

<https://doi.org/10.46861/bmp.32.008>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

Gersdorffit, tyrolit a Bi-minerály z žilné Cu mineralizace z lomu Smrčnick u Lipové-lázní u Jeseníku (Česká republika)

Gersdorffite, tyrolite and Bi-minerals from vein Cu mineralization from the quarry Smrčnick at Lipová-lázně near Jeseník (Czech Republic)

ZDENĚK DOLNÍČEK^{1)*}, MIROSLAV NEPEJCHAL²⁾ A LUBOŠ VRTIŠKA¹⁾

¹⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice;

*e-mail zdenek.dolnicek@nm.cz

²⁾Žižkova 8, 787 01 Šumperk

DOLNÍČEK Z, NEPEJCHAL M, VRTIŠKA L (2024) Gersdorffit, tyrolit a Bi-minerály z žilné Cu mineralizace z lomu Smrčnick u Lipové-lázní u Jeseníku (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 32(1): 8-18 ISSN 2570-7337

Abstract

A previously unknown primary Ni-As-Bi and supergene As-Bi mineralization was found in the active marble quarry Smrčnick located 2 km WNW of the village of Lipová-lázně, 7 km WNW of Jeseník, Rychlebské hory Mountains, Czech Republic. An electron-microprobe study of newly collected samples from a weakly Cu-mineralized quartz-carbonate vein cutting the marbles showed the presence of gersdorffite, bismuthinite, an unidentified Cu-Bi sulphide, bismite, and tyrolite, which were not known from the wider area. The microscopic grains of gersdorffite are part of primary ore mineralization of the studied vein with prevailing chalcopyrite, which is in places rimmed by chalcocite and djurleite. Nickel is partly replaced especially by Co (0.002 - 0.246 apfu) and Fe (0.030 - 0.158 apfu), less by Cu (0.008 - 0.038 apfu), whereas arsenic is weakly substituted by Sb (0.008 - 0.083 apfu) and in part of collected analyses by Bi (0.001 - 0.033 apfu) in the studied gersdorffite. All mentioned Bi minerals hosted by chalcopyrite were recorded in a single aggregate only. The blue-green tyrolite is a rare compound of supergene mineral assemblage of the same vein. Its chemical composition is characterized by small contents of S (0.050 - 0.248 apfu), P (0.052 - 0.104 apfu), and mostly also Cl (0.022 - 0.070 apfu). The new findings suggest much richer mineralogical and chemical variability of primary (hypogene) mineralization of hydrothermal veins, than was indicated by previous studies in the wider area.

Key words: gersdorffite, chalcopyrite, chalcocite, djurleite, bismuthinite, hydrothermal mineralization, tyrolite, supergene mineralization, Smrčnick quarry

Obdrženo 5. 3. 2024; přijato 16. 5. 2024

Úvod

Horizont čistých krystalických vápenců vystupující cca 2 km sz. od Lipové-lázní je z mineralogického hlediska znám koncentrací drobných výskytů sulfidického zrudnění vázaného na hydrotermální žíly. Toto zrudnění bylo v malém rozsahu ověřováno/těženo i hornicky, čemuž nasvědčují staré důlní práce na lokalitě Bohrloch, situované na jv. svahu kóty Kopřivný (dříve Nesselkoppe), z. od Lipové-lázní (Kruťa 1952; Čermák, Fojt 1981). Dalšími lokalitami jsou dva mramorové lomy, situované dále k SV - v současné době rekultivovaný lom Na Pomezí a aktivní lom Smrčnick (Morávek, Sládek 1978; Čermák, Fojt 1981; Dolníček et al. 2006; Toegel, Šrom 2006; Pauliš et al. 2023).

Všechny zmiňované lokality jsou vázány na polohu krystalických vápenců v horninové sekvenci svrchního oddílu skupiny Branné. V podloží polohy mramorů se vyskytují různé typy kvarcitů (muskovitické, biotiticko-muskovitické a stauroliticko-muskovitické kvarcitu), následované střídáním kvarcitů, fylitů a fylitických svorů; v nadloží jsou pak opět kvarcitu s menší vložkou mramoru (Kalenda 1998). Protolit uvedených hornin je pravděpodobně devonského stáří. Hlavní poloha čistého kalcitického mramoru směru SV-JZ s úklonem 35 - 50° k SZ

má maximální pravou mocnost 90 m a je segmentována příčnými poruchami.

Rudní mineralizace je v zájmové oblasti vázána na strmé pravé žíly uložené v mramorech ve směru SSZ - JJV, SZ - JV a ZSZ - VJV. Jejich mocnost se pohybuje od několika cm do 1.2 m (Čermák, Fojt 1981; Pauliš et al. 2023). Výplň žil je hlavně křemen-kalcitová, běžně s drúzovými texturami a s lokálními vtroušeninami až drobnými hnízdy sulfidů. Zcela ojediněle byly v minulosti zastíženy i větší protáhlé čočky chalkopyritu se supergenními produkty o velikosti až několika dm (Dolníček et al. 2006). Z mineralogického hlediska lze rozlišit dva typy mineralizací - s převahou galenitu (v lomech Na Pomezí a na Smrčnicku; Čermák, Fojt 1981; Dolníček et al. 2006; Toegel, Šrom 2006; Pauliš et al. 2023) a s převahou chalkopyritu (lokality Bohrloch i oba zmiňované lomy; Morávek, Sládek 1978; Čermák, Fojt 1981; Dolníček et al. 2006; Pauliš et al. 2023). Charakteristickým rysem hydrotermálních žil je repetiční střídání různých morfologických forem křemene a chemicky mírně odlišných populací kalcitu, definující páskovanou texturu žilné výplně. Vyskytují se však i žíly s masivní či kataklastickou texturou (Dolníček et al. 2006). Karbonát bývá bílý či do hněda zabarvený jemně rozptýleným goethitem. Rudní minerály

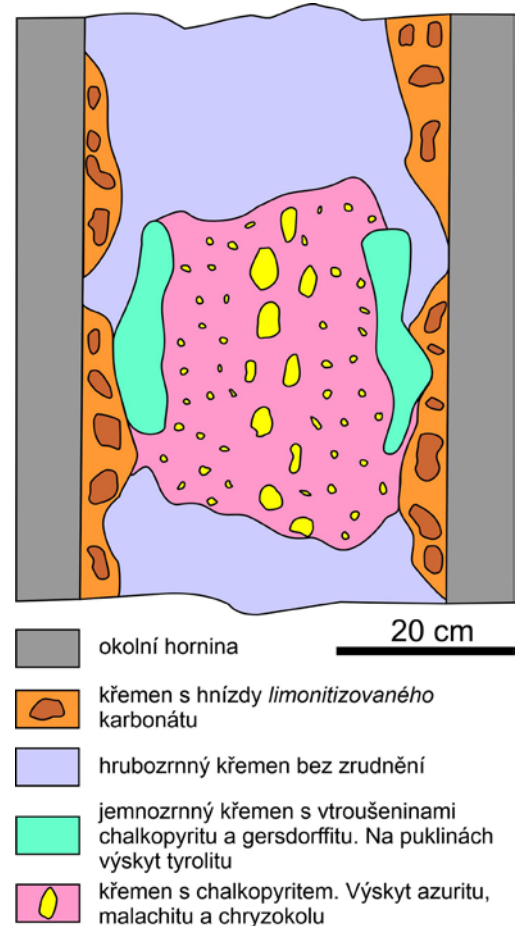


Obr. 1 Terénní situace studované mineralizace. a) Navětralá výplň hydrotermální žily s bohatým výskytem Cu-sekundárů, stav z února 2024. b) Táž žíla po odtěžení nejbohatší partie s Cu minerály, stav ze srpna 2023. Snímky M. Nepejchal.

jsou reprezentovány zejména chalkopyritem a hrubě krystalickým galenitem, sporadicky byly zjištěny i pyrit, sfalerit, stříbro, pyroluzit a goethit (Morávek, Sládek 1978; Čermák, Fojt 1981; Dolníček et al. 2006; Toegel, Šrom 2006; Pauliš et al. 2023). Mineralizace je zřetelně nízkoteplotní (teploty homogenizace fluidních inkluzí se pohybují mezi 78 a 119 °C) a vznikala z roztoků s velmi variabilní salinitou (čistá voda až 23 hm. % NaCl + CaCl₂) a převahou meteorické vody ($\delta^{18}\text{O}$ vody hydrotermálního roztoku -3.3 až -7.7 ‰ SMOW) a „hlubinného“ uhlíku ($\delta^{13}\text{C}$ fluid -6.6 až -9.6 ‰ PDB; Dolníček et al. 2006). Jde tedy zřetelně o postmetamorfní povariskou mineralizaci (Dolníček et al. 2006).

