

<https://doi.org/10.46861/bmp.31.111>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

Mineralogická charakteristika barytové mineralizace z lokality Ruda-hájenska (hornoměstský rudní revír, silezikum)

Mineralogy of baryte mineralization from the locality Ruda-hájenska (Horní Město Ore District, Silesicum, Czech Republic)

ZDENĚK DOLNÍČEK^{1)*}, MIROSLAV NEPEJCHAL²⁾, VLASTIMIL FLÁŠAR³⁾ A JANA ULMANOVÁ¹⁾¹⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9;*e-mail: zdenek.dolnicek@nm.cz²⁾Žižkova 8, 787 01 Šumperk³⁾Bezděkov u Úsova 31, 789 73 Úsov

DOLNÍČEK Z, NEPEJCHAL M, FLÁŠAR V, ULMANOVÁ J (2023) Mineralogická charakteristika barytové mineralizace z lokality Ruda-hájenska (hornoměstský rudní revír, silezikum). Bull Mineral Petrolog 31(2): 111-122 ISSN 2570-7337

Abstract

The previously unknown remnants of old mining activity were recently found at the locality Ruda-hájenska in the SW part of the Horní Město Ore District (Northern Moravia, Czech Republic). Partly weathered fragments of baryte mineralization in association with acid metavolcanites of the Vrbno Group (Devonian, Silesicum) were found in the dump material. Baryte mineralization exhibits a fine-grained marble-like appearance and locally contains minor disseminated pyrite. A detailed mineralogical study also revealed the presence of trace amount of other hypogene sulphides (galena and sphalerite), whose chemical composition is similar to those reported from the Horní Město Ore District. In addition, baryte also contains individual grains or aggregates of quartz, K-feldspar, and muscovite, which are often corroded and replaced by baryte. The silicates contain negligible amount of Ba (up to 0.02 *apfu*), which is only slightly higher than those in the same mineral phases from the host metavolcanic rock. The isotope composition of sulphur in baryte and pyrite indicates at least two different sources of sulphur (marine sulphate and likely sulphur leached from wall rocks) and isotope disequilibrium between co-existing minerals. The texture and mineral composition of the studied mineralization resemble metamorphosed baryte mineralizations occurring in the wider area (including local stratiform baryte bodies), but the absence of elevated contents of Ba in feldspars and especially in mica contradicts with an idea of Variscan metamorphic re-crystallization of the studied mineralization together with its host rock environment under the greenschist facies conditions. Therefore, one cannot exclude the possibility that it can be a post-metamorphic vein mineralization, which experienced intense deformation and recrystallization at very low temperatures, associated with rejuvenation of fault-related tectonic activity. The supergene mineral phases are represented especially by *limonite*, less frequent are minerals of the hollandite group (hollandite, coronadite, cryptomelane), anglesite, cerussite, and a not very well identified Ce-mineral, most likely cerianite-(Ce). Supergene origin is also presupposed for rarely found acanthite.

Key words: Ruda, Horní Město Ore District, old mining, hydrothermal mineralization, baryte, sulphur isotopes, Vrbno Group, Bohemian Massif

Obdrženo 18. 9. 2023; přijato 3. 11. 2023

Úvod

V okolí Horního Města u Rýmařova probíhala po staletí těžba železných rud a barevných kovů. Ložisková oblast se táhne od Skal u Rýmařova na severovýchodě, přes centrum v oblasti Horního Města, až k Rudě na jihozápadě. Přestože byla tato oblast v minulosti objektem opakovaných báňsko-historických průzkumů, vyhledávacích akcí, těžebních aktivit i mineralogických výzkumů, stále se objevují nové poznatky jak k topografii dolování, tak k mineralogii zdejšího zrudnění. Pokud jde o přehled starších mineralogických a ložiskových výzkumů, odkazujeme čtenáře zejména na zevrubné studie Fojta et al. (2007a,b), jež byly z pohledu mineralogie v pozdější době doplněny drobnějšími studiemi Dolníčka a Nepejchala (2019) a Dolníčka et al. (2019).

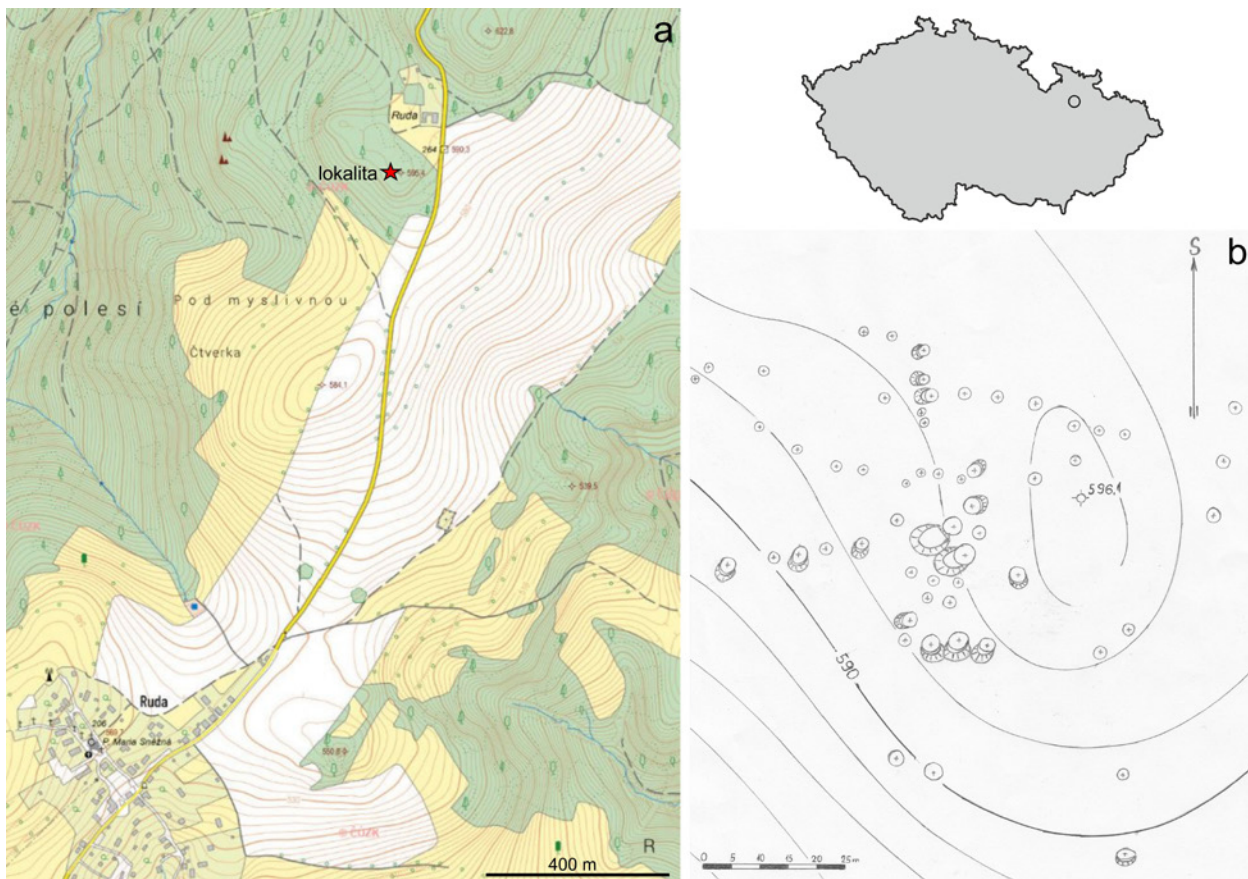
V oblasti jihozápadního okraje hornoměstské rudní oblasti se železné rudy i rudy barevných kovů v minulos-

ti těžily, respektive hledaly, zejména v okolí Rudy (místní část obce Tvrdkov). Pozůstatky starých důlních děl na železné rudy a místa, kde se nacházely, jsou v okolí této sídelní jednotky z větší části známy. Je to dáno tím, že těžba této komodity byla ukončena až na počátku 19. století. Dobývání drahých kovů, především stříbra a v menší míře zlata, zde bylo ukončeno na konci 17. století. Drobnější pokusy o znovuootevření některých důlních děl se objevily ještě později, a to v průběhu 18. století a v malé míře ještě v polovině 19. století. Zprávy o nich jsou známy pouze z citací autorů zabývajících se touto problematikou v pozdějších staletích, nebo z dobových zpráv jednotlivých panství. Většina stop po těchto důlních dílech však v terénu v důsledku novodobých aktivit zanikla. Přesto však z lokality Ruda (bez přesnějšího označení místa) pochází novodobý Kučerův nález vzorku galenitu (Kruťa 1966), uložený ve sbírkách Moravského zemského muzea v Brně.

V roce 2022 se podařilo nalézt neznámé důlní dílo přibližně 120 m jz. od samoty Ruda-hájek. Na současných i starších mapách je dané místo označeno pouze jako Ruda (obr. 1a). Proto v řadě případů docházelo k mylným interpretacím a pátrání po pozůstatcích dolování se soustřeďovalo z velké části na blízké okolí stejnojmenné místní části (hlavní sídelní jednotky) Ruda, jejíž centrum leží od hájenky asi 1.5 km jižněji. Novák (1987) oblast zájmové lokality označuje jako Ruda-sever.

Řada piněk a zasutých šachtic se na lokalitě nachází v okolí vrcholu kóty 596.1 m n. m. (na některých mapách je uváděna nadmořská výška této kóty 595.4 m; obr. 1b, 2).

Dochované jámy mají kruhový tvar a dosahují průměru až 4 m a hloubky až 1.5 m. Větší jámy u sebe mají po svahu dolů odvaly o výšce až 1.5 m na ploše do 15 m². V centrální části území se nalezené objekty řadí ve směrech S - J, Z - V či ZSZ - VJV (obr. 1b). Jak ukazují pozůstatky, pokusy s těžbou zde s největší pravděpodobností probíhaly již ve starších dobách. Podle tehdejší metodiky se důlní díla zpravidla zakládala na starších pozůstatcích důlních prací. V haldovém materiálu se podařilo nalézt úlomky barytové mineralizace o velikosti až 10 cm, často s *limonitizovaným* pyritem, případně drobná hnízda pyritu v hornině nebo přímo v barytu. O podobném nálezů se



Obr. 1 Pozice zájmové lokality (a) a topografická situace pozůstatků po dolování (b). Podkladová topografická mapa převzata z portálu Českého úřadu zeměměřického a katastrálního (www.cuzk.cz).



