

<https://doi.org/10.46861/bmp.32.114>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

Příspěvek k chemickému složení minerálů skupiny tetraedritu z Val d'Anniviers (Švýcarsko)

Contribution to chemical composition of minerals of tetrahedrite group from Val d'Anniviers (Switzerland)

JIŘÍ SEJKORA^{1)2)*}, DALIBOR VELEBIL¹⁾ A RADANA VRTIŠKOVÁ¹⁾

¹⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice;
*e-mail: jiri.sejkora@nm.cz

²⁾Ústav vied o zemi, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava

SEJKORA J, VELEBIL D, VRTIŠKOVÁ R (2024) Příspěvek k chemickému složení minerálů skupiny tetraedritu z Val d'Anniviers (Švýcarsko). Bull Mineral Petrolog 32(2): 114-123 ISSN 2570-7337

Abstract

Historical samples of tetrahedrite from Val d'Anniviers in Switzerland traditionally have been considered as bismuth-rich. New quantitative chemical analyses (EPMA-WDS) of three samples (collections of National Museum, Prague) of the tetrahedrite group minerals from this area show the presence of tetrahedrite-(Fe) with various Bi contents. Significant Bi contents were verified only in one of sample (P1N9933), where tetrahedrite is associated with aikinite, in the range of 0.32 - 0.39 *apfu* (4.20 - 5.08 wt.% Bi). These contents are comparable to the historical analysis of Fellenberg (1854), who reported 0.42 *apfu* Bi (5.59 wt.%) in tennantite-(Fe) from this area. In the other two samples, the Bi contents are only minor and range from 0.04 to 0.07 *apfu*. The empirical formulae calculated on the base of 16 cations *apfu* are: (Cu_{5.91}Ag_{0.07})_{Σ5.98}[Cu_{4.00}(Fe_{0.98}Zn_{0.58}Cu_{0.44})_{Σ2.00}]_{Σ6.00}(Sb_{1.89}As_{1.76}Bi_{0.36})_{Σ4.01}S_{13.22} (sample P1N9933); (Cu_{5.64}Ag_{0.31})_{Σ5.95}[Cu_{4.00}(Fe_{0.95}Zn_{0.84}Cu_{0.21})_{Σ2.00}]_{Σ6.00}(Sb_{2.68}As_{1.31}Bi_{0.06})_{Σ4.05}S_{12.83} (sample P1N9934 large grains), (Cu_{5.77}Ag_{0.09})_{Σ5.86}[Cu_{4.00}(Fe_{0.92}Zn_{0.89}Cu_{0.19})_{Σ2.00}]_{Σ6.00}(Sb_{3.07}As_{1.06}Bi_{0.13})_{Σ4.13}S_{12.89} (sample P1N9934 rare tiny grains) and (Cu_{5.66}Ag_{0.29})_{Σ5.95}[Cu_{4.00}(Fe_{0.96}Zn_{0.84}Cu_{0.20})_{Σ2.00}]_{Σ6.00}(Sb_{2.71}As_{1.29}Bi_{0.05})_{Σ4.05}S_{12.70} (sample P1N69320).

Key words: tetrahedrite-group minerals, chemical composition, electron probe microanalyses, tetrahedrite-(Fe), bismuth, Val d'Anniviers, Switzerland

Obdrženo 2. 9. 2024; přijato 28. 11. 2024

Úvod

Minerály skupiny tetraedritu jako jedny z nejběžnějších sulfosolů na různých typech hydrotermálních rudních ložisek (Biagioni et al. 2020a) patří k důležitým těžebním rudám Cu, Ag a v menší míře i Hg (případně i Cd, Te, In). Z jiného pohledu jsou jejich synteticky připravené analogy studovány jako elektron-deficientní polovodiče (Suekuni et al. 2014) pro termoelektrické využití (Lu et al. 2013; Suekuni et al. 2013; Chetty et al. 2015; Weller, Morelli 2022; Daniel et al. 2024a), stejně jako potenciální materiály pro využití ve fotovoltaických zařízeních (van Embden et al. 2013; Daniel et al. 2024b).

Skupina tetraedritu patří mezi nejvíce komplexní izotypní série mezi sulfosolemi v přírodě, což je vyvoláno zejména řadou možných izo- a heterovalentních substitucí (Moëlo et al. 2008; Biagioni et al. 2020a). Obecný vzorec minerálů této skupiny je možno zjednodušeně vyjádřit jako $M^{(2)}A_6 M^{(1)}(B_4 C_2)_{\Sigma 6}^{X(3)} X_4^{S(1)} Y_{12} S^{(2)} Z_1$, kde v *A* pozici vystupují Cu⁺, Ag⁺, □ (vakance); možné jsou ve spojení s vakancemi v pozici *Z* též skupiny (Ag₆)⁴⁺; v pozici *B* pak Cu⁺ nebo Ag⁺ v tetraedrické koordinaci; pozice *C* je obecně obsazována dvojmocnými prvky (typicky Zn²⁺ nebo Fe²⁺, ale také Hg²⁺, Cd²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺ apod.), vzácněji i Cu⁺ nebo Fe³⁺ ve stejné koordinaci jako *B*; v pozici *X* se v trigonálně pyramidální koordinaci uplatňují Sb³⁺, As³⁺, Bi³⁺ a

Te⁴⁺; v aniontových pozicích pak vystupují S²⁻, Se²⁻ (v tetraedrické koordinaci v pozici *Y*) a S²⁻, Se²⁻ a □ v pozici *Z* ve specifické oktaedrické koordinaci (Moëlo et al. 2008; Biagioni et al. 2020a). V roce 2020 byla publikována nová klasifikace této skupiny (Biagioni et al. 2020a), která přináší využití zastoupení dvojmocných prvků v *C* pozici pro nomenklaturu jednotlivých minerálních druhů, což dosud vedlo k rozšíření z původních jedenácti druhů redefinovaných v klasifikaci (Biagioni et al. 2020a) na dnešních čtyřicet platných minerálních druhů, což podtrhuje chemickou variabilitu této skupiny.

Dlouhodobý výzkum minerálů skupiny tetraedritu v Národním muzeu je zaměřen zejména na členy s méně obvyklým chemickým složením (Velebil et al. 2016, 2021, 2023). Kromě Hg-bohatých členů (Velebil, Losos 2008; Velebil 2014) byly zjištěny i Mn-bohaté tetraedrity (Velebil et al. 2020). Podrobně byly studovány i Se-dominantní členy této skupiny a to jak hakity (Škácha et al. 2016, 2017; Sejkora et al. 2024b), včetně definice nového druhu pošepnytu s idealizovaným vzorcem (Cu⁺_{3+x}□_{3-x})_{Σ6}(Hg²⁺_{4-x}Cu²⁺_{2+x})_{Σ6}Sb₄(Se_{12.5}□_{0.5})_{Σ13} (Škácha et al. 2020), tak i Se-Te dominantní členy, kde byly zjištěny nové druhy stibioústalečit (Sejkora et al. 2022b) a arsenoústalečit (Sejkora et al. 2024c). V poslední době se pak pracovníci Národního muzea podíleli vedle vlastní klasifikace (Biagioni et al. 2020a) i na definici následujících nových členů tetraedri-

tové skupiny - tetraedritu-(Hg) (Biagioni et al. 2020c), zvěstovitu-(Zn) (Sejkora et al. 2021a), kenoargentotennantitu-(Fe) (Biagioni et al. 2020b), argentotetraedritu-(Zn) (Sejkora et al. 2022a), tennantitu-(Cu) (Biagioni et al. 2022a), tennantitu-(Hg) (Biagioni et al. 2021), stibiogoldfelditu (Biagioni et al. 2022b; Musetti et al. 2024), argentotetraedritu-(Cd) (Mikuš et al. 2023), tetraedritu-(Cd) (Sejkora et al. 2023) či tetraedritu-(Cu) (Sejkora et al. 2024d).

Studovány byly i minerály skupiny tetraedritu s významnějšími obsahy Bi z českých lokalit (Velebil et al. 2016; Velebil, Sejkora 2018; Sejkora et al. 2021b), výzkum po velkém úsilí pak vedl i k nálezů a popisu prvního Bi-dominantního členu skupiny tetraedritu - minerálu annivitu-(Zn) s ideálním vzorcem $\text{Cu}_6(\text{Cu}_4\text{Zn}_2)_{\Sigma 26}\text{Bi}_4\text{S}_{13}$, definovaném na základě vzorků z Jáchymova a Hřebečné (Sejkora et al. 2024a). V tomto příspěvku jsou podány výsledky studia minerálů skupiny tetraedritu z oblasti Val d'Anniviers, odkud byly Bi-obsahující členy poprvé popsány.

