# Owyheeit z rudního revíru Freiberg (SRN) a jeho doprovodné minerály

# Owyheeite from the Freiberg ore district (Germany) and its associated minerals

JIŘÍ SEJKORA, JIŘÍ LITOCHLEB, DALIBOR VELEBIL A JAKUB PLÁŠIL

Národní muzeum, Václavské náměstí 68, 115 79 Praha 1

SEJKORA J., LITOCHLEB J., VELEBIL D., PLAŠIL J. (2009): Owyheeit z rudního revíru Freiberg (SRN) a jeho doprovodné minerály. - Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 17/2, 91-99. ISSN: 1211-0329.

## Abstract

Rare sulphosalt mineral owyheeite was determined in historical museum sample from Beschert Glück mine of the Brand-Erbisdorf deposit, the Freiberg ore district (Germany). Owyheeite forms there lath-like or acicular crystals up to 600 µm in size in diaphorite aggregates or xenomorphic aggregates replacing older freibergite. In reflected light it is white to greyish white with slight bireflectance (greenish white - grey) and anisotropic with rotation tints in shades brownish white to bluish grey. It has a mean VHN (20 g load) of 176 (155-210) kp.mm<sup>-2</sup> with K<sub>VH</sub> 1.35. Owyheeite is monoclinic, space group  $P2_1/c$ , the unit-cell parameters refined from the X-ray powder data are: a 4.1047(2), b 27.333(1), c 22.9490(9) Å,  $\beta$  90.396(4)° and V 2574.7(2) Å<sup>3</sup>. Its chemical composition (mean of 8 points), Ag 7.16, Pb 43.78. Cu 0.02, Sb 28.76, Bi 0.01, As 0.06, S 19.22, total 99.02 wt. % corresponds to empirical formula  $(Ag_{3.10}Cu_{0.02})_{z3.12}Pb_{9.86}$  (Sb<sub>11.02</sub>As<sub>0.04</sub>)<sub>z11.06</sub>S<sub>27.96</sub> on the basis of 52 *apfu*. The ore minerals, diaphorite, freibergite, freislebenite, galena, loellingite and pyrarargyrite were determined in close association and data for their chemical composition are given.

The succession of origin of minerals in the studied sample is as follows: quartz, rhodochrosite  $\rightarrow$  freibergite  $\rightarrow$  loellingite  $\rightarrow$  galena  $\rightarrow$  diaphorite  $\rightarrow$  owyheeite, freieslebenite  $\rightarrow$  pyrargyrite.

Key words: owyheeite, freibergite, freieslebenite, diaphorite, pyrargyrite, X-ray powder data, chemical composition, ore microscopy, mineralogy, Freiberg, Saxony, Germany

### Úvod

V rámci studia minerálů skupiny tetraedritu s méně obvyklým chemickým složením byl analyzován i vzorek z mineralogické sbírky Národního muzea (inventární číslo P1N 10 028 s původním označením "freibergit, Freiberg - Beschert Glück". Do sbírek Národního muzea byl vzorek získán v roce 1902. Původně byl součástí mineralogické sbírky Dr. Vojtěcha (Adalberta) Wraného (1836 - 1902), známého pražského lékaře, mineraloga a sběratele minerálů, který svoji sbírku Národnímu muzeu testamentárně odkázal. Při podrobném studiu byly ve vzorku zjištěny hojné agregáty poměrně vzácného sulfidu Ag-Pb-Sb owyheeitu, doprovázeného galenitem, freibergitem, freieslebenitem, diaforitem a pyrargyritem.

Vzorek o rozměrech 5 x 4 x 2 cm představuje fragment křemen-karbonátové žiloviny lokálně s útržky (do 1 cm) okoložilné horniny (prokřemenělá rula?). Od pravděpodobného okraje žíly je vyvinuta zóna protáhlých zrn bílého křemene s agregáty owyheeitu, diaforitu a pyragyritu, pak následuje zóna jemnozrnnějšího křemene s agregáty hrubozrnného galenitu a pyritu a pravděpodobný střed žíly je tvořen štěpnými agregáty (do 2 mm) béžového Mnkarbonátu - rodochrozitu (jen s malým podílem Fe a Ca komponenty) se zarostlými agregáty galenitu, pyrargyritu, freibergitu a komplexních Ag-Sb-Pb sulfidů.

Studovaný vzorek pochází z dolu Beschert Glück, ležícím cca 2 km jižně od Freibergu na severním okraji ložiska Brand-Erbisdorf, který svého času patřil mezi nejvýznamnější stříbrné doly freiberského revíru. Důl byl založen v roce 1697, ale největšího významu dosáhlo dolování v letech 1786 - 1825. K uzavření dolu došlo v roce 1899. Za období 1757 - 1896 činila produkce dolu Beschert Glück 223 tun stříbra (Weber 1992).

