

## MINERALOGICKÁ CHARAKTERISTIKA ŽILNÉ KŘEMENNÉ MINERALIZACE S MOLYBDENITEM Z LOMU POHLED, HAVLÍČKOBRODSKÝ RUDNÍ REVÍR (ČESKÁ REPUBLIKA)

MINERALOGY OF MOLYBDENITE-BEARING QUARTZ VEIN FROM POHLED QUARRY,  
HAVLÍČKŮV BROD ORE DISTRICT (CZECH REPUBLIC)

ZDENĚK DOLNÍČEK, JANA ULMANOVÁ, KAREL MALÝ, † JAROSLAV HAVLÍČEK,  
MICHAELA KREJČÍ KOTLÁNOVÁ, ROSTISLAV KOUTŇÁK

### Abstract

Dolníček, Z., Ulmanová, J., Malý, K., † Havlíček, J., Krejčí Kotlánová, M., Koutňák, R., 2023: Mineralogická charakteristika žilné křemenné mineralizace s molybdenitem z lomu Pohled, havlíčkobrodský rudní revír (Česká republika). - Acta Musei Moraviae, Scientiae geologicae, 108, 2, 145–170 (with English summary).

*Mineralogy of molybdenite-bearing quartz vein from Pohled quarry, Havlíčkův Brod Ore District (Czech Republic)*

A mineralogical study of a poorly mineralized quartz vein with macroscopic molybdenite, cutting biotite paragneisses in the Pohled quarry (Moldanubicum), revealed a very rich mineral assemblage involving 24 species. In addition to quartz (belonging probably to several populations) and molybdenite, we proved the presence of pyrrhotite, pyrite, marcasite, chalcopyrite, cobaltite, arsenopyrite, galena, gustavite, native bismuth, josiéite-A, Te-rich zipserite, anatase, brookite, uraninite, coffinite, *hydroxylsynchysite-(Ce)*, baryte, muscovite, chamosite, clinocllore, fluorapatite, K-feldspar, and calcite. Apart from calcite, which fills youngest veinlets cutting the quartz vein, all remaining minerals form small disseminations in a quartz gangue; in some cases, these minerals probably represent components of older quartz-rich veinlets. The textural development and chemical compositions of minerals indicate that temperature decreased significantly during evolution of the vein - from 350–370 °C in early stage to up to 160 °C in the late stage. The Eh and pH of the fluid also experienced significant changes during evolution of the vein. The presence of hardly remobilizable elements in the given mineralization, including W, Sn, Zr, Nb, Th, Ti, Sc, Y, and REEs, suggests that specific complexing ligands (likely fluoride and/or sulphate anions) were present in the fluids. Broad similarities are found when texture and compositions of a number of silicate and sulphide minerals are compared with those from other types of mineralization in the quarry Pohled. This implies for co-genetic nature of various types of hydrothermal mineralizations and continuous evolution of the hydrothermal system, with variable local representation of individual mineralizing stages. The differences in chemical compositions of some minerals can be at least in some cases explained by topomineral influence of host rocks (the local source of Co and Ni in small bodies of amphibolites and serpentinites, source of W and Mo in granitoids).

*Key words:* Havlíčkův Brod Ore District, Pohled quarry, ore veins, molybdenite, hydrothermal alteration

Zdeněk Dolníček, Department of Mineralogy and Petrology, National Museum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9-Horní Počernice; Vysočina Museum, Masaryk Square 55, 586 01 Jihlava; e-mail: zdenek.dolnicek@nm.cz

Jana Ulmanová, Department of Mineralogy and Petrology, National Museum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9-Horní Počernice

Karel Malý, Vysočina Museum, Masaryk Square 55, 586 01 Jihlava

† Jaroslav Havlíček, Vysočina Museum, Masaryk Square 55, 586 01 Jihlava

## ÚVOD

Havlíčkobrodský rudní revír je znám výskyty žilného sulfidického zrudnění zinku, olova a stříbra, řazeného BERNARDEM (1981) ke kyzové polymetalické mineralizaci (*k-pol*). Spolu s nedalekým kutnohorským rudním revírem, který je charakterizován prakticky shodným majoritním typem zrudnění, byly tyto rudní žily ve středověku v rámci českých zemí významným zdrojem stříbra. V revíru je řada lokalit, na nichž bylo zrudnění v minulosti těženo (HOUZAR *et al.*, 2021).

V současnosti je z mineralogického hlediska vyhledávanou lokalitou činný kamenolom u obce Pohled, cca 6 km v. od Havlíčkova Brodu. Lom je založen v metamorfovaných horninách severní části moravské větve jednotvárné (ostronské) skupiny moldanubika na kontaktu s drobným tělesem tzv. pohledské žuly. Metamorfity moldanubika jsou v prostoru lomu reprezentovány zejména různě intenzivně migmatizovanými biotitickými parulami s vložkami amfibolitů. V rulách a migmatitech se místy objevují i drobné ultramafické uzavřeniny, tvořené hornblenditem, pyroxenitem, eklogitem či serpentinizovaným dunitem (TUREK, 2006, 2008; MASTÍKOVÁ, 2009). Pohledská žula je bílošedá, slabě porfyrická, všesměrně zrnitá post-kinematická magmatická hornina, petrograficky a geochemicky odpovídající biotitickému granodioritu typu Mauthausen v rámci centrálního moldanubického plutonu (DOLEŽELOVÁ, 2015; RENÉ a DOLNÍČEK, 2023).

V lomu je možné nalézt čerstvé nezávětralé vzorky rudní mineralizace a studovat její úložné poměry. Zdejší Zn-Pb rudní mineralizace byla předmětem několika mineralogických studií. Hlavními rudními minerály jsou černý Fe-bohatý sfalerit, pyrhotin, pyrit, méně arzenopyrit, galenit, chalkopyrit, akcesoricky se vyskytují i löllingit, markazit, tetradrit, diskrazit, kasiterit, stanin, pyrargyrit, gustavit, joséit-A, joséit-B, bismut a scheelit (HAK a JOHAN, 1961; DOBEŠ a MALÝ, 2001; MASTÍKOVÁ, 2009, 2011; KADLEC, 2018). Žilovina rudních žil je tvořena zejména křemenem, méně kalcitem, muskovitem a chloritem (MASTÍKOVÁ, 2011).

V průběhu postupující těžby jsou v lomu Pohled vedle typických rudních žil nalézány i další typy hypogenních mineralizací, které dosud většinou nebyly zkoumány podrobněji mineralogicky ani geneticky. Nejrozšířenější jsou v lomu žilky alpského typu s křemenem, kalcitem, prehnitem, allanitem, chloritem, titanitem, zeolity a minoritními sulfidy (MASTÍKOVÁ, 2011; PAULIŠ *et al.*, 2013; HAVLÍČEK *et al.*, 2018; KADLEC *et al.*, 2018). Dále jsou z lomu popsány nezrudnělé (či nepatrně zrudnělé) křemenné žily, kalcitové žily, palygorskitové žily a dolomitové žily (HAK a JOHAN, 1961; DOBEŠ a MALÝ, 2001; MASTÍKOVÁ, 2009, 2011). Běžně se vyskytují i mineralogicky pestrá tělesa pegmatitů, a to zejména díky naloženým hydrotermálním alteracím a s nimi spojeným přínosem rudních prvků (DOLNÍČEK *et al.*, 2020, 2021). Ojedinelý byl lokální výskyt molybdenitové mineralizace vtroušené přímo v žule (MOUPIC a TOŠER, 1985; MASTÍKOVÁ, 2009). Podrobnější mineralogické studium tohoto výskytu ukázalo velmi jednoduché minerální složení zrudnělé partie žuly i fádní chemismus molybdenitu (SEIDLOVÁ, 2011).

V lomu se ojedinele vyskytují i křemenné hydrotermální žily s malým množstvím molybdenitu a vizuálně pozorovatelným nepatrným obsahem dalších sulfidů (obr. 1). Vzhledem k nízkému zastoupení molybdenitu a jeho jemnozrnnosti obvykle nejde o sběratelsky příliš zajímavý materiál. Pilotní studium této mineralizace pomocí elektronové mikrosondy však ukázalo nečekaně pestrá nerostná asociace. V tomto příspěvku shrnujeme výsledky bližšího mineralogického studia tohoto typu mineralizace.



Obr. 1. Makrofoto vzorku studované mineralizace. Křemenná žilovina obsahuje drobné vtroušeniny pyritu a pyrrotinu a při spodním okraji žily při kontaktu s okolní horninou i drobný molybdenit (šipka). Šírka vzorku 7 cm. Foto J. Ulmanová.

Fig. 1. A photograph of the studied mineralization. The quartz gangue contains small disseminations of pyrite and pyrrotite and at lower margin of the vein at the contact with wall rocks also fine-grained molybdenite (arrow). Sample width 7 cm. Photograph made by J. Ulmanová.

## METODIKA VÝZKUMU

Vzorky studované v této práci byly odebrány autory tohoto příspěvku v roce 2022 na nejnižší aktuálně těžené etáži lomu. Vybrané reprezentativní vzorky byly řezány diamantovou pilou a z vhodných partií byly zhotoveny standardní zalévané naleštěné preparáty (nábrusy) o průměru 2,5 cm (P. Sečkář, Komenského univerzita Bratislava). Dokumentace zhotovených preparátů v odraženém polarizovaném světle byla provedena na polarizačním mikroskopu Nikon Eclipse ME600 vybaveném digitální kamerou Nikon DXM1200F.

Následně byly nábrusy vakuově napařeny uhlíkovou vrstvou o tloušťce 30 nm a studovány na elektronové mikrosondě Cameca SX-100 (Národní muzeum, Praha). Na přístroji byly pořízeny snímky ve zpětně odražených elektronech (BSE), provedena identifikace jednotlivých fází pomocí energiově disperzních (EDS) spekter a kvantitativně měřeno chemické složení vybraných fází ve vlnově disperzním (WDS) modu. Při bodových analýzách *sulfidů* a *bismutu* bylo použito urychlovací napětí 25 kV, proud svazkem 20 nA a průměr elektronového svazku 0,7  $\mu\text{m}$ . Použité standardy a analytické čáry: Ag (AgLa), albit (NaKa), Au (AuMa), baryt (BaLa),  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (BiM $\beta$ ), CdTe (CdLa), Co (CoKa), Cr (CrKa),  $\text{CuFeS}_2$  (CuKa, SKa),  $\text{FeS}_2$  (FeKa), fluorapatit (CaKa, PKa), GaAs (GaLa), Ge (GeLa), HgTe (HgLa), InAs (InLa), Mn (MnKa), NaCl (ClKa), NiAs (AsL $\beta$ ), Ni (NiKa), PbS (PbMa), PbSe (SeL $\beta$ ), PbTe (TeLa), sanidin (KKa),  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (SbLa), Sn (SnLa), Tl (Br.I) (BrLa, IL $\beta$ , TlLa), V (VKa) a ZnS (ZnKa). *Kyslíkaté minerály* byly měřeny při urychlovacím napětí 15 kV, proudu svazku 20 nA ( $\text{TiO}_2$  fáze, uraninit, coffinit, synchyzit), 10 nA

(apatit, fylosilikáty, baryt, K-živec), respektive 5 nA (kalcit) a průměr elektronového svazku 0,7  $\mu\text{m}$  ( $\text{TiO}_2$  fáze, uraninit, coffinit, K-živec), 2  $\mu\text{m}$  (fylosilikáty, baryt, synchyzit), resp. 5  $\mu\text{m}$  (apatit, kalcit). V  $\text{TiO}_2$  fázích byly měřeny obsahy Al, As, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, P, Pb, S, Sc, Si, Sn, Ta, Ti, U, V, W, Y a Zr, ve fylosilikátech obsahy Al, Ba, Ca, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, F, Fe, K, Mg, Mn, N, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Si, Ti, V a Zn, v K-živci obsahy Al, Ba, Ca, Cs, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Pb, Rb a Si, v apatitu Al, As, Ba, Ca, Ce, Cl, F, Fe, K, La, Mg, Mn, Na, Nd, P, Pb, Pr, S, Si, Sr, Y a Zn, v uraninitu a coffinitu Al, As, Ba, Bi, Ca, Ce, Cl, Co, Cu, Dy, Eu, Er, F, Fe, Gd, Hf, Ho, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pr, S, Sc, Si, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, Tm, U, V, W, Y, Yb a Zr, v karbonátech a barytu Al, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr a Zn a v synchyzitu Al, As, Ba, Bi, Ca, Ce, Cl, Cu, Dy, Eu, Er, F, Fe, Gd, Hf, Ho, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, P, Pb, Pr, S, Sc, Si, Sm, Sr, Tb, Th, Ti, Tm, U, V, W, Y, Yb a Zr. Při analýzách byly použity následující standardy a analytické čáry: albit (NaKa), almandin (AlKa, FeKa), antimonit (SbLa), apatit (PKa), baryt (BaLa), Bi (BiMa), BN (NKa), celestin (SKa, SrL $\beta$ ),  $\text{CePO}_4$  (CeLa),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (CrKa),  $\text{CrTa}_2\text{O}_6$  (TaLa), Cs-sklo (CsLa), diopsid (MgKa),  $\text{DyPO}_4$  (DyL $\beta$ ),  $\text{ErPO}_4$  (ErLa),  $\text{EuPO}_4$  (EuLa),  $\text{GdPO}_4$  (GdLa), halit (ClKa), hematit (FeKa), Hf (HfMa),  $\text{HoPO}_4$  (HoL $\beta$ ), chalkopyrit (CuKa), klinoklas (AsLa),  $\text{LaPO}_4$  (LaLa), LiF (FKa),  $\text{LuPO}_4$  (LuLa), Nb (NbLa),  $\text{NdPO}_4$  (NdL $\beta$ ), Ni (NiKa),  $\text{PrPO}_4$  (PrL $\beta$ ), Rb-Ge-sklo (RbLa), rodonit (MnKa), sanidin (KKa, SiKa, AlKa),  $\text{ScVO}_4$  (ScKa), scheelit (WLa),  $\text{SmPO}_4$  (SmLa), Sn (SnLa),  $\text{TbPO}_4$  (TbLa), Th (ThMa),  $\text{TiO}_2$  (TiKa),  $\text{TmPO}_4$  (TmLa),  $\text{UO}_2$  (UMa), V (VKa), vanadinit (PbMa), wollastonit (CaKa, SiKa), wulfenit (MoLa),  $\text{YbPO}_4$  (YbLa),  $\text{YVO}_4$  (YLa), zinkit (ZnKa) a zirkon (ZrLa). Měřicí časy na píku se pohybovaly obvykle mezi 10 a 30 s (u N 120 s), měřicí čas každého pozadí trval polovinu času měření na píku. Načtená data byla přepočítána na obsahy prvků vyjádřené v hm. %, s použitím standardní PAP korekce (POUCHOU a PICHOU, 1985). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou uvedeny v tabulkách minerálních analýz, byly ve všech případech pod mezí stanovitelnosti (obvykle mezi 0,05 a 0,1 hm. %, v případě F, Ti, W, Ta, Hg a většiny těžších REE kolem 0,2 hm. %). Získaná data byla automaticky korigována na koincidence La vs. Dy, Eu vs. Dy, F vs. Ce, Bi vs. Ce, P vs. Ca a Th vs. U. Normalizace obsahů prvků vzácných zemí byla provedena na C1 chondrit s využitím dat ANDERSE a GREVESSEHO (1989). Číslo homologu ( $N_{\text{chem}}$ ) a rozsah lillianitové substituce  $2\text{Pb} = \text{Bi} + \text{Ag}$  (L%) byly pro gustavit vypočteny podle vztahů uváděných v literatuře (MAKOVICKÝ a KARUP-MØLLER, 1977; MAKOVICKÝ, 2019).

Identifikace minerálů ze skupiny  $\text{TiO}_2$  byla provedena *in situ* v nábrusech za pomoci Ramanova disperzního spektrometru DXR (Thermo Scientific) s konfokálním mikroskopem Olympus (Národní muzeum Praha). Spektrometr byl kalibrován pomocí softwarově řízené procedury s využitím emisních linií neonu (kalibrace vlnočtu), Ramanových pásů polystyrenu (kalibrace frekvence laseru) a standardizovaného zdroje bílého světla (kalibrace intenzity). Ramanova spektra byla získána za použití zeleného solid-state diode-pumped laseru (532 nm) o výkonu 8 mW v měřicím rozsahu 45–4000  $\text{cm}^{-1}$ , za použití objektivu 100 $\times$  a kruhové apertury o průměru 50  $\mu\text{m}$ . Jedno finální spektrum bylo načítáno 10 minut (expoziční čas 3 s, 200 skenů). Získaná spektra byla následně pomocí obslužného softwaru Omnic 9 automaticky porovnána s referenčními spektry v databázi RRUFF. Číselné hodnoty maxim jednotlivých pásů ve spektrech byly vizualizovány v tomtéž programu.