Velmi zajímavá je i asociace supergenních minerálů těchto žil. Dlouhou dobu byly z dané oblasti známy jen výskyty vesměs běžných supergenních fází, jako je limonit, stilpnosiderit, malachit, azurit, alofán, chryzokol, cerusit, chalkozín, digenit, covellin, a ojediněle i pyromorfit až Ca-bohatý pyromorfit (Kruťa 1973; Morávek, Sládek 1978; Čermák, Fojt 1981; Dolníček et al. 2006; Toegel, Šrom 2006). Nové nálezy *in situ* supergenní mineralizace v galenitem zrudnělých žilách z lomu na Smrčníku ukázaly velmi pestrou asociaci sekundárních fází s převahou cerusitu a běžným výskytem anglesitu, fosfohedyfánu, hemimorfitu, malachitu a chryzokolu. Ojediněle byly dále zjištěny opál, wulfenit, plumbojarosit, caledonit, leadhillit, linarit, duftit, konichalcit, aurichalcit, rosasit, mottramit, descloizit, cesàrolit, vauquelinit, fornacit a akantit (Pauliš et al. 2009, 2023).

V tomto příspěvku přinášíme výsledky laboratorní identifikace minerální asociace vzorků, nově odebraných (M. N.) z rudní žíly s Cu mineralizací, před nedávnem odkryté v lomu na Smrčníku (obr. 1). Mineralizace této žíly je zajímavá ojedinělým výskytem supergenního minerálu, jehož vzhled a barva upomínala na - z dané oblasti další dosud nepopsaný - arzenát tyrolit. Vzhledem ke skutečnosti, že z rudních žil dané oblasti dosud nebyl popsán žádný hypogenní minerál s podstatným obsahem As, byla v rámci našeho výzkumu orientačně ověřeno i minerální složení primární rudní mineralizace této žíly.



Obr. 2 Vnitřní stavba studované žíly.

Metodika výzkumu

Vzorky studované v této práci pocházejí z vlastních sběrů spoluautora tohoto příspěvku (M. N.). Barevné mikrofotografie vzorků, zhotovené dalším spoluautorem tohoto pojednání (L. V.), byly pořízeny pomocí mikroskopu Nikon SMZ 25 s digitální kamerou Nikon DS - Ri2 a funkce skládání obrazu za použití programu NIS Elements AR verze 4.20.

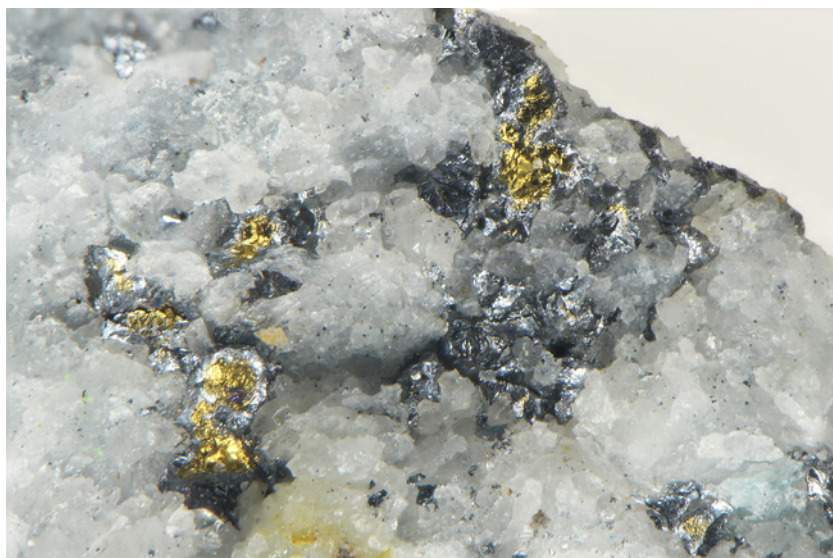
Z drobných úlomků odebraných ze vzorků byly zhotoveny zrnové preparáty (nábrusy) zalévané do epoxidové pryskyřice a vyleštěné pomocí diamantových suspenzí. Chemické složení minerálů bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha, operátor Z. D.) ve vlnově disperzním modu. Sulfidy a fáze blízká bismutu byly měřeny za použití urychlovacího napětí 25 kV, proudu svazku 20 μ A a při průměru svazku 0.7 μ m. Použité standardy a analytické čáry: Ag (AgLa), apatit (CaKa, PKa), Au (AuMa), baryt (BaLa), Bi₂S₃ (BiM β), CdTe (CdLa), Co (CoKa), CuFeS₂ (CuKa, SKa), FeS₂ (FeKa), GaAs (GaLa),

Ge (GeLa), HgTe (HgLa), InAs (InLa), Mn (MnKa), NaCl (ClKa), NiAs (AsL β), Ni (NiKa), PbS (PbMa), PbSe (SeL β), PbTe (TeLa), sanidin (KKa), Sb₂S₃ (SbLa), Sn (SnLa) a ZnS (ZnKa). Tyrolit byl měřen při urychlovacím napětí 15 kV, proudu svazku 5 nA a průměru elektronového svazku 5 μ m. Při analýzách byly použity následující standardy a analytické čáry: albit (NaKa), apatit (PKa), baryt (BaLa), Bi (BiMa), BN (NKa), celestin (SKa, SrL β), Co (CoKa), diopsid (MgKa), halit (ClKa), hematit (FeKa), chalkopyrit (CuKa), klinoklas (AsLa), LiF (FKa), Ni (NiKa), rodonit (MnKa), sanidin (KKa, SiKa, AlKa), V (VKa), vanadinit (PbMa), wollastonit (CaKa, SiKa) a zinkit (ZnKa). Měřící časy na píku činily vždy 20 s vyjma síry v sulfidech (10 s) a dusíku (100 s), zatímco měřící časy každého pozadí trvaly polovinu času měření na píku. Načtené pulsy byly přepočítány na hm. % s použitím standardní PAP korekce (Pouchou a Pichoir 1985). Kyslík byl doložen ze stochiometrie. Získaná data byla korigována na koincidence Ag vs. Cd, As vs. Sb, Cu vs. P, Ca vs. P, As vs. F. Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou uvedeny v níže prezentovaných tabulkách, byly ve všech případech pod mezí stanovitelnosti (cca 0.03 - 0.20 hm. % pro jednotlivé prvky).

Ramanovo spektrum tyrolitu bylo získáno pomocí disperzního spektrometru DXR (Thermo Scientific) spojeného s konfokálním mikroskopem Olympus (Národní muzeum Praha). Podmínky měření: zvětšení objektivu 10 \times , použitý laser 532 nm, výkon laseru 10 mW, rozsah měření 40 - 3600 cm^{-1} , doba expozice 1 s, celkový počet expozic 3600, použitá apertura 50 μ m pinhole, mřížka 400 vrypů/mm. 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).



Obr. 3 Křemenná žilovina s relikty chalkopyritu, chryzokolem, malachitem, azuritem a limonitem. Šířka záběru 30 cm. Foto M. Nepejchal.



Obr. 4 Zrna chalkopyritu lemovaná chalkozínem až djurleitem v dutině křemenné žiloviny z lomu Smrčnick. Šířka záběru 2.1 mm, foto L. Vrtiška.

