Výskyt vzácného Ag-Hg sulfidu - imiteritu - v materiálu z haldy dolu Lill (černojamské ložisko), březohorský rudní revír, Česká republika

The occurrence of rare Ag-Hg sulfide - imiterite - in dump material of the Lill mine (černojamské deposit), the Březové Hory base metal ore district, Příbram (Czech Republic)

JAKUB PLÁŠIL¹⁾, JIŘÍ SEJKORA¹⁾, JIŘÍ LITOCHLEB¹⁾ A PAVEL ŠKÁCHA²⁾

¹⁾ Národní muzeum, Václavské náměstí 68, 115 79 Praha 1
 ²⁾ Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Albertov 6, 128 43 Praha 2

PLÁŠIL J., SEJKORA J., LITOCHLEB J., ŠKÁCHA P. (2009): Výskyt vzácného Ag-Hg sulfidu - imiteritu - v materiálu z haldy dolu Lill (černojamské ložisko), březohorský rudní revír, Česká republika. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **17/2**, 62-68. ISSN: 1211-0329.

Abstract

A rare Ag-Hg sulfide, imiterite, was found at mine dump of the mine Lill, the Černojamské ore deposit, Příbram, central Bohemia (Czech Republic). Imiterite forms crystals up to 0.5 mm in length with metallic luster forming aggregates in small cavity of gangue represented by dominant quartz/dolomite-ankerite with minor calcite and siderite. In reflected light it is greyish white with bireflectance (bluish - greish pink) and anisotropic with rotation tints in shades greish blue to reddish brown. It has a mean VHN (20 g load) of 126 (115-133) kp.mm⁻² with K_{VH} 1.16. Imiterite is monoclinic, space group $P2_1/c$, the unit-cell parameters refined from the X-ray powder data are: a 4.038(1), b 8.006(1), c 6.582(1) Å, β 107.09(2)° and V 203.4(3) Å³. Its chemical composition (mean of 7 points), Ag 45.34, Hg 41.63, Bi 0.05, As 0.18, S 12.85, total 100.05 wt. % corresponds to empirical formula Ag_{2.04}Hg_{1.01}As_{0.01}S_{1.94} on the basis of 5 *apfu*. The ore minerals, arsenopyrite, Hg-rich galena, pyraragyrite, sphalerite and stephanite were determined in close association and data for their chemical composition are given. The studied imiterite probably represents one of the youngest results of crystallization in low-temperature conditions (T < 100 °C).

Key words: imiterite, Ag-Hg mineralization, chemical composition, powder X-ray diffraction, Vickers microhardness, mineralogy, Lill mine, Příbram, Central Bohemia, Czech Republic

Úvod

Halda dolu Lill v sz. okrajové části městské zástavby Příbrami, kterým byl od poloviny 19. století báňsky prozkoumáván černojamský žilný systém (černojamské ložisko) v sv. části březohorského rudního revíru, poskytla od počátku 90. let 20. století, díky postupnému rozvážení před následnou aplanací, mineralogicky jedinečný sbírkový a zejména studijní materiál, reprezentující různé paragenetické typy rudní mineralizace. Probíhající podrobný mineralogický výzkum vzorků shromážděných za období let 1990 - 2001 stále přináší nové poznatky o primární a supergenní mineralizace této části březohorského revíru. Základní charakteristika černojamského ložiska je uvedena v příspěvku Plášila et al. (2005).

V rámci zmíněného mineralogického výzkumu byl v křemen-karbonátové žilovině s Ag-Sb-Pb-Zn zrudněním identifikovám vzácný Ag-Hg sulfid - imiterit, jehož krystaly dosahují velikosti 0.5 mm. Geochemické uplatnění rtuti v procesu minerogeneze černojamského ložiska naznačila již přítomnost 13.62 - 16.77 hm. % Hg ve stříbře nalezeném v haldovém materiálu dolu Lill v roce 2001 P. Škáchou (anal. V. Šrein). Výsledky studia imiteritu a asociujících minerálů jsou uvedeny v předloženém příspěvku.

