

Příspěvek k chemickému složení minerálů skupiny pearceit-polybazit z Vrančic u Příbrami (Česká republika)

Contribution to chemical composition of the minerals of pearceite-polybasite group from Vrančice near Příbram (Czech Republic)

JIŘÍ SEJKORA¹⁾, PETR PAULIŠ²⁾, JIŘÍ LITOCHEB¹⁾ A FRANTIŠEK NOVÁK[†]

¹⁾ Národní muzeum, Václavské náměstí 68, 115 79 Praha 1

²⁾ Smíškova 564, 284 01 Kutná Hora

SEJKORA J., PAULIŠ P., LITOCHEB J., NOVÁK F. (2010): Příspěvek k chemickému složení minerálů skupiny pearceit-polybazit z Vrančic u Příbrami (Česká republika). - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **18/2**, 23-31. ISSN: 1211-0239.

Abstract

Three members of pearceite-polybasite group were found in samples from the Pošepný vein, Alexandr mine, Vrančice near Příbram, central Bohemia (Czech Republic). Polybasite forms there well-developed greyish-black pseudo-hexagonal tabular crystals up to 3 - 6 mm in size in cavities of calcite-quartz-chalcopyrite gangue in association with galena, sphalerite, hematite, tetrahedrite, pyrite and silver. Cupropearceite and cupropolybasite were identified as part of oscillatory zoned greyish-black pseudohexagonal tabular crystals up to 3 mm in cavities of calcite gangue in association with chalcocite, stromeyerite and bornite. The representative chemical analysis for all described minerals and comparison with published data are given. The high copper contents up to 6.84 *apfu* were determined in a part of analyses of cupropearceite indicating that in the structure module $[M_6T_2S_7]^{2-}$ the *M*-position is fully occupied by Cu atoms. Regular minority contents of chlorine (0.03 - 0.07 *apfu*) in all studied samples from Vrančice are also interesting, up to now presence of chlorine was not described in the minerals of this group.

Key words: cupropearceite, cupropolybasite, polybasite, pearceite-polybasite group, chemical composition, Vrančice near Příbram, Czech Republic

Úvod

Minerály skupiny pearceit-polybazitu jsou poměrně vzácné nízkoteplotní hydrotermální nerosty, které se vyskytují převážně na žilách Ag, resp. Ag-Pb-Zn nebo Ag-Co-Ni formace a na subvulkanických ložiskách. Většinou jsou provázeny ryzím stříbrem a Ag-sulfidy a Ag-sulfosolemi. V České republice byl polybazit popsán z Příbrami (přehled in Škácha, Plášil 2002), Vrančic (viz dále v textu), Jáchymova (Ondruš et al. 2003), Měděnce a Vejprt a znám je i z rudolfovského rudního revíru. Pearceit je uváděn z Vrančic (Kohout, Blüml 1995), Jáchymova (Ondruš et al. 2003), Měděnce, Moldavy (Fengl et al. 1981) a v severočeské křídě provází uranové zrudnění ve tmelu pískovců a konglomerátů (Scharm 1991).

Na základě práce Frondela (1963) byly ve skupině pearceit-polybazitu vyčleněny dvě krystalograficky odlišné izomorfní řady se vzájemným zastupováním Sb-As: pearceit-antimonpearceit („malá“ základní cela s označením 111 a vyšším obsahem Cu) a polybazit-arsenopolybazit („dvojitá“ základní cela s označením 222 a nižším obsahem Cu). Harris et al. (1965) a několik dalších autorů popisují u polybazitu také existenci přechodné cely s označením 221 v blízké asociaci (identické vzorky) s celou typu 111. Později Hall (1967) experimentálně určil rozmezí stability těchto minerálních fází a zmiňuje roli Cu jako nezbytné součásti pro stabilitu jejich krystalových struktur. Ideální vzorec byl pro minerály této skupiny uváděn v podobě $(Ag,Cu)_{16}(Sb,As)_2S_{11}$.

Výsledky řady nových studií zaměřených na mineralogii této skupiny (Bindi et al. 2006a,b,c, 2007a,b; Evain

et al. 2006a,b) vedly k vypracování nové nomenklatury této minerální skupiny (Bindi et al. 2007c). Vzhledem k tomu, že jednotlivé strukturální varianty jsou polytypy, nová nomenklatura využívá jen dvě základní kořenová jména: pearceit a polybazit, v závislosti na hodnotě As/Sb poměru. V případě, že jsou dostupná i krystalografická data, lze ke kořenovému jménu připojit příponu kurzívou s označením polytypu (*Tac*, *T2ac* a *M2a2b2c*), která udává symetrii a rozměr základní buňky. Z dalších minerálů této skupiny byly dosud popsány selenopolybazit (Bindi et al. 2007b), kupropearceit a kupropolybazit (Bindi et al. 2007d). Vzhledem k existenci dvou pseudo-vrstevnatých modulů $A [M_6T_2S_7]^{2-}$ a $B [Ag_9CuS_4]^{2+}$ v krystalové struktuře lze obecný vzorec minerálů této skupiny vyjádřit jako $[M_6T_2S_7][Ag_9CuS_4]$, kde *M* = Ag, Cu a *T* = As, Sb (Bindi et al. 2007c,d).

Minerály této skupiny jsou v poslední době intenzivně studovány nejen z krystalografického hlediska (Márquez-Zavalía et al. 2008; Bindi, Menchetti 2009; Bindi, Pekov 2009 a další), ale také i jako materiály s vysokou iontovou vodivostí (např. Bindi et al. 2006b,c; Withers et al. 2008) s možnými technologickými aplikacemi např. v optice nebo mikroelektronice (Bindi et al. 2007d).

Charakteristika lokality

Ložisko polymetalických rud Vrančice je lokalizováno cca 1 km j. od Milína a 8 km j.v. od Příbrami (střední Čechy, Česká republika). Nejstarší zprávy o dolování rud stříbra a mědi v okolí Vrančic pocházejí z druhé poloviny 16. století. V roce 1947 zde byly po zjištění radioaktivních

anomálií zahájeny povrchové a důlní průzkumné práce, které postupně geologicky ověřily všechny čtyři hlavní žíly. Byly vyhloubeny jámy č. 1 (Alexandr) a č. 2 a proveden průzkum na úrovni 1. a 2. patra (Veselý 1982). Významnější uranové zrudnění však tehdy nebylo zjištěno a jámu Alexandr převzaly Rudné doly Příbram. Dobývány zde byly v období 1966 - 1976 a 1985 - 1991 polymetalické rudy zejména ze žíly Pošepný. Ve druhé polovině 70. let (1976 - 1980) byly na 7. až 10. patře (hlavně na žilách Hofmann nadložní a Slavík) prováděny rozsáhlejší průzkumné a dobývací práce na uran a v letech 1983 - 1984 byl v severním úseku žíly Pošepný na 6. patře těžen úsek se smíšeným uran-polymetalickým zrudněním. Veškerá těžba na ložisku byla ukončena v roce 1991.

