Výskyty unikátního monometalického stříbrného zrudnění na žíle H14F3 mezi 7. a 9. patrem šachty č. 21 Háje, příbramský uran-polymetalický revír (Česká republika)

Occurrences of unique monometallic Ag mineralization at the H14F3 vein between the 7th and 9th level of the shaft No. 21 Háje, the Příbram uranium-base metal ore district, Czech Republic

Pavel Škácha¹⁾²⁾, Jiří Sejkora²⁾, František Knížek³⁾, Vladimír Slepička⁴⁾, Jiří Litochleb²⁾ a Ivana Jebavá²⁾

¹⁾Hornické muzeum Příbram, náměstí Hynka Kličky 293, 261 01 Příbram VI; skacha-p@muzeum-pribram.cz
 ²⁾ Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice
 ³⁾ 261 02 Příbram VII/127
 ⁴⁾ 261 02 Příbram VII/405

Škácha P., Sejkora J., Knížek F., Slepička V., Litochleb J., Jebavá I. (2012) Výskyty unikátního monometalického stříbrného zrudnění na žíle H14F3 mezi 7. a 9. patrem šachty č. 21 Háje, příbramský uran-polymetalický revír (Česká republika). Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 20, 2, 230-254. ISSN 1211-0329.

Abstract

During the preliminary exploration for the silver ore on the veins H14F and H14F3, between 6th and 9th level of the shaft No. 21 in the vein node Háje (Příbram uranium and base - metal ore district, Central Bohemia, Czech Republic), occurrences of monometallic Ag ores represented by native silver, dyscrasite, allargentum and Ag-Sb sulphides were found in years 1980 - 1990. We accumulated a detailed geological and mineralogical profile of a unique silver mineralization of the vein H14F3 between 7th and 9th level of the shaft No. 21 (mining blocks HD14F3-901, HD14F3-801, HD14F3-701) with emphasis on formerly undiscovered or insufficiently described silver and antimony minerals. Siderite and calcite represented the most abundant gangue minerals. Galena, sphalerite and löllingite are fairly rare sulphides on the locality. Allargentum was found in association with dyscrasite and it probably represents its hydrothermal alte- ration product. Its empirical formula is $Ag_{0.85}(Sb_{0.14}As_{0.01})_{\Sigma 0.15}$. Andorite forms prismatic crystals under 1 mm in association with miargyrite crystals. N_{chem} values vary between 4.17 - 4.63 and the percentage of andorite substitution varies between 91 - 102. Native antimony occurred rarely as irregular aggregates up to 0.3 mm closely growing together with dyscrasite on the border of miargyrite grains. Its empirical formula is $Sb_{0.99}As_{0.01}S_{0.01}$. Stibnite was found rarely in form of typical radial aggregates or individual crystals to 15 mm. Its empirical formula is $Sb_{2.02}S_{2.98}$. Sb-rich arsenic was found as three morphological and genetically distinct generations. It is the most common ore mineral in the upper vein interval around the 7th level. The chemical composition of all 3 generations is very similar. Except for the dominating arsenic (0.91 - 0.99 apfu) significant Sb contents (0.01 - 0.09 apfu) and minor Ag and S content were also found. Dyscrasite is the most interesting ore mineral in the locality with many morphological varieties from typical columnar, through tabular to thin prismatic crystals. Dyscrasite is usually zonal, zones correspond to distinct ratios of Ag/Sb and fewer also to Sb/Hg ratios. Freibergite was found as irregular grains up to 150 µm in association with silver on the 8th level. Its empirical formula is $Ag_6(Cu_{4.28}Ag_{0.34})_{\Sigma4.62}(Fe_{1.79}Zn_{0.08})_{\Sigma1.87}(Sb_{4.23}As_{0.07})_{\Sigma4.30}S_{12.22}$. Freieslebenite occurred as very rare idiomorphic crystals to 0.2 mm growing on arsenic III in calcite. Its empirical formula is Pb_{0.99}Ag_{1.03}Sb_{1.01}S_{2.97}. Galena was found in form of grains up to several cm large in association with Sb arsenic and also as microscopic inclusions growing in silver or semseyite. Galena is chemically very pure only with small amount of Sb. Löllingite forms mostly silver bands on the sides of vein fillings consisted of individual lenticular crystals to 1 mm. Its empirical formula is $(Fe_{0.79}Ni_{0.20}Co_{0.03})_{\Sigma_{1.02}}(As_{1.88}Sb_{0.04})_$ S_{0.07})_{51.99}. Miargyrite forms pseudomorphosis after dyscrasite and Sb arsenic or individual crystals on the 7th level. Average empirical formula of all types of miargyrite can be expressed as $Ag_{1.03}(Sb_{1.01}As_{0.01})_{\Sigma 1.02}S_{1.95}$. Pyrargyrite was found only on specimens from the 8th level in association with native silver as grains and pseudomorphoses after dyscrasite up to 2 cm. Its empirical formula is $Ag_{3.15}(Sb_{0.96}As_{0.02})_{\Sigma_{0.98}}S_{2.86}$. Pyrrhotite forms tabular bronze magnetic crystals to 2 mm. Fe content (1 *apfu* S) vary between 0.913 - 0.940 *apfu*, which for empirical formula Fe_{1-x}S correspond to values of x = 0.06 - 0.09. Semseyite was found rarely in form of microscopic polymineral tin-white aggregates growing on arsenic II together with andorite and miargyrite crystals. Its empirical formula is $(Pb_{8.63}Ag_{0.26})_{\Sigma 8.89}(Sb_{8.15}As_{0.04})_{\Sigma 8.19}S_{20.93}$. Sphalerite occurred mainly as orange to red crystals and grains, growing in arsenic II (7th level), or as microscopic xenomorphic aggregates growing on silver (8th level). Sphalerite usually contains constant Fe contents up to 0.01 apfu and Cd up to 0.003 apfu. Younger sphalerite generation of which strong catodoluminiscence is typical has Cd content up to 0.004 apfu and absence of Fe content. Stibarsen forms up to several mm large aggregates mainly in association with arsenic I, which characteristically contain large amount of Sb arsenic grains. Its empirical formula is Sb_{0.91}As_{1.09}. Silver was found in form of wires and bush like aggregates (8th level). Silver is non-homogenous which is induced mainly by the Hg contents to 3.36 wt. % (0.02 apfu) and also by Sb content to 1.19 wt. % (0.01 apfu). The vertical zonality probably formed by late hydrothermal solutions was found on this vein. Hydrothermal solutions dissolved primary mineralization

especially in lower parts of the vein and the crystallization of younger mineral phases followed. These processes gave rise to rich occurrences of native silver and Hg silver together with pyrargyrite and allargentum around and above the 8th level, while the older Sb arsenic accompanied by dyscrasite and regenerated miargyrite predominate around the 7th level.

Key words: dyscrasite, miargyrite, freieslebenite, freibergite, allargentum, andorite, semseyite, stibnite, chemical composition, X-ray data, the Příbram uranium-base metal district, Central Bohemia, Czech Republic

Úvod

Při realizaci předběžného průzkumu na Ag rudy na žílách H14F a H14F3, mezi 6. a 9. patrem šachty č. 21 v žilném uzlu Háje (příbramský uran-polymetalický revír, střední Čechy, Česká republika), byly v letech 1980 - 1990 zjištěny výskyty monometalického Ag zrudnění reprezentované stříbrem, dyskrazitem, allargentem a Ag-Sb sulfidy (Růžička 1986; Knížek et al. 1989, 1990; Kolesar 1990; Litochleb et al. 1992b; Sejkora, Litochleb 2003). Mineralogií žíly H14F3 se zabýval Kašpar (1987) s důrazem na rudně mikroskopické studium nábrusů ze vzorků ze 7. a 8. patra. Popsal následující minerály: ryzí stříbro, dyskrazit, arsen (allemontit II, s převažující arsenovou složkou), akantit, pyrargyrit, nejistě určený stefanit a löllingit. Dále se výzkumem vzorků ze žíly H14F3 pomocí elektronového mikroanalyzátoru zabývali Scharmová et al. (1987), kteří identifikovali pyrargyrit, stefanit, akantit, sternbergit, stříbro až Hg stříbro a popsali blíže neurčené fáze: Ag-Hg-S blízká imiteritu, $Ag_{24}Sb_2S_{15}$ (patrně mikrosrůsty akantitu a fáze Ag-Sb-S) v doprovodu coffinitu a Ni-Fe-Zn alumosilikátu. Chemické složení Hg variet stříbra studovali Scharmová, Kühn (1988), Knížek et al. (1990), Šrein et al. (1992) a různých typů dyskrazitu pak Škácha et al. (2006). Problematice výskytu tzv. stříbrných kyzů v hájeckém žilném uzlu se věnovali Litochleb et al. (1992a). Vypřesnění krystalové struktury Ni bohatého löllingitu provedli Ondruš et al. (2001). Stručnou informaci o výzkumu Ag-Sb-Pb mineralizace žíly H14F3 podává konferenční příspěvek Škáchy et al. (2012).

Cílem této práce je podat podrobnější geologickou a mineralogickou charakteristiku unikátní Ag mineralizace žíly H14F3 mezi 7. a 9. patrem šachty č. 21 Příbram -Háje (bloky HD14F3-901, HD14F3-801, HD14F3-701) s důrazem na dříve nezjištěné nebo nedostatečně popsané minerály stříbra a antimonu.

V rámci nového revizního výzkumu vzorků dochovaných z průzkumných a dobývacích prací, byly určeny a popsány některé Ag minerály, které se obecně vyskytují v obou příbramských revírech velmi vzácně nebo nebyly v hájeckém žilném uzlu dosud popsány. Jedním z těchto minerálů je miargyrit. Miargyrit patří k vzácným minerálům stříbra v celé příbramské rudní oblasti. Na několika lokalitách v březohorském rudním revíru jsou známy jeho historické nálezy (Kratochvíl 1962; Škácha, Plášil 2002). Nověji je popisován výskyt krystalovaného miargyritu v dutinách arsenové čočky na žíle T-1 v úrovni 1. patra šachty č. 7 (Třebsko, příbramský uran-polymetalický revír), kde byl nalezen v asociaci s hojným krystalovaným pyrargyritem, pyrostilpnitem, antimonitem a vzácným fizélyitem (Kašpar et al. 1983a,b, 1985, 1991; Šrein, Řídkošil 1981). Další údaje o výskytech miargyritu na Příbramsku uvádějí Hyršl (1992), Litochleb, Šrein (1994) a Litochleb et al. (1999). Freieslebenit je v příbramské rudní oblasti uváděn jen jako velmi vzácný minerál z březohorského rudního ložiska (Megarskaja, Rykl 1984). Nověji byl zjištěn jako mikroskopické inkluze v diaforitu z haldy dolu Lill (Plášil et al. 2005) v černojamské části březohorského

revíru. Andorit je znám ve formě krystalů a zrn z dolu Lill (Litochleb et al. 1994) a ve formě jehlic v dutinách arsenu z Třebska (Kašpar et al. 1991). Přehled výskytů minerálů stříbra v příbramském uran-polymetalickém revíru nově zpracovali Pauliš a Kopecký (2012).

Geologické postavení žíly H14F3 v rámci žilného uzlu Háje

Podrobný geologický popis hájeckého žilného uzlu, v kterém je lokalizována žíla H14F3, uvádějí Petroš (1982), Petroš et al. (1983) a Sejkora et al. (2007). Žilný uzel Háje se nachází ve střední části příbramského uran -polymetalického revíru (obr.1). Strukturní pozice žilného uzlu je dána křížením hájecké poruchy sz. směru, dubeneckého zlomu směru SV - JZ a sz. větví kovářovské a petrovické tektonické zóny s antiklinálně zvrásněnými sedimenty štěchovické skupiny neoproterozoika v těsném sz. exokontaktu středočeského plutonického komplexu.

Páteřními žilami žilného uzlu jsou žíly Bt1, H24, H14, H14J, H14E, H29, H30, které mají poměrně stálý vertikální průběh i do hloubky ložiska (obr. 2). V horních partiích uzlu jsou pak tyto žíly speřeny četnými žilami (odžilky) jako H14F, H14F3, H64A, H61Z, H14P, H14I. Na těchto převážně kalcitových žilách bylo zjištěno monometalické Ag zrudnění v podobě ryzího stříbra v doprovodu dalších Ag minerálů, sulfidů a arsenidů.

Žíla H14F3 byla sledována ze 7. až 9. patra šachty č. 21 žilného uzlu Háje. Směr žíly je 190 - 200° se sklonem v průměru 70 - 75° k ZSZ. Mocnost žíly je 1 - 30 cm, v průměru pak 5 - 10 cm. Probíhá spolu s odžilky H14F2 a H14F8 souvrstvím sedimentů štěchovické skupiny neoproterozoika severně od osy příbramské antiklinály v podloží žilné struktury H14F a v nadloží žíly H64A, ke které se v hloubce připojuje.

Metodika výzkumu

Povrchová morfologie vzorků byla sledována v dopadajícím světle pomocí optického mikroskopu Zeiss (Hornické muzeum Příbram), studium nábrusů v odraženém světle bylo provedeno na rudním mikroskopu Nikon Eclipse ME600L (Národní muzeum, Praha).

Prášková rentgenová data byla získána na rentgenovém difraktometru PANalytical X'Pert Pro s detektorem X'Celerator se sekundárním monochromátorem, poskytujícím záření Cu - Kα, a Kα, (40 kV, 30 mA) (ÚGMNZ PřF UK, operátor P. Škácha, analýzy Sb arsenu a stibarsenu) a na rentgenovém difraktometru Bruker D8 Advance s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití záření CuKa (40 kV, 40 mA) (Národní muzeum, Praha, operátor I. Jebavá, analýzy pyrargyritu a miargyritu). Práškové preparáty byly naneseny v suspenzi acetonu, kvůli minimalizaci pozadí na bezdifrakční nosič, zhotovený z monokrystalu křemíku. Získaná data byla vyhodnocena pomocí softwaru Celref (Laugier, Bochu 2003) za použití profilové funkce Pearson VII. Zjištěná rentgenová prášková data studovaných fází byla indexována na základě teoretických záznamů vypočtených programem



Obr. 1 Schematická geologická mapa hájeckého žilného uzlu v úrovni cca 150 m.n.m. (okolí 8. patra)(upraveno podle Petroše 1982). Vysvětlivky: 1 - kambrické sedimenty dubenecko-druhlického pásma; 2 - sedimenty štěchovické skupiny neoproterozoika; 3 - dobříšské parakonglomeráty (štěchovická skupina); 4 - granodiorit okrajového typu středočeského plutonického komplexu; 5 - osa příbramské antiklinály se schematickým průběhem stratoisohyps; 6 - karbonátové žíly; 7 - výskyty Ag zrudnění; 8 - zlomy; 9 - line řezu JZ - SV (viz obr. 2); 10 - šachta č. 21.



Obr. 2 Vertikální řez svrchními patry hájeckého žilného uzlu (průběh vyznačen na obr. 1). Upraveno podle Petroše 1982. Vysvětlivky: 1 - výskyty Ag zrudnění; 2 - rudní žíly (sledované, nesledované); 3 - žilné vyvřeliny; 4 - hranice horninových souvrství; 5 - zlomy; 6 - granodiorit okrajového typu (středočeský plutonický komplex); 7 - jílovcovo-prachovcové souvrství (štěchovická skupina neoproterozoika); 8 - prachovcovo-pískovcové souvrství (dtto); 9 - slepencovo-pískovcové souvrství (dtto).

Celref z krystalových strukturních dat publikovaných pro miargyrit (Smith et al. 1997), pyrargyrit (Laufek et al. 2010), arsen (R050653.1; Downs 2006) a stibarsen (060115.9; Downs 2006).

Chemické složení primárních minerálních fází bylo kvantitativně sledováno na elektronových mikroanalyzátorech Cameca SX100 (Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava; Přírodovědecká fakulta MU, Brno; Národní muzeum, Praha) za podmínek: vlnově disperzní analýza, napětí 20 - 25 kV, proud 5 - 20 nA, průměr svazku elektronů 0.7 - 20 µm (anal. J. Sejkora, D. Ozdín, R. Škoda, I. Jebavá); použité proudy a průměry svazku elektronů byl zvoleny podle stability konkrétních studovaných minerálních fází. Jako standardy byly použity dobře definované přírodní a synteticky připravené fáze; konzistence dat získaných přístrojem stejného výrobce na několika pracovištích byla v rámci vývoje metodik měření detailně ověřována kontrolním stanovením identických vzorků. Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

Čísla homologů (N) a molární procenta andoritové složky (% And) byly vypočítané na základě vzorců: N = $-1+(1/(Sb_i+(Pb/2)-0.5))$, kde Pb + Sb + Ag = 1 resp. % And = $1-(2Sb_i-Pb_i-1)/6(Pb/2+Sb_i-5/6)$, kde Sb_i a Pb_i jsou vypočítané ze vztahu Sb_i + Pb_i + Ag_i = 1 (Makovicky, Karup-Møller 1977; Mozgova et al. 1983). Iniciální obsahy prvků např. Sb_i se vypočítají ze vzorce: Sb_i = (Sb + ostatní zastoupené prvky na téže pozici)/Σkat. jako poměr obsahu prvků (v at. %) a sumy at. % všech zbývajících kationtů. Při výpočtu byla použitá základní substituce v andoritové sérii 2Pb²⁺ \leftrightarrow Ag⁺ + Sb³⁺. Při výpočtech byly také započítány prvky Cu, Fe a As, podle jejich substitucí do jednotlivých substitučních skupin M¹⁺ (Cu), M²⁺ (Fe) a M³⁺ (As).