Přehled výskytů Bi-bohatých členů skupiny tetraedritu

Obsahy Bi jsou v minerálech skupiny tetraedritu známy již dlouhou dobu. Minerál „annivit“ popsaný z oblasti Val d'Anniviers z kantonu Wallis ve Švýcarsku svým chemickým složením $(\text{Cu}_{5.59}\text{Ag}_{0.10}\text{Sb}_{5.69})[\text{Cu}_{4.00}(\text{Fe}_{1.23}\text{Zn}_{0.55}\text{Cu}_{0.22}\text{S}_{2.00})_{\Sigma 6.00}(\text{As}_{2.60}\text{Sb}_{1.29}\text{Bi}_{0.42})_{\Sigma 4.31}\text{S}_{13.21}]$ (Fellenberg 1854) však odpovídá odrůdě tennantitu-(Fe) bohaté na Bi. Z tohoto důvodu byl *annivit* považován za sporný minerál (Moëlo et al. 2008) a později byl diskreditován Biagionim et al. (2020a).

Bi-bohaté členy skupiny tetraedritu byly později popsány z řady lokalit, v převážné většině však Bi není převládajícím prvkem v trigonálně pyramidální pozici. Výskyty Bi-bohatých tetraedritů jsou uváděny z pegmatitu Mangualde (0.96 *apfu* Bi) v Portugalsku (Oen, Kieft 1976), z ložiska Tyrnyauz (1.32 *apfu*) v Rusku (Vinoogradova et al. 1985) a z hydrotermální mineralizace v kontaktu dolomitových mramorů na lokalitě Ředziny (1.38 *apfu*) v Polsku (Gołębiowska et al. 2012). Breskovska, Tarkian (1994), kteří studovali složení minerálů skupiny tetraedritu z řady lokalit, uvádějí maximální zjištěný obsah Bi v tetraedritu 1.69 *apfu*. Bi-bohaté tennantity jsou hojnější než tetraedrity; popisovány jsou například výskyty v pegmatitu Mangualde (1.56 *apfu* Bi)



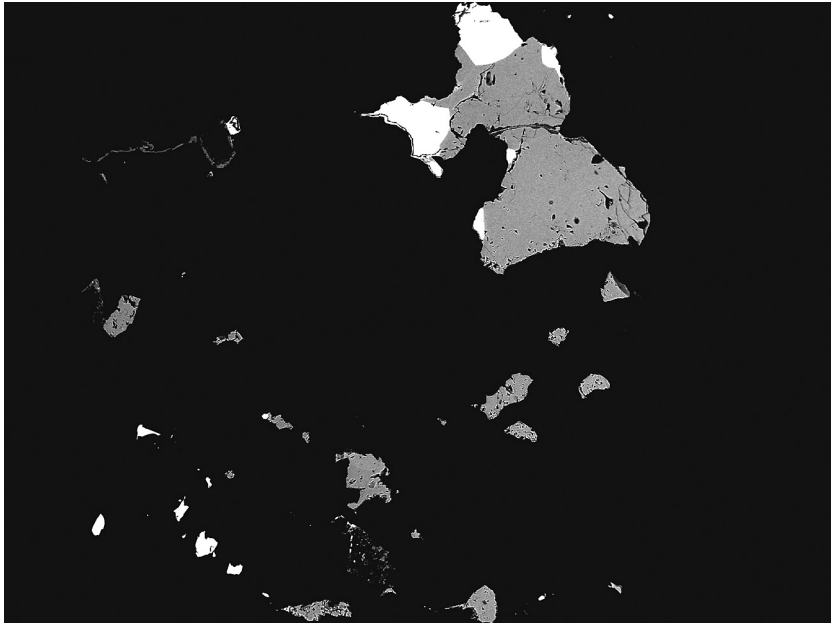
Obr. 1 Zrnité agregáty tetraedritu částečně pokryté zelenými supergenními minerály v 2 cm mocné žilce křemene; Val d'Anniviers, Wallis, Švýcarsko, Národní muzeum Praha, inv. č. P1N9933; délka vzorku 7 cm, foto D. Velebil.



Obr. 2 Zrnité agregáty tetraedritu s minoritním pyritem v křemenné žilovině; Val d'Anniviers, Wallis, Švýcarsko, Národní muzeum Praha, inv. č. P1N9934; velikost vzorku 6 x 4.5 cm, foto D. Velebil.



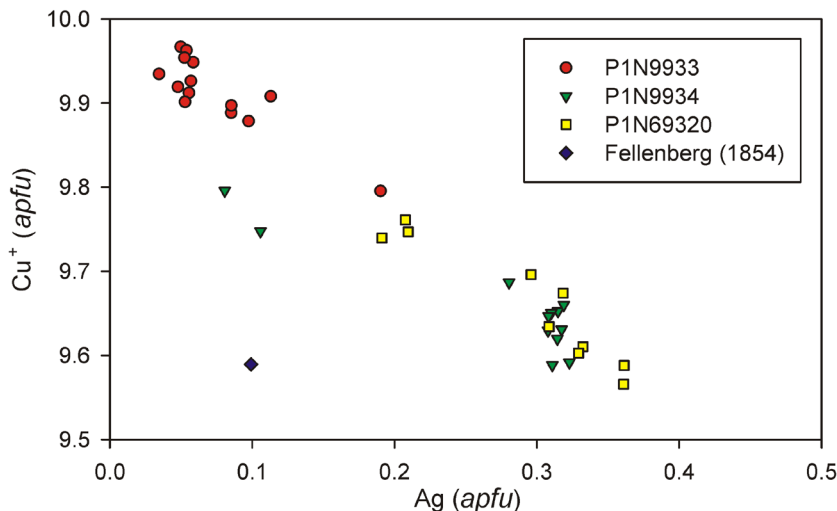
Obr. 3 Zrnité agregáty tetraedritu o velikosti do 1.5 cm v křemenné žilovině; Val d'Anniviers, Wallis, Švýcarsko, Národní muzeum Praha, inv. č. P1N69320; velikost vzorku 7 cm, foto D. Velebil.



Obr. 4 Zrna tetraedritu-(Fe) (šedý), částečně srůstající s aikinitem (bílý) v křemenné žilovině (černá), vzorek P1N9933, šířka záběru 2.7 mm, BSE foto R. Vrtišková.



Obr. 5 Zrna tetraedritu-(Fe) (šedý), částečně srůstající s aikinitem (bílý) v křemenné žilovině (černá), vzorek P1N9933, šířka záběru 850 μm , BSE foto R. Vrtišková.



Obr. 6 Graf Ag vs. Cu⁺ (apfu) pro studované vzorky z Val d'Anniviers.

v Portugalsku (Oen, Kieft 1976), z ložiska Jubilejnoe-Šegirichinskoe (1.36 apfu) v Rusku (Sergeyeva, Shatagin 1980), ložiska Tyrnyauz (1.11 apfu) v Rusku (Vinogradova et al. 1985), Sn-W ložiska Altenberg (1.36 apfu) v Německu (Förster et al. 1986) a Cínovec (1.48 apfu) v ČR (Jansa, Novák 1990), z ložiska Lahóca, Recsk (0.79 apfu) v Maďarsku (Dobosi, Nagy 1991), z ložiska Kamariza (1.00 apfu) v Řecku (Voudouris et al. 2008), z hydrotermálních žil v granitech v oblasti Schwarzwald (1.83 apfu) v Německu (Staude et al. 2010), lokality Ředziny (1.51 apfu) v Polsku (Gołębiowska et al. 2012) a jáchymovského rudního revíru (1.48 apfu) v České republice (Velebil et al. 2016). Breskovska, Tarkian (1994) pak uvádějí pro tennantit maximální zjištěný obsah 1.57 apfu Bi. Bi-bohatý (1.04 apfu) stibiogoldfeldit byl zjištěn na ložisku Prasolovka na ruském Dálném východě (Kemkina 2007).