Charakteristika dosavadních výskytů imiteritu

Imiterit - Ag₂HgS₂ byl jako nový minerální druh popsán v roce 1985 z Ag-Hg ložiska Imiter v Džebel Sarhru v marockém Antiatlasu (Guillou et al. 1985). Vyskytl se v asociaci s metalickým stříbrem, Ag-amalgamy s obsahem 18 - 30 hm. % Hg, akantitem, cinabaritem a freibergitem. Vznik bohatých akumulací Ag-Hg rud je spojován s etapovitě se uplatňujícími procesy metamorfní a hydrotermální remobilizace kovů z původní stratiformní sulfidické mineralizace v prekambrických horninách a zejména se supergenními procesy cementačního charakteru (Guillou et al. 1985; Rojkovič 1992; Tuduri et al. 2006; Barral et al. 2009).

Ve formě mikroskopických inkluzí, drobně zrnitých agregátů nebo i několik milimetrů velkých prizmatických krystalů je dosud imiterit znám z osmi lokalit na světě (Weiss et al. 2009; (http://www.mindat.org./min-2020. html) a ze dvou, resp. tří lokalit v České republice. Ze zahraničních lokalit přinášejí podrobnější charakteristiku imiteritu pouze práce Guillou et al. (1985) a Walenty a Hesse (1985).

V České republice byl imiterit popsán z jáchymovského rudního revíru (Ondruš et al. 2003). V dolomitové žilovině s Ni-arsenidy, stříbrem, Hg-stříbrem a cinabaritem vzácně vytváří inkluze a 12 x 4 µm velké lamelární krystalky v arsenpolybasitu nebo až 200 µm velké protáhlé agregáty - mikrosrůsty s akantitem a cinabaritem, příp. nesouvislé lemy kolem zrn Hg-stříbra (s 24.11 - 34.62 hm. % Hg).

V příbramském uran-polymetalickém revíru byl Ag-Hg-S minerál blízký imiteritu zjištěn v regenerovaném monometalickém Ag-zrudnění hájeckého žilného uzlu (šachta č. 21 Háje) v asociaci s pyrargyritem, stefanitem, Hg-stříbrem, akantitem, goethitem a coffinitem (Scharmová et al. 1987). Chemické složení Ag = 41.28, Hg = 39.92, S = 18.31 odpovídá empirickému vzorci Ag_{2.01}Hg_{1.05}S_{2.48} (báze 5 *apfu*) nebo Ag_{1.99}Hg_{1.04}S_{2.97} (báze 6 *apfu*) (Schar-

mová, Kühn 1988; Litochleb, Šrein 1994; Litochleb et al. 1999). Výzkum této chemicky zajímavé fáze však nebyl dosud dokončen.

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 Zeiss Jena. Mikrotvrdost minerálů stříbra byla měřena pomocí mikrotvrdoměru PMT-3 s Vickersovým indentorem (cejchováno na krystalu halitu při závaží 5 g) s použitým závažím 20 g a dobou expozice indentoru 15 s. Průměrná hodnota mikrotvrdosti byla vypočtena z 10 měření (stefanit) a 20 měření (imiterit, pyrargyrit) v různých zrnech.

Rentgenová prášková difrakční data imiteritu byla získána pomocí difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, anal. J. Plášil) za podmínek: 40 kV, 40 mA, záření CuKα. Pro minimalizaci vlivu pozadí difrakčního záznamu byly práškové preparáty naneseny pomocí acetonu na nosič zhotovený z monokrystalu Si.

Fázová analýza difrakčního záznamu byla provedena pomocí software DIFFRACplus EVA (Bruker) s databází ICDD PDF-2 (2009). Pozice difrakčních maxim byly upřesněny profilovým fitováním pomocí tvarové funkce pseudo-Voigt, korigované na asymetrii (full-axial model) pomocí programu TOPAS (Bruker). Mřížkové parametry byly zpřesněny s použitím strukturních dat udávaných Guillou et al. (1985) pomocí programu Unit-Cell (Holland, Redfern 1997), pracujícím na základě metody nelineárních nejmenších čtverců.

Chemické složení studovaných minerálních fází bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta MU, Brno, anal. R. Škoda a J. Sejkora) za podmínek: WD analýza, 25 kV; 5 nA a průměr svazku elektronu 20 μ m (imiterit, stefanit) a 20 nA a 1 μ m (ostatní sulfidy). Jako standardy byly použity Ag (AgLa), Bi (BiM β), Bi₂Te₃ (TeL β), CdTe (CdL β), chalkopyrit (SK α), Co (CoK α), Cu (CuK α), FeS₂ (FeK α), HgTe (HgM α), Mn (MnK α), pararammelsbergit



Obr. 1. Hypidiomorfní rýhované krystaly imiteritu srůstající se stefanitem, foto P. Škácha, šířka obrázku 3 mm.



