

ZATLAČOVÁNÍ HYDROTHERMÁLNÍHO CHALKOPYRITU BORNITEM A Cu SULFIDY Z LOMU CEMENTÁRNÝ HRANICE: HYPOGENNÍ MINEROGENETICKÝ PROCES?

REPLACEMENT OF HYDROTHERMAL CHALCOPYRITE BY BORNITE AND Cu SULFIDES
FROM THE QUARRY OF THE CEMENT FACTORY HRANICE:
A HYPOGENE MINEROGENETIC PROCESS?

ZDENĚK DOLNÍČEK, MICHAELA KREJČÍ KOTLÁNOVÁ, ROSTISLAV KOUTŇÁK

Abstract

Dolníček, Z., Krejčí Kotlánová, M., Koutňák, R., 2026: Zatláčování hydrotermálního chalkopyritu bornitem a Cu sulfidy z lomu cementárny Hranice: hypogenní minerogenetický proces? – Acta Musei Moraviae, Scientiae geologicae, 111, 1, 3–22 (with English summary).

Replacement of hydrothermal chalcopyrite by bornite and Cu sulfides from the quarry of the cement factory Hranice: a hypogene minerogenetic process?

A new occurrence of a Cu-mineralization hosted by a post-Variscan calcite vein was found in the limestone quarry of the cement factory at the Hranice town (Moravo-Silesian Palaeozoic, Bohemian Massif, Czech Republic). In addition to previously known chalcopyrite and malachite, there were also identified bornite, native copper, cuprite, djurleite, covellite/yarrowite, spionkopite, anilite, geerite, and digenite/roxbite. The accompanying minerals are dolomite-ankerite ($\text{Dol}_{31-72}\text{Ank}_{26-58}\text{Ktn}_{3-12}$), quartz, pyrite, minerals of the synchysite group (*hydroxylsynchysite*(Y), *hydroxylsynchysite*(Ce), *synchysite*(Ce)), and *limonite*. The ore minerals constitute three respective associations which formed around grains of hypogene chalcopyrite I: A) *limonite* + malachite; B) bornite + Cu-sulfides + *limonite*; C) bornite + Cu-sulfides I, followed by chalcopyrite II, and then Cu-sulfides II and *limonite*. Genetically important is the recognition of second generation of chalcopyrite, to date unknown from other ore veins in the Moravo-Silesian Palaeozoic, indicating the participation of a new hydrothermal activity after crystallization of bornite and Cu-S phases I. The origin of bornite and Cu-S phases can either be associated with an episode of activity of weathering-related solutions incorporated into the hydrothermal activity, or these phases are also hydrothermal (hypogene). The available evidence does not allow to safely decide which scenario is valid in this case. The chemical composition of bornite and both generations of chalcopyrite is practically without any admixtures, with local minor manifestations of non-stoichiometry only. The Cu-sulfides and native copper show variably increased admixtures of Fe. Nevertheless, the coarse-grained development of spionkopite could be compatible with its hypogene origin.

Key words: Moravo-Silesian Palaeozoic, Cu-mineralization, bornite-chalcopyrite replacement, Cu-sulfides, synchysite-group minerals, post-Variscan veins

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

Michaela Krejčí Kotlánová, Research Institute for Building Materials, Hněvkovského 30/65, 617 00 Brno
Rostislav Koutňák, Bezručova 1168, 765 02 Otrokovice

ÚVOD

Lom cementárny Hranice (v literatuře někdy označován též jako lom Skalka), založený ve vápencích hranického paleozoika v kře Maleníku na východním okraji Českého ma-

sivu, je z mineralogického pohledu znám zejména výskytem krystalovaného kalcitu a barevných variet křemene (obecného křemene, křišťálu, záhnědy a ametystu) na hydrotermálních žilách (GADAS a HRAZDIL, 2000; WELSER *et al.*, 2025). Hydrotermální žíly zde podle dosavadních poznatků (DVOŘÁK, 1955; LOSERT, 1962; SLOBODNÍK *et al.*, 2002; DOLNÍČEK a SLOBODNÍK, 2008; DOLNÍČEK *et al.*, 2025) náleží třem základním genetickým typům. Nejstarší variské žíly se formovaly během deformací souvisejících s variským vrásněním, vznikly za relativně nejvyšších teplot, jsou mineralogicky velmi jednoduché a zpravidla tvořené pouze kalcitem (SLOBODNÍK *et al.*, 2002). Mladší povariské (pravděpodobně perm-trias?) žíly jsou vyvinuty na puklinách a zlomech protínajících variskou stavbu a jsou mineralogicky nejpěstřejší. Vedle kalcitu (často ve více populacích či generacích) mohou obsahovat karbonáty dolomit-ankeritové řady, křemen, *hydroxylsynchyzit-(Ce)* a sulfidy, z nichž je z lokality popsán pyrit, sfalerit, galenit a chalkopyrit (DVOŘÁK, 1955; LOSERT, 1962; SLOBODNÍK *et al.*, 2002; DOLNÍČEK *et al.*, 2025). Zcela ojedinělý byl nálezn fluoritu v 50. letech 20. století (LOSERT, 1955). Nejmladší jsou neoidní (pravděpodobně mladotřetihorní) žíly, tvořené kalcitem, jenž zčásti obsahuje uhlovodíky živičné řady ve fluidních inkluzích (DOLNÍČEK a SLOBODNÍK, 2008).

Chalkopyrit je v lomu Skalka akcesorickou součástí některých povariských žil (LOSERT, 1962; SLOBODNÍK *et al.*, 2002; DOLNÍČEK *et al.*, 2025). Vytváří v nich izolovaná zrna o velikosti do 2 mm, vtroušená v karbonátové žilovině. Větráním chalkopyritu na lokalitě vznikl malachit, *limonit* a jehlicovitý sádrovec (KRUŽA, 1966; GADAS a HRAZDIL, 2000). Podobná Cu mineralizace je známa i z řady dalších lokalit v okolí. Drobné výskyty chalkopyritového zrudnění (a z něho druhotně vzniklého malachitu, azuritu a výjimečně i Cu sulfidů a kupritu) v devonských až spodnokarbonských vápencích kry Maleníku jsou známy z nedalekého lomu Černotín, z lokality Obora u Hranic a ze Zbrašovských aragonitových jeskyní (DVOŘÁK, 1955; KRUŽA, 1966; PAULIŠ, 1993; GADAS a HRAZDIL, 2000; GERŠL *et al.*, 2013; WELSER *et al.*, 2025). Bohatá minerální asociace byla popsána z lomu Podhůra u Lipníka nad Bečvou, již z prostředí kulmských sedimentů kry Maleníku, kde na úkor chalkopyritu v kalcit-dolomitové žilovině vznikl bornit, ryzí měď, kuprit, malachit, azurit a pestrá suita Cu sulfidů (djurleit, digenit/roxbyit, anilit, geerit a spionkopit; DOLNÍČEK *et al.*, 2024a). Z bezprostředně sousedícího jižního okraje hlavního masivu nízkojesenického kulmu jsou známy obdobné výskyty primární chalkopyritové mineralizace v karbonátové žilovině například z lokalit Hrabůvka, Nejdek či Uhřínovský potok (KOPEČNÝ, 1955; LOSERT, 1962; SLOBODNÍK a DOLNÍČEK, 2001; KUČERA, 2009; KOTLÁNOVÁ a DOLNÍČEK, 2014b; KOTLÁNOVÁ, 2015). Vedle malachitu byl ojediněle popsán bornit zatlačující chalkopyrit z lokality Uhřínovský potok u Hrabůvky (KOTLÁNOVÁ a DOLNÍČEK, 2014b), stejně jako ze vzdálenějšího Zlatého dolu u Hluboček (KOTLÁNOVÁ a DOLNÍČEK, 2014a).

Na většině výše zmiňovaných lokalit, kde byl vedle chalkopyritu zaznamenán i výskyt bornitu a Cu sulfidů, bylo ověřeno i *in situ* texturní uspořádání těchto minerálů v nábrusech či výbrusech (KOTLÁNOVÁ a DOLNÍČEK, 2014a,b; KOTLÁNOVÁ, 2015; DOLNÍČEK *et al.*, 2024a). Přitom byl vždy konstatován sekundární původ bornitu a Cu sulfidů. Tyto fáze zde vždy vznikaly na úkor chalkopyritu, neboť tvoří lemy kolem staršího chalkopyritu a zřetelně tento sulfid od okrajů zrn a místy i podél trhlin zatlačují a korodují. Citovaní autoři na základě toho usuzují na supergenní, respektive supergenně-cementační vznik bornitu a Cu sulfidů.

Na podzim 2025 byl autory předložené studie v hranickém lomu nalezen další materiál s makroskopicky patrným akcesorickým výskytem chalkopyritu. Podrobnější mineralogické studium tohoto nálezů ukázalo mineralogicky mnohem pestřejší asociaci Cu minerálů, než byla dosud z lokality uváděna. Navíc bylo ve studovaném materiálu zčásti zjištěno i neobvyklé texturní uspořádání rudních minerálů, z širší oblasti dosud v literatuře nepopsané, které naznačuje nutnost alternativní genetické interpretace tohoto typu mineralizace. Výsledky získané studiem nového nálezů jsou prezentovány v tomto příspěvku.

METODIKA

Vzorky studované v této práci byly odebrány autory v lomu v listopadu 2025. Vybrané reprezentativní vzorky byly řezány diamantovou pilou a z malých odřezků s obsahem viditelného chalkopyritu na řezné ploše byl jedním z autorů (Z.D.) zhotoven komponovaný zalévaný naleštěný preparát (nábrus) o průměru 2,5 cm. Prvotní dokumentace zhotoveného preparátu v odraženém polarizovaném světle byla provedena na polarizačním mikroskopu Nikon Eclipse ME600 vybaveném digitální kamerou Nikon DXM1200F.

