

<https://doi.org/10.46861/bmp.31.082>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

# Chemismus a klasifikace minerálů skupiny tetraedritu z ložisek v Bolívii

## Chemistry and classification of minerals of tetrahedrite group from deposits of Bolivia

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, Praha 4

VELEBIL D, HYRŠL J, SEJKORA J, DOLNÍČEK Z (2023) Chemismus a klasifikace minerálů skupiny tetraedritu z ložisek v Bolívii. Bull Mineral Petrolog 31(1): 82-88 ISSN 2570-7337

### Abstract

The quantitative study of chemical composition of ten samples of the tetrahedrite group minerals from six deposits in Bolivia (Animas - Chocaya, Pulacayo, San Vicente, Machacamarcas, Cerro Rico, Oruro) provided new data enabling their detailed classification within this group. The majority of samples are usual members of tetrahedrite group: tennantite-(Zn) (San Vicente, Oruro), tetrahedrite-(Zn) (Animas - Chocaya, Pulacayo, San Vicente, Cerro Rico, Oruro) and tetrahedrite-(Fe) (Pulacayo, Machacamarcas, Cerro Rico). The recently redefined members of this group - argentotetrahedrite-(Fe) and kenoargentotetrahedrite-(Fe) were found in samples from Cerro Rico and Animas - Chocaya deposits, respectively. The descriptions and quantitative EPMA data for all studied samples are given in the paper.

**Key words:** tetrahedrite-group minerals, chemical composition, electron probe microanalyses, Bolivia

Obdrženo 20. 4. 2023; přijato 20. 6. 2023

### Úvod

Minerály skupiny tetraedritu jako jedny z nejběžnějších sulfosolů na různých typech hydrotermálních rudních ložisek (Biagioni et al. 2020a) patří k důležitým těžným 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).

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 (Škácna et al. 2016; 2017). V poslední době se pak pracovníci Národního muzea podíleli vedle vlastní klasifikace (Biagioni et al. 2020a) i na definici nových členů tetraedritové skupiny - z celé řady můžeme zmínit třeba tetraedrit-(Hg) (Biagioni et al. 2020b), zvěstovit-(Zn) (Sejkora et al. 2021), tennantit-(Hg) (Biagioni et al. 2021), tennantit-(Cu) (Biagioni et al. 2022) nebo stibioústalečit (Sejkora et al. 2022).

V této práci jsou uvedeny výsledky podrobného výzkumu chemického složení deseti vzorků minerálů skupiny tetraedritu pocházejících z celkem šesti různých lokalit v departementech Potosí a Oruro v Bolívii. Navazujeme přitom na obdobnou studii chemismu minerálů skupiny tetraedritu provedenou na o něco rozsáhlejší souboru vzorků z ložisek v Peru (Velebil et al. 2021). Zkoumané

bolivijské vzorky pocházejí ze soukromé sbírky J. Hyršla, jeden je z mineralogické sbírky Národního muzea (Praha). Kvůli počtu studovaných vzorků jsou v tabulce 1 představeny pouze průměry chemických analýz jednotlivých zjištěných druhů na studovaných vzorcích, které byly použity i pro výpočet jejich empirických vzorců uvedených v textu. Úplný set bodových analýz je pak dostupný jako supplementary file tohoto příspěvku.

### Metodika výzkumu

Nábrusy studovaných vzorků byly pro chemické analýzy připraveny standardním leštěním pomocí diamantové suspenze. Chemické složení bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha). Na přístroji byly pořízeny snímky ve zpětně odražených elektronech (BSE), provedena identifikace jednotlivých fází pomocí energiové disperzní (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> (SKα, CuKα), Ag (AgLα), Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (BiMβ), CdTe (CdLα), Co (CoKα), FeS<sub>2</sub> (FeKα), HgTe (HgLα), NiAs (AsLβ), Ni (NiKα), PbS (PbMα), PbSe (SeLβ), Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (SbLα), ZnS (ZnKα), Mn (MnKα), Au (AuMα), InAs (InLα), PbTe (TeLα), Sn (SnLα), NaCl (ClKα), Ge (GeLα), GaAs (GaLα), Cr (CrKα), BaSO<sub>4</sub> (BaLα), sanidin (KKα), fluorapatit (PKα). V tabulce 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 83 bodových analýz, množství dalších v některých doprovodných minerálech. Empirické vzorce byly přepočteny na sumu kationtů rovnou 16 *apfu*, která je nejvhodnější bází pro přepočet minerálů skupiny tetraedritu vzhledem k možné přítomnosti vakancí v aniontových pozicích (Sejkora et al. 2021).

## Výsledky

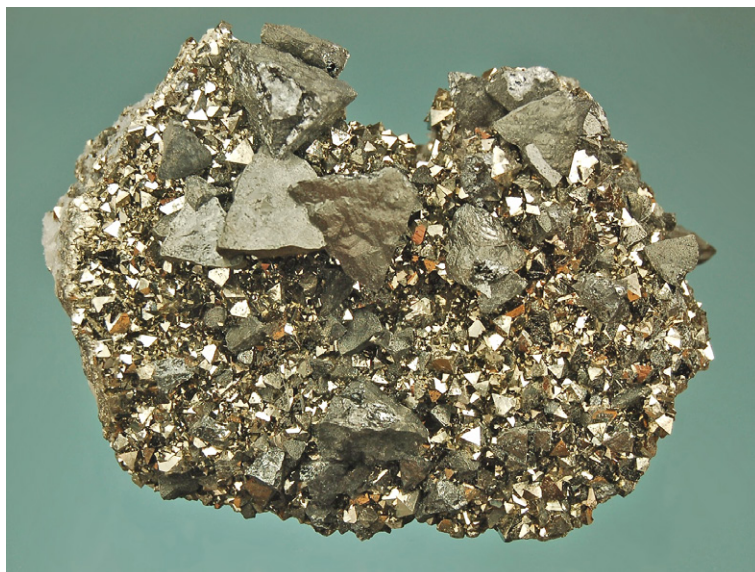
### Animas - Chocaya (rudní revír), provincie Sud Chichas, departement Potosí