Obr. 2 Krystaly imiteritu (bílý) obrůstající starší částečně alterované krystaly stefanitu (tmavý). Šířka obrázku 800 μm, BSE foto J. Sejkora.



Tabulka 1 Rentgenová prášková data imiteritu

h	k	1	I _{obs}	d _{obs}	d_ _{calc}	I _{calc}
0	1	1	27	4.949	4.946	23
0	2	0	24	4.004	4.004	15
-1	1	1	12	3.459	3.457	4
0	2	1	4	3.377	3.377	10
0	0	2	24	3.145	3.145	43
0	1	2	26	2.927	2.927	3
-1	0	2	11	2.889	2.891	27
-1	2	0	17	2.775	2.779	21
1	1	1	40	2.750	2.750	33
-1	1	2	(2.718	2.719	47
0	2	2	20	2.473	2.473	36
0	3	1	100	2.457	2.457	100
-1	2	2	4	2.344	2.344	33
-1	3	2	10	2.191	2.190	17
1	ו כ	ა ი	10	2.029	2.020	10
-1		2 1	2	1.9015	1.9011	14
1	2	2	9 8	1.8021	1.9075	6
0	2	2	10	1.8576	1.8574	1
_1	4	ñ	7	1 7770	1.0074	16
Ó	4	2	6	1 6888	1.6887	2
-1	3	3	4	1.6616	1 6618	16
0 0	3	3	2	1.6495	1.6488	2
-1	Õ	4	4	1.6343	1.6343	1
1	1	3	3	1.6164	1.6160	1
0	5	1	2	1.5519	1.5518	16
0	1	4	1	1.5432	1.5430	8
-1	5	1	2	1.4777	1.4776	3
1	4	2	8	1.4645	1.4645	14
0	5	2	1	1.4271	1.4270	8
1	3	3	1	1.4023	1.4034	16
-2	4	2	1	1.3863	1.3843	6
0	6	0	3	1.3345	1.3345	4
1	1	4	1	1.3088	1.3084	2
1	2	4	1	1.2590	1.2589	2
0	6	2	1	1.2287	1.2285	3
-1	6	2	1	1.2110	1.2117	3
3	1	1	1	1.1802	1.1808	1
1	5	3	1	1.1494	1.1491	2
2	3	3	1	1.1312	1.1310	5
-1	0	0	<1	1.0962	1.0968	T A
1	6	1	1	1.0054	1.0055	4
- 1	0	4	< I	1.0339	1.0337	<u> </u>

Obr. 3 Krystaly imiteritu (bílý) srůstající s alterovanými krystaly stefanitu (tmavý). Šířka obrázku 300 μm, BSE foto J. Sejkora.

(NiKα, AsLβ), PbCl₂ (ClKα), PbS (PbMα), PbSe (ŠeLβ), Sb (SbLβ) a ZnS (ZnKα). 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).

Makroskopický popis vzorku s imiteritem

Studovaný vzorek je tvořen křemen-karbonátovou žilovinou s úlomky černozelené horniny a masivními partiemi jemně až středně zrnitého tmavě žlutohnědého sfaleritu s metakrystaly galenitu o hraně do 7 mm. Z karbonátů převažuje šedobílý až béžový dolomit - ankerit nad kalcitem a sideritem. Několik milimetrů velké zrnité agregáty pyragyritu jsou vázány na dolomit - ankeritové žilky. Imiterit a stefanit tvoří 0.X mm velké stříbřitě šedé, kovově lesklé krystalky, nasedající na krystaly čirého křemene v drobné drúzové dutince o rozměrech 5 x 5 x 5 mm (obr. 1), vyvinuté v šedém hřebenovitém až drobnozrnném křemeni centrální části textury. Křemen obsahuje hojné 0.0X mm velké idiomorfní krystalky arsenopyritu. Pyrargyrit a imiterit + stefanit se ve vzorku vyskytují většinou odděleně.