Lokalizace Ag zrudnění na žíle H14F3 mezi 7. a 9. patrem

Grafické podklady, ze které vychází tato kapitola, byly převzaty z provozní geologické důlní dokumentace s.p. DIAMO (Správa uranových ložisek, o.z. Příbram). V rámci žíly H14F3 byl dobýván úsek bilančního Ag zrudnění v malé části bloku DH14F3-901 do hloubky 15 metrů pod 8. patrem. Protože bylo zrudnění zjištěno i ve stropě sledné chodby na 8. patře, byla dále žíla dovrchně dobývána v intervalu omezeném komíny KH14F3-801 a KH14F3-811; mezi 7. a 8. patrem byl vytěžen blok HD14F3-801 do výšky cca 51 m. Ve stropě sledné chodby po žíle H14F3 v úrovni 7. patra bylo pak zbytkové Ag zrudnění dobýváno v bloku DH14F3-701 do výšky až 4 m a v délce cca 12 m (obr. 3).

Na úrovni 9. patra v části přímo pod blokem 901 tvoří žilnou výplň pouze karbonátová mineralizace všech mineralizačních stadií. Zde je také nutné konstatovat, že vzhledem ke komplikované důlně-geologické situaci není jisté, zda jižní dobývané úseky žíly H14F3 (blok 911 a 1011) na 9. patře náleží skutečně ke stejné struktuře sledované v severní části slednými chodbami na 9., 8. i 7. patře. Proto tato část žíly nebude dále komentována. Žíla H14F3 v úrovni 9. patra má sklon 55 - 60° k ZSZ. Směrem k 8. patru si žíla udržuje mineralizovanou mocnost 2 - 15 cm s převahou kalcitové výplně nad úseky se starší mineralizací siderit-sulfidického stadia. Dovrchně k 8. patru Ag mineralizace nebyla prorážkovým komínem KH14F3-901 zastižena, až v nejsvrchnějších zrudněných úsecích bloku 901 byla zjištěna přítomnost drátkového stříbra a impregnace Sb-Ag sulfidů s löllingitem. Ve spodní části dobývaného bloku 801 a svrchní části bloku 901 (8. patro a prostor mezi 8. a 9. patrem) byla zjištěná mocnost žíly 5 - 30 cm; kalcit-sulfidická výplň zde vysoce převažovala (60 - 80 %) nad siderit-sulfidickou mineralizací (5 - 20 %).

Od výšky cca 25 m nad 8. patrem ve výplni žíly přibývá karbonátů generačních skupin K2 a K3 a mocnost žíly se redukuje na cca 1 - 8 cm. Kalcit-sulfidická mineralizace zde lokálně dosahuje až 50 - 60 % objemu žíly a bylo zjištěno i nevýznamné zastoupení uranonosného antraxolitu. Asi 10 - 15 m pod 7. patrem se v dobývaném úseku mocnost žíly pohybuje okolo 5 - 10 cm a v žíle převažuje (okolo 60 %) kalcit-sulfidická mineralizace.

V úrovni 7. patra šachty č. 21 (strop chodby) byl zjištěn kratší interval s vývojem Ag-Sb mineralizace v podloží žilné vyvřeliny. Jižním směrem se mocnost žíly s výplní karbonátů generační skupiny K5 snižuje jen na 0.5 - 1 cm a vykliňuje při přechodu do příčně probíhajícího tělesa žilné vyvřeliny. V těsném sousedství, severně od křížení žíly H14F3 s žilným tělesem vyvřeliny, byly nalezeny mineralogicky nejzajímavější ukázky Ag mineralizace. Z provozní dokumentace nelze blíže určit petrografický typ "žilné vyvřeliny", proto je v předložené studii používat tento termín.



Obr. 3 Vertikální projekce žíly H14F3 mezi 7. a 9. patrem š. č. 21 Háje (zjednodušeno podle geologické dokumentace DIAMO, s.p., Správa uranových ložisek, o.z. Příbram). Vysvětlivky: 1 - žilná vyvřelina; 2 - dokumentované čočky s Ag zrudněním.

Makroskopický popis žilné výplně s Ag minerály

Z úrovně 15 m pod 8. patrem se zachoval ojedinělý vzorek 4 cm volného dlouhého drátu stříbra, místy porostlý drobnými krystalu pyrhotinu.

Okolo 8. patra žíla naduřuje na mocnost až 15 cm (obr. 4). Nejstarším minerálem je siderit v páscích při okrajích žíly, ale častěji se zde také vyskytuje ve formě pásků jako další z nejstarších rudních minerálů löllingit. Ve výplni převládá kalcit, do kterého zarůstá převážně makroskopické stříbro a vzácněji též pyrargyrit. Stříbro tvoří houbovité a drátkovité agregáty do velikosti až několika cm, místy je patrné, že pseudomorfuje dyskrazit. Původní tvar dyskrazitových krystalů je ale velmi nezřetelný. Pyrargyrit se v okolí 8. patra vyskytl ve formě hrubě zrnitých až několik mm velkých agregátů nebo pseudomorfóz po krystalech dyskrazitu. Mikroskopicky bylo dále zjištěno hojné allargentum a freibergit. Tento typ mineralizace převažuje v rudních partiích až cca 20 m pod 7. patro.

Dovrchně směrem k 7. patru se vývoj mineralizace mění. Nejhojnějším rudním minerálem v žilné výplni se postupně stává arsen, ve formě monominerálních agregátů často zabírajících více než 50 % žilné výplně. Z nerudních minerálů opět převažuje kalcit ve formě hrubě štěpných agregátů většinou šedé barvy, mocnost žíly kolísá většinou mezi 2 až 8 cm. V mineralogicky zajímavějších partiích žíly s výskyty Ag mineralizace je arsen zastoupen v poměrně malém množství a to prakticky pouze jako arsen III, vytvářející většinou velmi tenké povlaky na krystalech dyskrazitu. Neobyčejně bohaté akumulace krystalů dyskrazitu velmi pestré morfologie místy tvoří v těchto partiích až 80 % žilné výplně. Byly zde zjištěny jak tlustě sloupcovité, tak i extrémně tence tabulkovité až jehlicovité krystaly dyskrazitu. Výskyt miargyritu je spíše vzácnější, a to ve formě pseudomorfóz po krystalech dyskrazitu a velmi vzácně i jako krystaly zarostlé v kalcitu



Obr. 4 Žíla H14F3 z okolí 8. patra. Žíla o mocnosti 12 cm je makroskopicky tvořena hojným stříbrem, pyrargyritem ve formě krystalických agregátů a pseudomorfóz po dyskrazitu a kalcitem. Foto P. Škácha.



Obr. 5 Žíla H14F3 z okolí 7. patra š.č. 21. Žíla o mocnosti 6 cm je makroskopicky tvořena hojným dyskrazitem s lemy arsenu a kalcitem. Foto P. Škácha.

na arsenu III. Velmi vzácně se vyskytuje drátkové ryzí stříbro do velikosti až několik mm. Ojediněle byl zjištěn akantit ve formě nedokonale vyvinutých krystalů do velikosti až 4 mm a ryzí stříbro ve formě jemných drátků v doprovodu jemnozrnného galenitu a sfaleritu. Kolem 7. patra v blízkosti tělesa žilné vyvřeliny jsou okoložilné horniny silně hydrotermálně alterované a mají světle zelené až šedozelené zbarvení. Poměrně často byla v tomto úseku zjištěna lokální brekciace žilné výplně i okolní horniny a to včetně Ag mineralizace.

Žilnou výplň žíly H14F3 v okolí 7. patra (obr. 5) můžeme charakterizovat následovně: starší siderit tvoří charakteristické pásky často po obou okrajích žilné výplně s ploše čočkovitými krystaly hnědé barvy do 5 mm obrůstanými kalcitem. Nejstarším rudním minerálem je arsen I, který tvoří ploše ledvinité, kulovité agregáty do mocnosti až 1.5 cm. Poté následovala krystalizace nehojných obecných sulfidů - galenitu, sfaleritu a také řetízkovitých agregátů löllingitu. Jejich agregáty jsou překryty kulovitým až hruškovitým arsenem II, jehož plošně rozsáhlé čočky mají mocnost až několik cm. Po krystalizaci arsenu II následovala lokální krystalizace dyskrazitu. Krystaly dyskrazitu jsou velmi často hydrotermálně korodované a někdy zcela nebo částečně pseudomorfované miargyritem a nebo vzácněji částečně i allargentem. Po krystalizaci dyskrazitu následoval vznik arsenu III, který povléká krystaly dyskrazitu nebo jeho pseudomorfózy. Na arsen III narůstají krystaly miargyritu a vzácného freieslebenitu. Do mladší krystalizační fáze náleží i vznik semseyitu a jehlicovitého andoritu. Krystaly miargyritu jsou místy velmi nedokonale vyvinuté a porůstají je tabulkovité krystaly pyrhotinu. Byly zjištěny také pseudomorfózy miargyritu po arsenu III. Jako nejmladší rudní minerál byl zjištěn nehojný antimonit a ryzí antimon. Nejmladšími minerály žilné výplně je křemen ve formě drobných krystalů a kalcit jako žilná výplň.

Mineralogická charakteristika nerudních minerálů

Siderit je nejstarším minerálem a vytváří většinou na obou stranách žíly tenké pásky světle hnědé barvy o mocnosti až 5 mm spolu s kalcitem. Po chemickém odstranění kalcitu je zřejmé, že pásky jsou tvořeny až několik mm velkými nízce čočkovitými krystaly. Lokálně byla zjištěná i 2 cm mocná brekciovitý výplň sideritu při okraji žíly. Vývoj souměrných pásků sideritu při malé mocnosti žiloviny je zcela charakteristický pro žílu H14F3, i když lokálně bylo zjištěno zastoupení stejného typu sideritu i na výskytu na žíle H14F.

Kalcit je nejhojnějším nerudním minerálem v žilné výplni. Mocnost kalcitových výplní je až do několika cm. Vytváří velmi často šedé, bílé nebo narůžovělé hrubě štěpné agregáty. Drúzové dutiny většího plošného rozsahu nebyly zjištěny.

Dolomit, resp. dolomitický karbonát (s blíže neurčovaným složením) místy hojně narůstá spolu s kalcitem na arsen III. Ve výplni žíly převažuje nad kalcitem.

Křemen patří mezi nejmladší minerály. Vytváří až 2 mm velké průhledné oboustranně ukončené krystaly narůstající na arsen III.

Mineralogická charakteristika rudní mineralizace

Allargentum bylo zjištěno v asociaci s dyskrazitem a patrně představuje produkt jeho hydrotermální alterace. Vyskytlo se ve formě nepravidelných inkluzí o velikosti až 100 µm v asociaci s pyrargyritem a stříbrem v materiálu pocházejícím z okolí 8. patra. Zonální a mozaikovité útvary vytváří hojně ve srůstech s dyskrazitem také ve vzorcích z okolí 7. patra. Bylo zjištěno i ve formě hroznovitých agregátů stříbrné barvy s odstínem do žluta, narůstajících na ploché krystaly sideritu na okraji žilné výplně s dyskrazitem, pravděpodobně jako produkt regenerace. Makroskopicky je allargentum špatně rozeznatelné od dyskrazitu. V BSE obrazu jsou dobře patrné doménovité srůsty allargenta a dyskrazitu (obr. 6).

Chemické složení allargenta je uvedeno v tabulce 1. Agregáty allargenta jsou podle výsledků chemických analýz nehomogenní, zjištěná nehomogenita je vyvolána různými poměry Ag/Sb (obr. 7) a nepravidelnými obsahy Hg (obr. 8). Velmi nízké obsahy Hg zjištěné při studiu chemismu allargenta ze žíly H14F3 bohužel nedovolily jednoznačně posoudit, zda Hg vstupuje do struktury místo Ag nebo místo Sb, jak tomu může být v případě dyskrazitu (Kieft et al. 1987). Proto



 Obr. 6 Allargentum (nejtmavší nepravidelné agregáty) srůstající s nehomogenním (proměnlivý poměr Ag/Sb) dyskrazitem (světlejší). Okolí 7. patra. BSE foto, J. Sejkora (šířka obrázku 460 µm).

Tabulka 1 Chemické složení allargenta

				-			
	1	2	3	4	5		
Ag	83.68	83.68	83.76	84.98	85.55		
Hg	1.14	1.44	0.00	0.00	0.15		
Sb	15.55	15.45	18.32	16.42	15.95		
As	0.45	0.64	0.52	0.38	0.42		
CI	0.00	0.00	0.08	0.06	0.07		
total	100.83	101.20	102.69	101.83	102.14		
Ag*	0.848	0.845	0.829	0.848	0.851		
Hg*	0.006	0.008	0.000	0.000	0.001		
Sb*	0.140	0.138	0.161	0.145	0.141		
As*	0.007	0.009	0.007	0.005	0.006		
Cl*	0.000	0.000	0.003	0.002	0.002		
	6	7	8	9	10	11	
Ag	83.46	82.88	83.68	81.16	83.08	83.52	
Hg	0.44	0.22	0.35	0.10	0.26	0.26	
Sb	15.35	15.56	15.74	15.80	16.54	16.09	
As	0.00	0.28	0.16	0.12	0.55	0.42	
CI	0.12	0.10	0.10	0.12	0.06	0.07	
total	99.91	99.04	100.52	97.59	100.49	100.36	
Ag*	0.852	0.850	0.849	0.846	0.840	0.846	
Hg*	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	
Sb*	0.139	0.141	0.141	0.146	0.148	0.144	
As*	0.000	0.004	0.002	0.002	0.008	0.006	
Cl*	0.004	0.003	0.003	0.004	0.002	0.002	

* koeficienty empirického vzorce na bázi 1 apfu

1 - 2: regenerované allargentum narůstající v boční sideritové drúze
 7. patro; 3 - 5: allargentum asociující se stříbrem a pyrargyritem
 8. patro; 6 - 9: domény v silně sloupcovitých krystalech dyskrazitu
 7. patro; 10 - 11: domény v pseudomorfozách miargyritu po dyskrazitu
 7. patro.



doritu (vlevo nahoře) a krystal miargyritu narůstající na Sb arsen (vpravo). Šířka obrázku 2.5 mm. Foto P. Škácha.

dále uvažujeme substituci Ag-Hg jak je to uváděno ve starší literatuře. Při studiu chemického složení allargenta byly zjištěny také minoritní obsahy Cl a As. Poměr (Ag+Hg)/ (Sb+As) se ve studovaném allargentu pohybuje mezi 4.93 - 6.15. Petruk et al. (1970) uvádějí pro přírodní a syntetické allargentum rozmezí poměru 5.53 - 8.99 a idealizovaný vzorec Ag_{1-x}Sb_x (x = 0.09 - 0.16). Empirický vzorec studovaného allargenta (průměr 11 analýz) je možné vyjádřit na bázi 1 *apfu* jako Ag_{0.85}(Sb_{0.14}As_{0.01})_{Σ0.15}.

Andorit se vyskytl vzácně ve formě velmi malých (pod 1 mm) jehlicovitých krystalů a jejich protažených agregátů v asociaci s krystaly miargyritu zarůstajícími do dolomitického karbonátu na arsenu III (obr. 9). Uzavírá drobná xenomorfní zrna galenitu, antimonu a semseyitu. Srůstá s relativně staršími xenomorfními útvary dyskrazitu. Podle BSE obrazu je andorit zřetelně chemicky zonální (obr. 10).