Animas - Chocaya je rozsáhlé polymetallické žilné ložisko, otevřené v minulosti několika doly. Jde o typovou lokalitu několika minerálů (franckeit, aramayoit etc.). Výrazné mineralogické vzorky, včetně zde zkoumaných, produkoval revír především během vrcholu těžby v 60. letech 20. století.

Vzorek *D129* (dnes coll. Bergakademie Freiberg) je chemicky i opticky (v BSE) homogenní **argentotetraedrit-(Fe)**, zcela bez obsahu As. Celkem osmi body byla analyzována dvě zrna velikosti okolo 0.5 mm. Průměr analýz poskytl empirický vzorec  $(\text{Ag}_{3.06}\text{Cu}_{2.94})_{\Sigma 6.00}[\text{Cu}_{3.95}(\text{Fe}_{1.40}\text{Zn}_{0.56})_{\Sigma 1.96}]_{\Sigma 5.91}\text{Sb}_{4.09}\text{S}_{12.93}$ .

Vzorek *D185* (coll. J. Hyršl 13.5-477; obr. 1) je chemicky i opticky (v BSE) téměř homogenní **argentotetraedrit-(Fe)**, respektive **kenoargentotetraedrit-(Fe)**, jen s mírně kolísavými obsahy Ag a Cu a zcela bez obsahu As. Celkem dvanácti body bylo analyzováno několik mm velké zrna srůstající se staniem. Průměr pěti analýz provedených v kenoargentotetraedritu-(Fe) poskytl empirický vzorec  $(\text{Ag}_{4.99}\text{Cu}_{1.01})_{\Sigma 6.00}[\text{Cu}_{4.01}(\text{Fe}_{1.69}\text{Zn}_{0.30}\text{Sn}_{0.01})_{\Sigma 2.00}]_{\Sigma 6.01}\text{Sb}_{3.99}\text{S}_{12.25}$ ; průměr sedmi analýz provedených v argentotetraedritu-(Fe) poskytl empirický vzorec  $(\text{Ag}_{3.51}\text{Cu}_{2.49})_{\Sigma 6.00}[\text{Cu}_{4.00}(\text{Fe}_{1.59}\text{Zn}_{0.39})_{\Sigma 1.98}]_{\Sigma 5.98}\text{Sb}_{4.01}\text{S}_{12.86}$ .

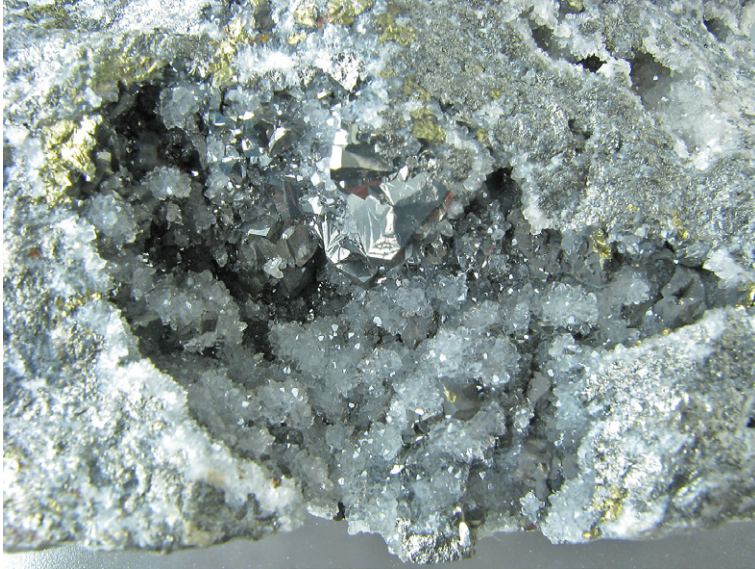
Vzorek *D 186* (coll J. Hyršl 6/135; obr. 2) je chemicky i opticky (v BSE) homogenní **tetraedrit-(Zn)**, jen s mírně kolísavými obsahy Sb/As. Napříč zrnem velikosti cca 2 × 1 mm bylo provedeno celkem devět bodo-



**Obr. 1** Argentotetraedrit-(Fe) až kenoargentotetraedrit-(Fe), Animas-Chocaya, Bolívie, velikost 13.5 cm (coll. J. Hyršl 13.5-477, vzorek D185). Foto J. Hyršl.

**Obr. 2** Tetraedrit-(Zn), Animas-Chocaya, Bolívie, velikost 6 cm (coll. J. Hyršl 6-135, vzorek D186). Foto J. Hyršl.

**Obr. 3** Tetraedrit-(Zn), Pulacayo, Bolívie, velikost 7 cm (coll. J. Hyršl 7-286, vzorek D130). Foto J. Hyršl.



**Obr. 4** Tetradrit-(Zn) a tetradrit-(Fe), Pulacayo, Bolívie, až 1 cm velké krystaly v 5.5 × 3 cm velké dutině (coll. Národní Muzeum PN628, vzorek D159). Foto D. Velebil.