Obr. 2 Pozůstatky po dolování patrné v terénu. Foto M. Nepejchal, stav z března 2023.

zmiňuje zpráva z roku 1769, kdy se v oblasti Páleniska (Brändten) našla žíla křemene a bílé horniny (Spath - baryt?) se sporadickým výskytem galenitu (Novák 1987). Na základě toho těžaři usoudili, že se jedná o „dobrou“ žílu. Další zpráva je z roku 1851, v níž se hovoří o štole v oblasti 2. pásma Fe rud (Ruda-sever), ve které byl nalezen „měkký křemen“. Žíla byla ovšem „hluchá“ (Novák 1987). Na základě zmíněných zpráv staří prospektoři předpokládali výskyt polymetalického zrudnění spolu s barytem.

Řada menších pinek se také nalézá směrem k severovýchodu od uvedeného místa výskytu barytu. Při detailnějším průzkumu odvalů obklopujících pinky však nebyly nalezeny žádné indicie výskytu rudních minerálů.

V tomto příspěvku přinášíme výsledky mineralogického studia vzorků, odebraných z pozůstatků po starém dolování na kótě 596.1 m n. m. Podrobnější laboratorní výzkum se soustředil na vzorky obsahující baryt a případně i makroskopicky viditelné rudní minerály. Mineralogickou charakteristiku doplňujeme orientačním izotopickým studiem síry.

Geologická pozice

Geologické podloží je v zájmové oblasti tvořeno horninami vrbenské skupiny sílezika. Podle geologické mapy 1: 50 000 je horninové prostředí lokality reprezentováno hlavně acidními metatufy s menšími polohami porfyroidů (metakvarceratofyrů), náležejícím tzv. vulkanickému (hornoměstskému) komplexu. Původně šlo o kyselá až intermediální vulkanity devonského stáří charakteru rhyolitů, dacitů až trachytů a jejich tufy, které byly v průběhu variské orogeneze metamorfovány ve facii zelených břidlic (Souček 1978). René a Šrein (2001) na základě studia chloritoidových břidlic v oblasti Horního Města vyčíslili P-T podmínky variské regionální metamorfózy na 350 - 400 °C při tlaku 400 - 500 MPa. Metamorfní rekrystalizace byla v případě masivních vulkanitů velmi slabá, pokročilejší je u tufů a sedimentů. Diskutabilní je v dané oblasti intenzita naložených alterací související s formováním stratiformních sulfidických rud (viz Fojt et al. 2007a).

Materiál a metodika

Všechny studované vzorky byly odebrány autorem předložené studie (MN) v průběhu roku 2022. Z reprezentativních vzorků byly následně diamantovou pilou vyřezány mineralogicky zajímavější partie a z nich byly (P. Sečkář, KU Bratislava) zhotoveny nábrusy. Část odebrané mineralizace byla rozdrčena v litinovém moždíři, vyšlíchována na prospektorské pánvi a ze získaných těžkých podílů byly rovněž zhotoveny zalévané leštěné preparáty pro mikroskopické studium. Dokumentace zhotovených preparátů v odraženém

polarizovaném světle byla provedena na polarizačním mikroskopu Nikon Eclipse ME600 vybaveném digitální kamerou Nikon DXM1200F.

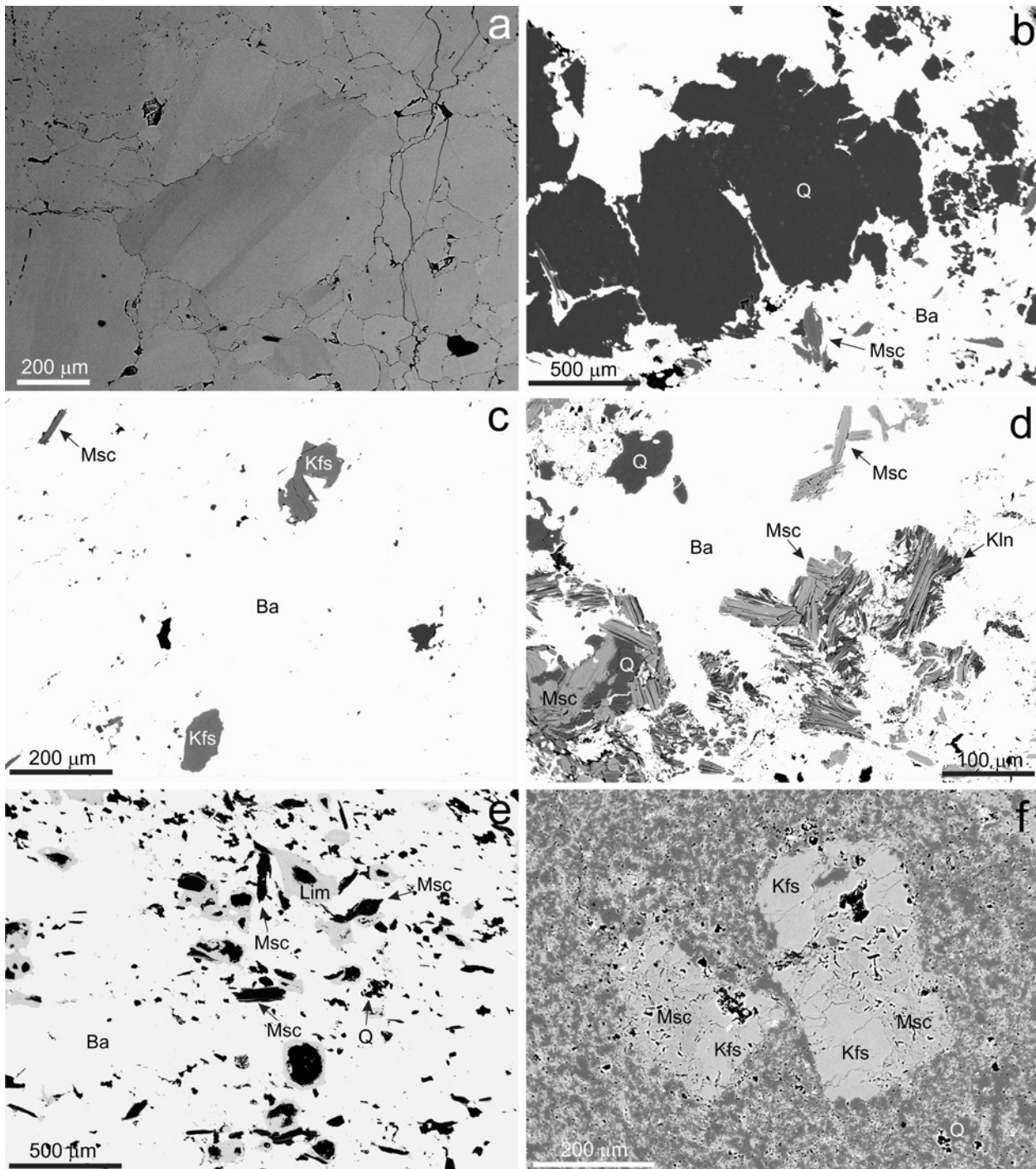
Následně byly nábrusy vakuově napařeny uhlíkovou vrstvou o tloušťce 30 nm a studovány na elektronové mikrosondě Cameca SX-100 (Národní muzeum, Praha). Na přístroji byly pořízeny snímky ve zpětně odražených elektronech (BSE), provedena identifikace jednotlivých fází pomocí energiově disperzních (EDS) spekter a kvantitativně měřeno chemické složení vybraných fází ve vlnově disperzním (WDS) modu. Kvantitativní analýzy kyslíkatých minerálů byly provedeny za následujících podmínek: urychlovací napětí 15 kV, proud svazku 20 nA (fáze blízká cerianitu), respektive 10 nA (všechny ostatní fáze) a průměr elektronového svazku mezi 0.7 a 4 μm. Ve fázi blízké cerianitu byly měřeny obsahy Al, As, Ba, Bi, Ca, Ce, Cl, Cu, Dy, Eu, Er, F, Fe, Gd, Hf, Ho, K, La, Lu, Mg, Mn, N, Na, Nd, P, Pb, Pr, S, Sc, Si, Sm, Sr, Tb, Th, Ti, Tm, U, V, Y, Yb a Zr, v barytu Al, Ba, Ca, Co, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, P, S, Si, Sr a Zn, v živicích Al, Ba, Ca, Cs, Cu, Fe, K, Mg, Mn, N, Na, P, Pb, Rb, Si, Sr a Zn a ve slídách a minerálech hollanditové skupiny obsahy Al, Ba, Ca, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, F, Fe, K, Mg, Mn, N, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Si, Ti, V a Zn. Při analýzách byly použity následující standardy a analytické čáry: albit (NaKα), almandin (AlKα, FeKα), antimonit (SbLα), apatit (PKα), baryt (BaLα), Bi (BiMα), BN (NKα), celestin (SKα, SrLβ), CePO₄ (CeLα), Co (CoKα), Cr₂O₃ (CrKα), Cs-sklo (CsLα), diopsid (MgKα), DyPO₄ (DyLβ), ErPO₄ (ErLα), EuPO₄ (EuLα), GdPO₄ (GdLα), halit (ClKα), hematit (FeKα), Hf (HfMα), HoPO₄ (HoLβ), chalkopyrit (CuKα), klinoklas (AsLα), LaPO₄ (LaLα), LiF (FKα), LuPO₄ (LuLα), NdPO₄ (NdLβ), Ni (NiKα), PrPO₄ (PrLβ), Rb-Ge-sklo (RbLα), rononit (MnKα), sanidin (KKα, SiKα, AlKα), ScVO₄ (ScKα), SmPO₄ (SmLα), TbPO₄ (TbLα), Th (ThMα), TiO₂ (TiKα), TmPO₄ (TmLα), UO₂ (UMα), V (VKα), vanadinit (PbMα), wollastonit (CaKα, SiKα), wulfenit (MoLα), YbPO₄ (YbLα), YVO₄ (YLα), zinkit (ZnKα) a zirkon (ZrLα). Při bodových analýzách sulfidů bylo použito urychlovací napětí 25 kV, proud svazku 20 nA a průměr elektronového svazku 0.7 μm. Použité standardy a analytické čáry: albit (NaKα), Ag (AgLα), Au (AuMα), baryt BaLα, Bi₂S₃ (BiMβ), CdTe (CdLα), Co (CoKα), CuFeS₂ (CuKα, SKα), FeS₂ (FeKα), GaAs (GaLα), Ge (GeLα), HgTe (HgLα), InAs (InLα), Mn (MnKα), NaCl (ClKα), NiAs (AsLβ), Ni (NiKα), PbS (PbMα), PbSe (SeLβ), PbTe (TeLα), sanidin (KKα), Sb₂S₃ (SbLα), Sn (SnLα) a ZnS (ZnKα). Měřicí časy na piky se

Obr. 3 Makroskopický vzhled barytové mineralizace. V jádře vzorku je zachována drobná nenavětřalá partie se zachovalým pyritem. Šířka vzorku 10.5 cm. Sběr M. Nepejchal, foto J. Ulmanová.



pohybovaly obvykle mezi 10 a 30 s (pro dusík 120 s), měřicí časy pozadí trvaly polovinu času měření na píku. Načtená data byla přepočítána na obsahy oxidů vyjádřené v hm. %, s použitím standardní PAP korekce (Pouchou a Pichoir 1985). Získaná data byla korigována na koincidence P vs. Ca, La vs. Dy, Eu vs. Dy, F vs. Ce, Bi vs. Ce a Th vs. U. Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou uvedeny v tabulkách, byly ve všech případech pod mezí stanovitelnosti. Obsah kyslíku v kyslíkatých fázích byl do počten ze stechiometrie.