Následně byl nábrus vakuově napařen uhlíkovou vrstvou o tloušťce 30 nm a studován 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 vlnové disperzním (WDS) modu. *Sulfidy a ryzí měď* byly analyzovány při urychlovacím napětí 25 kV, proudu svazku 20 nA a průměru elektronového svazku 0,7 μm . Použité standardy, měřené prvky a analytické čáry: albit ($\text{NaK}\alpha$), Ag ($\text{AgL}\alpha$), Au ($\text{AuM}\alpha$), baryt ($\text{BaL}\alpha$), Bi_2S_3 ($\text{BiM}\beta$), CdTe ($\text{CdL}\alpha$), Co ($\text{CoK}\alpha$), Cr ($\text{CrK}\alpha$), CuFeS_2 ($\text{CuK}\alpha$, $\text{SK}\alpha$), FeS_2 ($\text{FeK}\alpha$), GaAs ($\text{GaL}\alpha$), Ge ($\text{GeL}\alpha$), HgTe ($\text{HgL}\alpha$), InAs ($\text{InL}\alpha$), Mn ($\text{MnK}\alpha$), NaCl ($\text{ClK}\alpha$), NiAs ($\text{AsL}\beta$), Ni ($\text{NiK}\alpha$), PbS ($\text{PbM}\alpha$), PbSe ($\text{SeL}\beta$), PbTe ($\text{TeL}\alpha$), sanidin ($\text{KK}\alpha$), Sb_2S_3 ($\text{SbL}\alpha$), Sn ($\text{SnL}\alpha$) a ZnS ($\text{ZnK}\alpha$). Získaná data byla korigována na koincidence P-Ca, Na-Zn, Ag-Cd a Sb-As. Měření kyslíkatých fází probíhalo při urychlovacím napětí 15 kV, proudu svazku 20 nA (*minerály skupiny synchyzitu*), 10 nA (*kuprit*) či 5 nA (*karbonáty*) a průměru elektronového svazku 0,7 μm (*kuprit*), 2 μm (*minerály skupiny synchyzitu*), respektive 5 μm (*karbonáty*). V *karbonátech* a *kupritu* byly měřeny obsahy Al, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Si, Sr a Zn a v *minerálech skupiny 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 ($\text{NaK}\alpha$), almandin ($\text{AlK}\alpha$, $\text{FeK}\alpha$), apatit ($\text{PK}\alpha$), baryt ($\text{BaL}\alpha$), Bi ($\text{BiM}\alpha$), celestin ($\text{SK}\alpha$, $\text{SrL}\beta$), CePO_4 ($\text{CeL}\alpha$), diopsid ($\text{MgK}\alpha$), DyPO_4 ($\text{DyL}\beta$), ErPO_4 ($\text{ErL}\alpha$), EuPO_4 ($\text{EuL}\alpha$), GdPO_4 ($\text{GdL}\alpha$), halit ($\text{ClK}\alpha$), hematit ($\text{FeK}\alpha$), Hf ($\text{HfM}\alpha$), HoPO_4 ($\text{HoL}\beta$), chalkopyrit ($\text{CuK}\alpha$), klinoklas ($\text{AsL}\alpha$), LaPO_4 ($\text{LaL}\alpha$), LiF ($\text{FK}\alpha$), LuPO_4 ($\text{LuL}\alpha$), NdPO_4 ($\text{NdL}\beta$), Ni ($\text{NiK}\alpha$), PrPO_4 ($\text{PrL}\beta$), rodonit ($\text{MnK}\alpha$), sanidin ($\text{KK}\alpha$, $\text{SiK}\alpha$, $\text{AlK}\alpha$), ScVO_4 ($\text{ScK}\alpha$), scheelit ($\text{WL}\alpha$), SmPO_4 ($\text{SmL}\alpha$), TbPO_4 ($\text{TbL}\alpha$), Th ($\text{ThM}\alpha$), TiO_2 ($\text{TiK}\alpha$), TmPO_4 ($\text{TmL}\alpha$), UO_2 ($\text{UM}\alpha$), V ($\text{VK}\alpha$), vanadinit ($\text{PbM}\alpha$), wollastonit ($\text{CaK}\alpha$, $\text{SiK}\alpha$), YbPO_4 ($\text{YbL}\alpha$), YVO_4 ($\text{YL}\alpha$), zinkit ($\text{ZnK}\alpha$), zirkon ($\text{ZrL}\alpha$). Měřicí časy na píku se pohybovaly mezi 10 a 30 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). Data byla automaticky korigována na overlapní P-Ca, F-Ce, Pb-Y, P-Y, Gd-La, Gd-Ce, Ba-Pr, La-Nd, Eu-Pr, Tm-Sm, Er-Tb a Bi-Ce. Analýzy karbonátů byly exportovány s automatickým dopočtem obsahů CO_2 do 100 hm. % (korekce kvantifikace obsahů naměřených prvků na matrix). 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 a těžších prvků vzácných zemin kolem 0,2 hm. %). Normalizace obsahů prvků vzácných zemin byla provedena na C1 chondrit s využitím dat ANDERSE a GREVESSEHO (1989). Výpočet číselné hodnoty Ce a Eu anomálií byl proveden podle vztahů MCLENNANA (1989), číselná velikost tetradového efektu podle vzorce MONECKEHO *et al.* (2002).

VÝSLEDKY

Mineralogická charakteristika

Výskyt Cu mineralizace byl zaznamenán v jednom nadměrném (cca 1 m^3) bloku pod stěnou druhé nejnižší etáže lomu. Vápenec je v tomto bloku protínán větvičí se hydroter-

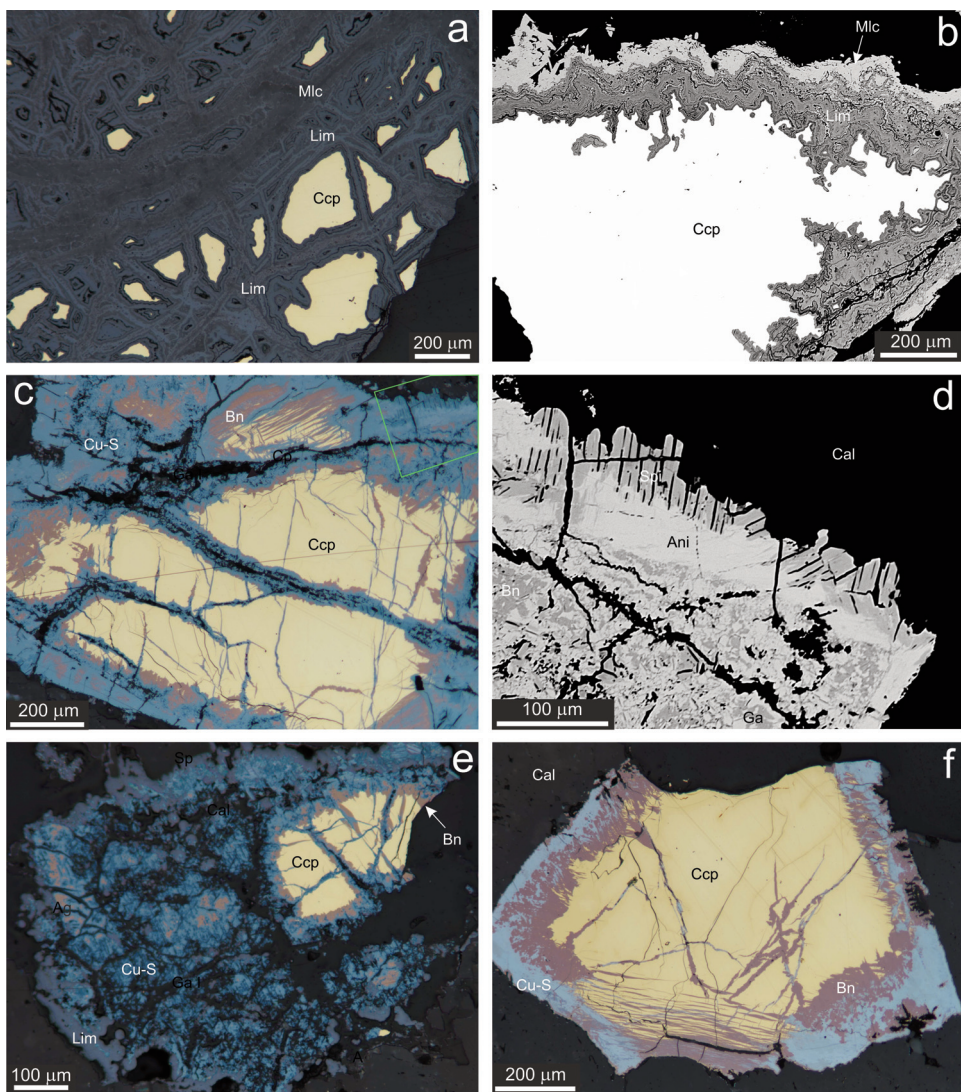
mální žilou o maximální mocnosti cca 20 cm. Žíla je vyplněna převážně velmi hrubozrnným kalcitem bílé až slabě nažloutlé bravy. Izometrická zrna kalcitu v žíle dosahují až několikacentimetrové velikosti. V jednom místě žíla obsahovala podlouhlou drúzovou dutinu o délce kolem 20 cm, vyplněnou hrubými a většinou dosti poškozenými krystaly kalcitu. Krystaly kalcitu skalenoedrického habitu dosahují velikosti až několika cm, a jejich krystalové plochy jsou slabě korodovány a povlékány porézním *limonitem*. Makroskopicky vykazuje kalcit krystalů zonální stavbu. Při bázi krystalů má kalcit bílou barvu a homogenní stavbu, zatímco při okraji krystalů se střídají tenké (mm) zóny s mírně odlišnou barvou (od bílé po slabě nažloutlou) i průhledností. Výskyt Cu mineralizace byl zaznamenán v oblasti nejmladších růstových zón kalcitových krystalů. Makroskopicky se projevuje přítomností jednotlivě vtroušených a různě intenzivně navětralých zrněk chalkopyritu, dosahujících velikosti do 2 mm. Některá zrna jsou vizuálně zcela čerstvá, jiná jsou již zčásti či zcela pseudomorfována rezavým *limonitem*, jež bývá doprovázen i drobnými povlaky či agregáty malachitu. Zrna chalkopyritu se vyskytují v různých růstových zónách zmiňované nejmladší partie kalcitových krystalů.

Vzhledem k ojedinělému výskytu rudních zrn byly ze vzorků do nábrusu vyřezány jen partie kalcitu obsahující makroskopicky viditelná chalkopyritová zrna. Vyřezané domény dosahovaly velikosti cca 3 × 3 mm až 8 × 10 mm. Celkem bylo v rovině zhotoveného nábrusu zastíženo 8 velkých zrn chalkopyritu, označených v následujícím textu čísly 1–8. Studium v odrazovém mikroskopu a na elektronové mikrosondě byly vyčleněny tři základní asociace Cu mineralizace vázané na primární chalkopyrit, jež jsou v následujícím textu označeny písmeny A, B a C.

Asociace A byla zjištěna na dvou zrnech chalkopyritu, označených pořadovými čísly 6 a 8. Mineralogicky jde o nejjednodušší asociaci. Primární chalkopyrit je od okrajů a podél trhlin zatlačován *limonitem* a malachitem (obr. 1a, b). *Limonit* je v obraze BSE detailně zonální (obr. 1b), jednak v důsledku variabilní hydratace, ale i porozity a rozdílů v chemismu (obsahy Si či Cu). Malachit je obvykle v největším množství přítomen v tenké vnější zóně lemující *limonit* (obr. 1b), byly však zjištěny i tenké interpozice malachitu v zonálním *limonitu*. Zatlačováním rozpraskaného zrna chalkopyritu *limonitem* mistry vznikla i charakteristická mřížová mikrot textura s hojnými relikty primárního sulfidu (obr. 1a).

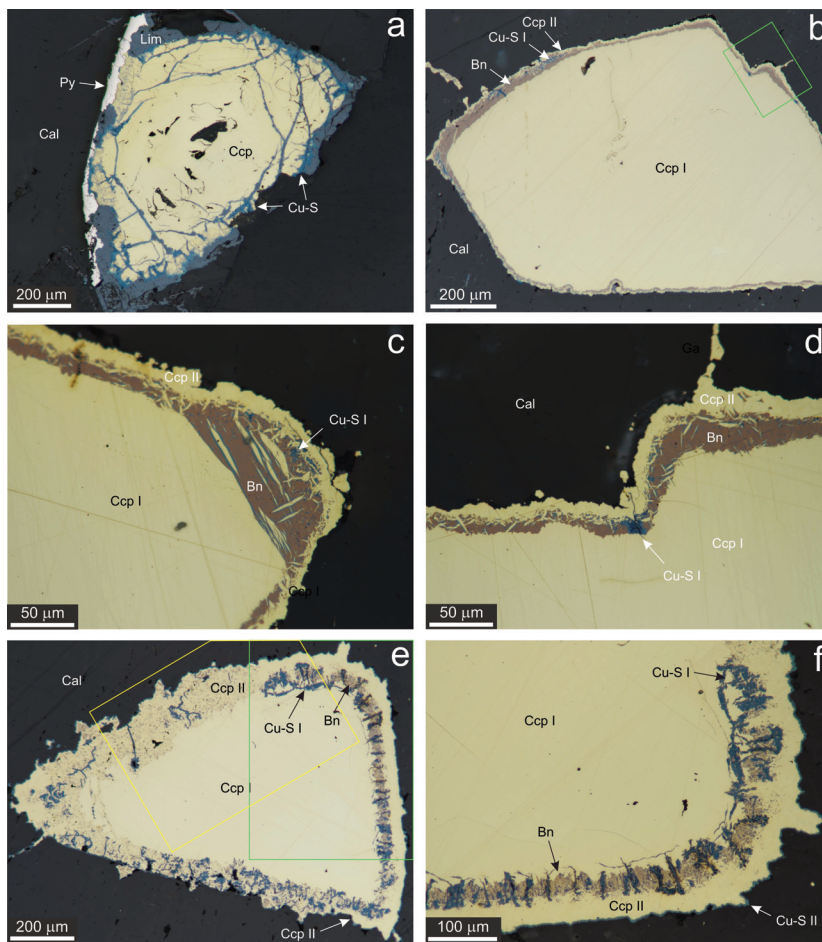
Asociace B je ve studovaném materiálu nejčastější. Byla zjištěna u čtyř zrn chalkopyritu, což představuje polovinu ze studovaného počtu zrn. Jde o zrna označená pořadovými čísly 1, 2, 4 a 7. Primární chalkopyrit je v tomto případě od okrajů a podél trhlin zatlačován nejprve bornitem a bornit (a případně i primární chalkopyrit) je posléze zatlačován mladšími Cu-S fázemi (obr. 1c-f, 2a). Nejmladší bývá *limonitový* lem po obvodě celého agregátu výše zmiňovaných sulfidů, který však v některých případech zcela chybí. Bornit se jeví homogenní v odrazovém mikroskopu i na BSE obraze. Pokud jde o Cu-S fáze, vykazují vzorek od vzorku variabilní vývin i fázové složení. Asociace zrna č. 4 obsahuje z Cu-S fázi pouze djurleit (obr. 1f). V případě zrn č. 1 a 2 lze identifikovat na základě optického studia a BSE snímků dva základní typy Cu-S fází. Jemnozrnná starší fáze s méně výrazným dvojdrazem, bezprostředně lemující bornit (obr. 1c), a tedy přítomná spíše ve vnitřních částech popisovaných sulfidických agregátů, světlejší v obraze BSE (obr. 1d), patří podle provedených bodových analýz anilitu až digenitu/roxbyitu (zrno č. 1), respektive anilitu až geeritu (zrno č. 2). Výrazně hruběji zrnitá (zrna až 130 μm velká), v BSE obraze tmavší a zřetelně štěpná mladší fáze, koncentrující se při vnějším okraji sulfidických agregátů (obr. 1c-e), náleží v obou studovaných zrnech vždy spionkopitu. U zrna č. 7 (obr. 2a) se vzhledem k nepatrné mocnosti žilek Cu-S fáze nepodařilo naměřit okolím nekontaminovanou analýzu, takže Cu-S fáze zůstává v tomto případě neidentifikována.