**Obr. 5** Tetradrit-(Zn) a tennantit-(Zn), San Vicente, Bolívie, velikost 8 cm (coll. J. Hyršl 8-81, vzorek D131). Foto J. Hyršl.



**Obr. 6** Tetradrit-(Fe), Machacamarc, Bolívie, velikost 6 cm (coll. J. Hyršl 6-67, vzorek D175). Foto J. Hyršl.

vých analýz, jejichž průměr poskytl empirický vzorec  $(\text{Cu}_{5.72}\text{Ag}_{0.28})_{\Sigma 6.00}[\text{Cu}_{4.00}(\text{Zn}_{1.86}\text{Fe}_{0.09}\text{Cu}_{0.06}\text{Cd}_{0.01})_{\Sigma 2.02}]_{\Sigma 6.02}(\text{Sb}_{3.18}\text{As}_{0.80})_{\Sigma 3.98}\text{S}_{12.91}$ .

#### Pulacayo (důl), provincie Antonio Quijarro, departement Potosí

Důl Pulacayo (někdy zvaný Huanchaca) se nachází u stejnojmenné obce, asi 15 km vsv. od města Uyuni. Bylo zde dobýváno žilné polymetalické ložisko; žíly pronikají tělesem dacitu. Jde o klasickou lokalitu tetradritu a bournonitu. Důl byl uzavřen v 90. letech 20. století.

Vzorek D130 (coll. J. Hyršl 7-286; obr. 3) je několik mm velký úlomek tvořený převládajícím minerálem skupiny tetradritu, v BSE obraze nepravidelně zonálním, který uzavírá xenomorfní zrna sfaleritu a pyritu velikosti do cca 0.5 mm. V podobě dvou izometrických xenomorfních zrn velikosti cca 50 a 300 μm je ve vzorku přítomna také blíže neidentifikovaná Cu-Pb-Sb-S fáze. V tetradritu bylo provedeno celkem devět bodových analýz s tím, že v BSE obraze relativně tmavší zóny vykazovaly oproti světlejším mírně nižší obsahy Sb a Ag; světlejší zóny mají oproti tmavým mírně zvýšené obsahy Mn (0.12 až 0.13 apfu ve čtyřech analýzách), nicméně všechny bodové analýzy odpovídají **tetradritu-(Zn)**. Jejich průměr poskytuje empirický vzorec  $(\text{Cu}_{5.18}\text{Ag}_{0.82})_{\Sigma 6.00}[\text{Cu}_{3.97}(\text{Zn}_{1.66}\text{Fe}_{0.20}\text{Mn}_{0.10})_{\Sigma 1.96}]_{\Sigma 5.93}(\text{Sb}_{3.23}\text{As}_{0.83})_{\Sigma 4.06}\text{S}_{12.90}$ .

Vzorek D159 (coll. Národní muzeum PN628; obr. 4) je tvořen zrnitou směsí křemene a minerálu skupiny tetradritu v přibližně stejném objemovém poměru. Tetradrit tvoří nepravidelná zrna průměrné velikosti okolo 0.5 mm, v BSE obraze nevýrazně nepravidelně zonální, a obsahuje hojně nepravidelně uzavřené chalkopyritu velikosti do 50 μm, obvykle ovšem výrazně menší. V podobě dvou lištovitých protažených zrn, cca 200 až 300 μm dlouhých, je ve vzorku přítomen také wolframit. V jednom cca 0.5 mm velkém zrně tetradritu bylo provedeno celkem sedm bodových analýz s tím, že všechny analýzy vykazují zvýšený obsah Ag (2.16 až 2.62 apfu). Čtyři analýzy odpovídají **tetradritu-(Zn)** a jejich průměr poskytuje empirický vzorec  $(\text{Cu}_{3.62}\text{Ag}_{2.38})_{\Sigma 6.00}[\text{Cu}_{4.01}(\text{Zn}_{1.15}\text{Fe}_{0.79}\text{Cd}_{0.01})_{\Sigma 1.95}]_{\Sigma 5.96}(\text{Sb}_{3.72}\text{As}_{0.33})_{\Sigma 4.05}\text{S}_{13.07}$ . Ostatní tři analýzy odpovídají **tetradritu-(Fe)** a jejich průměr poskytuje empirický vzorec  $(\text{Cu}_{3.42}\text{Ag}_{2.58})_{\Sigma 6.00}[\text{Cu}_{4.03}(\text{Fe}_{1.08}\text{Zn}_{0.85})_{\Sigma 1.93}]_{\Sigma 5.96}(\text{Sb}_{3.90}\text{As}_{0.13})_{\Sigma 4.03}\text{S}_{13.00}$ .

#### San Vicente (důlní revír), provincie Sud Chichas, departement Potosí

San Vicente je starý polymetalický žilný revír produkující především stříbro, který ale více proslavily vzorky červených krystalů greenockitu.