Monominerální ručně separované vzorky pyritu a barytu byly také analyzovány na izotopové složení síry (Česká geologická služba Praha). Práškováný pyrit byl smíchán s V_2O_5 , reakční směs byla poté vložena do cínové kapsule a reagována při 1000 °C v prvkovém analyzátoru Carlo Erba NC 1500. Baryt byl rozkládán se směsí SiO_2 a V_2O_5 při 1000 °C. Uvolněný SO_2 byl vyseparován z reakční plynné směsi na chromatografické koloně Porapak QS a následně izotopicky analyzován na hmotnostním spektrometru Thermo Finnigan MAT 251. Výsledky



Obr. 4 Minerální asociace a vývin minerálů ze studované mineralizace na BSE snímcích. a - dlažbovitý agregát zrn barytu, tmavší partie mají vyšší obsah Sr. b - zatlačování křemene (Q) barytem (Ba). Msc - muskovit. c - koroze izolovaných zrn K-živce (Kfs) barytem. d - silikáty bohatá partie s polykrystalickými agregáty muskovitu, místy obrůstáných minerálem z kaolinitové skupiny (Kln). e - jednotlivá individua muskovitu roztroušená v barytu s obsahem zcela limonitizovaného pyritu (Lim). f - zatlačování vyrostlic K-živce z okolního porfyrického keratofyru jemnozrným muskovitem. Všechny snímky Z. Dolníček.

izotopových analýz jsou konvenčně vyjádřeny pomocí veličiny δ jako ‰ odchylka od mezinárodního standardu V-CDT. Chyba stanovení (včetně chemické přípravy a čištění plynu k měření) je menší než ± 0.2 ‰.

Výsledky

Charakteristika zjištěné mineralizace

V haldovém materiálu pocházejícím z jam a pinek na lokalitě Ruda-hájovna byla zjištěna přítomnost úlomků barytové mineralizace o velikosti až 10 cm. V řadě případů je na vzorcích zachycen i kontakt s okolní horninou, jíž jsou různé typy keratofyru (afanitické i porfyrické s vyrostlicemi K-živců). Postižení okolní horniny hydrotermálními alteracemi není na vzorcích vzhledem k jejich navětrání makroskopicky patrné. Baryt je vždy jemnozrný, mramorového vzhledu. Často obsahuje vtroušená izolovaná zrna pyritu o velikosti až 1 mm, ten je však na většině nalezených vzorků kompletně limonitizován. Výjimkou jsou větší nepopraskané kusy barytové mineralizace, v jejichž středech bývá ještě zachován nezvětralý pyrit (obr. 3). V důsledku zvětření pyritu získává původně bílá či nažlá barytová mineralizace okrové či hnědé zbarvení (obr. 3). Některé vzorky mají i černou barvu, způsobenou impregnací supergenními minerály Mn. Makroskopicky není na odebraných vzorcích patrný žádný gradient v zrnitosti barytu.

Podrobnější mineralogické studium na elektronové mikroskopie ukázalo poměrně jednoduché minerální složení. Převažující baryt je doprovázen sulfidy (hlavně pyritem, zcela ojediněle i galenitem a sfaleritem), křemenem, K-živcem, muskovitem a minerálem z kaolinitové skupiny. Supergenní minerály jsou reprezentovány limonitem, cerusitem, anglesitem, minerály ze skupiny hollanditu a pravděpodobným cerianitem-(Ce). Pravděpodobně supergenní či cementační fázi je i akantit.

Baryt vytváří masivní zrnité agregáty bez dutin s granoblastickou strukturou, které tvoří základní matici studované mineralizace, v níž jsou uzavírána jednotlivá zrna či shluky zrn všech ostatních hypogenních minerálních fází. Některé fáze, zejména křemen a K-živec, méně výrazně muskovit, baryt zatlačuje. Jednotlivá zrna barytu jsou vždy xenomorfně omezená, izometrického či mírně protaženého tvaru. Dosahují velikosti obvykle kolem 0.5 mm, v maximech až 0.8 mm v nejdelším rozměru. V BSE obraze je ojediněle patrná nevýrazná difuzní zonalita barytových zrn, způsobená variabilitou v obsazích Sr; častěji lze konstatovat rozdíly v chemismu u sousedících zrn (obr. 4a). Chemismus barytu je jednoduchý, vedle základních složek (Ba, S, O) byly ve všech analýzách zjištěny slabě zvýšené obsahy Sr (tab. 1), odpovídající 0.9 - 3.4 mol. % celestinové komponenty. Obtížně interpretovatelné jsou ve většině analýz naměřené malé obsahy Na (0.06 - 0.15 hm. % Na₂O; tab. 1), které snad odrážejí složení roztoků uzavřených ve fluidních inkluzích.

Křemen vytváří izometrická zrna o velikosti až 2 mm a jejich shluky, uzavírané spolu se silikáty v barytové matici, a to hlavně při kontaktu s okolní horninou. Jeho zrna jsou vždy xenomorfně omezená a zřetelně zatlačovaná barytem od okrajů a podél trhlin (obr. 4b).

K-živec je spolu s křemenem a muskovitem uzavírán v jemnozrné barytové hmotě. K-živec představuje z uvedených fází nejméně zastoupenou složku. Jeho zrna se vyskytují buď samostatně (obr. 4c), nebo ve srůstech s křemenem a/nebo muskovitem, a to zejména při kontaktu barytové mineralizace s okolní horninou. Na styku

s barytem je K-živec barytem vždy zřetelně korodován. Chemické složení (tab. 2) odpovídá velmi čistému K-živci (93.9 - 95.4 mol. % Or složky) s jen malou příměsí složek albitové (3.1 - 4.0 mol. % Ab), celsianové (1.3 - 2.3 mol. % Cn) a ojediněle i slawsonitové (max. 0.7 mol. % Slw). Pro srovnání (obr. 5) byl analyzován i K-živec vyrostlic v okolním porfyrickém kyselém keratofyru (obr. 4f) - výsledky ukázaly ještě nižší obsahy albitové a celsianové složky (Or_{97.5-99.4}Ab_{0.6-1.8}Cn_{0.0-0.7}Slw_{0.0-0.6}; tab. 2).

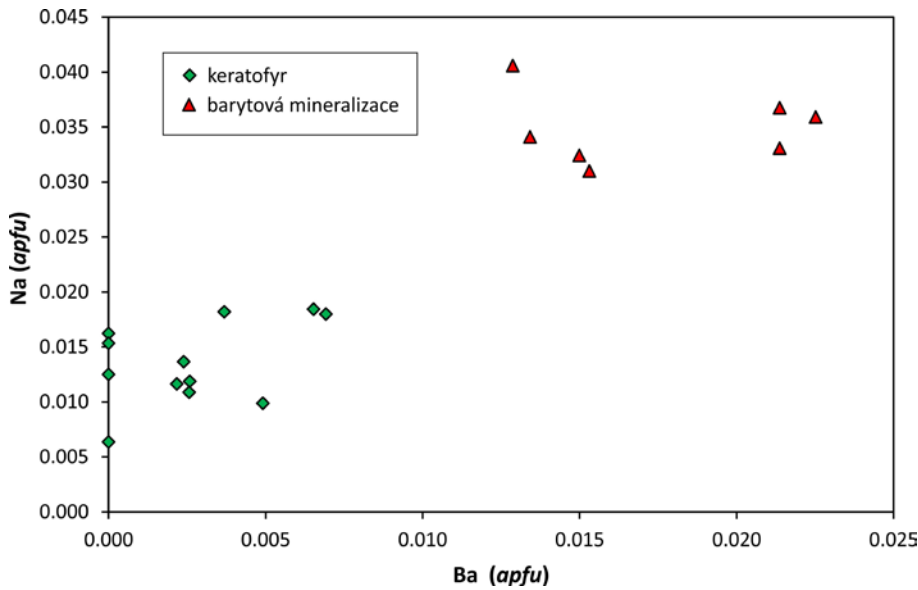
Světlá slída je poměrně hojnou vedlejší komponentou barytové mineralizace, a to hlavně v partiích přiléhajících k okolní hornině. Vytváří obvykle hypautomorfně omezené nedeformované tabulky o délce až 200 μm, vzájemně často subparalelně orientované, jednotlivě uzavírané v barytové matici (obr. 4b-e). V blízkosti kontaktů s okolním keratofyrem jsou přítomny i větší shluky několika různě orientovaných zrn s hypautomorfním i xenomorfním omezením, často srůstající s křemenem a/nebo K-živcem (obr. 4d). Slída je barytem zatlačována většinou jen nepatrně, relativně časté jsou slabé proniky barytu podél štěpnosti slídy (obr. 4d). Přepočítání WDS analýz slídy (tab. 3) na bezvodou bázi 11 atomů kyslíku ukázal obsah Si vždy vyšší než je teoretická hodnota 3 *apfu* (3.17 - 3.30 *apfu*), jenž je kompenzován nižšími obsahy

Tabulka 1 Příklady chemického složení barytu z lokality Ruda-hájovna. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty *apfu* jsou vypočítány na základ jednoho atomu Ba+Sr.