Asociace C byla zjištěna na dvou zrnech chalkopyritu, označených pořadovými čísly 3 a 5. Mineralogicky a texturně jde o nejsložitější asociaci (obr. 2b-f, 3a). V obou případech jde o koncentricky zonální polyminerální agregáty, tvořené chalkopyritem, bornitem a Cu-S fázemi. Objemově největší podíl vždy tvoří jednotlivé zrno nejstaršího chalkopyritu I.



Obr. 1. Minerální asociace a stavba studovaných rudních zrn v odraženém světle (obr. a, c, e, f) a BSE snímcích (obr. b, d). a,b) Chalkopyrit (Ccp) zatláčený *limonitem* (Lim) a malachitem (Mlc); zrno č. 6 (a), resp. č. 8 (b). c) Chalkopyrit zatláčený bornitem (Bn) a dvěma druhy Cu sulfidů (Cu-S); zrno č. 1; zelený obdélník ukazuje oblast obr. 1d. d) Spionkopit (Spi) obrůstá a ztláčuje anilit (Ani) a bornit; zrno č. 1. Cal - kalcit. e) Chalkopyrit zatláčený bornitem, Cu sulfidy (spionkopitem, anilitem a geeritem) a *limonitem*; zrno č. 2. f) Chalkopyrit zatláčený bornitem a Cu sulfidy (digenitem); zrno č. 4.

Fig. 1. Mineral assemblage and fabric of the studied ore grains in reflected light (Figs. a, c, e, f) and BSE images (Figs. b, d). a,b) Chalcopyrite (Ccp) replaced by *limonite* (Lim) and malachite (Mlc); grains No. 6 (a) and No. 8 (b). c) Chalcopyrite replaced by bornite (Bn) and two kinds of Cu sulfides (Cu-S); grain No. 1; green rectangle shows area of Fig. 1d. d) Spionkopite (Spi) rims and replaces anilite (Ani) and bornite; grain No. 1. Cal - calcite. e) Chalcopyrite replaced by bornite, Cu sulfides (spionkopite, anilite and geerite) and *limonite*; grain No. 2. f) Chalcopyrite replaced by bornite and Cu sulfides (digenite); grain No. 4.



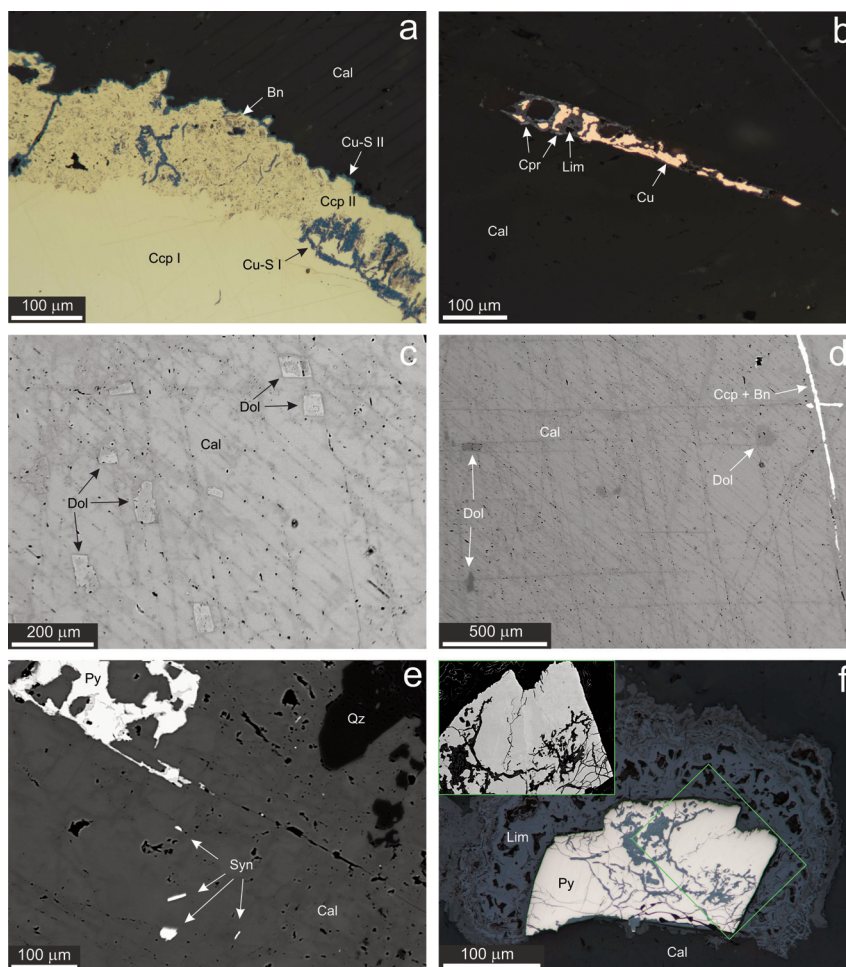
Obr. 2. Minerální asociace a stavba studovaných rudních zrn v odraženém světle. a) Chalkopyrit (Ccp) zatlačovaný nespecifikovanou Cu-S fází (Cu-S) a limonitem (Lim). Okraj zrna je protínán žilkou pyritu II (Py); zrno č. 7. b) Celkový pohled na zonální rudní agregát, uložený v kalcitu (Cal), s jádrem chalkopyritu I, zónou složenou z bornitu (Bn) a Cu-S fáze I a okrajem tvořeným chalkopyritem II; zrno č. 3; zelený obdélník ukazuje oblast obr. 2d. c,d) Detaily okrajů rudního zrna č. 3 s dlouze čočkovitými proniky chalkopyritu II podél krystalografických směrů bornitu. Chalkopyrit II zatlačuje bornit také od okrajů rudního agregátu. e) Celkový pohled na zonální rudní agregát zrna č. 5 s jádrem chalkopyritu I, zónou složenou z bornitu (Bo) a Cu-S fází I a okrajem tvořeným chalkopyritem II; barevné obdélníky ukazují oblasti obr. 2f a 3a. f) Detail okraje rudního zrna č. 5 se zónou bornitu a Cu-S fáze I (reprezentované covellinem/yarrowitem), následovanou chalkopyritem II a nárůstem Cu-S fáze II (reprezentované spionkopitem).

Fig. 2. Mineral assemblage and fabric of the studied ore grains in reflected light. a) Chalcopyrite (Ccp) replaced by an unspecified Cu sulfide (Cu-S) and limonite (Lim). The margin of this ore aggregate is cut by a veinlet of pyrite II (Py); grain No. 7. b) A zoned ore aggregate, hosted by calcite (Cal), with a core of chalcopyrite I, a zone composed of bornite (Bn) and a Cu-S phase I, and a margin formed by chalcopyrite II; grain No. 3; green rectangle shows area of Fig. 2d. c,d) Details of margin of ore grain No. 3 with elongated lenticular chalcopyrite II following crystallographic directions of the host bornite. Chalcopyrite II also replaces bornite from margins of the ore aggregate. e) Zoned ore aggregate No. 5 with a core of chalcopyrite I, a zone composed of bornite (Bo) and a Cu-S phase I, and a margin formed by chalcopyrite II; the colour rectangles show areas of Figs. 2f and 3a. f) A detail of margin of ore grain No. 5 with a zone composed of bornite and Cu-S phase I (represented by covellite/yarrowite), followed by chalcopyrite II and a narrow rim of Cu-S phase II (represented by spionkopite).

Na něj narůstá (a částečně ho i od okrajů koroduje) průběžná zóna tvořená bornitem a místy i silně dvojodraznou sytě modrou Cu-S fází I, jejíž chemické složení kolísá mezi covellítem a yarrowitem (obr. 2c-f, 3a). Mocnost zóny tvořené bornitem a Cu-S fází je proměnlivá a kolísá mezi 10 a 100 μm . Cu-S fáze I místy žilkovitě protíná bornit, ale její mikroskopické žilky nikde nepokračují do jádra agregátu tvořeného chalkopyritem I (obr. 2d-f, 3a). Zóna bornitu s Cu-S I je obrůstána tenkou zónou chalkopyritu II, jejíž mocnost většinou nepřesahuje 20 μm . Chalkopyrit II starší bornit zřetelně zatlačuje (příčemž v chalkopyritu II mnohde zůstávají zachovány četné reliktů bornitu; obr. 2c, d; 3a) a dokonce místy i vrůstá do jeho vnitřních partií podél jednoho či dvou krystalografických směrů v podobě dlouze protažených čočkovitých individuí o délce až 50 μm (obr. 2c, d). V agregátu č. 5 byl bornit v části lemu postižen zatlačováním chalkopyritem II v celé maximální zjištěné mocnosti bornitové zóny; v této partii je však chalkopyrit II přeplněn množstvím drobných reliktů bornitu (obr. 2e, 3a). Chalkopyrit II se oproti chalkopyritu I v odraženém světle vyznačuje mírně sytější odstínem žluté barvy (obr. 2c-e, 3a), a to v případě, že je v mikroskopu pozorován cca týden starý (nepřešetřený) povrch nábrusu. Čerstvě přešetřený nábrus nevykazuje pozorovatelné rozdíly v barevnosti obou generací chalkopyritu. Zóna chalkopyritu II je následně porostlá tenkou (do 5 μm) vrstvičkou Cu-S fáze II s výrazně šedší barvou odraženého světla a nižším dvojodrazem v porovnání s Cu-S I (obr. 2f, 3a). Cu-S fáze II byla mikroanalyticky identifikována jako spionkopit. Tato fáze místy rovněž proniká hlouběji do starších zón rudního agregátu, zejména ve vzorku č. 3 sleduje fázové rozhraní dlouze čočkovitého chalkopyritu II a hostitelského bornitu (obr. 2c). Na Cu-S fázi II byly dále vzácně pozorovány mikroskopické nárůsty *limonitu*.

Od makroskopicky viditelných rudních zrn ojedinele (zrno č. 3) vedou do okolního kalcitu drobné žilky tvořené bornitem zatlačovaným chalkopyritem II (obr. 2b, d). Výše popsaný rudní agregát tyto žilky však neprotínají. Krátké neprůběžné mikroskopické monominerální žilky chalkopyritu byly dále ojedinele zaznamenány i jinde v hostitelském kalcitu, v těchto případech však nepokračují až k makroskopicky viditelným rudním zrnům. Mimo výše popsaná makroskopicky viditelná sulfidická rudní zrna byl také zaznamenán drobný korodovaný drátek ryzí mědi o délce 0,4 mm, lemovaný *limonitem* (s příměsí Cu a Si) a kupritem, zarostlý v kalcitu (obr. 3b).