#### Freiberský rudní revír

Freiberský rudní revír leží při sz. okraji Českého masivu a je součástí metalogenetické provincie východních Krušných hor. Systémy rudních žil vystupují v metamorfovaném a vrásově deformovaném monotónním komplexu tzv. šedých freiberských rul, tvořeném biotitovými až biotit-muskovitovými pararulami místy s vložkami kvarcitů, krystalických vápenců, erlanů, grafitických hornin nebo amfibolitů (Škvor, Watznauer 1968). V revíru se nachází řada dílčích ložisek rozmístěných na rozsáhlém území v okruhu 15 - 20 km od báňského centra - města Freibergu. Ve freiberském revíru se stříbro dobývalo již od 12. století, největšího rozkvětu dolování dosáhlo ve 13. - 14. a v 18. století. K ukončení těžby došlo v roce 1969 (Weber 1986). Žilná stříbronosná polymetalická ložiska jsou strukturně vázaná na poruchové zóny směru S - J a V - Z (± 15°) a vznikala v průběhu pozdně variského (320 - 280 Ma) a postvariského (210 - 30 Ma) mineralizačního cyklu. Hydrotermální mineralizační procesy jsou spojovány s intruzí posttektonického freiberského granitu. Freiberský revír se vyznačuje zřetelnými změnami minerální výplně žil v jejich vertikálním i horizontálním průběhu. Mocnost vlastních rudních žil se pohybuje kolem 0.3 až 1 m. Do hloubkové úrovně 700 m bylo těženo cca 1100 žil. Na křížení obou hlavních žilných systému místy dochází k vývoji bonanzových akumulací stříbrných rud s produktivitou až 5000 kg stříbra na žilnou plochu kolem 400 m<sup>2</sup>. Pozdně variský cyklus zahrnuje následující minerální asociace (od nejstarších po nejmladší): Sn-W, křemenpolymetalickou, uran-křemen-karbonátovou a ekonomicky nejvýznamnější karbonátovou Ag-Sb-sulfidickou, která se dále člení na starší ("kb" asociace) sulfidickou/polymetalickou asociaci (sfalerit, galenit, freibergit) s křemenem a karbonáty (siderit, ankerit, rodochrozit, dolomit) a mladší ("eb" a "eq" asociace) Ag-Sb-kalcitovou asociaci (pyrargyrit, miargyrit, stefanit, polybazit, dyskrazit, argentit-akantit, ryzí stříbro). Postvariská mineralizace je pak reprezentována zejména fluorit-baryt-polymetalickou, Bi-Co-Ni-Ag a nejmladší křemen-Fe-Mn asociací (Baumann 1967, 1994a,b; Seifert, Sandmann 2006).

Produktivní křemen-karbonátová Ag-Sb-sulfidická asociace je vyvinuta zejména v jižní části freiberského rudního revíru na ložisku Brand-Erbisdorf, odkud jsou známé bohaté nálezy ryzího stříbra a doprovodných Ag-Sb sulfidických minerálů (Baumann et al. 2000).

### Výskyty owyheeitu

Owyheeit z Freibergu popsali poprvé Moëlo et al. (1982) na základě studia vzorku z mineralogické sbírky École des Mines de Paris. Owyheeit byl zjištěn ve formě drobných inkluzí v galenitu v doprovodu freieslebenitu. V rámci studia historických vzorků ze sbírek Bergakademie Freiberg byl později owyheeit identifikován ve čtyřech vzorcích, pocházejících z let 1823 - 1826 z důlního pole Brand-Erbisdorf jižně od Freibergu, z dolů Beschert Glück (2), Habacht (1) a Himmelfürst (1) (Witzke, Rank 1991). Vzorky odpovídají pozdně variské křemen-karbonát-Ag-Sb-sulfidické asociaci. Karbonátová žilovina (kalcit, dolomit, rodochrozit) obsahuje sfalerit, galenit, pyrit, chalkopyrit a minerály stříbra. Owyheeit ve studovaných vzorcích tvoří až 1 cm<sup>2</sup> velké jemně plstnaté agregáty nebo až 4 mm dlouhé jehlicovité krystaly v asociaci s galenitem,

Difraktometr	Bruker D8 Advanced
Geometrie, poloměr goniometru	Bragg-Brentano, 300 mm
Vlnová délka	CuKα, ., 40 kV/40 mA
Detektor. otvírací úhel. filtr	LvnxEve. 3.2°. Ni
Úhlové rozmezí (20) krok měření	10 - 59° 0 0106°
Načítací čas	variabilní (start 10 s/krok, konec 180 s/krok); celkový čas měření
Fixní clona, Sollerovy clony	~ 6 dni 0.1 mm, 2.5° (incident.)/2.5° (difrakt.)
Zpřesnění (Rietveldova metoda)	
Owyheeit, diaforit, galenit (hm. %)	52.3(4), 43.1(4), 4.6(5)
Profilová funkce	Pseudo-Voigt
Parametry FWHM (owyheeit)	U = -0.341(17), V = 0.245(10), W = -0.0387(16)
LX (owyheeit)	0.3246(40)
B	0.0098
R State	0.0378
	0.0554
N <sub>wp</sub>	0.0334
	0.0210
	0.1219
	0.1251
GOF	5.26
Owyheeit, prostorová grupa $P2_1/c$	
a = 4.1047(2)	
D = 27.333(1)	
c = 22.9490(9)	
$\beta = 90.396(4)$	
V = 2574.7(2)	
R <sub>Bragg</sub> = 0.0251	
Diaforit, prostorová grupa <i>P</i> 2,/ <i>c</i>	
a = 17.7312(7)	
b = 5.8950(3)	
c = 16.0325(6)	
$\beta = 116.698(2)$	
V = 1251.8(1)	
R = 0.0200	
Bragg = 0.0200	
Galenit, prostorová grupa F4/m-32/m	
<i>a</i> = 5.9167(9)	
V = 207.13(9)	
$R_{\text{Bragg}} = 0.0077$	
Profilové faktory opatřené ' zahrnují zohledněr	ní příspěvku pozadí

Tabulka 1 Rentgenová prášková difrakce, detaily experimentu a výsledky

sfaleritem, křemenem a karbonáty. Haake et al. (1994) uvádějí z ložiska Brand-Erbisdorf jemně vláknitý owyheeit jako poměrně vzácný minerál, srůstající s galenitem, sfaleritem, freibergitem a pyrargyritem. Owyheeit, zjištěný ve vzorku freibergitu z mineralogické sbírky Národního muzea (viz tato práce) představuje další, dosud neznámý, texturně, strukturně a parageneticky zajímavý typ výskytu tohoto minerálu ve freiberském revíru.

## Metodika výzkumu

Nábrusy studovaných vzorků byly pro výzkum v odraženém světle a chemické analýzy připraveny standardní leštěním pomocí diamantové suspenze. Optické vlastnosti v odraženém světle byly studovány pomocí mikroskopu Nikon Eclipse ME600 a Amplival Carl Zeiss Jena. K měření mikrotvrdosti byl použit mikrotvrdoměr PMT-3 (Vickersův indentor, cejchováno na krystalu halitu při závaží 5 g, doba expozice indentoru 15 s při závaží 20 g, průměrná hodnota mikrotvrdosti vypočtena z 15 měření).