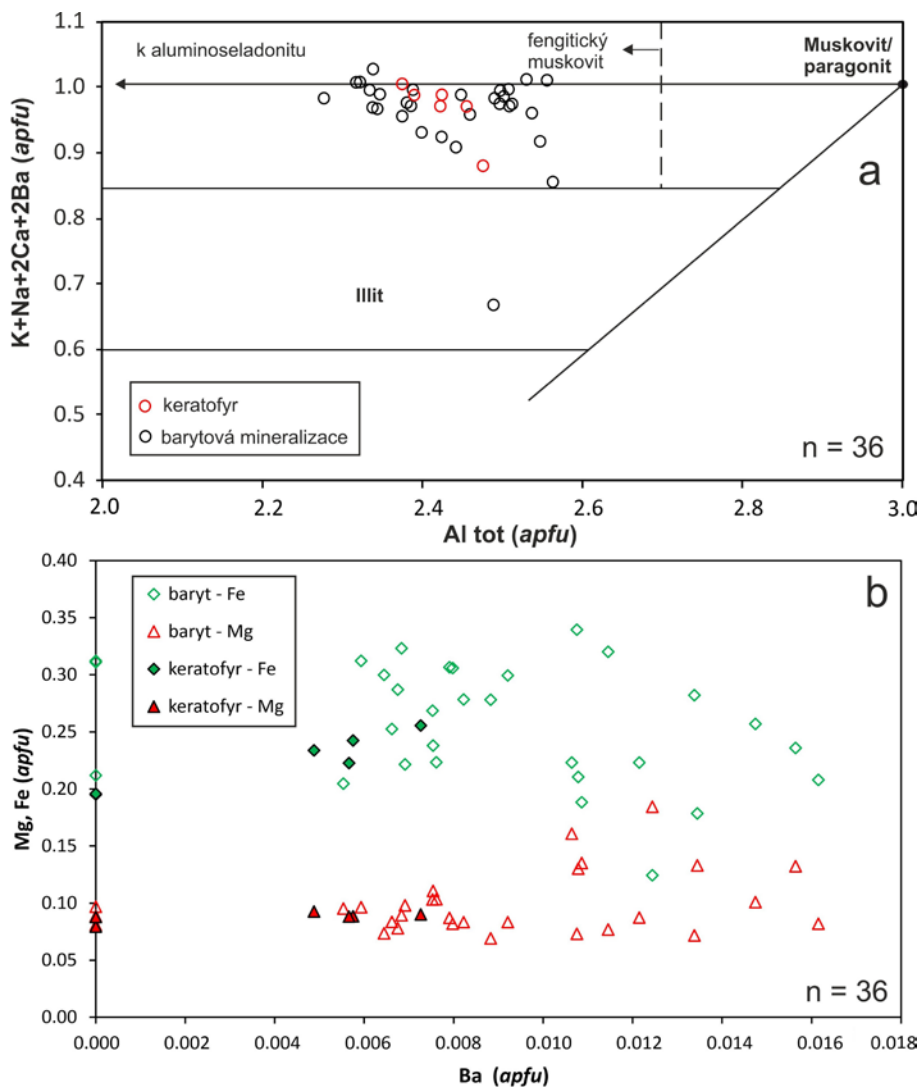
An. č.	1	2	3	4	5	6
SO ₃	34.28	34.32	34.60	33.96	34.31	34.55
SrO	0.41	0.71	0.97	1.11	1.27	1.54
BaO	64.90	65.07	65.03	63.44	64.28	64.20
Na ₂ O	0.14	0.15	0.09	0.08	0.06	0.12
Celkem	99.73	100.25	100.69	98.59	99.92	100.41
S ⁶⁺	1.002	0.994	0.997	0.999	0.993	0.995
Sr ²⁺	0.009	0.016	0.022	0.025	0.028	0.034
Ba ²⁺	0.991	0.984	0.978	0.975	0.972	0.966

Tabulka 2 Příklady chemického složení K-živce z barytové mineralizace (Ba) a okolního keratofyru (K) z lokality Ruda-hájovna. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty *apfu* jsou vypočítány na základ osmi atomů kyslíku, obsahy koncových členů v mol. % bdl - pod mezí stanovitelnosti.

An. č.	1	2	3	4	5	6
Pozice	Ba	Ba	Ba	Ba	K	K
SiO ₂	62.96	62.41	62.72	64.33	64.54	63.98
Al ₂ O ₃	18.07	17.91	18.06	18.74	18.36	18.02
BaO	1.15	0.80	0.72	1.24	0.38	bdl
Na ₂ O	0.40	0.35	0.37	0.40	0.20	0.07
K ₂ O	15.73	16.04	15.97	15.63	16.20	16.34
Celkem	98.31	97.51	97.84	100.34	99.68	98.41
Si ⁴⁺	2.985	2.983	2.983	2.981	2.998	3.005
Al ³⁺	1.010	1.009	1.012	1.024	1.005	0.998
Ba ²⁺	0.021	0.015	0.013	0.023	0.007	bdl
Na ⁺	0.037	0.032	0.034	0.036	0.018	0.006
K ⁺	0.951	0.978	0.969	0.924	0.960	0.979
Catsum	5.004	5.018	5.012	4.987	4.988	4.989
Cn	2.1	1.5	1.3	2.3	0.7	0.0
Ab	3.6	3.2	3.4	3.7	1.8	0.6
Or	94.2	95.4	95.3	94.1	97.5	99.4



Obr. 5 Variace v obsazích Na a Ba v draselném živci ze studované barytové mineralizace a z vyrostlic v okolním porfyrickém keratofyru.



Obr. 6 Porovnání chemismu světlých slíd ze studované barytové mineralizace a z okolního keratofyru. a - diagram I^{tot} vs. Al^{tot} (Maydagán et al. 2016), hraniční meze pro illit byly aktualizovány podle Riedera et al. (1998). b - variabilita v obsazích Ba, Mg a Fe.

Al (2.28 - 2.56 apfu) a zvýšenými obsahy Fe (0.12 - 0.34 apfu) a Mg (0.07 - 0.18 apfu). Obsah mezivrstevních kationtů kolísá mezi 0.86 a 1.03 apfu; jediná je výrazně nižší hodnota 0.67 apfu. Dominuje mezi nimi K, zatímco obsahy dalších prvků jsou velmi malé (0.01 - 0.02 apfu Na, 0.00 - 0.02 apfu Ba, 0.00 - 0.01 apfu Ca). Uvedené charakteristiky odpovídají většinou **fengitickému muskovitu**, v jediném případě **illitu** (obr. 6a). Obsah F je nízký (0.05 - 0.11 apfu). Pro srovnání byla studována i světlá slída z okolního keratofyru. Ta vytváří jen jemnozrné (velikost individuí v jednotkách μm) agregáty zatlačující vyrostlice K-živce (obr. 4f), nikdy nebyl zaznamenán výskyt v podobně „hrubě krystalickém“ vývinu jako v barytu. Chemické složení je velmi dobře srovnatelné s výše charakterizovaným **fengitickým muskovitem** z barytové mineralizace ($Si = 3.25 - 3.29$ apfu, $Al = 2.38 - 2.47$ apfu, $Fe = 0.20 - 0.26$ apfu, $Mg = 0.08 - 0.09$ apfu, $F = 0.07 - 0.11$ apfu, $I^{tot} = 0.88 - 1.01$ apfu; tab. 2, obr. 6a,b). Obsahy Na a Ba jsou v maximech nižší než u muskovitu z barytové mineralizace (< 0.01 apfu; obr. 6b).

Minerál z kaolinitové skupiny místy srůstá s muskovitem. Vytváří v BSE obraze tmavší tabulky o délce až desítek μm obrůstající muskovit (obr. 4d). Kvantitativní WDS analýzy nebyly pořízeny, v EDS spektru byly vedle Al a Si zaznamenány i malé příměsi K a Fe.

Pyrit je v řadě vzorků akcesorickou až vedlejší složkou studované barytové mineralizace. Vytváří jednotlivá izometrická zrna s automorfním až xenomorfním omezením a jejich shluky, vtroušené v barytové matici (obr. 3). Zrna pyritu dosahují velikosti do 1 mm. V odraženém světle jsou homogenní, bez patrné zónalnosti i anizotropie. V okrajových částech vzorků bývají zcela **limonitizována** (obr. 3, 4e). Ojedinele pyrit obsahuje drobné inkluze sfaleritu a/ nebo galenitu (obr. 7a). Ani v BSE obraze není u pyritu

patrná žádná kompoziční zonalita. WDS analýzy ukázaly vedle Fe a S jen nepatrnou příměs Pb (max. 0.001 *apfu*).

Galenit je ve studované mineralizaci velmi vzácnou akcesorií. Jeho okrouhlé inkluze dosahující velikosti až 80 μm (jen zcela ojediněle však přes 15 μm) bývají nejčastěji uzavřeny v barytu. Ojediněle byla inkluze galenitu uzavřena v zrnu sfaleritu obklopeném barytem (obr. 7b). Rovněž ojediněle byl výskyt galenitu nepravidelného tvaru ve srůstu se sfaleritem, přičemž jejich hostitelskou fází je zrn pyritu (obr. 7a). Největší nalezené zrn galenitu bylo podél hranice s okolním barytem slabě zatlačováno jemnozrnným **cerusitem** a **anglesitem**. Chemické složení galenitu je poměrně jednoduché. Téměř průběžnou příměsí, zastiženou skoro ve všech provedených analýzách, je Sb, jehož obsahy dosahují do 0.006 *apfu*, a Cl s obsahy do 0.005 *apfu* (tab. 4). V některých analýzách byly zjištěny i velmi malé příměsi Ag (do 0.005 *apfu*) a/nebo In (do 0.002 *apfu*).

Sfalerit je rovněž velmi vzácný. Podobně jako galenit vytváří mikroskopické inkluze o velikosti do 25 μm v barytu či pyritu, většinou samostatně, ojediněle ve srůstech s galenitem (obr. 7a). Zcela výjimečně uzavírají sfaleritové inkluze ještě menší inkluze galenitu (obr. 7b). Tvar zrn je vždy izometrický, omezení xenomorfní až hypautomorfní. V obraze BSE je homogenní. WDS analýzy (tab. 4) ukázaly kolísavé malé příměsi Fe (0.003 - 0.050 *apfu*), méně Cd (0.002 - 0.005 *apfu*) a ve stopách i In (< 0.0004 *apfu*). Vyšší obsahy Fe vykazaly pouze sfalerity uzavřené v pyritu.

Akantit byl zastižen velmi vzácně pouze v jediném nábrusu. Jeho mikroskopické agregáty (ne větší než 8 μm) pronikají podél intergranulár barytu (obr. 7c). Minerál byl vzhledem k jeho nepatrné velikosti identifikován pouze na základě EDS spektra.

Mn-oxidy v jednom vzorku podél puklin silně impregnují navětralý keratofyr na kontaktu s barytovou mineralizací. Zčásti pseudomorfuji jak jemnozrnnou základní

matrici horniny, tak i K-živcové vyrostlice (obr. 7d). Nejčastěji vytvářejí nepravidelné agregáty, které představují částečné či úplné výplně trhlin a korozních dutin. V případě neúplných výplní větších dutin je v BSE obraze patrná

Tabulka 3 Příklady chemického složení muskovitu z barytové mineralizace (Ba) a okolního keratofyru (K) z lokality Ruda-hájek. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty *apfu* jsou vypočítány na bezvodou bázi 11 atomů kyslíku. bdl - pod mezí stanovitelnosti. I^{tot} - obsah mezivrstevních kationtů.