Výskyty minerálů skupiny tetraedritu, ve kterých je Bi převládajícím prvkem v trigonálně pyramidální pozici, byly dlouhou dobu uváděny pouze ze tří lokalit - Pb-Zn rud na lokalitě Vindfall (2.64 apfu Bi) ve Švédsku (Kieft, Eriksson 1984), ložiska Tary-Ekan (1.63 apfu) v centrální Asii (Lur'ye et al. 1974; Bortnikov et al. 1979; Spiridonov et al. 1986), a lokality Ředziny (2.65 apfu) v Polsku (Gołębiowska et al. 2012). Později byly zjištěny i dvě lokality v České republice - Jáchymov (Velebil, Sejkora 2018) a Hřebečná v Krušných horách (Sejkora et al. 2021b). Následující výzkum dalších vzorků z Jáchymova vedl k nálezu zrn Bi-dominantního složení, ze kterých bylo možno získat strukturální data a tak tento člen opsát (Sejkora et al. 2024a) jako platný minerální druh - annivitu-(Zn). Nové použití názvu annivitu bylo založeno na základě klasifikace Biagioni et al. (2020a): „annivite and its name could be re-validated if samples having isotopic relations with tetrahedrite-group minerals and showing Bi > As and Bi > Sb are found“. Mikroskopické domény o velikosti do 20 μm s chemickým složením odpovídajícím annivitu-(Zn) a dosud neschválenému „annivitu-(Cu)“ byly nedávno zjištěny i ve vzorku ze žíly Václav rudního ložiska Březové Hory v Příbrami (Dolníček et al. 2024). Pokusy syntetizo-

vat Bi-dominantní analog tetraedritu a tennantitu nebyly dosud úspěšné; Klünder et al. (2003) uvádějí obsahy Bi v synteticky připravených tetraedritech a tennantitech do 0.8 *apfu* při 350 °C a do 1 *apfu* při 450 a 520 °C. Syntetické Bi-dopované členy skupiny tetraedritů byly mnohokrát připraveny pro studium jejich slibných termoelektrických vlastností, ale obsahy Bi nepřevyšovaly 0.80 *apfu* (Kumar et al. 2017; Peccerillo, Durose, 2018).

Charakteristika studovaných vzorků

Místo původního nálezu je podle Fellenberga (1854) „*Am östlichen Abhänge des erzreichen Einfisch- oder Annivier-Thales, in der Nähe der Dörfer Luc und Gosan, treten im grünen Glimmerschiefer mehrere Gänge auf, welche ein eigenthümliches Fahlerz enthalten, ...*“, což lze

přeložit jako „Na východních svazích na rudu bohatého údolí Einfisch resp. Annivier, poblíž vesnic Luc a Gosan v zelené slídové břidlici vystupuje vícero žil, které obsahují charakteristickou tetraedritovou rudu, ...“. Podle N. Meissera (*osobní sdělení*) lokalizace popisu na konkrétní místo není možná, popisu odpovídá minimálně devět možných dolů v okolí Saint-Luc s výskyty minerálů skupiny tetraedritu, mnohdy doprovázenými Bi-Cu-sulfidy jako je aikinit nebo wittichenit (Ansermet, Meisser 2012).

Pro nový výzkum byly k dispozici tři historické vzorky minerálů skupiny tetraedritu z oblasti Val d'Anniviers, které jsou uloženy v mineralogické sbírce Národního muzea v Praze:

P1N9933 tetraedrit (původní označení *annivit*), Val d'Anniviers, Wallis, Švýcarsko, ex coll. A. Wrány, nalezený před rokem 1902. Tetraedrit vytváří hojně ocelově

Tabulka 1 Chemické složení aikinitu (vzorek P1N9933)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Pb	34.92	34.24	33.65	34.75	34.68	33.89	35.94	35.27	35.48	35.31	35.85	35.39	34.54	34.93
In	0.05	0.06	0.04	0.00	0.06	0.04	0.05	0.06	0.04	0.05	0.07	0.05	0.04	0.06
Cu	10.70	10.48	10.60	10.52	10.66	10.71	10.67	10.71	10.65	10.73	10.84	10.70	10.88	10.90
Sb	0.15	0.19	0.15	0.18	0.14	0.13	0.16	0.13	0.13	0.17	0.14	0.17	0.15	0.15
Bi	37.59	38.17	37.91	37.90	38.13	37.51	38.35	37.83	37.73	37.50	37.58	36.97	36.73	36.42
S	17.25	17.29	17.08	17.32	17.02	16.83	17.76	16.88	17.54	17.50	17.49	17.35	17.08	17.07
total	100.66	100.43	99.43	100.67	100.69	99.11	102.93	100.88	101.57	101.26	101.97	100.63	99.42	99.53
Pb	0.957	0.941	0.933	0.953	0.956	0.946	0.963	0.975	0.962	0.959	0.970	0.968	0.954	0.965
In	0.002	0.003	0.002	0.000	0.003	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.003
Cu	0.956	0.939	0.958	0.940	0.959	0.974	0.932	0.965	0.942	0.950	0.956	0.954	0.980	0.982
Sb	0.007	0.009	0.007	0.008	0.007	0.006	0.007	0.006	0.006	0.008	0.006	0.008	0.007	0.007
Bi	1.022	1.040	1.042	1.030	1.043	1.038	1.019	1.037	1.014	1.010	1.008	1.002	1.006	0.997
S	3.055	3.069	3.059	3.068	3.033	3.034	3.076	3.015	3.074	3.071	3.057	3.066	3.050	3.046
n _{aik}	96.4	94.5	94.8	95.4	95.4	95.8	96.0	96.4	96.5	96.8	97.4	97.5	97.7	98.4

Mean - průměr 13 bodových analýz, koeficienty empirických vzorců počítány na bázi sumy prvků = 6 *apfu*.

Tabulka 2 Chemické složení tetraedritu-(Fe) (vzorek P1N9933)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ag	0.49	0.38	0.23	0.57	0.37	1.27	0.33	0.36	0.76	0.39	0.35	0.32	0.65	0.35	0.57
Fe	3.38	3.26	3.33	3.39	3.47	3.28	3.38	3.34	3.53	3.40	3.28	3.24	3.48	3.45	3.50
Zn	2.33	2.35	2.30	2.33	2.32	2.31	2.32	2.30	2.41	2.33	2.30	2.42	2.31	2.29	2.36
Cu	40.69	40.88	40.69	40.69	40.54	40.42	40.61	41.08	40.77	40.75	41.02	40.90	40.44	40.34	40.54
Sb	14.22	14.15	14.26	14.17	14.24	14.11	14.38	14.09	14.14	14.02	14.10	14.57	14.33	14.17	14.29
Bi	4.64	5.01	4.48	4.72	4.58	4.64	4.75	4.76	4.45	4.84	5.08	4.35	4.58	4.50	4.20
As	8.17	8.11	8.22	8.28	8.25	8.27	7.78	8.12	8.27	8.11	8.01	8.20	8.17	8.30	8.34
S	26.22	26.38	26.55	25.86	26.46	25.94	26.51	26.02	26.00	26.42	26.17	26.06	26.13	26.43	26.10
total	100.14	100.52	100.06	100.01	100.23	100.24	100.06	100.07	100.33	100.26	100.31	100.06	100.09	99.83	99.90
Ag	0.074	0.057	0.035	0.085	0.056	0.190	0.050	0.054	0.113	0.059	0.052	0.048	0.098	0.053	0.085
Cu ⁺	5.914	5.926	5.935	5.888	5.912	5.796	5.967	5.963	5.908	5.948	5.954	5.919	5.879	5.902	5.897
Σ A	5.988	5.983	5.969	5.974	5.968	5.986	6.017	6.017	6.021	6.007	6.006	5.967	5.976	5.954	5.982
Cu ⁺	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
Fe	0.979	0.944	0.968	0.980	1.006	0.949	0.985	0.965	1.015	0.986	0.949	0.936	1.008	1.005	1.012
Zn	0.577	0.581	0.571	0.575	0.575	0.571	0.578	0.568	0.592	0.577	0.569	0.597	0.572	0.570	0.583
Cu ²⁺	0.444	0.475	0.461	0.445	0.419	0.480	0.437	0.467	0.393	0.437	0.482	0.466	0.420	0.425	0.405
Σ C	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Sb	1.889	1.879	1.901	1.878	1.894	1.872	1.923	1.867	1.865	1.865	1.872	1.931	1.905	1.893	1.895
As	1.765	1.750	1.781	1.784	1.783	1.783	1.691	1.749	1.772	1.753	1.728	1.766	1.765	1.802	1.798
Bi	0.359	0.388	0.348	0.364	0.355	0.359	0.370	0.367	0.342	0.375	0.393	0.336	0.355	0.350	0.325
Σ X	4.012	4.017	4.031	4.026	4.032	4.014	3.983	3.983	3.979	3.993	3.994	4.033	4.024	4.046	4.018
S	13.225	13.302	13.443	13.016	13.364	13.070	13.460	13.093	13.019	13.344	13.195	13.115	13.188	13.409	13.145

Mean - průměr 14 bodových analýz.