Imiterit

Hypidiomorfní metakrystaly imiteritu o velikosti do 260 - 530 x 530 µm obrůstají a korodují krystaly staršího stefanitu (obr. 2, 3). V odraženém světle je imiterit šedobílý s odrazností vyšší než má asociující stefanit, bireflexní (modravé až šedorůžové efekty) a anizotropní (šedomodré až červenohnědé efekty). Některé partie jeho krystalů o rozměru 30 - 230 x 500 µm jsou opticky zřetelně nehomogenní a obsahují nepravidelné shluky 1 - 2 µm velkých inkluzí Hg-bohatého galenitu s vyšší odrazností. Měření mikrotvrdosti bylo prováděno pouze v opticky homogenních partiích krystalů. Hodnota mikrotvrdosti je 126 (115 - 133) kp . mm⁻² s koeficientem anizotropie tvrdosti K_{VH} = 1.16. Guillou et al. (1985) uvádějí nižší hodnotu 86 kp . mm⁻², která je ovlivněna použitým závažím o hmotnosti 100 g.

V rentgenovém práškovém difrakčním záznamu (tab. 1) imiteritu z Příbrami se výrazně projevila přednostní orientace preparátu, a to dominantní intenzitou difrakce při d_{031} = 2.457 Å. Podle práškových difrakčních dat získaných v odlišné difrakční geometrii (Debye-Scherrer), která uvádějí Gouillou et al. (1985), je nejintenzivnější difrakcí d_{111} = 2.75 Å. Tato difrakce též vykazuje nejvyšší hodnotu intenzity v teoretickém práškovém záznamu. Mřížkové parametry imiteritu _ z Příbrami se neliší více než o 2o od parametrů uváděných Gouillou et al. (1985), které byly získány studiem imiteritu z ložiska Imiter na monokrystalovém difraktometru (tab. 2).

V rentgenovém práškovém difrakčním záznamu byla nalezena, vedle dominujících difrakčních maxim náležejících imiteritu, i maxima další, přiřaditelná stefanitu, pyragyritu a křemeni.

Podle BSE obrazu je studovaný imiterit chemicky homogenní a při studiu jeho chemického složení (tab. 3) byly zjištěny jen minoritní obsahy As (do 0.03 apfu) a v části zrn i Bi (do 0.005 apfu). Jeho empirický vzorec (průměr 7 analýz) je možno na bázi 5 apfu vyjádřit jako $Ag_{2.04}Hg_{1.01}As_{0.01}S_{1.94}$.

Minerály zjištěné v asociaci s imiteritem

Arsenopyrit

Vytváří skupiny idiomorfních metakrystalů o velikosti 20 - 50 µm zarůstajících do žiloviny (obr. 4). Podle BSE obrazu je arsenopyrit chemicky nehomogenní; vedle dominantní SbAs, izomorfie (obsahy Sb v rozmezí 0.01 -0.05 apfu) se projevuje i SAs izomorfie, zjištěný poměr As/ S - 0.82 až 0.93 indikuje vznik studovaného arsenopyritu v relativně As chudším prostředí. Koeficienty empirického vzorce jsou uvedeny v tabulce 4.

Hg bohatý galenit

zjištěny nepravidelné shluky vysoce odrazných inkluzí o

velikosti pouze 1 - 2 µm (obr. 5). Velikost těchto inkluzí neumožňuje kvantitativní chemickou analýzu, podle WD scanů obsahují podstatné zastoupení Pb, Hg a S (a současně neobsahuje Ag, tj. scany nejsou ovlivněny okolním imiteritem). V současné době není znám žádný minerální druh odpovídající tomuto složení a proto se domníváme, že se může jednat o Hg-bohatý galenit jako relikt struktury vzniklé úplným zatlačením galenitu imiteritem.

Pyrargyrit

V nábrusech pyrargyrit tvoří alotriomorfní zrna, na okrajích tmavě červeně prosvítající. V odraženém svět-

Tabulka 2 Mřížkové parametry imiteritu z Příbrami (pro monoklinickou prostorovou grupu P2,/c)

	imiterit, Příbram (tato práce)	imiterit (Guillou et al. 1985)
a [Å]	4.041(2)	4.039(1)
b [Å]	8.007(1)	8.0052(6)
c [Å]	6.582(1)	6.580(1)
β[°]	107.14(2)	107.11(2)
V [ų]	203.52(7)	203.3(1)

