

<https://doi.org/10.46861/bmp.30.224>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

# Neobvyklá asociace minerálů s willemitem z prostoru centrální části příbramského uran - polymetalického revíru (Česká republika)

## Unusual mineralization with willemite from the area of the central part of the Příbram uranium and base-metal district (Czech Republic)

JIŘÍ SEJKORA<sup>1)</sup>, ZDENĚK DOLNÍČEK<sup>1)</sup>, PAVEL ŠKÁCHA<sup>1,2)</sup>\*, JANA ULMANOVÁ<sup>1)</sup> A LUBOŠ VRTIŠKA<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice

<sup>2)</sup>Hornické muzeum Příbram, nám. Hynka Kličky 293, 261 01 Příbram VI; \*e-mail: skachap@seznam.cz

SEJKORA J, DOLNÍČEK Z, ŠKÁCHA P, ULMANOVÁ J, VRTIŠKA L (2022) Neobvyklá asociace minerálů s willemitem z prostoru centrální části příbramského uran - polymetalického revíru (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 30(2): 224-242 ISSN 2570-7337

### Abstract

The unusual mineralization with willemite, rare Cu arsenides (koutekite, kutinaite) and balkanite was found at a sample originating from the Jerusálém deposit (shaft No. 9), Příbram uranium and base-metal ore district (Czech Republic). The gangue is formed by earlier siderite and quartz intensively replaced by abundant willemite and younger dolomite group minerals with hematite inclusions and the youngest calcite. The ore mineralization represented by sphalerite, djurleite, anilite, covellite, stromeyerite, balkanite, koutekite, kutinaite, primary anglesite and Hg-rich silver is accompanied by Zn-rich hisingerite, baileychlore and Fe-oxides with variable but significant Si contents. The detailed description and quantitative chemical data for individual mineral phases are given. The studied mineralization was formed in significantly changing redox conditions (from reducing to highly oxidizing) with a distinct decrease of temperature (down to below 70(3) °C).

**Key words:** balkanite, koutekite, kutinaite, willemite, ore mineralization, chemical composition, Příbram uranium and base-metal district, Czech Republic

Obdrženo 7. 10. 2022; přijato 12. 12. 2022

### Úvod

Příbramský uran - polymetalický revír jako součást příbramské rudní oblasti se vedle dřívějšího ekonomického významu vyznačuje i výraznou mineralogickou rozmanitostí (dosud známých více jak 300 minerálních druhů - <https://www.mindat.org/loc-779.html>). Tato rozmanitost je odrazem výskytů různých typů mineralizace v tomto revíru - od nejstarších zlatonosných žil přes hlavní uranové a polymetalické žíly s lokálně vyvinutou mimořádně bohatou selenidovou mineralizací a Ag, Ag-Sb, Sb nebo As bonanzami až po porudní zeolitové mineralizace.

Během systematického mineralogického výzkumu v rámci projektu *Komplexní Ag-(Sb,As) bonanzové mineralizace příbramského uran-polymetalického revíru* byl v haldovém materiálu ze šachty č. 9 - Jerusálém identifikován výskyt v revíru dosud neznámé neobvyklé rudní mineralizace reprezentované hojným willemitem doprovázeným vzácnými Cu-arsenidy koutekitem a kutinaitem a Cu-Ag-Hg sulfidem balkanitem. Willemit byl dosud v příbramské rudní oblasti zjištěn jen na ložisku Vrančice (Hanuš 1956; Malachov, Kouřimský 1956; Malachov 1958). Koutekit byl poprvé popsán z uranového výskytu v Černém Dole v Krkonoších (Johan 1958; 1960), později byl zjištěn na několika výskytech ve Francii (Picot, Vernet 1967; Pierrot et al. 1972; Picot, Ruhlmann 1978), v Íránu na ložiscích Talmessi a Meskani (Tarkian et al. 1983) a v

asociaci s domeykitem na Cu-Au ložisku Flatsach v Rakousku (Raith et al. 2015). Kutinait byl poprvé popsán Hakem et al. (1970) také z lokality Černý Důl. Vyskytl se zde v asociaci s novákitem, koutekitem, paxitem, arsenolampitem a löllingitem v karbonátových žilách. Později byl zjištěn i na lokalitách ve Vogézách ve Francii (Picot, Ruhlmann 1978), Meskani v Íránu (Tarkian et al. 1983); East Arm, Great Slave Lake v Kanadě (Harris, Thorpe 1985); Nieder-Beerbach, Odenwald v Německu (Belendorff 1986) a Zhaman-Aibat v Kazachstánu (Sal'kov, Abulgazina 1990). Balkanit,  $\text{Cu}_9\text{Ag}_5\text{HgS}_8$ , byl poprvé popsán z Pb-Zn-Cu ložiska Sedmochislenitsi v Bulharsku (Atanassov, Kirov 1973), později i z lokalit Leogang (Paar, Chen 1985) a Röhrerbüchel v Rakousku (Steiner et al. 2010). Jeho krystalová struktura byla vyřešena na základě materiálu z dolu San Giovanni na Sardinii (Biagioni, Bindi 2017). Blízký danielsit s ideálním vzorcem  $(\text{Cu,Ag})_{14}\text{HgS}_8$  popsány z lokality Coppin Pool v západní Austrálii se od balkanitu vedle rentgenových práškových dat odlišuje i výrazně nižší anizotropií (Nickel 1987).

### Geologická situace

V příbramské rudní oblasti je možno vyčlenit dva hlavní rudní revíry - polymetalický březohorský a uran - polymetalický příbramský revír. Druhý zmíněný je se svými vytěženými 48 432 t uranu nejvýznamnější hydrotermální

koncentrací žil s uraninitem na území České republiky a je srovnatelný s největšími žilnými ložisky uranu na světě. Pozdně variská uranová mineralizace je soustředěná v prostoru o délce 25 km a šířce 1 - 2 km tvořeným silně tektonicky postiženými svrchně proterozoickými, většinou sedimentárními horninami podél kontaktu s raně karbonovými granitoidy středočeského plutonického komplexu (Litochleb et al. 2003). Prostor příbramského uran - polymetalického revíru byl v minulosti členěn na tzv. žilné uzly, které v dnešním pojetí odpovídají samostatným ložiskům. Nejvýznamnější z nich byla ložiska Bytíz, Háje a Brod (Ettler et al. 2010).

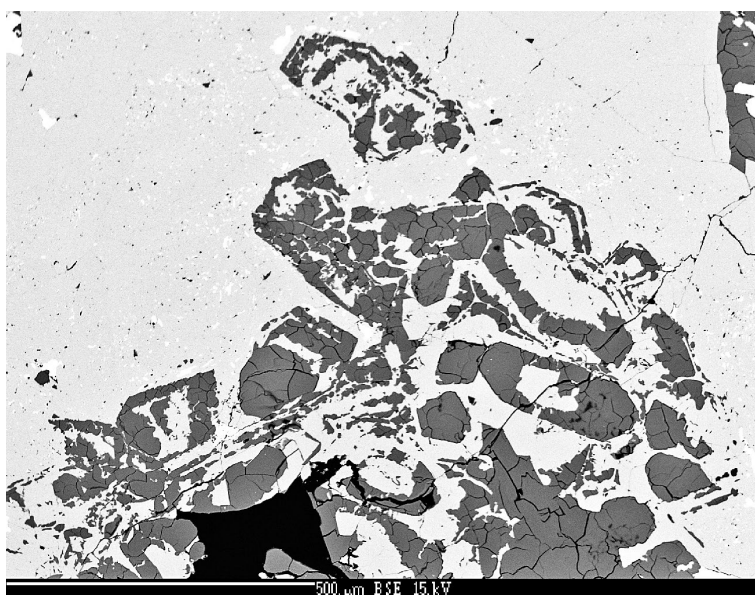
Jerusalémské ložisko je lokalizováno v centrální části příbramského uran - polymetalického revíru, mezi ložiskem Bytíz na severu a Brod na jihu, a je reprezentováno jediným žilným uzlem J1-J38 těženým až do hloubek 1400 m. Hydrotermální žíly směru SZ - JV nebo S - J mají obvykle strmý úklon. Nejvýznamnější obsahy uranu byly soustředěny do 16 žil, které obsahovaly více než 100 t uranu. Polymetalická mineralizace byla zjištěna pouze na 15 žilách a stříbrná mineralizace na žíle B117. Hlavními horninami v oblasti jsou břidlice, slepence, pískovce, prachovce a jílovce svrchně proterozoického stáří na kontaktu s granitoidy středočeského plutonu (Komínek 1995).

Studovaný materiál byl zjištěn v haldovém materiálu šachty č. 9 - Jerusálém (GPS souřadnice 49°40'12.31"N, 14°01'56.47"E), která se nachází zhruba 800 m severovýchodně od obce Jerusálém. Šachta byla aktivní v letech 1951 - 1991 a otevírala mělké části ložiska Jerusálém do hloubky 600 m (Komínek 1995).

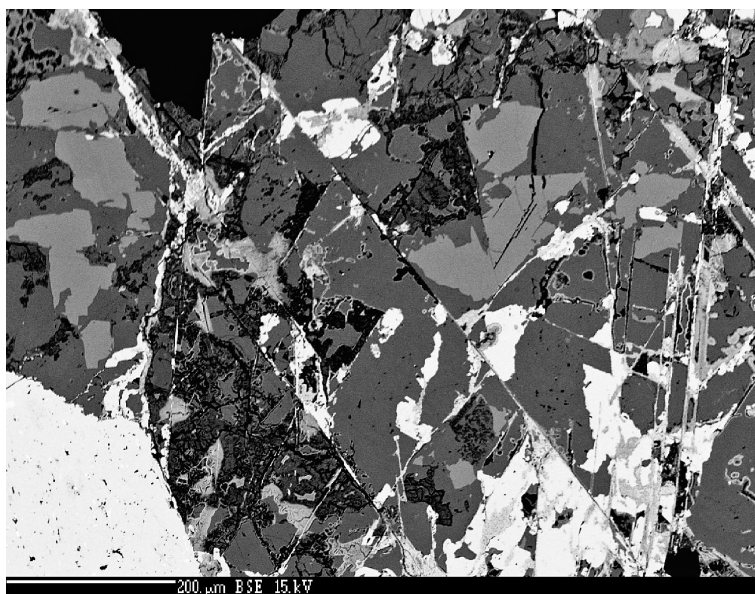
### Metodika výzkumu

Chemické složení bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (vlnově disperzní analýza) za podmínek pro *sulfidy a arzenidy*: urychlovací napětí 25 kV, proud elektronového svazku 20 nA, průměr svazku 0.7  $\mu\text{m}$ ; použité standardy a analytické čáry: Ag (AgLa), albit (NaKa), Au (AuMa), Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (BiM $\beta$ ), CdTe (CdLa), Co (CoKa), CuFeS<sub>2</sub> (CuKa, SKa), FeS<sub>2</sub> (FeKa), fluorapatit (CaKa, PKa), GaAs (GaLa), Ge (GeLa), HgTe (HgLa), InAs (InLa), Mn (MnKa), NaCl (ClKa), NiAs (AsL $\beta$ ), Ni (NiKa), PbS (PbMa), PbSe (SeL $\beta$ ), PbTe (TeLa), sanidin (KKa), Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (SbLa), Sn (SnLa), Tl(Br,I) (TlLa) a ZnS (ZnKa). Koutek byl pro snížení excitačního objemu analyzován za podmínek: 15 kV, proud elektronového svazku 20 nA a průměr svazku 0.7  $\mu\text{m}$ ; použité standardy a analytické čáry: Ag (AgLa), CuFeS<sub>2</sub> (CuKa), FeS<sub>2</sub> (SKa), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (FeKa), klinoklas (AsLa), Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (SbLa) a ZnO (ZnKa). Pro *kyslíkaté minerální fáze* byly použity následující podmínky měření: 15 kV, proud elektronového svazku 5 nA (karbonáty), 10 nA (chlority a hisingerit), respektive 20 nA (hematit) a průměr svazku 0.7  $\mu\text{m}$  (hematit), 2  $\mu\text{m}$  (chlority, hisingerit), respektive 4  $\mu\text{m}$  (karbonáty). V chloritech a hisingeritu byly stanovovány obsahy Al, Ba, Ca, Co, Cs,

Cu, F, Fe, K, Mg, Mn, N, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Si, Sr a Zn, v karbonátech Al, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr a Zn a v hematitu Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, S, Sb, Si, Ti, V a Zn. Použité standardy a analytické čáry: albit (NaKa), almandin (AlKa, FeKa), antimonit (SbLa), apatit (PKa, CaKa), baryt (BaLa), BN (NKa), celestín (SKa, SrL $\beta$ ), CePO<sub>4</sub> (CeLa), Co (CoKa), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CrKa), Cs-sklo (CsLa), diopsid (MgKa), halit (ClKa), chalkopyrit (CuKa), klinoklas (AsLa), LiF (FKa), Ni (NiKa), Rb-Ge-sklo (RbLa), rodonit (MnKa), sanidin (AlKa, KKa, SiKa), TiO<sub>2</sub> (TiKa), V (VKa), vanadinit (PbMa), wollastonit (CaKa, SiKa), zinkit (ZnKa). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (většinou cca 0.03 - 0.1 hm. % pro jednotlivé prvky, pro N a F kolem 0.2 hm. %). Získaná data byla přepočítána na hm. % oxidů za použití PAP algoritmu (Pouchou, Pichoir 1985).



Obr. 1 Pseudomorfozy willemitu (světlý) a hisingeritu (šedý) po křemeni. Bílé inkluze ve willemitu - sfalerit a Cu-S fáze. BSE foto Z. Dolníček.



Obr. 2 Relikty sideritu (středně šedý), zatlačované kalcitem (tmavě šedý), willemitem (bílý v levé dolní části snímku), hisingeritem, Si-bohatým oxidem Fe a supergenními Fe-Mn oxidy (všechny tvoří světle šedé až bílé žilky a shluky). BSE foto Z. Dolníček.

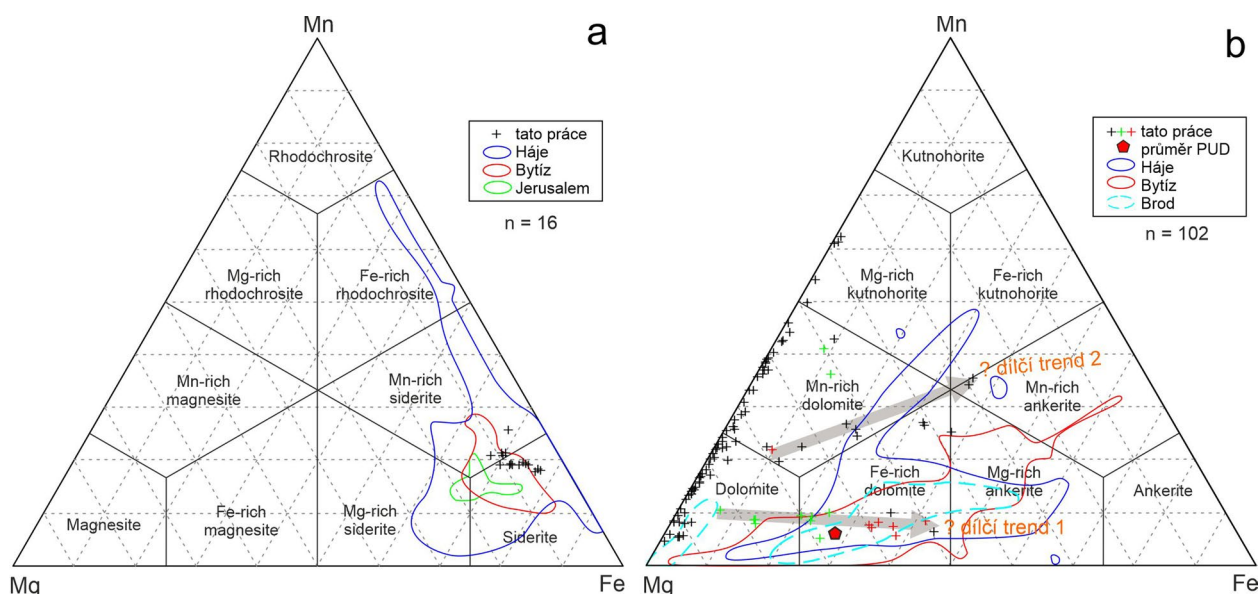
Ramanova spektra minerálů byla pořízena pomocí disperzního spektrometru DXR (Thermo Scientific) spojeného s konfokálním mikroskopem Olympus (Národní muzeum Praha). Podmínky měření: zvětšení objektivu 100×, použitý laser 532 nm, rozsah měření 30 - 1400 cm<sup>-1</sup>, doba expozice 10 s, celkový počet expozic 80, výkon laseru 2 mW, použitá apertura 50 μm pinhole, velikost měřené stopy 0.6 μm. Možné termické poškození měř-

ného bodu sledované pomoci vizuální kontroly povrchu vzorku po měření nebylo zjištěno. Spektrometr byl kalibrován pomocí softwarově řízené procedury s využitím emisních linií neonu (kalibrace vlnočtu), Ramanových pásů polystyrenu (kalibrace frekvence laseru) a standardizovaného zdroje bílého světla (kalibrace intenzity). Získaná spektra byla zpracována v programu Omnic 9 (Thermo Scientific).