šedé kovově lesklé zrnité agregáty částečně pokryté zelenými supergenními minerály ve 2 cm mocné žilce křemene, velikost vzorku 7 cm (obr. 1).

P1N9934 tetraedrit (původní označení *annivít*), Val d'Anniviers, Wallis, Švýcarsko, ex coll. A. Wraný, nalezený před rokem 1902. Tetraedrit vytváří hojně ocelově šedé kovově lesklé zrnité agregáty s minoritním pyritem

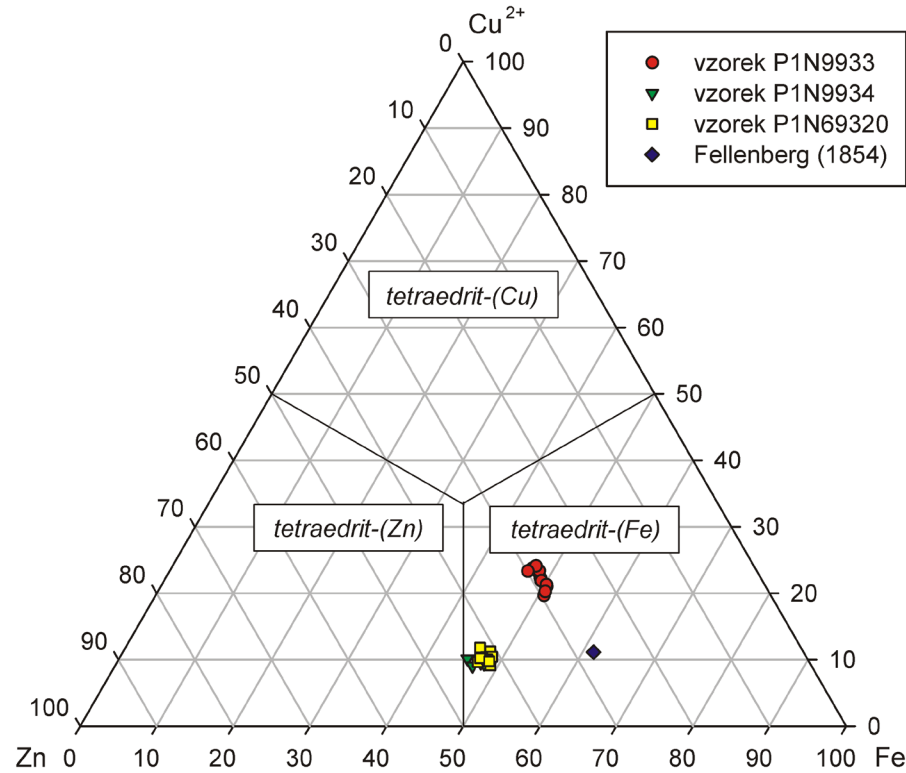
v křemenné žilovině, velikost vzorku 6 × 4.5 cm (obr. 2).

P1N69320 tetraedrit (původní označení *annivít*), Val d'Anniviers, Wallis, Švýcarsko, ex coll. J. Schildbachová, nalezený před rokem 1946. Tetraedrit vytváří nehojně ocelově šedé kovově lesklé zrnité agregáty o velikosti do 1.5 cm v křemenné žilovině, velikost vzorku 7 cm (obr. 3).

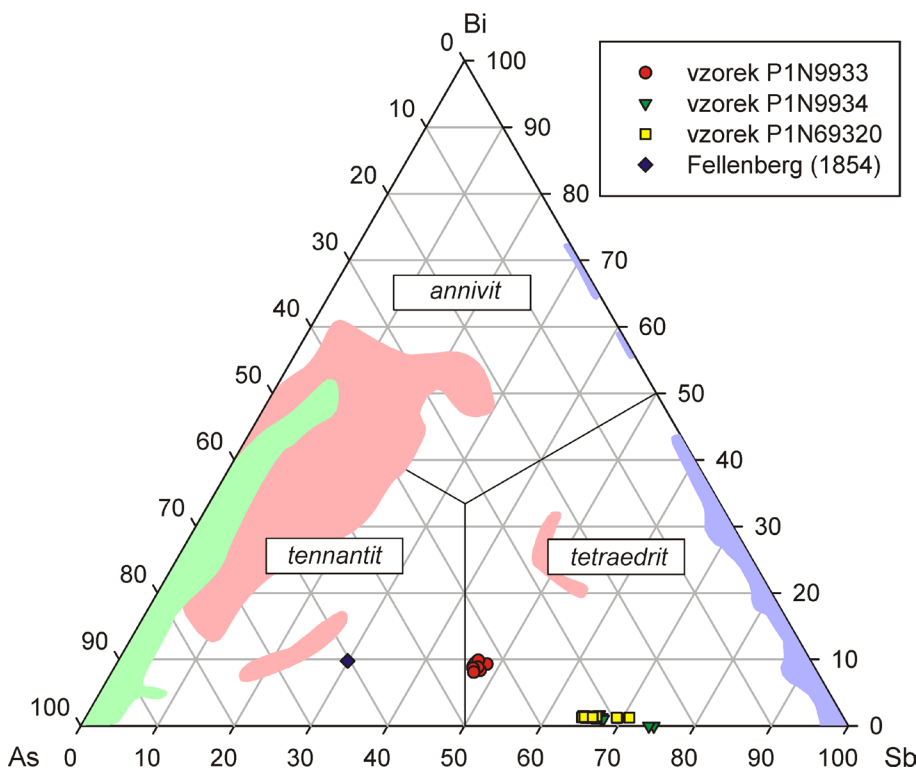
Chemické složení

Chemické složení nábrusů studovaných vzorků připravených standardním leštěním pomocí diamantové suspenze bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha). Na přístroji byly pořízeny snímky ve zpětně odražených elektronech (BSE), provedena identifikace jednotlivých fází pomocí energiové disperzní (EDS) spekter a kvantitativně měřeno chemické složení vybraných fází ve vlnové disperzním (WDS) modu. Podmínky kvantitativních analýz byly následující: vlnové disperzní analýza, napětí 25 kV, proud 20 nA, průměr svazku 0.7 μm, standardy a použité analytické čáry: Cu-FeS₂ (SKα, CuKα), Ag (AgLα), Bi₂Se₃ (BiMβ), CdTe (CdLα), Co (CoKα), FeS₂ (FeKα), HgTe (HgLα), NiAs (AsLβ), Ni (NiKα), PbS (PbMα), PbSe (SeLβ), Sb₂S₃ (SbLα), ZnS (ZnKα), Mn (MnKα), Au (AuMα), InAs (InLα), PbTe (TeLα), Sn (SnLα), NaCl (ClKα), Ge (GeLα), GaAs (GaLα), Cr (CrKα), BaSO₄ (BaLα), sanidin (KKα), fluorapatit (PKα). V tabulkách chemických analýz nejsou uvedeny prvky, jejichž obsahy byly ve všech analýzách pod detekčním limitem (cca 0.02 - 0.1 hm. %; pro Hg okolo 0.22 hm. %). Získaná data byla korigována za použití algoritmu PAP (Pouchou, Pichoir 1985). Empirické vzorce tetraedritu byly přepočteny na sumu kationtů rovnou 16 *apfu*.