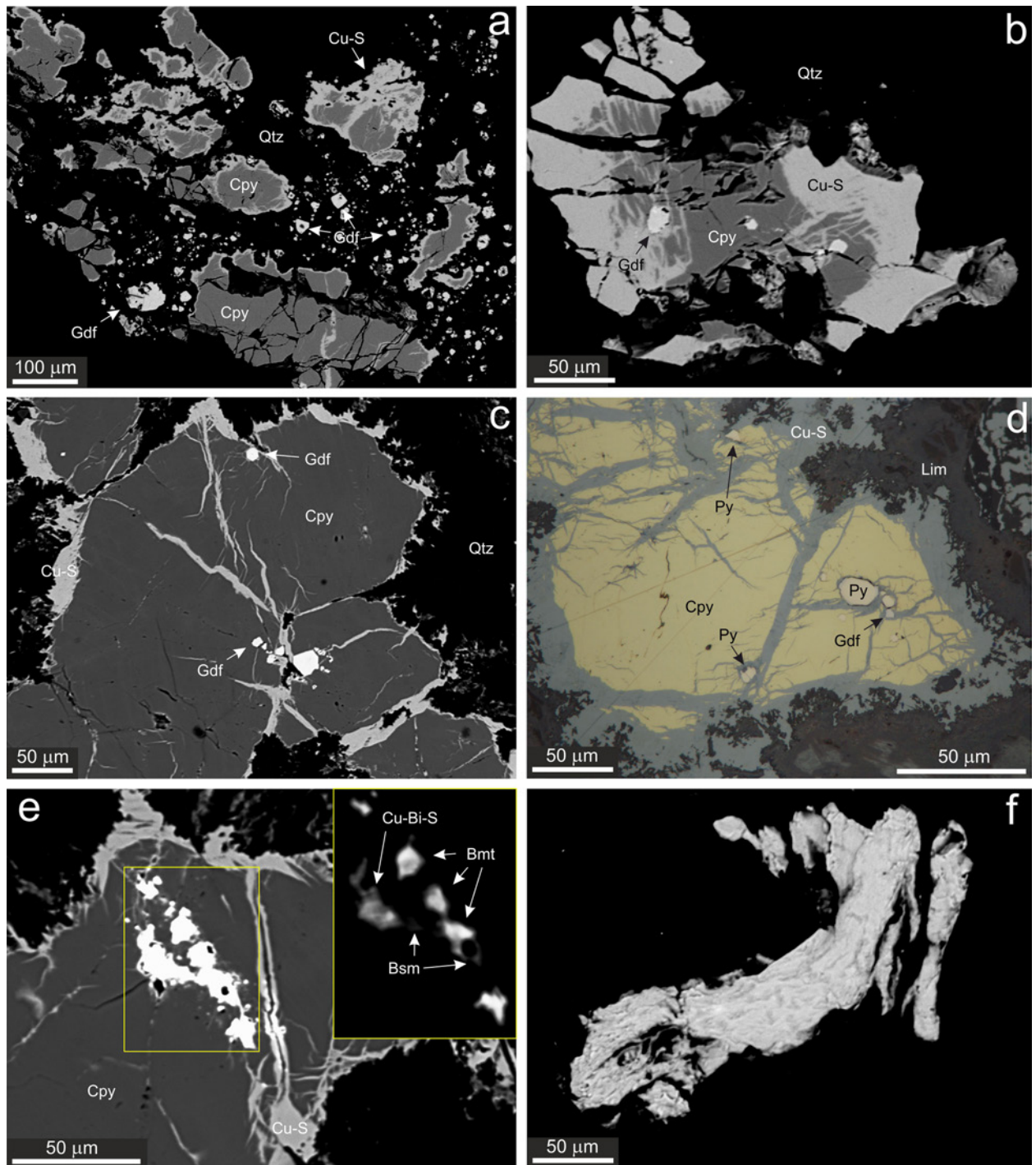
Charakteristika mineralizace

Odebrané vzorky pocházejí z rudní žíly, odkryté v roce 2022 na 4. etáži činného lomu na Smrčnicku. Křemen-karbonátová žíla, uložená v krystalických vápencích, měla směr SSZ - JJV a mocnost 50 - 60 cm (obr. 1). Okoložilné alterace okolní horniny nejsou makroskopicky patrné. Výplň žíly má zonální stavbu (obr. 2). Okrajovou část žíly tvoří masivní bílý křemen s různě velkými hnízdy limonitizovaného karbonátu. Hlavní část výplně žíly představuje mladší nezrudnělý hrubozrnný bílý křemen. V centrální části žíly pak bylo zastíženo chalkopyritem zrudnělé „hnízd“o, jež má zonální stavbu. Oba okraje této zrudnělé partie, paralelní s okrajem celé žíly, jsou složeny především z jemnozrnného křemene, místy s menšími dutinkami vyplněnými jeho

drobnými krystalky, doprovázeného malým množstvím drobných (obvykle do 1 mm velkých) zrněk chalkopyritu. Žilovina v centrální části zrudnělého „hnízda“ obsahovala drobné vtroušeniny, v samotném centru až menší závalky chalkopyritu a vzhledem k postižení supergenními procesy v ní byly hojně přítomné povlaky limonitu, malachitu, azuritu a chryzokolu (obr. 1, 3). Azurit zde tvořil i drúzy drobných krystalů. V roce 2023 při odkrytí další části této žíly byl v oblasti jemnozrné okrajové části zrudnělého

„hnízda“ v rezavě zbarveném křemeni se zrnky chalkopyritu na puklinách nalezen minerál vizuálně připomínající tyrolit. Spolu s ním se místy v žilovině objevovaly nenavětralé světlé partie se zrnky chalkopyritu s lemem stříbrošedého sulfidu. Pro bližší mineralogické studium byly vybrány dva vzorky primární mineralizace (jeden z okraje rudního hnízda, druhý z jeho středu) a také vzorek s minerálem makroskopicky připomínajícím tyrolit.

Studované vzorky primární mineralizace představu-



Obr. 5 Minerální asociace a stavba studovaných vzorků. a-d) Izolované krystalky gersdorffitu (Gdf) a pyritu (Py) zarostlé v křemeni (Qtz) či chalkopyritu (Cpy), který je od okrajů a po trhlinách zatlačován Cu-sulfidy (Cu-S) a limonitem (Lim) ve vzorcích z okraje (a,b) a centra (c,d) rudního hnízda studované hydrotermální žíly. e) Shluk zrn Bi-minerálů - bismutinu (Bmt), neidentifikovaného Cu-Bi sulfidu (Cu-Bi-S) a bismitu (Bsm) - v chalkopyritu zatlačovaném Cu-sulfidy, vzorek z centra rudního hnízda. f) Kompozičně homogenní agregát tyrolitu. Snímek (d) je foto nábrusu v odraženém polarizovaném světle, ostatní snímky jsou BSE obrazy. Všechny snímky Z. Dolníček.

jí navětralé partie křemenné výplně hydrotermální žíly s makroskopicky patrným chalkopyritovým zrudněním. Převážná většina vzorku z okraje rudního hnízda je tvořena jemnozrnným, drobně kavernózním křemenem bez sulfidů, ale s hojnými povlaky a impregnacemi limonitu a zelených supergenních minerálů. Dutinky v křemeni jsou převážně volné prostory po vyvětralých sulfidech, ojediněle drúzové dutinky lemované drobnými křemennými krystaly. Ve vzorku je dochovaný relikt nezvětralé žiloviny o velikosti cca 3 cm. Jemnozrnný křemen má v této části makroskopicky našedlou barvu a obsahuje

hojná izometrická zrna chalkopyritu o velikosti maximálně do 2 mm, většinou však jen do 0.5 mm. Chalkopyrit narůstá i na drobné krystaly bílého křemene v drobných drúzových dutinách, jež neobsahují žádné povlaky supergenních fází. Pod lupou je patrné, že zrna chalkopyritu jsou zčásti lemována šedým minerálem s intenzivním kovovým leskem (obr. 4), jenž byl následně identifikován jako chalkozín až djurleit. Vzorek z centra rudního hnízda představuje navětralý větší závalek chalkopyritu několika-centimetrové velikosti, uložený v jemnozrnném křemeni, lokálně bohatě impregnovaném zelenými supergenními

Tabulka 1 Chemické složení chalkopyritu (Cpy), chalkozínu (Chc), djurleitu (Dju) a digenitu-roxbytu (Dg-rox) z lomu Smrčnick. Obsahy v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na uvedenou sumu atomů na vzorcovou jednotku. O - okraj rudního hnízda, S - střed rudního hnízda, n.a. - neanalyzováno, b.d. - pod mezí stanovitelnosti

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Minerál	Cpy	Cpy	Chc	Chc	Chc	Chc/dju	Chc/dju	Dju	Dju	Dju	Dju	Dg-rox	Dg-rox	Dg-rox
Pozice	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	S	S	S	S
Fe	29.21	29.57	0.40	1.70	0.57	1.43	0.20	3.28	2.32	1.60	0.61	1.59	1.85	1.99
Cu	35.04	34.78	79.19	77.88	78.49	78.89	79.09	76.34	77.77	78.11	78.55	76.74	75.89	76.02
In	b.d.	b.d.	0.06	0.05	0.05	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
S	34.18	34.33	19.99	20.10	20.17	20.64	20.42	20.73	20.92	21.09	21.17	21.51	21.86	22.15
Celkem	98.55*	98.68	99.64	99.73	99.28	100.96	99.71	100.35	101.01	100.80	100.33	99.84	99.61	100.16
Fe	0.977	0.986	0.011	0.048	0.016	0.040	0.089	1.448	1.018	0.703	0.269	0.209	0.243	0.259
Cu	1.030	1.019	1.991	1.952	1.976	1.949	31.032	29.614	29.992	30.159	30.461	8.866	8.757	8.711
In	b.d.	b.d.	0.001	0.001	0.001	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Subtot.	2.008*	2.006	2.004	2.001	1.993	1.989	31.121	31.062	31.010	30.861	30.730	9.075	9.000	8.970
S	1.992	1.994	0.996	0.999	1.007	1.011	15.879	15.938	15.990	16.139	16.270	4.925	5.000	5.030
Apfu	4	4	3	3	3	3	47	47	47	47	47	14	14	14
Me/S	1.01	1.01	2.01	2.00	1.98	1.97	1.96	1.95	1.94	1.91	1.89	1.84	1.80	1.78

* včetně 0.12 hm. % (0.001 apfu) Pb

Tabulka 2 Příklady chemického složení gersdorffitu z lomu Smrčnick (O - okraj rudního hnízda, S - střed rudního hnízda). Obsahy v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na bázi tří atomů na vzorcovou jednotku. b.d. - pod mezí stanovitelnosti, F/FCN = Fe/(Fe+Co+Ni), ASB/ASBS = (As+Sb+Bi)/(As+Sb+Bi+S)