Doprovodné minerály popisované Cu mineralizace jsou kalcit, karbonáty dolomit-ankeritové řady, křemen, pyrit a minerály ze skupiny synchyzitu. Jak už bylo zmíněno výše, kalcit je hostitelskou fází všech výše popsaných rudních agregátů. V BSE obraze není patrná výraznější zonalita kalcitu z pohledu chemismu vlastního minerálu; při vyšších proudcích elektronového svazku však bývá viditelné polysyntetické lamelování kalcitu (obr. 3c, d). Na určité růstové zóny kalcitu je však jednoznačně vázán výskyt inkluzí minerálů ze skupiny dolomitu a minerálů ze synchyzitové skupiny (obr. 3c-e). Karbonáty dolomit-ankeritové řady vytvářejí lokálně hojné inkluze s pravidelným krystalovým omezením a o velikosti až 100 μm , jež jsou orientované (podél krystalografických směrů definovaných štěpností či orientací dvojčatných lamel) vrostlé v hostitelském kalcitu (obr. 3c, d). V BSE obraze jsou karbonáty z dolomitové skupiny většinou nezonální, ojedinele byla pozorována tmavší jádra a světlejší okraje. Ve srovnání s okolním kalcitem mohou být karbonáty z dolomitové skupiny v obraze BSE tmavší i světlejší; v rámci prostorově omezeného shluku inkluzí je však odraznost elektronů u různých inkluzí velmi podobná (obr. 3c, d). Minerály synchyzitové skupiny vytvářejí jednotlivé lištovité průřezy, čtvercové průřezy či nepravidelná zrna, v nejdelším rozměru dosahující max. 20 μm (obr. 3e). V BSE obraze není patrná jejich výraznější zonalita. Křemen byl ve studované mineralizaci z okolí drúzové dutiny zastížen jen vzácně, a to v podobě xenomorfních zrn o velikosti do 0,5 mm zarůstajících do kalcitu (obr. 3e). Pyrit náleží pravděpodobně minimálně dvěma generacím. Pyrit I vytváří automorfně omezený krystal o velikosti 0,5 mm v sousedství studovaných makroskopicky viditelných zrn chalkopyritu. Od okrajů a podél trhlin je slabě zatlačován *limonitem* (obr. 3f). V BSE obraze je velká část krystalu v zásadě homogenní, pouze malá protažená doména



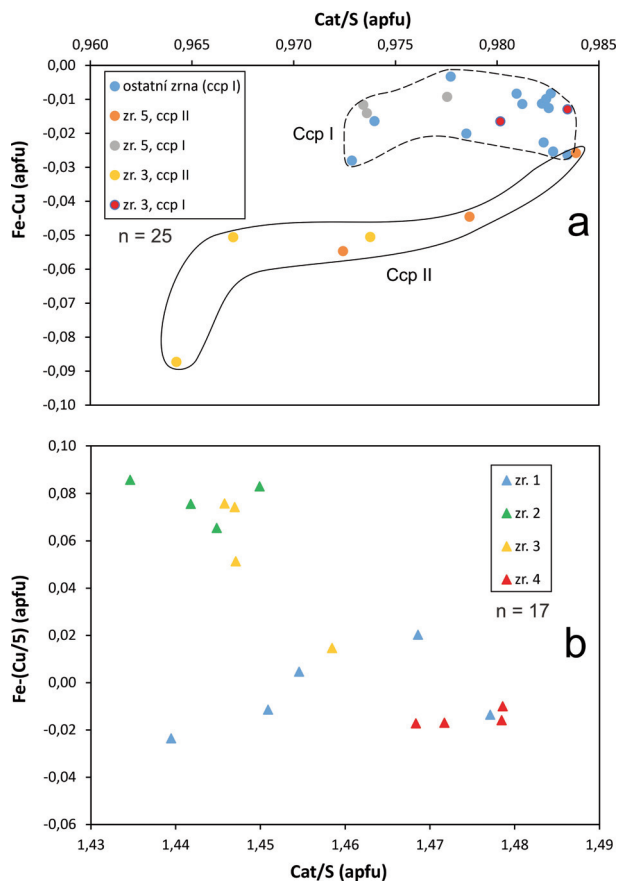
Obr. 3. Minerální asociace a stavba studované mineralizace v odraženém světle (obr. a, b, f) a BSE snímcích (obr. c-e, vložený obrázek f). a) Detail okraje rudního zrna č. 5 se zónou bornitu (Bn) a Cu-S fáze (Cu-S) I (reprezentované covellinem/yarrowitem), následovanou chalkopyritem II (Ccp) a nárůstem Cu-S fáze II (reprezentované spionkopitem). Zóna bornitu a Cu-S fáze I je zčásti velmi silně zatlačena chalkopyritem II. (b) Drátek ryzí mědi (Cu), lemovaný limonitem (Lim), uzavřený v kalcitu (Cal). c,d) Kalcit s patrnými polysyntetickými lamelami obsahuje automorfně omezené inkluze karbonátů dolomitové skupiny (Dol). e) Kalcit uzavírající automorfní inkluze minerálů synchyzitové skupiny (Syn) v sousedství křemene (Qz) a žilky pyritu II (Py). f) Částečně limonitizovaný (Lim) pyrit I uzavřený v kalcitu; vložený obrázek ukazuje vzhled zeleně ohraničené oblasti pyritu v BSE.

Fig. 3. Mineral assemblage and fabric of the studied mineralization in reflected light (Figs. a, b, f) and BSE images (Figs. c-e, inset in f). a) A detail of margin of ore grain No. 5 with a zone composed of bornite (Bn) and Cu-S phase (Cu-S) I represented by covellite/yarrowite, followed by chalcopyrite II (Ccp) and a narrow rim of Cu-S phase II (represented by spionkopite). The zone composed of bornite and Cu-S phase I is partly strongly replaced by chalcopyrite II. b) A wire of native copper (Cu) rimmed by limonite (Lim), enclosed in calcite (Cal). c,d) Calcite with polysynthetic lamellae encloses euhedral inclusions of carbonates of dolomite group (Dol). e) Calcite encloses euhedral inclusions of synchysite-group minerals (Syn) in the neighbourhood of quartz (Qz) and a veinlet of pyrite II (Py). f) Partly limonitized (Lim) pyrite I hosted by calcite; inset shows the appearance of green contoured area of pyrite in BSE.

v oblasti středu zrna je poněkud světlejší (obr. 3f). Pyrit II je častější, byť vytváří jen mikroskopické agregáty a klikaté žilky, zejména v kalcitu (obr. 3e), zcela ojediněle i při okraji výše popisovaného makroskopicky patrného rudního zrna č. 7 (obr. 2a). Pyrit II se vyznačuje jemnozrnnějším vývinem a xenomorfním omezením jednotlivých zrn. V BSE obraze není zonální. Minerál je dokonale izotropní, příměs markazitu nebyla v odrazovém mikroskopu zjištěna. I pyrit II lokálně podléhá počínající *limonitizaci*.

Chemické složení minerálních fází

Chalkopyrit má velmi jednoduché složení (tab. 1), vedle Cu, Fe a S byly zaznamenány v části analýz velmi malé obsahy Co či Pb (0,001 *apfu*; báze přepočtu 4 *apfu*). Pokud jde o hlavní komponenty, lze konstatovat systematické projevy nestechiometrie, charakterizované vyšším obsahem S (2,02–2,04 *apfu*) a nižším zastoupením kovů (1,96–1,98 *apfu*) v porovnání s ideálním vzorcem. Pokud jde o kationty, chalkopyrit je slabě obohacen mědí (0,99–1,03 *apfu*) oproti železu (0,94–0,99 *apfu*). Oba zmíněné posuny ve složení jsou výraznější v mladším chalkopyritu II (obr. 4a).



Obr. 4. Variace chemismu studovaných Cu-Fe sulfidů z Hranic. a) Chalkopyrit v diagramu Fe-Cu (*apfu*) vs. Cat/S (*apfu*). b) Bornit v diagramu Fe-(Cu/5) (*apfu*) vs. Cat/S (*apfu*).

Fig. 4. Variations in composition of the studied Cu-Fe sulfides from Hranice. a) Chalcopyrite in a Fe-Cu (*apfu*) vs. Cat/S (*apfu*) plot. b) Bornite in a Fe-(Cu/5) (*apfu*) vs. Cat/S (*apfu*) plot.

Tabulka 1. Příklady chemického složení chalkopyritu (Ccp) a bornitu (Bn) ze studované mineralizace. Obsahy v hm. %, hodnoty apfu přepočteny na bázi 4 (Ccp), respektive 10 (Bn) atomů na vzorcovou jednotku. b.d. - pod mezi stanovitelnosti.

Table 1. Examples of chemical composition of chalcopyrite (Ccp) and bornite (Bn) from the studied mineralization. Contents in wt. %, apfu values are calculated on the basis of 4 (Ccp), or 10 (Bn) atoms 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	Ccp	Ccp	Ccp	Ccp I	Ccp I	Ccp II	Ccp II	Ccp II	Bn	Bn	Bn	Bn	Bn	Bn
Zrno	1	4	7	3	5	3	3	5	1	2	3	3	4	4
Fe	29,51	29,54	29,56	29,54	29,45	27,80	28,52	28,83	10,67	11,68	11,08	11,42	10,88	10,81
Co	0,03	0,03	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,03	b.d.	b.d.	0,03	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Cu	33,96	33,99	33,91	34,17	33,82	34,57	34,16	34,31	62,18	61,03	62,11	61,72	62,52	62,58
In	b.d.	0,03	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,05	b.d.	0,04	b.d.	0,06	b.d.
Pb	0,11	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,10	0,13	b.d.	b.d.	b.d.
S	34,76	34,75	34,68	34,89	34,75	34,64	34,77	34,60	26,06	26,16	25,87	26,05	25,57	25,73
Celkem	98,37	98,34	98,15	98,60	98,02	97,01	97,48	97,74	98,96	99,00	99,23	99,19	99,03	99,12
Fe	0,984	0,985	0,987	0,982	0,984	0,938	0,957	0,967	0,963	1,053	1,000	1,028	0,985	0,977
Co	0,001	0,001	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,001	b.d.	b.d.	0,003	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Cu	0,995	0,996	0,995	0,998	0,993	1,025	1,008	1,011	4,935	4,835	4,927	4,885	4,977	4,972
In	b.d.	0,000	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,002	b.d.	0,002	b.d.	0,003	b.d.
Pb	0,001	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,002	0,003	b.d.	b.d.	b.d.
Catsum	1,981	1,982	1,982	1,980	1,977	1,964	1,966	1,978	5,901	5,893	5,932	5,914	5,965	5,949
S	2,019	2,018	2,018	2,020	2,023	2,036	2,034	2,022	4,099	4,107	4,068	4,086	4,035	4,051
Cat/S	0,981	0,982	0,983	0,980	0,978	0,964	0,967	0,979	1,439	1,435	1,458	1,447	1,479	1,468

Tabulka 2. Příklady chemického složení Cu-S fázi (Ani - anilit, C-Y - covellin/yarrowit, Dg - digenit, Dju - djurleit, Gee - geerit, Spi - spionkopit) ze studované mineralizace. Obsahy v hm. %, hodnoty apfu přepočteny na uvedený počet atomů na vzorcovou jednotku. b.d. - pod mezi stanovitelnosti.