Tetraedrit v nábrusu ze vzorku **P1N9933** vytváří v BSE obraze homogenní xenomorfní zrna v křemenné žilovině o velikosti do 1 mm, které vystupují samostatně nebo srůstají s xenomorfními agregáty aikinitu o velikosti do 200 μm (obr. 4 a 5). Při ověření chemického složení aikinitu (tab. 1) byly vedle Cu, Pb, Bi a



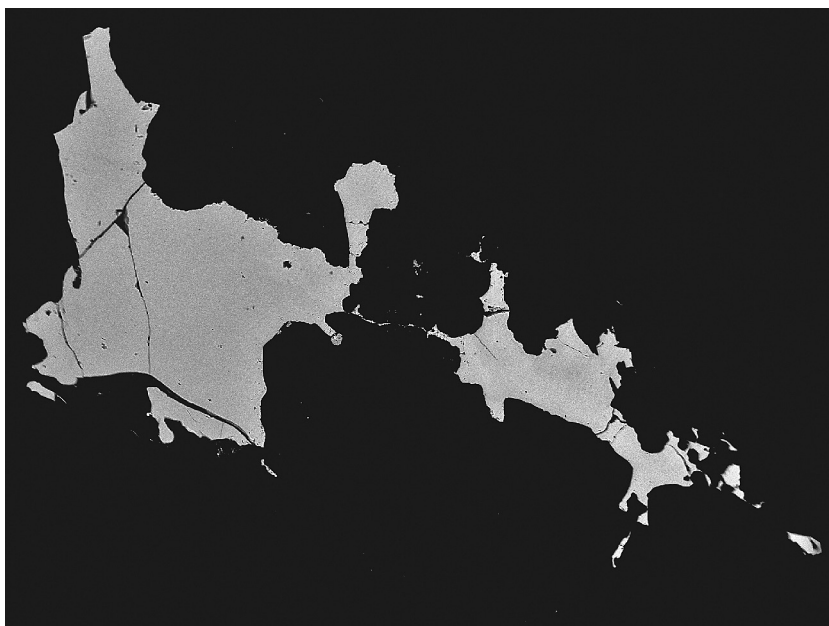
Obr. 7 Ternární graf Fe-Cu²⁺-Zn pro studované vzorky z Val d'Anniviers, analýza Fellenberga (1854) s převahou As náleží tennantitu-(Fe).



Obr. 8 Ternární graf Sb-Bi-As pro studované vzorky z Val d'Anniviers, barevná pole odpovídají Bi-obsahujícím minerálům tetraedritové skupiny z Jáchymova (růžové), Hřebečné (zelené) (Sejkora et al. 2024a) a Příbrami (modré) (Dolníček et al. 2024).

S zjištěny minoritní obsahy Sb (do 0.01 *apfu*) a pro tento minerál neobvyklé stopové zastoupení In (do 0.003 *apfu*). Procenta aikinitové komponenty n_{aik} (vypočtené podle Makovicky, Makovicky 1978) jsou v rozmezí 95 - 98, což dobře odpovídá údajům uváděným pro tento minerální druh (Topa et al. 2002). Průměrný (13 bodových analýz) empirický vzorec aikinitu je možno na bázi 6 *apfu* vyjádřit jako $Pb_{0.96}Cu_{0.96}(Bi_{1.02}Sb_{0.01})_{\Sigma 1.03}S_{3.06}$. Chemické složení zjištěného tetraedritu (tab. 2) podle platné nomenklatury této skupiny (Biagioni et al. 2020a) odpovídá tetraedritu-(Fe); obsahy Ag v trigonální pozici A (obr. 6) jsou jen minoritní (do 0.19 *apfu*). Mezi dvojmocnými kationty v C pozici převažuje Fe s obsahy 0.94 - 1.04 *apfu* doprovázené významnými obsahy Zn a Cu^{2+} (obr. 7). V trigonálně pyramidální pozici X antimon (1.86 - 1.93 *apfu*) jen mírně převažuje nad arzenem (1.69 - 1.80 *apfu*) a ze všech studovaných vzorků zde byly zjištěny nejvyšší obsahy Bi v rozmezí 0.32 - 0.39 *apfu* (obr. 8). Empirický vzorec minerálu (průměr 14 bodových analýz) lze vyjádřit jako $(Cu_{5.91}Ag_{0.07})_{\Sigma 5.98}[Cu_{4.00}(Fe_{0.98}Zn_{0.58}Cu_{0.44})_{\Sigma 2.00}]_{\Sigma 6.00}(Sb_{1.89}As_{1.76}Bi_{0.36})_{\Sigma 4.01}S_{13.22}$.

V nábruse ze vzorku **P1N9934** tetraedrit vystupuje jako hojná xenomorfní zrna o velikosti do 1 mm v křemenné žilovině (obr. 9), v BSE obraze jsou homogenní nebo vykazují jen velmi nevýraznou zonalitu; na jednom místě nábrusu byla vzácně zjištěna i xenomorfní zrna o velikosti do 50 μm s částečně odlišným chemickým složením (tab. 3); oba typy podle platné nomenklatury (Biagioni et al. 2020a) odpovídají tetraedritu-(Fe). Převažující tetraedrit vykazuje v trigonální pozici A (obr. 6) minoritní obsahy Ag v rozmezí 0.28 - 0.32 *apfu*, druhý typ pak jen 0.08 - 0.11 *apfu*. Zastoupení dvojmocných kationtů v pozici C je v obou typech obdobné (obr. 7), dominantní je Fe (0.94 - 0.96 a 0.91 - 0.93 *apfu*) doprovázené Zn (0.83



Obr. 9 Zrna tetraedritu-(Fe) (šedý) v křemenné žilovině (černá), vzorek P1N9934, šířka záběru 2.1 mm, BSE foto R. Vrtišková.

Tabulka 3 Chemické složení tetraedritu-(Fe) (vzorek P1N9934)

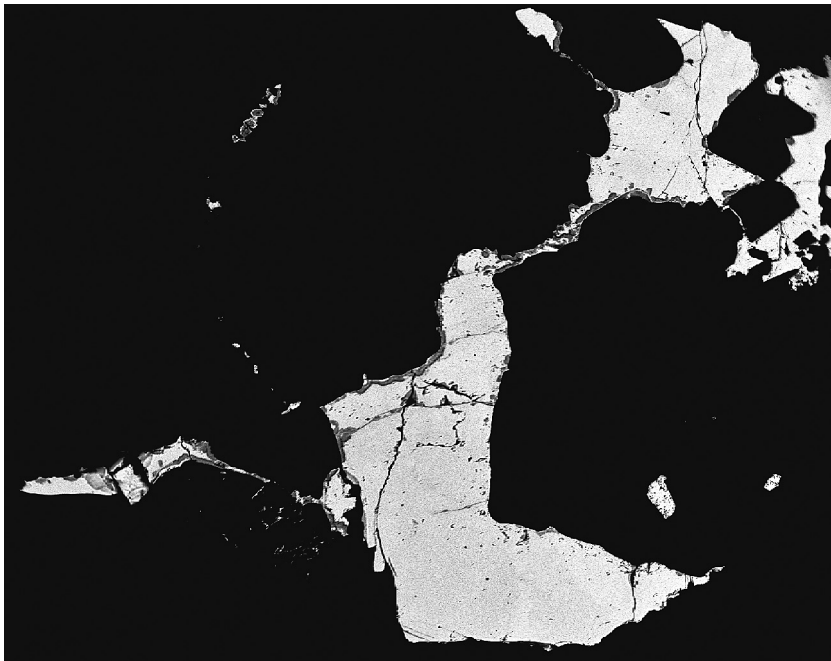
	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	mean	1	2
Ag	2.09	2.12	2.14	1.89	2.11	2.08	2.14	2.07	2.17	2.07	2.09	0.62	0.53	0.70
Fe	3.30	3.30	3.27	3.35	3.26	3.30	3.33	3.32	3.31	3.30	3.28	3.15	3.09	3.20
Zn	3.43	3.40	3.48	3.48	3.42	3.49	3.39	3.40	3.36	3.45	3.40	3.54	3.53	3.55
Cu	38.99	39.16	38.99	39.19	38.90	38.88	39.11	38.98	38.86	38.98	38.86	38.69	38.66	38.71
Sb	20.34	20.63	20.44	20.72	20.55	20.31	20.07	20.03	20.06	20.03	20.60	22.87	22.81	22.93
Bi	0.77	0.65	0.65	0.53	0.90	0.77	0.87	0.85	0.88	0.77	0.84	0.00	0.00	0.00
As	6.13	5.93	5.93	5.93	5.98	6.04	6.31	6.34	6.41	6.27	6.17	4.86	4.76	4.95
S	25.63	25.21	25.20	25.37	26.16	25.86	25.65	25.92	25.77	25.82	25.38	25.25	25.59	24.91
total	100.69	100.40	100.10	100.46	101.28	100.73	100.87	100.91	100.82	100.69	100.62	98.96	98.97	98.95
Ag	0.311	0.315	0.319	0.281	0.314	0.310	0.317	0.308	0.323	0.308	0.311	0.093	0.081	0.106
Cu ⁺	5.636	5.653	5.660	5.687	5.620	5.651	5.631	5.630	5.592	5.647	5.589	5.772	5.796	5.748
ΣA	5.946	5.968	5.979	5.967	5.934	5.961	5.948	5.938	5.915	5.955	5.899	5.865	5.877	5.853
Cu ⁺	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
Fe	0.949	0.947	0.941	0.960	0.938	0.950	0.954	0.954	0.951	0.949	0.942	0.922	0.909	0.934
Zn	0.841	0.833	0.856	0.852	0.841	0.859	0.830	0.834	0.825	0.848	0.835	0.886	0.888	0.885
Cu ²⁺	0.210	0.220	0.203	0.187	0.221	0.191	0.216	0.212	0.224	0.204	0.223	0.192	0.203	0.181
ΣC	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Sb	2.681	2.715	2.699	2.725	2.713	2.683	2.637	2.639	2.645	2.642	2.715	3.074	3.079	3.070
As	1.313	1.268	1.272	1.267	1.283	1.297	1.348	1.358	1.373	1.344	1.321	1.061	1.044	1.077
Bi	0.059	0.050	0.050	0.041	0.069	0.059	0.067	0.065	0.068	0.059	0.064	0.000	0.000	0.000
ΣX	4.054	4.032	4.021	4.033	4.066	4.039	4.052	4.062	4.085	4.045	4.101	4.135	4.123	4.147
S	12.828	12.596	12.634	12.668	13.115	12.973	12.799	12.970	12.900	12.931	12.700	12.889	13.117	12.662

Mean - průměr 10 bodových analýz (převažující větší zrna, body 1-10) a dvou bodových analýz (vzácná drobná zrna, body 11-12).