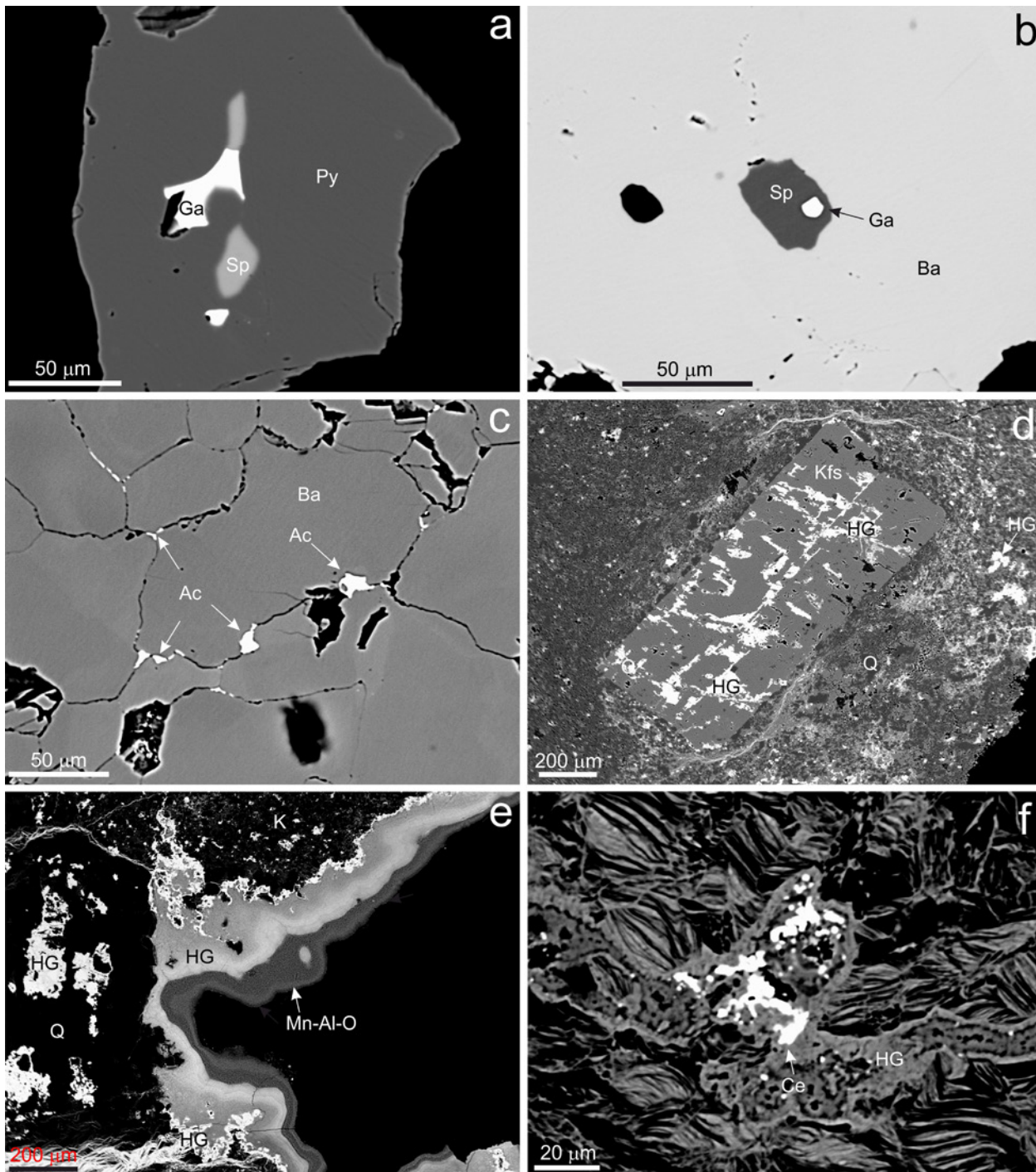
An. č.	1	2	3	4	5	6
Pozice	Ba	Ba	Ba	Ba	K	K
SiO ₂	46.56	47.51	46.74	48.24	48.01	47.46
TiO ₂	0.53	0.24	0.41	0.27	0.08	0.15
Al ₂ O ₃	30.32	31.24	30.98	30.66	30.54	29.92
MgO	1.29	1.34	0.95	0.83	0.78	0.88
FeO	4.10	3.33	3.70	4.47	3.42	4.45
BaO	0.58	0.41	bdl	0.25	bdl	0.27
Na ₂ O	0.10	0.07	0.12	0.09	0.05	0.05
K ₂ O	10.41	11.04	11.10	10.25	11.08	10.84
F	0.30	0.48	0.50	0.47	0.31	0.49
Celkem	94.42	95.85	94.78	95.69	94.60	94.68
Si ⁴⁺	3.204	3.213	3.202	3.260	3.275	3.260
Ti ⁴⁺	0.027	0.012	0.021	0.014	0.004	0.008
Al ³⁺	2.459	2.490	2.501	2.442	2.455	2.422
Mg ²⁺	0.132	0.135	0.097	0.084	0.079	0.090
Fe ²⁺	0.236	0.188	0.212	0.253	0.195	0.256
Ba ²⁺	0.016	0.011	bdl	0.007	bdl	0.007
Na ⁺	0.013	0.009	0.016	0.012	0.007	0.007
K ⁺	0.914	0.952	0.970	0.884	0.964	0.950
F ⁻	0.065	0.103	0.108	0.100	0.067	0.106
Catsum	7.002	7.011	7.019	6.953	6.979	7.000
I^{tot}	0.959	0.983	0.986	0.909	0.971	0.971

Tabulka 4 Příklady chemického složení galenitu (Ga) a sfaleritu (Sp) z lokality Ruda-hájek. Obsahy prvků v hm. %, hodnoty *apfu* jsou vypočítány na sumu dvou atomů na vzorcovou jednotku. bdl - pod mezí stanovitelnosti.

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Minerál	Ga	Ga	Ga	Ga	Ga	Ga	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp
Ag	bdl	bdl	0.14	bdl	bdl	0.23	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Pb	86.39	86.66	86.88	86.67	86.69	85.22	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Zn	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	65.31	65.24	65.16	65.06	65.21	63.81	63.58	63.26
Fe	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.18	0.51	0.52	0.73	0.79	2.64	2.57	2.84
Cd	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.27	0.33	0.30	0.39	0.45	0.24	0.23	0.54
In	bdl	0.06	0.07	bdl	bdl	bdl	0.04	0.04	bdl	0.05	bdl	0.05	0.05	0.04
Sb	0.09	0.16	0.12	0.07	bdl	0.29	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
S	13.44	13.49	13.63	13.46	13.48	13.46	32.66	32.65	32.68	32.71	32.78	32.58	32.55	32.43
Cl	0.06	bdl	bdl	0.06	0.06	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Celkem	99.98	100.37	100.84	100.26	100.23	99.20	98.46	98.77	98.66	98.94	99.23	99.32	98.98	99.11
Ag	bdl	bdl	0.003	bdl	bdl	0.005	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Pb	0.994	0.995	0.990	0.995	0.996	0.984	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Zn	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.987	0.984	0.983	0.979	0.979	0.956	0.955	0.951
Fe	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.003	0.009	0.009	0.013	0.014	0.046	0.045	0.050
Cd	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.002	0.003	0.003	0.003	0.004	0.002	0.002	0.005
In	bdl	0.001	0.001	bdl	bdl	bdl	0.000	0.000	bdl	0.000	bdl	0.000	0.000	0.000
Sb	0.002	0.003	0.002	0.001	bdl	0.006	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Catsum	0.996	0.999	0.997	0.997	0.996	0.995	0.993	0.996	0.995	0.996	0.997	1.005	1.003	1.006
S	1.000	1.001	1.003	0.999	1.000	1.005	1.007	1.004	1.005	1.004	1.003	0.995	0.997	0.994
Cl	0.004	bdl	bdl	0.004	0.004	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Ansum	1.004	1.001	1.003	1.003	1.004	1.005	1.007	1.004	1.005	1.004	1.003	0.995	0.997	0.994

zřetelná růstová zonalita, přičemž nejstarší partie jsou nejsvětlejší a nejmladší zóny nejtmaší (obr. 7e). Starší, v BSE obraze světlejší partie, se často vyznačují nepravidelnou skvrnitou zonalitou (obr. 7e) a ojediněle uzavírají drobné inkluze fáze blízké cerianitu (obr. 7f). Podrobně bylo studováno chemické složení Mn-oxidických fází. V BSE obraze jsou starší světlé partie (obr. 7d-f) tvořeny relativně čistými minerály hollanditové skupiny. Vedle základních složek (Mn, K, Ba a Pb) v nich byly WDS analýzami (tab. 5) zaznamenány i zvýšené podíly Al (0.47

- 1.25 *apfu*), Si (0.07 - 0.39 *apfu*) a často i Fe (0.01 - 0.60 *apfu*). Obsazení A-pozice ideálního vzorce $A(M^{4+}_{6-7}M^{3+}_{1-2})_{\Sigma=8}O_{16}$ (Biagioni et al. 2013), při přepočtu analýz na 16 atomů kyslíku a rozpočtu Mn na Mn^{4+} a Mn^{3+} na sumu kationtů rovnu 9, činí 0.75 až 1.06 *apfu* (tab. 5) a je zajištěno zejména obsahy Ba (0.29 - 0.61 *apfu*), Pb (0.00 - 0.54 *apfu*) a K (0.03 - 0.48 *apfu*), v nepatrné míře i Zn (<0.08 *apfu*), Co (< 0.02 *apfu*) a Ca (< 0.01 *apfu*). Podle obsazení A-pozice jde klasifikačně nejčastěji o **hollandit**, vzácněji o **coronadit** a jen výjimečně o **kryptomelan**



Obr. 7 Minerální asociace a vývin minerálů ze studované mineralizace na BSE snímcích. a - inkluze galenitu (Ga) a sfaleritu (Sp) uzavřené v pyritu (Py). b - inkluze galenitu uzavřená ve sfaleritu uloženém v barytu (Ba). c - akantit (Ac) v intergranulárních barytu. d - minerály hollanditové skupiny (HG) zatlačující vyrostlci K-živce (Kfs) a základní hmotu keratofyru s obsahem křemene (Q). e - zonální agregáty minerálů hollanditové skupiny. Nejmladší nejtmaší zóna je tvořena směsí Mn a Al oxidických minerálů (Mn-Al-O). f - shluk drobných zrn pravděpodobného cerianitu (Ce) v minerálech hollanditové skupiny. Všechny snímky Z. Dolníček.