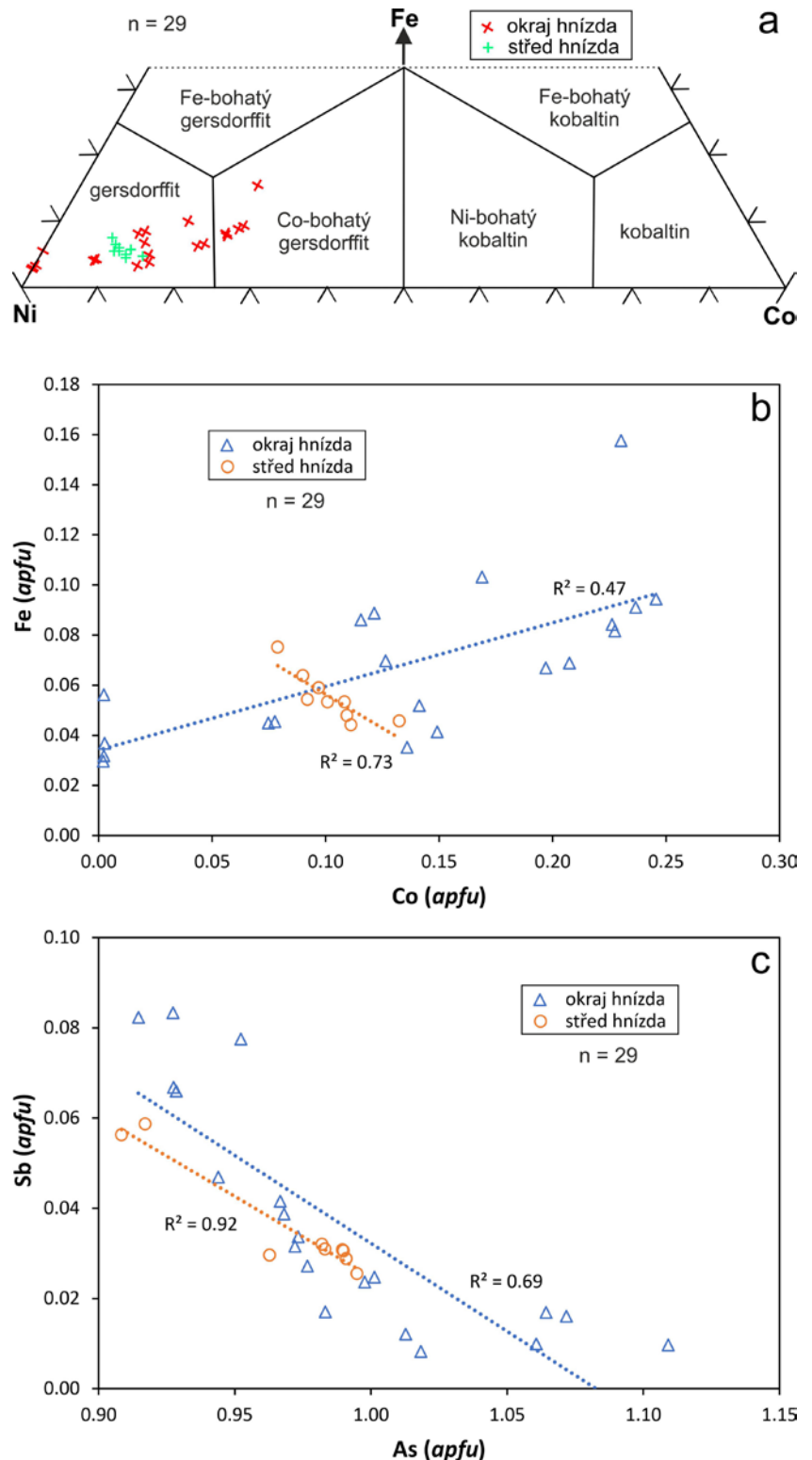
An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Pozice	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	S	S	S	S
Fe	3.08	5.27	2.71	3.42	1.35	1.16	1.50	1.88	0.99	1.52	1.60	1.78	2.09	2.42
Co	8.45	8.12	7.97	5.91	5.14	4.72	2.70	0.08	0.07	4.64	3.85	3.18	3.11	2.68
Ni	22.43	21.24	23.68	25.38	27.85	28.40	30.13	31.95	33.02	28.01	28.63	29.16	29.12	28.29
Cu	0.28	0.39	1.03	0.54	0.30	0.35	0.69	1.44	1.12	0.82	0.89	0.89	0.68	1.06
In	0.04	b.d.	0.04	0.04	0.04	b.d.	b.d.	0.04	0.04	0.04	b.d.	0.04	b.d.	0.04
As	48.52	43.60	43.07	47.35	41.71	43.14	41.04	44.11	45.32	44.33	43.95	43.20	40.31	39.24
Sb	0.69	2.30	3.01	1.22	5.52	1.95	4.74	1.24	0.88	1.85	2.33	2.21	4.19	3.95
Bi	0.22	b.d.	b.d.	0.33	0.15	0.85	0.59	0.24	b.d.	1.15	0.97	1.80	2.17	4.00
S	16.41	19.08	18.62	17.15	17.97	18.68	18.71	19.04	18.61	18.44	18.78	17.92	18.59	18.15
Celkem	100.12	100.00	100.12	101.34	100.03	99.25	100.09	100.02	100.04	100.80	101.00	100.18	100.26	99.83
Fe	0.094	0.158	0.082	0.103	0.041	0.035	0.046	0.056	0.030	0.046	0.048	0.054	0.064	0.075
Co	0.246	0.230	0.227	0.169	0.149	0.136	0.078	0.002	0.002	0.132	0.109	0.092	0.090	0.079
Ni	0.654	0.604	0.678	0.728	0.811	0.821	0.870	0.909	0.942	0.802	0.817	0.847	0.846	0.836
Cu	0.008	0.010	0.027	0.014	0.008	0.009	0.018	0.038	0.030	0.022	0.023	0.024	0.018	0.029
In	0.001	b.d.	0.001	0.001	0.001	b.d.	b.d.	0.001	0.001	0.001	b.d.	0.001	b.d.	0.001
Subtot.	1.003	1.002	1.015	1.015	1.011	1.001	1.012	1.006	1.003	1.003	0.997	1.018	1.018	1.020
As	1.109	0.972	0.967	1.064	0.952	0.977	0.928	0.983	1.013	0.995	0.982	0.983	0.917	0.909
Sb	0.010	0.032	0.042	0.017	0.078	0.027	0.066	0.017	0.012	0.026	0.032	0.031	0.059	0.056
Bi	0.002	b.d.	b.d.	0.003	0.001	0.007	0.005	0.002	b.d.	0.009	0.008	0.015	0.018	0.033
Subtot.	1.121	1.004	1.008	1.084	1.031	1.011	0.999	1.002	1.025	1.030	1.022	1.029	0.994	0.998
S	0.877	0.994	0.977	0.901	0.958	0.988	0.989	0.992	0.972	0.967	0.981	0.953	0.989	0.982
F/FCN	0.095	0.159	0.083	0.103	0.041	0.036	0.046	0.058	0.030	0.047	0.049	0.055	0.064	0.076
ASB/ASBS	0.561	0.502	0.508	0.546	0.518	0.506	0.503	0.503	0.513	0.516	0.510	0.519	0.501	0.504

minerály. Chalkopyrit je v tomto vzorku zatlačován *stilpnosideritem* a Cu-sulfidy, jež byly identifikovány jako djurleit až digenit-roxbyit. Podrobnější mineralogické studium obou vzorků žiloviny dále ukázalo přítomnost drobných zrn gersdorffitu. Vzorek z centra rudního hnízda obsahoval i malé množství pyritu a zcela výjimečně Bi-minerály.

Chalkopyrit je v obou studovaných vzorcích primární mineralizace nejběžnějším sulfidem. Vytváří izometrická zrna s xenomorfním až hypautomorfním omezením, jednotlivě vtoušená v křemenné matrici žiloviny (obr. 4, 5a-c). V odraženém světle je homogenní a nevykazuje zdvojitění ani anizotropii. Ojedinele uzavírá krystalky gersdorffitu (obr. 5c) a sám je od okrajů či podél trhlin částečně či kompletně zatlačován Cu-sulfidy (obr. 5a-c). Chemické složení chalkopyritu je velmi jednoduché (tab. 1), vedle hlavních komponent byly ojedinele v části WDS analýz zaznamenány malé obsahy Pb (kolem 0.0005 *apfu*; báze přepočtu 4 *apfu*). Průměrný empirický vzorec studovaného chalkopyritu má tvar $\text{Cu}_{1.03}\text{Fe}_{0.98}\text{S}_{1.99}$.

Gersdorffit je minoritní komponentou v obou vzorcích studovaného sulfidického zrudnění. Hojněji je zastoupen ve vzorku pocházejícím z okraje rudního hnízda. Vytváří hlavně krystaly omezené vlastními krystalovými plochami, ojedinele i nepravidelná izometrická zrna. Automorfní izometrické průřezy mají trojúhelníkový, čtvercový či kosočtvercový tvar a dosahují velikosti až 20 μm . Jsou jednotlivě zarostlé nejčastěji v křemenu, sporadicky i v chalkopyritu, přičemž charakteristické je jejich lokální nahloučení do větších nepravidelných skupin (obr. 5a-d), zatímco sousední partie rudniny jej obsahovat vůbec nemusí. V odraženém světle má gersdorffit bílou barvu, zřetelně nižší nábrusovou tvrdost než inkluze pyritu a je izotropní. V BSE obraze není patrná žádná výraznější zonalita, WDS analýzy (tab. 2) ovšem vykazují relativně široké variace v chemismu u různých zrn a krystalů, zejména u gersdorffitu z okraje rudního hnízda. Nikl je různou měrou zastupován zejména Co (0.002 - 0.246 *apfu*; báze přepočtu 3 *apfu*) a Fe (0.030 - 0.158 *apfu*), méně i Cu (0.008 - 0.045 *apfu*) a v části analýz stopové i In (0.001 *apfu*). Arsen je vždy slabě zastupován Sb (0.008 - 0.083 *apfu*) a v části analýz i Bi (0.001 - 0.033 *apfu*). Síra je oproti ideálnímu vzorci mírně deficitní (0.877 - 0.999 *apfu*), v důsledku čehož poměr $(\text{As}+\text{Sb}+\text{Bi})/(\text{As}+\text{Sb}+\text{Bi}+\text{S})$ nabývá hodnot 0.501 až 0.561 (tab. 2). Klasifikačně jde tedy o gersdorffity až Co-bohaté gersdorffity (obr. 6a). Gersdorffit z okraje rud-

ního hnízda vykazuje mnohem širší rozptyl obsahů Co a Fe (obr. 6a,b) a také nižší obsahy Bi, nežli gersdorffit z centra rudního hnízda. Statisticky významné vzájemné korelace mezi obsahy Bi a dalších substituentů nebyly zjištěny. Nejtěsnější vzájemnou závislost vykazují obsahy Co a Fe ($R^2 = 0.47$ na okraji rudního hnízda, $R^2 = 0.73$ ve středu rudního hnízda, trendy jsou ovšem v obou případech zcela odlišné; obr. 6a,b). Vzhledem k rozkolísanosti poměru $(\text{As}+\text{Sb}+\text{Bi})/(\text{As}+\text{Sb}+\text{Bi}+\text{S})$ je variabilní



Obr. 6 Variace v chemismu gersdorffitu z lomu Smrčnick. a) Diagram Ni-Co-Fe. b) Diagram Co-Fe. c) Diagram As-Sb.