## VÝSLEDKY

Níže charakterizovaná mineralizace byla nalezena pouze v podobě volných úlomků v rozvalu na nejnižší těžené etáži lomu, zatímco v přilehlé lomové stěně nebyl její výskyt zaznamenán. Podle rozložení úlomků v rozvalu šlo velmi pravděpodobně o jednu křemenou žílu bez dutin, která podle zachovaných kontaktů s okolní horninou probíhá napříč foliace okolní biotitické pararuly. Podle velikosti nalezených úlomků žíla dosahovala mocnosti až 12 cm. Hostitelská hornina je na kontaktu se studovanou mineralizací tektonicky

usměrněná, chloritizovaná a silicifikovaná. Celistvý šedobílý žilný křemen obsahuje ojediněle drobné vtroušeniny běžných sulfidů (pyrhotinu, markazitu a pyritu) milimetrové velikosti a na kontaktu s okolní horninou jsou drobné smouhy jemnozrnného modravě šedého molybdenitu (obr. 1). Vedle křemene byl podrobnějším mineralogickým studiem nábrusů potvrzen výskyt molybdenitu, pyrhotinu, pyritu, markazitu, chalkopyritu, kobaltinu, arzenopyritu, galenitu, gustavitu, bismutu, joséitu-A, Te-bohatého zipseritu, anatasu, brookitu, uraninitu, coffinitu, *hydroxylsynchyzitu*-(Ce), barytu, muskovitu, chloritu, apatitu, K-živce a kalcitu. Bližší charakteristika uvedených minerálů je obsahem následujících odstavců.

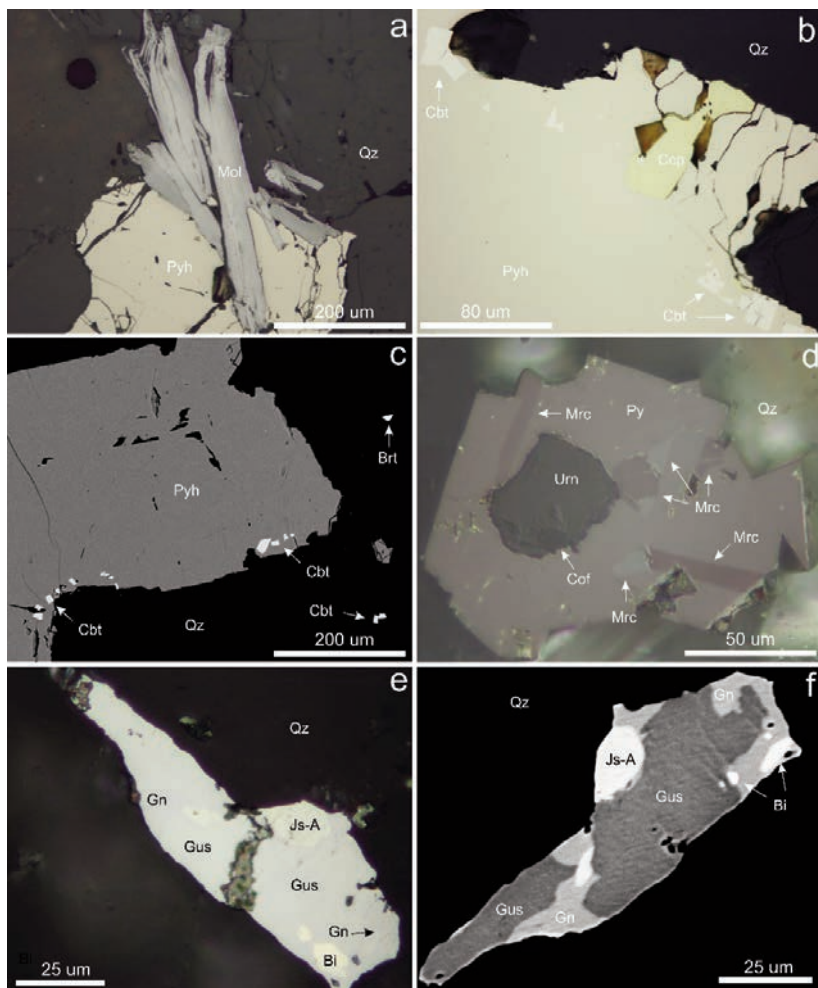
**Molybdenit** je charakteristickou minoritní složkou žiloviny. Je typicky vyvinut v podobě tabulkovitých agregátů, někdy vějířovitě uspořádaných, které se koncentrují hlavně v oblasti kontaktu žily s okolní horninou (obr. 1). Jednotlivé hypautomorfně omezené tabulky dosahují velikosti max. prvních desetinných mm (obr. 2a) a jejich agregáty až 1 mm. Jemné listky molybdenitu někdy orientovaně srůstají s muskovitem, paralelně s jeho štěpností. Zcela ojediněle byly mikroskopické listky molybdenitu zaznamenány i v pyrhotinu. V odraženém světle se molybdenit vyznačuje silnou anizotropií jak při pozorování s jedním nikolem, tak s dokonale zkříženými nikoly, a nezdívka i undulózním zhašením. V obraze BSE někdy vykazují jednotlivé sousedící tabulky molybdenitu odlišnou odraznost elektronů, ovšem provedené kvantitativní WDS analýzy ukázaly jen jednoduché složení bez jakýchkoliv příměsí.

**Pyrhotin** je po molybdenitu ve studované rudní asociaci druhým nejvýznamněji zastoupeným sulfidem. Vyskytuje se v podobě izometrických či mírně protažených, zpravidla xenomorfně omezených zrn o velikosti až několika mm (obr. 1), většinou samostatných, ojediněle srůstajících s chalkopyritem či molybdenitem (obr. 2a,b). Při okrajích agregátů pyrhotinu bývají někdy uzavírána drobná individua kobaltinu (obr. 2b,c). V odrazovém mikroskopu není pozorovatelné dvojčatění ani deformace zrn. V BSE obraze není pyrhotin zonální. WDS analýzy ukázaly obvyklý deficit v obsahu kovů oproti síře; obsahy 0,849–0,867 *apfu* kovů (= 45,9–46,4 at. %) odpovídají monoklinickému pyrhotinu (KANEDA *et al.*, 1986; BECKER *et al.*, 2010). Z minoritních komponent lze zmínit průběžné malé obsahy Co a Ni (max. 0,002 *apfu*), ve stopách někdy i Au a Pb.

**Pyrit a markazit** jsou méně běžnou rudní složkou studované mineralizace. Hojnější pyrit vytváří v křemeni xenomorfní až automorfní izometrická zrna a jejich shluky o velikosti až 0,5 mm, jež někdy uzavírají automorfně omezená anizotropní a někdy zdvojitá individua markazitu, která dosahují velikosti až 50  $\mu\text{m}$  (obr. 2d). Ojediněle agregáty obou minerálů obrůstají uraninit (obr. 2d), či tvoří vlasové žilečky v křemeni či fylosilikátech. V BSE obraze jsou tyto minerály nezonální. Chemické složení obou disulfidů železa je velmi jednoduché, vedle Fe a S byly mikrosondovými analýzami většinou ještě zjištěny slabě zvýšené obsahy Cu (do 0,004 *apfu*) a Pb (0,001 *apfu*), ojediněle i Au a Ag (max. 0,001 *apfu*).

**Chalkopyrit** je vzácný, vyskytl se v podobě ojedinělých izometrických, xenomorfně omezených zrn o velikosti do 30  $\mu\text{m}$  v kontaktu s pyrhotinem (obr. 2b). Projevy anizotropie u chalkopyritu v nábrusech nebyly zjištěny. V BSE obraze je chalkopyrit homogenní. Bodové WDS analýzy ukázaly kromě Cu, Fe a S jen stopy Co (max. 0,008 *apfu*).

**Kobaltin** vytváří drobná izometrická jednotlivá automorfně či hypautomorfně omezená zrna o velikosti do 30  $\mu\text{m}$ , uzavíraná buď v pyrhotinu nebo i v křemeni v těsném sousedství zmiňovaného sulfidu. Obvykle jsou uspořádána v jednoduchých řádcích paralelních s jedním okrajem sulfidického agregátu (obr. 2b,c). Anizotropie nebyla v odrazovém mikroskopu postřehnutá. V BSE obraze je kobaltin nezonální a poměrně malou variabilitu chemismu (jak pokud jde o jedno a téže zrno, tak při srovnání různých zrn) prokázaly i bodové mikrosondové analýzy (tab. 1, obr. 3a). Kobalt (0,63–0,77 *apfu*; báze přepočtu 1 kationt kovů na vzorcovou jednotku) je zčásti zastupován hlavně Fe (0,15–0,29 *apfu*) a méně Ni (0,05–0,17 *apfu*); v části analýz byly zaznamenány i nepatrné obsahy Cu (max. 0,005 *apfu*), Pb (max. 0,002 *apfu*), Sn a In (0,001 *apfu*). As není zastupován ani stopami Sb či Bi, přestože je (s výjimkou dvou analýz) mírně deficitní. Atomový poměr As/(As+Sb+S) kolísá mezi 0,421 a 0,503 a jeho hodnota nijak nekoreluje s poměrem Co/(Co+Ni+Fe) ( $R^2 = 0,00$ ; obr. 3b).



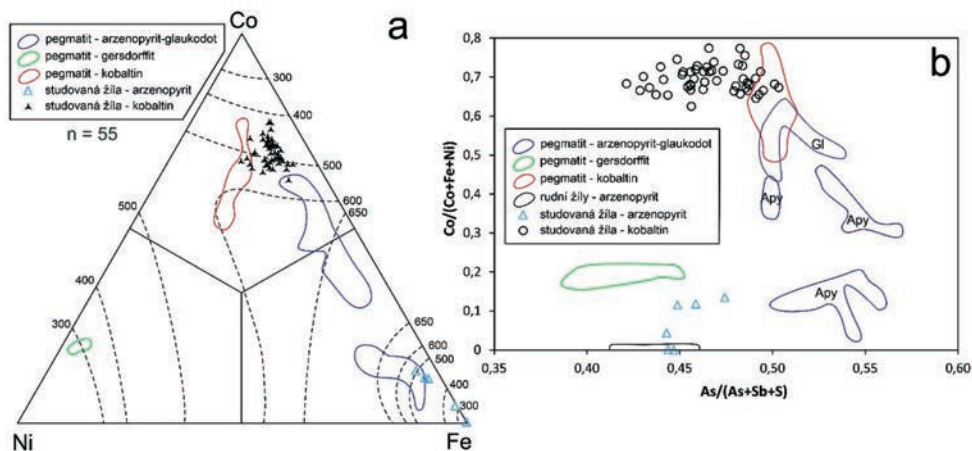
Obr. 2. Minerální asociace a vývin jednotlivých fází ze studované mineralizace. a) Tabulky molybdenitu (Mol) obrůstáné pyrrhotinem (Pyh) v křemeni (Qz). b) Pyrrhotin srůstající s chalkopyritem (Ccp) a uzavírající drobné automorfni inkluze kobaltinu (Cbt). c) Krystaly kobaltinu uzavírané zejména v pyrrhotinu, ojediněle i v křemeni. Brt - baryte. d) Zrno uraninitu (Urn), od okrajů slabě zatlačované coffinitem (Cof) a obrůstáné pyrit-markazitovým (Py, Mrc) agregátem. e,f) Větší agregát tvořený Pb-Bi-Te-S minerály, uzavřený v křemeni. Majoritní fází je gustavit (Gus), méně zastoupené jsou galenit (Gn), joséit-A (Js-A) a bismut (Bi). Snímky a, b a e jsou v odraženém světle (PPL), d v téměř zkrížných nikolech (XPL) a c a f jsou BSE snímky. Foto Z. Dolníček.

Fig. 2. Mineral assemblage and development of individual minerals from the studied mineralization. a) Tables of molybdenite (Mol) enclosed in pyrrhotite (Pyh) and quartz (Qz). b) Pyrrhotite enclosing chalcopyrite (Ccp) and small idiomorphic inclusions of cobaltite (Cbt). c) Cobaltite crystals hosted especially by pyrrhotite, exceptionally by quartz. Brt - baryte. d) A grain of uraninite (Urn), from margins weakly replaced by coffinite (Cof) and rimmed by a pyrite-marcasite (Py, Mrc) aggregate. e,f) A larger polyminerale aggregate formed by Pb-Bi-Te-S minerals and enclosed in quartz. A major phase is gustavite (Gus), less occur galena (Gn), joséite-A (Js-A) and native bismuth (Bi). Photographs a, b and e are taken in reflected light (PPL), d in almost crossed polars (XPL) and c and f are BSE images. All photographs made by Z. Dolníček.

Tabulka 1. Příklady chemického složení kobaltinu (Cbt) a arsenopyritu (Apy) ze studované mineralizace s molybdenitem. Obsahy v hm. %, hodnoty *apfu* jsou vypočítány na bázi 1 kationtu kovů na vzorcovou jednotku. b.d. - pod mezi stanovitelnosti, A/ASS = As/(As+Sb+S), C/FCN = Co/(Fe+Co+Ni).

Table 1. Examples of chemical composition of cobaltite (Cbt) and arsenopyrite (Apy) from the studied molybdenite-bearing mineralization. Contents in wt. %, *apfu* values are based on 1 metal cation per formula unit. b.d. - below detection limit, A/ASS = As/(As+Sb+S), C/FCN = Co/(Fe+Co+Ni).

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Minerál	Cbt	Cbt	Cbt	Cbt	Cbt	Cbt	Cbt	Cbt	Cbt	Cbt	Apy	Apy	Apy	Apy
Fe	8,40	7,93	9,98	5,30	5,95	6,15	8,05	5,89	5,11	6,93	29,17	33,20	28,41	34,57
Co	24,16	23,78	22,83	23,85	27,74	23,74	25,66	28,06	26,52	26,60	4,18	1,62	4,94	0,05
Ni	3,10	4,03	3,14	5,94	1,82	5,41	2,81	1,96	4,26	2,56	1,09	0,17	1,71	b.d.
Sn	b.d.	0,05	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,05	b.d.	b.d.	0,04	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
In	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,05	b.d.	0,04	0,04	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
As	42,74	44,25	42,13	45,43	43,84	44,70	41,42	42,82	44,23	42,31	41,89	41,16	44,34	41,29
Sb	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,42	0,21	b.d.	0,05
S	21,25	20,30	21,49	19,18	20,12	19,52	22,45	21,02	20,37	21,30	22,15	22,22	21,04	22,17
Celkem	99,65	100,34	99,57	99,70	99,47	99,52	100,49	99,75	100,53	99,78	98,90	98,58	100,44	98,13
Fe	0,245	0,231	0,288	0,158	0,175	0,182	0,229	0,171	0,149	0,200	0,850	0,951	0,818	0,999
Co	0,669	0,657	0,625	0,674	0,774	0,666	0,693	0,774	0,732	0,728	0,115	0,044	0,135	0,001
Ni	0,086	0,112	0,086	0,168	0,051	0,152	0,076	0,054	0,118	0,070	0,030	0,005	0,047	b.d.
Sn	b.d.	0,001	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,001	b.d.	b.d.	0,001	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
In	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,001	b.d.	0,001	0,001	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Catsum	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
As	0,930	0,961	0,908	1,009	0,962	0,986	0,880	0,929	0,961	0,911	0,910	0,879	0,952	0,889
Sb	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,006	0,003	b.d.	0,001
S	1,081	1,030	1,082	0,996	1,032	1,006	1,115	1,066	1,034	1,072	1,124	1,109	1,056	1,116
Ansum	2,011	1,991	1,989	2,005	1,994	1,992	1,994	1,995	1,995	1,983	2,035	1,991	2,008	2,005
A/ASS	0,463	0,483	0,456	0,503	0,483	0,495	0,441	0,466	0,482	0,459	0,449	0,443	0,474	0,444
C/FCN	0,669	0,657	0,625	0,674	0,774	0,666	0,694	0,774	0,733	0,729	0,116	0,044	0,135	0,001



Obr. 3. Variace v chemismu sulfoarzenidů ze studované mineralizace a porovnání s publikovanými daty z lomu Pohled. a) Ternární diagram Fe-Co-Ni. Vneseny jsou i klasifikační 50% hranice a izotermie pro systém FeAsS - NiAsS - CoAsS podle KLEMM (1965). Arsenopyrity pohledských rudních žil nejsou vizualizovány, neboť obsahují jen Fe. b) Diagram As/(As+Sb+S) vs. Co/(Co+Fe+Ni). Srovnávací data pro arsenopyrity z pohledských rudních žil převzata z MASTÍKOVÉ (2009, 2011) a pro sulfoarzenidy pohledských pegmatitů z DOLNÍČKA *et al.* (2021).