**Tabulka 1** Příklady chemického složení sideritu (Sid) a kalcitu (Cal) z Jerusálema (hm. %)

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fáze	Sid	Sid	Sid	Sid	Sid	Sid	Cal	Cal	Cal	Cal	Cal	Cal	Cal	Cal
SiO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.24	1.31	0.35	0.54	0.49	0.14	54.71	51.37	46.96	49.80	47.41	48.51	45.88	43.73
MgO	1.51	3.02	2.23	3.85	3.15	1.90	0.14	0.00	0.21	0.00	0.30	1.29	0.00	0.00
MnO	10.90	11.33	11.66	12.61	12.65	14.74	0.87	1.59	2.65	3.80	4.20	5.52	8.24	9.93
FeO	45.91	42.18	43.42	40.72	41.88	38.72	0.00	1.89	3.53	1.14	2.73	0.13	0.76	0.86
CoO	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NiO	0.00	0.05	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
ZnO	0.41	0.30	0.74	0.35	0.16	2.54	0.00	1.03	2.28	0.43	1.52	0.58	0.28	1.99
total	58.97	58.27	58.40	58.11	58.33	58.29	55.72	55.88	55.62	55.17	56.15	56.04	55.16	56.52
Ca	0.005	0.027	0.007	0.011	0.010	0.003	0.984	0.937	0.875	0.922	0.873	0.879	0.863	0.815
Mg	0.045	0.088	0.066	0.112	0.092	0.057	0.004	0.000	0.005	0.000	0.008	0.032	0.000	0.000
Mn	0.183	0.188	0.196	0.208	0.210	0.251	0.012	0.023	0.039	0.056	0.061	0.079	0.122	0.146
Fe	0.761	0.690	0.720	0.663	0.686	0.651	0.000	0.027	0.051	0.016	0.039	0.002	0.011	0.013
Co	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn	0.006	0.004	0.011	0.005	0.002	0.038	0.000	0.013	0.029	0.006	0.019	0.007	0.004	0.026
total	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Cal	0.5	2.8	0.8	1.1	1.0	0.3	98.4	95.0	90.1	92.7	89.0	88.6	86.6	83.7
Mag	4.5	8.9	6.7	11.2	9.2	5.9	0.4	0.0	0.5	0.0	0.8	3.3	0.0	0.0
Rdc	18.4	18.9	19.8	20.9	21.0	26.1	1.2	2.3	4.0	5.6	6.2	8.0	12.3	15.0
Sid	76.6	69.5	72.8	66.7	68.7	67.7	0.0	2.7	5.3	1.7	4.0	0.2	1.1	1.3
Smi	0.6	0.4	1.1	0.5	0.2	3.9	0.0	1.3	3.0	0.6	2.0	0.7	0.4	2.6

koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 1 kationtu na vzorcovou jednotku; obsahy pravděpodobně anizomerního Si byly při výpočtu hodnot *apfu* ignorovány. Obsahy koncových členů v mol. %.



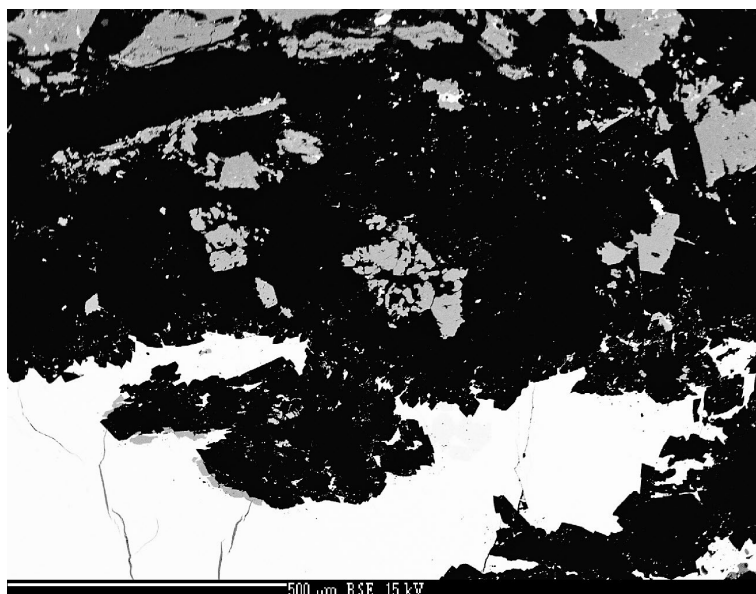
**Obř. 3** Variace v chemickém složení sideritu (a) a karbonátů dolomitové skupiny (b) ze studovaného vzorku v klasifikačních diagramech Trdličky a Hoffmana (1975). Srovnávací data pro další lokality z příbramského uran - polymetalického revíru jsou z prací Sejkory et al. (2019, 2021, 2022) a Dolníčka et al. (subm.). Průměr PUD je průměrný dolomitický karbonát příbramského uran - polymetalického revíru podle Cílka et al. (1984).

### Charakteristika mineralizace

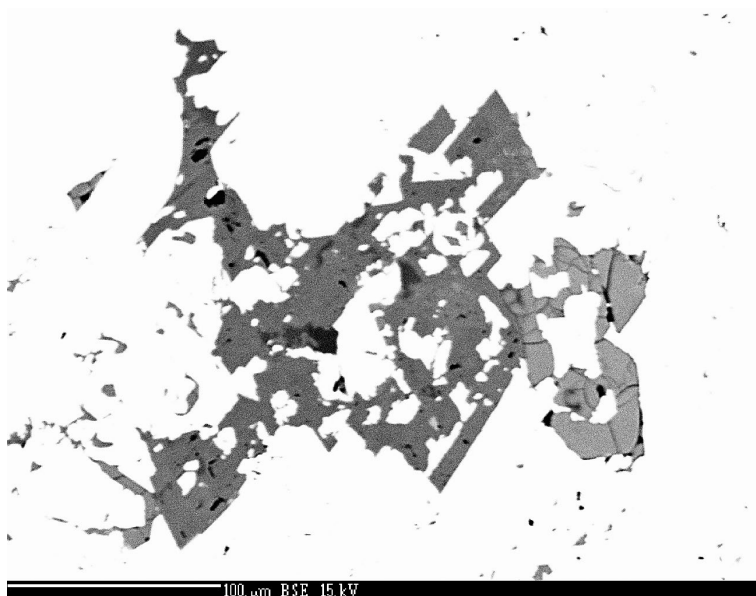
Vzorek byl v haldovém materiálu šachty č. 9 - Jeruzalém nalezen sběratelem Lubomírem Cabicarem okolo roku 2017. Je tvořen navětralou hematitizovanou cca 5 cm mocnou žilou s páskovanou texturou s makroskopicky patrným sideritem, sfaleritem a mladšími karbonáty dolomitického vzhledu. Nejstarší siderit tvoří skořicově hnědé krystalické pásy na okraji žíly. Je místy porušen tenkými žilkami mladších karbonátů. Sfalerit tvoří zejména v blízkosti sideritu hrubě štěpná, tmavě hnědá zrna a jejich agregáty do velikosti až  $3 \times 1.5$  cm. V mladších karbonátech se vyskytují protažené agregáty Cu sulfidů o velikosti do  $5 \times 10$  mm, místy jsou postižené recentními zvětrávacími procesy za vzniku malachitu. Cu sulfidy se vyskytují nejčastěji v okolí sfaleritu, nebo poblíž hranice siderit - mladší karbonát či sfalerit - mladší karbonát. Zjištěny byly i jako lemy zrn sfaleritu, případně žilky prorůstající sfaleritem. Willemit tvoří ve vzorku šedé sloupečkovité, jemně krystalické agregáty o velikosti až 0.4 mm a v okrajových částech žíly i několik mm dlouhé žilky obrůstané Cu sulfidy.

**Křemen** byl ve studovaném vzorku zastížen pouze v mikroskopických reliktech. Původně bylo jeho zastoupení výrazně větší, během dalšího vývoje žíly však byl silně zatlačen willemitem a později i hisingeritem. Na BSE snímcích byly při okraji vzorku většinou zastíženy úplné pseudomorfozy zmíněných fází po jeho typických automorfních šestibokých průřezech (obr. 1) či po agregátu s drúzovitým povrchem.

**Siderit** je ve zhotovených nábrusech dochován jen v malém množství. Jeho hrubě štěpné agregáty situované na okraji žíly byly silně zatlačeny willemitem, hisingeritem, hematitem a kalcitem (obr. 2). Vztah sideritu ke křemeni není jasný, oba minerály se vyskytují v jiných partiích vzorku. Zonalita reliktů sideritu v BSE obraze není patrná. To potvrdilo i 19 bodových analýz, které vykazaly jen malý rozptyl složení (tab. 1). V sideritu je zvýšený podíl rodochrozitové složky, méně

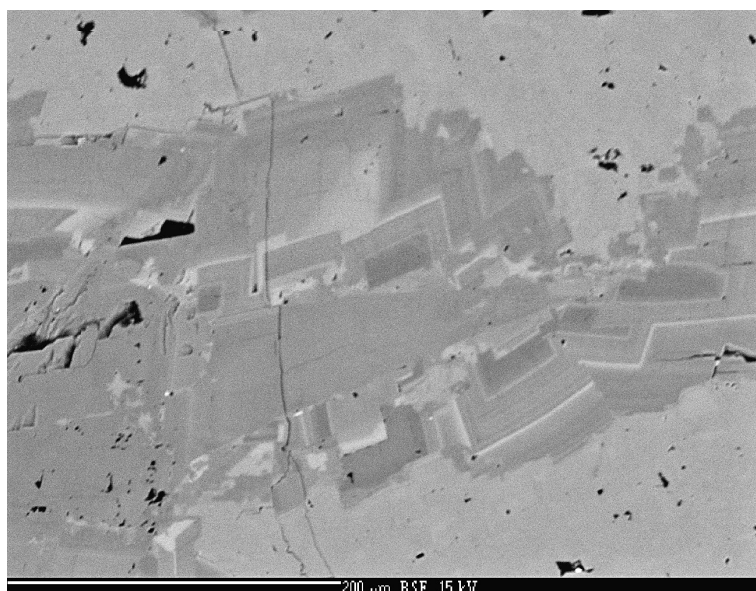


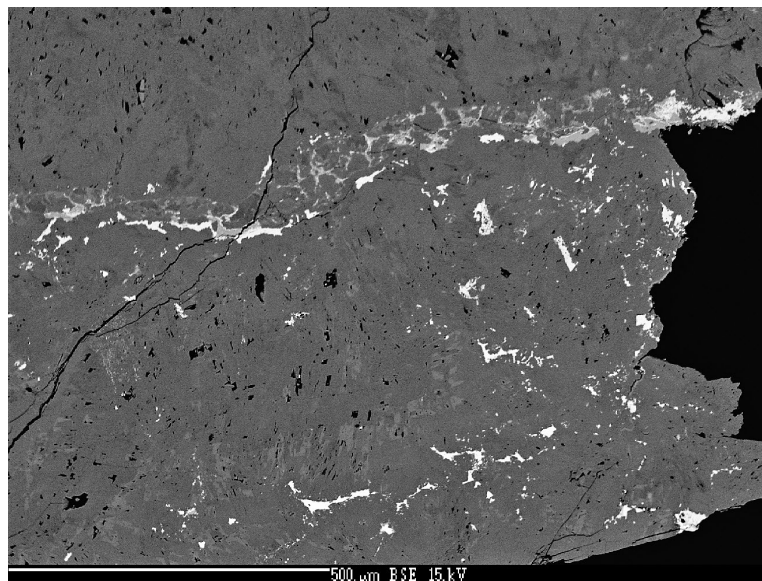
**Obr. 4** Zatlačování willemitu (šedý) karbonátem z dolomitové skupiny (černý). Dutiny v karbonátu jsou vyplněny djurleitem s inkluzemi sfaleritu (bílé). BSE foto Z. Dolníček.



**Obr. 5** Metakrystaly Fe-bohatého karbonátu z dolomitové skupiny (tmavě šedý) ve willemitu (bílý), částečně zatlačované hisingeritem (světle šedý). BSE foto Z. Dolníček.

**Obr. 6** Výrazně zonální karbonát dolomitové skupiny, od okrajů zatlačovaný a obrůstaný homogenním kalcitem. Zonalita dolomitického karbonátu je zapříčiněna zejména variacemi v obsazích Mg, Mn a Zn; obsahy Fe jsou prakticky nulové. BSE foto Z. Dolníček.





**Obr. 7** Tenká interpozice v karbonátu z dolomitové skupiny (se zvýšeným Zn a prakticky bez Fe), tvořená inkluzemi a agregáty hematitu (světlý) a baileychloru (tmavší). Starší partie dolomitického karbonátu obsahuje světlé inkluze hematitu a Cu-S fáze. BSE obraz, foto Z. Dolníček.

**Tabulka 2** Příklady chemického složení karbonátů dolomitové skupiny z Jerusaléma (hm. %)

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08
CaO	28.51	25.59	31.04	24.97	29.16	30.81	28.62	26.59	29.28	31.06	30.98	32.42	29.59	34.95
MgO	4.58	6.59	6.07	8.24	8.33	7.63	9.29	12.48	11.44	11.39	12.98	16.73	18.48	16.93
MnO	10.03	19.66	7.02	17.41	12.65	1.83	6.96	3.92	5.89	1.43	2.52	2.76	2.99	1.59
FeO	10.02	0.10	8.40	0.13	0.00	11.96	0.29	0.06	0.00	7.58	3.99	0.00	0.70	0.11
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.09	0.00
CuO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.51	0.00	0.00	0.13	1.70	0.44	1.17
ZnO	0.93	3.11	0.60	4.04	6.12	1.99	9.88	12.86	8.44	2.43	4.22	1.91	0.38	0.54
PbO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.30	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
total	54.07	55.05	53.13	54.79	56.34	54.22	55.04	56.72	55.33	53.89	54.90	55.52	52.67	55.37
Ca	1.112	0.974	1.194	0.941	1.061	1.150	1.058	0.943	1.051	1.117	1.083	1.074	1.006	1.145
Mg	0.249	0.349	0.325	0.432	0.422	0.396	0.478	0.616	0.571	0.570	0.631	0.771	0.874	0.772
Mn	0.309	0.592	0.213	0.519	0.364	0.054	0.203	0.110	0.167	0.041	0.070	0.072	0.080	0.041
Fe	0.305	0.003	0.252	0.004	0.000	0.348	0.008	0.002	0.000	0.213	0.109	0.000	0.019	0.003
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.002	0.000
Cu	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.013	0.000	0.000	0.003	0.040	0.011	0.027
Zn	0.025	0.082	0.016	0.105	0.153	0.051	0.252	0.314	0.209	0.060	0.102	0.044	0.009	0.012
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
total	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Dol	28.0	34.0	40.3	40.8	44.9	46.6	50.8	59.1	60.3	64.5	69.3	86.9	89.0	93.2
Ktn	34.8	57.7	26.5	49.0	38.8	6.4	21.6	10.6	17.6	4.6	7.6	8.1	8.2	5.0
Ank	34.4	0.3	31.3	0.4	0.0	41.0	0.9	0.2	0.0	24.1	11.9	0.0	1.9	0.3
Min	2.8	8.0	2.0	9.9	16.3	6.0	26.7	30.2	22.0	6.8	11.2	4.9	0.9	1.5

koeficienty empirických vzorců počítány na bázi dvou kationtů na vzorcovou jednotku; obsahy pravděpodobně anizominerálního Al byly při výpočtu hodnot *apfu* ignorovány. Obsahy koncových členů v mol. %.