Tabulka 3 Chemické složení imiteritu (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7
Ag	45.34	44.56	45.13	45.27	46.05	44.87	45.44	46.03
Hg	41.63	42.04	42.45	41.03	41.43	41.13	41.54	41.79
Bi	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.13	0.05
As	0.18	0.38	0.00	0.24	0.16	0.18	0.24	0.09
S	12.85	12.68	12.86	12.78	12.83	13.01	12.78	13.02
total	100.05	99.65	100.45	99.32	100.46	99.39	100.13	100.98
Ag*	2.038	2.019	2.029	2.045	2.061	2.019	2.043	2.047
Hg*	1.006	1.024	1.026	0.997	0.997	0.995	1.005	0.999
Bi*	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.003	0.001
As*	0.012	0.024	0.000	0.016	0.010	0.012	0.015	0.005
S*	1.943	1.932	1.945	1.942	1.932	1.969	1.934	1.947

* koeficienty empirických vzorců vypočtené na bázi 5 apfu.



V agregátech imiteritu byly Obr. 4. Srůstající idiomorfní chemicky zonální krystaly arsenopyritu v sideritové žilovině. Šířka obrázku 200 µm, BSE foto J. Sejkora.

le je bílý se šedomodrým odstínem, zřetelně anizotropní (různé odstíny karmínově červené barvy) a vykazuje tmavě červené vnitřní reflexy. Hodnota mikrotvrdosti 126 (116 - 138) kp . mm⁻² s koeficientem anizotropie tvrdosti K_{vH} = 1.19 odpovídá tabelárním údajům 68 - 165 kp . mm⁻² při závaží 20 g, resp. hodnotám změřeným v řezech orientovaných kose k protažení krystalů 116 - 138 kp . mm⁻² (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. Empirický vzorec studovaného pyrargyritu (průměr 6 bodových analýz) je



Tabulka 4 Chemické složení arsenopyritu a pyrargyritu (hm. %)

arsenopyrit					pyrargyrit					
	1	2	3	mean	1	2	3	4	5	6
Ag	0.00	0.00	0.00	59.90	59.85	59.95	59.85	60.68	59.10	59.97
Fe	33.89	34.38	33.56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	0.12	0.10	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sb	3.76	0.85	1.61	22.75	23.01	23.07	21.91	22.17	23.02	23.32
As	39.97	42.14	43.17	0.22	0.26	0.28	0.16	0.31	0.16	0.16
S	20.80	21.13	19.87	17.02	17.19	17.15	16.69	16.65	17.31	17.12
total	98.53	98.60	98.34	99.88	100.30	100.45	98.61	99.80	99.59	100.56
Ag*	0.000	0.000	0.000	3.047	3.027	3.030	3.089	3.106	2.999	3.032
Fe*	0.999	1.001	0.995	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn*	0.003	0.003	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sb*	0.051	0.011	0.022	1.025	1.031	1.033	1.002	1.005	1.035	1.045
As*	0.879	0.914	0.954	0.016	0.019	0.020	0.012	0.023	0.012	0.012
S*	1.068	1.071	1.026	2.912	2.924	2.916	2.898	2.866	2.955	2.912
báze	3	3	3	7	7	7	7	7	7	7

* koeficienty empirických vzorců vypočtené na bázi uvedené v tabulce.

Tabulka 5 Chemické složení sfaleritu a stefanitu (hm. %)

		sfal	erit		stefanit			
	mean	1	2	3	mean	1	2	3
Ag	0.02	0.04	0.03	0.00	67.84	68.69	69.23	65.62
Fe	1.01	0.70	1.18	1.16	0.00	0.00	0.00	0.00
Cd	0.30	0.43	0.20	0.28	0.00			
Zn	66.30	66.63	66.01	66.26	0.00	0.00	0.00	0.00
Sb	0.00	0.00	0.00	0.00	15.45	15.26	15.72	15.38
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	0.33	0.17	0.26
S	32.79	32.61	32.86	32.90	15.57	15.40	15.46	15.86
total	100.43	100.41	100.28	100.60	99.12	99.67	100.59	97.11
Ag *	0.000	0.000	0.000	0.000	5.052	5.108	5.112	4.935
Fe *	0.018	0.012	0.020	0.020	0.000	0.000	0.000	0.000
Cd *	0.003	0.004	0.002	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn *	0.986	0.993	0.981	0.983	0.000	0.000	0.000	0.000
Sb *	0.000	0.000	0.000	0.000	1.019	1.005	1.029	1.025
As *	0.000	0.000	0.000	0.000	0.027	0.035	0.018	0.029
S *	0.994	0.991	0.996	0.995	3.901	3.853	3.841	4.012
báze	2	2	2	2	10	10	10	10
* koeficienty empirických vzorců vypočtené na bázi uvedené v tabulce.								