Chemické složení andoritu je uvedeno v tabulce 2. Studovaný andorit je relativně bohatý Ag (průměr z 12 analýz 13.05 apfu) a chudý Cu (průměr 0.13 apfu). Hodnoty N_{chem} vypočtené z bodových analýz se pohybují v rozmezí 4.17 - 4.63 a jsou v průměru vyšší než hodnoty udávané pro andorit z ostatních českých lokalit (Sejkora et al. 2002). Hodnoty N_{chem} jsou závislé na poměru Pb : Sb (resp. Pb : Bi) (Pring et al. 1999), vyšší hodnoty N tak odpovídají fázím bohatším Pb. Vypočtené hodnoty % andoritové substituce (%And) pro andorit z žíly H14F3 se pohybují v rozmezí 91 - 102 (průměr 96) a zasahuií tak do oblasti mezi andoritem IV (93.75 And.%) a andoritem VI (100 And.%). Hranice mezi andoritem IV a VI není přesně stanovena, Moëlo et al. (1984, 1989) upozorňují na to, že neexistuje kontinuální izomorfní řada mezi monoklinickým andoritem IV a rombickým andoritem VI a že spolu často oba minerály také srůstají. Také v tomto případě je podle výsledků chemických analýz pravděpodobné, že jsou zastoupeny oba minerály.

Antimon se vzácně vyskytl jako nepravidelné agregáty do 0.3 mm v těsných srůstech s dyskrazitem při okraji zrn miargyritu. Dále byly zjištěny jeho drobně kulovité agregáty u Sb-arsenu I ve srůstech s antimonitem, jako jedna z nejmladších fází. Chemické složení antimonu srůstajícího s dyskrazitem je uvedeno v tabulce 3. Při studiu jeho chemického složení byly zjištěny vedle převládajícího Sb (0.98 - 0.99 *apfu*) i nepravidelné minoritní obsahy Ag, Fe, As a S. Empirický vzorec antimonu (průměr z 3 analýz) je možné na bázi 1 *apfu* vyjádřit jako Sb_{0.99}As_{0.01}.

Antimonit byl nalezen poměrně vzácně ve formě radiálně paprsčitých agregátů do průměru až 15 mm, které zarůstají do částečně hydrotermálně alterovaných kulovitých skořepin arsenu I, případně zarůstá do kalcitových žilek. Vzácněji byly pozorovány i krystaly antimonitu s nezvyklým tlustě sloup-

analýz



Obr. 10 Protažený krystal zřetelně zonálního andoritu (tmavý) ve srůstech se galenitem, semseyitem a Sb-Ag fázemi (světlé). Okolí 7. patra. BSE foto, J. Sejkora (šířka obrázku 200 μm).

Tabulka 2	Chemické	složení	andoritu	(z	okolí 🛛	7.	patra
-----------	----------	---------	----------	----	---------	----	-------

	mean	1	2	3	4	5	6
Ag	13.05	14.11	12.64	12.74	12.93	12.52	12.93
Fe	0.40	0.59	0.52	0.40	0.48	0.36	0.31
Pb	23.05	19.46	22.63	23.44	24.52	24.59	24.19
Cu	0.13	0.16	0.16	0.14	0.09	0.08	0.11
Sb	40.74	42.45	40.67	40.34	39.72	39.72	40.14
As	0.16	0.19	0.15	0.11	0.14	0.14	0.14
S	21.34	21.85	21.47	21.52	21.37	21.33	21.28
total	98.87	98.81	98.24	98.69	99.26	98.74	99.09
Ag*	1.069	1.132	1.036	1.043	1.060	1.032	1.063
Fe*	0.063	0.091	0.083	0.063	0.076	0.057	0.049
Pb*	0.984	0.813	0.966	1.000	1.047	1.056	1.036
Cu*	0.018	0.022	0.023	0.019	0.013	0.012	0.016
Sb*	2.958	3.018	2.953	2.927	2.886	2.902	2.926
As*	0.019	0.022	0.017	0.013	0.017	0.017	0.017
S*	5.884	5.899	5.919	5.930	5.897	5.920	5.889
N _{chem}	4.42	4.41	4.31	4.39	4.57	4.41	4.48
%And	0.96	1.02	0.96	0.95	0.91	0.92	0.93
	7	8	9	10	11	12	
Ag	13.16	12.70	12.96	13.29	13.96	12.66	
Fe	0.45	0.55	0.29	0.09	0.41	0.37	
Pb	24.36	23.07	23.45	23.04	20.67	23.20	
Cu	0.11	0.14	0.15	0.16	0.16	0.13	
Sb	39.71	40.07	40.80	40.75	42.80	41.66	
As	0.21	0.12	0.10	0.22	0.19	0.25	
S	20.93	21.22	21.23	21.36	21.48	21.06	
total	98.91	97.88	98.98	98.91	99.66	99.32	
Ag*	1.090	1.050	1.066	1.091	1.127	1.041	
Fe*	0.072	0.088	0.046	0.015	0.064	0.058	
Pb*	1.050	0.992	1.004	0.984	0.869	0.993	
Cu*	0.015	0.020	0.021	0.022	0.021	0.019	
Sb*	2.914	2.933	2.974	2.963	3.061	3.034	
As*	0.024	0.014	0.012	0.026	0.022	0.029	
S*	5.832	5.898	5.874	5.896	5.833	5.825	
N _{chem}	4.63	4.43	4.40	4.44	4.34	4.17	
%And	0.91	0.94	0.96	0.97	1.02	0.98	
*koeficienty empirického vzorce na bázi 11 apfu, mean - průměr z 12							

	Tabulka 3	Chemické	složení	antimonu	(okolí 7.	patra)	
--	-----------	----------	---------	----------	-----------	--------	--

	mean	1	2	3	
Ag	0.05	0.09	0.07	0.00	
Fe	0.13	0.21	0.00	0.18	
Sb	98.12	97.66	99.09	97.61	
As	0.32	0.00	0.00	0.96	
S	0.14	0.24	0.17	0.00	
total	98.76	98.20	99.34	98.75	
Ag*	0.001	0.001	0.001	0.000	
Fe*	0.003	0.005	0.000	0.004	
Sb*	0.986	0.985	0.993	0.980	
As*	0.005	0.000	0.000	0.016	
S*	0.005	0.009	0.007	0.000	
*koeficienty empirického vzorce na bázi 1 apfu, mean - průměr ze 3 analýz					

Tabulka 4 Chemické složení antimonitu (okolí 7. patra)

	mean	1	2	3	
Sb	70.95	71.26	70.86	70.74	
S	27.59	27.96	27.44	27.35	
total	98.54	99.22	98.30	98.10	
Sb*	2.019	2.008	2.024	2.026	
S*	2.981	2.992	2.976	2.974	
*koeficienty empirického vzorce na bázi 5 apfu, mean -					

průměr ze 3 analýz

covitým vývojem.

Chemické složení antimonitu je uvedeno v tabulce 4. Při studiu jeho chemického složení byly zjištěny pouze obsahy Sb (2.01 - 2.03 *apfu*) a S (2.97 - 2.99 *apfu*). Empirický vzorec antimonitu (průměr z 3 analýz) je možno na bázi 5 *apfu* vyjádřit jako Sb_{2.02}S_{2.98}.

Antimonem bohatý arsen byl zjištěn jako 3 morfologicky a geneticky odlišitelné generace. Ve výplni žíly se jedná o nejhojnější a objemově zcela převažující rudní minerál a to zejména v horním intervalu žíly okolo 7. patra.

První generace (arsen I) tvoří ledvinité agregáty o mocnosti až přes 1 cm na ploše až několika desítek cm², místy s vývojem až dokonale kulovitých agregátů. Povrch kulovitých agregátů je složen z jemných bradavčitých útvarů. Vyznačuje se cínově bílou barvou, na čerstvém lomu v průběhu času obvykle nabíhá pestrými náběhovými barvami. Většinou arsen I zcela zarůstá do sideritu, místy se ale vyskytuje i s kalcitem. Vzácně bývá arsen I hydrotermálně rozpuštěn a nahrazen kalcitem. V takovém případě se na místě původních miskovitých agregátů arsenu a v jeho reliktech nacházejí až 1 cm velké radiálně paprsčité agregáty antimonitu zarostlé do kalcitu. V asociaci s arsenem I se často vyskytuje stibarsen.

Druhá generace arsenu (arsen II) je v žilné výplni objemově nejvíce zastoupena a vytváří až několik cm mocné ploše ledvinité agregáty, které mají na čerstvém lomu cínově bílou barvu, velmi rychle ale nabíhají do hnědých a černých náběhových barev. Na příčném lomu je patrné, že část agregátů má ledvinitý charakter a část je složena z tence sloupcovitých prizmatických krystalků o délce až přes 1 mm. Místy jsou v agregátech arsenu II patrné zarostlé útržky horniny, křemene a sideritu.



Obr. 11 Tence tabulkovité krystaly dyskrazitu obklopené arsenem III v kalcitu. Okolí 7. patra. Šířka obrázku 15 cm. Foto P. Škácha.



Obr. 12 Dyskrazit zatlačovaný miargyritem a obklopený arsenem III v kalcitu. Okolí 7. patra. Šířka vzorku 7 cm. Foto P. Škácha.

Třetí generace (arsen III) vytváří většinou relativně tenké povlaky a ledvinité kůry pokrývající zcela krystaly dyskrazitu (obr. 11) nebo pseudomorfózy miargyritu po dyskrazitu (obr. 12). Na arsen III narůstají velmi drobné krystaly vzácného freieslebenitu a nebo miargyritu. Místy jsou agregáty arsenu III částečně hydrotermálně rozložené, povrch agregátů je většinou hladký. Arsen III je často pokryt dolomitickým karbonátem, také ale často vyplňuje prostor původní trhliny zcela bez karbonátu.

Chemické složení všech 3 generací arsenu je velmi podobné (tab. 5). Vedle dominantního arsenu (0.91 - 0.99 *apfu*) byly zjištěny významnější obsahy Sb v rozmezí 0.01 - 0.09 *apfu* a nepravidelné minoritní obsahy Ag (do 0.02 *apfu*) a S (do 0.05 *apfu*). Rentgenová prášková data studovaného arsenu II (tab. 6) velmi dobře odpovídají publikovaným datům pro tento minerální druh. Jeho vy-

Tabulka 5 Chemické složení Sb bohatého arsenu (okolí 7. patra))	Та	bul	ka 6	Rentgeno	và pràši	ková data		
	1	2	3	4	5	6			ar	seni	i II (OKOli 7.	patra)	
Ag	2.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		h	k	Ι	d _{obs.}	I _{rel.}	d _{calc.}
Sb	4.91	3.14	4.40	3.12	2.41	2.03		0	0	3	3.521	48	3.523
As	92.60	96.55	96.60	96.75	97.32	98.02		1	0	1	3.115	4	3.117
S	2.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0	1	2	2.774	100	2.775
total	101.88	99.69	101.00	99.87	99.73	100.05		1	0	4	2.0522	19	2.0529
Ag*	0.016	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		1	1	0	1.8820	12	1.8831
Sb*	0.030	0.020	0.027	0.019	0.015	0.013		0	1	5	1.7737	5	1.7737
As*	0.907	0.980	0.973	0.981	0.985	0.987		0	0	6	1.7606	5	1.7612
S*	0.047	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		1	1	3	1 6591	3	1 6607
	7	8	9	10	11	12	13	2	0	2	1.5571	5	1.5583
Ag	0.00	0.00	0.32	1.97	2.33	1.37	0.08	2	2	<u>د</u>	1 2065	2	1.0000
Sb	3.83	3.52	0.42	2.92	3.71	2.83	14.45	0	2	4	1.3003	2	1.30//
As	96.10	96.52	96.71	91.40	90.27	89.58	86.33	1	0	1	1.3704	2	1.3700
S	0.06	0.00	0.27	1.52	1.68	1.22	0.03	1	1	6	1.2869	1	1.2863
total	99.99	100.04	98.02	99.05	99.24	96.03	100.89	2	1	1	1.2253	<1	1.2245
Ag*	0.000	0.000	0.002	0.014	0.016	0.010	0.001	1	2	2	1.2009	1	1.2005
Sb*	0.024	0.022	0.003	0.018	0.023	0.018	0.093	0	0	9	1.1742	<1	1.1742
As*	0.975	0.978	0.988	0.927	0.916	0.938	0.906	2	1	4	1.1171	<1	1.1171
S*	0.001	0.000	0.006	0.036	0.040	0.030	0.001	0	2	7	1.1080	<1	1.1078
*koefic	ienty empi	rického v	zorce na b	oázi 1 <i>apf</i>	u			_					

1 - 6: arsen I; 7 - 8: arsen II; 9 - 13: arsen III

Tabulka 7 Parametry základní cely arsenu II (okolí 7. patra)

		<i>a</i> [Å]	c [Å]	V [Å]
Příbram- Háje, žíla H14F3	tato práce	3.763(1)	10.5590(2)	129.50(4)
Newfoundland	Papezik (1967)	3.758(1)	10.544(3)	128.96
synt.	Schiferl, Barett (1969)	3.7595	10.4573	128.00
synt.	Skinner (1965)	3.760(1)	10.555(3)	129.23
synt.	Swanson, Fuyat (1954)	3.76	10.548	129.14



Obr. 13 Tence tabulkovité krystaly dyskrazitu vyleptané z kalcitu a arsenu III. Okolí 7. patra. Šířka vzorku 5 cm. Foto P. Škácha.

přesněné mřížkové parametry jsou v tabulce 7 porovnány s publikovanými údaji pro tento minerální druh.

Dyskrazit vytváří až 6 cm dlouhé krystaly od extrémně papírově tenkých tabulkovitých krystalů (obr. 13) (obdobnou morfologii krystalů dyskrazitu resp. allargenta popisuje Praszkier (2010) z revíru Bou Azzer v Maroku), přes tabulkovité (obr. 14), jehlicovité (obr. 15) po tlustě sloupcovité krystaly (obr. 16). V úrovni 7. patra v oblasti výlomu nad komínem na 8. patro byly nalezeny tlustě sloupcovité krystaly dyskrazitu s průřezy často až přes 1 cm², pro které je charakteristická dokonalá štěpnost podle (001). Extrémně tabulkovité, jehlicovité, místy lístkovi-



Obr. 14 Tabulkovité krystaly dyskrazitu s lemem arsenu III v kalcitu. Okolí 7. patra. Šířka obrázku 8 cm. Foto P. Škácha.

Obr. 15 Jehlicovité krystaly dyskrazitu vyleptané z arsenu III a kalcitu. Okolí 7. patra. Šířka vzorku 3.5 cm. Foto P. Škácha.



tě zprohýbané až 2 cm velké, často zdvojčatělé srostlice krystalů dyskrazitu byly nalezeny v komíně a dobývce pod a nad 7. patrem. Regenerovaný typ dyskrazitu zarůstá přímo do kalcitu na arsen III ve formě velmi nedokonale vyvinutých krystalických agregátů o velikosti 6 mm. Zvláště mohutnější krystaly dyskrazitu jsou často hydrotermálně korodované. V silně hydrotermálně přeměněných částech žil často dochází k nahrazování sloupcovitých krystalů dyskrazitu miargyritem (obr. 12).