Hlavní šachtou Alexandr s deseti patry a vedlejšími šachtami Jan, Slavík a Václav byly v poválečném období sledovány žíly Pošepný, Hofmann, Slavík a Babánek. Žíly o směru SZ - JV a obvyklé mocnosti od 5 do 250 cm prorážejí biotitový granodiorit blatenského typu a aplitické žuly s četnými xenolity dioritů, gabrodioritů a gaber endo-kontaktní zóny středočeského plutonického komplexu. Tento komplex žil s řadou odžilků tvoří cca 1500 m široké pásmo sz. směru, které je součástí tzv. vrančického bloku. Z ekonomického hlediska byla nejvýznamnější žílou žíla Pošepný (dříve Beschert Glück), směru SZ - JV se sklonem 50 - 90° k JZ a s kolísající mocností od 20 do 150 cm, nejčastěji od 20 do 70 cm (Suček 1993; Kafka ed. 2003).

Z ložiska Vrančice bylo dosud popsáno přes 90 minerálních druhů, jejichž přehled uvádějí Hyršl (1992), Kohout, Blüml 1995, Pauliš, Haake (1997) nebo Pauliš (2000). Rudní složku žilné výplně tvořily hlavně sfalerit, galenit s příměsí chalkopyritu, hematitu a goethitu. Zajímavý byl výskyt Zn-silikátu willemitu, jenž byl lokálně důležitou složkou rud. V žilovině převládají karbonáty řady generací nad křemenem a barytem (Malachov, Kouřimský 1956; Hanuš 1956; Hoffman 1961; Blüml et al. 1975; Litochleb 1982). Uranovou mineralizaci představují čočky a prožilky uraninitu uvnitř předrudních kalcitů.

Po mineralogické stránce jsou pro vrančické ložisko charakteristické vedle minerálů mědi zejména minerály

stříbra. Část stříbra je vázána ve výplni staršího polymetalického stadia, dominantní stříbrem bohatá parageneze žíly Pošepný je však spjata až s mladším nízkoteplotním Cu-Ag stadiem regeneračního charakteru (Blüml et al. 1975; Blüml 1978; Žák, Dobeš 1991; Řídkošil et al. 1992). Na ložisku bylo dosud popsáno 12 minerálů Ag. Kromě převažujícího stříbra se dílčí asociace žíly Pošepný vyznačují jak zastoupením Cu-Ag-sulfidů (zejména stromeyerit), tak minerálů skupiny pearceit-polybazitu a pyrrargyritu.

Polybazit tvořil na ložisku krásné černé tabulkovité krystaly, které dosahovaly velikosti přes 1 cm (Bernard et al. 1981). Z dalších Ag-minerálů byly ve Vrančicích zjištěny akantit, amalgamy Ag, freibergit, jalpait, jodargyrit, mckinstyrit, miargyrit a stromeyerit (Blüml 1978; Kašpar 1995; Kašpar et al. 1995; Kašpar, Kotrlý 1987; Litochleb et al. 1999; Mrázek 1982; Šulcová, Kašpar 1986; Šrein et al. 1989).

Výskyty minerálů skupiny pearceit-polybazit byly na žíle Pošepný zaznamenány v polovině 70. let 20. století, nejprve v haldovém materiálu (nálezy dr. P. Černého), později přímo v žilné výplni v úrovni 8. patra šachty Alexandr (Blüml, Tacl 1975). Polybazit zde vytvářel poměrně velké (až do 10 mm), ocelově šedé a kovově lesklé pseudohexagonální tabulkovité krystaly se stupňovitou stavbou s paralelním nebo trojúhelníkovitým rýhováním krystalových ploch. Hojným doprovodným minerálem bylo stříbro ve formě spirálovitě zprohýbaných a rýhovaných drátků, narůstajících na tabulky polybazitu, místy se objevoval zemité hematit, kalcit a křemen. Polybazit byl identifikován rentgenograficky a pomocí elektronového mikroanalýzátoru (Ag = 75.16, Cu = 3.48, Sb = 6.28, S = 14.87, As = 0.08, Zn = 0.03, Σ = 99.90 hm. %). Kohout a Blüml (1995) popisují z žíly Pošepný také srůsty krystalů polybazitu a pearceitu s ryzím stříbrem.

Metodika výzkumu

Povrchová morfologie vzorků byla sledována v dopadajícím světle pomocí optického mikroskopu Nikon SMZ1500. Nábrusy studovaných vzorků byly pro výzkum v odraženém světle a chemické analýzy připraveny stan-



Obr. 1 Růžicovitá srostlice tabulkovitých krystalů minerálů skupiny pearceitu (vzorek A), na povrchu hnědavě zbarvených hematitovým pigmentem. Foto J. Sejkora, šířka záběru 5 mm.

dardním leštěním pomocí diamantové suspenze. Optické vlastnosti v odraženém světle byly studovány pomocí mikroskopu Nikon Eclipse ME600 a Amplival Carl Zeiss Jena.

Rentgenová prášková data byla získána pomocí difraktometru HZG4/Arem-Seifert za podmínek: 50 kV, 40 mA, záření $\text{CuK}\alpha$, step-scanning $0.05^\circ/5$ s. Pro snížení pozadí záznamu byly připravené preparáty nanoseny pomocí etanolu na nosič zhotovený z monokrystalu Si. Získaná data byla zpracována pomocí software ZDS (Ondruš 1993) za využití srovnávací databáze PDF2 (release 2006).

Chemické složení bylo kvantitativně sledováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Štátní geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, analytik D. Ozdín a J. Sejkora) ve vlnově disperzním módu za podmínek: napětí 20 kV, proud 8 nA, průměr svazku elektronů 20 μm , standardy: Ag ($\text{AgL}\alpha$), PbS ($\text{PbM}\alpha$), CuFeS_2 ($\text{CuK}\alpha$, $\text{FeK}\alpha$, $\text{SK}\alpha$), Cd ($\text{CdL}\alpha$), NaCl ($\text{ClK}\alpha$), Sb_2S_3 ($\text{SbL}\beta$), Bi ($\text{BiL}\alpha$), FeAsS ($\text{AsK}\beta$), ZnS ($\text{ZnK}\alpha$) a Bi_2Se_3 ($\text{SeL}\beta$). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0.02 - 0.05 hm. % pro jednotlivé prvky). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

Charakteristika studovaných vzorků

Podrobně bylo studováno následujících pět vzorků pocházejících z různých hloubkových úrovní a minerálních asociací žíly Pošepný:

Vzorek A - 3. patro dolu Alexandr (sběr J. Kříže v sedmdesátých letech minulého století, kolekce P. Pauliš). Minerály skupiny pearceit-polybazit vytvářejí růžicovitě srostlice kovově lesklých černošedých tabulkovitých, pseudohehexagonálně omezených krystalů o velikosti až 3 mm (obr. 1). Jsou měkké a narůstají na drúzovitou kalcitovou žilovinu. Kalcit na vzorcích vytváří bílé klencovité krystaly o velikosti 3 až 5 mm, které bývají místy hnědě zbarvené hematitovým pigmentem. Spolu s minerály skupiny pearceit-polybazitu se vyskytují kovově lesklé, tmavošedé, pestře nabíhající až 5 mm dlouhé jehlicovité krystaly, které jsou v jádře tvořené chalkozínem a stro-

meyeritem a jejich povrch pak bornitem a chalkopyritem.