Rentgenová prášková data byla získána pomocí difraktometru Bruker D8 Advance s detektorem LynxEye (Národní muzeum, analytik J. Plášil). Pro snížení pozadí záznamu byly práškové preparáty naneseny pomocí acetonu na nosič zhotovený z monokrystalu Si. Vzhledem k tomu, že se nepodařilo pro výzkum získat monominerální preparát, byla rentgenová prášková data vzorku s největším zastoupením owyheeitu (a příměsí diaforitu a galenitu) zpracována pomocí Rietveldovy metody (software Topas Bruker). Zpřesňovány byly profilové parametry (FWHM), přednostní orientace (modelována jako sférické harmonické funkce), zastoupení jednotlivých zjištěných fází a jejich mřížkové parametry. Jako vstupní strukturní modely byla použita krystalografická data Laufka et al. (2007) (owyheeit), Armbrustera et al. (2003) (diaforit) a Noda et al. (1987) (galenit). Detaily experimentu jsou uvedeny v tabulce 1. Vypočtené odchylky profilových a mřížkových parametrů jsou založeny na algoritmu Rietveldovy metody (program Topas) a nemusí nutně odpovídat reálným odchylkám upřesňovaných parametrů.

Obr. 3 Vypočtený (červený), pozorovaný (modré body) a diferenční (černá čára) profil z Rietveldova zpřesnění. Úsečky pod diferenční křivkou odpovídají pozicím braggovských difrakcí galenitu (růžové), owyheeitu (modré) a diaforitu (černé). Mřížkové parametry owyheeitu jsou uvedeny na obrázku, stejně jako faktory shody (zohledněné na příspěvek pozadí).



**Obr. 1** Krystaly owyheeitu (O) zarůstající do diaforitu (D), dále přítomen galenit (G) a pyrargyrit (P). BSE foto J. Sejkora, šířka obrázku 1500 um.



**Obr. 2** Krystaly owyheeitu (O) srůstající s diaforitem (D), freibergitem (F) a pyrargyritem (P). BSE foto J. Sejkora, šířka obrázku 600 μm.



Tabulka 2 Chemické složení owyheeitu (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8				
Ag	7.16	6.89	6.98	7.05	7.17	7.21	7.26	7.34	7.39				
Pb	43.78	43.68	43.71	43.97	43.53	44.37	43.96	43.38	43.65				
Cu	0.02	0.02	0.02	0.00	0.03	0.03	0.00	0.03	0.05				
Sb	28.76	29.04	28.71	28.81	28.85	28.38	29.02	28.61	28.68				
Bi	0.01	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00				
As	0.06	0.05	0.05	0.06	0.07	0.09	0.05	0.06	0.05				
S	19.22	19.18	19.08	19.31	19.28	19.32	19.07	19.17	19.34				
total	99.02	98.86	98.55	99.27	98.92	99.40	99.40	98.58	99.15				
Ag*	3.097	2.987	3.036	3.042	3.098	3.107	3.143	3.182	3.181				
Pb*	9.860	9.856	9.905	9.875	9.787	9.960	9.909	9.796	9.789				
Cu*	0.017	0.017	0.016	0.000	0.022	0.023	0.000	0.021	0.037				
Sb*	11.022	11.149	11.070	11.010	11.038	10.841	11.130	10.993	10.944				
Bi*	0.003	0.000	0.000	0.015	0.000	0.000	0.008	0.000	0.000				
As*	0.037	0.032	0.031	0.034	0.043	0.056	0.033	0.038	0.029				
S*	27.965	27.958	27.942	28.024	28.012	28.013	27.776	27.971	28.019				
* koef	* koeficienty empirických vzorců vypočtené na bázi 52 apfu.												



Obr. 4 Graf obsahů Ag+Cu (apfu) vs. Sb+As+Bi (apfu) v owyheeitu. Publikovaná data pro owyheeit z různých lokalit jsou převzata z následujících prací: Svešnikova (1975), Hoffman, Trdlička (1978), Basu et al. (1980), Birch (1981), Moëlo et al. (1984), Svešnikova, Jermilov (1985), Gamjanin et al. (1985), Mozgova et al. (1988), Feitzinger et al. (1995), Hernández, Akasaka (2007), Laufek et al. (2007) a Keutsch, Brodtkorb (2008).

Chemické složení studovaných minerálních fází bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta MU, Brno, analytik R. Škoda a J. Sejkora) za podmínek: WD analýza, 25 kV, 20 nA, průměr svazku elektronů 1 μm, použité standardy: Ag (AgLα), Bi (BiMβ), Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (TeLβ), CdTe (CdLβ), chalkopyrit (SKα), Co (CoKα), Cu (CuKα), FeS<sub>2</sub> (FeK $\alpha$ ), HgTe (HgM $\alpha$ ), Mn (MnK $\alpha$ ), pararammelsbergit (NiK $\alpha$ , AsL $\beta$ ), PbCl<sub>2</sub> (CIK $\alpha$ ), PbS (PbM $\alpha$ ), PbSe (SeL $\beta$ ), Sb (SbL $\beta$ ) a ZnS (ZnK $\alpha$ ). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0.01 - 0.04 hm. % pro jednotlivé prvky). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

# Fyzikálně - chemická charakteristika owyheeitu

Ocelově šedé, kovově lesklé agregáty owyheeitu srůstajícího s diaforitem a dalšími sulfidy v křemenné žilovině dosahují velikosti až do 1 cm. Podle mikroskopického studia owyheeit vytváří buď protáhlé lištovité nebo jehlicovité hypautomorfní krystaly o délce do 600 µm pronikající do agregátů zrn diaforitu (obr. 1) nebo xenomorfní útvary, metasomaticky zatlačující freibergit (obr. 2). Společně s diaforitem zatlačuje i rodochrozit s využitím jeho klencové štěpnosti. Uzavírá relikty freieslebenitu a je intenzívně zatlačován pyrargyritem.