Obr. 5. Velmi drobné inkluze Hg-bohatého galenitu (bílý) v imiteritu (šedý) srůstajícím se stefanitem (tmavý). Šířka obrázku 300 µm, BSE foto J. Plášil.

 $\begin{array}{ll} \mbox{možno vyjádřit na bázi 7 apfu} \\ \mbox{jako} & \mbox{Ag}_{3.05}(\mbox{Sb}_{1.03}\mbox{As}_{0.02})_{\Sigma 1.05} \\ \mbox{S}_{2.92}. \end{array}$

Sfalerit

Alotriomorfní zrna jsou v nábrusu nepravidelně rozptýlena v sideritu s metakrystaly arsenopyritu a jen ojediněle srůstají s chalkopyritem.

Podle BSE obrazu homogenní sfalerit obsahuje vedle zcela minoritních obsahů Ag (tab. 5), nevelké obsahy Fe (0.01 - 0.02 *apfu*) a Cd (0.002 - 0.004 *apfu*). Jeho empirický vzorec (průměr 3 bodových analýz) je možno na bázi 2 *apfu* vyjádřit jako (Zn_{0.99} Fe_{0.02})_{51.01}S_{0.99}.

Stefanit

Stefanit těsně srůstá s mladším imiteritem, kterým je korodován a uzavírán jako alotriomorfní zrna. V odraženém světle je šedobílý, ve srůstech s imiteritem světle šedý, opticky homogenní, anizotropní (hnědé až šedozelené barevné efekty). Hodnota mikrotvrdosti 74 (69 - 82) kp . mm⁻² při koeficientu tvrdosti K_{VH} = 1.19 je srovnatelná s tabelárními údaji (Young, Millman 1963 - 1964; Uytenbogaardt, Burke 1971), ale nižší než uvádějí Kašpar et al. (1984) - 104 (107 - 114) kp . mm⁻² při 20 g (Třebsko) nebo Čvileva et al. (1988) -112 - 130 kp . mm⁻² při závaží 10 - 20 g. Rozdíly v hodnotách různých autorů jsou patrně způsobeny různou krystalografickou orientací měřených řezů a anizotropií tvrdosti v těchto řezech. V porovnání s hodnotami Younga a Millmana (1963 - 1964), naměřenými při závaží 25 g, odpovídá mikrotvrdost stefanitu z haldy dolu Lill hodnotám pro řezy v pásmu (110) - (010), tj. 50 -110, resp. 73 - 108 kp . mm⁻².

Při studiu chemického složení stefanitu (tab. 5) byly lic. zjištěny minoritní obsahy As v rozmezí 0.02 - 0.03 apfu, v zá jeho empirický vzorec (průměr 3 bodových analýz) je aso možno na bázi 10 *apfu* vyjádřit jako Ag_{5.05}(Sb_{1.02}As_{0.03})_{Σ1.05}

 $S_{3.90}$. Zpřesněné mřížkové parametry stefanitu, *a* = 7.839(3) Å, *b* = 12.470(4) Å, *c* = 8.535(3) Å, *V* = 834.3(4) Å³ (pro ortorombickou prostorovou grupu *Cmc2*₁), jsou ve dobré shodě s údaji publikovanými pro As chudé stefanity (např. Ondruš et al. 2003).

Závěr

Rtuť je minoritním prvkem, který se často uplatňuje ve starších monoascenzích polymetalické mineralizace s poklesem koncentrace s hloubkou (Píša 1966). Pro vznik rtutí obohacených minerálních fází (Hg-stříbro a amalgamy stříbra s různým poměrem Ag/Hg) předpokládají Zakrzewski a Burke (1987) remobilizaci rtuti demerkurizací sfaleritu. V příhodných pTX podmínkách v závislosti na aktivitě S-2 dochází buď ke krystalizaci cinabaritu nebo k projevům nízkoteplotní Hg-metasomatózy staršího metalického stříbra, příp. ke vzniku imiteritu (proces ascendenční nebo descendenční cementace). V pozici mladšího minerálu zatlačujícího minerály stříbra nebo galenit je imiterit popisován na řadě lokalit (Guillou et al. 1985; Ondruš et al. 2003; Bindi et al. 2006). Vznik imiteritu stejně jako akantitu, stříbra, Hg-stříbra, eugenitu a luanheitu, asociujícími s oxidickými fázemi spojují Leverett et al. (2005) se supergenními procesy. V hydrotermálních podmínkách byl imiterit syntetizován při teplotě kolem 70 °C (Mernissi 1989 in Barral et al. 2009).