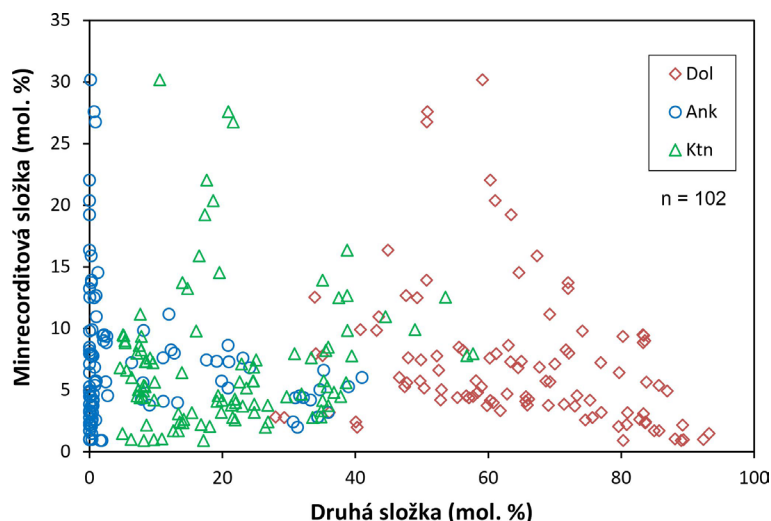
**Tabulka 3** Chemické složení willemitu z Jerusaléma (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
FeO	0.16	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	0.07	0.07	0.12	0.38	0.44	0.58
ZnO	71.52	71.20	70.99	70.99	72.64	72.92	70.81	71.77	72.50	72.05	70.40	70.50
SiO <sub>2</sub>	27.71	27.78	28.07	28.11	27.52	27.02	27.61	27.39	27.50	28.09	27.64	28.07
total	99.39	98.98	99.06	99.10	100.18	99.97	98.49	99.23	100.12	100.52	98.48	99.15
Fe	0.005	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.002	0.002	0.004	0.012	0.014	0.018
Zn	1.965	1.963	1.954	1.953	1.982	1.997	1.962	1.976	1.979	1.956	1.950	1.937
Si	1.031	1.037	1.046	1.047	1.017	1.002	1.036	1.021	1.017	1.033	1.037	1.045

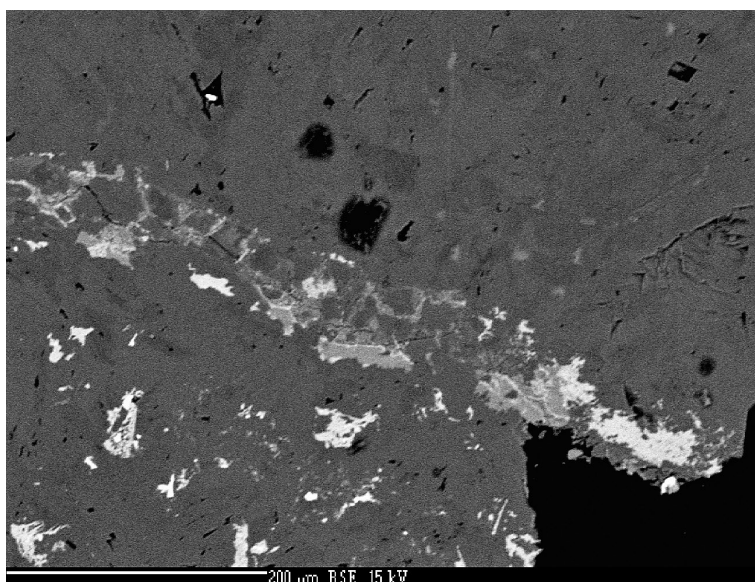
mean - průměr 11 bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 3 *apfu*.

magnezitové molekuly a jen velmi malé obsahy kalcitové a smithsonitové komponenty ( $\text{Sid}_{67-77}\text{Rdc}_{18-26}\text{Mag}_{4-11}\text{Cal}_{0-2}\text{Smi}_{0-1}$ ). Klasifikačně jde o siderity až Mn-bohaté siderity ve smyslu klasifikačního schématu Trdličky, Hoffmana (1975). Zjištěné složení velmi dobře odpovídá typickým sideritům žil příbramské rudní oblasti (obr. 3a). Zajímavé jsou slabě zvýšené obsahy smithsonitové složky, zjištěné téměř ve všech získaných analýzách, které byly až dosud v oblasti příbramského uran-polymetalického revíru zjišťovány jen zcela ojediněle a v nepatrném počtu naměřených analýz (Sejkora et al. 2019, 2022; Dolníček et al. *subm.*).

**Karbonáty dolomitové skupiny** jsou ve studovaném vzorku hojně zastoupeny. Vytvářejí hlavně drobné zrnitou žilovinu, tvořenou xenomorfně omezenými izometrickými zrny, kolem drúzových dutinek lemovanou klencovými krystaly (obr. 4). Méně hojně jsou metakrystaly, přítomné místy ve willemitu, charakterizované sklonem k automorfnímu vývinu a obsahem malých reliktních zatlačovaného willemitu (obr. 5). Hlavní masa Cu-sulfidů je vůči dolomitu pravděpodobně mladší (Cu-S vyplňuje drobné drúzové dutiny v dolomitu a ojediněle jím i žilkovitě proniká). Zatímco zrna v masivní karbonátové žilovině a metakrystaly bývají v obraze BSE nezonální nebo jen nevýrazně (příp. slabě difuzně) oscilačně zonální, mladší partie a krystaly z drúzových dutin bývají detailně a kontrastně zonální, přičemž v tomto případě se různé tmavé zóny střídají nesystematicky (obr. 6). Karbonáty dolomitové skupiny v sobě běžně náhodně uzavírají drobné inkluze hematitu, ojediněle byla v karbonátu dolomitové skupiny zjištěna i tenká interpozice (patrně růstová zóna?) s hematitem a baileychlorem (obr. 7). Jak ukázaly bodové analýzy, zonalita karbonátu je způsobena značnými variacemi v obsazích všech zastoupených složek - dolomitové (Mg), ankeritové (Fe), kutnohoritové (Mn) a minrecorditové (Zn) -  $\text{Dol}_{28-93}\text{Ank}_{0-41}\text{Ktn}_{5-58}\text{Min}_{1-30}$  (tab. 2). Ve smyslu klasifikace Trdličky, Hoffmana (1975) jde hlavně o dolomity a Mn-bohaté dolomity, méně o Fe-bohaté dolomity a Mg-bohaté kutnohority a zcela ojediněle i o Mn-bohaté ankerity, Mg-bohaté ankerity a Zn-bohaté dolomity (obr. 3b). Převážná část získaných analýz definuje hlavní trend ve vývoji chemismu od dolomitu přes Mn-bohatý dolomit k Mg-bohatému kutnohoritu s prakticky nulovým obsahem ankeritové komponenty (obr. 3b). Zbylé analýzy vykazují různou měrou zvýšené obsahy ankeritu v kombinaci se značně variabilními obsahy dolomitové i kutnohoritové složky. Tato složení byla získána jen v několika malých izolovaných individuích či výplních dutinek ve willemitu, přičemž ani v rámci jednotlivých objektů nelze vysledovat nějaký systematický vývoj chemismu (projekční body analýz pořízených ze dvou takových objektů jsou barevně odliš-



Obr. 8 Vztah obsahů minrecorditové složky k dalším složkám podílejícím se na složení karbonátu z dolomitové skupiny z lokality Jerusalema.

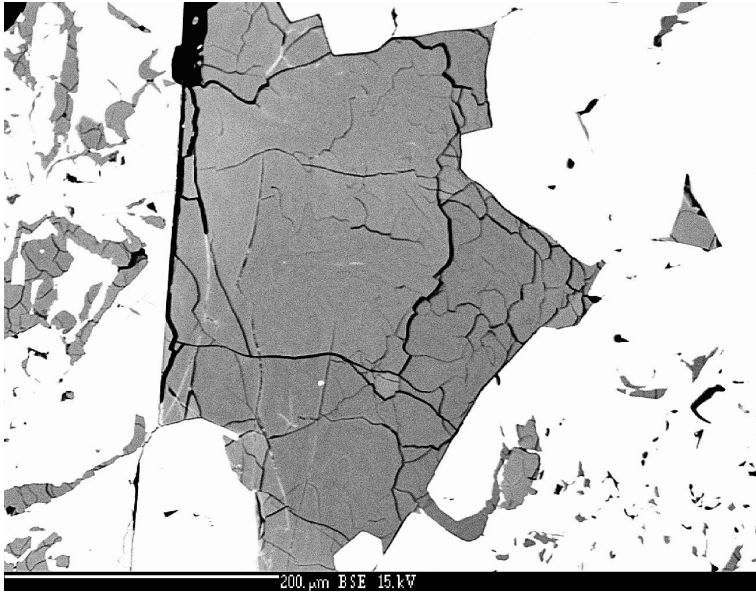


Obr. 9 Protážené agregáty hematitu (nejsvětější) a baileychloru (šedý) v nehomogenním karbonátu z dolomitové skupiny s prakticky nulovým obsahem Fe (tmavě šedý); BSE foto J. Sejkora.

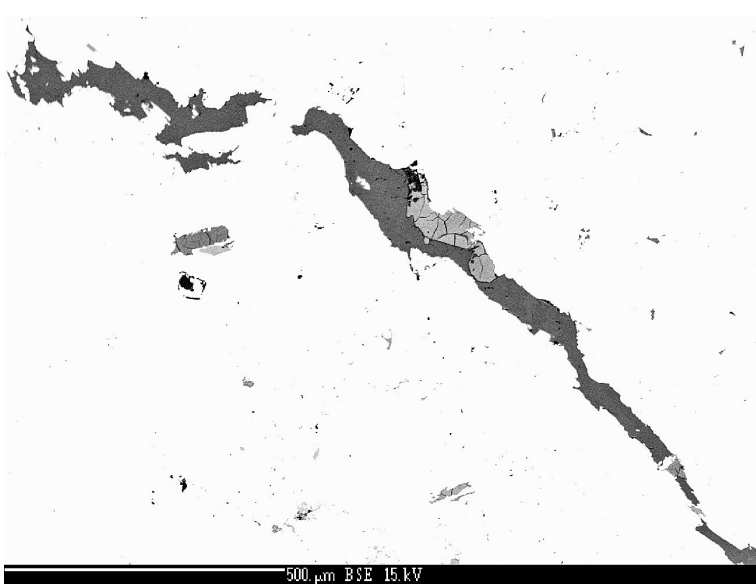
Tabulka 4 Chemické složení hematitu z Jerusalema (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5
CaO	0.69	1.01	0.98	1.06	0.19	0.21
PbO	0.25	0.00	0.57	0.69	0.00	0.00
MnO	0.82	0.00	0.48	0.46	3.16	0.00
ZnO	1.57	2.62	0.85	0.70	1.75	1.91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	0.00	0.00	0.00	0.08	0.05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	92.09	94.39	95.33	93.21	85.75	91.76
SiO <sub>2</sub>	0.87	0.42	0.11	0.11	1.90	1.83
total	96.32	98.44	98.32	96.23	92.83	95.76
Ca	0.020	0.029	0.028	0.031	0.006	0.006
Pb	0.002	0.000	0.004	0.005	0.000	0.000
Mn	0.019	0.000	0.011	0.011	0.076	0.000
Zn	0.032	0.052	0.017	0.014	0.037	0.039
Al	0.001	0.000	0.000	0.000	0.003	0.002
Fe	1.902	1.908	1.937	1.935	1.826	1.903
Si	0.024	0.011	0.003	0.003	0.054	0.050

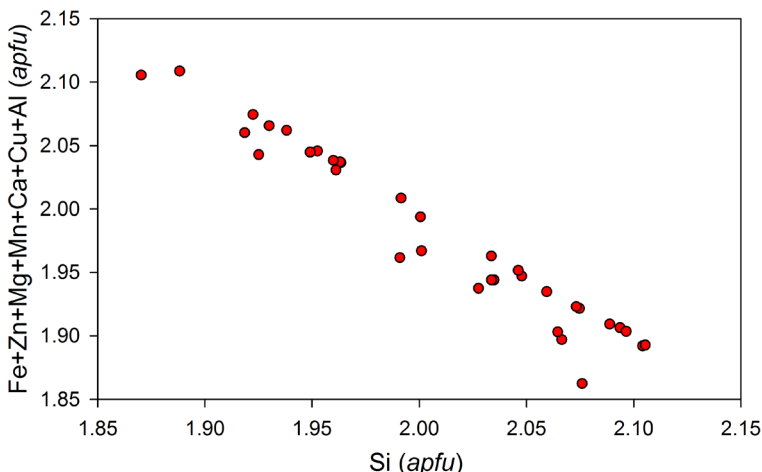
mean - průměr 5 bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 2 apfu.



Obr. 10 Charakteristicky rozpukané agregáty hisingeritu vyplňující dutiny ve willemitu; BSE foto Z. Dolníček.



Obr. 11 Trhliny ve willemitu (bílý) s rozpraskanými agregáty hisingeritu (šedý) vyplněné nejmladším kalcitem (tmavě šedý); BSE foto Z. Dolníček.



Obr. 12 Graf Si vs. (Fe+Zn+Mg+Mn+Ca+Cu+Al) pro minerál blízký hisingeritu z ložiska Jerusálém.

ny v obrázku 3b). Většina analýz z obou zmínovaných objektů dohromady však definuje možný dílčí subhorizontální trend 1 (obr. 3b). Podobně lze ze zbylých analýz dedukovat i druhý možný dílčí trend 2 (obr. 3b). Obsah vápníku kolísá mezi 0.94 a 1.19 *apfu*; báze přepočtu 2 kationty kovů na vzorcovou jednotku. Společným znakem všech získaných bodových analýz je systematicky (ve všech získaných analýzách) zvýšený podíl zinku, který v karbonátech dolomitové skupiny z dosud podrobně studovaných lokalit v rámci příbramského uran - polymetalického revíru (Sejkora et al. 2021, 2022; Dolníček et al. subm.) nebyl zjištěn. To - spolu s velmi širokou variabilitou v chemismu a zanedbatelným obsahům Fe ve většině analýz - činí studovaný vzorek v rámci revíru zcela specifickým. Obsahy Zn (resp. minrecorditové komponenty) se nedají jednoduše korelovat s žádnou s dalšími přítomnými složkami, avšak lineární distribuce dílčích skupinek dat opět naznačuje možnou existenci několika dílčích vývojových trendů (obr. 8).

**Kalcit** je nejmladším minerálem studované minerální asociace. Vyplňuje zbylé volné dutiny v žilovině, žilkovitě jí proniká, případně starší minerální fáze (zejména siderit, méně dolomit) zatlačuje (obr. 2, 6). Jeho chemické složení (tab. 1) se vyznačuje variabilně zvýšeným podílem rodochrozitové složky a jen malými obsahy sideritové, magnezitové a smithsonitové komponenty ( $\text{Ca}_{0.84-0.98}\text{Rdc}_{0.1-0.15}\text{Sid}_{0.6}\text{Mag}_{0.3}\text{Smi}_{0.3}$ ). Pozoruhodné jsou zejména nenulové obsahy smithsonitové složky, zaznamenané ve všech získaných analýzách vyjma tří. Jinak je chemismus kalcitu dobře srovnatelný s dalšími podrobně studovanými lokalitami v rámci příbramského uran - polymetalického revíru (Sejkora et al. 2019, 2021, 2022; Dolníček et al. subm.).

**Willemit** je ve studovaném vzorku hojně zastoupenou minerální fází. Vytváří většinou zrnité masivní agregáty, ve vnitřních partiích s častými drobnými drúzovými dutinami, lemovanými automorfními izometrickými krystaly willemitu; zbylý volný prostor je zcela vyplněn mladšími fázemi - hematitem, Cu-sulfidy, sfaleritem, hisingeritem, dolomit a/nebo kalcitem. Willemit silně zatlačuje oba nejstarší minerály - křemen (obr. 1) a siderit (obr. 2) a sám je zatlačován dolomit (obr. 4, 5), Cu-sulfidy a hisingeritem. V BSE obraze nevykazuje žádnou zonalitu. Chemické složení willemitu je velmi jednoduché (tab. 3), zjištěny byly jen nepravidelné minoritní obsahy Fe nepřevyšující 0.02 *apfu*. Jeho empirický vzorec (průměr 11 analýz) je možno na bázi 3 *apfu* vyjádřit jako  $(\text{Zn}_{1.96}\text{Fe}_{0.01}\text{Si}_{1.97})(\text{SiO}_4)_{1.03}$ .