Table 2. Examples of chemical composition of Cu-S phases (Ani - anilite, C-Y - covellite/yarrowite, Dg - digenite, Dju - djurleite, Gee - geerite, Spi - spionkopite) from the studied mineralization. Contents in wt. %, apfu values are calculated on the given number of atoms 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	C-Y	C-Y	Spi	Spi	Spi	Spi	Spi	Gee	Ani	Ani	Ani	Dg	Dju	Dju
Zrno	5	5	5	1	1	1	2	2	2	2	1	1	4	4
Cu	61,97	61,16	63,27	71,13	71,90	72,12	69,44	74,10	74,75	76,63	76,81	77,01	78,07	78,12
Fe	6,93	7,05	7,08	0,10	0,33	0,41	4,00	1,29	3,02	1,74	0,25	0,22	0,17	0,13
In	0,06	0,03	0,04	b.d.	0,04	0,04	0,03	0,05	b.d.	0,03	0,05	b.d.	0,05	0,06
S	32,96	30,47	28,82	28,27	27,69	27,75	27,64	23,86	22,91	22,83	22,38	21,85	20,96	20,82
Celkem	101,92	98,71	99,21	99,50	99,96	100,32	101,11	99,30	100,68	101,23	99,49	99,08	99,25	99,13
Cu	7,791	8,024	32,998	37,445	37,879	37,867	36,125	7,839	6,653	6,805	6,955	8,942	30,620	30,708
Fe	0,991	1,051	4,201	0,060	0,198	0,245	2,367	0,155	0,306	0,176	0,026	0,029	0,076	0,058
In	0,004	0,002	0,012	b.d.	0,012	0,012	0,009	0,003	b.d.	0,001	0,003	b.d.	0,011	0,013
Catsum	8,787	9,077	37,210	37,505	38,088	38,123	38,501	7,997	6,959	6,982	6,984	8,971	30,707	30,780
S	8,213	7,923	29,790	29,495	28,912	28,877	28,499	5,003	4,041	4,018	4,016	5,029	16,293	16,220
Cat/S	1,070	1,146	1,249	1,272	1,317	1,320	1,351	1,599	1,722	1,738	1,739	1,784	1,885	1,898
Apfu	17	17	67	67	67	67	67	13	11	11	11	14	47	47

V bornitu (tab. 1) jsou vedle hlavních složek (Cu, Fe, S) u většiny analýz malé příměsi In (max. 0,003 *apfu*; báze přepočtu 10 atomů na vzorcovou jednotku) a v malé části i nepatrné příměsi Pb či Co (oba prvky do 0,003 *apfu*). Bornit z Hranic vykazuje oproti ideální stechiometrii větší nebo menší deficit kovů oproti síře (4,03–4,11 *apfu* S a 5,89–5,97 *apfu* kovů; poměr Me/S = 1,43–1,48; tab. 1). Pokud jde o kationty, jsou v zásadě rovnoměrně zastoupeny jak analýzy vykazující větší deficit Fe než Cu (hodnota rozdílu Fe-(Cu/5) nabývá negativních hodnot mezi -0,01 a -0,02), tak analýzy s naopak větším deficitem Cu než Fe (hodnota rozdílu Fe-(Cu/5) nabývá kladných hodnot mezi +0,00 a 0,09). Přestože jde jen o minimální rozdíly, jsou ve většině případů systematické, vázané na konkrétní analyzované zrno chalkopyritu (obr. 4a).

Cu-S fáze obsahují vedle Cu a S i pravidelnou variabilní příměs Fe (0,07–7,08 hm. %; tab. 2) a téměř vždy i nepatrnou příměs In (max. 0,06 hm. %). Pokud jde o obsahy Fe, nebyla zjištěna preference některou minerální fází, spíše jsou zvýšené či snížené obsahy tohoto prvku vázány na určitý prostor. Nejvyšší obsahy Fe byly zjištěny v covellínu/yarrowitu a spionkopitu ze zrna č. 5 a pak v anilitu a spionkopitu z jedné domény vzorku č. 2. Nejnižší obsahy Fe pak byly naměřeny ve všech Cu-S fázích ze zrna č. 1 a v djurleitu zrna č. 4.

Chemické složení obou generací pyritu je charakterizováno dobrou stechiometrií a jen nepatrným obsahem dalších příměsí (tab. 3). Průběžnou příměsí je Pb (kolem 0,001 *apfu*; báze přepočtu 3 *apfu*), v části analýz pak byl zaznamenán i malý obsah Co, Ni (oba prvky do 0,001 *apfu*), či Cu (do 0,004 *apfu*; více v pyritu II). Nebyl zjištěn žádný znatelný rozdíl mezi složením pyritu I z různých světlých partií pozorovaných v obraze BSE.

Ryzí měď obsahuje variabilní příměs Fe (0,008–0,024 *apfu*; báze přepočtu 1 atom kovu na vzorcovou jednotku; tab. 3) a méně i In (0,0002–0,0003 *apfu*).

Tabulka 3. Příklady chemického složení pyritu (Py) a ryzí mědi (Cu) ze studované mineralizace. Obsahy v hm. %, hodnoty *apfu* přepočteny na bázi 3 (Py), respektive 1 (Cu) atomu na vzorcovou jednotku. b.d. – pod mezi stanovitelnosti.

Table 3. Examples of chemical composition of pyrite (Py) and native copper (Cu) from the studied mineralization. Contents in wt. %, *apfu* values are calculated on the basis of 3 (Py), or 1 (Cu) atoms 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	Py I	Py I	Py I	Py I	Py I	Py II	Py II	Py II	Py II	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu
Fe	45,87	45,85	45,86	45,82	45,82	46,20	45,56	45,40	45,33	0,73	0,98	1,01	2,07	2,34
Co	b.d.	0,03	0,04	b.d.	b.d.	b.d.	0,03	b.d.	0,04	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Ni	b.d.	b.d.	b.d.	0,05	0,04	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Cu	b.d.	0,04	b.d.	0,05	0,05	0,06	0,21	0,23	b.d.	98,59	99,02	98,94	97,76	97,41
In	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,05	0,04	0,04	0,05	0,03
Pb	0,10	b.d.	0,10	0,13	0,13	0,10	0,17	0,17	0,10	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
S	52,68	53,02	52,63	52,98	52,61	53,28	53,48	53,22	52,94	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Celkem	98,65	98,94	98,63	99,03	98,65	99,64	99,45	99,02	98,41	99,37	100,04	99,99	99,88	99,78
Fe	1,000	0,995	1,000	0,994	0,999	0,996	0,983	0,984	0,988	0,008	0,011	0,011	0,024	0,027
Co	b.d.	0,001	0,001	b.d.	b.d.	b.d.	0,001	b.d.	0,001	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Ni	b.d.	b.d.	b.d.	0,001	0,001	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Cu	b.d.	0,001	b.d.	0,001	0,001	0,001	0,004	0,004	b.d.	0,991	0,989	0,988	0,976	0,973
In	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.	b.d.
Pb	0,001	b.d.	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Catsum	1,000	0,996	1,001	0,997	1,002	0,998	0,989	0,990	0,990	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
S	2,000	2,004	1,999	2,003	1,998	2,002	2,011	2,010	2,010	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.

V kupritu byly naměřeny (tab. 4) zvýšené obsahy Fe (0,03–0,04 *apfu*; báze přepočtu 2 kationty kovů na vzorcovou jednotku) a méně i Ca (0,004–0,020 *apfu*) a ojediněle i Mn (do 0,001 *apfu*). Vzhledem k nepatrné velikosti analyzovaného kupritu (šířka agregátů do 3 μm) je pravděpodobné, že minimálně zčásti budou tyto příměsi pocházet z okolního kalcitu a limonitu.

Malachit vykazuje zvýšené obsahy Fe (až 0,011–0,037 *apfu*; báze přepočtu 2 kationty kovů na vzorcovou jednotku; tab. 4), méně i Mn (0,003–0,006 *apfu*) a většinou i Ca (do 0,007 *apfu*) při úplné absenci Al a/nebo Si jakožto indikátorů možného znečištění silikátovými fázemi.

Kalcit (tab. 5) má slabě zvýšené obsahy rodochrozitové, méně pak sideritové komponenty ($\text{Cal}_{97,7-99,1}\text{Rdc}_{0,3-1,4}\text{Sid}_{0,4-1,1}$). Obsahy Fe a Mn spolu vzájemně nekorelují ($r^2 = 0,12$).

Tabulka 4. Příklady chemického složení kupritu (Cpr) a malachitu (Mlc) ze studované mineralizace. Obsahy v hm. %, hodnoty apfu přepočteny na bázi 2 kationtů kovů na vzorcovou jednotku. b.d. – pod mezi stanovitelnosti.

Table 4. Examples of chemical composition of cuprite (Cpr) and malachite (Mlc) from the studied mineralization. Contents in wt. %, apfu values are calculated on the basis of 2 metal cations per formula unit. b.d. – below detection limit.

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Minerál	Cpr	Cpr	Cpr	Cpr	Cpr	Mlc	Mlc	Mlc	Mlc	Mlc	Mlc	Mlc
CaO	0,63	0,54	0,61	0,78	0,18	0,12	0,17	0,09	0,06	0,05	0,05	b.d.
MnO	0,06	b.d.	b.d.	b.d.	0,07	0,18	0,10	0,13	0,12	0,13	0,18	0,18
FeO	2,18	1,76	2,20	1,87	1,26	0,67	0,42	0,35	1,05	0,79	1,18	1,20
CuO						70,15	71,26	70,23	69,18	69,40	70,53	70,42
Cu ₂ O	96,29	97,27	97,21	97,31	98,58							
Celkem	99,16	99,57	100,02	99,96	100,09	71,12	71,95	70,80	70,41	70,37	71,94	71,80
Ca	0,016	0,014	0,016	0,020	0,005	0,005	0,007	0,004	0,002	0,002	0,002	b.d.
Mn	0,001	b.d.	b.d.	b.d.	0,001	0,006	0,003	0,004	0,004	0,004	0,006	0,006
Fe	0,044	0,035	0,044	0,037	0,025	0,021	0,013	0,011	0,033	0,025	0,036	0,037
Cu	1,939	1,951	1,941	1,943	1,969	1,969	1,977	1,981	1,961	1,969	1,956	1,957

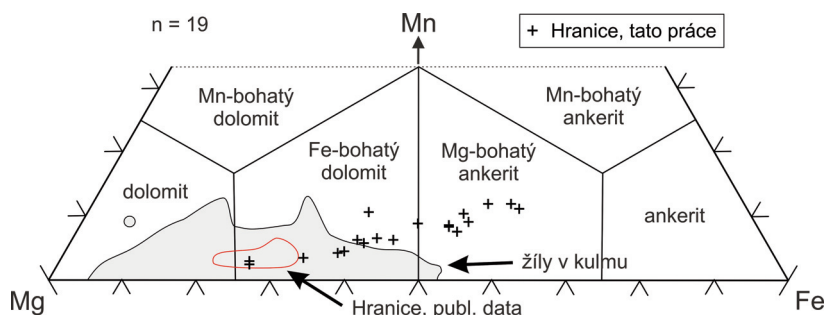
Tabulka 5. Příklady chemického složení karbonátů (Cal – kalcit, Dol – dolomit, Ank – ankerit) ze studované mineralizace. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty apfu přepočteny na bázi 1 (kalcit), respektive 2 (dolomit, ankerit) kationtů na vzorcovou jednotku, obsahy koncových členů v mol. %. b.d. – pod mezi stanovitelnosti.

Table 5. Examples of chemical composition of carbonates (Cal – calcite, Dol – dolomite, Ank – ankerite) from the studied mineralization. Contents of oxides in wt. %, apfu values are calculated on the basis of 1 (calcite) or 2 (dolomite, ankerite) cations per formula unit, contents of endmembers in mol. %. b.d. – below detection limit.

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Minerál	Cal	Cal	Cal	Cal	Cal	Cal	Dol	Dol	Dol	Dol	Dol	Ank	Ank	Ank
CaO	54,12	55,56	54,47	55,00	53,58	52,65	27,85	27,49	27,30	27,29	27,30	27,08	26,65	26,96
MgO	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	14,46	12,63	11,36	9,68	8,50	7,68	6,32	5,27
MnO	0,78	0,23	0,27	0,44	0,94	0,83	0,89	1,14	1,54	2,09	2,89	2,70	3,74	3,27
FeO	0,30	0,36	0,36	0,41	0,60	0,74	9,27	11,47	13,12	13,54	15,10	16,24	17,29	17,54
Celkem	55,20	56,15	55,10	55,85	55,12	54,22	52,47	52,73	53,32	52,60	53,79	53,70	54,00	53,04
Ca	0,985	0,992	0,991	0,988	0,978	0,977	0,996	1,001	1,001	1,030	1,026	1,030	1,027	1,066
Mg	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,720	0,640	0,579	0,508	0,445	0,406	0,339	0,290
Mn	0,011	0,003	0,004	0,006	0,014	0,012	0,025	0,033	0,045	0,062	0,086	0,081	0,114	0,102
Fe	0,004	0,005	0,005	0,006	0,009	0,011	0,259	0,326	0,375	0,399	0,443	0,482	0,520	0,541
Catsum	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Cal	98,5	99,2	99,1	98,8	97,8	97,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Mgs (Dol)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	71,7	64,1	58,0	52,4	45,7	41,9	34,8	31,1
Rdc (Ktm)	1,1	0,3	0,4	0,6	1,4	1,2	2,5	3,3	4,5	6,4	8,8	8,4	11,7	11,0
Sid (Ank)	0,4	0,5	0,5	0,6	0,9	1,1	25,8	32,6	37,6	41,1	45,5	49,7	53,5	58,0

Karbonáty dolomit-ankeritové řady mají v zásadě stechiometrické složení (1,00–1,05 apfu Ca; báze přepočtu 2 kationty kovů na vzorcovou jednotku; tab. 5). V klasifikaci TRDLÍČKY a HOFFMANA (1975) padají průměrné body analýz zejména do pole Fe-bohatého dolomitu, méně i Mg-bohatého ankeritu ($\text{Dol}_{31-72}\text{Ank}_{26-58}\text{Ktn}_{3-12}$; obr. 5). Podíl kuno-horitové složky proporcionalně narůstá s obsahem ankeritové komponenty (tab. 5, obr. 5).