Tabulka 3 Příklady chemického složení pyritu z lomu Smrčnick. Obsahy v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na bázi tří atomů na vzorcovou jednotku. b.d. - pod mezí stanovitelnosti

An. č.	1	2	3	4	5
Fe	45.25	45.53	45.79	45.93	45.44
Co	b.d.	b.d.	0.04	0.09	b.d.
Ni	b.d.	0.07	0.13	b.d.	b.d.
Cu	1.43	0.87	0.31	0.44	1.09
Pb	0.09	b.d.	0.10	0.14	b.d.
S	52.97	53.84	53.49	53.73	54.00
Celkem	99.74	100.31	99.86	100.33	100.53
Fe	0.978	0.975	0.985	0.984	0.970
Co	b.d.	b.d.	0.001	0.002	b.d.
Ni	b.d.	0.001	0.003	b.d.	b.d.
Cu	0.027	0.016	0.006	0.008	0.020
Pb	0.001	b.d.	0.001	0.001	b.d.
Subtot.	1.006	0.992	0.995	0.995	0.991
S	1.994	2.008	2.005	2.005	2.009

Tabulka 4 Chemické složení bismutinu (Bmt) a Cu-Bi-S fáze (Cu-Bi-S) z lomu Smrčnick. Obsahy v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na bázi pěti (Bmt), respektive 100 (Cu-Bi-S) atomů na vzorcovou jednotku. b.d. - pod mezí stanovitelnosti

An. č.	1	2	3	4	5	6
Minerál	Bmt	Bmt	Bmt	Bmt	Cu-Bi-S	Cu-Bi-S
Fe	1.37	1.10	0.81	1.45	2.77	2.91
Ni	0.06	0.39	1.70	1.03	1.10	1.29
Cu	2.00	2.25	2.24	1.19	22.05	24.44
As	b.d.	b.d.	2.54	5.74	2.14	3.28
Sb	b.d.	b.d.	0.38	0.34	0.39	0.56
Bi	75.56	74.79	70.25	69.01	52.88	50.53
S	19.71	19.60	20.96	21.55	15.20	16.67
Celkem	98.70	98.13	98.88	100.31	96.53	99.68
Fe	0.119	0.096	0.066	0.113	4.224	4.106
Ni	0.005	0.032	0.131	0.077	1.596	1.732
Cu	0.152	0.172	0.159	0.082	29.552	30.314
As	b.d.	b.d.	0.153	0.335	2.432	3.450
Sb	b.d.	b.d.	0.014	0.012	0.273	0.362
Bi	1.749	1.736	1.520	1.443	21.548	19.056
Subtot.	2.025	2.035	2.044	2.062	59.625	59.021
S	2.975	2.965	2.956	2.938	40.375	40.979

Tabulka 5 Chemické složení supergenního lemu kolem zrn bismutinu z lomu Smrčnick. Obsahy oxidů v hm. %, b.d. - pod mezí stanovitelnosti.

An. č.	1	2
SO ₃	9.66	9.46
As ₂ O ₃	2.31	3.67
Sb ₂ O ₃	0.40	0.56
Bi ₂ O ₃	80.15	76.69
FeO	1.69	2.05
NiO	1.69	2.24
CuO	6.23	5.70
Celkem	102.13	100.37

stupeň korelace i mezi obsahy As a Sb ($R^2 = 0.69$ na okraji rudního hnízda, $R^2 = 0.92$ ve středu rudního hnízda; obr. 6c). Průměrný empirický vzorec studovaného gersdorffitu ze Smrčnicku, vypočítaný ze všech 29 naměřených WDS analýz, má tvar $(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.12}\text{Fe}_{0.06}\text{Cu}_{0.02})_{\Sigma 1.00}(\text{As}_{0.98}\text{Sb}_{0.04}\text{Bi}_{0.01})_{\Sigma 1.03}\text{S}_{0.96}$.

Cu-sulfidy tvoří v obou vzorcích primární mineralizace běžné různé mocné lemy kolem některých zrn chalkopyritu, žilkovité proniky, případně úplné pseudomorfozy po tomto minerálu (obr. 5a-e). Makroskopicky jsou šedé s vysokým kovovým leskem (obr. 4). V odrazovém mikroskopu jsou šedobílé s modravým odstínem (obr. 5d) a jen slabě anizotropní. V BSE obraze se jeví homogenní (obr. 5a-c, 5e). Stechiometrie WDS analýz (poměr Me/S nabývá hodnot 1.78 až 2.01; tab. 1) odpovídá nejčastěji **djurleitu** ($n = 15$), méně i **chalkozínu** ($n = 5$) či **digenitu/roxbyitu** ($n = 3$); složení dalších tří analýz je pak na klasifikační hranici djurleitu a chalkozínu. Průběžnou příměsí je v Cu-S fázích pouze Fe (0.20 - 3.28 hm. %; tab. 1), v menší části analýz byla navíc zaznamenána nepatrná příměs In (0.04 - 0.06 hm. %). Cu-S fáze z okrajové partie rudního hnízda mají v průměru vyšší poměr Me/S (jsou zde přítomny chalkozín a djurleit) než ve středu rudního hnízda (kde jsou přítomny djurleit a digenit/roxbyit). Průměrný empirický vzorec chalkozínu, vypočítaný na bázi 3 apfu, má tvar $(\text{Cu}_{1.98}\text{Fe}_{0.02})_{\Sigma 2.00}\text{S}_{1.00}$, průměrný empirický vzorec djurleitu, kalkulovaný na základ 47 apfu, má tvar $(\text{Cu}_{30.40}\text{Fe}_{0.51})_{\Sigma 30.91}\text{S}_{16.10}$ a průměrný empirický vzorec digenitu/roxbyitu, kalkulovaný na základ 14 apfu, má tvar $(\text{Cu}_{8.78}\text{Fe}_{0.24})_{\Sigma 9.02}\text{S}_{4.98}$.

Pyrit byl sporadicky zaznamenán pouze ve vzorku ze středu rudního hnízda. Vytváří jednotlivé izolované automorfně omezené krystaly o velikosti do 90 μm , uzavírané v chalkopyritu či křemenu (obr. 5d). Většinou jsou již silně zatlačené supergenním *limonitem*, přičemž z původního minerálu bývají zachovány jen nepatrné relikt. Byly zjištěny i úplné pseudomorfozy *limonitu* po pyritu, stejně jako krystaly pyritu zvětráváním zcela nedotčené. V odraženém světle má daná fáze krémovou barvu a ze všech přítomných sulfidů nejvyšší nábrusovou tvrdost (obr. 5d), nejeví dvojdráz a i při zkřížených nikolech je vždy dokonale izotropní. V BSE obraze je pyrit nezonální. WDS analýzy (tab. 3) ukázaly ve všech měřených bodech příměs Cu (0.006 - 0.027 apfu; báze přepočtu 3 atomy na vzorcovou jednotku), ojediněle ve stopách i Ni (do 0.003 apfu), Co (max. 0.002 apfu), a/nebo Pb (0.001 apfu). Průměrný empirický vzorec pyritu, vypočítaný na bázi 3 apfu, má tvar $(\text{Fe}_{0.98}\text{Cu}_{0.02})_{\Sigma 1.00}\text{S}_{2.00}$.