Vzorek B - 8. patro dolu Alexandr, blok 8, P-1-8 (sběr K. Gaier, RD Příbram, duben 1975, studijní materiál NM). Vzorek představují dutiny uvolněné kovově lesklé tabulkovité krystalky a nepravidelná zrna polybazitu do velikosti 5 - 6 mm, narůstající na čiré šedé klencové krystalky kalcitu. S polybazitem těsně srůstá drátkové stříbro (délka rýhovaných drátků do 5 mm).

Vzorek C - důl Alexandr (kolekce NM č. P1N 66 799, sběr P. Povondra). Polybazit vytváří v až 1 cm velkých dutinách žiloviny skupiny slabě i tlustě tabulkovitých krystalů o velikosti do 5 mm s výrazným rýhováním. Je temně ocelově černý s intenzivním kovovým leskem. Krystaly polybazitu narůstají na drobné pentagondodekaedry pyritu, drobné krystaly bílého kalcitu nebo na velmi jemně krystalický chalkopyrit. V žilovině vedle převažujícího celistvého až krystalického chalkopyritu a polokulovitých agregátů pyritu (do 1.5 cm) vystupuje štěpný bílý nebo hematitem zbarvený kalcit, bílý zrnitý křemen a nepravidelné agregáty jemně krystalického hematitu.

Vzorek D - důl Alexandr (kolekce NM č. P1N 66 800, sběr P. Povondra). Dokonale vyvinuté, výrazně rýhované, tenké i tlustě tabulkovité pseudohehexagonální krystaly polybazitu o velikosti do 3 mm narůstají v až 1 cm velkých dutinách žiloviny na jemnozrný chalkopyrit nebo čiré až 2 mm velké krystaly kalcitu. Krystaly polybazitu jsou temně ocelově černé a vykazují velmi intenzivní kovový lesk. V žilně výplni převažuje jemně krystalický chalkopyrit nad bílým nebo hematitem zbarveným kalcitem, dále zde byla zjištěna zrna galenitu, hnědého sfaleritu a tetraedritu.

Vzorek E - důl Alexandr (kolekce NM č. P1N 67 590, sběr P. Povondra). Tenké i tlustěji tabulkovité krystaly polybazitu a jejich pseudohehexagonální srostlice (obr. 2) vystupují v 0.5 - 0.8 cm velkých dutinách žiloviny, jsou ocelově černošedé s intenzivním kovovým leskem a dosahují velikosti až 4 mm. Polybazit zde byl zjištěn i jako černošedé agregáty s lasturnatým lomem o velikosti do 2 mm srůstající s drobně krystalickým chalkopyritem v celistvé žilovině. V žilovině byl vedle objemově převažujícího chalkopyritu zjištěn bílý kalcit (místy ve formě až 1 mm velkých krystalů), galenit a hnědý sfalerit.



Obr. 2 Pseudohehexagonální srostlice tabulkovitých krystalů polybazitu (vzorek E). Foto J. Sejkora, šířka záběru 6 mm.

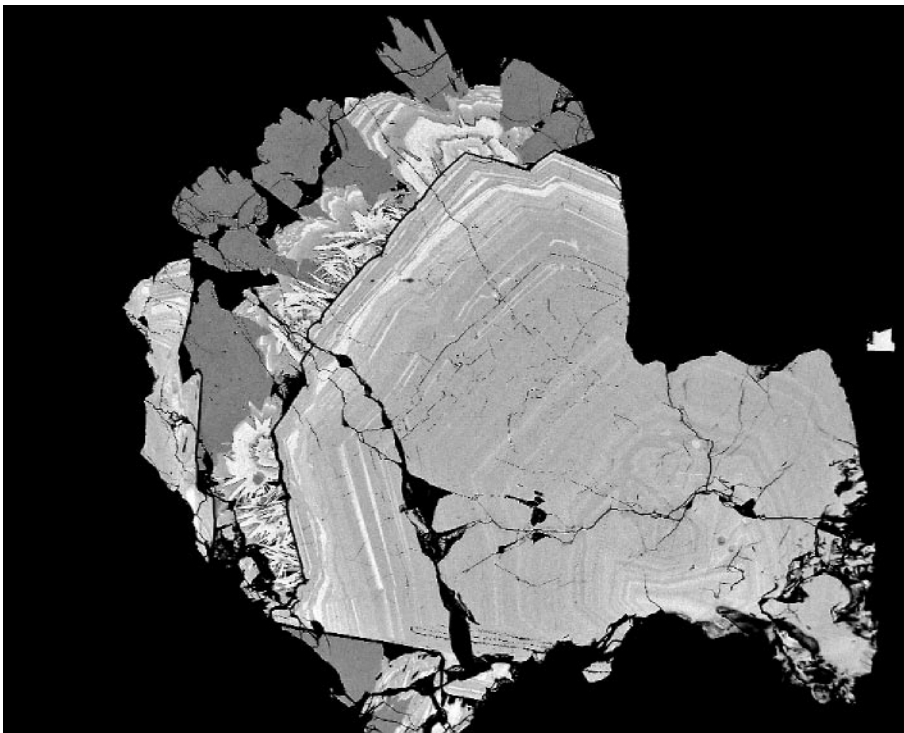
Výsledky výzkumu

Rentgenová prášková data všech studovaných vzorků odpovídají údajům uváděným pro minerály skupiny pearceit-polybazit. Vzhledem k nehomogenitě zjištěné při studiu jejich chemického složení, nebylo v tomto případě přistoupeno k zpřesnění jejich mřížkových parametrů.

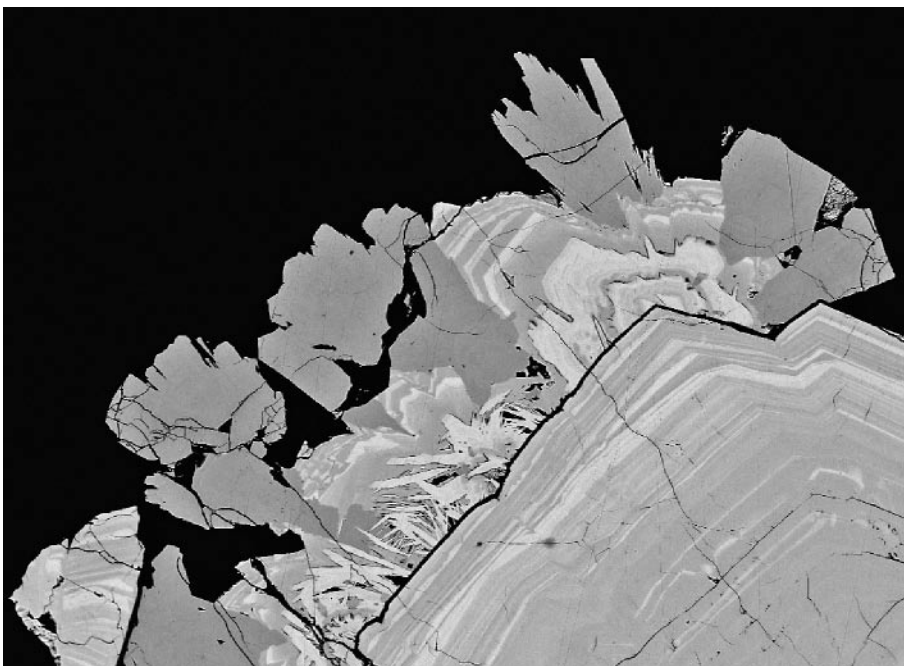
Při studiu chemického složení bylo zjištěno, že vzorek A má odlišný charakter od vzorků B - E. Podle BSE obrazu je vzorek A zčásti výrazně oscilačně zonální (obr. 3) a jen místy jsou v něm vyvinuty relativně homogenní partie bez pozorovatelné zonality (obr. 4). Podle výsledků kvantitativní chemické analýzy je převládající část studovaných krystalů s oscilační zonalitou představována kupropearceitem s 5.01 - 6.00 *apfu* Cu a obsahem Sb v rozmezí 0.04 - 0.51 *apfu*, jen úzké zóny (na obr. 3 a 4