Chemické složení různých typů dyskrazitu ze žíly H14F3 je uvedeno v tabulce 8. Dyskrazit je obvykle chemicky nehomogenní, nepravidelně rozložené domé-

Tabulka 8 Chemické složení různých typů dyskrazitu (okolí 7. patra)

Ag 75.56 76.43 75.35 74.43 74.39 74.45 74.46 Hg 2.30 2.70 2.35 2.32 1.05 1.38 0.00 1.71 Sb 2.171 21.22 2.145 21.53 21.42 21.64 21.26 21.37 As 0.74 0.90 0.00 0.39 0.60 0.37 1.27 0.17 Cl 0.10 0.10 0.11 0.10 0.11 0.10 0.10 0.11 0.10 0.10 0.11 0.10 0.10 0.014 0.013 0.000 0.024 0.031 0.000 0.043 0.014 0.026		mean	1	2	3	mean	4	5	6
Hg 2.30 2.70 2.35 2.32 1.05 1.38 0.00 1.77 Sb 21.71 21.22 21.45 21.53 21.42 21.64 21.62 21.171 Cl 0.10 0.10 0.11 0.10 0.11 0.11 0.10 0.10 Ibtal 100.40 101.06 99.88 99.69 97.62 97.90 97.08 97.87 Ag* 3.103 3.108 3.147 3.122 3.129 3.126 3.121 3.139 Hg* 0.051 0.059 0.052 0.024 0.031 0.000 0.798 Sb* 0.780 0.796 0.796 0.796 0.717 0.010 Cl* 0.013 0.012 0.014 0.013 0.015 0.011 0.11 12 13 Ag 76.53 75.16 77.55 75.90 75.28 76.37 75.79 77.793 Hg 1.00 0.83 0.070	Ag	75.56	76.14	75.97	75.35	74.43	74.39	74.45	74.46
Sb 21.71 21.22 21.45 21.53 21.42 21.26 21.27 0.17 Cl 0.10 0.10 0.11 0.10 0.11 0.11 0.11 0.11 0.11 0.11 0.11 0.11 0.11 0.11 0.11 0.11 0.10 0.11 Ltal 100.40 101.06 99.88 99.69 97.62 97.90 87.87 8.787 Ag* 3.103 3.108 3.147 3.129 3.126 3.121 3.139 Hg* 0.051 0.053 0.000 0.023 0.036 0.022 0.077 0.013 Cl 0.013 0.012 0.014 0.013 0.015 0.013 0.026 0.026 0.026 0.02	Hg	2.30	2.70	2.35	2.32	1.05	1.38	0.00	1.77
As 0.74 0.90 0.00 0.39 0.60 0.37 1.27 0.17 Cl 0.10 0.10 0.11 0.10 0.11 0.11 0.10 0.11 total 100.40 101.06 99.88 99.69 97.62 97.90 97.08 97.87 Ag* 3.103 3.108 3.147 3.122 3.129 3.126 3.121 3.139 As* 0.043 0.053 0.000 0.023 0.036 0.022 0.070 0.798 As* 0.043 0.053 0.000 0.023 0.036 0.022 0.013 0.013 Cl 0.013 0.013 0.013 0.013 0.013 0.013 0.013 0.013 0.013 0.013 0.013 0.013 0.013 0.013 0.013 0.013 0.013 0.013 0.013 0.014 0.03 0.40 0.50 0.46 0.43 0.49 0.46 0.43 0.49 0.50	Sb	21.71	21.22	21.45	21.53	21.42	21.64	21.26	21.37
Cl 0.10 0.10 0.11 0.11 0.11 0.10 0.10 total 100.40 101.06 99.88 99.69 97.62 97.90 97.08 97.87 Ag* 3.103 3.108 3.147 3.122 3.129 3.126 3.121 3.139 Hg* 0.051 0.059 0.052 0.022 0.070 0.070 0.010 Cl 0.013 0.012 0.014 0.013 0.013 0.013 0.013 mean 7 8 9 10 11 12 13 Ag 76.53 75.16 77.55 75.90 75.28 76.37 75.79 77.93 Hg 1.10 0.89 0.78 1.04 1.31 1.18 1.20 1.10 Sb 22.33 23.33 23.34 23.15 22.37 As 0.46 0.07 0.38 0.40 0.50 0.46 0.43 0.49	As	0.74	0.90	0.00	0.39	0.60	0.37	1.27	0.17
	CI	0.10	0.10	0.11	0.10	0.11	0.11	0.10	0.10
Ag* 3.103 3.108 3.147 3.122 3.129 3.126 3.121 3.139 Hg* 0.051 0.059 0.052 0.052 0.024 0.031 0.000 0.040 Sb* 0.043 0.053 0.000 0.023 0.036 0.022 0.077 0.010 Cl* 0.013 0.012 0.014 0.013 0.013 0.013 mean 7 8 9 10 11 12 13 Ag 76.53 75.16 77.55 75.90 75.28 76.37 75.79 77.93 As 0.46 0.07 0.38 0.40 0.50 0.46 0.43 0.49 Cl 0.06 0.11 0.10 0.00 0.07 0.06 0.07 0.05 total 100.48 97.61 100.04 100.37 100.39 101.41 100.64 101.94 Ag* 0.313 0.3160 0.3140 0.490	total	100.40	101.06	99.88	99.69	97.62	97.90	97.08	97.87
Hg* 0.051 0.059 0.052 0.024 0.024 0.031 0.000 0.043 Sb* 0.790 0.767 0.787 0.790 0.798 0.806 0.790 0.798 As* 0.013 0.012 0.014 0.013 0.013 0.011 12 13 mean 7 8 9 10 11 12 13 Ag 76.53 75.16 77.55 75.90 75.28 76.37 75.79 77.93 Hg 1.10 0.89 0.78 1.04 1.31 1.18 1.20 1.10 Sb 22.33 21.38 21.23 23.03 23.23 23.34 23.15 22.37 As 0.46 0.070 0.06 0.11 0.10 0.00 0.07 0.06 0.13 0.44 Cl 0.06 0.11 0.10 0.00 0.02 0.026 0.026 0.026 total 100.48	Ag*	3.103	3.108	3.147	3.122	3.129	3.126	3.121	3.139
Sb* 0.790 0.767 0.787 0.790 0.798 0.806 0.790 0.798 As* 0.043 0.053 0.000 0.023 0.036 0.022 0.077 0.010 Cl* 0.013 0.014 0.013 0.013 0.013 0.013 Mean 7 8 9 10 11 12 13 Ag 76.53 75.16 77.55 75.90 75.28 76.73 75.79 77.93 As 0.46 0.07 0.38 0.40 0.50 0.46 0.43 0.49 Cl 0.66 0.11 0.10 0.00 0.07 0.06 0.07 0.05 total 100.48 97.61 100.04 100.37 100.39 101.41 100.64 101.94 Ag* 0.127 0.005 0.022 0.024 0.030 0.27 0.025 0.026 Light 0.013 0.012 0.000 0.000	Hg*	0.051	0.059	0.052	0.052	0.024	0.031	0.000	0.040
As* 0.043 0.053 0.000 0.023 0.036 0.022 0.077 0.013 Ci* 0.013 0.012 0.014 0.013 0.013 0.013 0.013 Ag 76.53 75.16 77.55 75.90 75.28 76.37 75.79 77.93 Hg 1.10 0.89 0.78 1.04 1.31 1.18 1.20 1.10 Sb 22.33 23.34 23.15 22.37 As 0.46 0.43 0.49 Cl 0.06 0.11 0.10 0.00 0.07 0.66 0.07 0.05 total 100.48 97.61 100.04 100.37 100.39 101.41 100.64 101.94 Ag* 3.131 3.165 3.177 3.116 3.088 3.100 3.100 3.142 Hg* 0.027 0.005 0.022 0.024 0.030 0.027 0.025 0.028 Ci* 0.008 0.0	Sb*	0.790	0.767	0.787	0.790	0.798	0.806	0.790	0.798
Cl* 0.013 0.012 0.014 0.013 0.013 0.015 0.013 0.013 mean 7 8 9 10 11 12 13 Ag 76.53 75.16 77.55 75.90 75.28 76.37 75.79 77.93 Hg 1.10 0.89 0.78 1.04 1.31 1.18 1.20 1.10 Sb 22.33 21.38 21.23 23.03 23.23 23.34 23.15 22.37 As 0.06 0.11 0.10 0.00 0.07 0.06 0.01 0.05 total 100.48 97.61 100.04 100.37 100.39 101.41 100.64 101.94 Ag* 3.131 3.165 3.177 3.16 3.088 0.300 0.022 0.026 0.025 0.028 Cl* 0.005 0.027 0.005 0.027 0.005 0.027 0.025 0.028 Cl* <t< td=""><td>As*</td><td>0.043</td><td>0.053</td><td>0.000</td><td>0.023</td><td>0.036</td><td>0.022</td><td>0.077</td><td>0.010</td></t<>	As*	0.043	0.053	0.000	0.023	0.036	0.022	0.077	0.010
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Cl*	0.013	0.012	0.014	0.013	0.013	0.015	0.013	0.013
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		mean	7	8	9	10	11	12	13
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Ag	76.53	75.16	77.55	75.90	75.28	76.37	75.79	77.93
	Hg	1.10	0.89	0.78	1.04	1.31	1.18	1.20	1.10
As 0.46 0.07 0.38 0.40 0.50 0.46 0.43 0.49 Cl 0.06 0.11 0.10 0.00 0.07 0.06 0.07 0.05 total 100.48 97.61 100.04 100.37 100.39 101.41 100.64 101.94 Ag* 3.131 3.165 3.177 3.116 3.088 3.100 3.100 3.142 Hg* 0.024 0.020 0.017 0.023 0.029 0.026 0.026 0.024 Sb* 0.810 0.797 0.771 0.838 0.844 0.840 0.839 0.799 As* 0.008 0.013 0.012 0.000 0.009 0.007 0.025 0.028 Cl* 0.008 0.013 0.012 0.000 0.009 0.007 0.009 0.000 Mg 3.03 1.86 5.48 1.76 0.00 0.000 0.000 0.000 0.000 0.006	Sb	22.33	21.38	21.23	23.03	23.23	23.34	23.15	22.37
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	As	0.46	0.07	0.38	0.40	0.50	0.46	0.43	0.49
total 100.48 97.61 100.04 100.37 100.39 101.41 100.64 101.94 Ag* 3.131 3.165 3.177 3.116 3.088 3.100 3.142 Hg* 0.024 0.020 0.017 0.023 0.029 0.026 0.026 0.022 Sb* 0.810 0.797 0.771 0.838 0.844 0.840 0.839 0.799 As* 0.027 0.005 0.022 0.024 0.030 0.027 0.025 0.028 CI* 0.008 0.013 0.012 0.000 0.009 0.007 0.009 0.006 mean 14 15 16 mean 17 18 19 Ag 7.5.86 78.17 73.27 76.68 74.10 74.72 72.79 75.12 Hg 3.03 1.86 5.48 1.76 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.	CI	0.06	0.11	0.10	0.00	0.07	0.06	0.07	0.05
Ag* 3.131 3.165 3.177 3.116 3.088 3.100 3.100 3.142 Hg* 0.024 0.020 0.017 0.023 0.029 0.026 0.026 0.026 Sb* 0.810 0.797 0.771 0.838 0.844 0.840 0.839 0.799 As* 0.027 0.005 0.022 0.024 0.030 0.027 0.025 0.028 CI* 0.008 0.013 0.012 0.000 0.009 0.007 0.009 0.006 mean 14 15 16 mean 17 18 19 Ag 75.86 78.17 73.27 76.68 74.10 74.72 72.79 75.12 Hg 3.03 1.86 5.48 1.76 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00	total	100.48	97.61	100.04	100.37	100.39	101.41	100.64	101.94
Hg* 0.024 0.020 0.017 0.023 0.029 0.026 0.026 0.024 Sb* 0.810 0.797 0.771 0.838 0.844 0.840 0.839 0.799 As* 0.027 0.005 0.022 0.024 0.030 0.027 0.025 0.028 CI* 0.008 0.013 0.012 0.000 0.009 0.009 0.009 0.006 mean 14 15 16 mean 17 18 19 Ag 75.86 78.17 73.27 76.68 74.10 74.72 72.79 75.12 Hg 3.03 1.86 5.48 1.76 0.00 0.00 0.00 0.00 Sb 21.60 21.45 20.49 20.64 26.29 26.55 25.05 25.93 As 0.30 0.25 0.11 0.29 0.42 0.39 0.35 0.38 Cl 0.07 0.07 0.07	Ag*	3.131	3.165	3.177	3.116	3.088	3.100	3.100	3.142
Sb* 0.810 0.797 0.771 0.838 0.844 0.840 0.839 0.799 As* 0.027 0.005 0.022 0.024 0.030 0.027 0.025 0.028 CI* 0.008 0.013 0.012 0.000 0.009 0.007 0.009 0.006 mean 14 15 16 mean 17 18 19 Ag 75.86 78.17 73.27 76.68 74.10 74.72 72.79 75.12 Hg 3.03 1.86 5.48 1.76 0.00 0.00 0.00 0.00 Sb 21.60 21.45 20.49 20.64 26.29 26.55 25.05 25.93 As 0.30 0.25 0.11 0.29 0.42 0.39 0.35 0.38 Cl 0.07 0.07 0.07 0.06 0.06 0.06 0.06 total 100.86 101.79 99.42 99.44	Hg*	0.024	0.020	0.017	0.023	0.029	0.026	0.026	0.024
As* 0.027 0.005 0.022 0.024 0.030 0.027 0.025 0.028 Cl* 0.008 0.013 0.012 0.000 0.009 0.007 0.009 0.006 mean 14 15 16 mean 17 18 19 Ag 75.86 78.17 73.27 76.68 74.10 74.72 72.79 75.12 Hg 3.03 1.86 5.48 1.76 0.00 0.00 0.00 Sb 21.60 21.45 20.49 20.64 26.29 26.55 25.05 25.93 As 0.30 0.25 0.11 0.29 0.42 0.39 0.35 0.38 Cl 0.07 0.07 0.07 0.06 0.06 0.06 0.06 total 100.86 101.79 99.42 99.44 100.86 101.72 98.25 101.48 Ag* 0.187 0.770 0.766 0.758 0	Sb*	0.810	0.797	0.771	0.838	0.844	0.840	0.839	0.799
Ci* 0.008 0.013 0.012 0.000 0.009 0.007 0.009 0.009 mean 14 15 16 mean 17 18 19 Ag 75.86 78.17 73.27 76.68 74.10 74.72 72.79 75.12 Hg 3.03 1.86 5.48 1.76 0.00 0.00 0.00 0.00 Sb 21.60 21.45 20.49 20.64 26.29 26.55 25.05 25.93 As 0.30 0.25 0.11 0.29 0.42 0.39 0.35 0.38 Cl 0.07 0.07 0.07 0.06 0.06 0.06 total 100.86 101.79 99.42 99.44 100.86 101.72 98.25 101.48 Ag* 3.119 3.167 3.094 3.020 3.043 3.041 Hg* 0.067 0.041 0.124 0.039 0.000 0.000 0	As*	0.027	0.005	0.022	0.024	0.030	0.027	0.025	0.028
mean141516mean171819Ag75.8678.1773.2776.6874.1074.7272.7975.12Hg3.031.865.481.760.000.000.000.00Sb21.6021.4520.4920.6426.2926.5525.0525.93As0.300.250.110.290.420.390.350.38Cl0.070.070.070.060.060.060.06total100.86101.7999.4299.44100.86101.7298.25101.48Ag*3.1193.1673.0943.1773.0193.0203.0433.041Hg*0.0670.0410.1240.0390.0000.0000.000Sb*0.7870.7700.7660.7580.9490.9510.9280.930As*0.0180.0140.0070.0180.0240.0230.0210.022Cl*0.0090.0080.0090.0080.0070.0000.0080.007mean20212223242526Ag73.3974.6873.7974.3474.3469.7971.7177.81Hg3.640.455.456.156.160.002.252.62Sb22.9524.9821.2620.6020.3727.5218.7820.65As0.480.38	Cl*	0.008	0.013	0.012	0.000	0.009	0.007	0.009	0.006
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		mean	14	15	16	mean	17	18	19
Hg3.031.865.481.760.000.000.000.00Sb21.6021.4520.4920.6426.2926.5525.0525.93As0.300.250.110.290.420.390.350.38Cl0.070.070.070.070.060.060.060.06total100.86101.7999.4299.44100.86101.7298.25101.48Ag*3.1193.1673.0943.1773.0193.0203.0433.041Hg*0.0670.0410.1240.0390.0000.0000.000Sb*0.7870.7700.7660.7580.9490.9510.9280.930As*0.0180.0140.0070.0180.0240.0230.0210.022Cl*0.0090.0080.0090.0080.0070.0070.0080.007mean202122232425266Ag73.3974.6873.7974.3474.3469.7971.7177.81Hg3.640.455.456.156.160.002.252.62Sb22.9524.9821.2620.6020.3727.5218.7820.65As0.480.380.100.481.150.289.680.51Cl0.090.100.090.100.080.060.10total <t< td=""><td>Ag</td><td>75.86</td><td>78.17</td><td>73.27</td><td>76.68</td><td>74.10</td><td>74.72</td><td>72.79</td><td>75.12</td></t<>	Ag	75.86	78.17	73.27	76.68	74.10	74.72	72.79	75.12
Sb 21.60 21.45 20.49 20.64 26.29 26.55 25.05 25.93 As 0.30 0.25 0.11 0.29 0.42 0.39 0.35 0.38 Cl 0.07 0.07 0.07 0.06 0.06 0.06 0.06 total 100.86 101.79 99.42 99.44 100.86 101.72 98.25 101.48 Ag* 3.119 3.167 3.094 3.177 3.019 3.020 3.043 3.041 Hg* 0.067 0.041 0.124 0.039 0.000 0.000 0.000 0.000 Sb* 0.787 0.770 0.766 0.758 0.949 0.951 0.928 0.930 As* 0.018 0.014 0.007 0.018 0.024 0.023 0.021 0.022 Ci* 0.009 0.008 0.009 0.008 0.007 0.007 0.008 0.007 Mg 73.39 <t< td=""><td>Hg</td><td>3.03</td><td>1.86</td><td>5.48</td><td>1.76</td><td>0.00</td><td>0.00</td><td>0.00</td><td>0.00</td></t<>	Hg	3.03	1.86	5.48	1.76	0.00	0.00	0.00	0.00
As0.300.250.110.290.420.390.350.38Cl0.070.070.070.070.060.060.060.060.06total100.86101.7999.4299.44100.86101.7298.25101.48Ag*3.1193.1673.0943.1773.0193.0203.0433.041Hg*0.0670.0410.1240.0390.0000.0000.0000.000Sb*0.7870.7700.7660.7580.9490.9510.9280.930As*0.0180.0140.0070.0180.0240.0230.0210.022Cl*0.0090.0080.0070.0070.0080.0070.0080.007mean20212223242526Ag73.3974.6873.7974.3474.3469.7971.7177.81Hg3.640.455.456.156.160.002.252.62Sb22.9524.9821.2620.6020.3727.5218.7820.65As0.480.380.100.481.150.289.680.51Cl0.090.100.090.100.000.000.100.10Ag*3.0373.0513.0743.0703.0452.9442.7673.158Hg*0.0810.0100.1220.1360.1360.000	Sb	21.60	21.45	20.49	20.64	26.29	26.55	25.05	25.93
Cl0.070.070.070.060.060.060.060.06total100.86101.7999.4299.44100.86101.7298.25101.48Ag*3.1193.1673.0943.1773.0193.0203.0433.041Hg*0.0670.0410.1240.0390.0000.0000.0000.000Sb*0.7870.7700.7660.7580.9490.9510.9280.930As*0.0180.0140.0070.0180.0240.0230.0210.022Cl*0.0090.0080.0090.0080.0070.0070.0080.007mean20212223242526Ag73.3974.6873.7974.3474.3469.7971.7177.81Hg3.640.455.456.156.160.002.252.62Sb22.9524.9821.2620.6020.3727.5218.7820.65As0.480.380.100.481.150.289.680.51Cl0.090.100.090.100.080.060.10total100.55100.59100.71101.65102.1297.68102.48101.69Ag*0.0810.0100.1220.1360.1360.0000.0470.057Sb*0.8420.9040.7850.7540.7391.0280.642 <td>As</td> <td>0.30</td> <td>0.25</td> <td>0.11</td> <td>0.29</td> <td>0.42</td> <td>0.39</td> <td>0.35</td> <td>0.38</td>	As	0.30	0.25	0.11	0.29	0.42	0.39	0.35	0.38
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	CI	0.07	0.07	0.07	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06
Ag*3.1193.1673.0943.1773.0193.0203.0433.041Hg*0.0670.0410.1240.0390.0000.0000.0000.000Sb*0.7870.7700.7660.7580.9490.9510.9280.930As*0.0180.0140.0070.0180.0240.0230.0210.022Cl*0.0090.0080.0090.0080.0070.0070.0080.007mean20212223242526Ag73.3974.6873.7974.3474.3469.7971.7177.81Hg3.640.455.456.156.160.002.252.62Sb22.9524.9821.2620.6020.3727.5218.7820.65As0.480.380.100.481.150.289.680.51Cl0.090.100.100.090.100.080.060.10total100.55100.59100.71101.65102.1297.68102.48101.69Ag*3.0373.0513.0743.0703.0452.9442.7673.158Hg*0.0810.0100.1220.1360.1360.0000.0470.057Sb*0.8420.9040.7850.7540.7391.0280.6420.743As*0.0280.0220.0060.0280.0680.017 </td <td>total</td> <td>100.86</td> <td>101.79</td> <td>99.42</td> <td>99.44</td> <td>100.86</td> <td>101.72</td> <td>98.25</td> <td>101.48</td>	total	100.86	101.79	99.42	99.44	100.86	101.72	98.25	101.48
Hg*0.0670.0410.1240.0390.0000.0000.0000.000Sb*0.7870.7700.7660.7580.9490.9510.9280.930As*0.0180.0140.0070.0180.0240.0230.0210.022Cl*0.0090.0080.0090.0080.0070.0070.0080.007mean20212223242526Ag73.3974.6873.7974.3474.3469.7971.7177.81Hg3.640.455.456.156.160.002.252.62Sb22.9524.9821.2620.6020.3727.5218.7820.65As0.480.380.100.481.150.289.680.51Cl0.090.100.100.090.100.080.060.10total100.55100.59100.71101.65102.1297.68102.48101.69Ag*3.0373.0513.0743.0703.0452.9442.7673.158Hg*0.0810.0100.1220.1360.1360.0000.0470.057Sb*0.8420.9040.7850.7540.7391.0280.6420.743As*0.0280.0220.0060.0280.0680.0170.5380.30	Ag*	3.119	3.167	3.094	3.177	3.019	3.020	3.043	3.041
Sb*0.7870.7700.7660.7580.9490.9510.9280.930As*0.0180.0180.0240.0230.0210.022Cl*0.0090.0080.0090.0080.0070.0070.0080.007mean20212223242526Ag73.3974.6873.7974.3474.3469.7971.7177.81Hg3.640.455.456.156.160.002.252.62Sb22.9524.9821.2620.6020.3727.5218.7820.65As0.480.380.100.481.150.289.680.51Cl0.090.100.100.090.100.080.060.10total100.55100.59100.71101.65102.1297.68102.48101.69Ag*3.0373.0513.0743.0703.0452.9442.7673.158Hg*0.0810.0100.1220.1360.1360.0000.0470.057Sb*0.8420.9040.7850.7540.7391.0280.6420.743As*0.0280.0220.0060.0280.0680.0170.5380.30	Hg*	0.067	0.041	0.124	0.039	0.000	0.000	0.000	0.000
As*0.0180.0140.0070.0180.0240.0230.0210.022Cl*0.0090.0080.0090.0080.0070.0070.0080.007mean20212223242526Ag73.3974.6873.7974.3474.3469.7971.7177.81Hg3.640.455.456.156.160.002.252.62Sb22.9524.9821.2620.6020.3727.5218.7820.65As0.480.380.100.481.150.289.680.51Cl0.090.100.100.090.100.080.060.10total100.55100.59100.71101.65102.1297.68102.48101.69Ag*3.0373.0513.0743.0703.0452.9442.7673.158Hg*0.0810.0100.1220.1360.1360.0000.0470.057Sb*0.8420.9040.7850.7540.7391.0280.6420.743As*0.0280.0220.0060.0280.0680.0170.5380.030	Sb*	0.787	0.770	0.766	0.758	0.949	0.951	0.928	0.930
Cl*0.0090.0080.0090.0080.0070.0070.0080.007mean20212223242526Ag73.3974.6873.7974.3474.3469.7971.7177.81Hg3.640.455.456.156.160.002.252.62Sb22.9524.9821.2620.6020.3727.5218.7820.65As0.480.380.100.481.150.289.680.51Cl0.090.100.100.090.100.080.060.10total100.55100.59100.71101.65102.1297.68102.48101.69Ag*3.0373.0513.0743.0703.0452.9442.7673.158Hg*0.0810.0100.1220.1360.1360.0000.0470.057Sb*0.8420.9040.7850.7540.7391.0280.6420.743As*0.0280.0220.0060.0280.0680.0170.5380.030	As*	0.018	0.014	0.007	0.018	0.024	0.023	0.021	0.022
mean20212223242526Ag73.3974.6873.7974.3474.3469.7971.7177.81Hg3.640.455.456.156.160.002.252.62Sb22.9524.9821.2620.6020.3727.5218.7820.65As0.480.380.100.481.150.289.680.51Cl0.090.100.100.090.100.080.060.10total100.55100.59100.71101.65102.1297.68102.48101.69Ag*3.0373.0513.0743.0703.0452.9442.7673.158Hg*0.0810.0100.1220.1360.1360.0000.0470.057Sb*0.8420.9040.7850.7540.7391.0280.6420.743As*0.0280.0220.0060.0280.0680.0170.5380.030	CI*	0.009	0.008	0.009	0.008	0.007	0.007	0.008	0.007
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		mean	20	21	22	23	24	25	26
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Ag	73.39	74.68	73.79	74.34	74.34	69.79	71.71	77.81
Sb22.9524.9821.2620.6020.3727.5218.7820.65As0.480.380.100.481.150.289.680.51Cl0.090.100.100.090.100.080.060.10total100.55100.59100.71101.65102.1297.68102.48101.69Ag*3.0373.0513.0743.0703.0452.9442.7673.158Hg*0.0810.0100.1220.1360.1360.0000.0470.057Sb*0.8420.9040.7850.7540.7391.0280.6420.743As*0.0280.0220.0060.0280.0680.0170.5380.030	Hg	3.64	0.45	5.45	6.15	6.16	0.00	2.25	2.62
As0.480.380.100.481.150.289.680.51Cl0.090.100.100.090.100.080.060.10total100.55100.59100.71101.65102.1297.68102.48101.69Ag*3.0373.0513.0743.0703.0452.9442.7673.158Hg*0.0810.0100.1220.1360.1360.0000.0470.057Sb*0.8420.9040.7850.7540.7391.0280.6420.743As*0.0280.0220.0060.0280.0680.0170.5380.030	Sb	22.95	24.98	21.26	20.60	20.37	27.52	18.78	20.65
Cl0.090.100.100.090.100.080.060.10total100.55100.59100.71101.65102.1297.68102.48101.69Ag*3.0373.0513.0743.0703.0452.9442.7673.158Hg*0.0810.0100.1220.1360.1360.0000.0470.057Sb*0.8420.9040.7850.7540.7391.0280.6420.743As*0.0280.0220.0060.0280.0680.0170.5380.030	As	0.48	0.38	0.10	0.48	1.15	0.28	9.68	0.51
total100.55100.59100.71101.65102.1297.68102.48101.69Ag*3.0373.0513.0743.0703.0452.9442.7673.158Hg*0.0810.0100.1220.1360.1360.0000.0470.057Sb*0.8420.9040.7850.7540.7391.0280.6420.743As*0.0280.0220.0060.0280.0680.0170.5380.030	CI	0.09	0.10	0.10	0.09	0.10	0.08	0.06	0.10
Ag*3.0373.0513.0743.0703.0452.9442.7673.158Hg*0.0810.0100.1220.1360.1360.0000.0470.057Sb*0.8420.9040.7850.7540.7391.0280.6420.743As*0.0280.0220.0060.0280.0680.0170.5380.030	total	100.55	100.59	100.71	101.65	102.12	97.68	102.48	101.69
Hg*0.0810.0100.1220.1360.1360.0000.0470.057Sb*0.8420.9040.7850.7540.7391.0280.6420.743As*0.0280.0220.0060.0280.0680.0170.5380.030	Ag*	3.037	3.051	3.074	3.070	3.045	2.944	2.767	3.158
Sb*0.8420.9040.7850.7540.7391.0280.6420.743As*0.0280.0220.0060.0280.0680.0170.5380.030	Hg*	0.081	0.010	0.122	0.136	0.136	0.000	0.047	0.057
As* 0.028 0.022 0.006 0.028 0.068 0.017 0.538 0.030	Sb*	0.842	0.904	0.785	0.754	0.739	1.028	0.642	0.743
	As*	0.028	0.022	0.006	0.028	0.068	0.017	0.538	0.030
Cl* 0.012 0.012 0.013 0.012 0.012 0.011 0.007 0.012	CI*	0.012	0.012	0.013	0.012	0.012	0.011	0.007	0.012