Fig. 3. Variations in chemical composition of sulphoarsenides from the studied mineralization and comparison with published data from the Pohled quarry. a) Ternary plot Fe-Co-Ni. The classification 50% boundaries and isotherms for system FeAsS - NiAsS - CoAsS according to KLEMM (1965) are also visualised. The arsenopyrites of ore veins are not drawn, because contain Fe only. b) Plot As/(As+Sb+S) vs. Co/(Co+Fe+Ni). The comparative data for arsenopyrites from the ore veins are taken from MASTÍKOVÁ (2009, 2011) and for sulphoarsenides from pegmatites from DOLNÍČEK *et al.* (2021).

**Arzenopyrit** byl zaznamenán jen ve dvou samostatných individuích, které se vyskytly v obdobné pozici a vývinu jako kobaltin. Automorfně až hypautomorfně vyvinutá zrna o velikosti do 10  $\mu\text{m}$  jsou uzavřena v křemeni v sousedství pyrrhotinu s inkluzemi kobaltinu. V BSE obraze je Co-bohatší zrna slabě zonální s pravděpodobnou sektorovou stavbou. WDS analýzy arzenopyritu (tab. 1) ukázaly vedle převažujícího Fe (0,82–1,00 *apfu*; báze přepočtu 1 kationt na vzorcovou jednotku) i 0,00–0,13 *apfu* Co a 0,00–0,05 *apfu* Ni (obr. 3a). Podobně jako u většiny analýz kobaltinu je i u arzenopyritu obsah As mírně nižší než odpovídá ideálnímu vzorci a také hodnota poměru As/(As+S) je s kobaltinem zcela srovnatelná (0,443–0,474; obr. 3b).

**Galenit** je akcesorickou rudní komponentou. Největší kumulace galenitu byla zastižena ve větším ze dvou mikroskopických okrouhlých polyminerálních agregátů, uzavřených v křemeni a tvořených minerály Pb, Bi a Te. Galenit spolu s bismutem zde srůstají s gustavitem v agregátech o velikosti do 30  $\mu\text{m}$  (obr. 2e,f). V BSE obraze je tento galenit homogenní. Orientační bodové WDS analýzy ukázaly v galenitu řadu příměsí (tab. 2). Nejvíce zastoupenými dalšími komponentami jsou Bi (0,013–0,049 *apfu*) a Ag (0,009–0,019 *apfu*), jejichž obsahy spolu jen statisticky nevýznamně přímo úměrně korelují ( $R^2 = 0,38$ ), což může být zapříčiněno ovlivněním některých analýz okolními inkluzemi bismutu. Síra je v malé míře zastupována u většiny analýz Se (0,004–0,005 *apfu*), Te (max. 0,004 *apfu*) a Cl (max. 0,005 *apfu*). Další ojedinělou formou výskytu galenitu jsou velmi drobné (do 1  $\mu\text{m}$ ) uzavřeniny v kobaltinech či markazitu. Reprezentativní složení tohoto galenitu se nepodařilo změřit.

**Gustavit** reprezentuje jádro většího z obou polyminerálních agregátů tvořených minerály Pb, Bi a Te. Vytváří v něm lištovitá hypautomorfně omezená či izometrická xenomorfně omezená individua o velikosti až 70  $\mu\text{m}$ , ve srůstu s galenitem, bismutem a joséitem-A (obr. 2e,f). V malém množství je přítomen i v druhém agregátu tvořeném minerály Pb, Bi a Te, v němž vyplňuje volné mezery mezi zrny Te-bohatého zipseritu (obr. 4a,b). V BSE obraze se gustavit jeví vždy homogenní. Naměřené bodové WDS analýzy (tab. 2) jsou charakterizovány hodnotami  $N_{\text{chem}}$  mezi 3,66 a 4,36 (průměr 4,03) a L% mezi 67,7 a 81,1 (průměr 73,2), což odpovídá gustavitu jako  $^4\text{L}$  členu lilianitové homologické série (MOĚLO *et al.*, 2008; PAŽOUT, 2017; obr. 5a). Minoritními komponentami gustavitu jsou Cd (max. 0,016 *apfu*) a v aniontové části vzorce pak zejména Sb (0,047–0,068 *apfu*), méně Se (0,019–0,027 *apfu*) a Te (max. 0,011 *apfu*).

**Bismut** typicky vytváří izometrická, izolovaná, xenomorfně omezená zrna o velikosti do 10  $\mu\text{m}$  v nejdelším rozměru. Zrna bismutu asociují s galenitem a gustavitem ve větším polyminerálním agregátu tvořeném minerály Pb, Bi a Te (obr. 2e,f), zatímco v menším agregátu jeho zrna doprovázejí spolu s gustavitem Te-bohatý zipserit (obr. 4a,b). V odraženém světle se vyznačuje absencí lamelárního zdvojití. WDS analýzy ukázaly čisté složení bez příměsí.

**Joséit-A** vytváří drobná izolovaná xenomorfně omezená zrna o velikosti maximálně 15  $\mu\text{m}$ . Jsou součástí většího polyminerálního agregátu tvořeného minerály Pb, Bi a Te (obr. 2e,f). V BSE obraze je joséit homogenní. WDS analýzy (tab. 2) ukázaly v dané fázi jen nepatrné odchylky od ideální celkové stechiometrie (kationty zaujímají 3,99 až 4,02 *apfu*, báze přepočtu 7 *apfu*), zatímco větší posuny od ideálního vzorce byly zaznamenány v obsazích S a Te (obr. 5b). Obsah S kolísá mezi 2,06 a 2,11 *apfu*, obsah Te mezi 0,87 a 0,91 *apfu*. V aniontové pozici byla dále ve všech analýzách zjištěna i přítomnost Se (0,02–0,04 *apfu*). V kationtové pozici je Bi ve všech měřených bodech v malé míře zastupován Pb (0,026–0,044 *apfu*) a jen nepatrně, ale ve většině získaných analýz, také Sb (do 0,008 *apfu*).

Fáze se složením blízkým **zipseritu** (nový minerál IMA 2022-075 s ideálním složením  $\text{Bi}_5\text{S}_4$ ; MAJZLAN *et al.*, 2022) tvoří majoritní fázi v jádře menšího polyminerálního agregátu tvořeného minerály Pb, Bi a Te. Fáze vytváří shluk hypautomorfně omezených izometrických či mírně protažených zrn o rozměrech cca 25 × 15  $\mu\text{m}$ , jenž je po obvodu dopro-



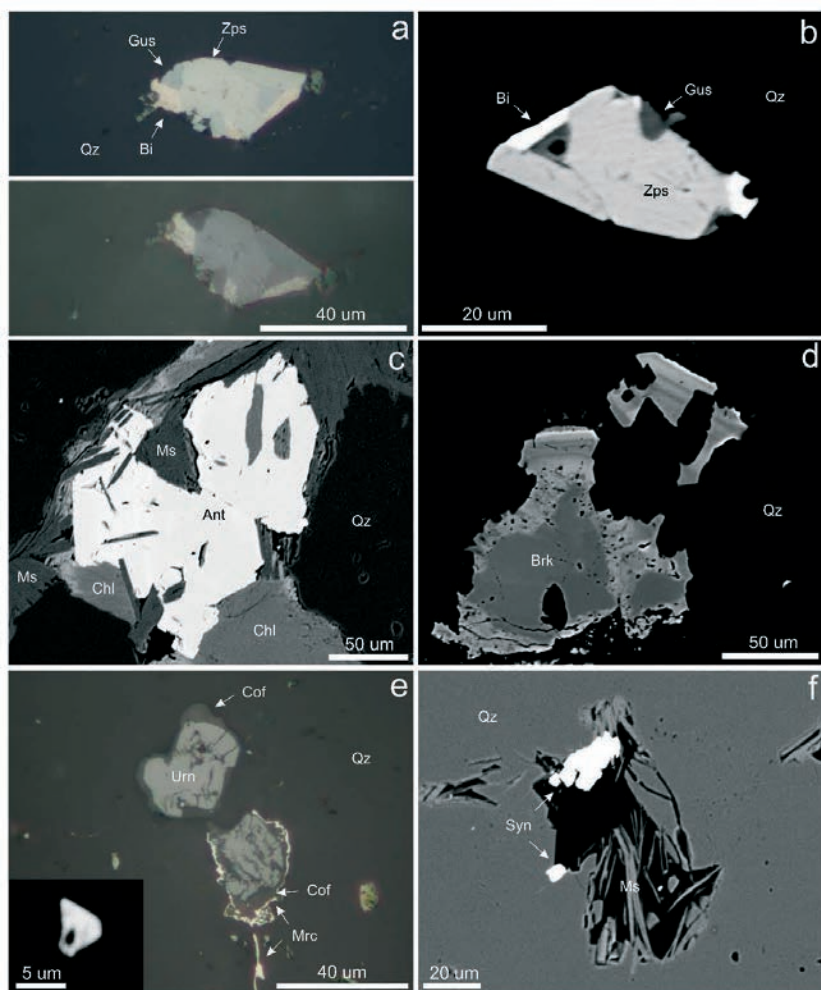
vážen zrný bismutu a gustavitu. V odrazovém mikroskopu je daná fáze bělošedá, s mírně vyšší odrazností než má gustavit a se srovnatelnou nábrusovou tvrdostí jako má bismut. Je zřetelně anizotropní jak při pozorování v PPL (změny v odraznosti pozorovatelné na hranicích zrn), tak v XPL (šedé polarizační barvy; obr. 4a). V BSE obraze je fáze homogenní (obr. 4b). Bodové WDS analýzy ukázaly, že hlavními komponentami jsou Bi, Te, S a Pb (řazeno podle klesajících obsahů) a minoritními pak Se a Sb (tab. 2). Fáze vykazuje výbornou stechiometrii, pokud jde o celkový poměr počtu kationtů a aniontů při přepočtu na bázi 9 *apfu* (4,996–5,020 *apfu* pak reprezentuje suma kationtů a 3,980–4,004 *apfu* reprezentuje suma aniontů). Empirický vzorec má tvar  $(\text{Bi}_{4,49-4,69}\text{Pb}_{0,32-0,49}\text{Sb}_{0,01-0,02})_{\Sigma 5,00-5,02}(\text{S}_{2,68-2,86}\text{Te}_{1,09-1,26}\text{Se}_{0,03-0,05})_{\Sigma 3,98-4,00}$ . Celková stechiometrie a také zvýšené obsahy Pb odpovídají typovému zipseritu, fáze z Pohledu se však odlišuje nižší příměsí Se a mnohem významnějším obsahem Te než typový vzorek zipseritu (s 0,55 *apfu* Se a 0,00 *apfu* Te; D. Ozdin, písemné sdělení 2023). Poměrem S/Te se chemismus dané fáze velmi blíží joséitu-A ze studované paragenese (obr. 5b).

**TiO<sub>2</sub> minerály** se vyskytují hlavně v okrajových partiích žiloviny při kontaktu s okolní horninou ve společnosti apatitu, chloritu a muskovitu. Vytváří xenomorfně až hypauto-morfně omezená izometrická individua, někdy obrůstající drobné tabulky muskovitu a chloritu (obr. 4c), o velikosti až 150  $\mu\text{m}$ . Ramanova spektroskopie potvrdila přítomnost **anatasu** a **brookitu**, které tvoří samostatná zrna (či agregáty). V Ramanově spektru anatasu byly zjištěny čtyři hlavní pásy při ~144, 632, 390 a 509  $\text{cm}^{-1}$ , zatímco brookit je charakterizován maximy při ~150, 123, 315, 241, 635, 407, 497 a 539  $\text{cm}^{-1}$  (řazeno vždy dle klesající intenzity).

Tabulka 2. Příklady chemického složení galenitu (Gn), gustavitu (Gus), joséitu-A (Js-A) a Te-bohatého zipseritu (Zps) ze studované mineralizace s molybdenitem. Obsahy v hm. %, hodnoty *apfu* jsou vypočítány na bázi 1 kationtu (galenit), 5 kationtů (gustavit), 7 *apfu* (joséit-A), resp. 9 *apfu* (zipserit) na vzorcovou jednotku. b.d. – pod mezí stanovitelnosti.

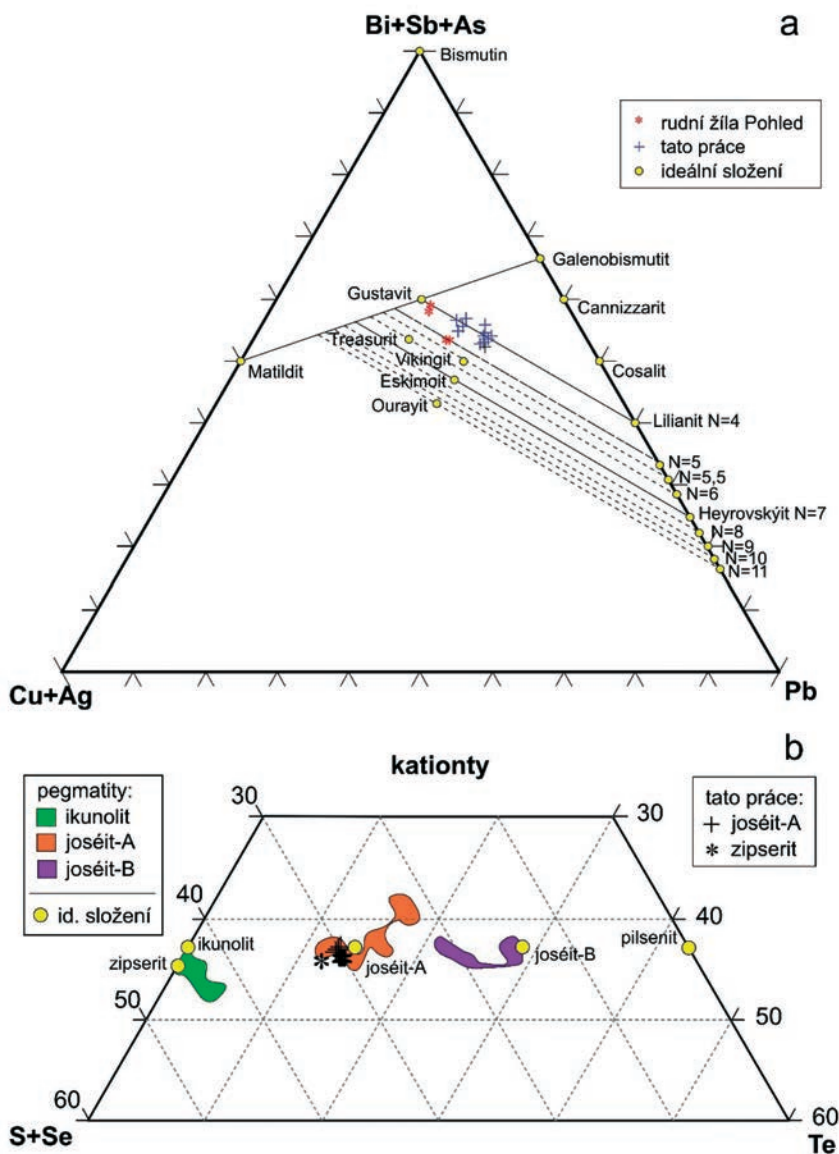
Table 2. Examples of chemical composition of galena (Gn), gustavite (Gus), joséite-A (Js-A) and Te-rich zipserite (Zps) from the studied molybdenite-bearing mineralization. Contents in wt. %, *apfu* values are based on 1 cation (galena), 5 cations (gustavite), 7 *apfu* (joséite-A), and 9 *apfu* (zipserite) per formula unit. b.d. – below detection limit.