čistě bílé) náleží kupropolybazitu s 4.14 - 4.31 *apfu* Cu a obsahem Sb v rozmezí 1.35 - 1.37 *apfu* (obr. 5). Vedle zmíněných oscilačně zonálních agregátů byly ve vzorku zjištěny mladší tenké tabulkovité krystaly o délce do 80 μm (obr. 4) představované kupropolybazitem (s 4.20 - 4.86 *apfu* Cu a 1.18 - 1.39 *apfu* Sb) a takřka homogenní tlustěji tabulkovité krystaly o velikosti do 300 μm náležející kupropearceitu s obsahy Cu až 6.84 *apfu* a jen minimálním obsahem Sb komponenty (do 0.06 *apfu*). Reprezentativní bodové analýzy a odpovídající koeficienty empirických vzorců výše popisovaných minerálních druhů jsou uvedeny v tabulce 1.

Při studiu vzorků B - E byla v BSE obraze zjištěna výrazně menší zonalita (obr. 6), také oscilačního charakteru nebo jako odraz srůstů tabulkovitých krystalů s odlišným chemickým složením. Podle výsledků kvantitativních



Obr. 3 Výrazně oscilačně zonální krystal kupropearceitu s úzkými zónami kupropolybazitu (pouze nejsvětlejší bílá barva), na který narůstají vedle mladších zonálních agregátů i úzce tabulkovité krystaly kupropolybazitu (čistě bílé) a takřka homogenní krystaly Cu-extrémně bohatého kupropearceitu (tmavě šedý) s jen minimálními obsahy Sb. Vzorek A, foto ve zpětně odražených elektronech (BSE), J. Sejkora, šířka záběru 2 mm.



Obr. 4 Detail z předchozího obrázku - drobné úzce tabulkovité krystaly kupropolybazitu (čistě bílý), takřka homogenní krystaly Cu-extrémně bohatého kupropearceitu s jen minimálními obsahy Sb (tmavě šedý) a výrazně oscilačně zonální agregáty převažujícího kupropearceitu s zónami (pouze nejsvětlejší bílá barva) kupropolybazitu. Vzorek A, foto ve zpětně odražených elektronech (BSE), J. Sejkora, šířka záběru 1 mm.

chemických analýz se všech případech jedná o polybazit s obsahy Sb v rozmezí 1.42 - 1.89 *apfu* a obsahem Cu do 3.52 *apfu*. Reprezentativní bodové analýzy a koeficienty empirických vzorců jsou pro tyto vzorky uvedeny v tabulce 2.

V studovaných vzorcích (tab. 1 a 2) byly stanoveny pravidelné minoritní obsahy Cl v rozmezí 0.05 - 0.12 hm.

%, což po přepočtu odpovídá rozmezí 0.03 - 0.07 *apfu*. Obsahy Cl byly zjištěny ve všech vzorcích bez jakékoli korelace k obsahu S (obr. 7) ani dalšímu chemickému složení (poměry Cu/Ag nebo Sb/As). Obsahy Cl v aniontu minerálů skupiny pearceit-polybazit nebyly dosud v dostupné literatuře uváděny.

Tabulka 1 Reprezentativní chemické analýzy kupropearceitu a kupropolybazitu z Vrančic u Příbrami (vzorek A, hm. %)

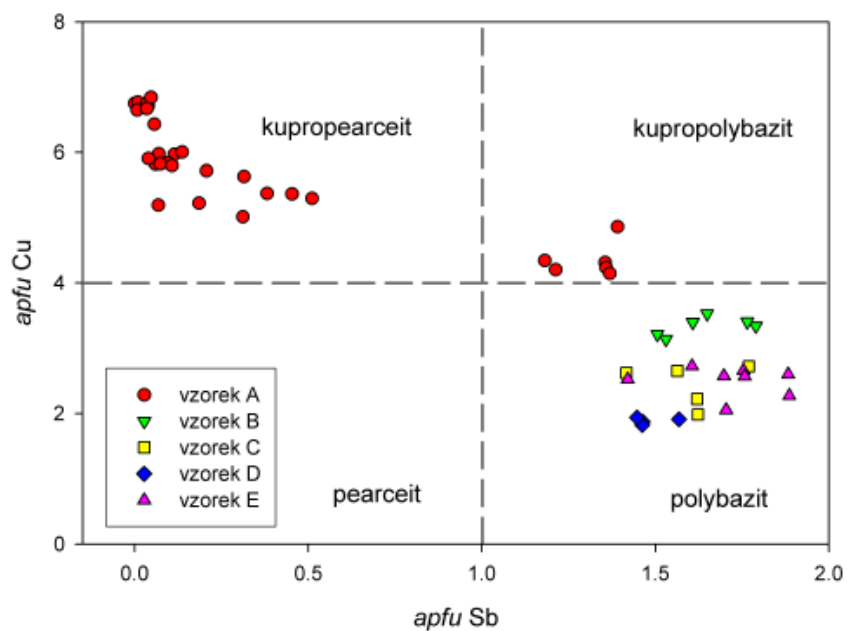
	Cu-bohatý kupropearceit						zonální kupropearceit				kupropolybazit					
	1-6*	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Ag	49.45	51.44	48.71	49.20	49.30	49.07	49.00	58.03	56.09	54.10	53.93	60.07	55.24	59.64	61.38	62.23
Fe	0.11	0.05	0.13	0.12	0.09	0.21	0.09	0.06	0.00	0.26	0.13	0.02	0.04	0.00	0.00	0.03
Pb	0.02	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.04	0.00	0.06	0.09	0.00	0.06	0.00	0.00	0.06	0.05
Zn	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	22.38	22.22	22.00	22.40	22.47	22.62	22.57	15.68	16.64	19.23	19.36	13.14	14.87	13.06	12.47	12.17
Sb	0.17	0.22	0.29	0.06	0.25	0.00	0.22	1.87	3.07	0.25	0.84	6.85	8.16	7.87	7.67	7.70
Bi	0.12	0.00	0.15	0.25	0.00	0.00	0.34	0.00	0.00	0.29	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.30
As	9.02	9.28	7.18	9.52	9.49	9.93	8.74	6.76	5.90	7.86	7.38	3.24	3.62	3.49	3.18	2.82
S	18.48	18.11	18.18	18.21	18.74	18.59	19.02	17.09	17.50	18.16	17.85	16.46	17.04	16.36	15.14	14.97
Cl	0.07	0.07	0.07	0.08	0.07	0.07	0.07	0.12	0.08	0.08	0.08	0.08	0.11	0.09	0.08	0.09
total	99.83	101.39	96.71	99.91	100.40	100.50	100.09	99.60	99.34	100.33	99.62	100.05	99.07	100.50	99.98	100.37
Ag	8.785	9.099	8.921	8.759	8.678	8.627	8.631	10.928	10.514	9.787	9.849	11.698	10.633	11.600	12.264	12.476
Fe	0.039	0.017	0.046	0.042	0.032	0.070	0.029	0.021	0.000	0.091	0.044	0.007	0.014	0.000	0.000	0.013
Pb	0.002	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.004	0.000	0.005	0.008	0.000	0.006	0.000	0.000	0.007	0.006
Zn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.013	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu	6.748	6.670	6.841	6.768	6.714	6.752	6.749	5.013	5.294	5.904	6.001	4.342	4.858	4.311	4.230	4.142
Sb	0.027	0.035	0.047	0.009	0.038	0.000	0.034	0.312	0.510	0.040	0.136	1.182	1.391	1.356	1.358	1.369
Bi	0.011	0.000	0.014	0.023	0.000	0.000	0.031	0.000	0.000	0.027	0.000	0.010	0.000	0.000	0.000	0.031
As	2.308	2.364	1.894	2.441	2.404	2.514	2.215	1.833	1.591	2.048	1.940	0.908	1.003	0.976	0.914	0.815
S	11.041	10.778	11.199	10.909	11.097	10.997	11.270	10.826	11.037	11.049	10.970	10.784	11.037	10.706	10.178	10.095
Cl	0.039	0.038	0.039	0.044	0.037	0.040	0.037	0.068	0.048	0.045	0.047	0.050	0.065	0.052	0.050	0.053