* - koeficienty empirického vzorce na bázi 4 apfu

1 - 3: prohnuté tence tabulkovité krystaly a časté srostlice ve tvaru "V" (průměr z 10 analýz); 4 - 6: tence tabulkovité krystaly (průměr ze 3 analýz); 7 - 13: tlustě sloupcovité krystaly (průměr z 22 analýz); 14 - 16: hydrotermálně korodované tlustě sloupcovité krystaly (průměr z 12 analýz); 17 - 19: regenerované povlaky cínově bílé barvy porůstající stibarsen II (průměr z 8 analýz); 20 - 24: relikty dyskrazitu z pseudomorfóz miargyritu po dyskrazitu (průměr z 5 analýz); 25: relikty jehlicovitého dyskrazitu v arsenu; 26: regenerovaný dyskrazit v kalcitu



Obr. 17 Nepravidelné domény dyskrazitu s proměnlivými poměry Ag/Sb a Sb/Hg. Okolí 7. patra. BSE foto, J. Sejkora (šířka obrázku 790 μm).



Obr. 18 Agregáty allargenta (nejtmavší fáze) srůstající s nehomogenními agregáty dyskrazitu (různé světlejší fáze). Okolí 7. patra. BSE foto, J. Sejkora (šířka obrázku 2 mm).

ny se vyznačují různým poměrem Ag/Sb a menší míře i Sb/Hg (obr. 17). Velmi často dyskrazit intimně srůstá s allargentem (obr. 6 a 18). Při studiu chemického složení různých typů dyskrazitu byly zjištěny molární poměry Ag/(Sb+As+Hg+Cl) v rozmezí 2.79 - 3.90 (obr. 19). V případě publikovaných analýz ze žíly H14F (Knížek et al. 1990) je tento poměr 3.89 - 4.16. V minoritním množství byly ve studovaných typech dyskrazitu zjištěny obsahy As (do 0.07 *apfu*) a Hg (do 0.12 *apfu*). Jak je zřejmé z obrázku 19 a 20 zvýšené obsahy Hg jsou vázány zejména na regenerovaný dyskrazit a na část mladších regenerovaných povlaků tohoto minerálu. Podle Kiefta et al. (1987) rtutí bohaté variety dyskrazitu představují řadu pevných roztoků Ag₃Sb - Ag₃Hg, kdy pozice Sb ve struktuře dyskrazitu je obsazována rtutí. Koeficienty empirických vzorců různých typů dyskrazitu ze žíly H14F3 vypočtené na bázi 4 *apfu* jsou uvedeny v tabulce 8.

Freibergit byl nalezen jako nepravidelná zrna o velikosti do 150 µm zatlačovaná pyrargyritem a allargentem (obr. 21) ve vzorcích z okolí 8. patra v asociaci s pseudomorfózami stříbra po dyskrazitu. Při studiu jeho chemického složení (tab. 9) bylo zjištěno, že se jedná o Ag(Cu)-Fe-Sb dominantní člen skupiny tetraedritu jen s minoritními obsahy Zn a As. Vysoké obsahy Ag (do 6.40 *apfu*) naznačují, že Ag po plném obsazení trigonální ^(III) pozice částečně vstupuje i do pozice tetragonální ^(IV)



Obr. 19 Graf obsahů Ag a Sb pro dyskrazit ze žíly H14F3. Posun hodnot na ose Y je daný hlavně rozdílnými obsahy Hg, které ve struktuře dyskrazitu substituuje Sb.



Obr. 20 Graf obsahů Hq a Sb+As pro dyskrazit ze žíly H14F3 a H14F, žilný uzel Háje.

(Foit, Ulbricht 2001). Empirický vzorec freibergitu (průměr z 3 analýz) je možné na bázi 29 apfu vyjádřit jako Ag, $(Cu_{_{4.28}}Ag_{_{0.34}})_{_{\Sigma_{4.62}}}(Fe_{_{1.79}}Zn_{_{0.08}})_{_{\Sigma_{1.87}}}(Sb_{_{4.23}}As_{_{0.07}})_{_{\Sigma_{4.30}}}S_{_{12.22}}.$ **Freieslebenit** vytváří veľmi vzácně idiomorfně ome-

zené krátce sloupcovité a tabulkovité krystaly narostlé na ledvinitých pseudomorfozách miargyritu po arsenu (obr. 22). Krystaly, jejichž velikost nepřesáhla 0.2 mm, mají tmavě šedou barvu, silný kovový lesk, charakteristické vertikální rýhování a jsou překryté mladším kalcitem. Patří mezi nejmladší fáze popisovaného zrudnění.

Podle BSE obrazu je studovaný freieslebenit chemicky homogenní a jeho složení je blízké ideálnímu vzorci PbAgSbS₃ (tab. 10). Jeho empirický vzorec (průměr 6 analýz) je možné na bázi 6 apfu vyjádřit jako Pb_{0.99}Ag_{1.03}Sb_{1.01}S_{2.97}.

Galenit se vyskytuje poměrně zřídka jako jeden z nejstarších rudních minerálů v asociaci se sfaleritem. Ve vzorcích z okolí 7. patra vytváří až několik cm velké agregáty zarostlé v kalcitu nebo vzácné, drobné dokonale omezené krystaly, narůstající na nejstarší siderit. Ve



Obr. 21 Agregáty freibergitu (tamvý) srůstají s převažujícím pyrargyritem (středně šedá fáze) a hojným allargentem (světlá fáze). Okolí 8. patra. BSE foto, J. Sejkora (šířka obrázku 360 µm).