**Hematit** je běžným minerálem, který se však vyskytuje jen v malém množství. Je přítomen ve dvou generacích. Starší hematit vytváří mikroskopické (velikost max. 20  $\mu\text{m}$ ) izolované jemné tabulky či nepravidelná xenomorfní zrna a případně i větší jemnozrné

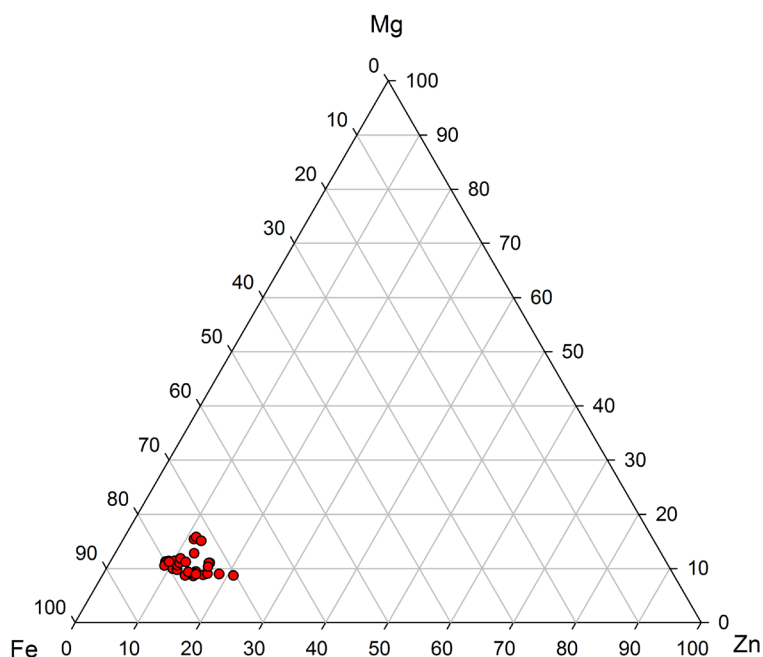
shluky o velikosti do 100  $\mu\text{m}$  pigmentující karbonát dolomit-ankeritové řady. Je také součástí tenké interpozice v dolomitickém karbonátu, obsahující agregáty hematitu a baileychloru (obr. 9). Mladší hematit je poněkud běžnější. Vytváří shluky drobných (X - X0  $\mu\text{m}$  velkých), automorfně omezených, tabulkovitých či izometrických krystalů, uzavíraných v kalcitu či hisingeritu, vůči nimž je zřetelně starší. Je také spolu s kalcitem a hisingeritem součástí vlasových žilek pronikajících sideritem (obr. 2). Vzhledem ke skutečnosti, že jeho WDS analýzy se vyznačují zvýšenými obsahy Si, Al, Zn a Mn (tab. 4) a mnohdy také sníženými analytickými sumami, byla identita ověřena i Ramanovou spektroskopií. V případě obou generací byla vždy získána jen spektra hematitu, nikdy goethitu.

**Hisingeritu** blízká minerální fáze byla zjištěna jako relativně hojně výplně drobných drúzových dutin (o velikosti do 400  $\mu\text{m}$ ) ve willemitu (obr. 10) a dolomitu, dále se spolupodílí na výplni vlasových žilek (později ještě zcela vyplněných kalcitem - obr. 11) či pseudomorfóz po křemeni (obr. 1), sideritu a ojediněle i Fe-bohatším dolomitu (obr. 5). Do volných prostor vytváří kulovité či hroznovité agregáty. V BSE obraze je nezonální. Při studiu jeho chemického složení (tab. 5) byla zjištěna stechiometrie dobře odpovídající obvykle amorfnímu až nedokonale krystalickému hisingeritu, pro který je uváděn obecný vzorec  $\text{Fe}^{3+}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (obr. 12); Fe je zde ale výrazně substituováno (obr. 13) Zn (0.16 - 0.41 *apfu*) a Mg (0.16 - 0.30 *apfu*). V menší míře jsou v kationtu za-

**Tabulka 5** Chemické složení hisingeritu z Jerusaléma (hm. %)

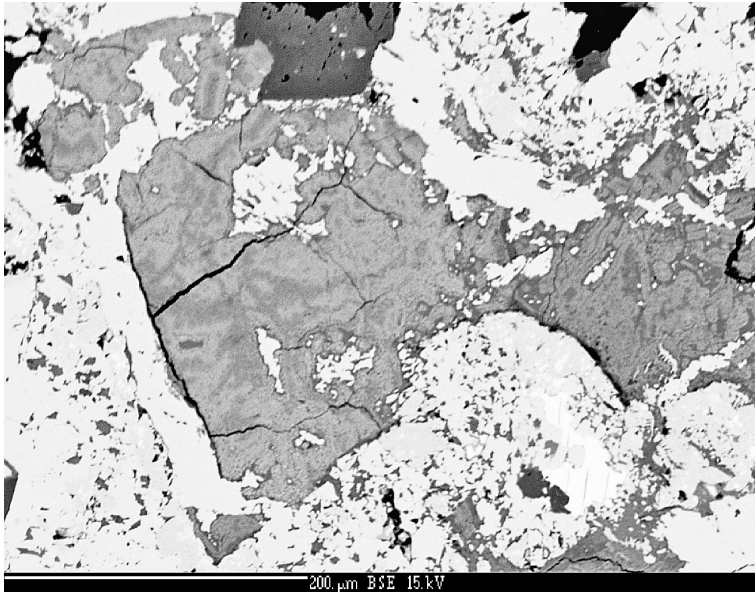
	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Na <sub>2</sub> O	0.09	0.43	0.25	0.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	0.00	0.43	0.00	0.00	0.00
K <sub>2</sub> O	0.06	0.33	0.14	0.05	0.03	0.04	0.09	0.00	0.00	0.00	0.11	0.07	0.05	0.05
CaO	1.34	1.22	1.68	1.57	1.65	0.76	1.32	1.54	1.45	1.44	1.09	1.56	1.27	1.28
MgO	2.67	2.70	2.55	2.76	2.54	4.34	2.49	2.23	2.40	2.18	2.69	2.31	2.29	2.27
CuO	0.51	0.00	0.42	0.11	0.00	0.00	2.46	0.00	0.00	0.00	1.95	0.48	1.57	1.36
MnO	0.75	0.85	0.67	0.34	0.53	0.61	0.99	0.39	2.99	0.57	0.73	0.94	0.53	0.51
ZnO	6.48	4.27	4.43	4.57	5.38	6.36	5.45	6.91	7.50	7.50	7.86	8.52	9.57	11.13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37.93	38.00	38.70	38.29	37.43	39.65	33.95	39.92	38.39	38.70	35.57	39.08	36.75	36.63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.09	0.08	0.00	0.12	0.16	0.21	0.11	0.00	0.00	0.00	0.32	0.00	0.00	0.00
SiO <sub>2</sub>	40.46	42.24	42.18	39.16	42.64	44.65	35.77	38.02	37.39	39.60	40.82	39.22	38.12	37.61
total	90.38	90.12	91.02	87.26	90.36	96.62	82.63	89.01	90.37	89.99	91.57	92.18	90.15	90.84
Na	0.009	0.041	0.024	0.029	0.000	0.000	0.000	0.000	0.024	0.000	0.041	0.000	0.000	0.000
K	0.004	0.021	0.009	0.003	0.002	0.002	0.006	0.000	0.000	0.000	0.007	0.004	0.003	0.003
Ca	0.071	0.064	0.088	0.086	0.087	0.037	0.077	0.084	0.078	0.078	0.057	0.082	0.069	0.069
Mg	0.198	0.198	0.186	0.210	0.187	0.297	0.202	0.169	0.179	0.163	0.196	0.169	0.172	0.170
Cu	0.019	0.000	0.016	0.004	0.000	0.000	0.101	0.000	0.000	0.000	0.072	0.018	0.060	0.052
Mn	0.032	0.035	0.028	0.015	0.022	0.024	0.046	0.017	0.127	0.024	0.030	0.039	0.023	0.022
Zn	0.237	0.155	0.160	0.172	0.196	0.215	0.219	0.260	0.277	0.279	0.283	0.310	0.356	0.413
Fe	1.417	1.405	1.425	1.472	1.391	1.367	1.392	1.531	1.445	1.465	1.306	1.447	1.395	1.384
Al	0.005	0.005	0.000	0.007	0.009	0.011	0.007	0.000	0.000	0.000	0.018	0.000	0.000	0.000
Si	2.008	2.076	2.065	2.001	2.105	2.046	1.949	1.938	1.870	1.992	1.991	1.930	1.922	1.888

mean - průměr 34 bodových analýz, 1-13 reprezentativné analýzy; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 4 *apfu*.

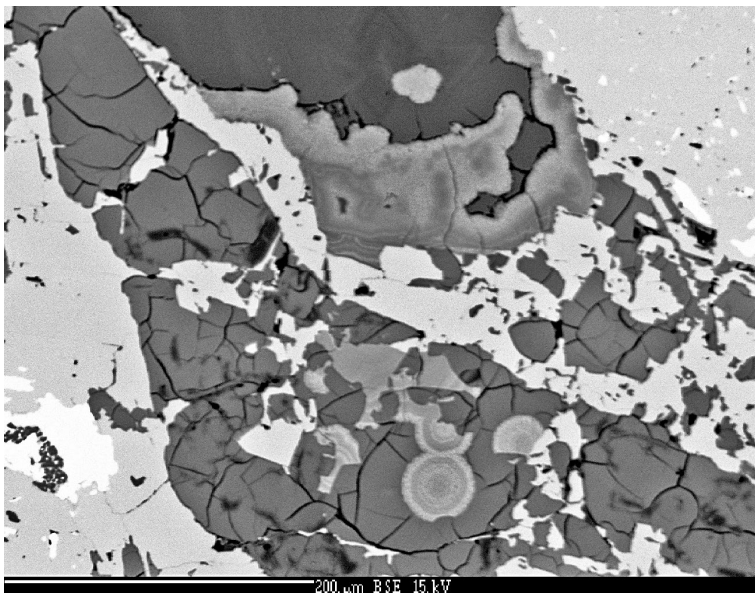


**Obr. 13** Ternární graf Fe-Zn-Mg (*apfu*) pro minerál blízký hisingeritu z ložiska Jerusalém.

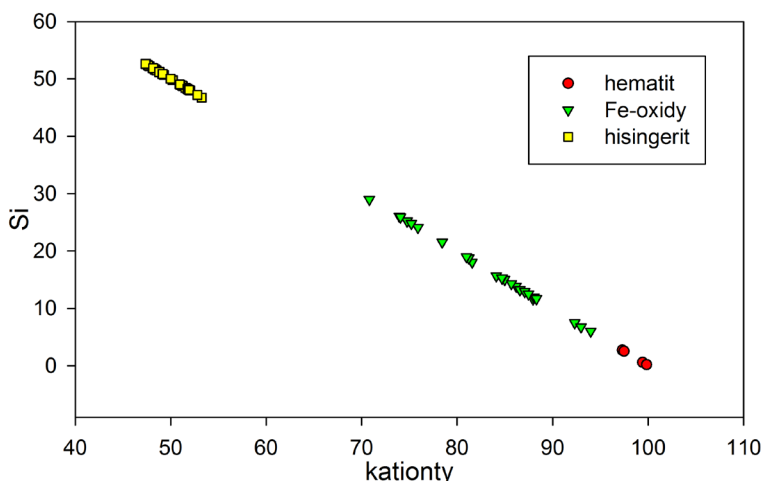




Obr. 14 Ne zcela homogenní agregáty Fe-oxidů s proměnlivým obsahem Si (šedé) zatlačující willemit; BSE foto Z. Dolníček.



Obr. 15 Koncentricky zonální agregáty Fe-oxidů s proměnlivým obsahem Si (středně šedé) zarůstající do rozpukaného hisingeritu (tmavě šedý) a zatlačující Fe-obohacený dolomitický karbonát (tmavě šedý) a willemit (světle šedý) s agregáty djurleitu (bílý); BSE foto Z. Dolníček.



stoupeny i Mn (do 0.13 *apfu*), Cu (0.10 *apfu*) a minoritně (do 0.02 - 0.04 *apfu*) i Al, Na a K. Vyšší sumy části získaných chemických analýz (celkový rozsah 82.6 - 96.7 hm. % viz tab. 5) studovaného minerálu než jsou uváděny pro hisingerit (80 - 86 hm. %, Whellan, Goldich 1961; Eggleton, Tilley 1998) mohou být vyvolány částečnou dehydratací původního gelu, ať již přímo v geologickém prostředí nebo ve vakuu elektronového mikroanalýzátoru. Dehydrataci nasvědčují i charakteristické praskliny ve studovaném minerálu (obr. 10). Průměrný (34 analýz) vzorec hisingeritu je možno na bázi 4 *apfu* vyjádřit jako  $(\text{Fe}_{1.42}\text{Zn}_{0.24}\text{Mg}_{0.20}\text{Ca}_{0.07}\text{Mn}_{0.03}\text{Cu}_{0.02}\text{Al}_{0.01}\text{Na}_{0.01})_{\Sigma 2.00}(\text{Si}_{2.01}\text{O}_5)(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

**Fe-oxidy s proměnlivým, ale významným obsahem Si** byly zjištěny jako ne zcela homogenní výplně dutin (o velikosti do 300  $\mu\text{m}$ ) ve willemitu (obr. 14) nebo jako kulovité agregáty o velikosti do 50  $\mu\text{m}$  zarůstající do hisingeritu či polokulovité až ledvinité agregáty o velikosti do 150  $\mu\text{m}$  zatlačující willemit nebo Fe-bohatý dolomit (obr. 15). V BSE obraze jsou nepravidelně nebo koncentricky zonální, buď oscilačně nebo lze sledovat jednoduchý vývoj od nejstarších, v BSE obraze nejsvětlejších partií (nejbohatších na Fe), k nejmladšímu, v BSE obraze tmavšímu okraji (bohatšímu křemíkem a chudšímu železem). Pro jejich chemické složení (tab. 6) jsou charakteristické obsahy Si v rozmezí 6 - 29 at. %; tyto obsahy jsou vyšší než u hematitu a současně výrazně nižší než byly zjištěny pro hisingerit (obr. 16). V kationtu je dominantní Fe doprovázeno nepravidelnými lokálními obsahy Cu, Mn (do 8 - 9 at. %) a Zn, Mg, Ca, Al (do 1 - 4 at. %). Sumy chemických analýz v rozmezí 80 - 96 hm. % naznačují zvýšenou porozitu či uplatnění hydroxylových skupin nebo vody v této minerální fázi.

**Baileychlor** byl zjištěn jako sporadické, drobné, jemnozrné, nepravidelné protažené agregáty o délce do 100  $\mu\text{m}$  (obr. 9), soustředěné spolu s hematitem v ojedinelé průběžné interpozici v agregátu dolomitického karbonátu. Baileychlor je v BSE obraze nezonální. Chemické složení baileychloru (tab. 7) velmi dobře odpovídá publikovaným analýzám tohoto Zn-dominantního chloritu z typové lokality - ložiska Red Dome v Austrálii (Rule, Radke 1988). Při přepočtu na bázi 14 atomů kyslíku se obsahy Si pohybují mezi 3.30 a 3.48 *apfu*, v kationtu je dominantní Zn (2.40 - 2.71 *apfu*) doprovázen obsahy Fe (do 1.31 *apfu*), Mg (do 1.13 *apfu*), Al (do 0.96

Obr. 16 Graf kationty vs. Si (at. %) pro hematit, Fe-oxidy s proměnlivým obsahem Si a hisingerit z ložiska Jerusaleém.

**Tabulka 6** Chemické složení Fe-oxidů s významným obsahem Si z Jerusaléma (hm. %)

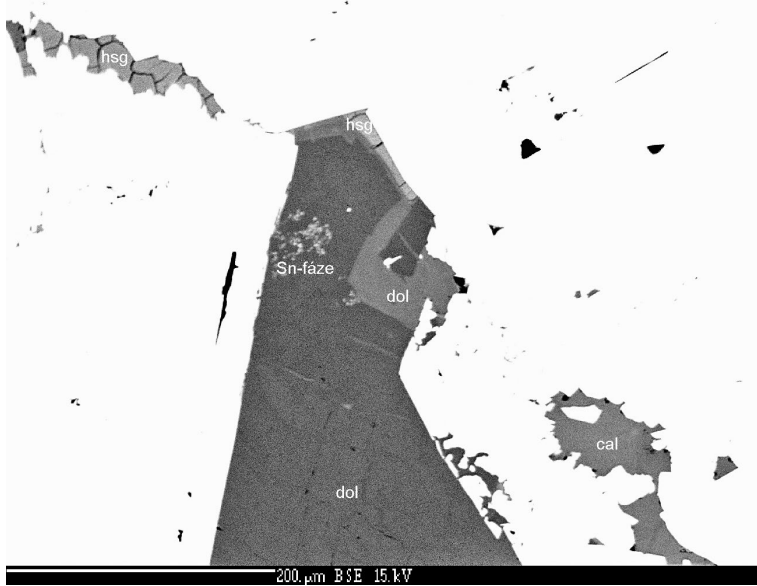
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
CaO	0.76	0.33	0.50	0.42	0.31	0.41	0.34	0.33	0.97	0.46	0.56	0.60	0.76	0.63	0.73
MgO	0.28	0.25	0.54	0.45	0.48	0.45	0.53	0.54	0.81	0.70	0.76	0.88	0.89	1.06	1.56
CuO	4.13	0.58	0.96	0.00	0.00	4.79	4.51	0.00	1.49	0.00	8.16	8.82	0.00	0.00	5.41
CoO	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.11	0.00	0.10	0.00	0.00
MnO	6.99	0.09	0.09	0.13	0.22	0.07	0.15	0.16	0.23	0.21	0.15	0.15	0.20	0.24	0.28
ZnO	2.28	1.69	2.01	1.79	1.40	1.96	2.10	3.12	2.81	2.09	2.76	2.71	2.91	3.61	3.11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25	0.19	0.35	0.09	0.04	0.37	0.31	0.09	0.61	0.17	0.46	0.33	0.09	0.11	0.34
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	74.00	78.38	67.94	82.44	81.67	74.53	72.15	79.77	62.39	75.64	62.29	59.01	68.51	66.17	54.34
SiO <sub>2</sub>	4.34	4.51	7.31	8.80	9.47	10.08	10.77	11.53	11.80	14.19	15.83	17.64	18.97	19.27	20.89
Cl	0.00	0.09	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09
total	93.03	86.11	79.85	94.20	93.59	92.66	90.86	95.54	81.26	93.54	91.08	90.14	92.43	91.09	86.75
Ca	1.127	0.533	0.854	0.612	0.453	0.603	0.508	0.470	1.590	0.660	0.817	0.878	1.083	0.908	1.085
Mg	0.578	0.562	1.283	0.912	0.977	0.921	1.102	1.070	1.847	1.398	1.544	1.793	1.765	2.126	3.227
Cu	4.316	0.660	1.156	0.000	0.000	4.968	4.753	0.000	1.722	0.000	8.398	9.104	0.000	0.000	5.671
Co	0.000	0.000	0.000	0.087	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.086	0.120	0.000	0.107	0.000	0.000
Mn	8.192	0.115	0.122	0.150	0.254	0.081	0.177	0.180	0.298	0.238	0.173	0.174	0.225	0.274	0.329
Zn	2.329	1.881	2.366	1.797	1.411	1.987	2.164	3.061	3.174	2.068	2.777	2.735	2.859	3.587	3.187
Al	0.408	0.337	0.658	0.144	0.064	0.599	0.510	0.141	1.100	0.268	0.739	0.531	0.141	0.174	0.556
Fe	77.046	88.886	81.503	84.335	83.910	77.002	75.757	79.759	71.827	76.267	63.864	60.680	68.584	67.001	56.744
Si	6.005	6.797	11.653	11.963	12.930	13.839	15.028	15.320	18.053	19.013	21.568	24.105	25.236	25.929	28.989
Cl	0.000	0.230	0.405	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.389	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.212

1-15 reprezentativní analýzy; výsledky analýz přepočteny na at. %.