(obr. 8). Snížené sumy rozpočtených WDS analýz (88.5 - 96.0 hm. %; tab. 5) nasvědčují zvýšené porozitě či hydrataci studovaných objektů. V BSE obraze tmavší nejmladší zóny v dutinách (obr. 7e) představují velmi pravděpodobně směsi několika fází, jak naznačují variabilní a vysoké obsahy Al_2O_3 (15.1 - 22.3 hm. %) vedle vysokého obsahu $\text{MnO}_2^{\text{tot}}$ (56.1 - 65.2 hm. %). Zajímavé jsou, v porovnání s minerály hollanditové skupiny, výrazněji zvýšené obsahy ZnO (1.3 - 3.2 hm. %) a CoO (0.6 - 0.9 hm. %; tab. 5).

Fáze blízká **cerianitu-(Ce)** je svým výskytem vždy vázaná na agregáty minerálů hollanditové skupiny. Minerál vytváří velmi okrouhlá či slabě protažená drobná zrna o velikosti do 5 μm , jež jsou často akumulována v drobných shlucích (obr. 7f). V BSE obraze je zkoumaná fáze nápadná vysokou odrazností elektronů. Bodové WDS analýzy (tab. 6) jsou vždy více či méně kontaminovány okolními Mn-oxidy, takže stanovené obsahy Mn, Fe, Al, Si, Ba a K je patrně třeba považovat za anizominerální příměsi. Hlavní složkou je Ce, doprovázený z dalších REE pouze malými obsahy Sm a Gd (pod 1 hm. % jejich oxidů). Z dalších prvků lze ještě zmínit malé průběžné obsahy Bi (0.20 - 0.58 hm. % Bi_2O_3), Sr (0.20 - 0.30 hm. % SrO) a zejména P (2.36 - 2.71 hm. % P_2O_5). Fluor je vždy pod mezí stanovitelnosti. Zjištěné složení může odpovídat buď hydroxyl-

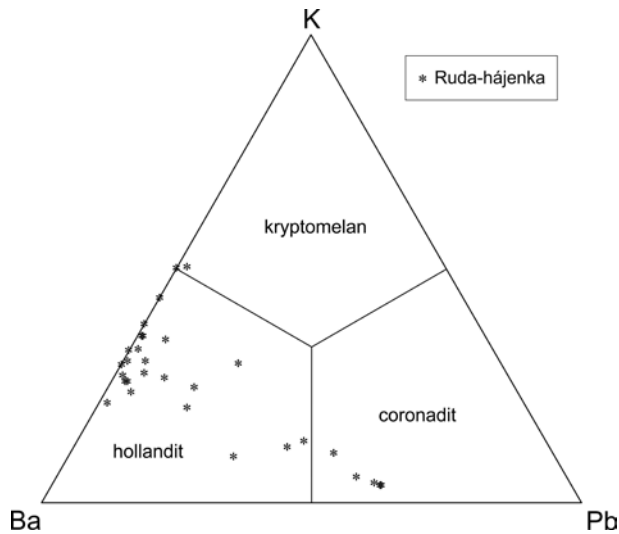
bastnäsitu-(Ce) nebo cerianitu-(Ce). Teoretický dopočet obsahů CO_2 a vody na složení hydroxylbastnäsitu vede k velmi vysokým analytickým sumám (cca 110 - 115 hm. %), jež nelze logicky vysvětlit. Pravděpodobnější je tedy možnost, že jde o cerianit - analytické sumy by se v tom případě pohybovaly mezi 91 a 96 hm. % (tab. 6), což lze ovšem vysvětlit malým rozměrem měřených zrn, jejich porozitou, a zčásti také hydratací či porozitou v analyzovaném excitačním objemu přítomné fáze ze skupiny kryptomelanu. Navíc cerianit je často popisován z asociace s oxidickými minerály Mn, a to včetně fází z hollanditové skupiny (např. Filimonova et al. 2010; Kolitsch a Pristacz 2013; Kolitsch et al. 2015; Kolitsch 2017; Volokhin et al. 2020).

Izotopové složení síry

Izotopové složení síry bylo stanoveno na třech vzorcích. Vzorek barytu z makrovzorku s barytovou mineralizací s *limonitizovaným* pyritem (RUH-1) poskytl hodnotu $\delta^{34}\text{S} = 19.3 \text{‰}$ V-CDT. Vzorek barytu z vyšlichovaného vzorku barytové mineralizace se zčásti zachovalým pyritem (RUH-8) měl hodnotu $\delta^{34}\text{S} = 2.2 \text{‰}$ V-CDT, zatímco pyrit vyseparovaný z téhož šlicu vykázal hodnotu $\delta^{34}\text{S} = 6.5 \text{‰}$ V-CDT.

Tabulka 5 Příklady chemického složení minerálů skupiny hollanditu (Kpm - kryptomelan, Hol - hollandit, Cor - coronadit) a nespecifikovaného Mn-Al oxidu (Mn-Al) z lokality Ruda-hájenska. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na bázi 16 atomů kyslíku (rozpočet obsahů Mn je u minerálů hollanditové skupiny proveden na sumu devíti kationtů). Obsahy koncových členů v mol. % bdl - pod mezí stanovitelnosti.

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Minerál	Kpm	Hol	Hol	Hol	Hol	Hol	Hol	Cor	Cor	Cor	Cor	Mn-Al	Mn-Al	Mn-Al
SiO_2	0.50	0.84	0.49	5.86	0.71	2.67	2.36	1.55	1.61	1.55	1.62	4.66	2.29	5.98
TiO_2	bdl	bdl	bdl	0.06	bdl	bdl	bdl	0.09	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
MnO_2	66.42	64.61	64.01	59.61	59.36	56.04	57.05	57.10	55.29	54.73	56.06	56.07	65.24	53.15
Al_2O_3	3.19	3.52	2.87	4.46	3.24	6.57	7.41	5.36	6.61	6.58	6.77	19.47	12.37	21.49
Mn_2O_3	11.35	11.84	11.57	7.58	8.30	4.49	7.48	9.06	5.74	3.36	4.06			
Fe_2O_3	1.04	1.47	2.88	1.07	7.05	3.76	0.71	1.34	3.23	6.30	4.90	0.57	0.31	1.30
CoO	bdl	bdl	bdl	0.11	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.89	0.49	0.71
ZnO	bdl	0.28	0.25	0.66	0.23	0.44	0.39	0.76	0.45	0.41	0.52	2.34	1.33	2.68
CaO	bdl	bdl	bdl	0.03	bdl	0.06	bdl	0.05	0.03	0.04	0.04	0.09	0.17	0.11
BaO	7.96	8.67	9.53	9.06	10.84	6.84	9.08	5.89	5.60	5.03	5.18	2.95	6.78	0.41
PbO	0.40	bdl	bdl	5.85	0.31	9.31	6.79	10.29	11.61	11.89	12.96	0.64	1.92	0.25
K_2O	2.54	2.05	1.78	1.67	0.91	0.60	0.44	0.46	0.23	0.17	0.15	0.20	0.47	0.03
Celkem	93.40	93.28	93.38	96.02	90.95	90.78	91.71	91.95	90.40	90.06	92.26	87.88	91.37	86.11
Si^{4+}	0.068	0.115	0.068	0.789	0.102	0.389	0.337	0.227	0.240	0.232	0.238	0.592	0.300	0.749
Ti^{4+}	bdl	bdl	bdl	0.006	bdl	bdl	bdl	0.010	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Mn^{4+}	6.255	6.091	6.099	5.551	5.876	5.647	5.634	5.767	5.695	5.658	5.692	4.925	5.913	4.599
Al^{3+}	0.512	0.566	0.466	0.708	0.547	1.129	1.248	0.923	1.161	1.160	1.172	2.917	1.912	3.171
Mn^{3+}	1.177	1.229	1.214	0.777	0.905	0.498	0.814	1.008	0.651	0.383	0.454			
Fe^{3+}	0.107	0.151	0.299	0.108	0.760	0.412	0.076	0.147	0.362	0.709	0.542	0.055	0.031	0.122
M^{tot}	8.119	8.152	8.146	7.941	8.189	8.076	8.109	8.082	8.109	8.142	8.098	8.489	8.156	8.641
Co^{2+}	bdl	bdl	bdl	0.012	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.091	0.052	0.071
Zn^{2+}	bdl	0.028	0.025	0.066	0.024	0.047	0.041	0.082	0.050	0.045	0.056	0.220	0.129	0.248
Ca^{2+}	bdl	bdl	bdl	0.004	bdl	0.009	bdl	0.008	0.005	0.006	0.006	0.012	0.024	0.015
Ba^{2+}	0.425	0.463	0.515	0.478	0.608	0.391	0.508	0.337	0.327	0.295	0.298	0.147	0.348	0.020
Pb^{2+}	0.015	bdl	bdl	0.212	0.012	0.365	0.261	0.405	0.466	0.479	0.513	0.022	0.068	0.008
K^+	0.442	0.357	0.313	0.287	0.166	0.112	0.080	0.086	0.044	0.032	0.028	0.032	0.079	0.005
A^{tot}	0.881	0.848	0.853	1.059	0.811	0.924	0.891	0.918	0.891	0.858	0.902	0.524	0.699	0.367
Catsum	9.000	9.000	9.000	9.000	9.000	9.000	9.000	9.000	9.000	9.000	9.000	9.013	8.855	9.008
Kpm	50.1	43.5	37.8	29.4	21.1	12.9	9.4	10.4	5.2	4.0	3.4			
Hol	48.2	56.5	62.2	48.9	77.3	45.0	59.8	40.7	39.1	36.6	35.5			
Cor	1.7	0.0	0.0	21.7	1.5	42.1	30.7	48.9	55.7	59.4	61.1			



Obr. 8 Variace v chemismu minerálů hollanditové skupiny v diagramu Ba-K-Pb.

Tabulka 6 Chemické složení pravděpodobného cerianitu-(Ce) z lokality Ruda-hájenska. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na bázi jednoho kationtu kovů. Obsahy pravděpodobně anizominerálních prvků (Si, Al, Mn, Fe, Ba a K) byly při výpočtu hodnot apfu vyloučeny. bdl - pod mezí stanovitelnosti.