 Tabulka 9 Chemické složení freibergitu (okolí 8. patra)

	mean	1	2	3
Ag	34.88	34.53	35.54	34.56
Fe	5.10	5.35	5.52	4.42
Zn	0.27	0.27	0.33	0.21
Cu	13.87	13.55	13.86	14.19
Sb	26.31	26.55	26.17	26.21
As	0.25	0.21	0.39	0.16
S	19.99	19.89	19.95	20.14
total	100.66	100.35	101.75	99.89

	mean	1	2	3
Ag*	6.000	6.000	6.000	6.000
Cu*	4.277	4.194	4.235	4.402
Ag*	0.336	0.296	0.396	0.315
Ag+Cu	4.613	4.490	4.631	4.717
Fe*	1.787	1.884	1.919	1.559
Zn*	0.080	0.081	0.098	0.062
Fe+Zn	1.868	1.965	2.016	1.621
Sb*	4.235	4.290	4.172	4.242
As*	0.066	0.055	0.100	0.042
Sb+As	4.301	4.345	4.272	4.284
S*	12.219	12.200	12.080	12.378

*koeficienty empirického vzorce na bázi 29 *apfu*, mean - průměr ze 3 analýz \rightarrow



Tabulka 10 Chemické složení freieslebenitu (okolí 7. patra)

Obr. 22 Krystal freieslebenitu (světlý) zarůs-
tá do pseudomorfózy miargyritu po Sb
arsenu (tmavě šedá). Okolí 7. patra. BSE
foto, J. Sejkora (šířka obrázku 550 μm).

	mean	1	2	3	4	5	6
Ag	20.56	20.38	20.57	20.59	20.52	20.66	20.66
Pb	37.97	37.97	38.30	38.36	37.25	37.89	38.04
Sb	22.65	22.82	22.65	22.18	22.44	22.89	22.93
S	17.63	17.69	17.74	17.84	17.38	17.60	17.52
total	98.81	98.85	99.25	98.96	97.58	99.04	99.15
Ag*	1.031	1.020	1.026	1.028	1.041	1.034	1.035
Pb*	0.991	0.989	0.995	0.997	0.984	0.987	0.993
Sb*	1.006	1.012	1.001	0.981	1.009	1.015	1.018
S*	2.973	2.979	2.978	2.995	2.966	2.964	2.954
*1		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	.				

*koeficienty empirického vzorce na bázi 6 apfu, mean - průměr z 6 analýz



Obr. 23 Galenit (bílý) uzavíraný v nehomogenním stříbře. Okolí 8. patra. BSE foto, J. Sejkora (šířka obrázku 610 μm).

formě xenomorfních zrn bývá uzavírán v chemicky nehomogenním stříbře (okolí 8. patra) (obr. 23) nebo tvoří centra agregátů semseyitu (7. patro). Podle výsledků studia chemického složení je galenit velmi čistý, obsahuje pouze minoritní obsahy Sb (0.00 - 0.01 *apfu*) a stopové obsahy Ag (tab. 11).

Löllingit byl nalezen poměrně vzácně ve formě ve formě drobných krystalů tvořících tenké řetízkovité agregáty zarůstající do arsenu a hojněji se také vyskytoval v okolí 8. patra jednak jako krystalické kůry pseudomorfóz stříbra po dyskrazitu a také jako pásky v okrajích žilné výplně, složené z drobných čočkovitých krystalů zarůstajících do kalcitu.

Chemické složení löllingitu ze žíly H14F3 z okolí 7. patra je uvedeno v tabulce 12. Vedle dominantního Fe (0.69 - 0.89 *apfu*) byly zjištěny i obsahy Co (0.02 - 0.03 *apfu*) a zejména Ni v rozmezí 0.09 - 0.31 *apfu*, které odpovídají izomorfii charakteristické pro řadu löllingit - rammelsbergit. Poměr Fe/Ni+Co se pohybuje v rozmezí 2.10 - 7.45. Obsahy převládajícího As se ve studovaném löllingitu pohybují v rozmezí 1.73 - 1.92 *apfu* a jsou doprovázeny obsahy Sb (0.03 - 0.04 *apfu*) a S (0.04 - 0.22 *apfu*). Empirický vzorec löllingitu na bázi 3 *apfu* (průměr ze 7 analýz) je možné vyjádřit jako (Fe_{0.79}Ni_{0.20}Co_{0.03})_{Σ 1.02}(As_{1.88}Sb_{0.04} S_{0.07})_{Σ 1.99}. Poměr Fe/(Ni+Co) široce kolísá mezi 2.10 - 7.45, v porovnání s arsenidy v asociaci s dyskrazitem z ložiska Brod (Litochleb et al. 1984), kde bylo zjištěno

245

Tabulka 11	Chemické	složení	galenitu	(okolí 7	'. patra)
------------	----------	---------	----------	----------	-----------

Ag	0.09	0.08	0.08					
Pb	84.70	85.16	85.12					
Sb	0.40	0.21	0.28					
S	13.59	13.37	13.39					
total	99.13	98.90	98.98					
Ag*	0.002	0.002	0.002					
Pb*	0.977	0.990	0.988					
Sb*	0.008	0.004	0.005					
S*	1.013	1.004	1.005					
*1								

*koeficienty empirického vzorce na bázi 2 apfu

Tabulka 12 Chemické složení löllingitu (okolí 7. patra)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	
Fe	21.31	22.76	23.95	21.41	19.70	20.89	21.97	18.51	
Ni	5.74	3.83	2.50	5.30	7.42	6.15	6.30	8.69	
Со	0.78	0.93	0.95	1.03	0.57	0.79	0.59	0.63	
Sb	2.04	1.80	1.62	1.95	2.39	2.55	1.96	2.03	
As	68.36	69.47	69.00	68.22	68.78	68.65	65.31	69.12	
S	1.17	0.59	0.86	1.10	0.85	0.64	3.63	0.50	
total	99.41	99.48	99.16	99.21	99.71	99.75	99.76	99.49	
Fe*	0.786	0.845	0.889	0.793	0.729	0.775	0.781	0.689	
Ni*	0.201	0.135	0.088	0.187	0.261	0.217	0.213	0.307	
Co*	0.025	0.030	0.031	0.033	0.019	0.026	0.019	0.021	
Σ	1.012	1.010	1.008	1.013	1.008	1.018	1.013	1.017	
Sb*	0.035	0.031	0.028	0.033	0.041	0.043	0.032	0.035	
As*	1.879	1.921	1.908	1.883	1.897	1.898	1.731	1.916	
S*	0.074	0.038	0.056	0.071	0.054	0.041	0.225	0.032	
Σ	1.988	1.990	1.992	1.987	1.992	1.982	1.987	1.983	
*1			· • · · · · · · · · · · · · ·		7				

*koeficienty empirického vzorce na bázi 3 *apfu*, mean - průměr ze 7 analýz



Obr. 24 Mírně nehomogenní (obsahy minoritního Pb) miargyrit (šedý) pseudomorfující do reliktů dyskrazit (bílý). Okolí 7. patra. BSE foto, J. Sejkora (šířka obrázku 1700 μm).



Obr. 25 Převažující krystaly miargyritu zarůstající přímo do kalcitu (vlevo) a pseudomorfózy miargyritu po dyskrazitu zarůstající do arsenu III (vpravo). Okolí 7. patra. Šířka záběru 10 cm. Foto P. Škácha.



Obr. 26 Krystaly miargyritu narůstající na Sb bohatý arsen z okolí 7. patra. Ze vzorku byl chemicky odstraněn kalcit. Foto P. Škácha. Šířka záběru 4 mm.

rozmezí poměru 0.93 - 1.95. V případě hájeckých arsenidů, se projevuje výrazně větší převaha Fe nad Co a Ni, odpovídající löllingitu, resp. Ni löllingitu.

Miargyrit patří ve studované mineralizaci mezi relativně hojnější minerály. Zjištěn byl v několika typech, které se od sebe liší hlavně morfologicky a také v některých případech geneticky. První typ miargyritu zcela nebo částečně pseudomorfuje až 2 cm dlouhé sloupcovité krystaly dyskrazitu (obr. 24), které jsou porostlé arsenem III (obr. 25). Druhý typ miargyritu pak narůstá na arsen III jako až 2 cm velké srostlice dokonale vyvinutých lesklých krystalů o velikosti do 5 mm (obr. 26). Místy byly zjištěny i nedokonale vyvinuté až několik mm velké krystaly porostlé mladším pyrhotinem. Jeho vryp je tmavě třešňově červený, mnohem tmavší než u pyrargyritu, což je pro miargyrit charakteristické. Vzácně byly zjištěny pseudomorfózy miargyritu po arsenu a to na kontaktu arsenu III s kalcitem. Miargyrit se také vyskytl ve formě drobných zrn a krystalů v okolí hydrotermálně alterovaného arsenu I (obr. 27) v asociaci se stibarsenem.

Chemické složení vybraných typů miargyritu je uvedeno v tabulce 13 a je blízké ideálnímu vzorci AgSbS₂, zjištěny byly pouze nepravidelné minoritní obsahy As (do 0.04 *apfu*), Pb a Hg (do 0.02 *apfu*). Nebyly pozorovány žádné rozdíly v chemickém složení jednotlivých typů miargyritu. Koeficienty empirických vzorců různých typů miargyritu jsou uvedeny v tabulce 13; "průměrný" empirický vzorec miargyritu z žíly H14F3 (průměr ze 40 analýz) je možné vyjádřit na bázi 4 *apfu* jako Ag_{1.03}(Sb_{1.01}As_{0.01})_{51.02}S_{1.95}.



Obr. 27 Miargyrit (středně šedý) zatlačující Sb-arsen I (tmavší); vlevo je stibarsen (nejsvětlejší fáze) s hojnými tmavými uzavřeninami arsenu. Okolí 7. patra. BSE foto, J. Sejkora (šířka obrázku 480 μm).

247

	mean		2	3		5	6	7
	27.06	26.02	27 12	27.15	26.00	26.45	26.27	26.20
Ay	37.00	30.63	37.12	37.15	30.90	30.43	1 1 5	1 22
FU	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	1.10	1.15	0.61
⊓y Cu	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	1.11	0.99	0.01
Cu	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.05
SD	41.33	41.22	41.55	41.76	41.12	40.80	40.72	40.98
AS	0.16	0.00	0.00	0.05	0.19	0.05	0.22	0.61
<u>S</u>	20.98	20.83	20.92	21.08	20.71	20.59	21.01	20.92
total	100.04	98.88	99.60	100.04	98.92	100.18	100.45	100.77
Ag*	1.024	1.027	1.029	1.024	1.030	1.019	1.003	1.001
Pb*	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.017	0.017	0.019
Hg*	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.017	0.015	0.009
Cu*	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.002
Sb*	1.012	1.019	1.020	1.020	1.017	1.010	0.998	1.002
As*	0.006	0.000	0.000	0.002	0.008	0.002	0.009	0.024
S*	1.950	1.954	1.951	1.954	1.945	1.935	1.955	1.942
	mean	8	9	10	mean	11	12	13
Ag	37.45	37.34	37.42	37.49	37.00	36.99	37.14	36.73
Pb	0.06	0.14	0.24	0.05	0.07	0.27	0.00	0.00
Hg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sb	41.63	41.82	41.48	41.69	41.27	40.56	41.70	41.28
As	0.20	0.00	0.48	0.85	0.03	0.00	0.06	0.06
S	21.19	21.58	21.45	21.55	21.04	20.94	21.20	20.90
total	100.55	100.93	101.06	101.63	99.40	98.76	100.10	98.97
Aq*	1.027	1.015	1.017	1.012	1.025	1.031	1.021	1.022
Pb*	0.001	0.002	0.003	0.001	0.001	0.004	0.000	0.000
Ha*	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu*	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sh*	1 011	1 007	0.999	0.997	1 013	1 001	1 016	1 018
As*	0.008	0.000	0.019	0.033	0.001	0.000	0.002	0.002
S*	1.953	1.974	1.962	1.957	1.960	1.964	1.961	1.957
	mean	14	15	16	mean	17	18	19
Δα	37.21	36.50	37 30	37.23	37 33	36.89	37.27	37 77
∕-y Ph	0.10	0.00	0 11	0.07	00.00	0.00	0.00	0.00
Ha	0.10	0.00	0.11	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu Sh	41 50	42.27	40.49	0.00	41 10	40.02	40.00	41.24
30 A c	41.50	42.27	40.40	41.02	41.10	40.92	40.90	41.24
A5 C	0.41	0.27	1.00	0.25	0.15	0.17	0.25	0.09
<u> </u>	21.42	21.39	21.42	21.40	20.70	20.92	20.78	20.00
	100.70	100.50	100.42	100.63	99.45	99.01	99.27	99.89
Ag*	1.014	0.997	1.016	1.016	1.037	1.025	1.036	1.048
Pb*	0.001	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Hg*	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu*	0.003	0.003	0.003	0.003	0.005	0.005	0.003	0.006
Sb*	1.002	1.023	0.977	1.006	1.012	1.007	1.007	1.014
As*	0.016	0.010	0.041	0.010	0.006	0.007	0.010	0.004
S*	1.964	1.966	1.962	1.964	1.940	1.956	1.943	1.928

Tabulka 13 Chemické složení různých typů miargyritu (okolí 7. patra)

*koeficienty empirického vzorce na bázi 4 apfu

1 - 7: pseudomorfózy miargyritu po dyskrazitu (mean - průměr z 18 analýz); 8 - 10: krystalovaný miargyrit na arsenu III (mean - průměr ze 7 analýz); 11 - 13: pseudomorfóza miargyritu po arsenu III (mean - průměr ze 4 analýz); 14 - 16: krystaly miargyritu na arsenu I (mean - průměr ze 4 analýz); 17 - 19: regenerovaný miargyrit v cínově bílých povlacích na arsenu III (mean - průměr ze 6 analýz)

mi	miargyritu (okolí 7. patra)					udomorfujícího dyskrazit (okolí 8. patra)					
h	k	Ι	d _{obs.}	I _{rel.}	d _{calc.}	h	k	1	d _{obs.}	I _{rel.}	d _{calc.}
0	0	2	6.533	2	6.543	1	1	0	5.519	4	5.523
2	0	0	6.364	1	6.353	0	1	2	3.963	23	3.968
2	0	2	4.255	4	4.253	2	1	1	3.337	70	3.340
-3	0	3	3.302	<1	3.292	2	0	2	3.220	85	3.223
0	0	4	3.267	<1	3.271	3	0	0	3.185	85	3.189
4	0	0	3.181	23	3.176	1	2	2	2.782	100	2.784
-2	0	4	3.098	16	3.102	1	1	3	2.571	68	2.573
-4	0	2	3.044	1	3.040	1	3	1	2.537	54	2.538
2	0	4	2.747	100	2.747	3	1	2	2.2653	22	2.2667
-3	1	3	2.637	<1	2.639	1	0	4	2.1263	13	2.1261
-2	2	2	2.0137	7	2.0144	4	1	0	2.0870	8	2.0876
2	0	6	1.9715	5	1.9748	2	2	3	2.0013	3	2.0023
-1	2	3	1.9659	3	1.9656	0	2	4	1.9832	2	1.9842
4	1	4	1.9145	7	1.9158	2	3	2	1.9596	21	1.9605
-6	0	4	1.9089	4	1.9116	2	1	4	1.8663	20	1.8673
5	1	3	1.8741	<1	1.8714	3	3	0	1.8405	6	1.8411
-2	2	4	1.7972	<1	1.7978	2	4	1	1.7702	4	1.7703
-1	2	5	1.6931	2	1.6934	5	0	2	1.7510	12	1.7521
4	0	6	1.6867	2	1.6851	4	1	3	1.6958	3	1.6957
-5	2	1	1.6723	3	1.6731	1	3	4	1.6845	14	1.6847
6	0	4	1.6675	2	1.6684	4	2	2	1.6689	8	1.6701
0	0	8	1.6358	2	1.6357	4	0	4	1.6113	5	1.6114
5	2	1	1.6312	1	1.6329	6	0	0	1.5953	7	1.5944
7	0	3	1.5927	3	1.5940	1	2	5	1.5714	3	1.5712
-8	0	0	1.5882	2	1.5881	4	3	1	1.5477	2	1.5478
0	2	6	1.5511	2	1.5510	5	2	0	1.5325	5	1.5319
-2	2	6	1.5468	1	1.5448	3	1	5	1.4584	3	1.4577
3	3	1	1.3752	4	1.3747	1	1	6	1.4064	2	1.4059
-3	1	9	1.3716	2	1.3710	2	4	4	1.3923	2	1.3918
7	1	5	1.3328	<1	1.3323	5	2	3	1.3560	2	1.3553
-3	3	5	1.2524	1	1.2527	5	4	1	1.2132	2	1.2130
-10	0	4	1.2492	1	1.2484						
-10	1	2	1.2320	<1	1.2323						
-7	0	9	1.2263	1	1.2270						
-1	2	9	1.2233	<1	1.2229						

Tabulka 14 Rentgenová prášková data krystalovaného miargyritu (okolí 7. patra) Tabulka 16 Rentgenová prášková data pyrargyritu pseudomorfujícího dyskrazit (okolí 8. patra)

Tabulka 15 Parametry základní cely krystalovaného miargyritu (okolí 7. patra)

