). Tři vzorky z dolu San Genaro jsou tetraedrit-(Zn), čtvrtý je argentotetraedrit-(Zn), nedávno definovaný člen skupiny, s lemem tvořeným tennantitem-(Fe) a "argentotennantitem-(Fe)", který dosud nebyl jako samostatný minerální druh definován. Dva vzorky z revíru Huarón jsou tennantit-(Zn). Jeden vzorek z dolu Huanzala byl klasifikován jako tennantit-(Zn) a druhý stojí klasifikačně na pomezí tennantitu-(Zn) a tennantitu-(Fe). Po jednom vzorku tennantitu-(Zn) bylo zjištěno z revíru Castrovirreyna a dolu Morococha. Z revíru Huachopolca byl zaznamenán tetraedrit-(Zn), z dolu Mercedes tetraedrit-(Fe) a z dolů Milpo a Huampar tennantit-(Fe).

- Obr. 29 Tennantit-(Zn), rodochrosit, Morococha, Peru, velikost 9 cm (coll. J. Hyršl 9-350, vzorek D194). Foto: J. Hyršl.
- Obr. 30 Tennantit-(Fe), Huampar, Peru, velikost 11.3 cm (coll. J. Hyršl 11.3-320, vzorek D195). Foto: J. Hyršl.



**Obr. 28** Vzorek D173, Huarón, Peru; uprostřed tmavý tennantit-(Zn), při okrajích světlý tetraedrit-(Zn). BSE foto: Z. Dolníček.





#### 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.c, 00023272).

#### Literatura

- 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, MOËLO Y, MAKOVICKY E, PASERO M, DOLNIČEK Z (2020b) Kenoargentotennantite-(Fe), IMA 2020-062. CNMNC Newsletter No. 58. Mineral Mag 84: 974
- BIAGIONI C, SEJKORA J, MUSETTI S, VELEBIL D, PASERO M (2020c) Tetrahedrite-(Hg), a new "old" member of the tetrahedrite group. Mineral Mag 84: 584-592
- BIAGIONI C, SEJKORA J, MOĖLO Y, MARCOUX E, MAURO D, DOLNIČEK Z (2021a) Tennantite-(Cu), IMA 2020-096. CNMNC Newsletter 60; Mineral Mag 85, https://doi. org/10.1180/mgm.2021.30
- BIAGIONI C, SEJKORA J, RABER T, ROTH P, MOËLO Y, DOLNIČEK Z, PASERO M (2021b) Tennantite-(Hg),  $Cu_6(Cu_4Hg_2)$  $As_4S_{13}$ , a new tetrahedrite-group mineral from the Lengenbach quarry, Binn, Switzerland. Mineral Mag 85: 744-751
- BIAGIONI C, SEJKORA J, MUSETTI S, MAKOVICKY E, PAGANO R, PASERO M, DOLNIČEK Z (v tisku): Stibiogoldfieldite,  $Cu_6Cu_6(Sb_2Te_2)S_{13}$ , a new tetrahedrite group mineral. Mineral Mag v tisku
- HYRŠL J, CROWLEY JA, CURRIER RH, SZENICS T (2010) Peru, paradise of minerals. Museum Andrés del Castillo, Lima, 1-543
- CHETTY R, PREM KUMAR DS, ROGL G, ROGL P, BAUER E, MI-CHOR 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
- KOLITSCH U, BAYERL R, TOPA D (2019) Neufunde aus der Grube Clara im mittleren Schwarzwald (V). Mineralien-Welt 30(3): 12-27
- 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
- MOĚLO Y, MAKOVICKY E, MOZGOVA NN, 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

- SEJKORA J, BIAGIONI C, ŠTEVKO M, RABER T, ROTH P (2021a) Argentotetrahedrite-(Zn), IMA 2020-069. CNMNC Newsletter 59; Mineral Mag 85, https://doi. org/10.1180/mgm.2021.5
- SEJKORA J, BIAGIONI C, VRTIŠKA L, MOËLO Y (2021b) ZVĚSTOvite-(Zn), Ag<sub>6</sub>(Ag<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub>)As<sub>4</sub>S<sub>13</sub>, a new tetrahedrite-group mineral from Zvěstov, Czech Republic. Mineral Mag 85: 716-724
- SEJKORA J, PLÁŠIL J, MAKOVICKY E (v tisku) Stibioústalečite, IMA 2021-071. CNMNC Newsletter 64, Eur J Mineral v tisku
- SUEKUNI K, TSURUTA K, KUNII M, NISHIATE H, NISHIBORI E, MAKI S, OHTA M, YAMAMOTO A, KOYANO M (2013) High-performance thermoelectric mineral Cu<sub>12-x</sub>Ni<sub>x</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> 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<sub>12-x</sub>TM<sub>x</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> (TM = Mn, Fe, Co, Ni, and Zn) tetrahedrite. J Appl Phys 115(14): 143702
- ŠKÁCHA P, PALATINUS L, SEJKORA J, PLÁŠIL J, MACEK I, GO-LIÁŠ 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 65(3): 173-186
- VAN EMBDEN J, LATHAM K, DUFFY NW, TACHIBANA Y (2013) Near-infrared absorbing Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> and Cu<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> 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 Ď, 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
- VELEBIL D, SEJKORA J, DOLNÍČEK Z (2020) Mn-nabohacené tetraedrity z rumunských ložisek Cavnic, Botesti a Sacaramb. Bull Mineral Petrolog 28(1): 161-169