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Minerál	Gn	Gn	Gus	Gus	Gus	Gus	Js-A	Js-A	Js-A	Js-A	Zps	Zps	Zps	Zps
Ag	0,41	0,86	7,73	5,90	6,46	8,39	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Cd	b.d.	b.d.	0,10	0,12	0,09	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Pb	85,02	81,92	25,37	28,79	28,49	25,50	0,69	0,53	0,89	0,77	6,53	7,98	6,18	5,06
Sb	b.d.	b.d.	0,69	0,53	0,57	0,69	0,07	0,08	0,10	b.d.	0,07	0,16	0,07	0,06
Bi	1,12	4,37	49,95	47,23	47,99	49,82	81,61	80,46	81,01	80,63	74,04	74,06	73,75	74,68
S	13,36	13,66	16,85	16,30	16,64	16,99	6,51	6,40	6,67	6,49	6,75	7,23	6,63	6,54
Se	0,18	0,12	0,17	0,15	0,16	0,13	0,30	0,21	0,24	0,27	0,24	0,32	0,27	0,24
Te	b.d.	b.d.	0,09	0,08	0,12	0,06	11,40	10,97	10,88	10,91	11,98	11,02	12,10	12,25
Cl	0,05	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Celkem	100,09	100,93	100,95	99,10	100,52	101,58	100,58	98,65	99,79	99,07	99,60	100,78	99,00	98,83
Ag	0,009	0,019	0,815	0,643	0,692	0,874	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Cd	b.d.	b.d.	0,010	0,013	0,009	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Pb	0,978	0,932	1,392	1,634	1,590	1,383	0,034	0,026	0,044	0,038	0,409	0,488	0,390	0,321
Sb	b.d.	b.d.	0,064	0,051	0,054	0,064	0,006	0,007	0,008	b.d.	0,008	0,017	0,008	0,006
Bi	0,013	0,049	2,718	2,658	2,655	2,679	3,958	3,983	3,938	3,966	4,596	4,491	4,614	4,693
Catsum	1,000	1,000	5,000	5,000	5,000	5,000	3,998	4,016	3,990	4,004	5,013	4,996	5,012	5,020
S	0,993	1,004	5,977	5,980	6,000	5,956	2,058	2,066	2,112	2,082	2,730	2,858	2,704	2,679
Se	0,005	0,004	0,024	0,022	0,023	0,019	0,039	0,028	0,031	0,036	0,039	0,051	0,045	0,040
Te	b.d.	b.d.	0,008	0,007	0,011	0,005	0,905	0,889	0,866	0,879	1,218	1,095	1,240	1,261
Cl	0,003	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Ansum	1,002	1,008	6,009	6,010	6,034	5,979	3,002	2,984	3,010	2,996	3,987	4,004	3,988	3,980



Obr. 4. Minerální asociace a vývin jednotlivých fází ze studované mineralizace. a-b) Menší agregát tvořený Pb-Bi-Te-S minerály, uzavřený v křemenu (Qz). Majoritní fází je opticky silně anizotropní Te-bohatý zipserit (Zps), méně zastoupené jsou gustavit (Gus) a bismut (Bi). c) Slabě zonální anatás (Ant) obrůstající tabulky muskovitu (Msc) a chloritu (Chl). d) Oscilačně zonální brookit (Brk) se zónami s odlišnými koncentracemi W, uzavřený v křemenu. e) Dvě zrna uraninitu (Urn), od okrajů částečně zatlačovaná coffinitem (Cof) a zčásti i lemovaná markazitem (Mrc), uzavřená v křemenu. Vložený snímek zobrazuje krystalovými plochami omezené zrna uraninitu. f) Agregáty *hydroxylsynchyzitu*-(Ce) (Syn) narůstající spolu s muskovitem na stěnu dutinky v křemenné žilovině. Snímky a (horní) a e jsou v odraženém světle (PPL), a (spodní) v téměř zkřížených nikolech (XPL) a b, c, d, e (vložený) a f jsou BSE snímky. Foto Z. Dolníček.

Fig. 4. Mineral assemblage and development of individual minerals from the studied mineralization. a-b) Larger polymineral aggregate formed by Pb-Bi-Te-S minerals and enclosed in quartz (Qz). A major phase is strongly anisotropic Te-rich zipserite (Zps), less occur gustavite (Gus) and native bismuth (Bi). c) Slightly zoned anatase (Ant) enclosing flakes of muscovite (Msc) and chlorite (Chl). d) Oscillatory zoned brookite (Brk) with zones differing in contents of W, enclosed in quartz. e) Two grains of uraninite (Urn), from margins partly replaced by coffinite (Cof) and partly rimmed by marcasite (Mrc), enclosed in quartz. The inset shows another uraninite grain with crystal faces. f) Aggregates of *hydroxylsynchyzite*-(Ce) (Syn) growing together with muscovite on wall of a vug in the quartz gangue. Photographs a (upper) and e are taken in reflected light (PPL), a (lower) in almost crossed polars (XPL) and b, c, d, e (inset) and f are BSE images. All photographs made by Z. Dolníček.



Obr. 5. Variace v chemismu Pb-Bi-Te-S fází ze studované mineralizace. a) Diagram Cu+Ag - As+Sb+Bi - Pb s projekčními body analýz gustavitů. Srovnávací data pro rudní žílu z lomu Pohled jsou z MASTÍKOVÉ (2011). b) Diagram S+Se - kationty - Te s projekčními body analýz joséitu-A a Te-bohatého zipseritu. Srovnávací data pro pegmatity z lomu Pohled jsou z DOLNÍČKA *et al.* (2021).

Fig. 5. Variations in chemical composition of Pb-Bi-Te-S phases from the studied mineralization. a) Plot Cu+Ag - As+Sb+Bi - Pb with analyses of gustavite. The comparative data for an ore vein from the Pohled quarry are from MASTÍKOVÁ (2011). b) Plot S+Se - cations - Te with analyses of joséite-A and Te-rich zipserite. The comparative data for pegmatites from the Pohled quarry are from DOLNÍČEK *et al.* (2021).

V obraze BSE TiO<sub>2</sub> minerály často vykazují zonalitu, přičemž jádra zrn jsou tmavá a homogenní (někdy nesou i známky koroze), kdežto okraje bývají oscilačně zonální (obr. 4d). I v takových případech však Ramanova spektroskopie prokázala v rámci chemicky odlišných partií přítomnost jen jedné a téže minerální fáze. Další zrna jsou chemicky homogenní. Zonalita je podle provedených WDS analýz (tab. 3, obr. 6) způsobena variabilními obsahy W (0,000–0,019 *apfu*; báze přepočtu 2 atomy kyslíku), Nb (0,001–0,005 *apfu*), Fe (0,001–0,019 *apfu*), ve stopách i Sc (0,003 *apfu*). V několika analýzách jsou i zvýšené obsahy Si (až 0,010 *apfu*) a Al (až 0,004 *apfu*), u nichž však nelze vyloučit, že může jít o kontaminaci analýzy okolním křemenem či silikáty. Anatas a brookit se nedají při studiu na mikroscope odlišit.

**Uraninit** byl také zaznamenán v okrajových partiích žiloviny při kontaktu s okolní horninou ve společnosti chloritu a muskovitu. Vytváří drobná izometrická zrna o velikosti až 25  $\mu\text{m}$ , která mají zčásti vlastní krystalové omezení (obr. 4e). Jsou rozložena v jednom řádku, jehož průběh je však kosý vůči okraji žily. Od okrajů a podél trhlin jsou zrna uraninitu slabě zatlačována coffinitem a někdy i lemována pyrit-markazitovými agregáty (obr. 2d, 4e). V odrazovém mikroskopu i v obraze BSE nejeví zonalitu. Téměř všechny WDS analýzy mají snížené analytické sumy (94,4–99,9 hm. %) a zvýšenou sumu kationtů na vzorcovou jednotku (1,035–1,050 *apfu*; báze přepočtu 2 atomy kyslíku; veškerý U kalkulován jako U<sup>4+</sup>), což svědčí o metamiktizaci uraninitu a s ní spojené částečné oxidaci UO<sub>2</sub> na UO<sub>3</sub>. Proto byly hodnoty *apfu* kalkulovány na bázi 2 atomů kyslíku a 1 kationtu na vzorcovou jednotku (tab. 4). Získané analýzy ukázaly vedle uranu přítomnost řady příměsí. Pozoruhodné jsou zejména zvýšené obsahy Th (0,014–0,055 *apfu*), Y (0,021–0,050 *apfu*), REE (0,011–0,036 *apfu*) a F (0,077–0,092 *apfu*). V uraninitech obvyklé jsou obsahy Pb (0,044–0,058 *apfu*). Nízké jsou obsahy Ca (max. 0,013 *apfu*) a Fe (obvykle max. 0,009 *apfu*). Jen v některých analýzách byly zaznamenány i zvýšené obsahy Si (max. 0,025 *apfu*), W (max. 0,005 *apfu*), S (max. 0,011 *apfu*) a Ti (max. 0,002 *apfu*). V chondritem normalizovaném spektru REE dominují středně těžké REE (obr. 7a), což je v souladu s obecnými geochemickými poznatky (FOJT *et al.*, 2005).

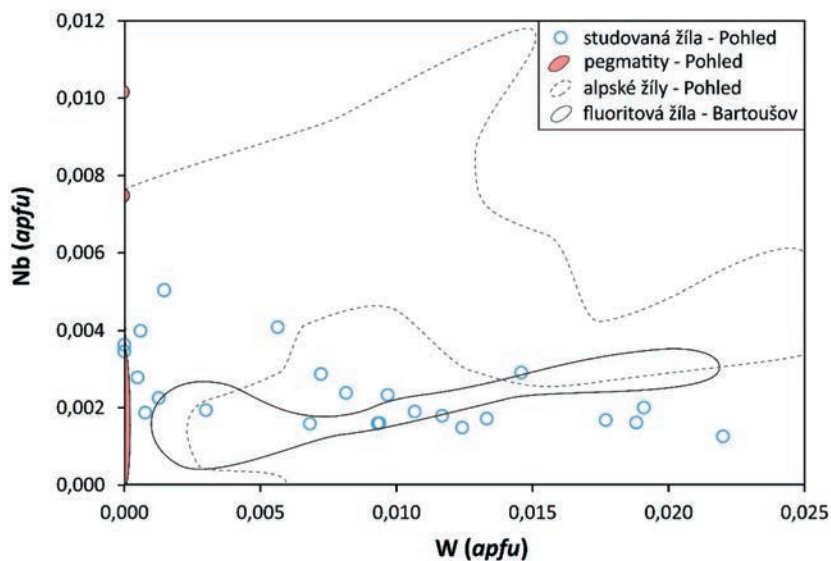
**Coffinit** slabě zatlačuje zrna uraninitu od jejich okrajů a podél trhlin (obr. 2d, 4e). Jeho vznik předcházela vzniku pyrit-markazitových agregátů. V BSE obraze je skvrnitě zonální, s čímž je v souladu i značný rozptyl chemismu indikovaný bodovými analýzami (tab. 4). I při rozpočtu U na U<sup>4+</sup> a U<sup>6+</sup> (báze přepočtu 4 atomy kyslíku a 2 kationty) vychází i v všech analýzách snížené analytické sumy (91–98 hm. %) svědčící o zvýšené hydrataci metamiktizovaného minerálu. U části analýz je kalkulována dokonce mírná převaha U<sup>6+</sup> nad U<sup>4+</sup>, stejně jako běžná nestechiometrie empirického vzorce, vyjádřená převahou sumy kovových prvků v pozici U (až 1,089 *apfu*; báze přepočtu 4 atomy kyslíku a 2 kationty na vzorcovou jednotku) nad nekovovými kationty v pozici Si (min. 0,910 *apfu*). Uvedené projevy nestechiometrie jsou však v coffinitu běžné (srov. FOJT *et al.*, 2005). Uran a křemík jsou v coffinitu zastupovány stejnými prvky jako byly zjištěny v uraninitu, vesměs však v několika násobně vyšších koncentracích, než ve zmíněné matečné fázi (tab. 4). Významné jsou ve všech analýzách zejména obsahy Y (0,16–0,31 *apfu*), v části analýz i Th (max. 0,15 *apfu*) a REE (max. 0,12 *apfu*). Vedle toho jsou v coffinitu i zvýšené obsahy dalších prvků, které se v uraninitu v měřitelné koncentraci nevyskytly (0,016–0,045 *apfu* P, 0,017–0,058 *apfu* Zr, 0,021–0,035 *apfu* Al). Chondritem normalizované vzory REE mají obdobný průběh jako v uraninitech, s maximem v oblasti Dy–Ho (obr. 7b). Eu anomálie je ve všech analýzách zřetelně negativní (Eu/Eu\* = <0,43 až 0,87).

**Hydroxylsynchyzit-(Ce)** (IMA oficiálně dosud neuznaný název použitý UHREM *et al.*, 2015) byl zaznamenán ve dvou drobných agregátech (velikost do 20  $\mu\text{m}$ ), složených z xenomorfně omezených izometrických zrn. Svým výskytem jsou vždy vázány na fylosilikáty (chlorit a muskovit) v okrajových partiích žily. V jednom případě je minerál přítomen na okraji drobné dutiny v žilovině, vzniklé snad vyloučením zrna nestabilní fáze (obr. 4f).

Tabulka 3. Příklady chemického složení TiO<sub>2</sub> fázi ze studované mineralizace s molybdenitem. Obsahy v hm. %, hodnoty *apfu* jsou vypočítány na bázi 2 atomů kyslíku na vzorcovou jednotku. b.d. – pod mezi stanovitelnosti.

Table 3. Examples of chemical composition of TiO<sub>2</sub> phase from the studied molybdenite-bearing mineralization. Contents in wt. %, *apfu* values are based on 2 atoms of oxygen per formula unit. b.d. – below detection limit.

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
WO <sub>3</sub>	6,07	5,30	5,25	4,93	3,77	3,49	3,03	2,74	2,06	1,61	0,86	0,42	0,14	b.d.
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,20	0,32	0,26	0,27	0,28	0,24	0,31	0,38	0,47	0,67	0,32	0,83	0,46	0,60
TiO <sub>2</sub>	90,17	91,01	91,40	91,94	94,64	93,84	94,91	95,28	96,66	96,56	97,47	97,91	98,60	98,22
SiO <sub>2</sub>	b.d.	b.d.	0,24	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,26	b.d.	0,23	0,39	b.d.	b.d.	b.d.
SnO <sub>2</sub>	b.d.	0,08	0,16	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15	0,14	0,15	0,10	b.d.	0,11	0,10	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,27	0,26	0,27	0,23	0,08	0,19	0,23	0,09	b.d.	0,08	0,06	b.d.	b.d.	0,09
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,29	0,41	0,29	0,33	0,36	0,24	0,31	b.d.	0,07	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,05
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12	0,13	0,07	0,11	0,06	0,12	0,10	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,08
FeO	1,61	1,47	1,45	1,26	0,60	0,92	0,89	0,43	0,20	0,21	0,11	0,45	0,14	0,47
Celkem	98,88	99,12	99,54	99,17	99,79	99,15	99,88	100,15	99,46	99,91	100,09	100,17	99,94	99,51
W <sup>6+</sup>	0,022	0,019	0,019	0,018	0,013	0,012	0,011	0,010	0,007	0,006	0,003	0,001	b.d.	b.d.
Nb <sup>5+</sup>	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,003	0,004	0,002	0,005	0,003	0,004
Ti <sup>4+</sup>	0,948	0,951	0,950	0,957	0,970	0,968	0,970	0,976	0,984	0,981	0,987	0,989	0,995	0,991
Si <sup>4+</sup>	b.d.	b.d.	0,003	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,004	b.d.	0,003	0,005	b.d.	b.d.	b.d.
Sn <sup>4+</sup>	b.d.	0,000	0,001	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Al <sup>3+</sup>	0,002	0,002	0,002	0,002	b.d.	0,002	0,002	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Sc <sup>3+</sup>	0,003	0,003	0,003	0,003	0,001	0,002	0,003	0,001	b.d.	0,001	0,001	b.d.	b.d.	0,001
V <sup>3+</sup>	0,003	0,005	0,003	0,004	0,004	0,003	0,003	b.d.	0,001	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,001
Cr <sup>3+</sup>	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,001
Fe <sup>2+</sup>	0,019	0,017	0,017	0,015	0,007	0,011	0,010	0,005	0,002	0,002	0,001	0,005	0,002	0,005
Catsum	1,001	1,001	1,001	1,000	0,998	1,001	1,001	0,997	0,997	0,998	0,999	1,001	1,000	1,002



Obr. 6. Variace v chemismu TiO<sub>2</sub> minerálů ze studované mineralizace v diagramu W vs. Nb a porovnání s daty z lomů Pohled a Bartoušov. Srovnávací data jsou z prací DOLNÍČKA *et al.* (2020 a subm.), údaje pro alpské žíly jsou nepublikovaná data autorů.