1 - 6: relativně homogenní krystaly extrémně Cu-bohatého kupropearceitu, průměr (*) a jednotlivé bodové analýzy; 7 - 10: vybrané analýzy kupropearceitu z výrazně oscilačně zonálních krystalů; 11 - 13: vybrané analýzy relativně homogenních krystalů kupropolybazitu; 14 - 15: vybrané analýzy zón kupropolybazitu z výrazně oscilačně zonálních krystalů. Koeficienty empirických vzorců byly přepočteny na bázi 29 *apfu*.

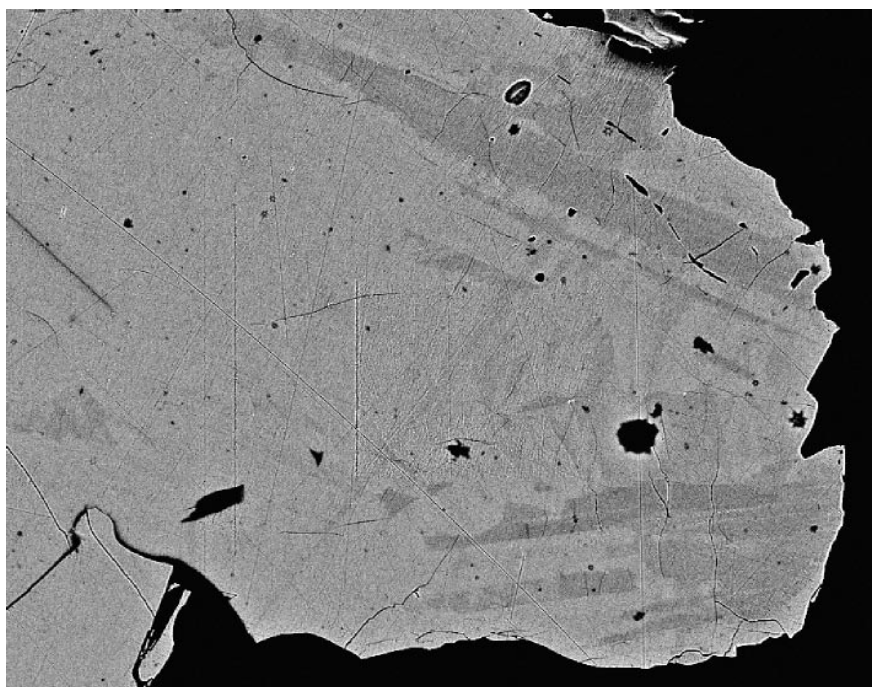
Tabulka 2 Reprezentativní chemické analýzy polybazitu z Vrančic u Příbrami (vzorky B - E v hm. %)

vzorek	B	B	B	C	C	C	C	D	D	D	E	E	E
Ag	65.01	63.71	64.72	64.86	64.62	68.48	63.10	70.49	71.57	70.86	62.63	63.40	64.43
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.07	0.00	0.09	0.00	0.19
Zn	0.00	0.00	0.00	0.05	0.03	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	9.96	10.34	9.74	7.60	7.68	5.56	7.82	5.48	5.37	5.43	7.48	7.77	6.44
Sb	9.04	9.26	10.00	7.88	8.68	8.71	9.73	7.85	8.05	8.54	9.80	9.83	10.24
Bi	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.03	0.05	0.13	0.00	0.00	0.10
As	0.70	0.33	0.28	2.32	1.84	0.70	0.99	0.76	0.86	0.93	2.41	2.50	0.60
S	15.90	16.16	15.77	16.16	16.14	15.16	16.24	15.15	15.40	15.02	16.50	16.30	15.99
Cl	0.05	0.10	0.08	0.09	0.09	0.07	0.07	0.11	0.11	0.09	0.08	0.10	0.07
total	100.65	99.90	100.59	98.97	99.09	98.83	98.07	99.90	101.46	100.98	98.99	99.91	98.05
Ag	0.603	0.591	0.600	0.601	0.599	0.635	0.585	0.654	0.663	0.657	0.581	0.588	0.597
Ag	13.040	12.778	13.050	13.169	13.138	14.396	12.948	14.685	14.694	14.697	12.676	12.763	13.400
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.017	0.000	0.000	0.007	0.000	0.009	0.000	0.021
Zn	0.000	0.000	0.000	0.018	0.010	0.000	0.000	0.015	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu	3.393	3.519	3.335	2.621	2.651	1.982	2.722	1.938	1.872	1.910	2.568	2.656	2.273
Sb	1.606	1.646	1.787	1.417	1.564	1.623	1.769	1.448	1.464	1.569	1.758	1.753	1.886
Bi	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.013	0.003	0.005	0.014	0.000	0.000	0.010
As	0.201	0.094	0.080	0.679	0.539	0.212	0.293	0.227	0.254	0.276	0.702	0.724	0.179
S	10.729	10.903	10.698	11.039	11.041	10.724	11.214	10.617	10.638	10.479	11.237	11.041	11.189
Cl	0.031	0.061	0.049	0.058	0.058	0.046	0.041	0.067	0.066	0.054	0.050	0.062	0.042