- 0.86 a 0.89 *apfu*) a jen menším podílem Cu^{2+} (0.18 - 0.22 a 0.18 - 0.20 *apfu*). Obsazení trigonálně pyramidální pozice X se v obou typech zrn liší; dominantní Sb (obr. 8) je v převažujícím typu zrn tetraedritu doprovázen obsahy As v rozmezí 1.27 - 1.37 *apfu* a charakteristickým minoritním zastoupením Bi (0.04 - 0.07 *apfu*); druhý typ neobsahuje Bi a obsahy As jsou zřetelně nižší (1.04 - 1.08 *apfu*). Empirické vzorce obou typů tetraedritu lze vyjádřit jako $(\text{Cu}_{5.64}\text{Ag}_{0.31})_{\Sigma 5.95}[\text{Cu}_{4.00}(\text{Fe}_{0.95}\text{Zn}_{0.84}\text{Cu}_{0.21})_{\Sigma 2.00}]_{\Sigma 6.00}(\text{Sb}_{2.68}\text{As}_{1.31}\text{Bi}_{0.06})_{\Sigma 4.05}\text{S}_{12.83}$ (průměr 10 bodových analýz) a $(\text{Cu}_{5.77}\text{Ag}_{0.09})_{\Sigma 5.86}[\text{Cu}_{4.00}(\text{Fe}_{0.92}\text{Zn}_{0.89}\text{Cu}_{0.19})_{\Sigma 2.00}]_{\Sigma 6.00}(\text{Sb}_{3.07}\text{As}_{1.06})_{\Sigma 4.13}\text{S}_{12.89}$ (průměr dvou bodových analýz).

V nábruse ze vzorku **P1N69320** tetraedrit vytváří xenomorfní zrna o velikosti do 1 mm v křemenné žilovině, podle BSE obrazu homogenní bez pozorovatelné nebo jen s velmi nevýraznou difuzní zonalitou (obr. 10). Jeho chemické složení (tab. 4) podle platné nomenklatury této skupiny (Biagioni et al. 2020a) odpovídá tetraedritu-(Fe); minoritní obsahy Ag v trigonální pozici A (obr. 6) se pohybují v rozmezí 0.19 - 0.36 *apfu*. Mezi dvojmocnými kationty v C pozici (obr. 7) je dominantní Fe s obsahy 0.93 - 0.98 *apfu* doprovázené významnými obsahy Zn (0.82 - 0.87 *apfu*) a menším zastoupením Cu^{2+} (0.18 - 0.24 *apfu*). V trigonálně pyramidální pozici X antimon (2.62 - 1.87 *apfu*)

výrazně převažuje nad arzémem (1.13 - 1.38 *apfu*) a zjištěny zde byly i minoritní obsahy Bi v rozmezí 0.04 - 0.06 *apfu* (obr. 8). Průměr deseti provedených analýz poskytuje empirický vzorec $(\text{Cu}_{5.66}\text{Ag}_{0.29})_{\Sigma 5.95}[\text{Cu}_{4.00}(\text{Fe}_{0.96}\text{Zn}_{0.84}\text{Cu}_{0.20})_{\Sigma 2.00}]_{\Sigma 6.00}(\text{Sb}_{2.71}\text{As}_{1.29}\text{Bi}_{0.05})_{\Sigma 4.05}\text{S}_{12.70}$.



Obr. 10 Zrna tetraedritu-(Fe) (šedý) v křemenné žilovině (černá), vzorek P1N69320, šířka záběru 2.7 mm, BSE foto R. Vrtišková.

Tabulka 4 Chemické složení tetraedritu-(Fe) (vzorek P1N69320)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ag	1.96	2.23	2.41	1.29	2.43	2.08	2.22	1.41	1.40	2.13	1.99
Fe	3.33	3.33	3.20	3.39	3.33	3.42	3.39	3.28	3.36	3.26	3.38
Zn	3.41	3.32	3.39	3.38	3.41	3.42	3.35	3.53	3.42	3.46	3.40
Cu	39.08	38.88	38.55	39.54	38.81	38.99	38.96	39.40	39.57	38.92	39.18
Sb	20.53	20.05	21.28	20.15	20.50	19.97	20.11	21.76	20.40	20.94	20.10
Bi	0.66	0.62	0.62	0.72	0.58	0.67	0.70	0.66	0.74	0.64	0.67
As	6.03	6.35	5.57	6.42	6.10	6.47	6.42	5.27	6.06	5.50	6.11
S	25.38	25.63	25.52	25.87	25.37	25.62	25.40	25.20	25.23	24.89	25.04
total	100.37	100.41	100.54	100.76	100.53	100.64	100.55	100.51	100.18	99.74	99.87
Ag	0.291	0.332	0.361	0.191	0.361	0.309	0.329	0.210	0.208	0.318	0.296
Cu ⁺	5.662	5.610	5.566	5.740	5.588	5.634	5.603	5.747	5.761	5.674	5.696
Σ A	5.953	5.943	5.927	5.931	5.949	5.943	5.932	5.957	5.969	5.992	5.992
Cu ⁺	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
Fe	0.958	0.959	0.926	0.970	0.956	0.980	0.971	0.942	0.962	0.942	0.971
Zn	0.836	0.816	0.838	0.826	0.837	0.837	0.820	0.866	0.837	0.854	0.834
Cu ²⁺	0.206	0.225	0.236	0.204	0.207	0.183	0.209	0.193	0.201	0.205	0.195
Σ C	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Sb	2.705	2.647	2.824	2.645	2.700	2.624	2.643	2.865	2.681	2.774	2.648
As	1.291	1.362	1.201	1.369	1.306	1.382	1.371	1.128	1.294	1.184	1.308
Bi	0.051	0.048	0.048	0.055	0.045	0.051	0.054	0.051	0.057	0.049	0.051
Σ X	4.047	4.057	4.073	4.069	4.051	4.057	4.068	4.043	4.031	4.008	4.008
S	12.699	12.849	12.860	12.893	12.690	12.784	12.677	12.599	12.588	12.521	12.528

Mean - průměr 10 bodových analýz.

Závěr

Všechny studované historické vzorky minerálů tetraedritové skupiny z Val d'Anniviers (Švýcarsko) jsou představovány tetraedritem-(Fe). Významnější obsahy Bi byly ověřeny pouze v jednom ze studovaných vzorků (P1N9933), kde tetraedrit vystupuje v asociaci s aikinitem, a to v rozmezí 0.32 - 0.39 *apfu* (4.20 - 5.08 hm. % Bi). Tyto obsahy jsou srovnatelné s historickou analýzou Fellenberga (1854), který uvádí v tennantitu-(Fe) 0.42 *apfu* Bi (5.59 hm. %). V dalších dvou vzorcích jsou obsahy Bi jen minoritní a pohybují se v rozmezí 0.04 - 0.07 *apfu*. Ověření obsahů Bi v minerálech tetraedritové skupiny z Val d'Anniviers indikuje, že na drobných ložiscích této oblasti se mohou vyskytovat i členy s vyššími obsahy Bi (zejména ve vzorcích se zastoupením aikinitu nebo wittichenitu) a nepochybně si tak v budoucnu zaslouží další podrobný mineralogický výzkum založený na nově odebraných dobře lokalizovaných vzorcích.