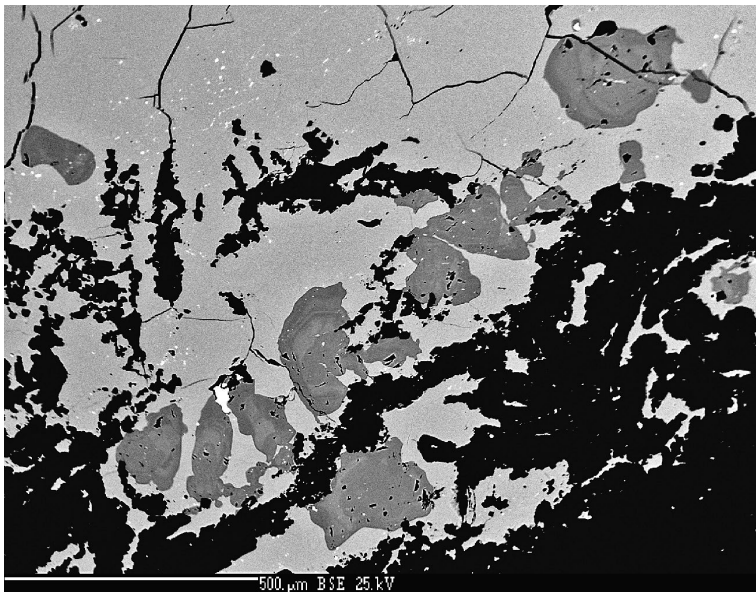
**Tabulka 7** Chemické složení baileychloru z Jerusaléma (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CaO	0.71	0.48	0.53	0.46	0.54	0.66	0.57	0.46	2.37	0.32
FeO	11.02	8.96	10.66	10.10	11.02	13.33	10.72	11.53	10.13	12.70
MgO	5.73	5.74	5.96	5.85	5.56	5.51	5.90	5.89	6.38	4.77
CuO	1.88	1.92	2.35	1.73	1.29	1.13	1.20	2.64	3.00	1.65
CoO	0.05	0.08	0.09	0.08	0.09	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00
NiO	0.12	0.13	0.17	0.16	0.12	0.12	0.13	0.03	0.07	0.15
MnO	0.41	0.36	0.37	0.29	0.36	0.45	0.43	0.34	0.77	0.28
ZnO	29.45	31.43	29.93	31.08	29.63	27.78	29.91	28.88	27.28	29.12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.11	11.39	11.27	11.50	11.31	11.33	10.96	11.03	9.74	11.49
SiO <sub>2</sub>	28.64	29.06	28.80	27.95	28.38	28.51	30.29	28.97	28.34	27.49
total	89.12	89.55	90.13	89.20	88.30	88.82	90.17	89.77	88.16	87.97
Ca	0.089	0.060	0.066	0.058	0.069	0.083	0.070	0.058	0.302	0.041
Fe	1.083	0.875	1.038	0.997	1.092	1.312	1.030	1.125	1.008	1.277
Mg	1.004	0.999	1.034	1.030	0.982	0.967	1.011	1.025	1.132	0.855
Cu	0.167	0.169	0.207	0.154	0.115	0.100	0.104	0.233	0.270	0.150
Co	0.005	0.007	0.008	0.008	0.009	0.000	0.006	0.000	0.008	0.000
Ni	0.011	0.012	0.016	0.015	0.011	0.011	0.012	0.003	0.007	0.015
Mn	0.040	0.036	0.036	0.029	0.036	0.045	0.042	0.034	0.078	0.029
Zn	2.556	2.709	2.572	2.709	2.592	2.414	2.538	2.488	2.398	2.585
Al	1.540	1.567	1.546	1.600	1.579	1.571	1.484	1.517	1.367	1.628
Si	3.367	3.392	3.352	3.300	3.362	3.355	3.481	3.380	3.374	3.304
suma	9.863	9.825	9.875	9.900	9.848	9.859	9.777	9.861	9.943	9.882
T (°C)	124	117	124	129	125	129	110	123	119	136

mean - průměr devíti bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 14 atomů kyslíku; T - teplota vypočítaná z empirického termometru podle Kranidiotise, MacLeana (1987).



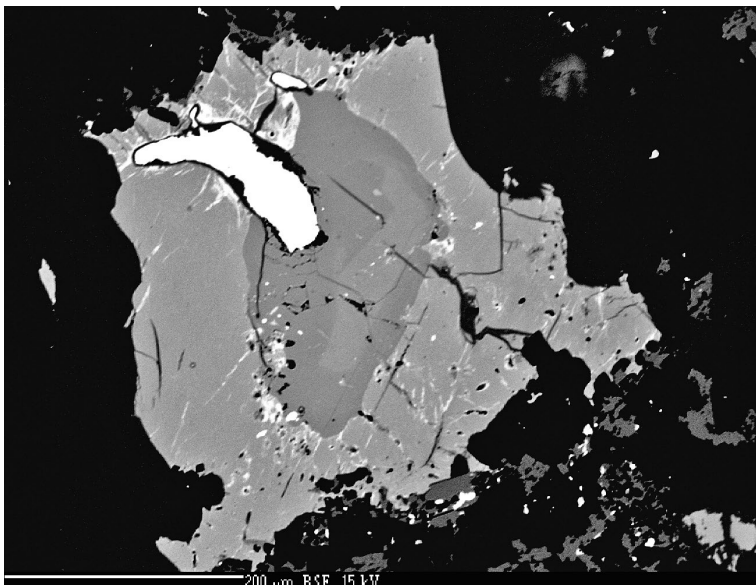
**Obr. 17** Blíže neidentifikovaná Sn-fáze (světlá) zarůstající do dolomitu (dol) v dutině willemitu (bílý); na mladší žilce dále vystupuje i hisingerit (hsg) a kalcit (cal); BSE foto Z. Dolníček.



apfu) a v menší míře i Ca (do 0.30 apfu) a Cu (do 0.27 apfu). Obsahy dalších prvků jsou již minoritní - do 0.08 apfu Mn a 0.01 - 0.02 apfu Co a Ni. Empirický vzorec baileychloru (průměr devíti bodových analýz) lze na bázi 14 atomů kyslíku vyjádřit jako  $(\text{Zn}_{2.56}\text{Fe}_{1.08}\text{Mg}_{1.00}\text{Al}_{0.91}\text{Cu}_{0.17}\text{Ca}_{0.09}\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.01}\text{Ni}_{0.01})_{\Sigma 5.87}(\text{Si}_{3.37}\text{Al}_{0.63})_{\Sigma 4.00}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ .

Zcela ojediněle byla zaznamenána přítomnost blíže neidentifikované **oxidické fáze s vysokým obsahem Sn**. Vyskytla se v drobné dutině ve willemitu, vyplněné karbonátem z dolomitové skupiny s kólsavým obsahem Fe (Dol<sub>50-83</sub>Ank<sub>2-20</sub>Ktn<sub>5-25</sub>Min<sub>6-9</sub>). Shluk velmi jemných částic Sn-fáze je zcela uzavřen v dolomitu (obr. 17). Vzhledem k minimálním rozměrům a intimnímu srůstu Sn-fáze s hostitelským dolomitem nemohly být provedeny její kvantitativní WDS analýzy.

**Sfalerit** je ve studované asociaci nejstarším a relativně hojným sulfidem, v nábřusech byl zastížen jako hojná nepravidelná zrna o velikosti do 500 μm (tab. 8, analýzy 1 - 3) s proměnlivými minoritními obsahy Cd (do 0.003 apfu) a Hg (do 0.009 apfu), které jsou lokálně od hranic zrn zatlačovány až 20 μm širokými lemy Cd-bohatšího (až 0.05 apfu) sfaleritu (tab. 8, analýzy 8 - 11). Agregáty Cd-bohatšího sfaleritu v dutinách willemitu jsou také zatlačovány mladšími Cu-arsenidy a lokálně i djurleitem. Fe-obsahující (do 0.05 apfu) sfalerit vystupuje hojně i jako nepravidelná zrna o velikosti do 200 μm (tab. 8, analýzy 5 - 7) zatlačovaná mladším djurleitem; oba minerály pak obsahují četné, velmi drobné inkluze anglesitu (obr. 18). Hg-bohatší (do 0.02 apfu) sfalerit (tab. 8, analýzy 12 - 13) vytváří i nepravidelné protáhlé zrna o délce do 200 μm zarůstající do sfaleritu bez Hg a jen s minoritními obsahy Cd a Cu (tab. 8, bod 4); tento sfalerit je pak zatlačován anilitem a následně i balkanitem a Hg-bohatým stříbrem (obr. 19).



**Obr. 18** Djurleit (světle šedý) zatlačující oválná zonální zrna sfaleritu (tmavě šedý) a agregáty willemitu (černý), anglesit tvoří hojně drobné světlé inkluze v djurleitu i sfaleritu, Hg-bohaté stříbro vystupuje jako bílý protáhlý agregát mezi zrny sfaleritu; BSE foto Z. Dolníček.

**Obr. 19** Anilit (světle šedý) zatlačuje zonální sfalerit v centru agregátu (tmavě šedý) a je od okrajů a trhlin zatlačován balkanitem (bělavý); nejmladší je v asociaci Hg-bohaté stříbro (bílý); tmavé okolí zrna je tvořeno dolomitem, supergenním malachitem a relikty willemitu (tmavě šedé); BSE foto J. Sejkora.

**Tabulka 8** Chemické složení sfaleritu z Jerusaléma (hm.%)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	2.34	2.28	2.79	0.12	0.26	0.27	0.39	0.00	0.00
Pb	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.15	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.14	0.10
Cd	0.06	0.11	0.32	0.30	0.35	0.28	0.38	3.97	5.42	4.60	5.19	0.00	0.00
In	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00
Zn	65.53	64.83	65.48	65.64	62.98	62.88	62.06	61.92	62.32	62.13	60.81	63.55	63.32
Hg	0.79	1.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	0.00	0.39	3.31	3.58
Cu	0.19	0.38	0.62	0.57	0.00	0.07	0.11	0.35	0.23	0.27	0.16	0.46	0.53
S	33.15	32.99	32.90	33.14	33.00	32.94	33.01	32.08	31.63	32.12	31.84	32.44	32.29
total	99.72	100.10	99.46	99.65	98.72	98.60	98.46	98.55	100.22	99.50	98.94	99.90	99.82
Fe	0.000	0.000	0.000	0.000	0.041	0.040	0.049	0.002	0.005	0.005	0.007	0.000	0.000
Pb	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000
Cd	0.001	0.001	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003	0.035	0.048	0.041	0.047	0.000	0.000
In	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn	0.981	0.974	0.982	0.980	0.945	0.946	0.933	0.951	0.954	0.949	0.939	0.968	0.967
Hg	0.004	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.016	0.018
Cu	0.003	0.006	0.010	0.009	0.000	0.001	0.002	0.006	0.004	0.004	0.003	0.007	0.008
S	1.012	1.010	1.005	1.009	1.010	1.010	1.012	1.005	0.987	1.000	1.002	1.008	1.006

1-13 reprezentativní analýzy; výsledky analýz přepočteny na 2 apfu.

**Tabulka 9** Chemické složení minerálů známých v systému Cu-S

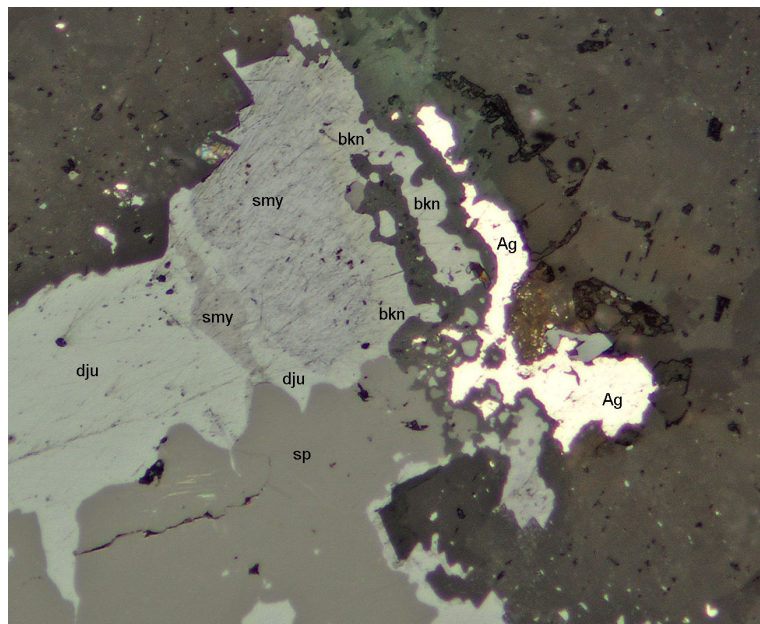
	vzorec	poměr Me/S				at. % kovu			
		ideal	rozmezí*		ideal	rozmezí*			
chalkozín	Cu <sub>2</sub> S	2.00	1.96	-	2.04	66.67	66.22	-	67.11
djurleit	Cu <sub>31</sub> S <sub>16</sub>	1.94	1.87	-	1.97	65.99	65.16	-	66.33
digenit/roxbyit	Cu <sub>9</sub> S <sub>5</sub>	1.80	1.74	-	1.83	64.29	63.25	-	64.87
anilit	Cu <sub>7</sub> S <sub>4</sub>	1.75	1.69	-	1.77	63.64	62.83	-	63.90
geerit	Cu <sub>8</sub> S <sub>5</sub>	1.60	1.44	-	1.62	61.54	59.02	-	61.83
spionkopit	Cu <sub>39</sub> S <sub>28</sub>	1.39	1.21	-	1.44	58.16	54.75	-	58.68
yarrowit	Cu <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	1.13	1.06	-	1.19	53.05	51.51	-	54.34
covellín	CuS	1.00	0.97	-	1.19	50.00	49.24	-	54.34

rozmezí\* - rozmezí hodnot pozorovaných v přírodních vzorcích podle prací Morimoto, Kato (1970); Goble, Robinson (1980); Grønvold, Westrum (1980); Goble (1980 a 1981); Mumme et al. (1988); Anthony et al. (1990); Gablina et al. (2000); Hatert (2005); Okrusch et al. (2007), Litochleb et al. (2009), Škácha, Sejkora (2013) a Sejkora et al. (2016).