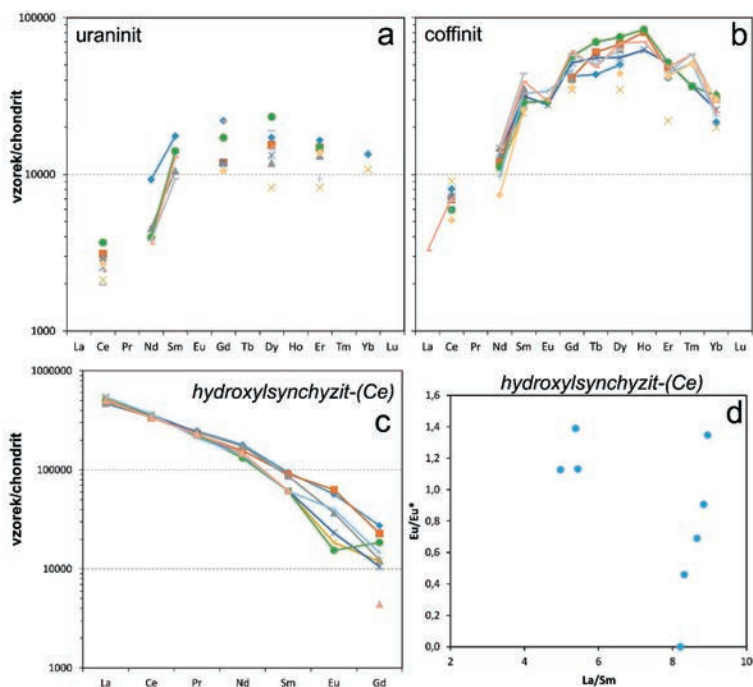
Fig. 6. Variations in chemical composition of TiO<sub>2</sub> minerals from the studied mineralization in the W vs. Nb plot and comparison with data from the Pohled and Bartoušov quarries. The comparative data are from DOLNÍČEK *et al.* (2021 and subm.), data for Alpine-type veins are unpublished data of the authors.

Tabulka 4. Příklady chemického složení uraninitu (Urn), coffinitu (Cof) a *hydroxylsynchyzitu*-(Ce) (Syn) ze studované mineralizace s molybdenitem. Obsahy v hm. %, hodnoty *apfu* jsou vypočítány na bázi 2 atomů kyslíku a 1 kationtu (uraninit), 4 atomů kyslíku a 2 kationtů (coffinit), resp. 2 kationtů kovů (*hydroxylsynchyzit*-(Ce)) na vzorcovou jednotku. Obsahy H<sub>2</sub>O a CO<sub>2</sub> jsou dopočteny ze stechiometrie. b.d. – pod mezi stanovitelnosti, n.a. – neanalyzováno.

Table 4. Examples of chemical composition of uraninite (Urn), coffinite (Cof) and *hydroxylsynchysite*-(Ce) (Syn) from the studied molybdenite-bearing mineralization. Contents in wt. %, *apfu* values are based on 2 atoms of oxygen and 1 cation (uraninite), 4 atoms of oxygen and 2 cations (coffinit), and 2 metal cations (*hydroxylsynchysite*-(Ce)) per formula unit. The contents of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> are calculated from stoichiometry. b.d. – below detection limit, n.a. – not analysed.

An.č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Minerál	Urn	Urn	Urn	Urn	Urn	Cof	Cof	Cof	Cof	Cof	Syn	Syn	Syn	Syn
SO <sub>3</sub>	0,23	0,34	b.d.	0,10	b.d.	0,16	b.d.	0,12	0,12	0,29	0,20	0,07	b.d.	b.d.
WO <sub>3</sub>	b.d.	0,43	b.d.	0,48	b.d.	1,60	1,47	1,80	1,72	1,30	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,91	0,38	1,14	1,05	0,82	0,87	1,02	0,19	0,43
CO <sub>2</sub>											26,47	26,16	27,16	26,55
SiO <sub>2</sub>	0,32	0,58	b.d.	0,30	b.d.	17,90	18,11	19,24	19,71	18,39	b.d.	0,34	0,41	b.d.
UO <sub>3</sub>	9,04	9,69	6,98	10,64	8,54	24,24	16,62	24,37	24,47	19,20	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
TiO <sub>2</sub>	b.d.	0,06	b.d.	0,05	b.d.	0,16	0,29	0,15	0,08	b.d.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
ZrO <sub>2</sub>	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,87	0,77	1,16	0,98	2,46	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
ThO <sub>2</sub>	4,10	4,31	5,30	1,41	3,20	3,65	0,34	1,75	4,10	13,63	b.d.	b.d.	b.d.	0,17
UO <sub>2</sub>	78,43	71,36	77,96	75,84	79,18	30,48	40,83	21,03	17,04	22,88	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,54	0,51	0,63	0,46	0,54	b.d.	0,17	0,78	0,41
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,74	2,18	1,07	1,98	1,21	9,05	5,82	11,56	12,52	7,08	0,47	0,46	0,08	0,15
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,09	b.d.	12,87	13,40	15,01	13,94
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20	0,21	0,15	0,26	0,14	0,53	0,64	0,42	0,50	0,36	24,08	23,77	25,31	23,89
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	2,57	2,38	2,45	2,41
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,49	0,24	b.d.	0,21	0,20	0,78	0,57	0,59	0,73	0,39	9,44	8,26	7,31	7,81
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,30	0,18	b.d.	0,24	0,16	0,61	0,42	0,49	0,67	0,44	1,60	1,54	1,05	1,05
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,19	0,19	b.d.	0,37	0,41	0,15	b.d.
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,50	0,27	b.d.	0,39	b.d.	0,92	0,79	1,29	1,39	0,81	0,62	0,52	0,24	0,10
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,29	0,20	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,48	0,33	0,23	0,65	0,53	1,76	0,97	2,10	1,92	1,23	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,54	0,45	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,30	0,24	0,15	0,27	b.d.	0,78	0,40	0,94	0,88	0,77	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,10	0,16	0,14	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25	b.d.	0,20	b.d.	b.d.	0,61	0,37	0,59	0,46	0,56	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
CaO	0,06	0,14	0,05	0,24	0,06	1,28	0,90	0,98	0,69	0,87	16,32	15,97	16,57	16,21
FeO	0,10	0,10	b.d.	0,22	0,22	0,89	0,49	0,44	0,33	1,08	0,65	1,33	0,16	0,83
PbO	3,86	4,98	3,75	4,19	3,90	0,67	0,40	0,21	0,89	0,47	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
H <sub>2</sub> O											2,44	2,32	2,37	2,02
F	0,58	0,67	0,56	0,63	0,55	0,47	0,61	0,95	0,99	0,75	0,71	0,95	0,95	1,52
O=F	-0,24	-0,28	-0,24	-0,27	-0,23	-0,20	-0,26	-0,40	-0,42	-0,32	-0,29	-0,39	-0,39	-0,62
Celkem	100,73	96,03	96,16	97,83	97,66	98,66	91,44	92,67	92,37	94,15	99,39	98,68	99,80	96,87
S <sup>6+</sup>	0,007	0,011	b.d.	0,003	b.d.	0,006	b.d.	0,004	0,004	0,011	0,008	0,003	b.d.	b.d.
W <sup>6+</sup>	b.d.	0,005	b.d.	0,005	b.d.	0,020	0,020	0,022	0,021	0,016	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
P <sup>5+</sup>	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,037	0,017	0,045	0,042	0,034	0,040	0,047	0,009	0,020
C <sup>4+</sup>											1,952	1,932	1,970	1,980
Si <sup>4+</sup>	0,013	0,025	b.d.	0,013	b.d.	0,849	0,937	0,906	0,927	0,898	b.d.	0,018	0,022	b.d.
Subtot.	0,021	0,041	0,000	0,021	0,000	0,910	0,974	0,977	0,994	0,959	2,000	2,000	2,000	2,000

U <sup>6+</sup>	0,080	0,088	0,067	0,096	0,080	0,241	0,181	0,241	0,242	0,197	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Ti <sup>4+</sup>	b.d.	0,002	b.d.	0,002	b.d.	0,006	0,011	0,005	0,003	b.d.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Zr <sup>4+</sup>	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,020	0,019	0,027	0,022	0,059	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Th <sup>4+</sup>	0,039	0,042	0,055	0,014	0,032	0,039	0,004	0,019	0,044	0,151	b.d.	b.d.	b.d.	0,002
U <sup>4+</sup>	0,735	0,687	0,793	0,725	0,785	0,322	0,470	0,220	0,178	0,249	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Al <sup>3+</sup>	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,030	0,031	0,035	0,025	0,031	b.d.	0,011	0,049	0,026
Y <sup>3+</sup>	0,039	0,050	0,026	0,045	0,029	0,228	0,160	0,290	0,313	0,184	0,014	0,013	0,002	0,004
La <sup>3+</sup>	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,002	b.d.	0,256	0,267	0,294	0,281
Ce <sup>3+</sup>	0,003	0,003	0,003	0,004	0,002	0,009	0,012	0,007	0,009	0,006	0,476	0,471	0,492	0,478
Pr <sup>3+</sup>	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,051	0,047	0,047	0,048
Nd <sup>3+</sup>	0,007	0,004	b.d.	0,003	0,003	0,013	0,011	0,010	0,012	0,007	0,182	0,160	0,139	0,152
Sm <sup>3+</sup>	0,004	0,003	b.d.	0,004	0,002	0,010	0,007	0,008	0,011	0,007	0,030	0,029	0,019	0,020
Eu <sup>3+</sup>	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,003	0,003	b.d.	0,007	0,008	0,003	b.d.
Gd <sup>3+</sup>	0,007	0,004	b.d.	0,006	b.d.	0,014	0,014	0,020	0,022	0,013	0,011	0,009	0,004	0,002
Tb <sup>3+</sup>	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,004	0,003	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Dy <sup>3+</sup>	0,007	0,005	0,003	0,009	0,008	0,027	0,016	0,032	0,029	0,019	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Ho <sup>3+</sup>	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,008	0,007	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Er <sup>3+</sup>	0,004	0,003	0,002	0,004	b.d.	0,012	0,007	0,014	0,013	0,012	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Tm <sup>3+</sup>	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,001	0,002	0,002	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Yb <sup>3+</sup>	0,003	b.d.	0,003	b.d.	b.d.	0,009	0,006	0,008	0,007	0,008	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Ca <sup>2+</sup>	0,003	0,006	0,002	0,011	0,003	0,065	0,050	0,049	0,035	0,046	0,944	0,926	0,943	0,949
Fe <sup>2+</sup>	0,004	0,004	b.d.	0,008	0,008	0,035	0,021	0,017	0,013	0,044	0,029	0,060	0,007	0,038
Pb <sup>2+</sup>	0,044	0,058	0,046	0,048	0,047	0,009	0,006	0,003	0,011	0,006	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Subtot.	0,979	0,959	1,000	0,979	1,000	1,090	1,026	1,023	1,006	1,041	2,000	2,000	2,000	2,000
OH <sup>-</sup>											0,879	0,837	0,840	0,736
F <sup>-</sup>	0,077	0,092	0,081	0,086	0,078	0,070	0,100	0,141	0,147	0,116	0,121	0,163	0,160	0,263
La <sub>N</sub> /Sm <sub>N</sub>									0,08		4,97	5,38	8,84	8,21
Ce/Ce*											1,00	1,01	1,00	0,99
Eu/Eu*	<2,00	<2,36		<1,70		<0,57	<0,74	0,73	0,60	<0,71	1,13	1,39	0,91	<0,66



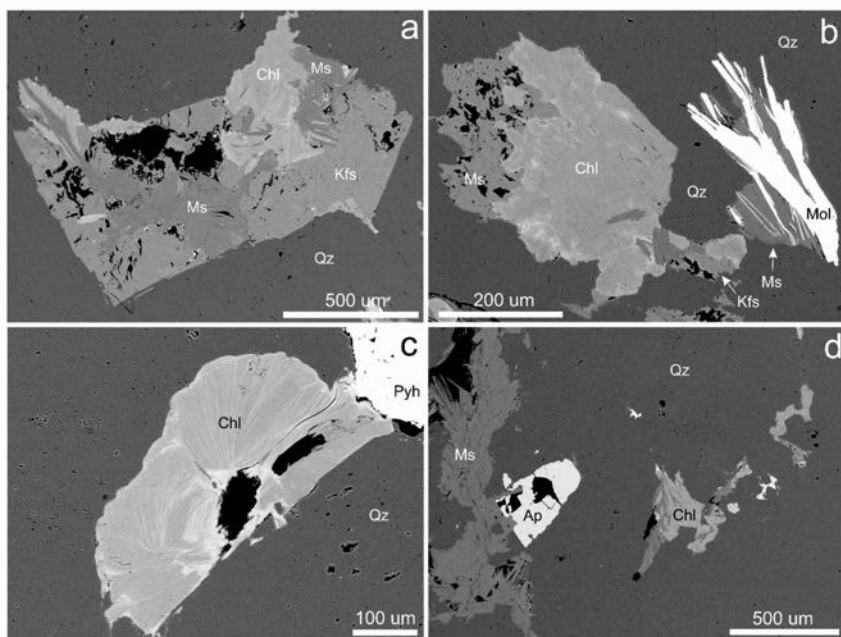
Obr. 7. Chondritem normalizované distribuce REE v uraninitu (a), coffinitu (b) a *hydroxylsynchysitu-(Ce)* (c) a diagram La/Sm vs. Eu/Eu\* pro *hydroxylsynchysitu-(Ce)* (d) ze studované mineralizace.

Fig. 7. Chondrite-normalized REE patterns in uraninite (a), coffinite (b) and *hydroxylsynchysite-(Ce)* (c), and the La/Sm vs. Eu/Eu\* plot for *hydroxylsynchysite-(Ce)* (d) from the studied mineralization.

V BSE obraze nejvíce zonalitu. Bodové WDS analýzy (tab. 4) ukázaly ve všech případech převahu Ce v rámci REE a jen nízký obsah F (0,08–0,26 *apfu*; báze přepočtu 2 atomy kovů na vzorcovou jednotku). Obsah Y je nízký (0,002–0,014 *apfu*). Vápník (0,93–0,98 *apfu*) je slabě zastupován Fe (max. 0,06 *apfu*) a uhlík fosforem (0,009–0,112 *apfu*). Chondritem normalizovaná křivka REE vykazuje plynulý pokles od La ke Gd, přerušovaný v některých případech slabě pozitivní či slabě negativní Eu anomálií (obr. 7c). Hodnoty Ce/Ce\* kolísají mezi 0,99 a 1,08, hodnoty Eu/Eu\* mezi <0,66 a 1,39. Chondritem normalizovaný poměr La/Sm nabývá hodnot 4,97 až 8,95 s bimodálním rozdělením (obr. 7d), přičemž podobné hodnoty La/Sm mají analýzy z jednoho a téhož agregátu.

**Baryt** byl zaznamenán jako jediné mikroskopické zrno trojúhelníkového tvaru (velikost v nejdelším rozměru 9  $\mu\text{m}$ ), uzavřené v křemeni v sousedství agregátu markazitu s inkluzemi kobaltinu (obr. 2c). Dvě bodové analýzy ukázaly malé obsahy Sr odpovídající 0,8 a 1,1 mol. % celestinové molekuly.

**Draselný živec** se vyskytuje v okrajových partiích žiloviny spolu s muskovitem a případně i chloritem. Silikáty vytvářejí drobné, tvarově i texturně variabilní ostrohranné agregáty o velikosti až 1,5 mm, uzavírané jednotlivě či ve shlucích v křemeni. Fylosilikáty se nezdají K-živec vysloveně zatlačovat; K-živec naopak místy i obrůstá vějířovité agregáty muskovitu, v nichž mají jednotlivé tabulky i automorfní omezení (obr. 8a). V BSE obraze někdy K-živec vykazuje slabou skvrnitou zonalitu, přičemž světlejší partie jsou bohatší celsianovou a albitovou componentou. Klasifikačně však jde ve všech případech o draselný živec ( $\text{Or}_{90,6-98,8}\text{Ab}_{1,0-6,9}\text{Cn}_{0,0-2,6}$ ).