Minerály ze skupiny synchyzitu náležejí podle provedených WDS analýz (tab. 6) třem minerálním druhům: *hydroxylsynchyzitu-(Y)* ($n = 6$), *hydroxylsynchyzitu-(Ce)* ($n = 3$) a *synchyzitu-(Ce)* ($n = 2$). Poměr $\text{Ca}^*/(\text{Ca}^* + \text{REY})$ mezi 0,49 a 0,51 vykazuje jen minimální odchylky od ideální hodnoty (0,5), což signalizuje dobrou kvalitu získaných analýz „neznečištěných“ hostitelským kalcitem. V rámci sumy REE + Y (= REY) v nich převažuje buď Ce či Y. Obsah F je značně variabilní (0,20–1,01 apfu; báze přepočtu 2 kationty kovů na vzorcovou jednotku), převažují však nízké obsahy pod 0,5 apfu (tab. 6, obr. 6a). Další příměsi nebyly zjištěny, vyjma ojediněle naměřených nepatrných obsahů Fe či Th (max. 0,004 apfu). Chondritem normalizované distribuce REE mají variabilní tvar (obr. 6b) – Ce-dominantní členy vykazují pokles od La k Er, zatímco Y-dominantní členy mají křivku REE více vyrovnanou ve smyslu poměru HREE/LREE. Míra frakcionace REE je tedy poměrně vysoká ($\text{La}_{\text{CN}}/\text{Sm}_{\text{CN}} = 0,80\text{--}1,88$). Tvar křivek REE je ve všech případech ovlivněn pozitivní Eu anomálií ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 1,27\text{--}1,62$). Ce anomálie je slabě negativní nebo chybí ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0,81\text{--}0,97$), stejně tak není patrný tetradový efekt v 1. tetradě ($\text{TE}_1 = 0,94\text{--}1,11$).



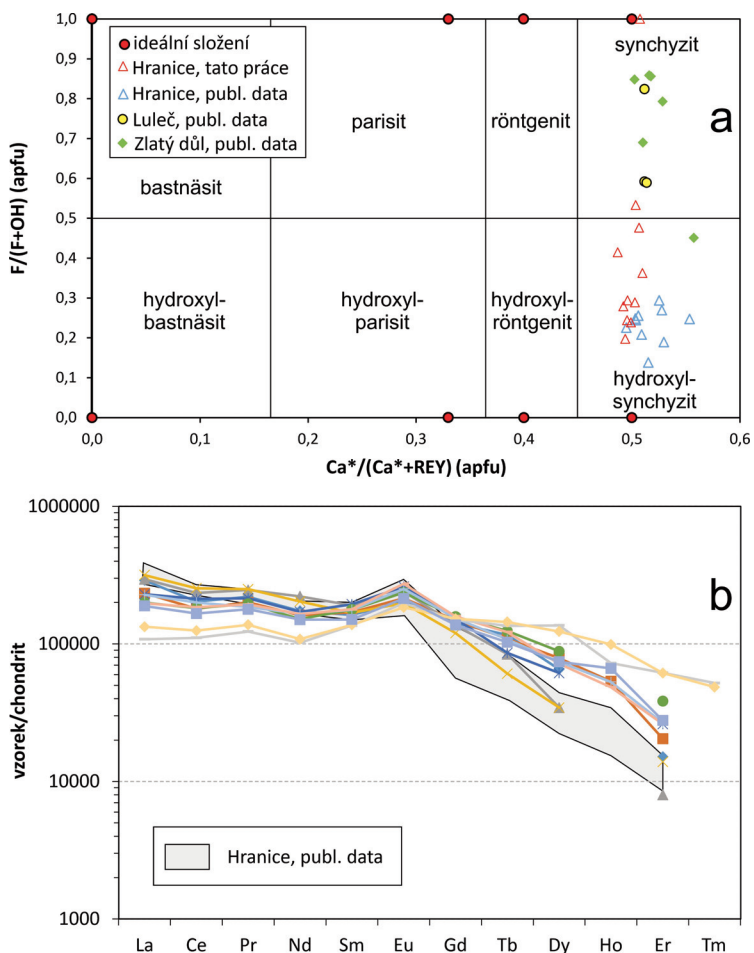
Obr. 5. Variace chemismu karbonátů z dolomitové skupiny z Hranic v klasifikačním diagramu TRDLÍČKY a HOFFMANA (1975). Srovnávací data jsou převzata ze ZIMÁKA *et al.* (2002), KUČERY (2009), KOTLÁNOVÉ (2015) a DOLNÍČKA *et al.* (2024a, 2025).

Fig. 5. Variations in composition of the dolomite-group carbonate from Hranice in a classification scheme by TRDLÍČKA and HOFFMAN (1975). The comparative data are taken from ZIMÁK *et al.* (2002), KUČERA (2009), KOTLÁNOVÁ (2015) and DOLNÍČEK *et al.* (2024a, 2025).

Tabulka 6. Chemické složení minerálů ze skupiny synchyzitu (S-Ce – synchyzit-(Ce), HS-Ce – *hydroxylsynchyzit-(Ce)*, HS-Y – *hydroxylsynchyzit-(Y)*) ze studované mineralizace. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty apfu přepočteny na bázi 2 kationtů kovů na vzorcovou jednotku. b.d. – pod mezí stanovitelnosti. Obsahy CO₂ a H₂O jsou dopočteny ze stechiometrie.

Table 6. Chemical composition of synchysite-group minerals (S-Ce – synchysite-(Ce), HS-Ce – *hydroxylsynchysite-(Ce)*, HS-Y – *hydroxylsynchysite-(Y)*) from the studied mineralization. Contents of oxides in wt. %, apfu values are calculated on the basis of 2 metallic cations per formula unit. b.d. – below detection limit. The CO₂ and H₂O contents are calculated from stoichiometry.

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Minerál	S-Ce	S-Ce	HS-Ce	HS-Ce	HS-Ce	HS-Y	HS-Y	HS-Y	HS-Y	HS-Y	HS-Y
CO ₂	28,73	28,63	28,72	27,79	28,25	29,17	29,14	29,06	29,76	29,76	29,45
ThO ₂	b.d.	b.d.	0,20	b.d.	b.d.	b.d.	0,28	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Y ₂ O ₃	7,39	7,71	7,82	3,19	3,19	9,86	11,05	10,27	18,62	17,38	12,74
La ₂ O ₃	6,33	6,28	7,99	8,15	8,72	5,50	6,44	5,44	2,98	3,68	5,21
Ce ₂ O ₃	15,00	14,14	14,39	16,59	17,93	12,89	12,77	13,07	7,82	8,83	11,74
Pr ₂ O ₃	2,24	1,93	2,29	2,57	2,60	2,04	2,09	2,02	1,28	1,43	1,86
Nd ₂ O ₃	9,03	8,76	9,14	11,68	10,73	7,99	8,52	8,68	5,38	5,71	7,92
Sm ₂ O ₃	3,31	3,02	2,77	3,25	2,87	3,03	2,89	3,05	2,32	2,35	2,56
Eu ₂ O ₃	1,69	1,63	1,32	1,56	1,28	1,53	1,39	1,78	1,28	1,20	1,39
Gd ₂ O ₃	3,46	3,49	3,22	3,11	2,72	3,58	3,38	3,61	3,41	3,46	3,12
Tb ₂ O ₃	0,36	0,45	0,48	0,35	0,25	0,51	0,45	0,50	0,56	0,60	0,43
Dy ₂ O ₃	1,71	2,07	1,82	0,96	0,96	2,46	2,20	2,00	3,80	3,43	2,07
Ho ₂ O ₃	b.d.	0,34	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,34	0,31	0,47	0,64	0,43
Er ₂ O ₃	0,48	0,49	0,27	0,15	0,25	0,70	0,37	0,48	1,12	1,12	0,50
Tm ₂ O ₃	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,14	0,13	b.d.
CaO	18,43	18,52	18,14	17,56	18,13	18,94	18,07	18,37	18,73	18,68	18,87
FeO	b.d.	b.d.	b.d.	0,10	0,08	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
H ₂ O	1,37	b.d.	2,22	2,16	1,51	1,90	1,74	2,10	2,44	2,19	2,14
F	3,31	6,22	1,52	1,44	2,90	2,29	2,61	1,85	1,27	1,80	1,84
O=F	-1,39	-2,62	-0,64	-0,60	-1,22	-0,96	-1,10	-0,78	-0,54	-0,76	-0,78
Celkem	101,42	101,04	101,68	99,99	101,17	101,43	102,64	101,80	100,85	101,60	101,49
C	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Th	b.d.	b.d.	0,002	b.d.	b.d.	b.d.	0,003	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Y	0,200	0,210	0,212	0,090	0,088	0,263	0,296	0,275	0,487	0,455	0,337
La	0,119	0,118	0,150	0,158	0,167	0,102	0,119	0,101	0,054	0,067	0,096
Ce	0,280	0,265	0,269	0,320	0,340	0,237	0,235	0,241	0,141	0,159	0,214
Pr	0,042	0,036	0,043	0,049	0,049	0,037	0,038	0,037	0,023	0,026	0,034
Nd	0,164	0,160	0,167	0,220	0,199	0,143	0,153	0,156	0,094	0,100	0,141
Sm	0,058	0,053	0,049	0,059	0,051	0,052	0,050	0,053	0,039	0,040	0,044
Eu	0,029	0,028	0,023	0,028	0,023	0,026	0,024	0,031	0,022	0,020	0,024
Gd	0,058	0,059	0,055	0,054	0,047	0,060	0,056	0,060	0,056	0,056	0,051
Tb	0,006	0,007	0,008	0,006	0,004	0,008	0,007	0,008	0,009	0,010	0,007
Dy	0,028	0,034	0,030	0,016	0,016	0,040	0,036	0,032	0,060	0,054	0,033
Ho	b.d.	0,006	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,005	0,005	0,007	0,010	0,007
Er	0,008	0,008	0,004	0,002	0,004	0,011	0,006	0,008	0,017	0,017	0,008
Tm	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,002	0,002	b.d.
Ca	1,007	1,015	0,991	0,992	1,008	1,019	0,974	0,992	0,988	0,984	1,005
Fe	b.d.	b.d.	b.d.	0,004	0,004	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Me sum	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
OH	0,467	0,000	0,755	0,761	0,524	0,636	0,585	0,705	0,802	0,720	0,710
F	0,533	1,006	0,245	0,239	0,476	0,364	0,415	0,295	0,198	0,279	0,290
F+OH	1,000	1,006	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Ca/(Ca+REE)	0,50	0,51	0,50	0,50	0,51	0,51	0,49	0,50	0,49	0,49	0,50
F/(F+OH)	0,53	1,00	0,24	0,24	0,48	0,36	0,42	0,29	0,20	0,28	0,29
La _{CN} /Sm _{CN}	1,18	1,29	1,78	1,55	1,88	1,12	1,38	1,11	0,80	0,97	1,26
TE ₁	1,08	0,99	0,94	0,94	0,99	1,09	0,98	1,05	1,11	1,09	1,02
Ce/Ce*	0,96	0,97	0,81	0,87	0,90	0,92	0,84	0,95	0,96	0,92	0,90
Eu/Eu*	1,52	1,52	1,34	1,49	1,39	1,41	1,35	1,62	1,38	1,27	1,49



Obr. 6. Variace chemismu minerálů synchyzitové skupiny z Hranice. a) Diagram $Ca^*/(Ca^*+REY)$ versus $F/(F+OH)$. Ca^* zahrnuje všechny dvojvalentní kationty kovů. Klasifikační hranice respektují IMA-platně 50% pravidlo. Srovnávací data (Luleč a Zlatý důl jsou situovány v kulmských siliciklastikách) jsou převzata z prací KRMÍČKA *et al.* (2005), KOTLÁNOVÉ *et al.* (2016) a DOLNÍČKA *et al.* (2025). b) Chondritem normalizované distribuce REE. Srovnávací data jsou převzata z DOLNÍČKA *et al.* (2025).