An. č.	1	2	3	4	5
SO ₃	0.95	1.13	0.84	1.10	1.03
P ₂ O ₅	2.71	2.70	2.40	2.42	2.36
As ₂ O ₅	0.16	0.19	bdl	0.10	0.14
SiO ₂	1.91	1.73	3.39	2.40	2.22
ZrO ₂	bdl	bdl	2.03	1.44	0.79
CeO ₂	78.03	78.03	75.55	76.23	80.45
Al ₂ O ₃	1.02	0.94	2.58	0.86	0.85
Y ₂ O ₃	bdl	0.10	0.13	0.14	0.11
Nd ₂ O ₃	0.32	bdl	bdl	bdl	bdl
Sm ₂ O ₃	0.83	0.94	0.73	0.90	0.89
Gd ₂ O ₃	0.77	0.71	0.42	0.91	0.89
Bi ₂ O ₃	0.21	0.53	0.20	0.44	0.58
CaO	0.18	0.04	0.04	0.04	0.04
SrO	0.20	0.29	0.21	0.25	0.30
BaO	0.21	0.11	0.32	0.35	0.30
MnO	2.69	2.38	3.89	3.10	2.66
FeO	0.80	1.89	3.35	0.31	0.20
K ₂ O	0.16	0.17	0.25	0.10	0.06
Cl	0.09	0.04	0.04	0.04	0.04
Celkem	91.24	91.92	96.37	91.13	93.91
S ⁶⁺	0.025	0.030	0.022	0.029	0.026
P ⁵⁺	0.081	0.081	0.072	0.072	0.068
As ⁵⁺	0.003	0.004	bdl	0.002	0.002
Subtot.	0.109	0.115	0.095	0.103	0.096
Zr ⁴⁺	bdl	bdl	0.035	0.025	0.013
Ce ⁴⁺	0.964	0.966	0.941	0.940	0.952
Y ³⁺	bdl	0.002	0.002	0.003	0.002
Nd ³⁺	0.004	bdl	bdl	bdl	bdl
Sm ³⁺	0.010	0.011	0.009	0.011	0.010
Gd ³⁺	0.009	0.008	0.005	0.011	0.010
Bi ³⁺	0.002	0.005	0.002	0.004	0.005
Ca ²⁺	0.007	0.002	0.002	0.002	0.001
Sr ²⁺	0.004	0.006	0.004	0.005	0.006
Subtot.	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Cl ⁻	0.005	0.002	0.002	0.002	0.002

Diskuse

V oblasti hornoměstského rudního revíru byly při předchozích mineralogických výzkumech rozlišeny dva základní typy mineralizací s obsahem barytu: 1) čochovitá stratiformní tělesa vyvinutá po obou křídlech (na severu i na jihu) rudní zóny a 2) mladší pometamorfní žilné mineralizace, protínající vrstevnatost/foliaci (Fojt et al. 2007a). V obou případech jde o téměř monominerální asociace s jen nepatrným množstvím doprovodných minerálů, zejména sulfidů. V tomto kontextu námi studovaná mineralizace velmi dobře zapadá do existujícího obrazu mineralogických poměrů v revíru.

Texturní charakter studované mineralizace velmi připomíná metamorfované barytové mineralizace v širší oblasti (např. Zlaté Hory - Fojt et al. 2001; Nectava u Jevíčka - Dolníček a Slobodník 2002; Dolní Loučky u Tišnova - Dolníček et al. 2003). „Mramorový“ vzhled mineralizace (obr. 3), granoblastické srůsty zrn barytu (obr. 4a) a izolovaná vtroušená individua sulfidů, křemene a fylosilikátů (obr. 3, 4b-e) jsou v tomto směru charakteristickými znaky. Z tohoto pohledu by tedy mělo jít o stratiformní mineralizaci, která rekrystalovala během variského metamorfního přepracování dané oblasti.

Na druhou stranu nelze přehlédnout fakt, který s uvedenou představou příliš nekoresponduje. Metamorfní rekrystalizace horninového prostředí a stratiformních rudnin hornoměstské oblasti byla provázána i vznikem novotvořených (metamorfogenních) živců a slíd (Fojt et al. 2007a). V prostředí s obsahem barytu se novotvořené živce a slídy charakteristicky vyznačují zvýšenými až vysokými obsahy Ba (Souček a Jelínek 1973; Fojt et al. 2001; Novotný a Zimák 2001; Dolníček a Slobodník 2002). V námi analyzovaných slídách a živcích z barytové mineralizace jsou obsahy Ba oproti stejným minerálním fázím z okolní horniny sice nepatrně zvýšené (obr. 5, 6b), ale přesto v zásadě stále zanedbatelné (≤ 0.02 apfu Ba v obou fázích). Zatímco u živců nelze v námi studovaném materiálu úplně vyloučit možnost, že jde o neresorbované reliktu pocházející z okolních keratofyrů, u relativně hrubě tabulkovitých slíd přítomných v barytu je nesporné, že musely vzniknout nejdříve během metamorfní rekrystalizace (srov. též Fojt et al. 2007a). Absenci zvýšených obsahů Ba v živcích a slídách zmiňují z novodobě těžných partií hornoměstského revíru i Fojt et al. (2007a), to je však v souladu se skutečností, že baryt v těchto těžných centrálních partiích rudní zóny, nejbohatší na sulfidy, nebyl vůbec zjištěn (Fojt et al. 2007a). Z území mimo hlavní rudní zónu však byly popsány výskyty velmi čistého celsianu, přechodné členy řady celsian-ortoklas (*hyalofán*) a také cymrit (Staňková 1995; Fojt et al. 2007a), což nasvědčuje tomu, že intenzita metamorfní přeměny v dané oblasti vznik novotvořených Ba-silikátů umožňovala (tyto fáze vznikaly i na nejméně metamorfovaném jesenickém stratiformním Zn-Pb ložisku v Horním Benešově; Fojt et al. 2010).

Z uvedeného vyplývá, že tedy nelze vyloučit ani možnost, že jde o původně žilnou postmetamorfní mineralizaci, která posléze rekrystalovala za velmi nízkých teplot v důsledku znovuoživení tektonických pohybů na žilné struktuře a s tím spojenou deformací a rekrystalizací starší žilné výplně. V tom případě by jak živce, tak slídy (a také křemen) reprezentovaly jen útržky okolního horninového prostředí, které této rekrystalizaci - na rozdíl od barytu - nepodlehly. Texturně podobná neoidně deformovaná „mesozoická“ barytová či fluorit-barytová mineralizace je známa z Bosonoh, Žebětína a Jinačovic v brněnském masivu (Dolníček 2004). Pokud by se v námi studovaném

případě jednalo rovněž o tuto možnost, bylo by nutno konstatovat kompletní rekrystalizaci mineralizace, neboť nebyly zjištěny reliktů původní stavby, které byly na zmínovaných lokalitách v brněnském masivu naopak identifikovány poměrně často, zejména v partiích bohatších na úlomky okolních hornin (Dolníček 2004). Možnost rozlišení žilných a stratiformních mineralizací neskýtají ani získané poznatky k chemismu akcesorických sulfidů, neboť srovnatelné nízké obsahy Ag a Sb v galenitech a Fe a Cd ve sfaleritech jsou uváděny z obou typů zrudnění v rámci hornoměstské rudní oblasti (srov. Fojt et al. 2007a; Dolníček et al. 2019). Z uvedeného je tedy zřejmé, že upřesnění genetické příslušnosti nalezené mineralizace bude úkolem budoucích výzkumů.

Zajímavé výsledky přineslo studium stabilních izotopů síry. Zatímco hodnota $\delta^{34}\text{S}$ 19.3 ‰ V-CDT je v oblasti hornoměstského revíru u barytů obvyklá, hodnota 2.2 ‰ V-CDT reprezentuje v revíru dosud nejnižší zjištěnou hodnotu $\delta^{34}\text{S}$ barytu (viz data v práci Fojta et al. 2007a). Velmi rozdílné naměřené hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ obou analyzovaných barytů nasvědčují uplatnění různých zdrojů síry během vzniku barytu. Původ síry s hodnotou $\delta^{34}\text{S}$ kolem 20 ‰ V-CDT je interpretován v devonském mořském sulfátu (Hladíková et al. 1990; Fojt et al. 2007a, 2010), zatímco síra s hodnotou $\delta^{34}\text{S}$ blízkou 0 ‰ V-CDT byla pravděpodobně vyloučena z okolních vulkanických či sedimentárních hornin vrbenské skupiny (srov. Hladíková a Kříbek 1988; Fojt et al. 2010). Stanovená hodnota $\delta^{34}\text{S}$ pyritu = 6.5 ‰ V-CDT je při horní hranici rozsahu hodnot $\delta^{34}\text{S}$ sulfidů hornoměstského ložiska (srov. data Fojta et al. 2007a). Vyšší hodnota $\delta^{34}\text{S}$ pyritu (6.5 ‰ V-CDT) než barytu z téhož vzorku (2.2 ‰ V-CDT) jasně ilustruje z pohledu izotopů síry nerovnovážný stav (Hoefs 1997). Oba minerály buď nejsou stejně staré, nebo se výrazně lišily zdroje redukované (H_2S) a oxidované (SO_4^{2-}) formy síry v matečném hydrotermálním roztoku. Pokud platila možnost druhá, musíme zároveň předpokládat relativně nízké teploty fluid, aby nedošlo k izotopové výměně a tedy přiblížení se k rovnovážným poměrům.

Mezi supergenními fázemi je nejzajímavější asociace minerálů hollanditové skupiny s pravděpodobným cerianitem. Chemismus minerálů hollanditové skupiny s fázemi s dominancí Ba (hollandit), Pb (coronadit) a K (kryptomelan; obr. 8), stejně jako zvýšené obsahy Zn v těchto fázích (tab. 5), dobře odrážejí chemické složení primární hypogenní mineralizace a její hostitelské horniny. Přítomnost pravděpodobného cerianitu, v jehož chemismu se vedle Ce objevují jen malé obsahy Sm a Gd (tab. 6), je pěkným příkladem extrémně efektivní frakcionace Ce od ostatních prvků vzácných zemin (REE). V daném případě bylo oddělení Ce od dalších REE nepochybně zapříčiněno vysokým Eh prostředím, v němž Ce^{3+} oxiduje na Ce^{4+} (Bau 1991; Bau a Möller 1992). Zatímco Ce^{3+} je podobně jako ostatní trivalentní REE ve vodných roztocích relativně dobře mobilní, Ce^{4+} se z vodného roztoku sráží (Roy 1992). Vysoce oxidační stav prostředí je doložen vysokými valenčními stavy Mn ve fázích z hollanditové skupiny (Mn^{3+} a Mn^{4+} ; tab. 5). Cerianit je běžně popisován ze zvětrávacích prostředí bohatých oxidickými fázemi Fe a Mn a z lateritů (Filimonova et al. 2010; Kolitsch a Pristacz 2013; Kolitsch et al. 2015; Andersen et al. 2017; Kolitsch 2017; van Rythoven et al. 2020; Volokhin et al. 2020; Hutchinson et al. 2022; Cook et al. 2023). Mn-oxidické minerály jsou často koncentrátorem Ce na redox rozhraních ve vodných roztocích vzhledem ke sblíženým iontovým poloměřům Mn^{2+} a Ce^{4+} (Piper 1974; Elderfield et al. 1981; de Baar et al. 1988).