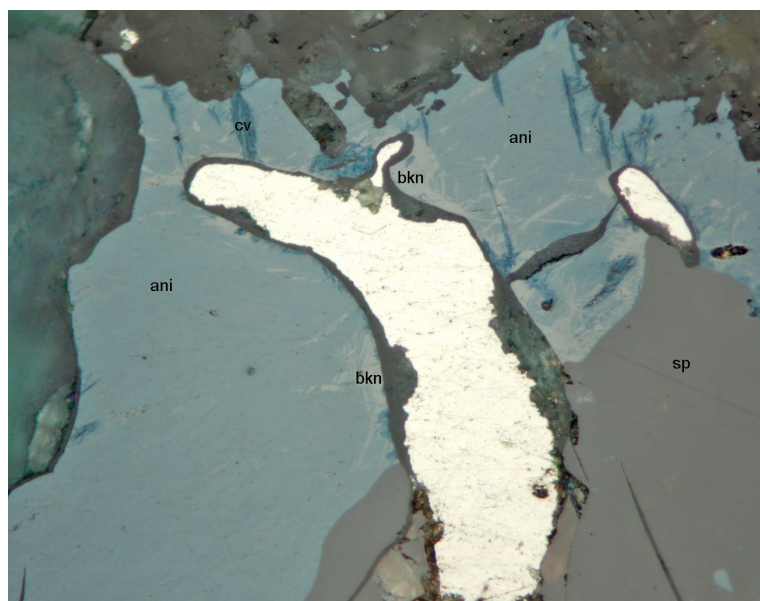
**Tabulka 10** Chemické složení djurleitu, anilitu a covellínu z Jerusaléma (hm.%)

	djurleit					anilit					covellín				
	mean	1	2	3	4	mean	1	2	3	mean	1	2	3	4	5
Ag	1.80	3.23	3.04	0.49	0.44	1.86	1.33	1.27	2.97	0.43	0.53	0.48	0.46	0.33	0.35
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.09	0.08	0.08	0.06	0.07
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.29	0.38	0.25	0.40	0.23	0.19
Cu	78.08	77.68	77.26	78.66	78.73	75.62	76.38	76.40	74.07	66.37	65.96	66.48	66.19	66.72	66.52
S	20.61	20.32	20.26	20.88	20.99	22.54	22.80	22.57	22.26	31.64	31.57	31.72	31.65	31.52	31.75
total	100.50	101.23	100.56	100.03	100.16	100.02	100.51	100.24	99.30	98.81	98.53	99.01	98.78	98.86	98.88
Ag	0.415	0.746	0.706	0.113	0.101	0.099	0.070	0.068	0.160	0.004	0.005	0.004	0.004	0.003	0.003
Fe	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001
Zn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.006	0.004	0.006	0.003	0.003
Cu	30.584	30.462	30.462	30.724	30.686	6.852	6.867	6.895	6.793	1.023	1.020	1.023	1.021	1.029	1.024
S	16.001	15.792	15.831	16.163	16.213	4.049	4.063	4.037	4.046	0.967	0.968	0.967	0.967	0.963	0.969
báze	47	47	47	47	47	11	11	11	11	2	2	2	2	2	2
Me/S	1.94	1.98	1.97	1.91	1.90	1.72	1.71	1.72	1.72	1.07	1.07	1.07	1.07	1.08	1.06
at. % Me	65.96	66.40	66.32	65.61	65.50	63.19	63.07	63.30	63.22	51.65	51.62	51.63	51.63	51.83	51.57

mean - průměr uvedených bodových analýz, báze - báze (apfu) přepočtu koeficientů empirických vzorců.



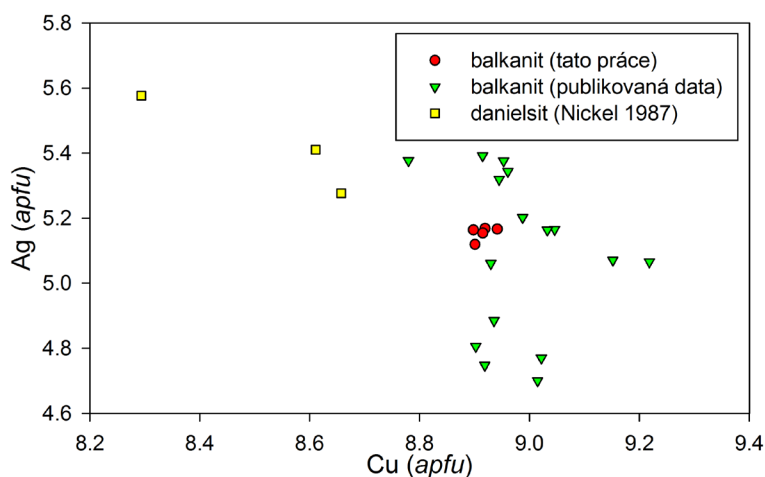
**Obr. 20** Agregáty balkanitu (bkn) zatlačující zřetelně pleochroický stromeyerit (smy) v asociaci s mladším Hg-bohatým stříbrem (Ag) a starším djurleitem (dju) a sfaleritem (sp); šířka záběru 400  $\mu\text{m}$ ; foto v odraženém světle (jeden nikol) J. Sejkora.



**Djurleit** se ve studovaných nábrusech vyskytuje velmi hojně jako až několik mm velká zrna v těsné asociaci zejména se sfaleritem, který zatlačuje (obr. 18). Obsahuje také drobné inkluze anglesitu. Lokálně bývá zatlačován Cu-arsenidy a obrůstán mladším stromeyeritem nebo Hg-bohatým stříbrem. V odraženém světle je šedý s velmi světlým modravým odstínem, velmi slabě anizotropní. Chemické složení djurleitu (tab. 10) s 66.0 (65.5 - 66.4) at. % kovů je v souladu s hodnotami uváděnými pro přírodní djurleit (tab. 9); z minoritních prvků byly zjištěny jen nepravidelné obsahy Ag, které nepřevyšují 0.75 *apfu*. Jeho empirický vzorec (průměr čtyř analýz) je možno na bázi 47 *apfu* vyjádřit jako  $(\text{Cu}_{30.58}\text{Ag}_{0.42})_{\Sigma 31.00}\text{S}_{16.00}$ .

**Anilit** byl ve studované asociaci zjištěn vzácněji než djurleit, obvykle vytváří nepravidelné agregáty o velikosti do 500  $\mu\text{m}$  v dutinách willemitu; lokálně zatlačuje starší sfalerit a je zatlačován mladším balkanitem a nejmladším Hg-bohatým stříbrem (obr. 19). V odraženém světle je zřetelně světle modrý se střední anizotropií v odstínech modré barvy. Chemické analýzy anilitu (tab. 10) s 63.2 (63.1 - 63.3) at. % kovů odpovídají rozmezí uváděnému pro tuto minerální fázi (tab. 9); z minoritních prvků bylo zjištěno jen zastoupení Ag do 0.16 *apfu*. Průměrný (tři bodové analýzy) empirický vzorec anilitu (na bázi 11 *apfu*) je možno vyjádřit jako  $(\text{Cu}_{6.85}\text{Ag}_{0.10})_{\Sigma 6.95}\text{S}_{4.05}$ .

**Covellín** je ve studovaném materiálu relativně vzácný, vytváří jen drobné (do 20  $\mu\text{m}$ ) agregáty v dutinách willemitu nebo byl zjištěn jako zrna o velikosti do 10  $\mu\text{m}$  srůstající s hematitem a baileychlorem v dolomitickém karbonátu. V odraženém světle je nápadně jasně modrý se silnou anizotropií. Jeho chemické analýzy s 51.7 (51.6 - 51.9) at. % kovů (tab. 10) odpovídají rozmezí uváděnému pro tuto minerální fázi (tab. 9); zjištěno bylo i minoritní zastoupení Ag a Zn nepřevyšující 0.01 *apfu* a stopové obsahy Fe. Empirický vzorec (průměr pěti analýz) je možno na bázi 2 *apfu* vyjádřit jako  $\text{Cu}_{1.02}\text{S}_{0.97}$ .



**Obr. 21** Agregáty balkanitu (bkn) zatlačující anilit (ani) v asociaci se starším sfaleritem (sp) a mladším Hg-bohatým stříbrem (bílé); anilit je lokálně zatlačován i tmavěji modrým covellinem (cv); šířka záběru 300  $\mu\text{m}$ ; foto v odraženém světle (jeden nikol) J. Sejkora.

**Obr. 22** Graf Cu vs. Ag (*apfu*) pro balkanit a danielsit; publikovaná data byla převzata z prací Atanassov, Kirov (1973), Paar, Chen (1985), Steiner et al. (2010) a Biagioni, Bindi (2017).

**Tabulka 11** Chemické složení stromeyeritu a balkanitu z Jerusaléma (hm.%)

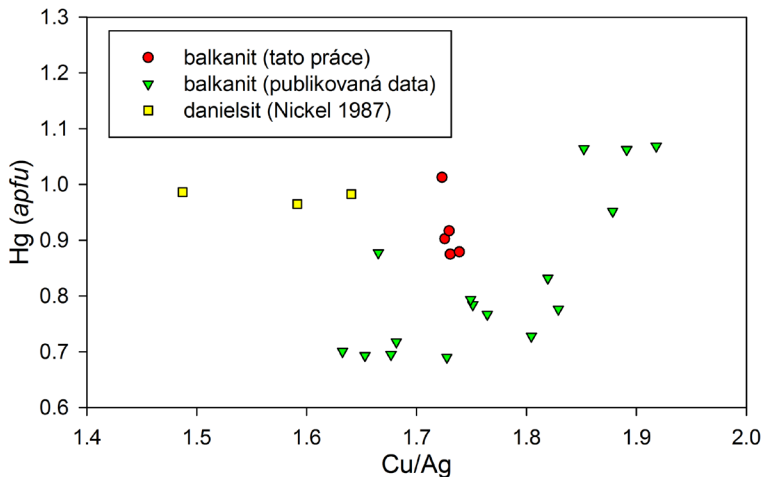
	stromeyerit					balkanit				
	mean	1	2	3	4	mean	1	2	3	4
Ag	52.73	52.85	53.02	52.60	52.45	35.37	34.99	35.56	35.69	35.25
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.16	0.00	0.00	0.21
Hg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	11.70	12.76	11.55	11.24	11.26
Cu	31.38	31.21	31.23	31.61	31.45	36.04	35.52	36.15	36.39	36.11
S	15.53	15.53	15.45	15.54	15.61	16.28	15.84	16.38	16.42	16.48
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.05	0.00	0.05	0.00
total	99.64	99.59	99.70	99.75	99.51	99.52	99.32	99.64	99.79	99.31
Ag	1.000	1.003	1.007	0.995	0.994	5.154	5.164	5.169	5.166	5.119
Zn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.022	0.039	0.000	0.000	0.050
Hg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.917	1.013	0.903	0.875	0.879
Cu	1.010	1.005	1.007	1.015	1.011	8.915	8.898	8.919	8.941	8.901
S	0.991	0.992	0.987	0.989	0.995	7.980	7.864	8.009	7.996	8.051
Cl	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.011	0.022	0.000	0.022	0.000
báze	3	3	3	3	3	23	23	23	23	23

mean - průměr uvedených bodových analýz, báze - báze (apfu) přepočtu koeficientů empirických vzorců.

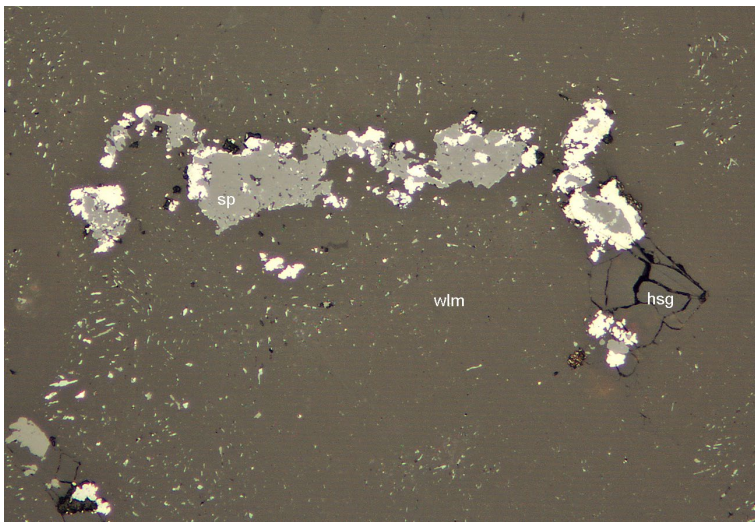
**Tabulka 12** Chemické složení koutekitu a kutinaitu z Jerusaléma (hm.%)

	koutekit								kutinait							
	mean	1	2	3	4	5	6	7	mean	1	2	3	4	5	6	
Ag	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	29.35	30.17	29.26	30.11	29.36	28.45	28.73	
Fe	0.57	0.38	0.92	1.58	0.11	0.08	0.65	0.24	0.28	0.28	0.31	0.30	0.32	0.18	0.29	
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.12	0.00	0.22	0.00	0.14	
Cd	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.12	0.00	0.05	0.00	0.16	
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.11	0.00	0.28	0.08	0.07	
Co	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.13	0.10	0.06	0.00	
Zn	1.88	1.36	2.15	1.10	2.66	2.37	1.51	2.02	5.86	5.18	7.09	4.99	5.28	4.60	8.02	
Cu	67.57	68.93	66.47	66.46	68.18	68.43	67.99	66.51	40.05	41.03	38.91	40.91	39.66	42.32	37.46	
Sb	0.09	0.00	0.08	0.13	0.08	0.00	0.00	0.33	0.15	0.17	0.11	0.16	0.17	0.22	0.09	
As	30.97	30.56	30.73	31.56	30.85	30.42	30.82	31.85	25.46	25.67	25.16	25.60	25.98	25.79	24.56	
S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.81	0.49	1.40	0.41	0.61	0.23	1.69	
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	
total	101.07	101.23	100.35	100.83	101.88	101.30	100.97	100.95	102.26	102.99	102.59	102.61	102.09	101.93	101.21	
Ag	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	5.373	5.517	5.302	5.531	5.405	5.240	5.256	
Fe	0.047	0.031	0.077	0.131	0.009	0.007	0.054	0.020	0.099	0.099	0.108	0.106	0.114	0.064	0.102	
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.008	0.000	0.011	0.000	0.021	0.000	0.013	
Cd	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010	0.000	0.021	0.000	0.009	0.000	0.028	
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.030	0.000	0.037	0.000	0.095	0.027	0.024	
Co	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.024	0.000	0.000	0.044	0.034	0.020	0.000	
Zn	0.133	0.096	0.153	0.078	0.186	0.167	0.107	0.143	1.771	1.563	2.120	1.513	1.604	1.398	2.421	
Cu	4.909	4.995	4.861	4.838	4.915	4.957	4.940	4.853	12.447	12.735	11.967	12.756	12.394	13.232	11.633	
Sb	0.003	0.000	0.003	0.005	0.003	0.000	0.000	0.013	0.025	0.028	0.018	0.026	0.028	0.036	0.015	
As	1.908	1.878	1.906	1.949	1.886	1.869	1.899	1.971	6.712	6.758	6.563	6.770	6.886	6.839	6.469	
S	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.496	0.301	0.853	0.253	0.378	0.143	1.040	
Cl	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.034	0.000	0.000	
báze	7	7	7	7	7	7	7	7	27	27	27	27	27	27	27	

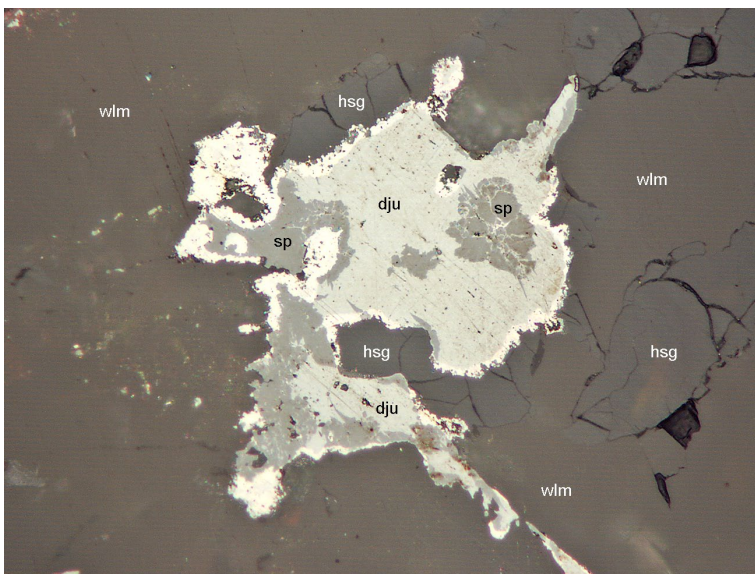
mean - průměr uvedených bodových analýz, báze - báze (apfu) přepočtu koeficientů empirických vzorců.



**Obr. 23** Graf poměru Cu/Ag vs. Hg (apfu) pro balkanit a danielsit; publikovaná data byla převzata z prací Atanassov, Kirov (1973), Paar, Chen (1985), Steiner et al. (2010) a Biagioni, Bindi (2017).



**Obr. 24** Agregáty koutekitu (světlý) zatlačují Cd-bohatý sfalerit (sp) ve willemitu (wlm), v asociaci s hisingeritem (hsg); šířka záběru 550  $\mu\text{m}$ ; foto v odraženém světle (jeden nikol) J. Sejkora.