Na rozdíl od nedalekého komplexního uran-polymetalického revíru Příbram a ložisek Vrančice a Radětice, kde vazba rtuti na metalické stříbro byla zjištěna již v polovině 80. let 20. století (přehled in Litochleb et al. 1999), obdobné poznatky pro březohorský revír přinesl až mineralogický výzkum o deset let později (Litochlebová et al. 1995; Litochleb et al. 2000). Na přítomnost zvýšených koncentrací rtuti (0.0X až 0.X %) v březohorském stříbře z různých žil v hloubkovém intervalu 12. - 19. patra poprvé upozornili Trdlička a Hoffman (1972).

Z primárních minerálů, podílejících se na žilné výplni stříbronosných polymetalických žil březohorského revíru, je jediným koncentrátorem izominerální rtuti sfalerit II. generace, který patří k nejrozšířenějším rudním minerálům (někdy převažuje nad galenitem). Podle výsledků dostupných kvantitativních chemických analýz obsahuje sfalerit II průměrně 0.0033 hm. % Hg (ložisko Březové Hory, Ševčinská žíla; Blüml 1975) a 0.0252 hm. % (ložisko Bohutín, Klementská žíla; Píša 1966). Maximální zjištěný obsah 0.199 hm. % v jednom vzorku sfaleritu I + II z Klementské žíly patrně indikuje přítomnost samostatného minerálu bohatého rtutí (Píša 1966).

V případě zjištění imiteritu v polymetalické mineralizaci na dole Lill lze jeho vznik spojovat s nízkoteplotními (T < 100 °C) hydrotermálními procesy descendenčně cementačního charakteru (redukční prostředí) patrně za účasti meteorických vod a s projevy Hg-metasomatózy starších minerálních fází - galenitu a stefanitu. Podle Žáka a Dobeše (1991) se vliv mělce cirkulujících fluid povrchového odvození uplatňuje právě v nejmladších vývojových stadiích polymetalických ložisek březohorského revíru. Lze předpokládat, že rtuť byla do roztoků uvolněna supergenní alterací v žilné výplni hojného sfaleritu nebo z okoložilných hornin - neoproterozoických černých břidlic. Přítomnost stefanitu indikuje nízké teploty ≤ 150 °C v závěrečné fázi vývoje studované stříbronosné sulfidické asociace (viz Kašpar et al. 1984; 1992).

Černojamský žilný systém v úseku dolu Lill v Příbrami představuje druhý výskyt imiteritu v České republice, resp. třetí, pokud zahrneme i fázi blízkou imiteritu z hájeckého žilného uzlu uran-polymetalického revíru Příbram. Rozměry krystalů imiteritu z dolu Lill umožnily nejen chemické studium pomocí elektronové mikrosondy, ale současně také provést rentgenovou difrakční analýzu s zpřesněním mřížkových parametrů a stanovit přesnější hodnoty mikrotvrdosti.

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.