Vzorek D131 (coll. J. Hyršl 8-81; obr. 5) je cca 2 mm velký automorfní krystal tvořený převážně chemicky homogenním **tetra-**

**edritem-(Zn).** Průměr čtyř bodových analýz poskytl empirický vzorec  $(\text{Cu}_{4.76}\text{Ag}_{1.24})_{\Sigma 6.00} [\text{Cu}_{4.00}(\text{Zn}_{1.74}\text{Fe}_{0.16}\text{Cd}_{0.02})_{\Sigma 1.92}]_{\Sigma 5.92} (\text{Sb}_{3.95}\text{As}_{0.12})_{\Sigma 4.07} \text{S}_{12.91}$ . Na povrchu krystalu (v řezu při okraji) je vrstva (růstová zóna) cca 10 až 100  $\mu\text{m}$  silná (v různých částech povrchu krystalu různě silná, na některých krystalových plochách zcela chybí), která je v BSE obraze oproti hlavní masě krystalu výrazně tmavší a která podle chemických analýz odpovídá **tennantitu-(Zn)**. Průměr šesti bodových analýz provedených v povrchové zóně tennantitu-(Zn) poskytuje empirický vzorec  $(\text{Cu}_{5.87}\text{Ag}_{0.13})_{\Sigma 6.00} [\text{Cu}_{4.02}(\text{Zn}_{1.67}\text{Fe}_{0.29}\text{Pb}_{0.01})_{\Sigma 1.97}]_{\Sigma 5.99} (\text{As}_{2.98}\text{Sb}_{1.03})_{\Sigma 4.01} \text{S}_{13.01}$ .

### Machacamarca (důl, důlní revír), provincie Cornelio Saavedra, departement Potosí

Důlní revír Machacamarca - Colavi zahrnuje množství menších dolů, v nichž se získává cín a stříbro. V současné době produkuje zřejmě nejvýraznější světové vzorky bournonitu s tabulkovitými, silně lesklými krystaly o průměru i přes 5 cm, z revíru Colavi zase pocházejí dokonale vyvinuté krystaly vivianitu a ludlamitu.

Vzorek *D175* (coll. J. Hyršl 6-67; obr. 6) je cca 2 × 1.5 mm velký úlomek tvořený převážně chemicky i opticky (v BSE) homogenním **tetraedritem-(Fe)**, který obsahuje 0.5 mm velkou inkluzi automorfně omezeného pyritu a několik hypautomorfních, víceméně izometrických inkluzí bismutinu velikosti cca 50 až 300  $\mu\text{m}$ . Při okraji úlomku tetraedritu-(Fe) je cca 600  $\mu\text{m}$  velká protažená uzavřenina blíže nespecifikované Bi-Sb-S fáze, automorfně omezená. Průměr pěti bodových analýz provedených v tetraedritu-(Fe) poskytuje empirický vzorec  $(\text{Cu}_{4.21}\text{Ag}_{1.79})_{\Sigma 6.00} [\text{Cu}_{4.02}(\text{Fe}_{1.65}\text{Zn}_{0.30}\text{Pb}_{0.01})_{\Sigma 1.96}]_{\Sigma 5.98} (\text{Sb}_{4.01}\text{Bi}_{0.03})_{\Sigma 4.04} \text{S}_{12.90}$ .

### Cerro Rico (také Cerro de Potosí, rudní revír), departement Potosí

Cerro Rico je skoro 4 800 m vysoká hora na okraji města Potosí a jde o jedno z nejbohatších světových ložisek stříbra, které bylo těženo od 14. století. Odhaduje se, že ložisko poskytlo asi 30 000 tun stříbra. Dodnes je v hoře množství přístupných malých štol, které jsou velkou turistickou atrakcí. Z období těžby se ovšem zachovalo jen velmi málo mineralogických vzorků.

Vzorek *D176* (coll. J. Hyršl 8.7/161; obr. 7) je cca 1 mm velký agregát tvořený směsí sulfidů, zarostlé v křemeni, který obsahuje velmi hojně drobné krystaly (do 30  $\mu\text{m}$ ) plum-



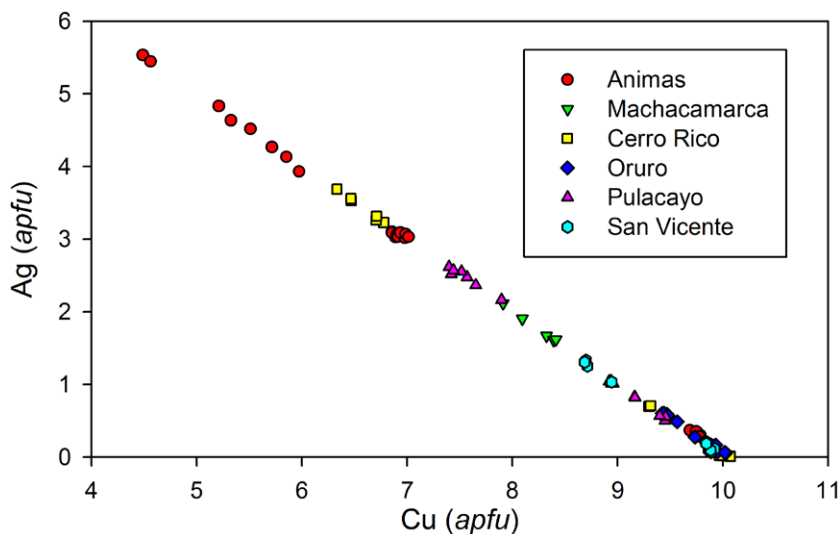
Obr. 7 Tetraedrit-(Fe), Cerro Rico de Potosí, Bolívie, velikost 8.5 cm (coll. J. Hyršl 8.5-161, vzorek D176). Foto J. Hyršl.