Závěr

Na lokalitě Ruda-hájanka v jz. části hornoměstského rudního revíru byly v terénu zaznamenány dosud neznámé pozůstatky po hornické činnosti. V odvalovém materiálu byly zjištěny úlomky barytové mineralizace v asociaci s acidními metavulkanity devonu vrbenské skupiny. Baryt má jemnozrnný „mramorový“ vzhled a lokálně obsahuje vtroušeniny pyritu. Podrobnější mineralogické studium ukázalo i přítomnost stopového množství dalších hypogenních sulfidů (galenitu a sfaleritu), jejichž chemické složení nevybočuje z poměrů obvyklých v hornoměstském revíru. Barytová mineralizace dále obsahuje shluky či jednotlivá individua křemene, K-živce a muskovitu, které byvají barytem korodovány a zatlačovány. Silikáty obsahují jen velmi malé množství Ba (do 0.02 apfu), které je nepatrně vyšší než v týchž fázích z okolního metavulkanitu. Izotopové složení síry barytu a pyritu indikuje minimálně dva různé zdroje síry (mořský sulfát a patrně síra vyloučená z okolních hornin) a izotopovou nerovnováhu mezi koexistujícími minerály. Mineralizace texturně a minerálním složením připomíná metamorfované barytové mineralizace širší oblasti (včetně místních stratiformních barytových poloh), ovšem absence vyšších obsahů Ba v živcích a zejména slídách je v rozporu s představou metamorfní rekrystalizace mineralizace spolu s jejím hostitelským horninovým prostředím za podmínek facie zelených břidlic. Nelze tedy vyloučit ani možnost, že může jít i o postmetamorfní žilnou mineralizaci, která v důsledku znovuoživení tektonické aktivity prodělala intenzivní deformaci a rekrystalizaci za velmi nízkých teplot. Supergenní minerální fáze jsou zastoupeny zejména *limonitem*, méně minerály hollanditové skupiny (hollandit, coronadit, kryptomelan), anglesitem, cerusitem a nejednoznačně určeným Ce-minerálem, pravděpodobně cerianitem-(Ce). Supergenního původu je pravděpodobně i vzácně zjištěný akantit.

Poděkování

Autoři děkují Ing. B. Čejkové a dr. F. Buzkovi (ČGS Praha) za vyhotovení izotopových analýz. Práce na článku byly finančně podpořeny Ministerstvem kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2019-2023/1.II.e, 00023272). Kolegům J. Jiráskovi (UP Olomouc) a Z. Lososovi (MU Brno) jsme zavázáni za vstřícné recenzní posouzení rukopisu.

Literatura

- ANDERSEN AK, CLARK JG, LARSON PB, DONOVAN JJ (2017) REE fractionation, mineral speciation, and supergene enrichment of the Bear Lodge carbonatites, Wyoming, USA. *Ore Geol Rev* 89: 780-807
- BAU M (1991) Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance on the oxidation state of europium. *Chem Geol* 93: 219-230
- BAU M, MÖLLER P (1992) Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnetite and siderite. *Miner Petrol* 45: 231-246
- BIAGIONI C, CAPALBO C, PASERO M (2013) Nomenclature tunings in the hollandite supergroup. *Eur J Mineral* 25: 85-90
- COOK NJ, CIOBANU CL, WADE BP, GILBERT SE, ALFORD R (2023) Mineralogy and distribution of REE in oxidised ores of the Mount Weld laterite deposit, Western Australia. *Minerals* 13(5): 656

- DE BAAR HJW, GERMAN CR, ELDERFIELD H, VAN GAANS P (1988) Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochim Cosmochim Acta* 52: 1203-1220
- DOLNÍČEK Z (2004) Mineralogie a podmínky vzniku fluoritových a barytových mineralizací brunovistulika. MS, disert. práce, PFF MU Brno.
- DOLNÍČEK Z, NEPEJCHAL M (2019) Sylvanit, clautthalit a doprovodné minerály ze železnorudného ložiska typu Lahn-Dill Pittenwald u Skal u Rýmařova. *Bull Mineral Petrolog* 27: 82-88
- DOLNÍČEK Z, SLOBODNÍK M (2002) Mineralogie a geneze rudního výskytu od Nectavy. Sborník „Mineralogie Českého masivu a Západních Karpat“: 9-13. PFF UP Olomouc
- DOLNÍČEK Z, SKÁCEL J, NEPEJCHAL M (2019) Nové poznatky o stříbrnosné žilné mineralizaci Zn-Pb ložiska Horní Město (vrbenká skupina silezika). *Bull Mineral Petrolog* 27(2): 279-289
- DOLNÍČEK Z, SLOBODNÍK M, MALÝ K (2003) Metamorfovaná barytová mineralizace z lomu v Dolních Loučkách u Tišnova. *Geol Výzk Mor Slez v r 2002*, 10: 66-68
- ELDERFIELD H, HAWKESWORTH CJ, GREAVES MJ, CALVERT SE (1981) Rare earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 45: 513-528
- FILIMONOVA LG, SIVTISOV AV, TRUBKIN NV (2010) Manganese oxides and associated minerals as constituents of dispersed mineralization of metasomatic rocks in the Dukat ore field. *Geol Ore Depos* 52: 322-333
- FOJT B, DOLNÍČEK Z, HOFFMAN V, ŠKODA R, TRDLIČKA Z, ZEMAN J (2007a) Paragenetická charakteristika ložisek Zn-Pb rud v širším okolí Horního Města u Rýmařova (Nízký Jeseník). *Acta Mus Moraviae, Sci geol* 92: 3-57
- FOJT B, DOLNÍČEK Z, HLADÍKOVÁ J, ŠKODA R, ZEMAN J (2010) Paragenetická charakteristika ložisek Zn-Pb a Fe rud u Horního Benešova v Nízkém Jeseníku. Část I.: Ložisko Zn-Pb rud. *Čas Slez Muz Opava (A)* 59(1): 1-58
- FOJT B, HLADÍKOVÁ J, KALENDA F (2001) Zlaté Hory ve Slezsku, největší rudní revír v Jeseníkách. Část 2. *Acta Mus Moraviae, Sci geol* 86: 3-51
- FOJT B, VAVROŠOVÁ-KONEČNÁ J, DOLNÍČEK Z (2007b) Stručná charakteristika železnorudného výskytu Skály u Rýmařova, Nízký Jeseník. *Čas Slez Muz Opava (A)* 56: 1-22
- HLADÍKOVÁ J, KRÍBEK B (1988) Distribution and isotopic composition of sulphidic sulphur in rocks of the north-eastern part of the Bohemian Massif. *Čas Min Geol* 33(2): 113-129
- HLADÍKOVÁ J, ŠMEJKAL V, FOJT B, PERTOLD Z, AICHLER J (1990) Izotopické složení síry, uhlíku a kyslíku vybraných lokalit Jeseníků. *Sbor geol věd, lož geol mineral* 29: 141-165
- HOEFS J (1997) Stable isotope geochemistry, 4th ed. Springer Verlag, Berlin-New York
- HUTCHINSON M, SLEZAK P, WENDLANDT R, HITZMAN M (2022) Rare earth element enrichment in the weathering profile of the Bull Hill carbonatite at Bear Lodge, Wyoming, USA. *Econ Geol* 117(4): 813-831
- KOLITSCH U (2017) Braunit, Cerianit-(Ce), Kryptomelan und weitere Mineralien in einer metamorphen Mangannerzprobe von der Dorfer Alpe bei Prägraten, Osttirol. In: Walter, F. et al.: *Neue Mineralfunde aus Österreich LXVI. Carinthia II*, 207/127: 217-284
- KOLITSCH U, PRISTACZ H, jr. (2013) Cerianit und Hollandit von Adnet, Salzburg. In: Niedermayr G. et al.: *Neue Mineralfunde aus Österreich LXII. Carinthia II*, 203/123: 91-146
- KOLITSCH U, SCHACHINGER T, BERNHARD F (2015) Ardenite-(As), ardenite-(V), gasparite-(Ce) and chernovite-(Y): first results of a mineralogical study of the metaradiolarite-hosted manganese ore mineralisations in the Fuchssee area, Radstadt Tauern, Salzburg, Austria. *Mitt Österr Mineral Ges* 161: 67
- KRUŽA T (1966) Moravské nerosty a jejich literatura 1940-1965. Moravské muzeum Brno
- MAYDAGÁN L, FRANCHINI M, IMPICINI A, LENTZ D (2016) Phyllosilicates geochemistry and distribution in the Altar porphyry Cu-(Au) deposit, Andes Cordillera of San Juan, Argentina: Applications in exploration, geothermometry, and geometallurgy. *J Geoch Explor* 167: 83-109
- NOVÁK J (1987) Báňsko-historický výzkum. MS, Geologický průzkum n. p., geologické středisko Rýmařov
- NOVOTNÝ P, ZIMÁK J (2001) Barnatý muskovit a barnatý flogopit v metamorfitech a rudách Zlatohorského rudního revíru. *Geol Výzk Mor Slez v r. 2000*: 79-81
- PIPER DZ (1974) Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases. *Geochim Cosmochim Acta* 38: 1007-1022
- POUCHOU J, PICHOU F (1985) „PAP“ (φρZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: ARMSTRONG JT (ed): *Microbeam Analysis*: 104-106. San Francisco Press. San Francisco
- RENÉ M, ŠREIN V (2001) Chloritoid schists of the Hrubý Jeseník Mts. *Acta Univ Palack Olom, Fac Rer Nat, Geol* 37: 37-45
- RIEDER M, CAVAZZINI G, D'YAKONOV YS, KAMENETSKII VAF, GOTTARDI G, GUGGENHEIM S, KOVAL' PV, MUELLER G, NEIVA AMR, RADOSLOVICH EW, ROBERT JL, SASSI FP, TAKEDA H, WEISS Z, WONES DR (1998) Nomenclature of micas. *Can Mineral* 36: 905-912
- ROY S (1992) Environments and processes of manganese deposition. *Econ Geol* 87: 1218-1236
- SOUČEK J (1978) Metamorphic zones of the Vrbeno and Rejvíz series, the Hrubý Jeseník Mountains, Czechoslovakia. *Tscherm Min Petr Mitt* 25: 195-217
- SOUČEK J, JELÍNEK E (1973) Celsian z kvarcitu ze Zlatých Hor. *Acta Univ Carol, Geol, Rost Vol*, 1-2: 97-109
- STAŇKOVÁ J (1995) Gahnit, cymrit a celsian z Horního Města. *Minerál* 3(6): 382
- VAN RYTHOVEN AD, PFAFF K, CLARK JG (2020) Use of QEMSCAN® to characterize oxidized REE ore from the Bear Lodge carbonatite, Wyoming, USA. *Ore Energ Res Geol* 2-3: 1-18
- VOLOKHIN YUG, KHANCHUK AI, MIKHAILIK PE, MIKHAILIK EV (2020) Mineral composition of manganese crusts from Belyaevskii Volcano (Sea of Japan). *Dokl Earth Sci* 491: 214-219