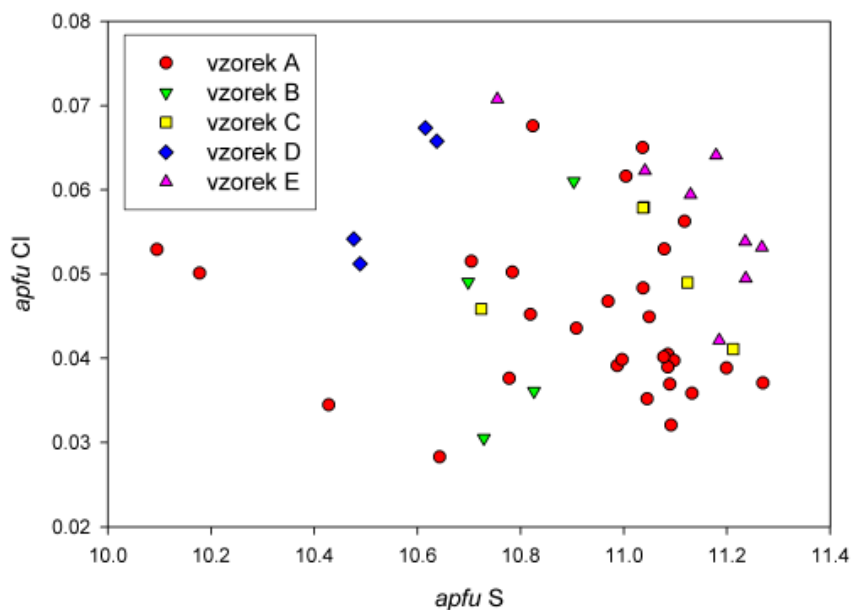
Koeficienty empirických vzorců byly přepočteny na bázi 29 *apfu*.



Obr. 5 Graf obsahů Sb (apfu) vs. Cu (apfu) ve studovaných minerálech skupiny pearceit-polybazit z Vrančic u Příbrami.



Obr. 6 Nevýrazná oscilační zonalita polybazitu (tmavší partie jsou bohatší As), vzorek E. Foto ve zpětně odražených elektronech (BSE), J. Sejkora, šířka záběru 500 μm .



Obr. 7 Graf obsahů S (apfu) vs. Cl (apfu) ve studovaných minerálech skupiny pearceit-polybazit z Vrančic u Příbrami.

Diskuse

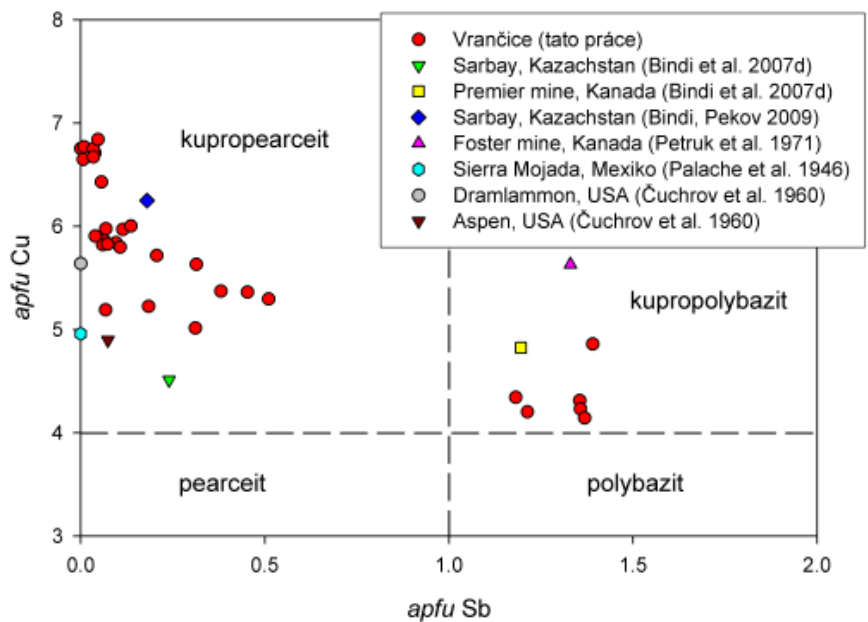
Při porovnání chemického složení kupropearceitu a kupropolybazitu z Vrančic u Příbrami s publikovanými daty pro tyto minerální fáze (obr. 8) zjistíme, že zatímco chemické složení kupropolybazitu z Vrančic se nikterak nevymyká z rozsahu již známých dat, tak u kupropearceitu je situace jiná. Zejména nejmladší, relativně homogenní krystaly kupropearceitu se zjištěným obsahem 6.43 - 6.84 apfu Cu představují nejvíce dosud známý Cu-bohatý člen této skupiny; Bindi a Pekov (2009) uváděli v „extrémně Cu-bohatém kupropearceitu“ z ložiska Sarbay (Kazachstán) nejvyšší obsah Cu 6.25 apfu. Průměr šesti Cu-nejbohatších analýz kupropearceitu z Vrančic vede k empirickému vzorci $[(\text{Cu}_{5.75}\text{Fe}_{0.03})_{\Sigma 5.78}(\text{As}_{2.31}\text{Sb}_{0.03}\text{Bi}_{1.01})_{\Sigma 2.35}\text{S}_{7.00}][\text{Ag}_{8.78}\text{Cu}_{1.00}(\text{S}_{4.04}\text{Cl}_{0.04})_{\Sigma 4.08}]$, z kterého vyplývá, že ve strukturním modulu $A [M_6T_2S_7]^{2-}$ je na rozdíl od dosud všech známých členů skupiny pearceit-polybazitu celá M-pozice obsazena výhradně atomy Cu.

Na obrázku 9 jsou znázorněny studované členy skupiny pearceit-polybazitu z Vrančic u Příbrami v grafu podle Halla (1967) a Bindi et al. (2007c,d), který umožňuje pod-