Literatura

- Barral J.-P., Favreau G., Lheur C. (2009): Der grosste Silberbergbau Marokkos: Geologie, Bergbaugestchichte und Mineralien. - *Lapis* 34, 12, 15-43, 62.
- Bindi L., Spry P. G., Pratesi G. (2006): Lenaite from the Gies gold-silver telluride deposit, Judith Mountains, Montana, USA: occurrence, composition, and crystal structure. - *Can. Mineral.* 44, 207-212.
- Blüml A. (1975): Mineralogie březohorských rudních žil. -In: Sbor. ref. Konf. k 100. výročí dosažení svislé hloubky 1000 m na jámě Vojtěch na Březových Horách, Příbram 3. - 4. 9. 1975, 88-123. ZP ČSVTS RD n.p. Příbram, Nár. techn. mus. Praha.
- Čvileva T. N., Bezsmertnaja M. S., Spiridonov E. M. (1988): Spravočnik - opredělitel´ rudnych mineralov v otražennom svete. - Izd. Nedra, Moskva.
- Guillou J.-J., Monthel J., Picot P., Pillard F., Protas J., Samma J.-C. (1985): L'imitérite, Ag₂HgS₂, nouvelle espéce minérale, propriétes et structure cristalline. -*Bull. Minéral.* **108**, 457-464.
- Kašpar P., Langrová A., Řídkošil T. (1992): Podmínky vzniku a fyzikálně chemické parametry stefanitu. - In: Sbor. Konf. Stříbrné minerální asociace v Československu, Donovaly 9. - 11. června 1992, 65-68. Dům techn. Ústí nad Labem.
- Kašpar P., Řídkošil T., Šrein V. (1984): Genetické postavení stefanitu na některých ložiscích ČSSR. - In: Sbor. Symp. Horn. Příbram ve vědě a techn., sekce Geologie, mineralogie a geochemie ložisek drahých kovů Au a Ag, 309-326. Příbram.
- Laugier J., Bochu B. (2004): LMGP-Suite Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments, by Jean laugier and Bernard Bochu, ENSP/Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, BP 46. 38042 Saint Martin d'Hères, France. WWW: http://www.inpg. fr/LMGP and http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/Imgp/
- Lewerett P., McKinnon A. R., Williams P. A. (2005): Supergene geochemistry of the Endeavor ore body, Cobar, NSW, and relationships to other deposits in the Cobar Basin. - In: Regolith 2005 - Ten Years of CRC LEME (I. C. Roach, ed.), 191-194.
- 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., 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. - Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 8, 145-156.
- 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.
- 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**, 3-4 (Jáchymov Issue II), 19-147.
- Píša M. (1966): Minerogeneze Pb-Zn-ložiska v Bohutíně u Příbrami. - Sbor. geol. Věd, Ř. LG 7, 5-164.
- 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.
- Rojkovič I. (1992): Striebronosná mineralizácia v proterozoiku Kanady a Maroka. - In: Sbor. Konf. Stříbrné minerální asociace v Československu, Donovaly 9. - 11. června 1992, 122-127. Dům techn. Ústí nad Labem.
- Scharmová M., Kühn P. (1988): Studium vztahu Ag Hg ve vybraných vzorcích rud příbramské oblasti. - In: Sbor. Moderní metody v aplikované mineralogii, 95-96. Dům techn. ČSVTS. Ústí nad Labem.

- Scharmová M., Kühn P., Novák L., Szelcsányová J. (1987): Studium vybraných vzorků stříbrné mineralizace. - In: Závěrečná zpráva projektů vyhledávacího a předběžného průzkumu. Komplexní uran-polymetalické ložisko Příbram. Surovina: Ag-rudy. Příl. Č. B 2/6, 127-166. MS, DIAMO, s.p., Spr. uran. lož., o.z., Příbram (archiv).
- Trdlička Z., Hoffman V. (1973): Příspěvek k chemismu ryzího stříbra v ČSSR. - Čas. Nár. Muz., Odd. přírodověd. 140, 139-142.
- Tuduri J., Chauvet A., Ennaciri A., Barbanson L. (2006): Modele de formation du gisement d'argent d'Imiter (Anti-Atlas Oriental, Maroc). - Comptes Rendus Géosci. 338, 4, 253-261.
- Uytenbogaardt W., Burke E. A. J. (1971): Tables for microscopic identification of ore minerals. - Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, London, New York.
- Young B. B., Millman A. P. (1963 1964): Microhardness and Deformation Characteristics of Ore Minerals. -*Trans. Inst. Mining. Metallurgy* **73**, 7, 437-466.
- Walenta K., Hess H. (1985): Imiterit, ein silber- und quecksilberhaltiges Sulfidmineral von Ramsbeck im Sauerland. - Aufschluss 36, 209-215.
- Weiss S., Hochleitner R. Braeger M. (2009): Steckbrief Imiterit: Die komplete Information über das Silber-Sulfid. - Lapis 34, 12, 10-13.
- Zakrzewski M. A., Burke E. A. J. (1987): Schachnerite, paraschachnerite and silver amalgam from Sala mine, Sweden. - *Mineral. Mag.* **51**, 318-321.
- Žák K., Dobeš P. (1991): Stable isotopes and fluid inclusions in hydrothermal deposits: The Příbram ore region. - Rozpr. Čs. Akad. Věd, Ř. matem. a přír. Věd, 3-109.
- http://www.mindat.org./min-2020.html:Imiterite:mineral information and data.