Bi-minerály byly zjištěny pouze v jediném případě ve vzorku ze středu rudního hnízda. V nábruse zde byl v chalkopyritu zastížen shluk šesti drobných zrn izometrického tvaru, dosahujících velikosti kolem 7 - 8 μm (obr. 5e). V BSE obraze je patrné, že jsou nejsvětlejší jádra zrn lemována, respektive od okrajů zatlačována dalšími dvěma fázemi (obr. 5e) s vysokými obsahy Bi, jednou sulfidickou (označena Cu-Bi-S) a jednou oxidickou (blízká bismutu). Vzhledem k nepatrným rozměrům těchto objektů je pravděpodobné, že níže zmíněné anomálie ve složení bodových analýz těchto fází jsou způsobeny kontaminací okolím. V BSE obraze nejsvětlejší Bi-fáze náleží velmi pravděpodobně **bismutinu**. Zatímco WDS analýzami zaznamenané příměsi As, Sb a pravděpodobně i (část?) Cu mohou mít izominerální charakter, neobvyklé jsou v bismutinu zjištěné poměrně vysoké obsahy Ni a Fe (tab. 4). Průměrný empirický vzorec bismutinu ze Smrčnicku, vypočítaný na bázi 5 apfu, má tvar $(\text{Bi}_{1.61}$

$\text{Cu}_{0.14}\text{As}_{0.12}\text{Fe}_{0.10}\text{Ni}_{0.06}\text{Sb}_{0.01}\text{S}_{2.04}\text{S}_{2.96}$. Prostřední světlost vykazuje v BSE obraze sulfidická fáze pracovně označená jako **Cu-Bi-S fáze**, narůstající kolem jednoho ze zrn bismutinu (obr. 5e). Její dvě bodové analýzy (tab. 4) ukázaly složení a stechiometrii neodpovídající žádné známé minerální fázi. Nejmladší je v dané asociaci Bi-minerálů v BSE obraze nejtmaší fáze, lemující oba výše zmíněné Bi-sulfidy (obr. 5e). Ve složení převažuje Bi_2O_3 (pík kyslíku byl potvrzen i v EDS spektru) a sumy analýz se blíží 100 hm. % (tab. 5), předpokládáme proto, že daný lem obsahuje převahu **bismutu**.

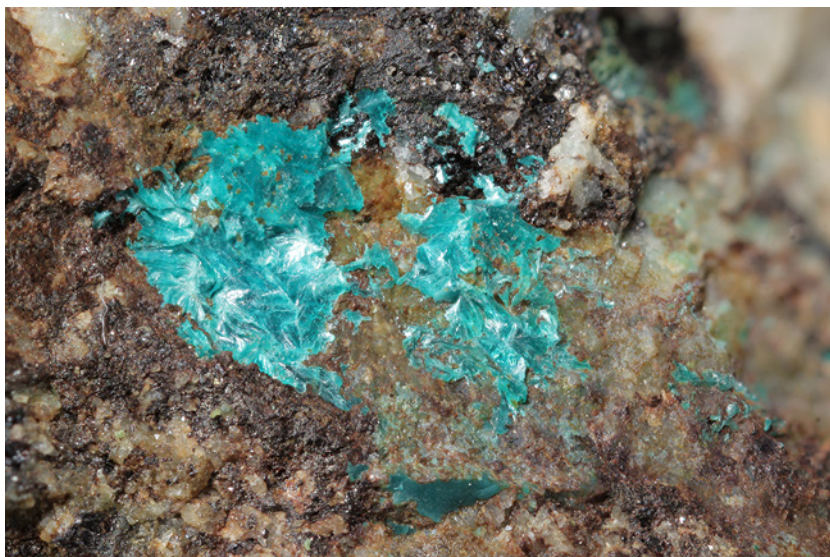
Zeleně zbarvené sekundární minerály ze vzorků primární mineralizace obsahují v EDS spektru pouze Cu a O - jde tedy velmi pravděpodobně o malachit. Nebyly detailněji studovány.

Poslední studovaný vzorek je reprezentován zvětranou (*limonitizovanou*) křemennou žilovinou bez obsahu sulfidů či karbonátů, na jejíž puklině je povlak modrozeleného sekundárního Cu minerálu, jenž byl identifikován jako **tyrolit**. Minerál vytváří monominerální drobnozrné

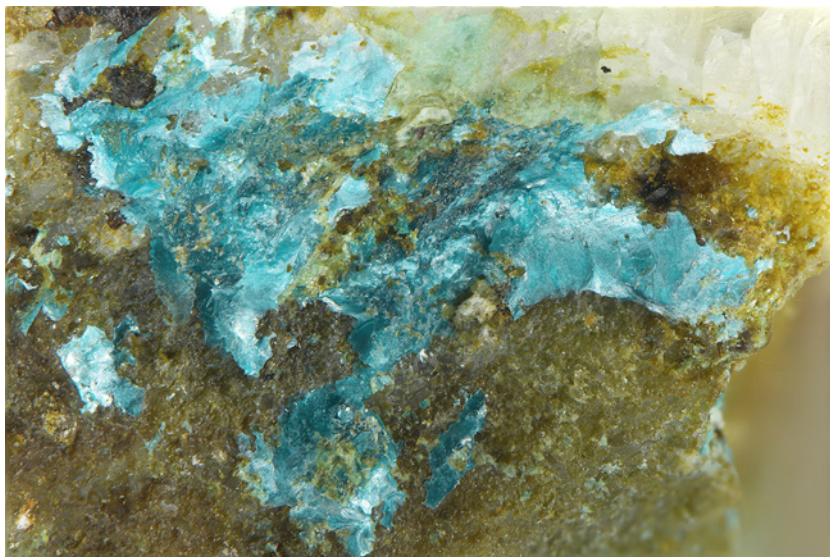
agregáty světle modrozelené barvy na ploše až několika cm^2 (obr. 7, 8). Ojediněle je patrné nevýrazné vějířovité uspořádání protažených zrn minerálu (obr. 7). Některá zrna se vyznačují velmi dobrou „slídovou“ štěpností podle jedné roviny a skelným, místy až perleťovým leskem. V BSE obraze je patrná kompoziční homogenita dané fáze (obr. 5f). Provedené WDS analýzy (tab. 6) ukázaly vedle hlavních složek (Cu, Ca, As, O) i malé obsahy S, P, Cl a v ojedinělých případech i Al, Ni a Fe. Obsah S (0.050 - 0.248 *apfu*; báze přepočtu 11 kationtů kovů v pozici Ca a Cu) ani v jednom případě nedosahuje hodnot umožňujících klasifikační přiřazení k chemicky blízkému tangdanitu (v němž musí obsah S přesahovat 0.25 *apfu*). Obsah P, zastupujícího As, se pohybuje mezi 0.052 a 0.104 *apfu*. Obsah Cl většinou kolísá mezi 0.022 a 0.070 *apfu*; u tří analýz je Cl pod mezí stanovitelnosti. Ojediněle byly detekovány malé příměsi Al (max. 0.048 *apfu*), Ni (max. 0.037 *apfu*) a/nebo Fe (max. 0.026 *apfu*). Žádné vzájemné korelace mezi obsahy S, P a Cl nebyly zjištěny ($R^2 = 0.02 - 0.23$). Průměrný empirický vzorec tyrolitu z lomu Smrčnick, vypočítaný ze všech 14 naměřených analýz, má tvar $(\text{Ca}_{1.99}\text{Cu}_{8.99}\text{Ni}_{0.01}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 11.00}(\text{As}_{3.92}\text{P}_{0.09})_{\Sigma 4.01}(\text{C}_{0.86}\text{S}_{0.14})_{\Sigma 1.00}\text{O}_{19}(\text{OH}_{7.97}\text{Cl}_{0.03})_{\Sigma 8.00} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Identifikace minerálu byla potvrzena i Ramanovou spektroskopii. Spektrum studovaného tyrolitu je na obrázku 9 porovnáno se spektrem tyrolitu publikovaným Vrtiškou et al. (2017) z lokality Mina Delfina ve Španělsku. Drobné odchylky porovnávaných spekter jsou způsobeny vyšším zastoupením CO_3 oproti SO_4 ve vzorku ze Španělska.

Diskuse

Již Pauliš et al. (2023) poukázali na nesoulad mezi chemismem supergenní a primární nerostné asociace rudních žil v dané oblasti. Zatímco supergenní asociace citovanými autory studované žily s Pb-mineralizací z lomu Smrčnick obsahovala vedle oxy(hydroxidů), karbonátů a sulfátů i arzenáty (dufit, konichalcit), molybdát (wulfenit), arzenát/fosfát-chromáty (vauquelinit, fornacit) a vanadáty (mottramit, desclozít), v primární žilné mineralizaci z dané oblasti dosud nebyly žádné minerály s významnými obsahy As, Mo, Cr a V zjištěny. Autoři uvažují o migraci „exotických“ prvků (jmenovitě chromu) z jiných hornin, respektive i okolních geologických jednotek (Pauliš et al. 2023). Je však možné, že uvedený rozpor může být zapříčiněn jen nízkým stupněm prozkoumanosti zdejších primárních mineralizací pomocí elektronové mikrosondy, která umožňuje i identifikaci mikroskopických zrn, jež jsou při makroskopickém či jen orientačním laboratorním studiu snadno přehlédnuta. I citovaná poslední, z pohledu supergenních fází jinak velmi podrobná studie Paulíše et al. (2023) se mineralogii