Obr. 8. Minerální asociace a vývin jednotlivých fází ze studované mineralizace. a) Agregát tvořený K-živcem (Kfs), muskovitem (Ms) a chloritem (Chl), uzavřený v žilném křemeni (Qz). b) Srůsty muskovitu s chloritem a muskovitu s molybdenitem (Mol) v křemenné žilovině. c) Zonální, radiálně paprscitý agregát chloritu, uzavřený spolu s pyrrhotinem (Pyh) v křemeni. d) Zrno apatitu (Ap) v asociaci s muskovitem a chloritem v křemenné žilovině. BSE snímky Z. Dolníček.

Fig. 8. Mineral assemblage and development of individual minerals from the studied mineralization. a) An aggregate formed by K-feldspar (Kfs), muscovite (Ms) and chlorite (Chl), enclosed in quartz (Qz) gangue. b) Intergrowths of muscovite with chlorite and those of muscovite with molybdenite (Mol) in quartz vein. c) Zoned, radial aggregate of chlorite, enclosed together with pyrrhotite (Pyh) in quartz. d) A grain of apatite (Ap) in association with muscovite and chlorite in quartz gangue. BSE images made by Z. Dolníček.



**Muskovit** je relativně běžnou komponentou žiloviny při kontaktu s okolní horninou. Xenomorfně až automorfně omezené muskovity zde asociují nejčastěji s chloritem a K-živcem, méně často s molybdenitem, TiO<sub>2</sub> fázemi, či *hydroxylsynchyzitem*-(Ce) (obr. 4c, 4f, 7). Tenké tabulky muskovitu a molybdenitu často vzájemně srůstají podle báze (obr. 8b). Vějířovité agregáty muskovitu o velikosti až 0,3 mm nezřídka zarůstají do křemene i samostatně. Přepočet WDS analýz (tab. 5) na bezvodou bázi 11 atomů kyslíku ukázal obsah Si vždy vyšší než je teoretická hodnota 3 *apfu* (3,05–3,19 *apfu*), jenž je kompenzován nižšími obsahy Al (2,16–2,62 *apfu*) a zvýšenými obsahy Mg (0,16–0,31 *apfu*) a Fe (0,10–0,15 *apfu*). Obsah mezivrstevních kationtů kolísá mezi 0,89 a 0,97 *apfu*; dominuje mezi nimi K, zatímco obsahy dalších prvků jsou velmi malé (0,01–0,04 *apfu* Na, <0,01 *apfu* Ba). Uvedené charakteristiky odpovídají *fengitickému* muskovitu (obr. 9a). Obsah F je nízký (0,05–0,12 *apfu*).

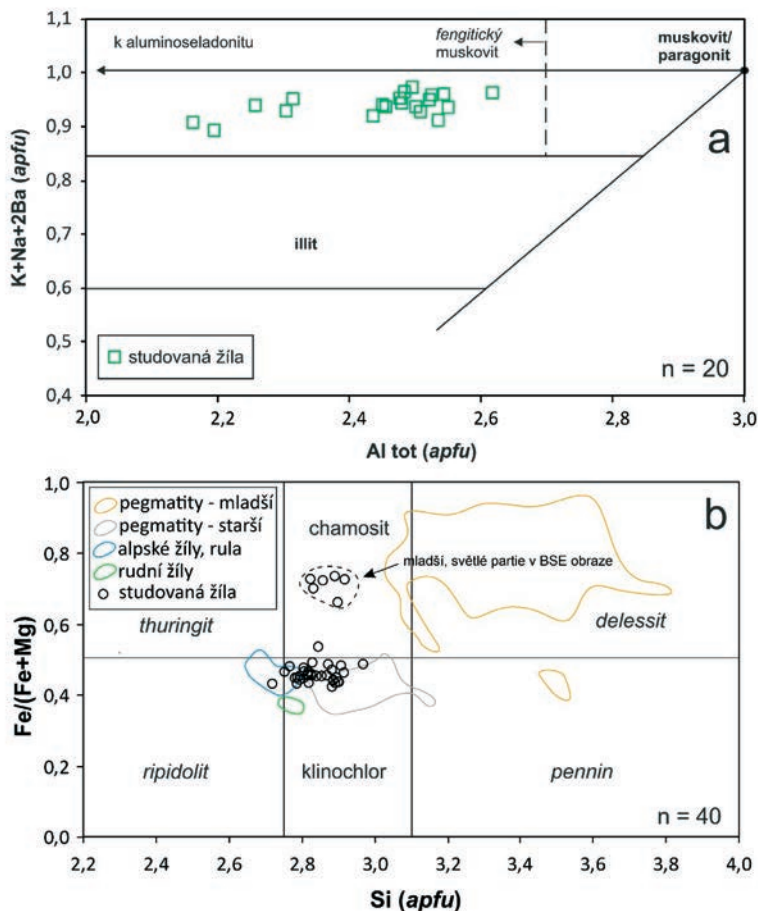
**Chlorit** je rovněž hojnou fází okrajových partií žiloviny při kontaktu s okolní horninou. Vyskytuje se hlavně v asociaci s muskovitem a K-živcem, vzácně i s TiO<sub>2</sub> fázemi (obr. 4c, 7). Vytváří izolované tabulky do 0,2 mm velké, nepravidelná zrna či jejich shluky, vějířovité uspořádané agregáty, někdy i nárůsty na lištách muskovitu. V BSE obraze je často zonální (obr. 8a-c). Objemově převažující starší partie tabulek a agregátů jsou v BSE tmavší, okraje světlejší. Podle provedených WDS analýz (tab. 6) jsou v BSE tmavší partie bohatší Mg, zatímco mladší nárůsty jsou bohatší Fe. Při přepočtu empirického vzorce na bezvodou bázi 14 atomů kyslíku se pohybují obsahy Si mezi 2,72 a 2,97 *apfu*. Obsahy Ca a K jsou většinou pod mezí stanovitelnosti nebo nepřevyšují hodnotu 0,01 *apfu*, zatímco zvýšené bývají obsahy Mn (0,02–0,14 *apfu*), ve stopách někdy i Ti, Cr a V (obvykle max. 0,01 *apfu*; u Ti

Tabulka 5. Příklady chemického složení muskovitu ze studované mineralizace s molybdenitem. Obsahy v hm. %, hodnoty *apfu* jsou vypočítány na bezvodou bázi 11 atomů kyslíku na vzorcovou jednotku. b.d. – pod mezí stanovitelnosti, I<sup>tot</sup> – suma mezivrstevních kationtů.

Table 5. Examples of chemical composition of muscovite from the studied molybdenite-bearing mineralization. Contents in wt. %, *apfu* values are based on anhydrous basis of 11 atoms of oxygen per formula unit. b.d. – below detection limit, I<sup>tot</sup> – sum of interlayer cations.

An. č.	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	47,74	46,12	48,63	46,83	47,27	46,68
TiO <sub>2</sub>	0,25	0,05	1,50	0,25	0,22	0,35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,53	31,43	28,21	32,49	32,60	31,82
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	b.d.	0,11	b.d.	b.d.	b.d.
MgO	1,58	2,40	3,22	1,85	1,59	2,03
MnO	b.d.	b.d.	0,07	b.d.	b.d.	b.d.
FeO	2,22	2,47	2,69	2,30	1,72	2,28
BaO	0,22	0,13	b.d.	0,22	0,19	0,24
Na <sub>2</sub> O	0,35	0,30	0,12	0,32	0,27	0,35
K <sub>2</sub> O	10,66	10,75	10,76	10,18	10,53	10,52
F	0,26	0,35	0,58	0,33	0,25	0,44
Celkem	95,98	94,16	96,20	94,77	94,64	94,71
Si <sup>4+</sup>	3,139	3,093	3,163	3,100	3,137	3,086
Ti <sup>4+</sup>	0,012	0,003	0,073	0,012	0,011	0,017
Al <sup>3+</sup>	2,521	2,484	2,163	2,535	2,550	2,479
Cr <sup>3+</sup>	b.d.	b.d.	0,006	b.d.	b.d.	b.d.
Mg <sup>2+</sup>	0,155	0,240	0,312	0,183	0,157	0,200
Mn <sup>2+</sup>	b.d.	b.d.	0,004	b.d.	b.d.	b.d.
Fe <sup>2+</sup>	0,122	0,139	0,146	0,127	0,095	0,126
Ba <sup>2+</sup>	0,006	0,003	b.d.	0,006	0,005	0,006
Na <sup>+</sup>	0,045	0,039	0,015	0,041	0,035	0,045
K <sup>+</sup>	0,894	0,920	0,893	0,860	0,892	0,887
Catsum	6,895	6,920	6,775	6,863	6,882	6,847
F <sup>-</sup>	0,054	0,074	0,119	0,069	0,052	0,092
I <sup>tot</sup>	0,950	0,965	0,908	0,912	0,936	0,945

výjimečně až 0,09 *apfu*). Poměr Fe/(Fe+Mg) kolísá mezi 0,42 a 0,73 (tab. 6, obr. 9b). Jde tedy o trioktaedrické Fe-Mg-Al chlority **klinochlor-chamositové** řady (WIEWIÓRA a WEISS, 1990), jejichž chemické složení odpovídá většinou klinochloru, ojediněle chamositu v klasifikaci BAYLISSÉ (1975). V klasifikaci MELKY (1965) jde nejčastěji o klinochlor, méně často o chamosit a ojediněle o *ripidolit* (obr. 9b).



Obr. 9. Variace v chemismu fyllosilikátů ze studované mineralizace. (a) muskovit v diagramu Al vs.  $I_{tot}$ . Diagram podle MAYDAGÁN *et al.* (2016) s hranicemi pro illit modifikovanými podle RIEDERA *et al.* (1998). (b) chlority v klasifikačním diagramu Si vs.  $Fe/(Fe+Mg)$  podle MELKY (1965). IMA-neplatné názvy jsou uvedeny kurzívou. Srovnávací data jsou převzata z prací MASTÍKOVÉ (2009, 2011) a DOLNÍČKA *et al.* (2020).

Fig. 9. Variations in chemical composition of phyllosilicates from the studied mineralization. (a) Muscovite in the plot Al vs.  $I_{tot}$ . The diagram is according to MAYDAGÁN *et al.* (2016) with boundaries for illite modified after RIEDER *et al.* (1998). (b) Chlorites in classification scheme Si vs.  $Fe/(Fe+Mg)$  after MELKA (1965). IMA-non-valid mineral names are italicized. The comparative data are taken from MASTÍKOVÁ (2009, 2011) and DOLNÍČEK *et al.* (2020).

**Apatit** tvoří ojedinělá izolovaná xenomorfně až hypautomorfně omezená zrna o velikosti až 0,2 mm ve společnosti fylosilikátů a K-živce v okrajových partiích žíly (obr. 8d). V BSE obraze jsou homogenni. Tři WDS analýzy ukázaly, že jde o stechiometrické fluorapatity (3,02–3,03 *apfu* P a 0,96–1,01 *apfu* F; báze přepočtu 5 kationtů v pozici Ca) s malými obsahy Y, Fe, Mn a Cl (0,01 *apfu*).

**Kalcit** je nejmladší minerál studované asociace, který vyplňuje ojedinělé monominerální vlasové žilky protínající křemennou žilovinu. Vyznačuje se nízkými obsahy Fe (0,04–0,07 *apfu*) a Mn (0,07–0,08 *apfu*).

## DISKUSE

### Vývoj minerální asociace

Zjištěná mineralogicky velmi pestrá nerostná asociace (celkem zjištěno 24 minerálních druhů) v kombinaci s jen sporadickým výskytem mnohých fází v podobě izolovaných zrn uzavíraných v křemenné žilovině činí objektivní potíže při konstrukci sukcesního schématu studované mineralizace. Obtížně interpretovatelná je však v některých případech i pozice minerálů vyskytujících se ve větším množství. Příkladem mohou být fylosilikáty, K-živce, fluorapatit a TiO<sub>2</sub> fáze, které se zpravidla vyskytují pospolu v nepravidelných agregátech uzavřených v okrajových partiích křemenné žíly při kontaktu s okolní horninou. V tomto případě nelze vyloučit, že by mohlo jít původně o útržky okolní horniny, jejichž

Tabulka 6. Reprezentativní mikrosondové analýzy chloritu ze studované mineralizace s molybdenitem. Obsahy v hm. %, hodnoty *apfu* jsou vypočítány na bezvodou bázi 14 atomů kyslíku na vzorcovou jednotku. b.d. – pod mezi stanovitelnosti, F/FM = Fe/(Fe+Mg), *T* – chloritový termometr podle CATHELINEAU (1988).

Table 6. Representative compositions of chlorite from the studied molybdenite-bearing mineralization. Contents in wt. %, *apfu* values are based on anhydrous basis of 14 atoms of oxygen per formula unit. b.d. – below detection limit, F/FM = Fe/(Fe+Mg), *T* – chlorite thermometer according to CATHELINEAU (1988).

An. č.	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	26,28	26,64	26,84	28,26	26,16	26,66	26,08
TiO <sub>2</sub>	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,32	b.d.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,32	19,54	20,17	20,04	19,79	20,62	20,71
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	0,10	b.d.	0,07	b.d.	b.d.	b.d.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	b.d.	0,06	b.d.	b.d.	0,10	b.d.
MgO	15,31	13,70	13,92	13,89	6,98	14,92	14,63
MnO	1,34	1,52	1,17	1,07	0,33	0,85	0,69
FeO	20,72	23,59	23,51	23,50	32,93	21,74	22,69
K <sub>2</sub> O	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,04
F	0,40	0,26	b.d.	b.d.	b.d.	0,25	0,26
Celkem	85,55	85,54	85,97	87,20	86,43	85,71	85,10
Si <sup>4+</sup>	2,719	2,829	2,872	2,968	2,917	2,788	2,753
Ti <sup>4+</sup>	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,025	b.d.
Al <sup>3+</sup>	2,600	2,445	2,544	2,481	2,601	2,541	2,577
V <sup>3+</sup>	b.d.	0,009	b.d.	0,006	b.d.	b.d.	b.d.
Cr <sup>3+</sup>	b.d.	b.d.	0,005	b.d.	b.d.	0,008	b.d.
Mg <sup>2+</sup>	2,361	2,168	2,221	2,175	1,160	2,326	2,302
Mn <sup>2+</sup>	0,117	0,137	0,106	0,095	0,031	0,075	0,062
Fe <sup>2+</sup>	1,793	2,095	2,104	2,064	3,071	1,901	2,003
K <sup>+</sup>	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,005
Catsum	9,589	9,682	9,853	9,789	9,782	9,664	9,701
F <sup>-</sup>	0,131	0,087	b.d.	b.d.	b.d.	0,083	0,087
F/FM	0,43	0,49	0,49	0,49	0,73	0,45	0,47
<i>T</i> (°C)	351	315	301	270	287	328	340

minerální složení bylo silně změněno hydrotermálními procesy. Nejistota však vyplývá z toho, že přítomné minerály svým vývinem neodpovídají texturám pozorovaným v alterovaných horninách lokality, a také že v těchto minerálních agregátech nebyly zjištěny žádné akcesorie typické pro okolní ruly (zirkon, monazit). Draselný živec se zdá být ve studovaném vzorku spíše v krystalizační rovnováze s muskovitem (obr. 8a), než aby jím byl jasně zatlačován.  $\text{TiO}_2$  minerály vytvářejí větší samostatná zrna (obr. 4c,d) a ne obvyklé jemné inkluze v chloritu po biotitu. Chlorit tvoří zonální agregáty často složené z vějířovitě uspořádaných tabulek (obr. 8c) a ne pseudomorfózy po biotitu přejímající tvar zrna původní fáze. Uvedená pozorování by bylo možno vysvětlit jedině kompletní rekrystalizací zmiňovaných minerálních fází. S takovou interpretací by byly v souladu i pozorované úzké rozsahy v chemismu obou zjištěných fylosilikátů (obr. 9), svědčící o tom, že během alterací rekrystalovaly i eventuelně přítomné starší reliкty těchto fází původem z okolní horniny. Absence výše zmíněných akcesorií by pak mohla být vysvětlena jejich kompletním rozložením během intenzivních alterací (viz dále).

Nepochybně autigenní raně hydrotermální fázi je vedle nejstaršího křemene molybdenit. Některé další fáze jsou pravděpodobně poněkud mladší, vzhledem k tomu, že lineární výskyt jejich krystalů, zrn a agregátů (ne však paralelní s okrajem žíly) naznačuje texturu výplně žilek ve starším křemeni, v nichž byly zbylé volné prostory následně bezzbytku vyhojeny mladším křemenem. Tato charakteristika se týká na jedné straně uraninitu a na straně druhé pyrhotinu s inkluzemi kobaltinu (obr. 2b,c).