			_					
		grupa	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	c[Å]	β[°]	<i>V</i> [Å]	
1	Příbram-Háje, žíla H14F3	C2/c	12.847(4)	4.413(2)	13.231(5)	98.52(3)	741.8(5)	
2	Bräunsdorf, Německo	C121	12.824(1)	4.4060(3)	13.193(1)	98.567(6)	737.12	
3	St. Andreasberg, Německo	C2/c	12.872(3)	4.404(2)	13.214(4)	98.48(2)	740.8(5)	
4	Boulder County, USA	C2/c	12.864(2)	4.4124(7)	13.224(2)	98.54(1)	742.3(0)	
5	Jáchymov, J-797	Aa	13.2385(7)	4.4168(3)	12.8747(8)	98.471(4)	752.8	
6	Jáchymov, NM9526	Aa	13.17(1)	4.409(4)	12.89(1)	98.47(9)	748.5	
1 - ta al. (2	1 - tato práce; 2 - Smith et al. (1997); 3 - Downs (2006), R050440; 4 - Downs (2006), R050480; 5 a 6 - Ondruš et al. (2003)							

		Sb*		<i>a</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>V</i> [Å]
Příbram- Háje, žíla H14F3	tato práce	97		11.046(2)	8.7223(2)	921.7(2)
Příbram- Háje, žíla H61Z	Sejkora et al. (2007)	100		11.0383(6)	8.7138(7)	919.5(1)
-	Engel, Nowacki (1966)	100	?	11.04(1)	8.72(1)	920.4
Třebsko u Příbrami	Kašpar et al. (1983b)	100		11.042(2)	8.717(3)	920.4
Jáchymov, 843/3	Ondruš et al. (2003)	82		11.023(4)	8.709(4)	916.4
Jáchymov, 842/4	Ondruš et al. (2003)	81		11.007(1)	8.725(1)	915.4
Jáchymov, 843/3	Ondruš et al. (2003)	17		10.874(4)	8.690(1)	889.9
Jáchymov, 842/4	Ondruš et al. (2003)	4		10.849(1)	8.711(2)	887.9
-	Allen (1985)	0	?	10.825(1)	8.704(1)	883.3
-	Engel, Nowacki (1966)	0	?	10.82(1)	8.69(1)	881.1
Sb* - molární % Sb v pozici Sl	o+As+Bi					

Tabulka 17 Mřížkové parametry v řadě pyrargyrit - proustit (pro trigonální prostorovou grupu R3c)

Rentgenová prášková data studovaného miargyritu (tab. 14) velmi dobře odpovídají publikovaným datům pro tento minerální druh. Jeho zpřesněné mřížkové parametry jsou v tabulce 15 porovnány s publikovanými údaji.

Pyrargyrit byl zjištěn pouze na vzorcích pocházejících z 8. patra, kde se vyskytl v asociaci se stříbrem a löllingitem. Vytváří nepravidelné agregáty a zrna do velikosti až okolo 1.5 cm, případně lištovité pseudomorfózy po dyskrazitu. Intenzívně zatlačuje arsen a sám je zatlačován allargentem. Má tmavou barvu, červené vnitřní reflexy jsou patrné pouze při velkém zvětšení.

Rentgenová prášková data studovaného pyrargyritu (tab. 16) velmi dobře odpovídají publikovaným datům pro tento minerální druh. Jeho zpřesněné mřížkové parametry jsou v tabulce 17 porovnávány s publikovanými údaji.

Chemické složení pyrargyritu je uvedeno v tabulce 18, minoritní obsahy As (izomorfní řada s proustitem) se pohybují jen do 0.05 *apfu*. Empirický vzorec pyrargyritu (průměr z 3 analýz) lze na bázi 7 *apfu* vyjádřit jako $Ag_{3.15}(Sb_{0.96}As_{0.02})_{\Sigma 0.98}S_{2.86}$.

Pyrhotin vytváří typické silně magnetické tabulkovité krystaly do velikosti okolo 2 mm tombakově hnědé až černé barvy s kovovým leskem narůstající na arsen III, krystaly dyskrazitu, nebo jiné starší rudní minerály. Vyskytl se hojně ve vzorcích z okolí 8. i 7. patra. Chemické složení pyrhotinu z okolí 7. patra je uvedeno v tabulce 19; molární podíl Fe (při přepočtu na 1 *apfu* S) se pohybuje v rozmezí 0.913 - 0.940 *apfu*, což pro empirický vzorec $Fe_{1,x}S$ odpovídá hodnotám x = 0.06 - 0.09. Zjištěné chemické složení spadá do rozmezí x = 0.00 - 0.17 uváděného pro přírodní pyrhotin (Anthony et al. 1990).

Semseyit byl vzácně mikroskopicky zjištěn v polyminerálních cínově bílých agregátech místy porůstajících arsen III spolu s krystaly andoritu a miargyritu. Tvoří srůsty s miargyritem a dyskrazitem, uzavírá galenit (obr. 28).

Výsledky chemického studia semseyitu jsou uvedeny v tabulce 20. Pro minerály skupiny plagionitu byl navržen obecný vzorec $Pb_{3+2n}Sb_8S_{15+2n}$, kde semseyit je definován jako člen s hodnotami n > 2.75 (Kohatsu, Wuensch 1974;

 Tabulka 18 Chemické složení pyrargyritu pseudomorfujícího dyskrazit (okolí 8. patra)

	mean	1	2	3
Ag	60.80	60.25	61.54	60.60
Sb	20.87	21.75	19.06	21.79
As	0.33	0.68	0.25	0.06
S	16.41	16.88	16.05	16.31
Total	98.41	99.57	96.89	98.77
Ag*	3.15	3.072	3.245	31.46
Sb*	0.96	0.983	0.890	1.002
As*	0.02	0.050	0.019	0.005
S*	2.86	2.895	2.846	2.847
* koeficien	tv empirické	ho vzorce r	na bázi 7 <i>an</i>	fu

Tabulka 19 Chemické složení pyrhotinu (okolí 7. patra)

			1 /				
	mean	1	2	3	4	5	6
Ag	0.21	0.05	0.00	0.00	0.49	0.28	0.42
Fe	58.35	58.48	58.91	58.76	57.59	57.69	58.67
Pb	0.12	0.00	0.00	0.00	0.23	0.31	0.19
S	38.44	37.82	38.24	38.22	39.18	38.93	38.25
total	97.12	96.36	97.15	96.98	97.49	97.21	97.53
Ag*	0.002	0.000	0.000	0.000	0.004	0.002	0.003
Fe*	0.930	0.940	0.939	0.938	0.913	0.918	0.935
Pb*	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001
S*	1.067	1.059	1.061	1.062	1.082	1.079	1.061
* - koeficienty	empirického vzo	rce na bázi 2 a	<i>pfu</i> , mean - pr	ůměr ze 6 anal	ýz		



Obr. 28 Lemy semseyitu (středně šedé) kolem galenitu (bílý) v převládajícím zonálním andoritu (tmavý) srůstajícím s dyskrazitem (tmavěji šedý). Bohatá asociace vznikla při regeneračních pochodech původní dyskrazit - arsenové výplně. Vzorek pochází z okolí 7. patra. BSE foto, J. Sejkora (šířka obrázku 490 μm).

Tabulka 20 Chemické složení semseyitu (okolí 7. patra)

	mean	1	2	3	4
Ag	0.79	1.51	0.73	0.41	0.50
Pb	50.78	50.49	49.70	51.20	51.73
Sb	28.17	28.17	28.75	28.39	27.38
As	0.08	0.08	0.05	0.10	0.08
S	19.05	18.97	19.39	19.03	18.82
total	98.87	99.21	98.63	99.12	98.51
Ag*	0.256	0.490	0.237	0.133	0.165
Pb*	8.632	8.560	8.375	8.704	8.889
Sb*	8.149	8.127	8.246	8.214	8.007
As*	0.036	0.037	0.023	0.046	0.038
S*	20.927	20.785	21.118	20.904	20.901
nPb	2.94	3.03	2.81	2.92	3.03
nS	2.96	2.89	3.06	2.95	2.95

mean - průměr ze 4 analýz, *koeficienty empirického vzorce na bázi 38 *apfu*; nPb a nS - hodnoty vypočtené z obecného vzorce pro minerály skupiny plagionitu $Pb_{3+2n}Sb_8S_{15+2n}$ (Kohatsu, Wuensch 1974; Mozgova 1985).

Tabulka 21 Chemické složení sfaleritu (okolí 7. a 8. patra)

	1	2	3	4
Fe	0.00	0.41	0.35	0.29
Cd	0.42	0.27	0.34	0.23
Zn	66.35	66.81	66.81	66.77
S	33.11	33.24	33.18	33.13
Total	100.01	100.81	100.72	100.48
Fe*	0.000	0.007	0.006	0.005
Cd*	0.004	0.002	0.003	0.002
Zn*	0.990	0.988	0.989	0.991
S*	1.007	1.002	1.002	1.002

*koeficienty empirického vzorce na bázi 2 *apfu*; 1 - sfalerit v asociaci se stříbrem z okolí 8. patra H14F3; 2 - 4 - sfalerit v asociaci s Sb arsenem z okolí 7. patra

Mozgova 1985). Semseyit ze žíly H14F3 s hodnotami nPb = 2.94 a nS = 2.96 se blíží ideálnímu semseyitu s n = 3. Vedle hlavních prvků byly ve studovaném semseyitu zjištěny i pravidelné minoritní obsahy Ag (do 0.49 *apfu*) a As (do 0.05 *apfu*). Empirický vzorec semseyitu (průměr ze 4 bodových analýz) lze na bázi 38 *apfu* vyjádřit jako (Pb_{8.63} Ag_{0.26})_{Z8.89}(Sb_{8.15}As_{0.04})_{Z8.19}S_{20.93}. Z hájeckého žilného uzlu byl semseyit dosud popisován jen z polymetalické žíly H32A (Litochleb et al. 1997).

Sfalerit tvoří jasně červené agregáty překryté arsenem II do velikosti až několik cm, většinou však pouze drobně zrnité jasně červené agregáty v blízkosti sideritu (okolí 7. patra). Místy v dutinách arsenu nebo na sideritu vytváří až několik mm velké oranžové až žlutooranžové krystaly. Vzácně byla ve vzorcích z okolí 8. patra zjištěna mladší generace sfaleritu s výraznou modrou katodoluminiscencí, která vytváří xenomorfní útvary o velikosti do 100 µm narůstající na agregáty nehomogenního stříbra. Sfalerit obvykle obsahuje (tab. 21) stálé minoritní obsahy Fe (do 0.01 apfu) a Cd (do 0.003 apfu); mladší generace s výraznou katodoluminiscencí se vyznačuje nepřítomností Fe a obsahy Cd do 0.004 apfu.

Stibarsen vytváří až několik mm velké agregáty, pro které je charakteristická přítomnost velkého množství vtroušených zrn Sb bohatého arsenu o velikosti do několika µm (obr. 26). Jednoznačně potvrzen byl v asociaci s Sb bohatým arsenem I a miargyritem; stibarsen se však pravděpodobně vyskytuje i v asociaci s dalšími dvěma generacemi arsenu.

Chemické složení stibarsenu v asociaci s arsenem I je uvedeno v tabulce 22. Stibarsen se zdá být chemicky homogenní, značné komplikace při analýzách vyvolávají jeho velmi hojné intimní srůsty s Sb bohatým arsenem. Empirický vzorec stibarsenu (průměr z 9 analýz) je možné vyjádřit na bázi 2 *apfu* jako Sb_{0.91}As_{1.09}.

Rentgenová prášková data studovaného stibarsenu (tab. 23) velmi dobře odpovídají publikovaným datům pro tento minerální druh. Jeho vypřesněné mřížkové parametry jsou v tabulce 24 porovnány s publikovanými údaji.

Stříbro bylo zjištěno v okolí 8. patra ve formě keříčkovitých a drátkovitých agregátů v kalcitu v asociaci s pyrargyritem (obr. 29). Vytváří také nedokonale vyvinuté pseudomorfózy po krystalech dyskrazitu, které bývají obklopené löllingitovým lemem. Těsně pod 8. patrem byly v kalcitové žilovině vzácně nalezeny až několik cm dlouhé dráty. Okolo úrovně 8. patra stříbro spolu s allargentem a pyrargyritem představovalo na žíle H14F3 hlavní minerál stříbra.

Při studiu chemického složení stříbra z okolí 8. patra (tab. 25) byla zjištěna jeho výrazná chemická nehomogenita (obr. 30)

			1	1 /				
	mean	1	2	3	4	5	6	7
Sb	57.10	55.57	58.69	58.68	58.25	59.27	55.93	53.28
As	42.13	42.53	40.05	40.15	40.61	39.83	44.12	46.19
total	99.23	98.10	98.73	98.83	98.86	99.10	100.04	99.47
Sb*	0.910	0.891	0.948	0.947	0.938	0.956	0.876	0.830
As*	1.090	1.109	1.052	1.053	1.062	1.044	1.124	1.170
*koeficienty empirického vzorce na bázi 2 apfu, mean - průměr z 9 analýz; 1 - 7 stibarsen srůstající s arsenem II								

Tabulka 22 Chemické složení stibarsenu II (okolí 7. patra)

Tabulka 2	23	Rentgenová	prášková	data	stibarsenu	I
(okolí	7. K	oatra)				

		1 /			
h	k	Ι	d _{obs.}	I _{rel.}	d _{calc.}
0	0	3	3.605	17	3.606
1	0	1	3.323	7	3.319
0	1	2	2.933	100	2.931
1	0	4	2.1379	24	2.1373
1	1	0	2.0161	22	2.0136
0	1	5	1.8389	6	1.8386
0	0	6	1.8026	4	1.8031
1	1	3	1.7595	5	1.7581
2	0	2	1.6613	9	1.6597
0	2	4	1.4638	5	1.4656
1	0	7	1.4130	3	1.4130
1	1	6	1.3440	4	1.3432
1	2	2	1.2817	4	1.2807
0	1	8	1.2605	1	1.2608
3	0	0	1.1616	1	1.1626



Obr. 29 Drátovitý agregát stříbra z dobývky DH901, 15 m pod 8. patrem. Výška záběru 6 cm. Foto P. Škácha.

 \rightarrow

Tabulka 24 Parametry základní cely stibarsenu I (okolí 7. patra)

		at. % As	<i>a</i> [Å]	c[Å]	<i>V</i> [Å]
Příbram- Háje, žíla H14F3	tato práce	69	4.024(2)	10.8096(3)	151.58(6)
Varuträsk, Švédsko	pdf2 databáze, 30-80	50?	4.0255(11)	10.837(9)	152.08
Moctezuma, Mexiko	Downs (2006) R060115.2	50	4.053(5)	10.85(2)	154.3(3)
Varutrask, Švédsko	Downs (2006) 070299	54	4.0258(1)	10.8275(8)	151.97(1)

vyvolaná zejména obsahy Hg (do 3.36 hm. %, 0.02 *apfu*) a v menší míře i Sb (do 1.19 hm. %, 0.01 *apfu*). Zjištěné obsahy Hg a Sb navzájem pozitivně korelují. Při porovnání s obsahy Hg ve stříbře příbramské rudní oblasti (obr. 30) je zřejmé, že chemickým složením studované stříbro se zásadně neliší od publikovaných analýz; pouze část analýz stříbra z Václavské žíly březohorského ložiska vykazuje výrazně vyšší obsahy Hg.