**Obr. 25** Agregáty koutekitu (světlý) zatlačují djurleit (dju) s relikty zrn sfaleritu (sp) v dutinách willemitu (wlm) vyplňovaných hisingeritem (hsg); šířka záběru 300  $\mu\text{m}$ ; foto v odraženém světle (jeden nikol) J. Sejkora.

**Stromeyerit** byl zjištěn jen ojediněle jako zrno o velikosti do 150  $\mu\text{m}$  zatlačující starší djurleit a sfalerit, současně je zřetelně zatlačován mladším balkanitem (obr. 20). V odraženém světle je zřetelně pleochroický (hnědavá x šedá s nařadovělým odstínem) a také při zkřížených nikolech výrazně anizotropní (fialová x modrá polarizační barva). Jeho chemické složení (tab. 11) je jednoduché a empirický vzorec (průměr ze čtyř analýz) je možno na bázi 3 apfu vyjádřit jako  $\text{Ag}_{1.00}\text{Cu}_{1.01}\text{S}_{0.99}$ .

**Balkanit** byl zjištěn jako nepravidelné agregáty o velikosti až 100  $\times$  20  $\mu\text{m}$  zatlačující stromeyerit v asociaci s mladším Hg-bohatým stříbrem a starším djurleitem a sfaleritem (obr. 20). Vytváří i nepravidelná zrna o velikosti do 30  $\mu\text{m}$  a žilky zatlačující anilit (obr. 21) v asociaci se starším sfaleritem a mladším Hg-bohatým stříbrem. V odraženém světle je pleochroický ve světle až tmavě modrošedých odstínech, velmi podobný djurleitu. Ve zkřížených nikolech je silně anizotropní, s šedozelenými až tmavě šedými polarizačními barvami; nápadné polysyntetické dvojčatění uváděné pro balkanit z původní lokality Atanassovem, Kirovem (1973) pozorováno nebylo. Chemické složení balkanitu z Jerusalema (tab. 11) se proti ideálnímu vzorci vyznačuje nevelkými deficity Hg a Cu a nadbytkem Ag, nicméně jeho složení odpovídá publikovaným analýzám balkanitu (obr. 22); pro blízký danielsit jsou charakteristické zřetelně nižší poměry Cu/Ag (obr. 23). Jeho empirický vzorec (průměr čtyř analýz) je možno na bázi 23 apfu vyjádřit jako  $(\text{Cu}_{8.91}\text{Zn}_{0.02})_{\Sigma 8.93}\text{Ag}_{5.15}\text{Hg}_{0.92}\text{S}_{7.98}\text{Cl}_{0.01}$ .

**Koutekit** byl zjištěn jako nepravidelné agregáty o velikosti až 10  $\times$  30  $\mu\text{m}$  zatlačující agregáty Cd-bohatého sfaleritu od hranic se starším willemitem (obr. 24) nebo v podobné pozici djurleit s relikty sfaleritu (obr. 25). V odraženém světle je bílý se zřetelným plechoismem (modrý x žlutavý nádech) a silnou anizotropií. Povrch jeho agregátů se velmi rychle (desítky hodin) od hranic zrn pokrývá recentně vznikajícími, jemně lupenitými výkvěty Cu-sulfidů. Při studiu jeho chemického složení při obvyklých podmínkách (urychlovací napětí 25 kV) byly vedle Cu a As zjištěny i významnější obsahy Zn v rozmezí 5 - 8 hm. %, vyvolané okolím (sfalerit, willemit) studovaných zrn. Proto byl koutekit analyzován za nižšího napětí (15 kV), což snížilo velikost oblasti excitující charakteristické rentgenové záření; přesto i za těchto podmínek se objevují obsahy 1 - 3 hm. % Zn. Přesto základní stechiometrie studovaného minerálu (tab. 12) dobře odpovídá ideálnímu složení i publikovaným analýzám koutekitu. Jeho chemické složení (průměr sedmi analýz) je možno na bázi 7 apfu vyjádřit empirickým vzorcem  $(\text{Cu}_{4.91}\text{Zn}_{0.13}\text{Fe}_{0.05})_{\Sigma 5.09}\text{As}_{1.91}$ .

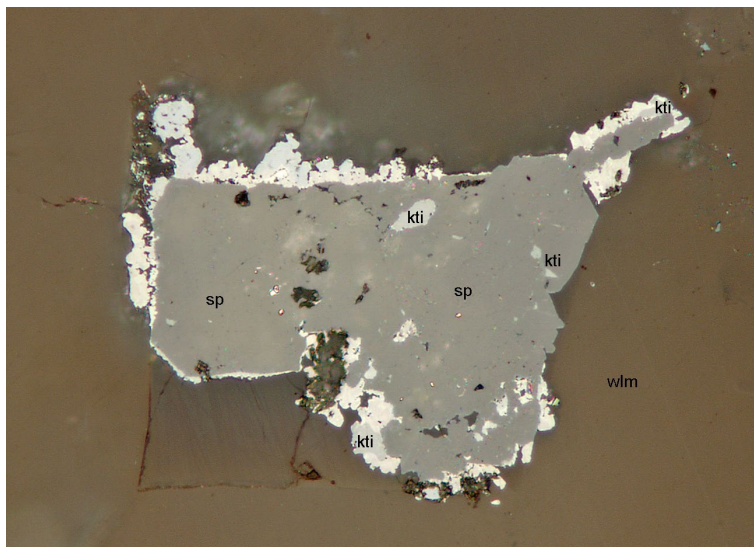
**Kutinait** byl zjištěn jen ojediněle jako velmi drobné (do 5 - 10  $\mu\text{m}$ ) nepravidelné izotropní agregáty zatlačující spolu s koutekitem Cd-bohatý sfalerit (obr. 26); v odraženém světle je světle šedomodrý. Obdobně jako v případě koutekitu byly i v kutinaitu zjištěny obsahy Zn v rozmezí 5 - 8 hm. % (tab. 12), které proti idealizované stechiometrii tohoto minerálu  $\text{Cu}_{14}\text{Ag}_6\text{As}_7$  a publikovaným analýzám Johana (1985) vyvolávají snížení obsahů Cu a v menší míře i Ag. Vzhledem k minimálním rozměrům agregátů se v případě kutinaitu nepovedlo vylepšit výsledek měřením za nižšího urychlovacího napětí. Je dosti pravděpodobné, že i další zjištěné minoritní prvky (Fe, Ni, Co, Cd, Pb) mohou také pocházet z okolí analyzovaných bodů. Bindi, Makovicky (2015) uvádějí pro kutinait revidovaný chemický vzorec  $(\text{K,Tl})_{0.25}\text{Cu}_{14}\text{Ag}_6\text{As}_{6.75}$  s obsahy 0.17 - 0.39 hm. % K a 0.49 - 2.11 hm. % Tl; obsahy těchto prvků se ale ve studovaném kutinaitu z Jerusaléma nepodařilo analyticky prokázat; detekční limity byly při měření cca 0.02 hm. % K a 0.20 hm. % Tl. Průměrný empirický vzorec kutinaitu (šest analýz) je možno na bázi 27 *apfu* vyjádřit jako  $(\text{Cu}_{12.45}\text{Zn}_{1.77}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.03}\text{Co}_{0.02}\text{Cd}_{0.01}\text{Pb}_{0.01})_{\Sigma 14.39}\text{Ag}_{5.37}(\text{As}_{6.71}\text{Sb}_{0.02})_{\Sigma 6.73}\text{S}_{0.50}\text{Cl}_{0.01}$ .

**Anglesit** byl zjištěn jako drobná oválná zrna do velikosti pod 10  $\mu\text{m}$  vytvářející síťivo v djurleitu a sfaleritu (Obr. 18). Při zjišťování jeho chemického složení byl pro jeho malé rozměry identifikován pouze pomocí ED spektra, kde byly zjištěny majoritně Pb a O (pík S se překrývá s píkem Pb). Určení pak bylo ověřeno pomocí Ramanova spektra (obr. 27), které velmi dobře odpovídá spektrům anglesitu z různých lokalit (R040004, R050052, R50408) obsažených v databázi RRUFF (Lafuente et al. 2015).

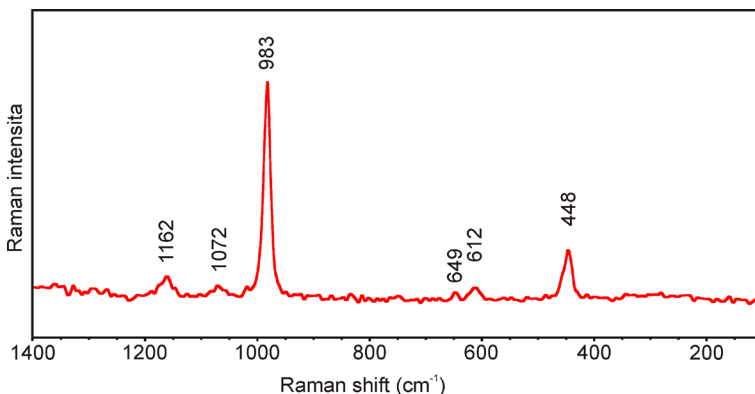
**Hg-bohaté stříbro** se ve studovaných nábřusech vyskytuje relativně často jako okrouhlé a nepravidelné agregáty o velikosti až 100  $\mu\text{m}$  (Obr. 19), které vystupují v djurleitu, anilitu, sfaleritu, willemitu či dolomitu; vždy představuje ve studované asociaci nejmladší minerální fázi. V odraženém světle je nažloutlé s vysokou odrazností a patrnou měkkostí proti okolí. V BSE obraze jsou jeho agregáty homogenní, proměnlivé obsahy Hg (0.04 - 0.11 *apfu*) a dalších minoritních prvků (tab. 13) odrážejí složení různých agregátů Hg-bohatého stříbra.

## Diskuse

Protože se jednotlivé minerály vyskytují v řadě případů jen v ojedinělých zrnech, není možné beze zbytku posoudit vzájemné sukcesní vztahy všech zjištěných minerálů. Mikroskopické vyhodnocení nábřusů umožnilo vymezit následující dílčí posloupnosti krystalizace minerálů (od nejstarších po nejmladší, - značí růstovou hranici, + současnou krystalizaci, // tektonickou hranici):



Obr. 26 Agregáty koutekitu (světlé se zřetelným pleochroismem) a kutinait (kti) zatlačují Cd-bohatý sfalerit (sp) v dutině willemitu (wlm); šířka záběru 200  $\mu\text{m}$ ; foto v odraženém světle (jeden nikol) J. Sejkora.



Obr. 27 Ramanovo spektrum anglesitu z Jerusaléma.

Tabulka 13 Chemické složení Hg-bohatého stříbra z Jerusaléma (hm. %)

	1	2	3	4	5	6	7
Ag	84.74	93.70	92.67	81.58	82.13	87.66	88.91
Fe	0.09	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cd	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.15	0.13
Zn	0.49	0.00	0.75	0.52	0.37	0.18	0.10
Hg	12.98	6.83	6.63	18.97	18.06	12.13	10.92
Cu	0.96	0.13	0.21	0.14	0.15	0.16	0.39
As	0.09	0.09	0.16	0.17	0.24	0.05	0.13
Te	0.12	0.12	0.13	0.15	0.12	0.11	0.19
S	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cl	0.08	0.10	0.08	0.00	0.00	0.09	0.10
total	99.78	101.12	100.63	101.53	101.15	100.53	100.87
Ag	0.887	0.952	0.942	0.875	0.881	0.920	0.922
Fe	0.002	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cd	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.001
Zn	0.008	0.000	0.013	0.009	0.007	0.003	0.002
Hg	0.073	0.037	0.036	0.109	0.104	0.068	0.061
Cu	0.017	0.002	0.004	0.003	0.003	0.003	0.007
As	0.001	0.001	0.002	0.003	0.004	0.001	0.002
Te	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002
S	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cl	0.003	0.003	0.002	0.000	0.000	0.003	0.003

1 - 7 reprezentativní bodové analýzy; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 1 *apfu*.



sfalerit - djurleit - anglesit  
 willemite - sfalerit - djurleit - stromeyerit - balkanit - stříbro  
 anilit - balkanit - stříbro  
 sfalerit - djurleit - koutekit, kutinait - hisingerit - kalcit  
 baileychlor - hematit+covellin  
 křemen - willemite // dolomit+hematit I+baileychlor // hematit II - hisingerit - kalcit  
 siderit // willemite // hematit II - hisingerit - kalcit

Z uvedeného vyplývá, že hlavní minerály žiloviny vznikaly v pořadí obvyklém pro příbramské rudní žíly, tj. v řadě siderit - karbonát dolomitové řady - kalcit. Vztah sideritu a křemene není jasný, willemite je mladší než oba tyto minerály a zároveň starší než karbonát dolomitové řady a kalcit.

Zatímco siderit musel nutně vznikat za vysloveně redukčních podmínek (dominance  $\text{Fe}^{2+}$ ), během krystalizace větší částí karbonátu dolomitové řady panovaly v hydrotermálním systému naopak podmínky vysoce oxidační. Nasvědčuje tomu přítomnost hojných inkluzí hematitu I a prakticky úplná absence  $\text{Fe}^{2+}$  v hlavní části získaných analýz dolomitického karbonátu. Existence méně početných skupin dat vykazujících odlišné chemické trendy (obr. 3b) nicméně svědčí buď o významném kolísání fyzikálně-chemických parametrů roztoku (Eh, pH) a/nebo o významných změnách ve složení fluid z pohledu obsahů Fe, Mn a Mg. Tato data tedy v každém případě ilustrují značnou dynamiku vývoje hydrotermálního systému během krystalizace karbonátu dolomitové řady. Podobný závěr byl na základě studia fluidních inkluzí vysloven také pro dolomity ze žíly H32A z ložiska Háje v rámci příbramského uran - polymetalického revíru (Dolníček et al. subm.). Vysoké Eh prostředí indikuje i přítomnost inkluzí anglesitu v kombinaci s úplnou absencí galenitu. Vysloveně oxidační podmínky lze konstatovat i v rané části poslední fáze vývoje námi studované žíly, která je od starší výplně oddělena tektonickou hranicí, a jež je charakterizovaná krystalizací dalších fází s nominálním  $\text{Fe}^{3+}$  - hematitu II a hisingeritu.

Zjištěná minerální asociace umožňuje odhadnout teplotu, při níž vznikala. Přítomnost hematitu a absence primárního goethitu (příp. pseudomorfoz hematitu po goethitu) v mineralizaci nasvědčuje teplotám krystalizace nad cca 85 - 130 °C (souhrnně viz Berner 1969). Anilit, vznikající v závěru rudotvorného procesu, je stabilní za teplot do 70(3) °C (Morimoto, Kato 1970). Aplikace empirického kompozičního chloritového termometru podle Kranidiotise a MacLeana (1987), založená na obsazích  $^{iv}\text{Al}$  a poměru Fe/Mg, poskytla teploty mezi 110 a 136 °C (tab. 7). Tyto hodnoty jsou zcela v souladu s údaji z fluidních inkluzí a kompozičních termometrů získaných z polymetalických rudních žil sousedících ložisek Háje a Bytíz (Sejkora et al. 2022; Dolníček et al. subm., Ulmanová et al. subm.).

Pozoruhodným jevem, který podle našich dosavadních znalostí zatím nemá v příbramském revíru obdoby, je masivní nahrazování křemene mladšími silikáty (nejprve willemitem a později hisingeritem). Rozsáhlejšího rozpouštění křemene lze dosáhnout buď působením vysokoteplotních fluid (cca 200 - 420 °C; Leroy 1978; Poty et al. 1986; Charoy, Pollard 1989; Bobos et al. 2005) a/nebo alkalických roztoků (Fiala, Čadek 1981; Dolníček et al. 2014; Dolníček et al. 2022). Zatímco v rané fázi vývoje žíly (při zatlačování křemene willemitem) nelze vyloučit působení vysokoteplotních fluid (siderity v příbramské oblasti vznikaly za teplot 200 - 300 °C; Žák, Dobeš 1991; Dolníček et al. subm., Ulmanová et al. subm.), vznik parageneticky pozdního hisingeritu, mladšího než dolomit a staršího než

kalcit, byl nepochybně vázán na teploty nižší než 200 °C (dolomity a kalcity v příbramském uran - polymetalickém revíru krystalizovaly za teplot <50 až cca 200 °C; Žák, Dobeš 1991; Sejkora et al. 2022; Dolníček et al. subm., Ulmanová et al. subm.). Pro tuto pozdní fázi mineralizace výše citované práce předpokládají původ hydrotermálních roztoků v permských jezerech typu *playa*, formovaných v bezodtokých depresích tehdejšího reliéfu. Voda těchto jezer měla často zvýšenou salinitu v důsledku zvýšeného odparu v semiaridním klimatu (např. Martinek et al. 2006). Složení rozpuštěných solí vod recentních analogů takových jezer je v důsledku variabilního složení podloží a klimatických faktorů velmi proměnlivé, s příklady bohatými na chloridy, sírany, dusičnany, boráty, či karbonáty (Garrett 1992, 2001). Zejména vody bohaté na boráty či karbonáty se vyznačují alkalickým pH, které je velmi příznivé jednak pro rozpouštění křemene, jednak umožňuje mj. i snadnou remobilizaci amfoterních prvků jako je Al, Zn či Sn. Z provedených analýz jednotlivých minerálů je navíc zřejmé, že remobilizace Zn byla v rámci studované mineralizace několikrát opakovaný proces, neboť zvýšené obsahy Zn byly zaznamenány v různých fázích s odlišnou paragenetickou pozicí (dolomit, chlorit, hisingerit, kalcit). S uvedenou představou vzniku by byla v souladu i přítomnost willemitu v minerální asociaci, jež podle termodynamických kalkulací vzniká v alkalickém prostředí z roztoků s vysokým Eh ( $f\text{O}_2$  vyšší než má pufr magnetit-hematit) za teplot nad 100 °C (Brugger et al. 2003). Analogický mechanismus loužení křemene alkalickými nízkoteplotními vodnými roztoky, spojený s episyenitizací hostitelských metamorfítů, uvažují na uranovém ložisku Okrouhlá Radouň i Dolníček et al. (2014).