Fig. 6. Variations in composition of the synchysite-group minerals from Hranice. a) $Ca^*/(Ca^*+REY)$ versus $F/(F+OH)$ plot. The Ca^* involves all divalent metallic cations. The classification boundaries follow the IMA-valid 50% rule. The comparative data (Luleč and Zlatý důl sites are situated in Culmian siliciclastics) are taken from KRMÍČEK *et al.* (2005), KOTLÁNOVÁ *et al.* (2016) and DOLNÍČEK *et al.* (2025). b) Chondrite-normalized REE distribution patterns. The comparative data are taken from DOLNÍČEK *et al.* (2025).

DISKUSE

Kromě chalkopyritu a malachitu jsou všechny další v této práci zjištěné Cu minerály (bornit, ryzí měď, kuprit, djurleit, covellín/yarrowit, spionkopit, anilit, geerit, digenit/roxybit) z lokality popsány poprvé. Jinak je zjištěná minerální asociace analogická nedávno popsanému nálezu pocházejícímu z nejnižší etáže lomu Hranice, a to včetně výskytu karbonátů z dolomitové skupiny a minerálů ze synchyzitové skupiny (DOLNÍČEK *et al.*, 2025). Určité rozdíly lze však konstatovat v chemickém složení fázi z obou posledně zmiňovaných minerálních skupin. DOLNÍČEK *et al.* (2025) uvádějí výskyt Fe,Mn-chudších členů dolomitové skupiny (dolomit až Fe-bohatý dolomit; obr. 5), zatímco v této práci byly zastíženy Fe,Mn-bohatší typy (Fe-bohatý dolomit až Mg-bohatý ankerit; obr. 5). Podobně DOLNÍČEK *et al.* (2025) popisují jen F-chudý a Ce-dominantní člen skupiny synchyzitu (klasifikačně šlo pouze o *hydroxylsynchyzit-(Ce)*), zatímco v této práci byly identifikovány jak Ce-, tak Y-dominantní členy, přičemž Ce-dominantní členy jsou zčásti i F bohaté (obr. 6a). I distribuce REE v námi studovaných minerálech synchyzitové skupiny vykazují širší rozptyl než u dřívějšího nálezu (obr. 6b); charaktery Ce a Eu anomálií jsou však podobné. Je zřejmé, že v této práci studovaný materiál vykazuje vyšší stupeň chemické frakcionace prvků, a tedy představuje geochemicky vyvinutější (respektive parageneticky pozdnější) precipitát. S tím je zcela v souladu i pozice námi studovaného vzorku, který byl odebrán z drúzové dutiny, zatímco vzorek studovaný DOLNÍČEKEM *et al.* (2025) představoval běžnou žilovinu bez dutin.

Prakticky shodná asociace byla popsána i z nedalekého lomu Podhůra u Lipníku nad Bečvou z hydrotermální žíly v kulmských siliciklastikách kry Maleníku, kde byl navíc zjištěn z Cu-minerálů i azurit (DOLNÍČEK *et al.*, 2024a). I minerální asociace žiloviny je na zmiňované srovnávané lokalitě velmi podobná, s majoritním kalcitem a minoritním karbonátem dolomit-ankeritové řady a křemenem, pouze místo minerálů ze synchyzitové skupiny byl na Podhůře zaznamenán výskyt xenotimu-(Y). Shodné rysy vykazuje i chemické složení minerálů: chemismus karbonátů dolomit-ankeritové řady, bornit obohacený sírou, příměsí Fe v Cu sulfidech. Jak minerální asociace, tak i textury žilné výplně a vývin jednotlivých minerálů dokládají, že studovaná mineralizace z Hranic náleží povariské mineralizaci (srov. LOSERT, 1962; SLOBODNÍK *et al.*, 2002; DOLNÍČEK *et al.*, 2025).

Paragenetické vztahy většiny zjištěných Cu minerálů jsou ve studovaném materiálu poměrně dobře čitelné. Nejstarší chalkopyrit I je obrůstán a zatlačován bornitem a ten pak Cu-S fázemi I. Následovala krystalizace chalkopyritu II a Cu-S fázi II. Posledními fázemi v sukcesi jsou *limonit* a malachit. Pozice ryzí mědi v sukcesi je nejasná, vzhledem k tomu, že není v kontaktu se sulfidickými minerály.

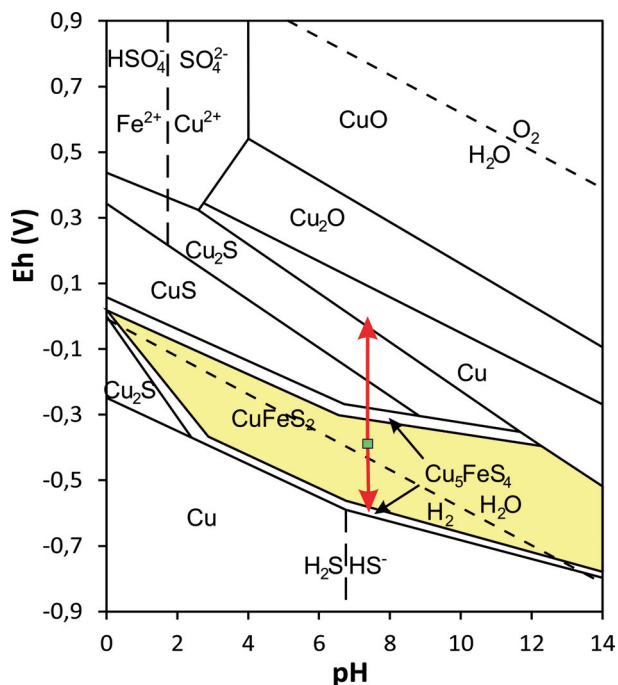
Zjištění přítomnosti dvou generací chalkopyritu je pro rudní žíly v celé přilehlé části moravskoslezského paleozoika kvalitativně novým poznatkem. Dosud byly známy jen jednoduché situace, ekvivalentní zde popsané asociaci typu B, kdy na úkor staršího chalkopyritu vznikl bornit, Cu-S fáze a další druhotné minerály (ZIMÁK a VEČEŘA, 1991; KOTLÁNOVÁ a DOLNÍČEK, 2014a,b; KOTLÁNOVÁ, 2015; DOLNÍČEK *et al.*, 2024a). Texturní doklad přítomnosti dvou generací chalkopyritu (obr. 2b-f, 3a) je na studovaném výskytu podpořen i rozdíly v chemickém složení obou generací chalkopyritu, projevující se jak v chemických analýzách (obr. 4a), tak i v rychlosti nabíhání naleštěného povrchu minerálu v důsledku povrchové oxidace (obr. 2b-f, 3a).

Zjištěné posuny v chemismu chalkopyritu a bornitu (obr. 4) je potřeba s ohledem na skutečnost, že jde o rozdíly jen velmi malé, interpretovat obezřetně. Drobné *absolutní* posuny stechiometrie mohou být zapříčiněny například každodenní verifikací měřících krystalů ve spektrometrech elektronové mikrosondy, či neideální volbou standardů pro měření složení daného minerálu. Prvně jmenovanou příčinu lze v našem případě s určitostí vyloučit, neboť všechna mikrosondová měření sulfidických fází, prezentovaná v tomto příspěvku, byla realizována v jednom měřícím dni. Existence shluků datových bodů s jen

malým rozptylem pro jednotlivé rudní agregáty (v případě bornitu; obr. 4b) či jednotlivé generace minerálů (v případě chalkopyritu; obr. 4a) vylučuje např. i vliv kolísání měřicího proudu při analýze či existenci mikroskopických žilek jiných minerálních fází a poukazuje na skutečné *relativní* rozdíly ve složení daného minerálu v jednotlivých rudních agregátech (v případě bornitu) či generací minerálu (v případě chalkopyritu). Zároveň získaná data svědčí o geochemicky mnohem otevřenějším systému v době krystalizace chalkopyritu I, jehož složení je poměrně homogenní i napříč celému datovému souboru, pořízeného z řady rudních zrn. Naproti tomu bornit, chalkopyrit II a hlavně pak Cu-S fáze vznikaly v mnohem uzavřenějším systému, podstatně více pufrovaném okolím, neboť chemické složení těchto fází v parageneticky ekvivalentních pozicích se poměrně významně liší zrno od zrna. Současné obohacení mědi a sírou, pozorované u části získaných WDS analýz bornitu a chalkopyritu, může být způsobeno submikroskopickými inkluzemi Cu-S fází.

Předchozí práce z dané oblasti předpokládaly supergenní/cementační vznik Cu-S fází a bornitu, zatlačujících chalkopyrit (např. DOLNÍČEK *et al.*, 2024a). Identifikace druhé generace chalkopyritu, jež je nepochybně mladší než bornit a část Cu-S fází, však vyžaduje revizi tohoto pohledu. V daném případě lze formulovat dva možné genetické scénáře. Za prvé, interpozice tvořená bornitem a Cu-S fázemi I může představovat epizodu přerušení hydrotermální aktivity, spojenou s částečným přepracováním primárního chalkopyritu I působením descendentních zvětrávacích roztoků, následovanou obnovením hydrotermální aktivity spojenou s krystalizací chalkopyritu II a posléze druhou epizodou působení descendentních zvětrávacích roztoků, z nichž vznikaly nejprve Cu-S fáze II a posléze *limonit* s malachitem. Slabým místem této varianty je skutečnost, že geologicky skutečně dobře doložená exhumace vápenců hranického paleozoika do blízkosti zemského povrchu (a tedy dosahu zvětrávacích podmínek) je až v mladším terciéru (OTAVA *red.*, 2004). Chalkopyrit II by tedy měl být neoidního stáří. Širší okolí Hranic se vyznačuje poměrně hojným výskytem žilných hydrotermálních mineralizací, u nichž lze toto neoidní stáří bezpečně prokázat na základě jejich geologické pozice (LOSERT, 1955; SLOBODNÍK *et al.*, 2002; DOLNÍČEK *et al.*, 2014), nikde však na nich dosud nebyl zaznamenán výskyt chalkopyritu či jiných Cu minerálů.

Druhý scénář by vysvětloval vznik interpozice tvořené bornitem a Cu-S fázemi za hydrotermálních podmínek, jen epizodickou změnou chemického složení či fyzikálně-chemických podmínek fluid. Prakticky analogické textury zatlačování a obrůstání bornitu a/nebo Cu sulfidů chalkopyritem byly v poslední době popsány z kutnohorského revíru (PAŽOUT *et al.*, 2026) a příbramského rudního revíru (DOLNÍČEK *et al.*, 2024b). Minimálně v druhém zmiňovaném případě nelze uvažovat o možném supergenním ovlivnění vzhledem k tomu, že studovaný vzorek byl odebrán v době těžby v důlním díle z hloubky mimo dosah povrchových zvětrávacích vod. Cu-S fáze jsou na rudních ložiskách obecně považovány za produkty nízkoteplotní krystalizace (<100 °C; BARNES, 1997). S tím je v souladu i horní limit teplotní stability některých těchto fází - anilit je stabilní pod teplotou 70 ± 3 °C (MORIMOTO a KOTO, 1970), djurleit pod 92 °C (POTTER, 1977). Vzhledem k tomu, že povariské hydrotermální žíly v hranickém lomu vznikaly podle studií fluidních inkluzí za podobně nízkých teplot (50–100 °C; SLOBODNÍK *et al.*, 2002), změny teploty nutně nemusely být tím klíčovým parametrem zapříčiňujícím změnu v charakteru krystalizujících Cu minerálů. Vznik bornitu či Cu sulfidů na úkor chalkopyritu však lze vysvětlit změnou redox potenciálu Cu obsahujících rudních fluid, a to jak zvýšením Eh (celá pozorovaná asociace včetně Cu-S fází), tak hypoteticky i jeho snížením (pouze bornit, ale v oblasti Eh-pH diagramu, kde již není stabilní voda; obr. 7). Na lokalitě poměrně často pozorované hnědé zbarvené kalcity (pigmentované Fe-hydrooxydy a nikoliv uhlovodíky) jako součástí některých povariských žil, stejně jako pozitivní Eu anomálie minerálů synchyzitové skupiny (DOLNÍČEK *et al.*, 2024a; tato práce), rovněž poukazují na epizodické zvýšení redox potenciálu povariských fluid.