Diskuse

Velmi různorodý morfologický charakter krystalů dyskrazitu ve výplni žíly H14F3 v okolí 7. patra svědčí o lokálně variabilních podmínkách vzniku žilné výplně. V těchto místech ve výplni žíly z rudních minerálů dominuje arsen II, dyskrazit a arsen III. Okolo 7. patra se také častěji nachází miargyrit ve formě pseudomorfóz po

			, i	,		
	mean ¹⁾	1	2	3	4	5
Ag	98.46	96.24	97.49	97.93	98.33	98.36
Hg	1.84	2.60	3.69	1.89	1.71	1.71
Sb	0.64	0.86	0.27	0.84	1.19	0.00
As	0.35	0.32	0.28	0.43	0.33	0.33
total	101.30	100.02	101.73	101.09	101.56	100.40
Ag*	0.979	0.974	0.974	0.976	0.976	0.986
Hg*	0.010	0.014	0.020	0.010	0.009	0.009
Sb*	0.006	0.008	0.002	0.007	0.010	0.000
As*	0.005	0.005	0.004	0.006	0.005	0.005
	mean ²⁾	6	7	8	9	10
Ag	101.12	99.45	100.45	100.85	101.06	101.17
Hg	0.18	0.84	0.22	0.44	0.07	0.12
Sb	0.12	0.63	0.36	0.62	0.00	0.00
As	0.32	0.39	0.37	0.31	0.28	0.34
total	101.74	101.31	101.39	102.23	101.41	101.62
Ag*	0.993	0.984	0.991	0.988	0.996	0.995
Hg*	0.001	0.004	0.001	0.002	0.000	0.001
Sb*	0.001	0.006	0.003	0.005	0.000	0.000
As*	0.004	0.006	0.005	0.004	0.004	0.005

Tabulka 25 Chemické složení stříbra (okolí 8. patra)

*koeficienty empirického vzorce na bázi 1 apfu,

mean¹⁾ - průměr ze 14 analýz, 1 - 5) vybrané analýzy Hg bohatšího stříbra, mean²⁾ - průměr z 15 analýz, 6 - 10) vybrané analýzy Hg chudšího stříbra



Obr. 30 Graf obsahů Ag a Hg pro stříbro ze žíly H14F3 a dalších lokalit v příbramské rudní oblasti.

dyskrazitu nebo krystalovaný miargyrit narůstající na arsen III, místy i s hydrotermálně korodovaným dyskrazitem s různým stupněm koroze a vzácně i s freieslebenitem a antimonitem. V oblasti okolo 8. patra již ve výplni žíly z rudních minerálů dominuje stříbro, vzácněji se vyskytl i pyrargyrit, spolu se stříbrem pseudomorfující původní dyskrazit a mikroskopicky i allargentum a freibergit.

Z těchto poznatků lze vyvodit, že mladší roztoky rozpouštěly původní rudní žilnou výplň představovanou dyskrazitem a arsenem, v oblasti 8. patra ji rozpustily prakticky beze zbytku s následným vysrážením stříbra a pyrargyritu. V okolí 7. patra již aktivita mladších roztoků zeslábla, v pseudomorfózách převládá výhradně miargyrit, dyskrazit je z větší části zachován a výskyty stříbra byly zjištěny spíše ojediněle.

Zaiímavé může být posouzení vlivu lokální geologické situace na obsah žilné výplně, zvláště blízkého tělesa žilné vyvřeliny. Žilná vyvřelina přetíná starší tektonickou poruchu, později (po rejuvenaci tektonických pohybů) vyplněnou žílou H14F3 na 7. i 8. patře. Příčně probíhající žíla vyvřeliny působila jako mechanická a geochemická bariéra pro roztoky postupující po žilné trhlině a díky tomu mohlo dojít v oblasti pod tělesem žilné vyvřeliny k anomální krystalizaci rudních minerálů. Tato bariéra mohla být jedním z faktorů podmiňujících vznik bohatých lokálních rudních akumulací, vyvinutých do vzdálenosti až několika desítek metrů od žíly vyvřeliny.

Závěr

V práci je podrobně charakterizován méně známý unikátní výskyt bohatých Ag rud na šachtě č. 21 (Háje) mezi 7. a 9. patrem na žíle H14F3. Při výzkumu rudních vzorků z této žíly byly kromě anomální akumulace dyskrazitu a arsenu společně s antimonitem a antimonem nově popsány andorit, freibergit, freieslebenit, miargyrit a semseyit. Minerální výplň této žíly se na rozdíl od klasického výskytu na žíle H14F (úsek 6. - 7. patra šachty 21 Háje) vyznačuje odlišným chemismem pozdně hydrotermálních roztoků, které způsobily rozpouštění dyskrazitu a krystalizaci nejmladších Ag minerálů.

Poděkování

V práci jsou uvedeny výsledky výzkumu, který byl podpořen Ministerstvem kultury ČR v rámci projektu NA-KI-DF12P010VV021. Zvláštní poděkování autorů patří soukromým sběratelům, kteří poskytli vzorky k výzkumu; neméně i D. Ozdínovi (Prírodovedecká fakulta KU, Bratislava) a R. Škodovi (Přírodovědecká fakulta MU, Brno) za spolupráci při studiu chemického složení. Za připomínky k textu, které přispěly ke zlepšení úrovně této práce autoří děkují R. Pažoutovi, P. Paulišovi a J. Soumarovi.

Literatura

- Allen S. (1985) Phase transitions in proustite. Structural studies. *Phase Trans.* 6, 1-24.
- Anthony J. W., Bideaux R. A., Bladh K. W., Nichols M. C. (1990) Handbook of Mineralogy. Volume I Elements, Sulfides, Sulfosalts. 588 s., Mineral Data Publishing, Tucson.
- Downs R. T. (2006) The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. *Program and Ab*stracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan, 03-13.
- Engel P., Nowacki W. (1966) Die Verfeinerung der Kristallstruktur von Proustit, Ag₃AsS₃ und Pyrargyrit, Ag₃SbS₄. *N. Jb. Mineral., Mh., 181-184.*
- Foit F. F., Ulbricht M. E. (2001) Compositional variation in mercurian tetrahedrite-tennantite from the epithermal deposits of the Steens and Pueblo Mountains, Harney County, Oregon. *Can. Mineral.* 39, 819-830.
- Hyršl J. (1992) Mineralien, Geologie und Bergbaugeschichte von Příbram, Böhmen. *64 s., Doris Bode Verlag, Haltern.*
- Kašpar P. (1987) Mineralogické vyhodnocení stříbrných rud hájeckého žilného uzlu. In: Závěrečná zpráva projektů vyhledávacího a předběžného průzkumu, 1987. Komplexní uran-polymetalické ložisko Příbram. Surovina: Ag-rudy, 2. část: Příl. č. B 2/5, 75-126. MS, DIA-MO s.p., Spr. uran. lož. o.z. Příbram (archiv).
- Kašpar P., Mrázek Z., Řídkošil T. (1983a) Andorite, fizelyite and miargyrite: a decomposition of a natural solid solution? *N. Jb. Mineral.*, *Abh.* 147, 47-57.
- Kašpar P., Řídkošil T., Slavíček P. (1991) Silver minerals of the Třebsko deposit, Příbram ore field, Czechoslovakia. *Mineral. Rec.* 22, 209-212.
- Kašpar P., Řídkošil T., Šrein V. (1983b) Minerogeneze žíly T1 z Třebska u Příbrami. Acta Univ. Carol., Geol., Rost Vol., 61-96.
- Kašpar P., Řídkošil T., Šrein V. (1985) Silver-rich minerals from Třebsko near Příbram Central Bohemia, Czechoslovakia. N. Jb. Mineral., Mh., 1, 19-28.
- Kieft C., Holmgren J., Eriksson G. (1987) The silver-mercury-antimony minerals of Sala, Sweden. *Can. Mine*ral. 25, 4, 647-658.
- Knížek F., Litochleb J., Šrein V. (1989) Dyskrazit a allargentum z Hájů u Příbrami. In: Studie z dějin hornictví. III, 131-143, účelový tisk Komitétu symp. Horn. Příbram ve vědě a techn. Příbram.

- Knížek F., Litochleb J., Šrein V. (1990) Dyscrasite and allargentum from Háje vein bundle of the Příbram uranium deposit. Věst. Ústř. Úst. geol. 65, 321-328.
- Kohatsu J. J., Wuensch B. J. (1974) Prediction of structures in the homologous series Pb_{3+2n}Sb₈S_{15+2n} (plagionite group). Acta. Cryst. B30, 2935-2937.
- Kolesar P. (1990) Dyskrasit Krystalle aus dem Bergbau - Revier Příbram in der Tschechoslowakei. *Lapis 15*, 19-26.
- Kratochvíl J. (1962) Topografická mineralogie Čech V (heslo Příbram). Nakl. ČSAV, Praha.
- Laufek F., Sejkora J., Dušek M. (2010) The role of silver in the crystal structure of pyrargyrite: single crystal X-ray diffraction study. J. Geosci. 55, 161-167.
- Laugier, J., Bochu B. (2003) Celref software, part of the LMGP Suite using the GETSPEC software referred to by: U. D. Altermatt, I. D. Brown. Acta Cryst. A 43, 125-130.
- Litochleb J., Černý P., Růžička J., Burda J. (1984) Mineralogická charakteristika polymetalické žíly s dyskrazitem na ložisku Brod u Příbrami. Vlast. Sbor. Podbrdska (Příbram) 26, 159-173.
- Litochleb J., Sejkora J., Šrein V. (1997) Sulfoantimonidy olova z polymetalické žíly H 32 A uranového ložiska Příbram (žilný uzel Háje). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 4-5, 163-169.*
- Litochleb J., Sejkora J., Šrein V. (2002) Mineralogie stříbrného zrudnění z Brodu u Příbrami (příbramský uran polymetalický revír). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 10, 221-234.*
- Litochleb J., Sejkora J., Šrein V., Litochlebová E. (1999) Přehled mineralogie stříbra příbramské rudní oblasti. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 7, 89-*97.
- Litochleb J., Skála R., Pauliš P. (1992a) K problematice výskytu stříbrných kyzů na příbramském uranovém ložisku. *In: Sbor. konf. Stříbrné minerální asociace* v Československu, Donovaly, 91-92. Dům techn. Ústí nad Labem.
- Litochleb J., Šrein V. (1994) Minerály stříbra příbramského uranového ložiska. Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 2, 76-81.
- Litochleb J., Šrein V., Jindra J., Šreinová B., Sejkora J. (2000) Mineralogie komplexního Pb-Zn-Ni-As-Sb-U -Ag-Hg zrudnění z Řimbabské severozápadní žíly na ložisku Bohutín u Příbrami. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 8, 145-156.*
- Litochleb J., Šrein V., Knížek F. (1992b) Minerály stříbra příbramského uranového ložiska. In: Sbor. konf. Stříbrné minerální asociace v Československu, Donovaly, 93-102. Dům techn. Ústí nad Labem.
- Litochleb J., Šrein V., Skála R., Černý P. (1994) Parageneze andoritu se sulfoantimonidy olova z Pb - Zn - Ag ložiska Příbram - Březové Hory (šachta Lill). *In: Sbor. Mineralogie, geochemie a životní prostředí, Ostrava -Poruba, 10-12. Vyd. Čes. geol. úst., Praha.*
- Litochlebová E., Litochleb J., Sejkora J., Šrein V. (1995) Cementační Ag(+Hg)-Ni asociace stříbronosných polymetalických žil březohorského ložiska. *Bull. mineral. -petrolog.Odd. Nár. Muz. (Praha) 3, 221-224.*
- Makovicky E., Karup-Møller S. (1977) Chemistry and crystallography of the lillianite homologous series. Part I. General properties and definitions. *N. Jb. Mineral. Abh.* 130, 264-287.

- Megarskaja L., Rykl D. (1984) Mineralogie příbramských sulfoantimonitanů olova. Vlastivěd. Sbor. Podbrdska (Příbram) 26, 103-146.
- Moëlo Y., Makovicky E., Karup-Møller S. (1984) New data on the minerals of the andorite series. - *N. Jb. Mineral., Mh. 4, 175-182.*
- Moëlo Y., Makovicky E., Karup-Møller S. (1989) Sulfures complexes plombo-argentiferes: minéralogie et cristallochemie de la série andorite-fizelyite. - *Documents du BRGM 167, 1-107.*
- Mozgova N. N. (1985) Nestechiometrija i gomologičeskie rjady sul'fosolej. 264 s., Izd. Nauka, Moskva.
- Mozgova N. N., Bortnikov N. S., Organova N. I., Cepin A. I., Kuzmina O. V., Nekrasov I. J. (1983) Novyje dannyje o gomologičeskoj serii andorita. *Miner. Žurnal 5,* 17-33.
- Ondruš P., Vavřín I., Skála R., Veselovský F. (2001) Lowtemperature Ni-rich löllingite from Háje, Příbram, Czech Republic: Rietveld crystal structure refinement. *N. Jb. Mineral., Mh., 4, 169-185.*
- Ondruš P., Veselovský F., Gabašová A., Hloušek J., Šrein V., Vavřín I., Skála R., Sejkora J., Drábek M. (2003) Primary minerals of the Jáchymov ore district. *J. Czech Geol. Soc.* 48, 19-147.
- Papezik V. S. (1967) Native arsenic in Newfoundland. Can. Mineral. 9, 101-108.
- Pauliš P., Kopecký S. (2012) Minerály stříbra a jejich lokality v České republice. Díl I a II. 271 s., Vyd. a nakl. Martin Bartoš - Kuttna, Kutná Hora.
- Petroš R. (1982) Geologická pozice nových výskytů stříbrných rud na Příbramsku. Vlastivěd. Sbor. Podbrdska (Příbram) 22, 39-50.
- Petroš R., Brüstl L., Klimeš M. (1983) Stříbro na příbramském uranovém ložisku. Geol. Hydrometalurgie Uranu 7 (zvl. číslo), 63-73. OBIS Ústř. lab. ČSUP, Stráž pod Ralskem.
- Petruk W., Cabri L. J., Harris D. C., Stewart J. M., Clark L. A. (1970) Allargentum, Redefined. *Can. Mineral.* 10, 163-172.
- Plášil J., Sejkora J., Litochleb J., Goliáš V. (2005) Nález minerálu blízkého andoritu (tzv. "minéral F") v asociaci s diaforitem a dalšími minerály Pb-Ag-Sb na haldě dolu Lill (Černojamské ložisko), Příbram. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 13, 187-192.*
- Pouchou J. L., Pichoir F. (1985) "PAP" (φpZ) procedure for improved quantitative microanalysis. *In: Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.). San Francisco Press, San Francisco, 104-106.*
- Praszkier T. (2010) Dyscrasit, Allargentum und Safllorit: Neufunde aus der Bouismas Mine, Bou Azzer, Marokko. *Lapis 35, 11, 32-34, 54*.
- Pring A., Jercher M., Makovicky E. (1999) Disorder and compositional variation in the lillianite homologous series. *Mineral. Mag.* 63 (6), 917-926.

- Růžička J. (1986) Nerosty příbramského uranového ložiska. 248 s., Vyd. Komitét symp. Horn. Příbram ve vědě a techn. Příbram.
- Sejkora J., Litochleb J., Zemek V. (2002) Příspěvek k chemickému složení rudních minerálů jižní části kutnohorského rudního revíru. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 10, 283-289.
- Sejkora J., Litochleb J., Knížek F., Škácha P. (2007) Charakteristika výskytu Ag-mineralizace na žíle H61Z pod 6. patrem, šachta 21, příbramský uran - polymetalický revír. Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 14-15, 107-113.
- Scharmová M., Kühn P., Novák L., Szelcsányiová J. (1987) Studium vybraných vzorků stříbrné mineralizace. In: Závěrečná zpráva projektů vyhledávacího a předběžného průzkumu, 1987. Komplexní uran-polymetalické ložisko Příbram. Surovina: Ag-rudy, 2.část: Příl. č. B 2/6,127-166. MS, DIAMO s.p., Spr. uran. lož. o.z. Příbram (archiv).
- Scharmová M., Kühn P. (1988) Studium vztahu Ag Hg ve vybraných vzorcích rud příbramské oblasti. In: Sbor. Moderní metody v aplikované mineralogii, Mariánské Lázně, 95-96. Dům techn. ČSVTS. Ústí nad Labem.
- Schiferl D., Barrett C. S. (1969) The crystal structure of arsenic at 4.2, 78 and 299°K. J. Appl. Cryst. 2, 30-36.
- Skinner B. J. (1965) The system arsenic-antimony. *Econ. Geol.* 60, 228-239.
- Smith J. V., Pluth J. J., Han Shao-Xu (1997) Crystal structure refinement of miargyrite, AgSbS₂. *Mineral. Mag.* 61, 671-675.
- Swanson H. E., Fuyat R. K. (1954) National Bureau of Standards. *Circular* 539, *Vol. 2, 6.*
- Škácha P., Plášil J. (2002) Minerály březohorského rudního revíru. Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 10, 43-77.
- Škácha P., Sejkora J., Knížek F., Slepička V., Litochleb J., Jebavá I. (2012) Ag-Sb-Pb mineralization of the vein H14F3, schaft 21, Příbram uranium and base-metal ore district (Czech Republic). Acta Mineral.-Petrol., Abstract Series (Szeged) 7, 125.
- Škácha P., Sejkora J., Litochleb J. (2006) Chemical composition of Ag-Sb mineral phases from the Příbram uranium ore district, Czech Republic. *Mineral. Polon., Spec. Paper 28, 205-207.*
- Šrein V., Cílek V., Litochleb J. (1992) Amalgamy stříbra z žilného uzlu Háje příbramského uranového ložiska. In: Sbor. Stříbrné minerální asociace v Československu, Donovaly, 158-163. Dům techn. Ústí nad Labem.
- Šrein V., Řídkošil T. (1981) Genetické postavení xantokonu a pyrostilpnitu na některých lokalitách Českého masivu. In: Sbor. I. cykl. mineral. semin., Staré Splavy, 14-15. Dům techn. ČSTVS. Ústí nad Labem.