V odraženém světle je owyheeit bílý až šedobílý, ve srůstech s galenitem s olivovým odstínem, slabě bireflexní (zelenavě šedobílý) a anizotropní (hnědavě bílé až modrošedé barevné efekty). Změřená hodnota mikrotvrdosti VHN200 = 176 (155 - 210) kp . mm<sup>-2</sup> (koeficient anizotropie K<sub>VH</sub> = 1.35) odpovídá literárním údajům 110 - 232 kp. mm<sup>-2</sup>, resp. hodnotám pro řezy kosé až kolmé k protažení krystalů (Indolev 1964; Sveshnikova, Rakcheyev 1966; Uytenbogaardt, Burke 1971; Svešnikova 1976; Čvileva et al. 1988). Podle Svešnikovy (1976) se owyheeit vyznačuje vysokým stupněm anizotropie tvrdosti v souvislosti s monoklinickou symetrií (K<sub>VH</sub> až 1.64).

Zjištěná rentgenová prášková data owyheeitu (obr. 3) jsou ve shodě s teoretickým záznamem vypočteným ze strukturních dat (Laufek et al. 2007), stejně tak zpřesněné mřížkové parametry

(tab. 1) odpovídají datům uváděným pro tento minerální druh (Laufek et al. 2007).

Při studiu chemické složení owyheeitu (tab. 2) byly zjištěny podstatné obsahy Ag, Pb, Sb a S a jen minoritní zastoupení Cu (0.00 - 0.04 *apfu*), As (0.03 - 0.06 *apfu*) a Bi (do 0.02 *apfu*). Moëlo et al. (1984) navrhují pro owyheeit obecný vzorec  $Ag_{3+x}Pb_{10-2x}Sb_{11+x}S_{28}$  s hodno-

Obr. 5 Graf obsahů Pb+Fe+Zn+Cd (apfu) vs. Sb+As+Bi (apfu) v owyheeitu. Publikovaná data pro owyheeit z různých lokalit jsou převzata z následujících prací: Svešnikova (1975), Hoffman, Trdlička (1978), Basu et al. (1980), Birch (1981), Moëlo et al. (1984), Svešnikova, Jermilov (1985), Gamjanin et al. (1985), Mozgova et al. (1988), Feitzinger et al. (1995), Hernández, Akasaka (2007), Laufek et al. (2007) a Keutsch, Brodtkorb (2008).

tami x v rozmezí -0.13 až +0.20, odrážející nevelký rozsah možné substituce typu 2Pb↔Ag+Sb. Studovaný owyheeit z Freibergu s obsahy Ag+Cu 3.00 až 3.22 apfu, Sb+Bi+As 10.90 až 11.18 apfu a Pb 9.79 až 9.96 apfu blíží ideálnímu vzorci  $Ag_3Pb_{10}Sb_{11}S_{28}$ , jeho průměrný empirický vzorec na bázi 52 apfu je možno vyjádřit jako  $(Ag_{3.10}Cu_{0.02})_{\Sigma3.12}Pb_{9.86}(Sb_{11.02} As_{0.04})_{\Sigma11.06}S_{27.96}$ .V obrázcích 4 - 6 jsou výsledky nových analytických dat porovnány s publikovanými daty owyheeitu; je zde zřejmé že hlavní komponenty navzájem významně nekorelují a substituce 2Pb ↔ Ag + Sb uváděná Moëlem et al. (1984) není zdaleka dominantním faktorem v chemismu owyheeitu.

## Doprovodné minerály

#### Löllingit

Ve studované asociaci náleží löllingit k starším minerálním fázím. Jeho výskyt je vázán na okrajovou zónu agregátů freibergitu a mladších Ag-Sb-Pb sulfidů (obr. 7). Ve formě 30 - 100 µm dlouhých prizmatických až jehlicovitých krystalů je uzavírán galenitem. Mladší komplexní Ag-Sb-Pb sulfidy pronikají do rozpraskaných krystalů löllingitu po síti trhlin a korodují je za vzniku šachovnicové struktury. V odraženém světle je bílý, slabě narůžovělý a zřetelně anizotropní (šedomodrý až žlutobílý).

#### Galenit

V křemenné i karbonátové žilovině v asociaci s dalšími sulfidy vytváří hojná výrazně štěpná zrna





Obr. 6 Graf obsahů Pb+Fe+Zn+Cd (apfu) vs. Ag+Cu (apfu) v owyheeitu. Publikovaná data pro owyheeit z různých lokalit jsou převzata z následujících prací: Svešnikova (1975), Hoffman, Trdlička (1978), Basu et al. (1980), Birch (1981), Moëlo et al. (1984), Svešnikova, Jermilov (1985), Gamjanin et al. (1985), Mozgova et al. (1988), Feitzinger et al. (1995), Hernández, Akasaka (2007), Laufek et al. (2007) a Keutsch, Brodtkorb (2008).



Obr. 7 Agregát galenitu (G) zatlačovaný mladším diaforitem (D), pyrargyritem (P) a freibergitem (F), dále přítomny slabé lišty löllingitu (L). BSE foto J. Sejkora, šířka obrázku 800 µm.



**Obr.** 8 Agregát galenitu (G) pronikaný mladším diaforitem (D), pyrarqvritem (P) a freibergitem (F). BSE foto J. Sejkora, šířka obrázku 1200 um.