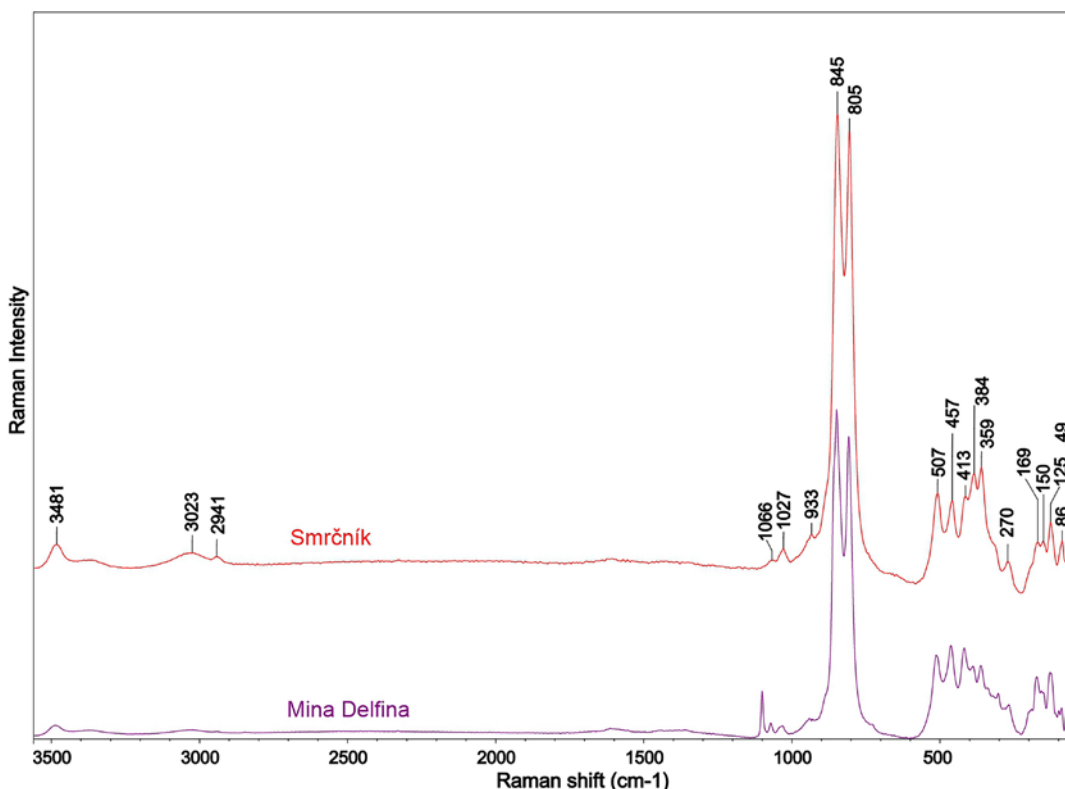
Obr. 7 Tyrolit na limonitizovaném křemenu z lomu Smrčnick. Šířka záběru 7.7 mm, foto J. Bajer.



Obr. 8 Tyrolit na limonitizovaném křemenu z lomu Smrčnick. Šířka záběru 4.7 mm, foto L. Vrtiška.

Tabulka 6 Chemické složení tyrolitu z lomu Smrčnick. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na bázi 11 kationtů kovů na vzorcovou jednotku, obsahy vody a CO₂ jsou dopočteny na plná obsazení příslušných pozic. b.d. - pod mezí stanovitelnosti.

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SO ₃	1.28	0.90	0.67	0.47	0.25	0.81	0.70	0.43	0.54	0.67	0.59	0.62	1.16	1.03
CO ₂	2.12	2.38	2.39	2.45	2.63	2.39	2.43	2.48	2.43	2.38	2.44	2.53	2.24	2.27
P ₂ O ₅	0.45	0.45	0.30	0.43	0.39	0.45	0.47	0.37	0.39	0.45	0.23	0.33	0.40	0.44
As ₂ O ₅	28.85	29.36	28.40	27.84	28.31	28.95	28.76	27.80	27.85	28.05	28.45	29.45	29.49	28.99
Al ₂ O ₃	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.11	b.d.	0.15	b.d.	b.d.	0.12	b.d.	b.d.	0.16	b.d.
FeO	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.10	0.12	b.d.	b.d.
NiO	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.13	b.d.	b.d.	0.15	0.17	b.d.	0.18
CuO	46.10	46.66	44.89	44.12	44.88	46.25	45.50	44.12	44.29	44.57	44.90	46.75	46.60	45.90
CaO	7.18	7.38	7.03	6.96	6.99	7.15	7.13	6.89	7.02	7.04	6.84	7.03	7.23	7.23
H ₂ O	17.36	17.63	16.94	16.68	16.97	17.41	17.24	16.69	16.74	16.91	16.94	17.58	17.61	17.37
Cl	0.09	0.09	0.06	b.d.	0.07	0.06	0.05	b.d.	0.09	b.d.	0.06	0.14	0.11	0.16
Celkem	103.43	104.85	100.68	98.95	100.60	103.47	102.43	98.91	99.35	100.19	100.70	104.72	105.00	103.57
S ⁶⁺	0.248	0.172	0.133	0.095	0.050	0.157	0.137	0.087	0.109	0.134	0.117	0.119	0.222	0.200
C ⁴⁺	0.752	0.828	0.866	0.905	0.950	0.843	0.863	0.913	0.891	0.866	0.883	0.881	0.778	0.800
Subtot.	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
P ⁵⁺	0.099	0.097	0.067	0.098	0.087	0.098	0.104	0.084	0.089	0.101	0.052	0.071	0.086	0.096
As ⁵⁺	3.903	3.913	3.941	3.926	3.921	3.909	3.921	3.917	3.909	3.901	3.947	3.931	3.932	3.917
Subtot.	4.001	4.010	4.009	4.024	4.009	4.007	4.025	4.002	3.997	4.002	3.999	4.003	4.018	4.013
Al ³⁺	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.034	b.d.	0.046	b.d.	b.d.	0.038	b.d.	b.d.	0.048	b.d.
Fe ²⁺	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.022	0.026	b.d.	b.d.
Ni ²⁺	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.028	b.d.	b.d.	0.032	0.035	b.d.	0.037
Cu ²⁺	9.010	8.984	9.001	8.989	8.982	9.022	8.962	8.982	8.981	8.956	9.001	9.016	8.977	8.961
Ca ²⁺	1.990	2.016	1.999	2.011	1.984	1.978	1.992	1.990	2.019	2.006	1.945	1.923	1.975	2.002
Subtot.	11.000	11.000	11.000	11.000	11.000	11.000	11.000	11.000	11.000	11.000	11.000	11.000	11.000	11.000
OH ⁻	7.961	7.961	7.973	8.000	7.969	7.974	7.978	8.000	7.959	8.000	7.973	7.939	7.952	7.930
Cl ⁻	0.039	0.039	0.027	b.d.	0.031	0.026	0.022	b.d.	0.041	b.d.	0.027	0.061	0.048	0.070
Subtot.	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000
H ₂ O	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11



Obr. 9 Porovnání Ramanových spekter tyrolitu ze Smrčnicku (tato práce) a z lokality Mina Delfina (Vrtiška et al. 2017).

primární mineralizace zabývala jen velmi stručně.

Identifikace mikroskopických zrn gersdorffitu v hydrotermální žilné mineralizaci z lomu na Smrčniku dokumentuje první výskyt primárního (hypogenního) minerálu s podstatným obsahem As, Ni a Co na hydrotermálních žilách v zájmové oblasti. V tomto kontextu je zajímavé, že v některých supergenních arsenátech (konichalcit, duftit), pocházejících ze žíly s Pb-mineralizací (vzdálené cca 80 m sv. od námi studované žíly), jsou uváděny i zvýšené obsahy Ni (až 2.06 hm. % NiO) i Co (až 0.40 hm. % CoO; Pauliš et al. 2023). Nelze tedy vyloučit, že gersdorffit by mohl být přítomen i v hypogenní minerální asociaci žíly studované Paulišem et al. (2023). Úvaha o možné vazbě As, Ni i Co na jeden a týž primární minerál blízký námi zjištěnému gersdorffitu je podpořena i prakticky shodným průměrným atomovým poměrem Ni/Co v gersdorffitu (Ni/Co = 6.4; tato práce) a v minerálech řady konichalcit-duftit (Ni/Co = 5.4; data ex Pauliš et al. 2023). Malé množství Co (do 0.17 hm. % CoO) uvádějí Pauliš et al. (2023) ze zájmové lokality i v cesarolitu.

Výskyt gersdorffitu je v literatuře zmiňován i z další lokality v rámci skupiny Branné. Na lokalitě Lesní Čtvrť u Vápenné byl tento minerál ojediněle nalezen v křemen-karbonátové žíle vyvinuté při kontaktu mramorů a fylitů (Novák, Kruťa 1967). Žíla je zrudnělá hlavně chalkopyritem, vzácně byly dále zjištěny sfalerit, pyrit, nikelin a gersdorffit. Posledně jmenovaný minerál tu byl identifikován v odrazovém mikroskopu a rentgenovou difrakční analýzou. Gersdorffit zde od okrajů zrn a podél trhlin zatlačuje nikelin (Novák, Kruťa 1967). Jinak je gersdorffit v širším okolí poměrně vzácným minerálem, uváděným ještě ze žilného U-ložiska Zálesí (Sejkora 1994), ze žilné Au mineralizace na kótě Hláska v andělskohorském rudním revíru (Fojt et al. 2012) a z barytové žíly se sulfidy z Řepové u Mohelnice (Dolníček et al. 2019).