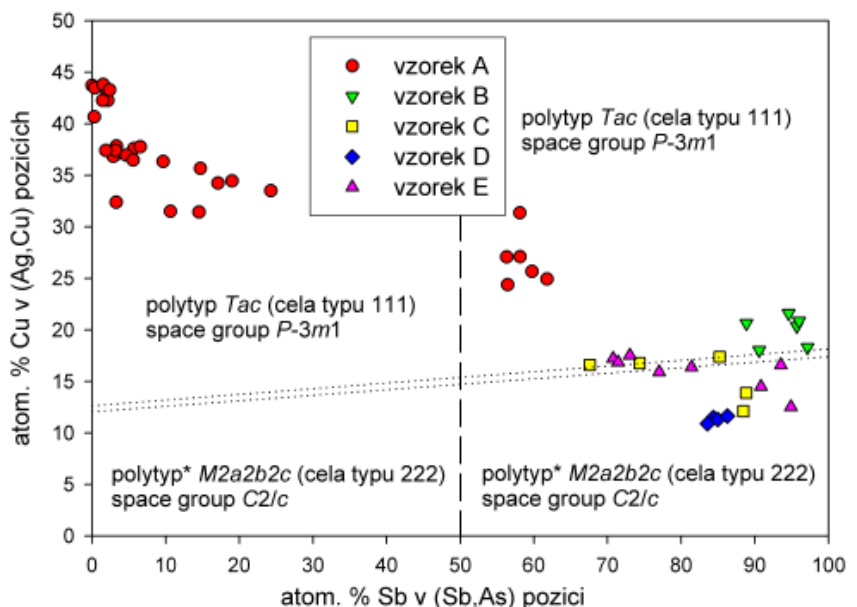
le chemického složení určit pravděpodobný typ polytypu. Kupropearceit a kupropolybazit (vzorek A) náleží jednoznačně polytypu -T₂c, stejně tak polybazit vzorku B. Polybazit vzorku D spadá do pole polytypu -M₂a₂b₂c. S polybazity C a E je situace komplikovanější; vzhledem k jejich As/Sb a Ag/Cu izomorfii část analýz leží přímo na hranici obou polytypů a jen menší část v poli polytypu -M₂a₂b₂c. Podobný jev zmiňují i Harris et al. (1965), kteří v jednotlivých částech identického vzorku polybazitu zjistili různé typy základní cely, tj. různé polytypy.

Závěr

Při studiu minerálů skupiny pearceit-polybazitu z Vrančic u Příbrami byly vedle polybazitu s variabilními obsahy As a Cu identifikovány výskyty obecně velmi vzácného kupropearceitu a kupropolybazitu, které dosud na území České republiky nebyly zjištěny. Chemické složení polybazitu (polytypy -T₂c a -M₂a₂b₂c) a kupropolybazitu (polytyp -T₂c) odpovídá publikovaným údajům pro tyto minerální fáze. Při studiu chemického složení části kupropearceitu (polytyp -T₂c) byly zjištěny dosud nevyšší



Obr. 8 Graf obsahů Sb (apfu) vs. Cu (apfu) pro minerály řady kupropearceit - kupropolybazit.



Obr. 9 Graf obsahu Sb v Sb+As pozicích (atom. %) vs. obsahu Cu v Ag+Cu pozicích (atom. %) pro minerály skupiny pearceit-polybazit z Vrančic u Příbrami s vyznačením polí polytypů minerálů této skupiny (Hall 1967; Bindi et al. 2007c,d). Pozn.* - do vyznačených polí polytypu M₂a₂b₂c obvykle spadají i chemická složení odpovídající polytypu T₂c (celá typu 221 se space group P321).

obsahy Cu dosahující až 6.84 apfu, které indikují, že ve strukturního modulu A je celá M-pozice obsazena výhradně Cu. Pozoruhodné jsou i pravidelné minoritní obsahy Cl (0.03 - 0.07 apfu) ve všech studovaných členech skupiny pearceit-polybasitu z Vrančic u Příbrami; zastoupení tohoto chemického prvku v aniontu minerálů této skupiny dosud nebylo v dostupné literatuře popsáno.

Poděkování

V práci jsou uvedeny výsledky výzkumu, který byl finančně podpořen Ministerstvem kultury ČR v rámci projektu MK00002327201. Milou povinností autorů je poděkovat D. Ozdínovi (Přírodovědecká fakulta, Univerzita Komenského, Bratislava) za spolupráci při laboratorním výzkumu a recenzentům Dr. F. Lauřkovi (Česká geologická služba, Praha) a Dr. R. Pažoutovi (Vysoká škola chemicko-technologická, Praha) za připomínky zvyšující odbornou úroveň textu.

Literatura

- Bernard J. H. et al. (1981): Mineralogie Československa. - Academia, Praha.
- Bindi L., Evain M., Menchetti S. (2006a): Temperature dependence of the silver distribution in the crystal structure of natural pearceite, $(\text{Ag,Cu})_{16}(\text{As,Sb})_2\text{S}_{11}$. - *Acta Cryst.* **B62**, 212-219.
- Bindi L., Evain M., Menchetti S. (2007a): Complex twinning, polytypism and disorder phenomena in the crystal structures of antimonpearceite and arsenopolybasite. - *Can. Mineral.* **45**, 321-333.
- Bindi L., Evain M., Menchetti S. (2007b): Selenopolybasite, $[(\text{Ag,Cu})_6(\text{Sb,As})_2(\text{S,Se})_7][\text{Ag}_9\text{Cu}(\text{S,Se})_2\text{Se}_2]$, a new member of the pearceite-polybasite group from the Lamar mine, Owyhee County, Idaho, USA. - *Can. Mineral.* **45**, 1525-1528.
- Bindi L., Evain M., Pradel A., Albert S., Ribes M., Menchetti S. (2006b): Fast ionic conduction character and ionic phase-transition in disordered crystals: the complex case of the minerals of the pearceite-polybasite group. - *Phys. Chem. Min.* **33**, 677-690.
- Bindi L., Evain M., Pradel A., Albert S., Ribes M., Menchetti S. (2006c): Superionic phase-transitions in the minerals of the pearceite-polybasite group. - *Acta Cryst.* **A62**, 189.
- Bindi L., Evain M., Spry P. G., Menchetti S. (2007c): The pearceite-polybasite group of minerals: Crystal chemistry and new nomenclature rules. - *Am. Mineral.* **92**, 918-925.
- Bindi L., Evain M., Spry P. G., Tait K. T., Menchetti S. (2007d): Structural role of copper in the minerals of the pearceite-polybasite group: the case if the new minerals cupropearceite and cupropolybasite. - *Mineral. Mag.* **71**, 641-650.
- Bindi L., Menchetti S. (2009): Adding further complexity to the polybasite structure: The role of Ag in the B layer of the -M2a2b2c polytype. - *Am. Mineral.* **94**, 151-155.
- Bindi L., Pekov I. V. (2009): Crystal chemistry of extremely Cu-rich cupropearceite from the Sarbay mine, northern Kazakhstan. - *Zapisky RMO*, 44-50.
- Blüml A. (1978): Minerogeneze ložiska Březové Hory a Vrančice. - Národní muzeum v Praze, 2, 1-44.
- Blüml A., Slačik J., Tacl A. (1975): Minerogenetický výzkum žíly Pošepný na ložisku Vrančice j. Milína. - MS, Dílčí záv. zpr. úkolu Geologicko-ložiskový výzkum příbramské rudní oblasti. Geofond Praha (P 22 246).
- Blüml A., Tacl A. (1975): Výskyt polybasitu na Pošepného žíle ložiska Vrančice u Milína. - MS, Rudné doly Příbram, n.p.
- Čuchrov F. V. et al. (1960): Mineraly. - Tom 1. Moskva.
- Evain M., Bindi L., Menchetti S. (2006a): Structural complexity in minerals: twinning, polytypism and disorder in the crystal structure of polybasite, $(\text{Ag,Cu})_{16}(\text{Sb,As})_2\text{S}_{11}$. - *Acta Cryst.* **B62**, 447-456.
- Evain M., Bindi L., Menchetti S. (2006b): Structure and phase transition in the Se-rich variety of antimonpearceite $[(\text{Ag,Cu})_6(\text{Sb,As})_2(\text{S,Se})_7][\text{Ag}_9\text{Cu}(\text{S,Se})_2\text{Se}_2]$. - *Acta Cryst.* **B62**, 768-774.
- Fengl M., Jansa J., Novák F., Reichmann F. (1981): Mineralogie supergenní zóny fluoritového ložiska Moldava v Krušných horách. - *Sbor. geol. Věd, Ř. TG* **17**, 107-125.
- Frondel C. (1963): Isodimorphism of the polybasite and pearceite series. - *Am. Mineral.* **48**, 565-572.
- Hall H. T. (1967): The pearceite and polybasite series. - *Am. Mineral.* **52**, 1311-1321.
- Hanuš V. (1956): Mineralogie a geochemie Cu-Pb-Zn žíly s chalkosinem a willemitem u Vrančic na Příbramsku. - *Sbor. Ústř. Úst. geol., Odd. geol.* **22**, 69-143.
- Harris D. C., Nuffield E. W., Froberg M. H. (1965): Studies of mineral sulpho-salts: XIX - Selenian polybasite. - *Can. Mineral.* **8**, 172-184.
- Hoffman V. (1961): Geochemically - mineralogical Relations of Polymetallic Veins of the Ore District Vrančice near Milín (Bohemia). - *Sbor. Nár. Muz. v Praze, Ř. B, přír. Vědy* **17**, 1-2, 1-55.
- Hyršl J. (1992): Mineralien, Geologie und Bergbaugeschichte von Příbram, Böhmen. - Doris Bode Verlag GmbH, Haltern.
- Kafka J., ed. (2003): Rudné a uranové hornictví České republiky. - Nakl. ANAGRAM, Ostrava.
- Kašpar P. (1995): Minerály stříbra II: dyskrasit, alargentum, akantit, argentit, stromeyerit, jalpait, mckinstryit, freibergit, argentotetraedrit, argentotennantit, sternbergit, argentopyrit. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **3**, 83-98.
- Kašpar P., Kotrlý M. (1987): Chemismus a fyzikální vlastnosti minerálů stříbra z Vrančic. - In: Sbor. konf. Chemismus a fyzikální vlastnosti minerálů a jejich technologické aplikace, 26-30. Dům techniky ČSVTS, Ústí nad Labem.
- Kašpar P., Kotrlý M., Řídkošil T. (1995): Struktury a textury minerálů stříbra na žíle Pošepný ve Vrančicích u Příbrami. - In: Sbor. semin. Struktury a textury minerálů, Banský Studenec, 44-46. Čes. geol. úst., Praha.
- Kohout K., Blüml A. (1995): Vrančice bei Příbram/Böhmen. Bergbaugeschichte und Mineralien einer bekannten Erzlagertstätte in Tschechien. - *Lapis* **20**, 12, 13-24, 62.
- Litochleb J. (1982): Drúzové dutiny na žíle Hofmann ve Vrančicích u Příbrami. - *Vlastivěd. Sbor. Podbrdská* **22**, 87-92.
- Litochleb J., Sejkora J., Šrein V., Litochlebová E. (1999): Přehled mineralogie stříbra příbramské oblasti. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **7**, 89-97.
- Malachov A. A., Kouřimský J. (1956): O výskytu willemitu ve Vrančicích u Milína. - *Rozpr. Čs. Akad. Věd, Ř. matem. a přír. Věd* **66**, 8, 1-35.
- Márquez-Zavalía M. F., Bindi L., Márquez M., Menchetti S. (2008): Se-bearing polybasite-Tac from the Martha mine, Macizo del Deseado, Santa Cruz, Argentina. - *Miner. Petrol.* **94**, 145-150.