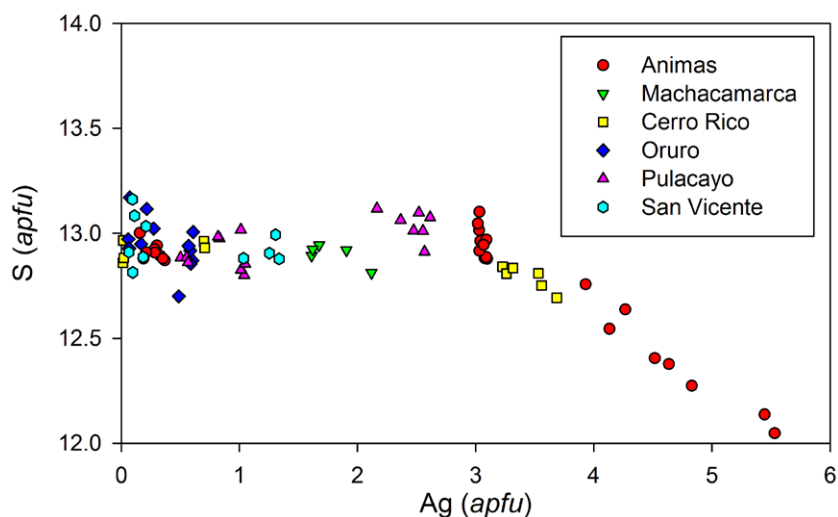
Obr. 8 Argentotetraedrit-(Fe), Cerro Rico de Potosí, Bolívie, velikost 7.5 cm (coll. J. Hyršl 7.5-114, vzorek D177). Foto J. Hyršl.



Obr. 9 Tetraedrit-(Zn) a tennantit-(Zn), Oruro, Bolívie, velikost 6.5 cm (coll. J. Hyršl 6.5-108, vzorek D174). Foto J. Hyršl.



Obr. 10 Graf Cu vs. Ag (apfu) pro studované členy skupiny tetraedritu z Bolívie.



Obr. 11 Graf Ag vs. S (apfu) pro studované členy skupiny tetraedritu z Bolívie.

bogummitu. Minerál skupiny tetraedritu představuje přibližně polovinu sulfidického agregátu, a to konkrétně dvě domény 600 a 250  $\mu\text{m}$  velké. Větší doména obsahuje tři uzavřeniny chalkopyritu velikosti 30 až 250  $\mu\text{m}$ . Druhá polovina sulfidického agregátu je tvořena 250  $\mu\text{m}$  velkou doménou sfaleritu (s významným obsahem Fe), který je obrůstán cca 200  $\mu\text{m}$  mocnou vrstvou stanninu a ten zase tenkou (cca 20  $\mu\text{m}$ ) vrstvou sfaleritu (bez Fe). V tetraedritu bylo provedeno celkem pět bodových analýz. Tři analýzy odpovídají **tetraedritu-(Zn)** a jejich průměr poskytuje empirický vzorec  $(\text{Cu}_{5,98}\text{Ag}_{0,02})_{\Sigma 6,00}[\text{Cu}_{4,03}(\text{Zn}_{1,96}\text{Pb}_{0,01}\text{S}_{1,97})_{\Sigma 6,00}]\text{Sb}_{3,99}\text{S}_{12,90}$ . Dvě analýzy odpovídají **tetraedritu-(Fe)** a jejich průměr poskytuje empirický vzorec  $(\text{Cu}_{5,30}\text{Ag}_{0,70})_{\Sigma 6,00}[\text{Cu}_{4,01}(\text{Fe}_{1,24}\text{Zn}_{0,74})_{\Sigma 1,98}]\text{Sb}_{4,01}\text{S}_{12,95}$ .

Vzorek D177 (coll. J. Hyršl 7.5/114; obr. 8) je chemicky i opticky (v BSE) homogenní **argentotetraedrit-(Fe)**, zcela bez obsahu As. Asi 2  $\times$  1 mm velký úlomek obsahuje hojně drobné, víceméně rovnoměrně rozptýlené xenomorfní inkluze galenitu velikosti okolo 15  $\mu\text{m}$ . Napříč zrnem bylo provedeno šest bodových analýz, jejichž průměr poskytl empirický vzorec  $(\text{Ag}_{3,43}\text{Cu}_{2,57})_{\Sigma 6,00}[\text{Cu}_{4,01}(\text{Fe}_{1,44}\text{Zn}_{0,55}\text{Sn}_{0,01})_{\Sigma 2,00}]\text{Sb}_{4,00}\text{S}_{12,79}$ .

#### Oruro (město), provincie Cercado, departement Oruro

Obří polymetalické ložisko ve městě Oruro bylo otevřeno doly San José a Itos, které po staletí produkovaly hlavně cín a stříbro (odhadnutá

Tabulka 1 Chemické analýzy tetraedritů z Bolívie (hm. %)

	D129	D185	D185	D186	D130	D159	D159	D131	D131	D175	D176	D176	D177	D174	D174
	Attr-Fe	Kattr-Fe	Attr-Fe	Ttr-Zn	Ttr-Zn	Ttr-Zn	Ttr-Fe	Ttr-Zn	Tnt-Zn	Ttr-Fe	Ttr-Zn	Ttr-Fe	Attr-Fe	Ttr-Zn	Tnt-Zn
Ag	18.32	28.92	20.79	1.81	5.31	14.70	15.77	7.74	0.89	11.05	0.11	4.49	20.44	3.16	0.64
Cu	24.27	17.15	22.73	37.94	35.09	27.78	26.84	32.42	41.03	29.99	38.22	35.00	23.09	36.32	41.27
Pb	0	0	0	0	0	0	0	0	0.12	0.05	0.14	0	0	0.03	0.22
Cd	0	0	0	0.09	0	0	0	0.15	0	0	0	0	0	0	0
Zn	2.04	1.06	1.41	7.43	6.54	4.29	3.15	6.65	7.12	1.11	7.71	2.86	1.98	7.15	8.19
Fe	4.33	5.07	4.90	0.30	0.66	2.52	3.43	0.53	1.06	5.27	0.01	4.10	4.43	0.37	0.11
Mn	0	0	0	0	0.33	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Sn	0	0.06	0	0	0	0	0.04	0	0	0	0	0	0.06	0	0
Sb	27.63	26.08	26.86	23.55	23.67	25.89	26.92	28.02	8.05	28.02	29.23	28.92	26.88	24.91	8.06
As	0	0	0	3.67	3.80	1.42	0.55	0.54	14.66	0	0	0	0	2.60	14.32
Bi	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.34	0	0	0	0	0
S	23.00	21.11	22.70	25.26	24.94	23.00	23.63	24.11	27.22	23.73	24.86	24.57	22.66	24.81	27.14
Total	99.59	99.45	99.47	100.06	100.37	99.64	100.37	100.16	100.38	99.56	100.28	99.94	99.58	99.36	99.95