Vznik coffinitu na úkor uraninitu předcházela krystalizací pyrit-markazitových žilek i větších agregátů (obr. 2d, 4e). Na rudních ložiskách (včetně lokality Pohled – DOBEŠ a MALÝ, 2001; MASTÍKOVÁ, 2011; DOLNÍČEK *et al.* 2021) běžně dochází k sulfurizaci pyrhotinu. Tento proces se vyznačuje vznikem porézních agregátů markazitu, směsi pyritu a markazitu či pyritu na úkor pyrhotinu, které mnohdy zdědí morfologické znaky prekurzoru (zůstává znatelná štěpnost původních zrn pyrhotinu, obrysy původních zrn, apod.) – viz např. MUROWCHICK (1992) či QIAN *et al.* (2011). Takové reliкtní textury v našem případě však pozorovány nebyly. Neporézní a poměrně hrubozrné pyrit-markazitové agregáty jsou složeny ze zrn nesoucích znaky primárního krystalizátu (obr. 2d). V souladu s tím nebylo ve studovaném materiálu nikdy pozorováno ani vzájemné obrůstání či částečné zatlačování pyrhotinu disulfidy železa.

Sukcesní pozice dvou agregátů tvořených Pb-Bi-Te-S fázemi zůstává nejasná vzhledem k jejich ojedinělému a izolovanému výskytu. Nejasná je i pozice *hydroxylsynchyzitu-(Ce)*. Jeho asociace s fylosilikáty a sekundární porozitou (patrně po nějaké kompletně vyloužené fázi; obr. 4f) by mohla naznačovat, že jde o produkt hydrotermální alterace LREE bohaté akcesorie pocházející z okolní ruly. Mohlo jít snad o monazit, který je v pararulách pohledského lomu běžnou akcesorií (Z. Dolníček, nepublikovaná data).

Nejmladším minerálem žíly je kalcit, který vyplňuje vlasové trhlinky probíhající přes celou mocnost žíly.

### Poznámky ke genezi

Při úvahách o teplotním režimu během vzniku studované parageneze můžeme vycházet jednak z texturních charakteristik studované mineralizace, z obecných termodynamických poznatků a v neposlední řadě z teplotních údajů odvozených z chemického složení jednotlivých minerálních fází. Často bývá pro odvození teplot krystalizace využíváno chemického složení sulfoarzenidů (např. KLEMM, 1965; KRETSCHMAR a SCOTT, 1976; SUNDBLAD *et al.*, 1984). Na základě kationtového složení (Fe-Co-Ni) však v našem případě vycházejí pro většinu naměřených dat značně vysoké teplotní odhady, až přes 550 °C (obr. 3a). Jsou to teploty výrazně vyšší, než indikují další minerální fáze (viz níže). Rovněž chybějící pozitivní korelace mezi obsahy As a Co (obr. 3b), běžně konstatovaná u přírodních sulfoarzenidů (např. KLEMM, 1965; KRETSCHMAR a SCOTT, 1976; SUNDBLAD *et al.*, 1984), je neobvyklá a indikuje patrně nerovnovážený stav, stejně jako pravděpodobná sekto-

rová stavba Co-bohatšího zrna arzenopyritu (srov. KERESTEDJIAN 1997). Vstup kationtů do struktury krystalizujících sulfoarzenidů byl tedy pravděpodobně v daném případě řízen hlavně spíše dostupností jednotlivých prvků než teplotou. SUNDBLAD *et al.* (1984) výslovně nedoporučují pro termometrické interpretace použití arzenopyritů byť i s jen malou (>0,2 hm. %) příměsí Co. Termometrie založená na obsazích As v arzenopyritu (KRETSCHMAR a SCOTT, 1976; SHARP *et al.*, 1985) poskytuje pro zjištěné obsahy As mezi 29,4 a 31,7 at. % – i při značné nejistotě odhadu fugacity síry z minerální asociace – odhad teplot krystalizace mezi cca 270 a 370 °C.

Krystalovaný uraninit vzniká ve vysokoteplotních paragenezích, např. v pegmatitech či skarnových mineralizacích. S představou jeho výseteplotního vzniku je v souladu i zvýšený obsah Th, které v nízkoteplotních uraninitech nebývá přítomno (ALEXANDRE *et al.*, 2015).

(Re)krystalizace draselného živce za hydrotermálních podmínek nasvědčuje teplotám nad cca 250 °C (srov. DEER *et al.*, 2001).

Chloritová termometrie založená na obsahu <sup>iv</sup>Al (CATHELINÉAU, 1988) indikuje teploty vzniku chloritů za teplot 270 až 351 °C (tab. 6). Většinou není velký rozdíl mezi teplotami poskytnutými staršími Fe-chudšími chlority (průměr 312 °C) a mladšími Fe-bohatšími nárůsty (průměr 303 °C).

Nepřítomnost polysyntetického lamelování v chalkopyritu indikuje, že teplota jeho vzniku nemohla přesáhnout 550 °C (KOSTOV a STEFANOVA, 1981; ČVILEVA *et al.*, 1988).

Horní limit teplotní stability monoklinického pyrotinu se podle dat z experimentů i přírodních výskytů uvádí v intervalu mezi 225 a 315 °C (KONTNY *et al.*, 2000).

Absence kapkovitých tvarů bismutu a nepřítomnost polysyntetického zdvojitění (CRAIG, 1967) indikují, že teplota během krystalizace bismutu byla nižší než jeho bod tání (271 °C; ŽIVKOVIČ a ŽIVKOVIČ, 1996).

Variabilitu teploty fluid kolem hodnoty cca 200 °C může odrážet i proměnlivá hodnota Eu/Eu\* synchyzitu (obr. 7d; SVERJENSKY, 1984).

Teplota krystalizace markazitu může dosahovat až 240 °C (HANNINGTON a SCOTT, 1985), ale má-li tento minerál zůstat zachován, nemůže postkrystalizační teplota dlouhodobě přesahovat 160 °C (MCKIBBEN a ELDERS, 1985; YAO *et al.*, 2021).

Z uvedeného přehledu vyplývá, že se teplota během krystalizace popisované nerostné asociace pravděpodobně významně měnila. Zatímco v rané fázi vývoje žíly můžeme předpokládat teploty kolem 350–370 °C, v závěrečných fázích vývoje rudní asociace teplota klesla pod 160 °C.

Teplota nebyla jediným proměnlivým faktorem ovlivňujícím vývoj studované mineralizace. Dostupné údaje signalizují i významné změny Eh a pH. Změny Eh obvykle provázejí vznik uraninitu. Uran je v hydrotermálních roztocích snadno mobilní v oxidované formě, ale k jeho imobilizaci spojené s precipitací uraninitu je potřeba pokles Eh (např. KOJIMA *et al.*, 1994). Velmi nízkou aktivitu kyslíku v nerostotvorném prostředí vyžaduje i krystalizace pyrotinu, naopak sulfurizace pyrotinu bývá spojena s nárůstem Eh, umožňujícím částečnou oxidaci H<sub>2</sub>S na H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>; druhou možností je vznik H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> vzájemnou reakcí H<sub>2</sub>S a thiosíranových aniontů přítomných v nízkoteplotních fluidech (MUROWCHICK a BARNES, 1986). Vyšší Eh může indikovat i vznik barytu. Variabilitu Eh fluid může odrážet i proměnlivá hodnota Eu/Eu\* synchyzitu (obr. 7d; LEE *et al.*, 2003). pH prostředí bylo pravděpodobně slabě kyselé v nejranější fázi hydrotermální aktivity, kdy vedle křemene vznikal (respektive rekrystaloval) i muskovit a K-živec. Podobně při krystalizaci markazitu bylo pH menší než 5 (MUROWCHICK a BARNES, 1986), ale zvýšilo se do neutrální či slabě alkalické oblasti během finální fáze vývoje žíly, kdy vznikal kalcit.

Provedené detailní studium chemismu jednotlivých minerálů také poukazuje na skutečnost, že v rané fázi vývoje studované mineralizace působily hydrotermální roztoky, které byly schopny transportovat i obvykle těžko remobilizovatelné prvky jako jsou W, Sn, Zr, Nb, Th, Ti, Sc, Y a REE. Vedle vysoké teploty fluid v této rané fázi hydrotermální aktivity

pravděpodobně měla příznivý vliv i přítomnost vhodných komplexačních činidel ve fluidech, usnadňujících rozpouštění a také udržení obtížně rozpustných prvků v roztoku. Např. prvky vzácných zemin jsou efektivně komplexovány zejména fluoridovými či (pouze v alkalickém prostředí) hydroxidovými či karbonátovými ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) anionty (např. BAU, 1991; BAU a MÖLLER, 1992). Na mobilizaci Ti a Zr příznivě působí zvýšené obsahy síranových, popřípadě fluoridových aniontů, hlavně v kysele reagujících roztocích (RUBIN *et al.*, 1993; JIANG *et al.*, 2005). Možný původ těchto prvků lze v některých případech spatřovat v akcesorických minerálech okolních hornin (např. Zr, U – zirkon, LREE, Th – monazit, allanit; DOLNÍČEK *et al.*, 2020; RENÉ a DOLNÍČEK, 2023; Z. Dolníček, nepubl. data), u jiných (W, Sn, Sc, Y) zatím nelze jejich možný původ interpretovat, neboť v oblasti dosud nebyly identifikovány horninotvorné minerály obsahující vyšší koncentrace těchto prvků. Minerály s obsahem W, LREE a Y (scheelit, allanit a jeho alterační produkty; MASTÍKOVÁ, 2011; KADLEC, 2018; KOPECKÝ a PAULÍŠ, 2019) jsou relativně běžnými akcesoriemi některých typů rudních a alpských žil v prostoru lomu Pohled, otázkou je ovšem jejich přesný časový vztah k rané fázi mineralizace popisované v tomto příspěvku.

### Porovnání s dalšími mineralizacemi

V lomu Pohled byly dosud podrobněji mineralogicky studovány tři typy mineralizací s obsahem rudních minerálů: rudní žíly s kyzovým Zn-Pb zrudněním, pegmatity a alpské žíly (MASTÍKOVÁ, 2011; DOLNÍČEK *et al.* 2020, 2021; Z. Dolníček, nepubl. data). Řada minerálů zjištěných v této práci se vyskytuje ve všech třech zmiňovaných typech mineralizací (obecně sulfidy, chlorit, bismut, kalcit), další jen na rudních žilách a alpských žilách (muskovit), na rudních žilách a v pegmatitech (joséit-A), respektive na alpských žilách a v pegmatitech ( $\text{TiO}_2$  minerály). Pouze na rudních žilách byl zjištěn výskyt gustavitu, pouze na alpských žilách výskyt molybdenitu a hydrotermálního K-živce a jen v pegmatitech byl zatím zaznamenán výskyt kobaltinu a Co-obohaceného arzenopyritu (MASTÍKOVÁ, 2011; DOLNÍČEK *et al.* 2020, 2021; Z. Dolníček, nepubl. data). Uraninit, coffinit, *hydroxylsynchyzit* (Ce), baryt a Te-bohatý zipserit jsou z lomu Pohled v této práci popsány poprvé.

V řadě případů se v různých typech mineralizací shoduje i morfologický a texturní vývin minerálů. Dojem uniformního charakteru rudní mineralizace je ještě zdůrazněn při porovnání trendů v chemickém složení jednotlivých minerálů, kde jsou v naprosté většině případů zjišťovány identické rysy: jednotná přítomnost Ag-Bi substituce a absence Sb v galenitu, chemické složení pyritu bez příměsí, zvýšené obsahy Se v joséitu, malé obsahy Se, Te a Cd v gustavitu, shodné rysy chemismu chloritu a muskovitu (srov. MASTÍKOVÁ, 2011; DOLNÍČEK *et al.* 2020, 2021; obr. 9). To vede k úvaze o kontinuálním vývoji a genetické jednotě žilných mineralizací a zrudnění. V tomto pojetí lze vznik jednotlivých mineralogicky odlišných typů žilné mineralizace vysvětlit dlouhodobým vývojem jednotlivých puklin (vznikajících žil), lišících se jen různě významným uplatněním jednotlivých dílčích mineralizačních etap.

Při srovnávání chemismu jednotlivých minerálů z různých typů mineralizací lze samozřejmě najít i rozdíly. Jak už poznamenali DOLNÍČEK *et al.* (2021), asi nejmarkantnější rozdíl je v uplatnění Co a Ni, které je v lomu Pohled poměrně vysoké v rudní mineralizaci prostorově spjaté s pegmatity a jen zanedbatelné v typických rudních žilách (obr. 3a). Uvedené zjištění je do značné míry překvapivé, uvážíme-li geochemický charakter Co a Ni, jejichž kompatibilní chování je v rozporu s představou jejich koncentrace ve zbytkové felsické pegmatitové tavenině. Citovaní autoři interpretují zvýšené koncentrace obou prvků v alteraci dalších bočních hornin, zejména těles amfibolitů a/nebo serpentinitů. Jejich vliv se u pohledských pegmatitů projevil jak v magmatickém stádiu vývoje (kontaminace taveniny Mg a Ca; DOLNÍČEK *et al.* 2020), tak v jejich následném hydrotermálním stádiu (vedle přínosu Co a Ni zjištěných v sulfidech také přínos Cr a V při vzniku granátu a chloritu; DOLNÍČEK *et al.* 2020, 2021). V případě námi studované žilné mineralizace se s nastíněným modelem „lokálního“ původu Co a Ni pro tvorbu kobaltinu a Co-obohaceného arzenopyritu

zcela ztotožňujeme, neboť v odstřeleném materiálu, v němž byla nalezena popisovaná mineralizace, byl běžně zjištěn i výskyt bloků amfibolitů a xenolitů serpentinitů.

Další odlišností je zvýšený obsah W v TiO<sub>2</sub> fázích, kterýžto element zcela chybí v hydrotermálních TiO<sub>2</sub> fázích z pohledských pegmatitů (obr. 6), pro něž DOLNÍČEK *et al.* (2020) předpokládají vznik anatexí okolních metamorfítů moldanubika. Nelze tedy vyloučit, že W pochází z intruzí granitoidních hornin, neboť na nedaleké lokalitě Bartoušov (4 km jz. od lomu Pohled) byl v křemen-fluorit-karbonátové žíle, situované v drobném tělese granitoidu, zaznamenán výskyt rutilu s velmi obdobným W,Nb-obohaceným složením (DOLNÍČEK *et al.*, subm.; obr. 6). Analogický původ mohl mít i Mo vzhledem k výskytu hnízda s bohatou vtroušeninovou molybdenitovou mineralizací přímo v pohledské žíle (MOUPIC a TOŠER, 1985; MASTÍKOVÁ, 2009; SEIDLOVÁ, 2011). Transfer uvedených prvků v rámci různých horninových typů by nasvědčoval širší cirkulaci fluidů již v rané fázi hydrotermálního procesu na lokalitě, a to v řádu minimálně desítek metrů.

Poměry As/(As+Sb+S) sulfoarzenidů ze studované mineralizace zaujímají přibližně prostřední pozici v porovnání se sulfoarzenidy z pegmatitů a s arzenopyrity z rudních žil lomu Pohled (obr. 3b).

## ZÁVĚR

Mineralogické studium nepatrně zrudnělé křemenné žíly s molybdenitem, protínající biotitické pararuly v lomu Pohled (moldanubikum), ukázalo velmi pestrá minerální asociaci zahrnující 24 specií. Vedle křemene (náležejícímu patrně několika generacím) a molybdenitu byla zjištěna i přítomnost pyrotinu, pyritu, markazitu, chalkopyritu, kobaltinu, arzenopyritu, galenitu, gustavitu, bismutu, joséitu-A, Te-bohatého zipseritu, anatasu, brookitu, uraninitu, coffinitu, *hydroxylsynchyzitu*-(Ce), barytu, muskovitu, chloritu, fluorapatitu, K-živce a kalcitu. S výjimkou kalcitu, tvořícího nejmladší žilky prorážející žilovinu, vytvářejí ostatní minerály drobné agregáty či izolovaná zrna vtroušená v křemenné žilovině; v některých případech tyto minerály pravděpodobně reprezentují komponenty starších, křemenně bohatých žilek. Texturní vývin a výsledky studia chemického složení minerálů ukazují, že teplota se během vzniku žíly významně změnila – v rané fázi dosahovala 350–370 °C, v pozdní max. 160 °C. Významných změn během vývoje žíly doznalo také Eh a pH fluid. Přítomnost obvykle obtížně mobilizovatelných prvků v dané mineralizaci, včetně W, Sn, Zr, Nb, Th, Ti, Sc, Y a REE, nasvědčuje přítomnosti ligandů komplexujících uvedené prvky, pravděpodobně fluoridových a/nebo síranových aniontů. V porovnání s dalšími typy mineralizací z lomu Pohled lze konstatovat obdobný vývin i chemismus řady sulfidů i silikátů, což by nasvědčovalo genetické jednotě zrudnění a kontinuálnímu vývoji hydrotermálního systému, s lokálním větším či menším uplatněním konkrétních dílčích mineralizačních epizod. Rozdíly v chemickém složení některých minerálů lze minimálně v některých případech dobře vysvětlit topominerálním vlivem bočních hornin (zdroj Co a Ni v tělesech amfibolitů a serpentinitů, zdroj W a Mo v granitoidech).