Obr. 9 Krystaly owyheeitu (O) zarůstající do diaforitu (D) s relikty frei- Ag<sub>1.00</sub>Pb<sub>1.00</sub>Sb<sub>1.02</sub>S<sub>2.98</sub> se blíží ideální stechiobergitu (F), dále přítomen pyrargyrit (P). BSE foto J. Sejkora, šířka metrii tohoto minerálního druhu. obrázku 1200 µm.

o velikosti do 5 mm a agregáty o velikosti přes 1 cm. Mikroskopicky tvoří většinou automorfní krystaly s dobře patrnými štěpnými trhlinami, obrůstané nebo pronikané mladšími komplexními sulfidy (obr. 8). Obsahuje jemné, světle šedomodré inkluze diaforitu a hypautomorfní lištovité krystaly löllingitu (obr. 7).

Chemické složení galenitu (tab. 3) je poměrně jednoduché, minoritní obsahy Ag a Sb nepřevyšují 0.01 apfu. Jeho průměrný empirický vzorec lze na bázi 2 apfu vyjádřit jako (Pb<sub>0.98</sub>Ag<sub>0.01</sub>)<sub>20.99</sub>S<sub>1.01</sub>.

# Freibergit

V nábrusech tvoří tmavě šedá xenomorfní zrna, obrůstaná löllingitem a zatlačovaná do okrouhlých až nepravidelně laločnatých reliktů galenitem a komplexními Ag-Sb-Pb sulfidy (obr. 7 a 9). Ve srůstech s owyheeitem má hnědavý odstín, vůči galenitu je tmavě šedý s šedomodrým odstínem. Hodnota mikrotvrdosti 220 (192 - 255) kp . mm<sup>-2</sup> (K<sub>VH</sub> = 1.33) se přibližuje údajům pro stříbrem bohaté členy tetraedritové skupiny - freibergit/argentotetraedrit 245 - 375 kp . mm<sup>-2</sup> (Uytenbogaardt 1967; Uytenbogaardt, Burke 1971; Kašpar 1995), u nichž se stoupajícím obsahem stříbra se hodnota mikrotvrdosti snižuje (Čvileva et al. 1988).

Pro chemické složení studovaného freibergitu (tab. 3) jsou charakteristické obsahy Ag v rozmezí 5.53 - 6.26 apfu, což nasvědčuje prakticky úplnému obsazení trigonální pozice (IIIA<sub>6</sub>) krystalové struktury tímto chemickým prvkem (Sack, Loucks 1985; Lynch 1989; Moëlo et al. 2008). Dále je freibergit zřetelně Fe-dominantní (1.75 - 1.92 apfu Fe a 0.25 - 0.35 apfu Zn) s jen minimálním podílem As (tennantitové) komponenty v rozmezí 0.01 - 0.03 apfu. Zajímavý je zjištěný obsah Cl (0.02 - 0.04 hm. %) odpovídající 0.01 -0.02 apfu. Obsah CI je pro minerály skupiny tetraedritu nepříliš obvyklý; podobné obsahy uvádějí pro freibergit z Šebestěnic Litochleb et al. (2008). V aniontové pozici (ideálně 13 apfu) byl zjištěn deficit v rozmezí 0.55 - 0.73 pfu, obdobné deficity v této pozici uvádějí pro freibergit i Sejkora et al. (2002) nebo Litochleb et al. (2008) a souvisejí se vstupem Ag do trigonální pozice krystalové struktury tetraedritu (Moëlo et al. 2008). Průměrný empirický vzorec freibergitu lze na bázi 29 *apfu* vyjádřit jako  $Ag_{6.05}Cu_{4.30}$  (Fe $_{1.82}Zn_{0.30}$ )<sub>22.12</sub>(Sb $_{4.16}$  As $_{0.02}$ )<sub>24.18</sub>(S $_{12.34}Cl_{0.01}$ )<sub>212.35</sub>.

#### Freieslebenit

Náleží ve studované asociaci k nejvzácnějším minerálním fázím. Nalezen byl pouze mikroskopicky jako několik nepravidelných zrn v owyheeitu nebo ve srůstech s diaforitem. Velikost zrn freieslebenitu nepřevyšuje 25 - 30 µm.

Průměrný empirický vzorec freieslebenitu (tab. 4) vypočtený na bázi 6 apfu

			ga	lenit				freibergit								
	mean	1	2	3	4	5	mean	1	2	3	4	5	6			
Ag	0.28	0.25	0.25	0.28	0.28	0.33	33.43	30.84	32.98	34.06	34.15	34.28	34.29			
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.20	5.28	5.18	5.03	5.04	5.46	5.20			
Pb	84.15	84.54	84.62	85.15	83.48	82.96	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.99	0.91	0.97	1.14	1.15	0.88	0.88			
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	13.99	15.51	14.24	13.62	13.86	13.32	13.39			
Sb	0.19	0.01	0.12	0.05	0.27	0.52	25.93	26.23	26.28	26.05	26.08	25.41	25.51			
Bi	0.05	0.10	0.11	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			
As	0.05	0.02	0.07	0.03	0.07	0.06	0.09	0.09	0.10	0.04	0.10	0.09	0.12			
S	13.42	13.29	13.54	13.49	13.17	13.61	20.25	20.61	20.08	20.45	20.29	20.01	20.07			
CI	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.04	0.02			
total	98.14	98.20	98.72	98.99	97.32	97.48	99.91	99.50	99.86	100.42	100.71	99.49	99.47			
Ag*	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.007	6.054	5.533	5.985	6.142	6.154	6.254	6.261			
Fe*	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.818	1.830	1.817	1.754	1.754	1.925	1.833			
Pb*	0.979	0.988	0.978	0.984	0.983	0.961	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000			
Zn*	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.296	0.270	0.290	0.340	0.343	0.266	0.265			
Cu*	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	4.300	4.724	4.387	4.170	4.240	4.126	4.148			
Sb*	0.004	0.000	0.002	0.001	0.005	0.010	4.159	4.170	4.225	4.162	4.164	4.108	4.125			
Bi*	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000			
As*	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002	0.023	0.023	0.025	0.011	0.027	0.023	0.031			
S*	1.009	1.004	1.011	1.008	1.002	1.019	12.336	12.439	12.258	12.408	12.303	12.279	12.326			
CI*	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.014	0.011	0.013	0.014	0.015	0.019	0.010			
báze	2	2	2	2	2	2	29	29	29	29	29	29	29			
* kooficie	anty empir			vnočten	á na há:		ná v tahulca									

Tabulka 3 Chemické složení galenitu a freibergitu (hm. %)

\* koeficienty empirických vzorců vypočtené na bázi uvedené v tabulce.