Ttr-Zn: tetraedrit-(Zn); Ttr-Fe: tetraedrit-(Fe); Tnt-Fe: tennantit-(Fe); Attr-Fe: argentotetraedrit-(Fe); Kattr-Fe: kenoargentotetraedrit-(Fe).

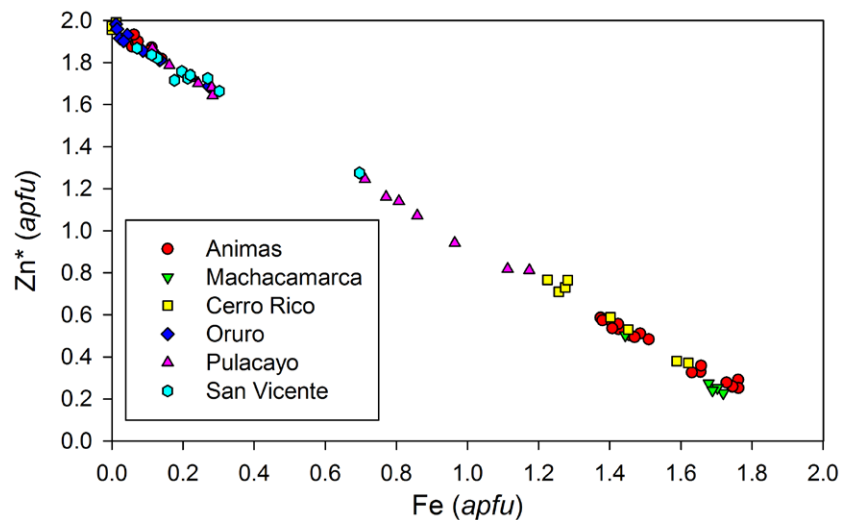
těžba je přes 10 000 tun Ag). Pocházejí odtud nejvýraznější světové ukázky andoritu, stanninu, jamesonitu a dalších minerálů.

Vzorek D174 (coll. J. Hyršl 6.5/108; obr. 9) je z větší části chemicky i opticky (v BSE) homogenní **tetraedit-(Zn)**. Zkoumán byl jeho asi 1.5 mm velký úlomek. Průměr osmi provedených bodových analýz poskytuje empirický vzorec  $(\text{Cu}_{5.51}\text{Ag}_{0.49})_{\Sigma 6.00} [\text{Cu}_{4.00}(\text{Zn}_{1.83}\text{Fe}_{0.11}\text{Cu}_{0.05}\text{Cd}_{0.02})_{\Sigma 2.01}]_{\Sigma 6.01} (\text{Sb}_{3.43}\text{As}_{0.57})_{\Sigma 4.00}\text{S}_{12.93}$ . Pouze při okraji zkoumaného úlomku jsou proporčně nevýznamné domény, v BSE obraze zřetelně tmavší, v nichž byly provedeny další čtyři analýzy. Ty odpovídají **tennantitu-(Zn)**. Průměr těchto čtyř analýz poskytl empirický vzorec  $(\text{Cu}_{5.91}\text{Ag}_{0.09})_{\Sigma 6.00} [\text{Cu}_{4.00}(\text{Zn}_{1.92}\text{Fe}_{0.03}\text{Cu}_{0.07}\text{Pb}_{0.02})_{\Sigma 2.04}]_{\Sigma 6.04} (\text{As}_{2.93}\text{Sb}_{1.03})_{\Sigma 3.96}\text{S}_{13.01}$ .