## PODĚKOVÁNÍ

Výzkum byl realizován za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci programu NAKI III, reg. č. projektu DH23P03OVV057 „Historická důlní díla na Vysočině“ a institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2019-2023/1.I.e, 00023272). Recenzentům D. Ozdínovi a P. Hršelové jsme zavázáni za konstruktivní připomínky, které pomohly vylepšit prvotní verzi rukopisu.

## LITERATURA

- ALEXANDRE, P., LAYTON-MATTHEWS, D., JOY, B., UVAROVA, Y., 2015: Chemical compositions of natural uraninite. – *Canadian Mineralogist*, 53, 595–622.
- ANDERS, E., GREVESSE, N., 1989: Abundances of the elements: Meteoritic and solar. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 197–214.
- BAU, M., 1991: Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance on the oxidation state of europium. – *Chemical Geology*, 93, 219–230.
- BAU, M., MÖLLER, P., 1992: Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite. – *Mineralogy and Petrology*, 45, 231–246.
- BAYLISS, P., 1975: Nomenclature of the trioctahedral chlorites. – *Canadian Mineralogist*, 13, 178–180.
- BECKER, M., DE VILLIERS, J., BRADSHAW, D., 2010: The mineralogy and crystallography of pyrrhotite from selected nickel and PGE ore deposits. – *Economic Geology*, 105, 1025–1037.
- BERNARD, J. H., 1981: Minerály rudonosných hydrotermálních procesů – Český masív. – In: BERNARD, J. H., ČECH, F., DÁVIDOVÁ, Š., DUDEK, A., FEDIUK, F., HOVORKA, D., KETTNER, R., KODĚRA, M., KOPECKÝ, L., NĚMEC, D., PADĚRA, K., PETRÁNEK, J., SEKANINA, J., STANĚK, J., ŠIMOVÁ, M. (eds.) *Mineralogie Československa: 186–343*. Academia, Praha.
- CATHELINÉAU, M., 1988: Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. – *Clay Minerals*, 23, 471–485.
- CRAIG, J. R., 1967: Phase relations and mineral assemblages in the Ag-Bi-Pb-S system. – *Mineralium Deposita*, 1: 278–306.
- ČVILEVA, T. N., BEZSMERTNAJA, M. S., SPIRIDONOV, E. M., AGROSKIN, A. S., PAPAYAN, G. V., VINOGRADOVA, R. A., LEBEDEV, S. I., ZAVJALOV, E. N., FILIMONOVA, A. A., PETROV, V. K., RAUTIAN, L. I., SVESNIKOVA, O. L., 1988: Handbook for determination of ore minerals in reflected light. – Moskva, 504 s (v ruštině).
- DEER, W. A., HOWIE, R. A., ZUSSMAN, J., 2001: Rock-forming minerals, vol. 4A: Feldspars. – Geological Society of London.
- DOBEŠ, P., MALÝ, K., 2001: Mineralogie polymetalických rudních výskyťů ve střední části havlíckobrodského revíru. – *Vlastivědný sborník Vysočiny, oddíl přírodních věd*, 15, 51–85.
- DOLEŽELOVÁ, T., 2015: Hydrotermální alterace vybraných typů hornin v havlíckobrodském rudním revíru (moldanubikum). – MS, diplomová práce, UP Olomouc.
- DOLNÍČEK, Z., MALÝ, K., ULMANOVÁ, J., HAVLÍČEK, J., VRTIŠKA, L., 2020: Minerály kontaminovaných granitových pegmatitů z lomu Pohled u Havlíčkova Brodu (moldanubikum), část I: oxidy, karbonáty, silikáty a fosfáty. – *Bulletin Mineralogie Petrologie*, 28, 1, 132–151.
- DOLNÍČEK, Z., ULMANOVÁ, J., MALÝ, K., HAVLÍČEK, J., SEJKORA, J., 2021: Minerály kontaminovaných granitových pegmatitů z lomu Pohled u Havlíčkova Brodu (moldanubikum), část II: prvky a sulfidy. – *Bulletin Mineralogie Petrologie*, 29, 1, 90–107.
- DOLNÍČEK, Z., ULMANOVÁ, J., HAVLÍČEK, J., MALÝ, K., JÁČKOVÁ, I., subm.: Fluorite-bearing vein mineralization from Bartoušov near Havlíčkův Brod: a complex fluid history related to post-Variscan uplift of the Moldanubian basement (Bohemian Massif, Czech Republic). – *Journal of Geosciences*
- FOJT, B., DOLNÍČEK, Z., KOPA, D., SULOVSKÝ, P., ŠKODA, R., 2005: Paragenetická charakteristika hypogenních minerálních asociací uranového ložiska Zálesí u Javorníku ve Slezsku. – *Acta Musei Silesiae (A)*, 54, 4, 223–280.
- HAK, J., JOHAN, Z., 1961: Mineralogicko-geochemický výzkum indiové anomálie Pohled u Havlíčkova Brodu. – *Sborník geologických věd, řada technologie a geochemie*, 2, 77–101.
- HANNINGTON, M. D., SCOTT, S. D., 1985: A caldera-hosted silica-sulfate-sulfide deposit, Axial Seamount, central Juan de Fuca Ridge, N. E. Pacific Ocean [abstr.]. – G. A. C.-M. A. C. Joint Annual Meeting, Program and Abstracts 10, A24.
- HAVLÍČEK, J., VÝRAVSKÝ, J., MALÝ, K., 2018: Nálezy zeolitů v lomu Pohled u Havlíčkova Brodu. – *Acta Rerum Naturalium*, 22, 1–4.
- HOUZAR, S., HRAZDIL, V., HRŠELOVÁ, P., TOMAN, J., BUŘIVALOVÁ, L., GROSSMANNOVÁ, D., HLADIŠOVÁ, T., LI-TOCHLEB, J., MALÝ, K., ŠKRDLA, P., ŠMERDA, J., VEDRA, P., VÍŠKOVÁ, E., VOKÁČ, M., 2021: Historické dolování drahých kovů na Českomoravské vrchovině. – *Moravské zemské muzeum, Brno*. 476 s.
- JIANG, S.-Y., WANG, R.-C., XU, X.-S., ZHAO K.-D., 2005: Mobility of high field strength elements (HFSE) in magmatic, metamorphic, and submarine-hydrothermal systems. – *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 30, 1020–1029.
- KADLEC, T., 2018: Nález scheelitového zrudnění v kamenolomu Pohled u Havlíčkova Brodu. – *Minerál*, 24, 6, 502–508.



- KADLEC, T., VENCLÍK, V., PAULIS, P., 2018: Nález zeolitů a doprovodné mineralizace z žil alpského typu a hydrotermálně alterovaných pegmatitů v kamenolomu Pohled u Havlíčkova Brodu. – *Minerál* 24, 5, 107–118.
- KANEDA, H., TAKENOCHI, S., SHOJI, T., 1986: Stability of pentlandite in the Fe-Ni-Co-S system. – *Mineralium Deposita*, 21, 169–180.
- KERESTEDJIAN, T., 1997: Chemical and morphological features of arsenopyrite, concerning its use as a geothermometer. – *Mineralogy and Petrology*, 60, 231–243.
- KLEMM, D., 1965: Synthesen und Analysen in den Dreiecksdiagrammen FeAsS-CoAsS-NiAsS und FeS<sub>2</sub>-CoS<sub>2</sub>-NiS<sub>2</sub>. – *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, 103, 205–255.
- KOJIMA, S., TAKEDA, S., KOGITA, S., 1994: Chemical factors controlling the solubility of uraninite and their significance in the genesis of unconformity-related uranium deposits. – *Mineralium Deposita*, 29, 353–360.
- KONTNY, A., DE WALL, H., SHARP, T. G., PÓSFAL, M., 2000: Mineralogy and magnetic behavior of pyrrhotite from a 260°C section at the KTB drilling site, Germany. – *American Mineralogist*, 85, 1416–1427.
- KOPECKÝ, S., PAULIS, P., 2019: Nález krystalovaných scheelitů v kamenolomu Pohled u Havlíčkova Brodu. – *Minerál* 27, 6, 511–513.
- KOSTOV, I., STEFANOVA, J. M., 1981: Sulphide minerals. Crystal chemistry, parageneses and systematics. – Bulgarian Academy of Science, Sofia, 212 pp.
- KRETSCHMAR, U., SCOTT, S. D., 1976: Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application. – *Canadian Mineralogist*, 1079, 14, 364–386.
- LEE, S. G., LEE, D. H., KIM, Y., CHAE, B. G., KIM, W. Y., WOO, N. C., 2003: Rare earth elements as indicators of groundwater environment changes in a fractured rock system: Evidence from fracture-filling calcite. *Applied Geochemistry*, 18, 135–143.
- MAJZLAN, J., OZDÍN, D., SEJKORA, J., STECIUK, G., PLÁŠIL, J., RÖBLER, C., MATTHES, C., 2022: Zipserite, IMA 2022-075. In: *CNMNC Newsletter* 70. – *European Journal of Mineralogy*, 34, 591–601.
- MAKOVICKY, E., 2019: Algorithms for calculations of homologue order N in the homologous series of sulfosalts. – *European Journal of Mineralogy*, 31, 1, 83–97.
- MAKOVICKY, E., KARUP-MØLLER, S., 1977: Chemistry and crystallography of the lillianite homologous series. Part I. General properties and definitions. – *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, 130, 264–287.
- MASTÍKOVÁ, E., 2009: Geologická dokumentace lomu Pohled (moldanubikum). – MS, bakalářská práce, UP Olomouc.
- MASTÍKOVÁ, E., 2011: Mineralogie a podmínky vzniku vybraných mineralizací v lomu Pohled (moldanubikum). – MS, diplomová práce, UP Olomouc.
- MAYDAGÁN, L., FRANCHINI, M., IMPICCINI, A., LENTZ, D., 2016: Phyllosilicates geochemistry and distribution in the Altar porphyry Cu-(Au) deposit, Andes Cordillera of San Juan, Argentina: Applications in exploration, geothermometry, and geometallurgy. – *Journal of Geochemical Exploration*, 167, 83–109.
- MCKIBBEN, M. A., ELDERS, W. A., 1985: Fe-Zn-Cu-Pb mineralization in the Salton Sea geothermal system, Imperial Valley, California. – *Economic Geology*, 80, 539–559.
- MELKA, K., 1965: Návrh na klasifikaci chloritových minerálů. – *Věstník Ústředního ústavu geologického*, 40, 23–27.
- 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 sub-committee of the IMA Commission on Ore Mineralogy. – *European Journal of Mineralogy*, 20, 7–46.
- MOUPIC, Z., TOŠER, Z., 1985: Nález molybdenitového zrudnění na lokalitě Pohled u Havlíčkova Brodu. – *Časopis pro mineralogii a geologii*, 30, 331–332.
- MUROWCHICK, J. B., 1992: Marcasite inversion and the petrographic determination of pyrite ancestry. – *Economic Geology*, 87, 1141–1152.
- MUROWCHICK, J. B., BARNES, H. L., 1986: Marcasite precipitation from hydrothermal solutions. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 12, 2615–2629.
- PAULIS, P., KOPECKÝ, S., JEBAVÁ, I., HAVLÍČEK, J., 2013: Nové mineralogické nálezy z kamenolomu Pohled u Havlíčkova Brodu. – *Minerál* 21, 4, 317–322.
- PAŽOUT, R., 2017: Lillianite homologues from Kutná Hora ore district, Czech Republic: a case of large-scale Sb for Bi substitution. – *Journal of Geosciences*, 62, 37–57.
- POUCHOU, J. L., PICOIR, F., 1985: “PAP” ( $\phi\rho Z$ ) procedure for improved quantitative microanalysis. – In: ARMSTRONG, J. T. (ed.): *Microbeam Analysis*, 104–106. San Francisco Press, San Francisco.
- QIAN, G., XIA, F., BRUGGER, J., JIAFANG, B., CHEN, G., PRING, A., 2011: Replacement of pyrrhotite by pyrite and marcasite under hydrothermal conditions up to 220 °C: An experimental study of reaction textures and mechanisms. – *American Mineralogist*, 96, 1878–1893.

- RENÉ, M., DOLNÍČEK, Z., 2023: Granitoids of the Mauthausen type in the Czech part of the Moldanubian Batholith. - In: RENÉ, M. (ed): Granite - Origin, Occurrence, Classification and Metallogeny. InTech Open, DOI: 10.5772/intechopen.1001337.
- RIEDER, M., CAVAZZINI, G., D'YAKONOV, Y. S., KAMENETSKII, V. A. F., GOTTARDI, G., GUGGENHEIM, S., KOVAL', P. V., MUELLER, G., NEIVA, A. M. R., RADOSLOVICH, E. W., ROBERT, J. L., SASSI, F. P., TAKEDA, H., WEISS, Z., WONES, D. R., 1998: Nomenclature of micas. - *Canadian Mineralogist*, 36, 905-912.
- RUBIN, J. N., HENRY, C. D., PRICE, J. G., 1993: The mobility of zirconium and other immobile elements during hydrothermal alteration. - *Chemical Geology*, 110, 29-47.
- SEIDLOVÁ, V., 2011: Mineralogická charakteristika molybdenitového výskytu z lomu Pohled u Havlíčkova Brodu. - MS, bakalářská práce, MU Brno.
- SHARP, Z. D., ESSENE, E. J., KELLY W. C., 1985: A re-examination of the arsenopyrite geothermometer: pressure considerations and applications to natural assemblages. - *Canadian Mineralogist*, 23, 517-534.
- SUNDBLAD, K., ZACHRISSON, E., SMEDS, S.-A., BERGLUND, S., ÅLINDER, C., 1984: Sphalerite geobarometry and arsenopyrite geothermometry applied to metamorphosed sulfide ores in the Swedish Caledonides. - *Economic Geology*, 79, 1660-1668.
- SVERJENSKY, D. A., 1984: Europium redox equilibria in aqueous solution. - *Earth and Planetary Science Letters*, 67, 70-78.
- TUREK, K., 2006: Charakteristika ultrabazických uzavřenin v horninách moldanubika na lokalitách Polníčka a Pohled. - MS, bakalářská práce, MU Brno.
- TUREK, K., 2008: Charakteristika ultrabazických uzavřenin v horninách moldanubika. - MS, diplomová práce, MU Brno.
- UHER, P., ONDREJKA, M., BAČÍK, P., BROSKA, I., KONEČNÝ, P., 2015: Britholite, monazite, REE-carbonates and calcite: products of hydrothermal alteration of allanite and apatite in A-type granite from Stupné, Western Carpathians, Slovakia. - *Lithos*, 236-237, 212-225.
- WIEWIÓRA, A., WEISS, Z., 1990: Crystallochemical classifications of phyllosilicates based on the unified system of projection of chemical composition: II. The chlorite group. - *Clay Minerals*, 25, 83-92.
- YAO, X., XIA, F., BRUGGER, J., KARTAL, M., ADEGOKE, I. A., 2021: Rapid marcasite to pyrite transformation in acidic low-temperature hydrothermal fluids and saturation index control on FeS<sub>2</sub> precipitation dynamics and phase selection. - *CS Earth Space Chem.* 5, 9, 2453-2465.
- ŽIVKOVIČ, Ž., ŽIVKOVIČ, D., 1996: Comparative determination of the infinite dilution constants and interaction parameters in the binary system Bi-Sb. - *Rudarsko-metalurgičeskij zbornik*, 43, 3-4, 215-218.