Tabulka 4 Chemické složení freieslebenitu, diaforitu a pyrargyritu (hm. %)

freieslebenit							diaforit				pyrargyrit					
	mean	1	2	mean	1	2	3	4	5	6	mean	1	2	3	4	5
Ag	20.13	20.32	19.93	24.45	24.04	24.37	24.54	24.58	24.61	24.74	60.02	59.48	59.83	60.13	60.50	60.55
Pb	38.61	38.88	38.33	28.72	28.77	28.50	29.38	28.53	28.77	28.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Hg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	0.00	0.00	0.00	0.06	0.05	0.03	0.26	0.05	0.05	0.03	0.02	0.04	0.07	0.03	0.00	0.00
Sb	23.18	23.36	23.01	27.06	27.46	27.63	27.12	27.62	26.89	27.15	22.09	21.84	22.51	22.01	21.46	21.77
As	0.04	0.00	0.07	0.11	0.18	0.11	0.09	0.11	0.10	0.10	0.27	0.33	0.23	0.31	0.28	0.29
S	17.88	17.97	17.78	18.63	18.51	18.49	18.70	18.61	18.72	18.76	17.36	17.57	17.35	17.38	16.96	17.19
CI	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.04	0.06	0.04	0.04	0.04
total	99.83	100.53	99.12	99.04	99.01	99.13	100.09	99.49	99.13	99.19	99.81	99.32	100.05	99.90	99.24	99.84
Ag*	0.998	1.002	0.995	3.096	3.054	3.092	3.083	3.103	3.110	3.119	3.032	3.004	3.018	3.034	3.089	3.067
Pb*	0.997	0.998	0.996	1.894	1.903	1.883	1.922	1.875	1.893	1.866	0.000	0.000	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	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu*	0.000	0.000	0.000	0.014	0.010	0.006	0.055	0.011	0.010	0.005	0.002	0.003	0.006	0.003	0.000	0.000
Sb*	1.019	1.020	1.018	3.037	3.091	3.105	3.019	3.089	3.011	3.034	0.989	0.977	1.006	0.984	0.971	0.977
As*	0.003	0.000	0.005	0.020	0.033	0.021	0.016	0.020	0.018	0.017	0.019	0.024	0.017	0.022	0.021	0.021
S*	2.983	2.981	2.986	7.940	7.909	7.893	7.905	7.902	7.959	7.959	2.951	2.985	2.944	2.951	2.913	2.929
Cl*	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.006	0.009	0.006	0.007	0.006
báze	6	6	6	16	16	16	16	16	16	16	7	7	7	7	7	7

průměr a vybrané bodové analýzy pro freieslebenit (celkem 2), diaforit (celkem 13) a pyrargyrit (celkem 8 bodových analýz)

\* koeficienty empirických vzorců vypočtené na bázi uvedené v tabulce.

## Diaforit

V křemenné žilovině vytváří spolu s owyheeitem a dalšími sulfidy až 1 cm velké ocelově šedé agregáty. Diaforit uzavírá nepravidelné relikty křemene, obrůstá zrna galenitu a je intenzívně prorůstán a zatlačován mladším owyheeitem (obr. 1). V karbonátové žilovině uzavírá nepravidelné relikty freibergitu a ve formě nepravidelných agregátů metasomaticky proniká do automorfních krystalů galenitu. V galenitu tvoří i hojné drobné inkluze. Je zatlačován mladším pyrargyritem (obr. 7).

V odraženém světle je diaforit bílý s vysokou odrazností blízkou galenitu (nažloutlý odstín), slabě bireflexní (bílý až šedý) a anizotropní (šedé a šedohnědé efekty). Ve srůstech s owyheeitem je světle šedý až šedý. Hodnota mikrotvrdosti 240 (192 - 269) kp . mm<sup>-2</sup> (K<sub>VH</sub> = 1.40) odpovídá tabelárním údajům 197 - 242 kp . mm<sup>-2</sup> (Uytenbogaardt, Burke 1971; Čvileva et al. 1988), resp. 156 - 251 kp . mm<sup>-2</sup> s průměrem 190 - 205 kp . mm<sup>-2</sup> (Svešnikova 1976; rozpětí při použitém závaží 30 g).

Při studiu chemického složení diaforitu (tab. 4) byl zjištěn proti ideálnímu vzorci nevelký deficit v Pb pozici (zjištěno 1.87 - 1.92 *apfu* Pb) a jen minoritní obsahy Cu (0.01 - 0.06 *apfu*) a As (0.02 - 0.04 *apfu*). Průměrný empirický vzorec studovaného diaforitu je možné vyjádřit na bázi 16 *apfu* jako (Ag<sub>3.10</sub>Cu<sub>0.01</sub>)<sub>23.11</sub>Pb<sub>1.89</sub>(Sb<sub>3.04</sub>As<sub>0.02</sub>)<sub>23.06</sub>S<sub>7.94</sub>. Ověřen byl (ve směsi s owyheeitem a galenitem) i rentgenometricky, zpřesněné parametry cely (tab. 1) velmi dobře odpovídají publikovaným údajům pro tento minerální druh (Armbruster et al. 2003).

# Pyrargyrit

V křemenné žilovině asociuje s diaforitem nebo se vyskytuje ve formě mikrosrůstů s owyheeitem (velikost agregátů 200 - 250 µm). Pyrargyrit vytváří uvnitř zrn owyheeitu drobné, nepravidelně laločnaté agregáty (obr. 9), vzhledem k owyheeitu je relativně mladší. V karbonátové žilovině tvoří makroskopicky patrné, jasně rudé agregáty o velikosti až několika mm. Uzavírá nepravidelná zrna galenitu a freibergitu, žilkovitě proniká do agregátů diaforitu, které rozčleňuje do dílčích segmentů (obr. 7).