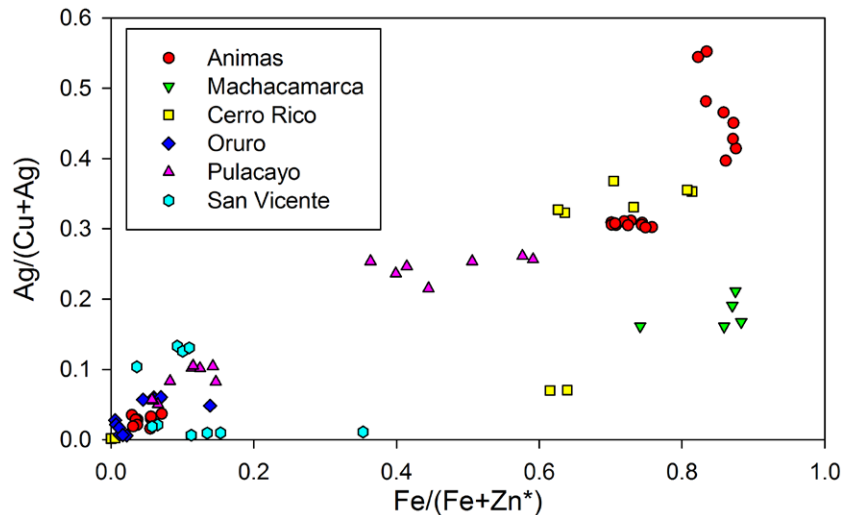
### Diskuse

Skupina tetraeditu 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  $M^{(2)}A_6 M^{(1)}(B_4 C_2) X^{(3)} X_4 S^{(1)} Y_{12} S^{(2)} Z_1$ , kde v A pozici vystupují  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\square$  (vakance); možné jsou ve spojení s vakancemi v pozici Z též skupiny  $(\text{Ag}_6)^{4+}$ ; v pozici B pak  $\text{Cu}^+$  nebo  $\text{Ag}^+$  v tetraedrické koordinaci; pozice C je obecně obsazována dvojmocnými prvky (typicky  $\text{Zn}^{2+}$  nebo  $\text{Fe}^{2+}$ , ale také  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  apod.), vzácněji i  $\text{Cu}^+$  nebo  $\text{Fe}^{3+}$  ve stejné koordinaci jako B; v pozici X se v trigonálně pyramidální koordinaci uplatňují  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  a  $\text{Te}^{4+}$ ; v aniontových pozicích pak vystupují  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$  (v tetraedrické koordinaci v pozici Y) a  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$  a  $\square$  v pozici Z ve specifické oktaedrické koordinaci (Moëlo et al. 2008; Biagioni et al. 2020a). Nedávno 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 dvacet sedm nových druhů, což podtrhuje chemickou variabilitu této skupiny.

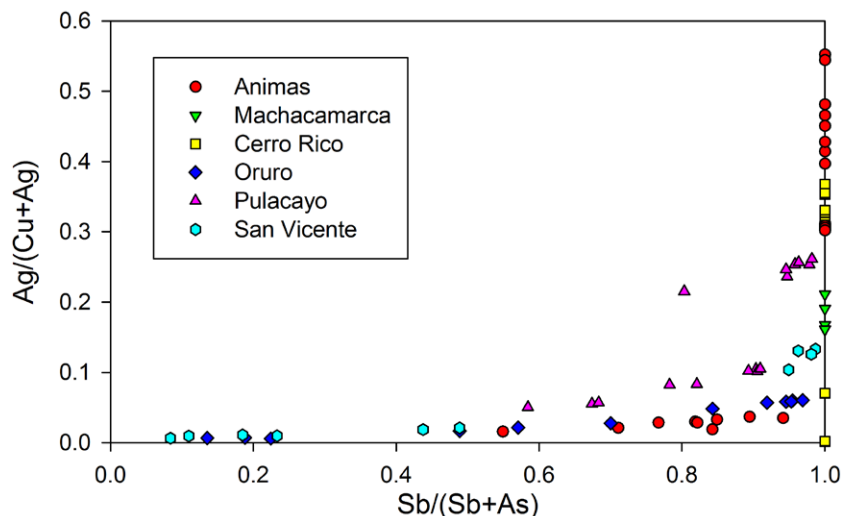
Obsahy Ag ve studovaných vzorcích takřka ideálně negativně koreluje s obsahy Cu (obr. 10), což je pro minerály skupiny tetraeditu charakteristické (Biagioni et al. 2020a). Stříbro vstupuje přednostně do strukturní po-



Obr. 12 Graf Fe vs.  $\text{Zn}^*$  (apfu) pro studované členy skupiny tetraeditu z Bolívie ( $\text{Zn}^* = \text{Zn} + \text{Cd} + \text{In} + \text{Pb} + \text{Mn} + \text{Sn}$ ).



Obr. 13 Graf  $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Zn}^*)$  vs.  $\text{Ag}/(\text{Cu} + \text{Ag})$  (apfu) pro studované členy skupiny tetraeditu z Bolívie ( $\text{Zn}^* = \text{Zn} + \text{Cd} + \text{In} + \text{Pb} + \text{Mn} + \text{Sn}$ ).



Obr. 14 Graf  $\text{Sb}/(\text{Sb} + \text{As})$  vs.  $\text{Ag}/(\text{Cu} + \text{Ag})$  (apfu) pro studované členy skupiny tetraeditu z Bolívie.

zice A, část vzorků z lokalit Animas a Cerro Rico s obsahy Ag > 3 *apfu* již náleží do série *freibergitu*. Vyšší obsahy Ag jsou doprovázeny uplatněním vakance v pozici Z (obr. 11); analýzy minerálu z lokality Animas s obsahy S < 12.5 *apfu* je tak nutno přiřadit ke kenoargentotetraedritu. V pozici D studovaných členů tetraedritové skupiny se dominantně projevují jen Zn a Fe, ostatní prvky byly zjištěny jen minoritně - do 0.13 *apfu* Mn ve vzorku D130 z lokality Pulacayo, do 0.04 *apfu* Sn ve vzorku D177 (Cerro Rico), lokálně do 0.05 *apfu* Pb a do 0.04 *apfu* Cd ve vzorku D174 (Oruro) a nepravidelné obsahy In do 0.01 *apfu* ve vzorcích D174 (Oruro) a D131 (San Vicente). Obsahy Zn a Fe zřetelně negativně korelují (obr. 12) a minimální odchylky od sumy  $Me^{2+} = 2$  *apfu* ukazují jen zcela minoritní zastoupení  $Cu^{2+}$  (do 0.11 *apfu*) v této pozici studovaných tetraedritů. Za zmínku stojí i zjištění takřka krajních Zn-dominantních členů, naopak nejvyšší zjištěné obsahy Fe dosahují jen hodnoty 1.76 *apfu* (obr. 12). Jak je zřejmé z grafu na obrázku 13, všechny studované minerály s významnějším zastoupením Ag (Animas, Cerro Rico, Machacamarcas a Pulacayo) jsou Fe-bohaté až dominantní, tento jev souvisí s uváděnou afinitou Ag zejména pro Fe-bohaté členy skupiny tetraedritu (Biagioni et al. 2020a). Současně platí i pro všechny Ag-bohatší členy zřetelná převaha Sb > As (obr. 14); argentotetraedrity-(Fe) a kenoargentotetraedrity-(Fe) z lokalit Animas (vzorky D129, D185) a Cerro Rico (D177) neobsahují As ani v minoritním množství.