Překvapením je v dané asociaci identifikace Bi minerálů, byť zaznamenaných v jen zcela nepatrném množství. Hypogenním minerálem je nepochybně bismutin, supergenním pak bismut; pozice neidentifikované Cu-Bi-S sulfidické fáze je nejistá. Z hydrotermálních žil s Cu a/ nebo Pb mineralizací z pojednávané oblasti zatím žádný samostatný minerál Bi nebyl zjištěn, na základě spektrálních analýz byl však Bi identifikován jako minoritní příměs v galenitu a chalkopyritu (Dolníček et al. 2006). V širší oblasti jsou výskyty minerálů Bi známy ze žil tzv. pětiprvkové asociace (zejména lokalita Zálesí; Fojt et al. 2005, Sejkora et al. 2007), metamorfně-sekrečních zlatonosných žil (Zlatý Chlum u Jeseníku; Fojt et al. 1988), některých metamorfně mobilizovaných mineralizací zlatohorského revíru (Fojt et al. 2001; Dolníček et al. 2018) a z některých granitických pegmatitů silezika (Bernard et al. 1981). Ve všech případech jde však o parageneticky významně odlišné asociace, které však mohly potenciálně sloužit (v případě jejich většího stáří než má námi studovaná žíla) jako zdroj Bi pro cirkulující fluida, z nichž vznikla námi studovaná mineralizace. Mineralogicky i texturně nejbližší námi studované lokalitě je v rámci silezika žilné Cu zrudnění od Mladoňova u Šumperka, kde jsou vzácné inkluze Bi-minerálů (bismutu, bismutinu a bismitu) uzavřeny rovněž v chalkopyritu a doprovázeny sporadickým pyritem a také zlatem (Dolníček et al. 2020).

Tyrolit je dalším sekundárním arsenátem v parageneti rudních žil v dané oblasti. Obecně jde o velmi vzácný minerál. Jeho výskyt v lomu na Smrčniku je po U-ložisku Zálesí (Sejkora 1994) teprve druhým výskytem v české části Slezska a šestým výskytem v rámci celé ČR (srov. Pauliš 2021).

Závěr

Orientační studium nově odebraných vzorků z chalkopyritem slabě zrudnělé křemen-karbonátové žíly, odkryté při těžbě krystalických vápenců v lomu na Smrčniku, ukázalo přítomnost několika v dané oblasti dosud nepopsaných a obecně řídkých minerálů, gersdorffitu, bismutinu, neidentifikovaného Cu-Bi sulfidu, bismutu a tyrolitu. Mikroskopická zrna gersdorffitu jsou součástí primární rudní mineralizace s převažujícím chalkopyritem, jenž je místy lemován chalkozímem a djurleitem. Nikl je v gersdorffitu různou měrou zastupován zejména Co (0.002 - 0.246 *apfu*) a Fe (0.030 - 0.158 *apfu*), méně i Cu (0.008 - 0.038 *apfu*), zatímco arsen je slabě zastupován Sb (0.008 - 0.083 *apfu*) a v části analýz nepatrně i Bi (0.001 - 0.033 *apfu*). Všechny výše uvedené Bi minerály byly zjištěny v jediném mikroskopickém agregátu, uzavřeném v chalkopyritu. Modrozelený tyrolit je vzácnou součástí supergenní nerostné asociace těžce žíly. Z pohledu chemického složení obsahuje malé příměsi S (0.050 - 0.248 *apfu*), P (0.052 - 0.104 *apfu*) a většinou i Cl (0.022 - 0.070 *apfu*). Nově získané poznatky naznačují mnohem větší mineralogickou i chemickou pestrost primární (hypogenní) mineralizace hydrotermálních žil v dané oblasti, než se ve starších pracích předpokládalo.

Poděkování

Autoři děkují vedení firmy Omya CZ, s.r.o. za umožnění odběru vzorků v lomu a J. Bajerovi za část fotografií studovaných vzorků. Tato práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2024-2028/1.I.a, 00023272). P. Paulišovi a druhému recenzentovi děkuje se za vstřícné posouzení rukopisu.

Literatura

- BERNARD JH, ČECH F, DÁVIDOVÁ Š, DUDEK A, FEDIUK F, HOVORKA D, KETTNER R, KODÉRA M, KOPECKÝ L, NĚMEC D, PADĚRA K, PETRÁNEK J, SEKANINA J, STANĚK J, ŠIMOVÁ M (1981) Mineralogie Československa. Academia Praha
- ČERMÁK F, FOJT B (1981) Mineralogie rudních výskytů Na Pomezí a Kopřivném (série Branné). Scr Fac sci nat Univ Purk brun, Geol 11(2): 81-102
- DOLNÍČEK Z, FOJT B, NEPEJCHAL M, ŠKODA R (2006) Cu-Pb mineralizace v lomech krystalického vápence Na Pomezí a v širším okolí obce Lipová-lázně (silezikum). Čas Slez Muz (A) 55: 105-123
- DOLNÍČEK Z, FOJT B, MAŠEK V (2018) Podmínky vzniku mineralizace rudních sloupů ložiska Zlaté Hory-jih: pohled ze studia fluidních inkluzí. Bull Mineral Petrolog 26(1): 64-73
- DOLNÍČEK Z, NEPEJCHAL M, ULMANOVÁ J (2019) Řepová u Mohelnice - mineralogicky nejpestřejší žilný rudní výskyt v moravskoslezském kulmu. Bull Mineral Petrolog 27(1): 109-135
- DOLNÍČEK Z, NEPEJCHAL M, FLÁŠAR V, ULMANOVÁ J (2020) Mineralogická charakteristika hydrotermální mineralizace ze starých těžebních pozůstatků v oblasti Mladoňov - Nový Malín (silezikum). Bull Mineral Petrolog 28(2): 261-275
- FOJT B, HÁUK J, KOTRBA Z (1988) Mineralogie zlata a doprovodných minerálů ze Zlatého chlumu u Jeseníku. Věstník Ústř. Úst. Geol. 63(2): 91-99

- FOJT B, HLADÍKOVÁ J, KALENDA F (2001) Zlaté Hory ve Slezsku - největší rudní revír v Jeseníkách. Část 2: C. Geologie D. Mineralogie E. Geochemie stabilních izotopů. Acta Mus Moraviae, Sci geol 86: 3-58
- FOJT B, DOLNÍČEK Z, KOPA D, SULOVSKÝ P, ŠKODA R (2005) Paragenetická charakteristika hypogenních minerálních asociací uranového ložiska Zálesí u Javorníku ve Slezsku. Acta Mus Silesiae (A), 54(4): 223-280
- FOJT B, DOLNÍČEK Z, NEPEJCHAL M (2012) Zlato v křemenných žilách lokalit Hláska a Vysoká hora - severní část revíru Andělská Hora. Acta Mus Moraviae, Sci geol 97(2): 47-67
- KALENDA F (1998) Operativní výpočet zásob v rámci státnových dobývacích prostorů na ložiscích vápenců Lipová Lázně - Na Pomezí a Lipová Lázně - Smrčnick. MS ProGeoConsulting
- KRUŽA T (1952) Další příspěvek k poznání zrudnění v Rychlebských horách. Čas Mor Muz, Vědy přír 37: 69-87
- KRUŽA T (1973) Slezské nerosty a jejich literatura. Moravské muzeum, Brno
- MORÁVEK R, SLÁDEK R (1978) Příspěvek k poznání Cu zrudnění v Rychlebských horách. Zpr Vlast Úst Olom 191: 17-18
- NOVÁK F, KRUŽA T (1967) Výskyt nikelinu a gersdorffitu na ložisku „Lesní Čtvrť“ u Jeseníku ve Slezsku. Acta Mus Siles (A) 16: 17-21
- PAULIŠ P (2021) Nový přehled minerálů České republiky a jejich lokalit. 368 s., Kuttna, Kutná Hora
- PAULIŠ P, SEJKORA J, TOEGEL V, DOLNÍČEK Z, POUR O, VRTIŠKA L, MALÍKOVÁ R, NEPEJCHAL M (2023) Hydrotermální a supergenní mineralizace křemen-kalcitové žíly z kamenolomu Smrčnick, Lipová-lázně u Jeseníku (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 31(2): 177-208
- PAULIŠ V, TOEGEL V, VESELOVSKÝ F, FRANC J (2009) Mottramit z vápencového kamenolomu Smrčnick, Horní Lipová u Jeseníku (Česká republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 17(2): 69-72
- POUCHOU JL, PICHOR F (1985) "PAP" (φρΖ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: ARMSTRONG JT (ed): Microbeam Analysis. San Francisco Press, San Francisco: 104-106
- SEJKORA J (1994) Uranové ložisko Zálesí v Rychlebských horách. Bull mineral-petrogr odd Nár muz 2: 105-110
- SEJKORA J, PAULIŠ P, ŠKODA R (2007) Uranové ložisko Zálesí v Rychlebských horách. Minerál 15(4): 305-238
- TOEGEL V, ŠROM R (2006) Olovnaté a měďnaté zrudnění na lokalitě Lipová-lázně v lomech na Smrčnicku. Minerál 14(2): 117-124
- VRTIŠKA L, SEJKORA J, ČEJKA J, MALÍKOVÁ R, LOUN J (2017) Theisit, sabelliit a tyrolit z ložiska Cu rud La Mina Delfina, Ortiguero (Španělsko). Bull Mineral Petrolog 25(1): 85-97