- Mrázek Z. (1982): Předběžná zpráva o mineralogických nálezech na Pošepného žíle ve Vrančicích. - *Vlastivěd. Sbor. Podbrdská* **22**, 79-86.
- Ondruš P. (1993): ZDS - A computer program for analysis of X-ray powder diffraction patterns. - *Materials Science Forum*, 133-136, 297-300, EPDIC-2. Enche-de.
- 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. - *Journ. Czech Geol. Soc.* **48**, 19-148.
- Palache Ch., Berman H., Frondel C. (1946): The system of mineralogy of J. D. Dana and E. S. Dana. - 7. vyd., New York - London.
- Pauliš P. (2000): Nejzajímavější mineralogická naleziště Čech. - Kutná, 1-112. Kutná Hora.
- Pauliš P., Haake R. (1997): Mineralien-Fundstellen in der Tschechischen und Slowakischen Republik. - Bode Verlag GmbH, Haltern.
- Petruk W., Harris D. C., Cabri L. J., Stewart J. M. (1971): Characteristics of the silver-antimony minerals. - *Can. Mineral.* **11**, 198-231.
- Pouchou J. L., Pichoir F. (1985): "PAP" ($\phi\rho Z$) procedure for improved quantitative microanalysis. - In: *Microbeam Analysis* (J. T. Armstrong, ed.). San Francisco Press, San Francisco, 104-106.
- Řídkošil T., Kašpar P., Knížek F., Šrein V. (1992): Porovnání vývoje stříbrné mineralizace žíly Pošepný ve Vrančicích se zrudněním žíly L 1 v Lešeticích na příbramském uranovém ložisku. - In: *Sbor. konf. Stříbrné minerální asociace v Československu, Donovaly*, 131-137. Dům techniky ČSVTS, Ústí nad Labem.
- Scharm B. (1991): Mineralogy of sandstone-type uranium district of northern Bohemia (Czechoslovakia). - In: *Primary radioactive minerals*, Theophrastus Publ. S. A. Athens, 289-315.
- Suček P. (1993): Závěrečná likvidační zpráva za ložiska polymetalických rud Vrančice a Radětice. Surovina: Pb, Zn, Cu, Ag. - MS, Rudné doly Příbram, s.p.
- Škácha P., Plášil J. (2002): Minerály březohorského rudního revíru. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **10**, 43-77.
- Šrein V., Cílek V., Litochleb J. (1989): Amalgamy stříbra v příbramské rudní oblasti. - In: *Symp. Horn. Příbram ve vědě a techn., Studie z dějin hornictví III*, 119-129. Příbram.
- Šulcová V., Kašpar P. (1986): Mckinstyit a jalpait ze žíly Pošepný ve Vrančicích u Příbrami. - *Čas. Mineral. Geol.* **31**, 183-184.
- Veselý T. (1982): Malá uranová ložiska krystalinika Českého masívu, II. část: Oblast středních a jihozápadních Čech. - *Geol. Hydrometalurg. Uranu* **6**, 3-48. Stráž pod Ralskem.
- Withers R. L., Norén L., Welberry T. R., Bindi L., Evain M., Menchetti S. (2008): A composite modulated structure mechanism for Ag^+ fast ion conduction in pearceite and polybasite mineral solid electrolytes. - *Solid State Ionics* **179**, 2080-2089.
- Žák K., Dobeš P. (1991): Stable isotopes and fluid inclusions in hydrothermal deposits: The Příbram ore region. - *Rozpr. Čs. Akad. Věd, Ř. matemat. a přír. Věd*, 3-109.