V odraženém světle je šedomodrý, anizotropní (světle šedé až tmavě šedé efekty) s patrnými červenohnědými vnitřními reflexy. Změřená hodnota mikrotvrdosti 122 (112 - 144) kp . mm<sup>-2</sup> ( $K_{VH}$  = 1.40) odpovídá údajům pro řezy příčné k protažení krystalů (v průměru 138 kp . mm<sup>-2</sup> při závaží 20 g; Čvileva et al. 1988).

Při studiu chemického složení pyrargyritu (tab. 4) bylo zjištěno, že obsahuje jen minimální podíl As (proustitové) složky v rozmezí 0.01 - 0.02 *apfu*. Zajímavý je zjištěný obsah Cl (0.04 až 0.06 hm. %) odpovídající 0.006 - 0.009 *apfu*, který dosud nebyl v literatuře pro minerály izomorfní řady pyrargyrit - proustit uváděn. Průměrný empirický vzorec studovaného pyrargyritu je možno vyjádřit na bázi 7 *apfu* jako  $Ag_{3.03}(Sb_{0.99}As_{0.02})_{\Sigma1.01}(S_{2.95}Cl_{0.01})_{\Sigma2.96}$ .

# Závěr

Podle mikroskopického studia probíhal vývoj minerální asociace v posloupnosti křemen, rodochrozit → freibergit  $\rightarrow$  löllingit  $\rightarrow$  galenit  $\rightarrow$  diaforit  $\rightarrow$  owyheeit, freieslebenit -> pyrargyrit. Nejstarší agregáty freibergitu, lemované nepravidelně vyvinutou zónou prizmatických krystalů löllingitu, jsou obrůstané a zatlačované galenitem. Asociace mladších komplexních Ag-Sb-Pb sulfidů má metasomatický charakter a je výsledkem reakčních přeměn mezi freibergitem a galenitem při odnosu Cu. Obdobně interpretují genezi asociace freibergit - galenit Ag-Sb-Pb a Pb-Sb komplexní sulfidy na ložisku Příbram - Březové Hory Megarskaja a Rykl (1984). Tvorbu komplexních Ag-Sb-Pb sulfidů retrográdnímí reakcemi v průběhu metamorfního a hydrotermálního procesu minerogeneze předpokládají i Cook et al. (1998), Sack a Goodell (2002) nebo Hernández a Akasaka (2007).

## Poděkování

V práci jsou uvedeny výsledky výzkumu, který byl finančně podpořen Ministerstvem kultury ČR v rámci výzkumného záměru MK00002327201. Milou povinností autorů je poděkovat R. Škodovi (Masarykova univerzita, Brno) za spolupráci při laboratorním výzkumu a R. Pažoutovi (Vysoká škola chemicko-technologická, Praha) za poskytnutí řady podkladů k chemickému složení owyheeitu.

## Literatura

- Armbruster T., Makovicky E., Berlepsch P., Sejkora J. (2003): Crystal structure, cation ordering, and polytypic character of diaphorite, Pb<sub>2</sub>Ag<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>S<sub>8</sub>, a PbS based structure. - *Eur. J. Mineral.* **15**, 137-146.
- Basu K., Bortnykov N., Mookherjee A., Mozgova N. (1980): Rare minerals from Rajpura-Dariba, Rajasthan, India 1: owyheeite. - J. Geol. Soc. India 21, 417-424.
- Baumann L. (1967): Zur Frage der varistischen und postvaristischen Mineralisation im sächsisschen Erzgebirge. - Freib. Forsch. - H.(Leipzig) C 209, 15-38.
- Baumann L. (1994a): Klassische Erzlagerstätten des Erzgebirges. - Aufschluss (Heidelberg) 45, 56-66.
- Baumann L. (1994b): The vein deposit of Freiberg, Saxony. - Mineral Deposits, Monograph Ser. 31, 149-167.
- Baumann L., Kuschka E., Seifert T. (2000): Lagerstätten des Erzgebirges. - ENKE im Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Birch W. D. (1981): Silver sulphosalts from the Meerschaum Mine, Mt. Wills, Victoria, Australia. - *Mineral. Mag.* 44, 73-78.
- Cook N. J., Spry P. G., Vokes F. M. (1998): Mineralogy and textural relationships among sulphosalts and related minerals in the Bleikvassli Zn-Pb-(Cu) deposit, Nordland, Norway. - *Mineral. Deposita* 34, 35-56.
- Čvileva T. N. et al. (1988): Spravočnik opredelitel rudnych mineralov v otražennom svete. - Izd. Nedra, Moskva, 504 s.
- Feitzinger G., Paar W. H., Tarkian M., Reche R., Weinzierl O., Prochaska W., Holzer H. (1995): Vein type A-(Au)-Pb, Zn, Cu-(W, Sn) mineralization in the Southern Kreuzeck Mountains, Carinthia Province, Austria. -*Mineral. Petrol.* 53, 307-332.
- Gamjanin G. N., Ždanov J. J., Leskova N. V. (1985): Sulfosoli zolotorudnych mestoražděnij Jakutii.- Novye dannye o mineralach SSSR 32, 35-48.
- Haake R., Flach S., Bode R. (1994): Mineralien und Fundstellen Bundesrepublik Deutschland. Teil II. - Bode Verlag GmbH, Haltern.
- Hernández A. N. G., Akasaka M. (2007): Silver-Bearing and Associated Minerals in El Zancudo Deposit, Antioquia, Colombia. - *Res. Geol.* 57, 4, 386-399.
- Hoffman V., Trdlička Z. (1978): Owyheeite from Kutná Hora - a new mineral for Czechoslovakia. - N. Jb. Miner., Mh. 2, 45-57.
- Indolev L. N. (1964): Owyheeite from deposits of the south Verkhoyansk region. - Dokl. Acad. Sci. USSR, Earth Sci. 154, 122-124.
- Kašpar P. (1995): Minerály stříbra II: Dyskrasit, alargentum, akantit, argentit, stromeyerit, jalpait, argentotetraedrit, argentotennantit, sternbergit, argentopyrit. - Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 3, 83-98.
- Keutsch F., Brodtkorb M. K. (2008): Metalliferous paragenesis of the San José mine, Oruro, Bolivia. - J. South Amer. Earth Sci. 25, 485-491.
- Laufek F., Pažout R., Makovicky E. (2007): Crystal structure of owyheeite, Ag<sub>1.5</sub>Pb<sub>4.43</sub>Sb<sub>6.07</sub>S<sub>14</sub>: refinement from powder synchrotron X-ray diffraction. - *Eur. J. Mineral.* **19**, 557-566.
- Litochleb J., Sejkora J., Fišera M. (2008): Freibergit a jamesonit z historického ložiska stříbra Šebestěnice u Čáslavi (Česká republika). - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 16/2, 193-196.