#### Poděkování

*Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národního muzea (00023272 - cíl DKRVO 2019/2023 1.II.e).*

#### 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, MUSETTI S, VELEBIL D, PASERO M (2020b) Tetrahedrite-(Hg), a new „old“ member of the tetrahedrite group. *Mineral Mag* 84: 584-592
- BIAGIONI C, SEJKORA J, RABER T, ROTH P, MOËLO Y, DOLNÍČEK Z, PASERO M (2021) 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, MOËLO Y, MARCOUX E, MAURO D, DOLNÍČEK Z (2022) Tennantite-(Cu),  $Cu_{12}As_4S_{13}$ , from Layo, Arequipa Department, Peru: a new addition to the tetrahedrite-group minerals. *Mineral Mag* 86(2): 331-339
- CHETTY R, PREM Kumar DS, ROGL G, ROGL P, BAUER E, MICHOR H, SUWAS S, PUCHEGGER S, GIESTER G, MALLIK R.C. (2015) Thermoelectric properties of a Mn substituted synthetic tetrahedrite. *Phys Chem Chem Phys* 1: 1716-1727
- 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. *Adv Energy Mater* 3(3): 342-348
- MOËLO 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
- POUCHOU JL, PICOIR F (1985) “PAP” (φpZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: ARMSTRONG JT (ed): *Microbeam Analysis*. San Francisco Press, San Francisco: 104-106
- SEJKORA J, BIAGIONI C, VRTIŠKA L, MOËLO Y (2021) Zvěstovite-(Zn),  $Ag_6(Ag_4Zn_2)As_4S_{13}$ , a new tetrahedrite-group mineral from Zvěstov, Czech Republic. *Mineral Mag* 85: 716-724
- SEJKORA J, PLÁŠIL J, MAKOVICKY E (2022) Stibioústalečite,  $Cu_6Cu_6(Sb_2Te_2)Se_{13}$ , the first Te-Se member of tetrahedrite group, from the Ústaleč, Czech Republic. *J Geosci* 67(4): 289-297
- SUEKUNI K, TSURUTA K, KUNII M, NISHIATE H, NISHIBORI E, MAKI S, OHTA M, YAMAMOTO A, KOYANO M (2013) High-performance thermoelectric mineral  $Cu_{12-x}Ni_xSb_4S_{13}$  tetrahedrite. *J Appl Phys* 113(4): 043712
- SUEKUNI K, TOMIZAWA Y, OZAKI T, KOYANO M (2014) Systematic study of electronic and magnetic properties for  $Cu_{12-x}TM_xSb_4S_{13}$  (TM = Mn, Fe, Co, Ni, and Zn) tetrahedrite. *J Appl Phys* 115(14): 143702
- ŠKÁCHA P, PALATINUS L, SEJKORA J, PLÁŠIL J, MACEK I, 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
- VAN EMBDEN J, LATHAM K, DUFFY NW, TACHIBANA Y (2013) Near-infrared absorbing  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$  and  $Cu_3SbS_4$  nanocrystals: synthesis, characterization, and photoelectrochemistry. *J Amer Chem Soc* 135(31): 11562-11571
- VELEBIL D (2014) Příspěvek k poznání chemismu rtuťových tetraedritů: lokality Jedová hora (Česko), Rudňany, Rožňava, Nižná Slaná, Slovinky (Slovensko) a Maškara (Bosna a Hercegovina). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 22(1): 131-143
- VELEBIL D, LOSOS Z (2008) Rtuťí bohatý tetraedrit z Jedové hory u Neřežina a jeho doprovodné minerály. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 16(1): 56-60
- VELEBIL D, SEJKORA J (2018) Bismutem bohaté tennantity z Jáchymova (Česká republika). *Bull Mineral Petrolog* 26(2): 213-222
- VELEBIL D, MACEK I, SOUMAR J (2016) Příspěvek k poznání chemismu tetraedritů z českých lokalit: Příbram, Obecnice, Zvěstov, Mníšek pod Brdy, Ratibořské Hory, Stará Vožice, Jáchymov, Kutná Hora a Stříbrná Skalice. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 24(1): 132-143
- VELEBIL D, SEJKORA J, DOLNÍČEK Z (2020) Mn-nabohacené tetraedrity z rumunských ložisek Cavnic, Botesti a Sacaramb. *Bull Mineral Petrolog* 28(1): 161-169
- VELEBIL D, HYRŠL J, SEJKORA J, DOLNÍČEK Z (2021) Chemismus a klasifikace minerálů skupiny tetraedritu z ložisek v Peru. *Bull Mineral Petrolog* 29(2): 321-336