## Závěr

Ve vzorku z haldového materiálu šachty č. 9 ložiska Jerusálém příbramského uran - polymetalického revíru byla zjištěna neobvyklá asociace minerálů reprezentovaná hojným willemitem doprovázeným vzácnými Cu-arsenidy koutekitem a kutinaitem a Cu-Ag-Hg sulfidem balkanitem. V průběhu vzniku studované minerální asociace docházelo k výrazným změnám v charakteru působících fluid. Vznik nejstaršího sideritu a křemene je vázán na redukční podmínky a pravděpodobně vyšší teploty (200 - 300 °C); pro následnou krystalizaci hojného willemitu byly naopak nezbytné již vysoce oxidační podmínky a alkalický charakter roztoků. Pro další vývoj hydrotermálního systému je charakteristické pokračování vysokého Eh prostředí (vznik dolomitu s inkluzemi hematitu, anglesitu, baileychloru, hisingeritu, Cu arsenidů, Hg-bohatého stříbra) a postupné ale výrazné ochlazování systému - od dat z chloritového termometru (110 - 136 °C) až pod méně než 70(3) °C (stabilita anilitu).

Zjištěný výskyt willemitu je prvním v rámci příbramského uran - polymetalického revíru, pro koutekit a kutinait jde o první nálezy u nás mimo původní typovou lokalitu Černý Důl a balkanit je novým minerálem pro Českou republiku.

## Poděkování

*Milou povinností autorů je poděkovat L. Cabicarovi (Příbram) za poskytnutí výzkumného materiálu. Předložená práce vznikla za finanční podpory Grantové agentury ČR v rámci projektu 19-16218S a podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování výzkumné organizace Národní muzeum (00023272 - cíl DKRVO 1.1.d).*

## Literatura

- ANTHONY JW, BIDEAUX RA, BLADH KW, NICHOLS MC (1990) Handbook of mineralogy. Volume I Elements, sulfides, sulfosalts. 588 s., Mineral Data Publishing Tucson
- ATANASSOV VA, KIROV GN (1973) Balkanite,  $\text{Cu}_9\text{Ag}_5\text{HgS}_8$ , a new mineral from the Sedmochislenitsi mine, Bulgaria. *Am Mineral* 58: 11-15
- BELENDORFF K (1986) A paragenesis of rare minerals from Nieder-Beerbach, Odenwald, Germany: Lautite, kutinaite, paxite. *N Jb Mineral, Mh* 11: 511-518
- BERNER RA (1969) Goethite stability and the origin of red beds. *Geochim Cosmochim Acta* 33: 267-273
- BIAGIONI C, BINDI L (2017) Ordered distribution of Cu and Ag in the crystal structure of balkanite,  $\text{Cu}_9\text{Ag}_5\text{HgS}_8$ . *Eur J Mineral* 29: 279-285
- BINDI L, MAKOVICKY E (2015) Crystal structure and chemistry of natural kutinaite from Černý Důl, Krkonoše, Czech Republic. *Mineral Mag* 79: 1099-1109
- BOBOS I, JACQUES L, NORONHA F, CLAUER N, LIEWIG N (2005) Geochemistry, geothermometry, and K-Ar dating of episyenitic rocks associated with the Guarda uraniumiferous granites, Portugal. In: Mao J, Bierlein FP (eds.): *Mineral deposit research: meeting the global challenge*, Session 3: 225-228. Springer Verlag, Berlin etc.
- BRUGGER J, MCPHAIL DC, WALLACE M, WATERS J (2003) Formation of willemite in hydrothermal environments. *Econ Geol* 98: 819-835
- ČÍLEK V, PROKEŠ S, ŠKUBAL M, HLADÍKOVÁ J, ŠMEJKAL V, ŽÁK K (1984) Geochemie hydrotermálních karbonátů příbramského uranového ložiska. *Vlast sbor Podbrdsk* 26: 79-102
- DOLNÍČEK Z, KREJČÍ KOTLÁNOVÁ M (2022) Hluboká diagenetická alterace těžkých minerálů v pískovcích z lokality Lukoveček (račanská jednotka, flyšové pásmo Vnějších Západních Karpat, Česká republika). *Acta Mus Moraviae, Sci geol* 107: 53-71
- DOLNÍČEK Z, RENÉ M, HERMANNOVÁ S, PROCHASKA W (2014) Origin of the Okrouhlá Radouň episyenite-hosted uranium deposit, Bohemian Massif, Czech Republic: fluid inclusion and stable isotope constraints. *Mineral Deposita* 49(4): 409-425
- DOLNÍČEK Z, ULMANOVÁ J, SEJKORA J., KNÍŽEK F, ŠKÁCHA P (subm.) Mineralogy and genesis of the Pb-Zn-Sb-Ag vein H32A in the Příbram uranium and base-metal district, Bohemian Massif, Czech Republic. *Ore Geol Rev* submitted
- EGGLETON RA, TILLEY DB (1998) Hisingerite: A ferric kaolin mineral with curved morphology. *Clays Clay Miner* 46: 400-413
- ETTLER V, SEJKORA J, DRAHOTA P, LITOCHEB J, PAULIŠ P, ZEMAN J, NOVÁK M, PAŠAVA J (2010) Příbram and Kutná Hora mining districts - from historical mining to recent environmental impact. *Acta Miner - Petr, Field Guide Series* 7: 1-23
- FIALA V, ČÁDEK J (1981) Hydrotermální alterace na ložisku Okrouhlá Radouň. *Sborn Geol Věd, Lož Geol Mineral* 22: 159-199
- GABLINA IF, MOZGOVA NN, BORODAEV YS, STEPANOVA TV, CHERKASHEV GA, IL'IN MI (2000) Copper sulfide association in recent oceanic ores of the Logachev hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge, 14 degrees 45' N). *Geol Ore Depos* 42: 296-316
- GARRETT DE (1992) Natural soda ash: Occurrences, processing and use. Van Nostrand Reinhold, New York
- GARRETT DE (2001) Sodium sulfate: Handbook of deposits, processing, properties, and use. Academic Press, San Diego, etc.
- GOBLE RJ (1980) Copper sulfides from Alberta: yarrowite  $\text{Cu}_9\text{S}_8$  and spionkopite  $\text{Cu}_{39}\text{S}_{28}$ . *Can Mineral* 18: 511-518
- GOBLE RJ (1981) The leaching of copper from anilite and the production of metastable copper sulfide structure. *Can Mineral* 19: 583-592
- GOBLE RJ, ROBINSON G (1980) Geerite,  $\text{Cu}_{1,60}\text{S}$ , a new copper sulfide from Dekalb township, New York. *Can Mineral* 18, 519-523
- GRØNVOLD F, WESTRUM EF (1980) The anilite/low digenite transition. *Am Mineral* 65: 574-575
- HAK J, JOHAN Z, SKINNER BJ (1970) Kutinaite; a new copper-silver arsenide mineral from Černý Důl, Czechoslovakia. *Am Mineral* 55: 1083-1087
- HANUŠ V (1956) Mineralogie a geochemie Cu-Pb-Zn žíly s chalkosinem a willemitem u Vrančic na Příbramsku. *Sbor Ústř Úst geol* 22: 69-143
- HARRIS DC, THORPE RI (1985) Occurrence of copper arsenides in the East Arm area, Great Slave Lake, District of Mackenzie. *Geol Survey of Can* 85-1A: 713-716
- HATERT F (2005) Transformation sequences of copper sulfides at Vielsalm, Stavelot Massif, Belgium. *Can Mineral* 43: 623-635
- CHAROY B, POLLARD PJ (1989) Albite-rich, silica-depleted metasomatic rocks at Emuford, Northeast Queensland; mineralogical, geochemical, and fluid inclusion constraints on hydrothermal evolution and tin mineralization. *Econ Geol* 84: 1850-1874
- JOHAN Z (1958) Koutekite: a new mineral. *Nature* 181: 1553
- JOHAN Z (1960) Koutekit -  $\text{Cu}_2\text{As}$ , ein neues Mineral. *Chem Erde* 20: 217-226
- JOHAN Z (1985) The Černý Důl deposit (Czechoslovakia): An example of Ni-, Fe-, Ag-, Cu-arsenide mineralization with extremely high activity of arsenic; new data on paxite, novakite and kutinaite. *Tscherm Miner Pet-roggr Mitt* 34: 167-182
- KOMÍNEK J (1995) Geologie širšího okolí a vlastního ložiska. In: *Závěrečná zpráva ložiska Příbram, Část I and II*. MS DIAMO, Příbram, 418 s
- KRANIDIOTIS P, MACLEAN WH (1987) Systematics of chlorite alteration at the Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec. *Econ Geol* 82: 1898-1911
- LAFUENTE B, DOWNS RT, YANG H, STONE N (2015) The power of databases: the RRUFF project. In: Armbruster T, Danisi RM (eds.) *Highlights in mineralogical crystallography*, Berlin, Germany, W. De Gruyter 1-30
- LEROY J (1978) The Margnac and Fanay uranium deposits of the La Crouzille District (western Massif Central, France); geologic and fluid inclusion studies. *Econ Geol* 73: 1611-1634
- LITOCHEB J, ČERNÝ P, LITOCHEBOVÁ E, SEJKORA J, ŠREINOVÁ B (2003) Ložiska a výskyty nerostných surovin v oblasti Středních Brd a Podbrdská. *Bull Miner-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 12: 57-86
- LITOCHEB J, SEJKORA J, ŠREIN V, MALEC J (2009) Kašperskohorské zlato (Šumava, Česká republika). *Bull miner-petrolog odd Nár Muz (Praha)* 17(1): 1-13
- MAKOVICKY M, ROSE-HANSEN J, SKINNER BJ (1979) Phases and phase relations in the system Cu-Ag-As at 500°C, 400°C and 350°C. *N Jb Mineral, Abh* 135: 221-269

- MALACHOV AA (1958) O vzniku willemitu v žíle Pošepného ve Vrančicích u Příbramě, Československo. Acta Univ Carol, Geol 3: 241-253 (rusky)
- MALACHOV AA, KOUŘIMSKÝ J (1956) O výskytu willemitu ve Vrančicích u Milína. Rozpr Čs Akad Věd 66: 1-35
- MARTÍNEK K, BLECHA M, DANĚK V, FRANČŮ J, HLADÍKOVÁ J, JOHNOVÁ R, ULIČNÝ D (2006) Record of palaeoenvironmental changes in a Lower Permian organic-rich lacustrine succession: Integrated sedimentological and geochemical study of the Rudník member, Krkonoše Piedmont Basin, Czech Republic. Palaeogeogr Palaeoclimatol 230: 85-128
- MORIMOTO N, KATO K (1970) Phase relations of the Cu-S system at low temperatures: stability of anilite. Am Mineral 55: 106-117
- MUMME WG, SPARROW GJ, WALKER GS (1988) Roxbyite, a new copper sulphide mineral from the Olympic Dam deposit, Roxby Downs, South Australia. Mineral Mag 52: 323-330
- NICKEL EH (1987) Danielsite: A new sulfide mineral from Western Australia. Am Mineral 72: 401-403
- OKRUSCH M, LORENZ JA, WEYER S (2007) The genesis of sulfide assemblages in the former Wilhemine mine, Spessart, Bavaria, Germany. Can Mineral 45: 723-750
- PAAR WH, CHEN TT (1985) Zur Mineralogie von Cu-Ni-(Co)-Pb-Ag-Hg-Erzen in Revier Schwarzeleo bei Leogang, Salzburg, Österreich. Mitt Österr geol Ges 78: 125-148
- PICOT P, VERNET J (1967) Un nouveau gisement de koutekite: le dôme du Barrot (Alpes-Maritimes). Bull Soc franc Min Crist 90: 82-89
- PICOT P, RUHLMANN F (1978) Presence d'arseniures de cuivre de haute température dans le granite des Ballons (Vosges médianales). Bull Mineral 101: 563-569
- PIERROT R, PICOT P, POULAIN PA (1972) Inventaire minéralogique de la France; Département Hautes-Alpes 05. Orléans, BRGM, 184p
- POTY B, LEROY J, CATHELINÉAU M, CUNÉY M, FRIEDRICH M, LESPINASSE M, TURPIN L (1986) Uranium deposits spatially related to granites in the French part of the Hercynian orogen. In: Fuchs HD (ed): Vein type uranium deposits. TECDOC- 361, IAEA, Vienna: 215-246
- POUCHOU JL, PICOIR F (1985) "PAP" (φρZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.). San Francisco Press, San Francisco: 104-106
- RAITH JG, LEITNER T, PAAR WH (2015) Orogenic-type copper-gold-arsenic-(bismuth) mineralization at Flatschach (Eastern Alps), Austria. Mineral Petrol 109: 531-553
- RULE AC, RADKE F (1988) Baileychlorite, the Zn end member of the trioctahedral chlorite series. Am Mineral 73: 135-139
- SAL'KOV SA, ABULGAZINA SD (1990) First discovery of kutinaite in the USSR. Vest Akad Nauk Kazakh SSR 12: 81-82
- SEJKORA J, ŠKÁCHA P, KOPECKÝ S SEN, KOPECKÝ S JUN, PAULÍŠ P, MALÍKOVÁ R, VELEBIL D (2016) Se a Cu mineralization z Bílé Vody u Javorníka (Česká republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 24(2): 161-177
- SEJKORA J, ŠKÁCHA P, DOLNÍČEK Z (2019) Ag-Bi-Hg mineralization from the deposit Brod, uranium and base-metal ore district Příbram (Czech Republic). Bull Mineral Petrolog 27: 259-268
- SEJKORA J, ŠKÁCHA P, PLÁŠIL J, DOLNÍČEK Z, ULMANOVÁ J (2021) Hrabákite, Ni<sub>9</sub>PbSbS<sub>8</sub>, a new member of the hauchecornite group from Příbram, Czech Republic. Mineral Mag 85: 189-196
- SEJKORA J, DOLNÍČEK Z, ZACHARIÁŠ J, ULMANOVÁ J, ŠREIN V, ŠKÁCHA P (2022) Mineralogical and fluid inclusion evidence for reworking of Au mineralization by Ag-Sb-base metal-rich fluids from the Bytíz deposit, Příbram uranium and base-metal ore district, Czech Republic. Minerals 12(12): 1539
- STEINER M, TROPPER P, VAVTAR F, KAINDL R, KRISMER M (2010) Balkanite from the Cu ore deposit Röhrehubel, Kitzbühel (N-Tyrol, Austria). N Jb Mineral, Abh 187: 207-215
- ŠKÁCHA P, SEJKORA J (2013) Výskyt cinnabaritu s mikroskopickým gortdrumitem na ložisku Vrančice u Příbrami (Česká republika). Bull mineral-petrolog odd Nár Muz (Praha) 21(1): 57-61
- TARKIAN M, BOCK WD, NEURNANN M (1983) Geology and mineralogy of the Cu-Ni-Co-U ore deposits at Talmessi and Meskani, Central Iran. Tscherm Min Petr Mitt 32: 111-133
- TRDLIČKA Z, HOFFMAN V (1975) Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung der Gangkarbonate von Kutná Hora (ČSSR). Freiberg Forschungshefte 6: 29-81
- ULMANOVÁ J, DOLNÍČEK Z, ŠKÁCHA P, SEJKORA J (subm.) Fluid inclusions in Zn-Pb mineralization of the vein Bt23C, Bytíz deposit, Příbram uranium and base-metal ore district, Czech Republic: the role of immiscible aqueous-carbonic fluids. Mineral Deposita submitted
- WHELAN JA, GOLDICH SS (1961) New data for hisingerite and neotocite. Am Mineral 46: 1412-1423
- ŽÁK K, DOBEŠ P (1991) Stable isotopes and fluid inclusions in hydrothermal deposits: the Příbram ore region. Rozpr ČSAV, ř mat přír věd: 1-109