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat Nicolasi Meisserovi z Museum cantonal des sciences naturelles (Université de Lausanne) za poskytnutí literatury a informací o výskytu minerálů skupiny tetraedritu v oblasti Val d'Anniviers. Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2024-2028/1. II.a, 00023272) a Agentúry na podporu výzkumu a vývoje (APVV-22-0041).

Literatura

- ANSERMET S, MEISSER N (2012) Mines et minéraux du Valais. II. Anniviers et Tourtemagne. Musée de la Nature (Sion), Musée Cantonal de Géologie (Lausanne), and Editions Porte-Plumes (Ayer), 374 pp.
- BIAGIONI C, GEORGE LL, COOK NJ, MAKOVICKY E, MOĚLO Y, PASERO M, SEJKORA J, STANLEY CHJ, WELCH MD, BOSI F (2020a) The tetrahedrite group: Nomenclature and classification. *Am Mineral* 105: 109-122
- BIAGIONI C, SEJKORA J, MOĚLO Y, MAKOVICKY E, PASERO M, DOLNÍČEK Z (2020b) Kenoargentotennantite-(Fe), IMA 2020-062. *CNMNC Newsletter No. 58. Mineral Mag* 84: 974
- BIAGIONI C, SEJKORA J, MUSETTI S, VELEBIL D, PASERO M (2020c) Tetrahedrite-(Hg), a new „old“ member of the tetrahedrite group. *Mineral Mag* 84: 584-592
- BIAGIONI C, SEJKORA J, RABER T, ROTH P, MOĚLO Y, DOLNÍČEK Z, PASERO M (2021) Tennantite-(Hg), $Cu_6(-Cu_4Hg_2)As_4S_{13}$, a new tetrahedrite-group mineral from the Lengenbach quarry, Binn, Switzerland. *Mineral Mag* 85: 744-751
- BIAGIONI C, SEJKORA J, MOĚLO Y, MARCOUX E, MAURO D, DOLNÍČEK Z (2022a) Tennantite-(Cu), $Cu_{12}As_4S_{13}$, from Layo, Arequipa Department, Peru: a new addition to the tetrahedrite-group minerals. *Mineral Mag* 86(2): 331-339
- BIAGIONI C, SEJKORA J, MUSETTI S, MAKOVICKY E, PAGANO R, PASERO M, DOLNÍČEK Z (2022b) Stibiogoldfeldite, $Cu_{12}(Sb_2Te_2)S_{13}$, a new tetrahedrite-group mineral. *Mineral Mag* 86(1): 168-175
- BORTNIKOV NS, KUDRYAVTSEV AS, TRONEVA NV (1979) Bismuth-containing tetrahedrite-tennantite ores from Tary-Ekan deposit (East Karamazar, Central Asia). *Mineral Zhurnal* 198: 61-64
- BRESKOVSKA V, TARKIAN M (1994) Compositional variations in Bi-bearing fahlores. *N Jb Mineral, Mh* 1994: 230-240
- DANIEL JE, JESBY CM, PLASS KE, ANDERSON ME (2024a) Multinary tetrahedrite ($Cu_{12-x-y}M_xN_ySb_4S_{13}$) nanoparticles: tailoring thermal and optical properties with copper-site dopants. *Chem Mater* 36(7): 3246-3258
- DANIEL JE, WEAVER SI, MATTHIAS BR, GOLDEN R, GEORGE GM, KERPAL C, DONELY CL, JAROCHA LE, ANDERSON ME (2024b) Investigating Cu-site doped Cu-Sb-S nanoparticles using photoelectron and electron paramagnetic resonance spectroscopy. *J Phys Chem C* 128(33): 13888-13899
- DOBOSI G, NAGY B (1991) Contributions to the mineralogy of the Lahóca hydrothermal ore deposits of Recsk, North-Hungary. *Ann Rep Hungar Geol Surv*: 289-320
- DOLNÍČEK Z, SEJKORA J, ŠKÁCHA P (2024) Hypogene alteration of base-metal mineralization at the Václav vein (Březové Hory deposit, Příbram, Czech Republic): result of recurrent infiltration of oxidized fluids. *Minerals* 14: 1038
- FELLENBERG VON LR (1854) Über ein eigenthümliches Fahlerz aus dem Einfischthale im Kanton Wallis. *Mitt Natur Gesell Bern*, 317-318: 57-59.
- FÖRSTER H-J, HUNGER H-J, GRIMM L (1986) Elektronenstrahlmikroanalytische Untersuchungen von Erzmineralen aus Zinn-Lagerstätte Altenberg (Erzgebirge, DDR). *Mitteilung: Fahlerze - Chemismus und Nomenklatur. Chem Erde* 47: 111-115
- GOŁĘBIOWSKA B, PIECZKA A, PARAFINIUK J (2012) Substitution of Bi for Sb and As in minerals of the tetrahedrite series from Rędziny, Lower Silesia, southwestern Poland. *Can Mineral* 50: 267-279
- CHETTY R, PREM KUMAR DS, ROGL P, BAUER E, MICHOR H, SUWAS S, PUCHEGGER S, GIESTER G, MALLIK RC (2015) Thermoelectric properties of a Mn substituted synthetic tetrahedrite. *Phys Chem Chem Phys* 1: 1716-1727
- JANSA J, NOVÁK F (1990) Mineralogický rozbor vzorků z Cínovce. *MS Geofond Praha, GF P 111596*, 16 stran.
- KEMKINA RA (2007) Fahlores of the Prasolovka Au-Ag volcanogenic deposit, Kunashir Island, Russian Far East. *Russian J Pacific Geol* 1: 130-143
- KIEFT K, ERIKSSON G (1984) Regional zoning and metamorphic evolution of the Vindfall Pb-Zn ore, east central Sweden. *Geol Fören Stockholm Förh* 106: 305-317
- KLÜNDER MH, KARUP-MØLLER S, MAKOVICKY E (2003) Exploratory studies on substitutions in the tetrahedrite-tennantite solid solution series. III. The solubility of bismuth in tetrahedrite-tennantite containing iron and zinc. *N Jb Mineral, Mh*: 153-175
- KUMAR DSP, CHETTY R, FEMI OE, CHATTOPADHYAY K, MALAR P, MALLIK RC (2017) Thermoelectric properties of Bi doped tetrahedrite. *J Electronic Mater* 46: 2616-2622
- LU X, MORELLI DT, XIA Y, ZHOU F, OZOLINS V, CHI H, ZHOU X, UHER C (2013) High performance thermoelectricity in earth-abundant compounds based on natural mineral tetrahedrites. *Advan Energ Mater* 3(3): 342-348
- LUR'YE LM, TSEPIN AI, VYAL'SOV LN (1974) Properties of composition of fahlores from the Tary-Ekan deposit (Eastern Karamazar, Central Asia). *Geol Rud Mestorozhd* 16: 65-70
- MAKOVICKY E, MAKOVICKY M (1978) Representation of compositions in the bismuthinite-aikinite series. *Can Mineral* 16: 405-409