- Lynch J. V. G. (1989): Large-scale hydrothermal zoning reflected in the tetrahedrite-freibergite solid solution, Keno hill Ag-Pb-Zn district, Yukon. - *Can. Mineral.* 27, 383-400.
- Megarskaja L., Rykl D. (1984): Mineralogie příbramských sulfoantimonitanů. - Vlastivěd. Sbor. Podbrdska 26, 103-146.
- Moëlo Y., Makovicky E., Mozgova N. N., Jambor J. L., Cook N., Pring A., Paar W., Nickel E. H., Graeser S., Karup-Møller S., Balić-Žunić T., Mumme W. G., Vurro F., Topa D., Bindi L., Bente K., Shimizu M. (2008): Sulfosalt systematics: a review report of the sulfosalt subcommittee of the IMA commission on ore mineralogy. - Eur. J. Mineral. 20, 7-62.
- Moëlo Y., Mozgova N. N., Picot P., Bortnikov N., Vrublevskaya Z. (1984): Cristallochimie de l'owyheeite: nouvelles données. - *Tchermaks min. petr. Mitt.* 32, 271-284.
- Moëlo Y., Oudin E., Picot P., Pillard F. (1982): Systematique de Sulfosels de plomb - Nouvelles données. - In: Resumée de principaux resultans scientifiques du S. G. N. pour 1981, 96-97. BRGM, Orléans.
- Mozgova N. N., Nenaševa S. N., Borodaev J. S., Rjabeva J. G., Gamjanin G. N. (1988): Vismutovij teremkovit - novaja raznavidnost ovichiita. - *Dokl. Akad. Nauk* SSSR **303**, 1, 194-199.
- Noda Y., Masumoto K., Ohba S., Saito Y., Toriumi K., Iwata Y., Shibuya I. (1987): Temperature dependence of atomic thermal parameters of lead chalcogenides, PbS, PbSe and PbTe. - Acta Crystallogr. C43, 1443-1445.
- 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.
- Sack R. O., Goodell P. C. (2002): Retrograde reactions involving galena and Ag-sulphosalts in a zoned ore deposit, Julcani, Peru. - *Mineral. Mag.* 66, 1043-1062.
- Sack R. O., Loucks R. R. (1985): Thermodynamic properties of tetrahedrite-tenantites: constraints on the interdependence of the Ag = Cu, Fe = Zn, Cu = Fe, and As = Sb exchange reactions. - Am. Mineral. 70, 1270-1289.

- Seifert T., Sandmann D. (2006): Mineralogy a geochemistry of indium-bearing polymetallic vein-type deposits: Implications for host minerals from the Freiberg district, Eastern Erzgebirge, Germany. - Ore Geology Reviews 28, Spec. Issue 1, 1-31.
- 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.
- Sveshnikova O. L., Rakcheyev A. D. (1966): Owyheeite from the Darasun ore fields (Eastern Transbaikal). -Dokl. Acad. Sci. USSR, Earth Sci., 165, 144-146.
- Svešnikova O. L. (1975): Chimičeskij sostav i klassifikacija sulfoantimonidov svinca i serebra. - Novye dannye o mineralach SSSR 24, 107-119.
- Svešnikova O. L. (1976): Mikrotverdosť sul'foantimonitov svinca i serebra. - Novye dannye o mineralach SSSR 25, 193-199.
- Svešnikova O. L., Jermilov V. V. (1985): Novyj tip serebrjanoj mineralizacii v Primorje. - Novye dannye o mineralach SSSR 32, 106-118.
- Škvor V., Watznauer A. (1968): Geology of the Krušné hory (Erzgebirge) Mountains. Guide to Excursion 10 AC, Czechoslovakia, German Democratic Republic. -Int. Geol. Congress, XXIII Ses., Prague. Geol. Survey of Czechoslovakia, 36 pp.
- Uytenbogaardt W. (1967): Results of Vickers Hardness measurements on ore minerals, achieved in different laboratories since 1956. Second summary, 1967.
  Publ. Nr. 46, Dep. Mineral. Petrol., Inst. Earth Sci., Free Univ., Amsterdam.
- Uytenbogaardt W., Burke E. A. J. (1971): Tables for microscopic identification of ore minerals. - Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, London, New York, 430 pp.
- Weber W. (1986): Der Freiberger Bergbau. *Lapis* **11**, 7-8, 13-27.
- Weber W. (1992): Das Freiberger Bergrevier. In: Exkursionführer VFMG Sommertagung, Freiberg, Sachsen, 18.- 21. September 1992.
- Witzke T., Rank K. (1991): Owyheeit eine mineralogische Kostbarkeit der Freiberger Erzgänge. - Aufschluss (Heidelberg) 42, 101-104.