Obr. 7. Eh-pH diagram systému Cu-Fe-S-H-O při 25 °C (GARRELS a CHRIST, 1965). Červené šipky ilustrují vývoj změn minerální asociace při zvýšení či snížení Eh z pole stability chalkopyritu při pH ~ 7.

Fig. 7. Eh-pH diagram of the system Cu-Fe-S-H-O at 25 °C (GARRELS and CHRIST, 1965). The red arrows illustrate the evolution of mineral assemblage during increase or decrease of Eh from the field of stability of chalcopyrite at pH ~ 7.

Vzhledem k tomu, že se argumentace pro obě výše uvedené interpretační možnosti (supergenní versus hydrotermální vznik) opírá o víceméně nepřímé indicie, je obtížné objektivně rozhodnout o správnosti té či oné hypotézy. Užitečným vodítkem by proto mohla být i velikost jednotlivých individuí Cu-S fází, neboť hypogenní covellín se vyznačuje hruběji tabulkovitým vývinem (LEWIS *et al.*, 1996; KLIMENTYJEVA *et al.*, 2021). V tomto smyslu by hrubozrnný spionkopit s velikostí zrna až přes 130 μm v nejdelším rozměru (obr. 1c, d) spadl do hypogenní kategorie.

ZÁVĚR

V lomu cementárny Hranice byl z prostředí devonských vápenců popsán nový výskyt Cu mineralizace v povariské kalcitové hydrotermální žíle. Vedle již dříve popsaného chalkopyritu a malachitu byl identifikován i bornit, ryzí měď, kuprit, djurleit, covellín/yarrowit, spionkopit, anilit, geerit a digenit/roxbyit. Doprovodnými minerály jsou karbonáty dolomit-ankeritové řady (Dol₃₁₋₇₂Ank₂₆₋₅₈Ktn₃₋₁₂), křemen, pyrit, minerály synchyzitové skupiny (*hydroxylsynchyzit-(Y)*, *hydroxylsynchyzit-(Ce)*, *synchyzit-(Ce)*) a *limonit*. Zjištěné rudní minerály tvoří tři dílčí parageneze vzniklé kolem zrn hypogenního chalkopyritu I: A) *limonit* + malachit; B) bornit + Cu-sulfidy + *limonit*; C) bornit + Cu-sulfidy I, následované chalkopyritem II, pak Cu-sulfidy II a *limonitem*. Geneticky významné je zjištění druhé generace chalkopyritu, z jiných lokalit v oblasti moravskoslezského paleozoika dosud nedoložené,

svědčí o nové hydrotermální aktivitě po vzniku bornitu a Cu-S fází I. Vznik bornitu a Cu-S fází může souviset buď s epizodou působení zvětrávacích roztoků, vymezenou do hydrotermální aktivity, nebo jsou i tyto fáze hydrotermálního (hypogenního) původu. Dostupné poznatky zatím neumožňují jednoznačně rozhodnout, který scénář platí. Chemické složení bornitu a obou generací chalkopyritu je prakticky bez příměsí, charakterizované jen lokálními projevy nestechiometrie. Cu sulfidy a ryzí měď mají variabilně zvýšené příměsí Fe. Hrubozrnný vývoj spionkopitu by nasvědčoval hypogennímu původu této fáze.

PODĚKOVÁNÍ

Autoři děkují Ing. Z. Masaříkovi (Cement Hranice, a.s.) za umožnění terénního výzkumu a odběru vzorků v lomu. Kolegům J. Zimákovi a anonymnímu recenzentovi jsme zavázáni za konstruktivní recenzní připomínky, které přispěly k vylepšení rukopisu. Výzkum byl realizován za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2024-2028/1.I.c, 00023272).

LITERATURA

- ANDERS, E., GREVESSE, N., 1989: Abundances of the elements: Meteoritic and solar. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 197-214.
- BARNES, H. L., 1997: *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. 3. vyd. - John Wiley and Sons, p. 390-392.
- DOLNÍČEK, Z., KREJČÍ KOTLÁNOVÁ, M., KOUTNÁK, R., ULMANOVÁ, J., 2024a: Mineralogická charakteristika Cu-mineralizace z lomu Podhůra u Lipníka nad Bečvou (moravskoslezský kulm, Česká republika). - *Acta Musei Moraviae, Scientiae geologicae*, 109(1), 51-69.
- DOLNÍČEK, Z., KREJČÍ KOTLÁNOVÁ, M., KOUTNÁK, R., 2025: Výskyt hydroxylsynchyzitu-(Ce) na hydrotermální žíle ve vápencích z lomu cementárny Hranice. - *Geologické Výzkumy na Moravě a ve Slezsku*, 32(1-2), 7-15.
- DOLNÍČEK, Z., LEHOTSKÝ, T., SLOBODNÍK, M., HEJTMÁNKOVÁ, E., GRÍGELOVÁ, A., ZAPLETAL, J., 2014: Mineral-forming and diagenetic processes related to Tertiary hydrocarbon seepage at the Bohemian Massif/Outer Western Carpathians interface: Evidence from the Hrabůvka quarry, Moravia, Czech Republic. - *Marine and Petroleum Geology*, 52(1), 77-92.
- DOLNÍČEK, Z., SEJKORA, J., ŠKÁCHA, P., 2024b: Hypogene alteration of base-metal mineralization at the Václav vein (Březové Hory deposit, Příbram, Czech Republic): The result of recurrent infiltration of oxidized fluids. - *Minerals*, 14(10), 1038.
- DOLNÍČEK, Z., SLOBODNÍK, M., 2008: Nový nález kalcitové mineralizace s uhlovodíky v lomu cementárny v Hranicích. - *Sborník abstraktů Moravskoslezské paleozoikum 2008*, p. 5. MU Brno.
- DVOŘÁK, J., 1955: Zpráva o nálezu hydrotermálních žil v oblasti hranického devonu. - *Přírodovědný sborník Ostravského kraje*, 16, 148-150.
- GADAS, P., HRAZDIL, V., 2000: Mineralogické nálezy v okolí Hranic na Moravě. - *Minerál*, 8(5), 374-378.
- GARRELS, R. M., CHRIST, C. L., 1965: *Solution, minerals, and equilibria*. - Harper & Row, New York, 213-233.
- GERŠL, M., MATÝSEK, D., GERŠLOVÁ, E., 2013: Malachitové speleotémy ve Zbrašovských aragonitových jeskyních, Hranický kras. - *Acta Musei Moraviae, Scientiae geologicae*, 98(1), 59-64.
- KLIMENTYEVA, D., DRIESNER, T., von QUADT, A., TONČÍK T., HEINRICH C., 2021: Silicate-replacive high sulfidation massive sulfide orebodies in a porphyry Cu-Au system: Bor, Serbia. - *Mineralium Deposita*, 56, 1423-1448.
- KOPEČNÝ, K., 1955: Zrudnění kulmu v Hrabůvce u Hranic. - *Přírodovědný sborník Ostravského kraje*, 16, 82-88.
- KOTLÁNOVÁ, M., 2015: Mineralogie a podmínky vzniku rudních žil z vybraných lokalit jihozápadní části nízkohesenického kulmu. MS, diplomová práce, PřF UP Olomouc.
- KOTLÁNOVÁ, M., DOLNÍČEK, Z., 2014a: Bornit z hydrotermální mineralizace historického ložiska Zlatý důl u Hluboček (kulm Nízkého Jeseníku). - *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku*, 21, 54-56.
- KOTLÁNOVÁ, M., DOLNÍČEK, Z., 2014b: Nález bornitu na hydrotermální žíle z údolí Uhřínovského potoka (kulm Nízkého Jeseníku). - *Minerál*, 22(6), 513-515.
- KOTLÁNOVÁ, M., DOLNÍČEK, Z., KAPUSTA, J., 2016: Minerály vzácných zemín na hydrotermálních polymetalických žilách z historického ložiska Zlatý důl u Hluboček-Mariánského Údolí (kulm Nízkého Jeseníku). - *Bulletin Mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea*, 24(1), 70-79.

- KRMÍČEK, L., SULOVSKÝ, P., HALAVÍNOVÁ, M., 2005: Výskyt minerálů vzácných zemin na hydrotermálních žilách Dražanské vrchoviny. – Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku v roce 2004, 12, 64–68.
- KRUŽA, T., 1966: Moravské nerosty a jejich literatura. – Moravské museum, Brno, 380 p.
- KUČERA, J., 2009: Povarské paleofluidní systémy v karbonských sedimentech Moravsko-slezského paleozoika. MS, disertační práce, PřF MU Brno.
- LEWIS, M. H., ZENTILLI, M., GRAVES, M. C., 1996: Hypogene covellite from the Chuquicamata porphyry copper deposit, Chile. – Abstracts with Programs – Geological Society of America, 28, 7, 211.
- LOSERT, J., 1955: Význam hydrotermálních minerálů pro stanovení karpatského stáří některých střížných dislokací v hranickém devonu. – Acta Universitatis Carolinae, Geologica, 1, 229–264.
- LOSERT, J., 1962: Olověno-zinková ložiska a výskyty v Oderských vrších. – Komunikáty Slezského ústavu ČSAV, 20, 1–50.
- McLENNAN, S. M., 1989: Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. – Reviews in Mineralogy, 21, 169–200.
- MONECKE, T., KEMPE, U., MONECKE, J., SALA, M., WOLF, D., 2002: Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: a method of quantification with application to rock and mineral samples from granite-related rare metal deposits. – Geochimica et Cosmochimica Acta, 66, 1185–1196.
- MORIMOTO, N., KOTO, K., 1970: Phase relations of the Cu-S system at low temperatures: stability of anilite. – American Mineralogist, 55, 106–117.
- OTAVA, J. (red.), 2004: Vysvětlivky a základní geologická mapa České republiky 1:25 000, list 25–123 Hranice. – Česká geologická služba, Praha.
- PAULÍŠ, P., 1993: Několik nových mineralogických nálezů na území České republiky. – Minerál, 1(4), 25–26.
- PAŽOUT, R., DOLNÍČEK, Z., SEJKORA, J., ŠTĚDRÁ V., 2026: Ag-Cu-Fe-Zn-Cd-As-Sb mobilization in the upper part of the Oselské pásmo Lode – an unknown story in the evolution of Kutná Hora Ore District, Czech Republic. – Minerals, 16(2), 196.
- POTTER, R. W., II, 1977: An electrochemical investigation of the system copper-sulfur. – Economic Geology, 72, 1524–1540.
- POUCHOU, J. L., PICHOU, 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.
- SLOBODNÍK, M., DOLNÍČEK, Z., 2001: Základní charakteristika fluid z hydrotermální mineralizace u Hrabůvky, Nízký Jeseník. – Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku v roce 2000, 8, 52–54.
- SLOBODNÍK, M., ZIMÁK, J., DOLNÍČEK, Z., 2002: Podmínky vzniku hydrotermální kalcit-křemen-sulfidické mineralizace u Hranic. – Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku v roce 2001, 9, 62–64.
- TRDLIČKA, Z., HOFFMAN, V., 1975: Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung der Gangkarbonate von Kutná Hora (ČSSR). – Freiburger Forschungshefte, 6, 29–81.
- WELSER, P., KOVAŘČÍK, A., LIEDERMANN, A., 2025: Nové nálezy nerostů z křemen-karbonátových žil od Hranic na Moravě. – Minerál, 33(4), 321–338.
- ZIMÁK, J., VEČERA, J., 1991: Mineralogická charakteristika Cu-Pb zrudnění na lokalitě „Zlatý důl“ u Hluboček-Mariánského Údolí u Olomouce. – Acta Universitatis Palackiana Olomucensis, Facultas rerum naturalium, Geographica-Geologica, 30, 63–74.
- ZIMÁK, J., LOSOS, Z., NOVOTNÝ, P., DOBĚŠ, P., HLADÍKOVÁ, J., 2002: Study of vein carbonates and notes to the genesis of the hydrothermal mineralization in the Moravo-Silesian Culm. – Journal of the Czech Geological Society, 47(3-4), 111–122.