- MIKUŠ T, VLASÁČ J, MAJZLAN J, SEJKORA J, STECIUK G, PLÁŠIL J, RÖSSLER C, MATTHES C (2023). Argentotetrahedrite-(Cd), $Ag_6(Cu_4Cd_2)Sb_4S_{13}$, a new member of the tetrahedrite group from Rudno nad Hronom, Slovakia. *Mineral Mag* 87(2): 262-270
- MOĚLO Y, MAKOVICKY E, MOZGOVA N N, JAMBOR JL, COOK N, PRING A, PAAR W, NICKEL EH, GRAESER S, KARUP-MØLLER S, BALIĆ-ŽUNIĆ T, MUMME WG, VURRO F, TOPA D, BINDI L, BENTE K, SHIMIZU M (2008) Sulfosalt systematics: A review report of the Sulfosalt Sub-Committee of the IMA Commission on Ore Mineralogy. *Eur J Mineral* 20(1): 7-46
- MUSETTI S, SEJKORA J, BIAGIONI C, DOLNÍČEK Z (2024) Tellurium-rich stibiogoldfieldite and Se-bearing dantopaite from Goldfield, Nevada, USA: new crystal chemical data. *Mineral Mag* 88(1): 40-48
- OEN IS, KIEFT C (1976) Bismuth-rich tennantite and tetrahedrite in the Mangualde pegmatite, Viseu district, Portugal. *N Jb Mineral, Mh* 1976: 94-96.
- PECCERILLO E, DUROSE K (2018) Copper-antimony and copper-bismuth chalcogenides - Research opportunities and review for solar photovoltaics. *MRS Energy & Sustainability* 5: E13
- POUCHOU JL, PICHOU F (1985) "PAP" ($\varphi\rho Z$) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis* (J. T. Armstrong, ed.). San Francisco Press, San Francisco: 104-106
- SEJKORA J, BIAGIONI C, VRTIŠKA L, MOĚLO Y (2021a) Zvěstovite-(Zn), $Ag_6(Ag_4Zn_2)As_4S_{13}$, a new tetrahedrite-group mineral from Zvěstov, Czech Republic. *Mineral Mag* 85: 716-724
- SEJKORA J, PAULIŠ P, URBAN M, DOLNÍČEK Z, ULMANOVÁ J, POUR O (2021b) Mineralogie křemenných žil ložiska cínových rud Hřebečná u Abertam v Krušných horách. *Bull Mineral Petrolog* 29(1): 131-163
- SEJKORA J, BIAGIONI C, ŠTEVKO M, RABER T, ROTH P, VRTIŠKA L (2022a) Argentotetrahedrite-(Zn), $Ag_6(Cu_4Zn_2)Sb_4S_{13}$, a new member of the tetrahedrite group. *Mineral Mag* 86(2): 319-330
- SEJKORA J, PLÁŠIL J, MAKOVICKY E (2022b) Stibioústalečite, $Cu_6Cu_6(Sb_2Te_2)Se_{13}$, the first Te-Se member of tetrahedrite group, from the Ústaleč, Czech Republic. *J Geosci* 67(4): 289-297
- SEJKORA J, BIAGIONI C, ŠKÁCHA P, MUSETTI S, KASATKIN AV, NESTOLA F (2023) Tetrahedrite-(Cd), $Cu_6(Cu_4Cd_2)Sb_4S_{13}$, from Raděčice near Příbram, Czech Republic: the new Cd-member of the tetrahedrite group. *Eur J Mineral* 35: 897-907
- SEJKORA J, BIAGIONI C, DOLNÍČEK Z, VELEBIL D, ŠKÁCHA P (2024a) Annivite-(Zn), $Cu_6(Cu_4Zn_2)_{26}Bi_4S_{13}$, from the Jáchymov ore district, Czech Republic: the first Bi-dominant member of the tetrahedrite group. *Mineral Mag* accepted
- SEJKORA J, BIAGIONI C, ŠKÁCHA P, MUSETTI S, DOLNÍČEK Z (2024b) Three new members of the hakite series, $Cu_6(Cu_4Me^{2+})Sb_4Se_{13}$: hakite-(Cd), hakite-(Fe) and hakite-(Zn) from the Bytíz deposit, uranium and base-metal Příbram ore district, Czech Republic. *Mineral Mag* in print
- SEJKORA J, BIAGIONI C, ŠKÁCHA P, MUSETTI S, MAURO D (2024c) Arsenoústalečite, $Cu_{12}(As_2Te_2)Se_{13}$, a new mineral, and crystal structures of arsenoústalečite and stibioústalečite. *Mineral Mag* 88(2): 127-135
- SEJKORA J, BIAGIONI C, ŠTEVKO M, MUSETTI S, PETEREC D (2024d) Tetrahedrite-(Cu), $Cu_{12}Sb_4S_{13}$, from Bankov near Košice, Slovak Republic: a new member of the tetrahedrite group. *Mineral Mag* 88(4): 395-399
- SERGEYEVA NE, SHATAGIN NN (1980) On the bismuth mineralization of the Yubileino-Shegirikhinskii deposit (Rudnyi Altai). *Dokl Akad Nauk SSSR* 252: 956-962
- SPIRIDONOV EM, CHVILEVA TN, BORODAEV YS, VINOGRADOVA RA, KONONOV OV (1986) The influence of bismuth on optical properties of fahlores. *Doklady Akademii Nauk SSSR* 290: 1475-1478 (rusky)
- STAUDE S, MORDHORST T, NEUMANN R, PREBECK W, MAR- KL G (2010) Compositional variation of the tennantite-tetrahedrite solid-solution series in the Schwarzwald ore district (SW Germany): the role of mineralization processes and fluid source. *Mineral Mag* 74: 309-339
- SUEKUNI K, TSURUTA K, KUNII M, NISHIATE H, NISHIBORI E, MAKI S, OHTA M, YAMAMOTO A, KOYANO M (2013) High-performance thermoelectric mineral $Cu_{12-x}Ni_xSb_4S_{13}$ tetrahedrite. *J Appl Phys* 113(4): 043712
- SUEKUNI K, TOMIZAWA Y, OZAKI T, KOYANO M (2014) Systematic study of electronic and magnetic properties for $Cu_{12-x}TM_xSb_4S_{13}$ (TM = Mn, Fe, Co, Ni, and Zn) tetrahedrite. *J Appl Phys* 115(14): 143702
- ŠKÁCHA P, PALATINUS L, SEJKORA J, PLÁŠIL J, MACEK I, GOLIÁŠ V (2016) Hakite from Příbram, Czech Republic: Compositional variability, crystal structure and the role within the Se - mineralization. *Mineral Mag* 80: 1115-1128
- ŠKÁCHA P, SEJKORA J, PLÁŠIL J (2017) Selenide mineralization in the Příbram Uranium and Base-Metal District (Czech Republic). *Minerals* 7: 91
- ŠKÁCHA P, SEJKORA J, PLÁŠIL J, MAKOVICKY E (2020) Pošeňnité, a new Hg-rich member of the tetrahedrite group from Příbram, Czech Republic. *J Geosci* 65(3): 173-186
- TOPA D, MAKOVICKY E, PAAR WH (2002) Composition ranges and exsolution pairs for the members of the bismuthinite-aikinite series from Felbertal, Austria. *Can Mineral* 40(3): 849-869
- VAN EMBDEN J, LATHAM K, DUFFY NW, TACHIBANA Y (2013) Near-infrared absorbing $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ and $Cu_3Sb_4S_4$ nanocrystals: synthesis, characterization, and photoelectrochemistry. *J Amer Chem Soc* 135(31): 11562-11571
- VELEBIL D (2014) Příspěvek k poznání chemismu rtuťových tetraedritů: lokality Jedová hora (Česko), Rudňany, Rožňava, Nižná Slaná, Slovinky (Slovensko) a Maškara (Bosna a Hercegovina). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 22(1): 131-143
- VELEBIL D, LOSOS Z (2008) Rtuťí bohatý tetraedrit z Jedové hory u Neřežina a jeho doprovodné minerály. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 16(1): 56-60
- VELEBIL D, SEJKORA J (2018) Bismutem bohaté tennantity z Jáchymova (Česká republika). *Bull Mineral Petrolog* 26(2): 213-222
- VELEBIL D, MACEK I, SOUMAR J (2016) Příspěvek k poznání chemismu tetraedritů z českých lokalit: Příbram, Obecnice, Zvěstov, Mníšek pod Brdy, Ratibořské Hory, Stará Vožice, Jáchymov, Kutná Hora a Stříbrná Skalice. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 24(1): 132-143
- VELEBIL D, SEJKORA J, DOLNÍČEK Z (2020) Mn-nabohacené tetraedrity z rumunských ložisek Cavnic, Botesti a Sacaramb. *Bull Mineral Petrolog* 28(1): 161-169

-
- VELEBIL D, HYRŠL J, SEJKORA J, DOLNÍČEK Z (2021) Chemismus a klasifikace minerálů skupiny tetraedritu z ložisek v Peru. Bull Mineral Petrolog 29(2): 321-336
- VELEBIL D, HYRŠL J, SEJKORA J, DOLNÍČEK Z (2023) Chemismus a klasifikace minerálů skupiny tetraedritu z ložisek v Bolívii. Bull Mineral Petrolog 31(1): 82-88
- VINOGRADOVA RA, KONONOV OV, BORODAYEV YS, BOCHER LI, DVORTSOVA SP (1985) Bismuth-bearing fahlores of the Tyrnyauz. Zap Vses Mineral Obshchest 140: 340-344
- VOUDOURIS P, MELFOS V, SPRY PG, BONSALE TA, TARKIAN M, SOLOMOS C (2008) Carbonate-replacement Pb-Zn-Ag±Au mineralization in the Kamariza area, Lavrion, Greece: Mineralogy and thermochemical conditions of formation. Mineral Petrol 94: 85-106
- WELLER DP, MORELLI DT (2022) Tetrahedrite thermoelectrics: from fundamental science to facile synthesis. Front Electron Mater 2: 913280.