

Texturně neobvyklá Cu sulfidická mineralizace a doprovodné minerály z alpské žíly od Markovic u Čáslavi

Texturally unusual Cu sulphidic mineralization and associated minerals from Alpine-type vein from Markovice near Čáslav

ZDENĚK DOLNÍČEK* A JANA ULMANOVÁ

Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9;

**e-mail: zdenek_dolnicek@nm.cz*

DOLNÍČEK Z, ULMANOVÁ J (2018) Texturně neobvyklá Cu sulfidická mineralizace a doprovodné minerály z alpské žíly od Markovic u Čáslavi. Bull Mineral Petrolog 26(1): 78-89. ISSN 2570-7337

Abstract

Results of mineralogical study of a Cu-sulphide bearing Alpine-type vein from Markovice quarry are presented in this paper. The Cu mineralization is formed by bornite, chalcopyrite and "chalcocite" developed in an interesting textural arrangement. There occur numerous elongated lenticular "lamellae" of chalcopyrite and sulphur-rich bornite, both covered by tiny "chalcocite" rims, which are arranged along 1-3 crystallographic directions in the bornite host. We interpret this textural arrangement in terms of two cooling episodes (each below ~250 °C) separated by a heating episode (above ~475 °C), which affected originally homogeneous sulphur-enriched bornite. Each cooling episode was associated with partial decomposition of sulphur-rich bornite to chalcopyrite and "chalcocite", whereas during the heating event an opposite process (i.e., synthesis of bornite from chalcopyrite and "chalcocite") took place. An unusual assemblage of accessory Te and Se phases (melonite, frobergite, native tellurium and clausthalite) enclosed in Cu-sulphides is either product of primary crystallization, or formed from isomorphic admixtures of Se, Te, Ni and Pb possibly present in original bornite during repeated phase transformations and recrystallizations. The studied vein exhibits also unusual chemical composition of early amphibole (ranging from actinolite to magnesiohornblende) and muscovite (rich in "phengite" component) resembling rock-forming minerals of metamorphic rocks than those of a typical Alpine-type vein. We interpret the observed anomalies in terms of an important thermal rejuvenation, which was associated with both phase and chemical re-equilibration of the studied Alpine-type vein. Late (?supergene) phases rimming the Cu-sulphides include geerite, anilite, malachite and Mg-analogue of papagoite.

Key words: *bornite, chalcopyrite, geerite, papagoite, Alpine-type veins, weathering, thermal re-equilibration, Kutná Hora unit, Bohemian Massif, Czech Republic*

Obdrženo: 14. 5. 2018; přijato: 10. 7. 2018

Úvod

Kamenolom v Markovicích u Čáslavi představuje klasickou lokalitu minerálů alpské parageneze v amfibolitech kutnohorského krystalinika (Bernard 1981, Fišera 2000). Lokalita, dodnes aktivní, poskytla během více než 100 let trvající těžby kamene četné estetické ukázky zejména dutinových zeolitů, prehnitu, kalcitu, minerálů epidotové skupiny, albitu, chloritu, titanitu, vláknitého amfibolu, datolitu, apofylitu a křišťálu (Kratochvíl 1911; Orlov 1926; Kratochvíl 1941; Růžička 1947; Konta 1950; Rychlý 1982; Tesař 2010a-c; Pauliš et al. 2011; Vrána et al. 2016). Neobyčejná pestrost minerálních asociací trhlín v markovických amfibolitech bývá vysvětlována dlouhodobou aktivitou zlomů v dané oblasti (Tesař 2010a-c) a polyfázovým charakterem vzniku zdejších alpských žil (Vrána et al. 2016). Minerály krystalizovaly v dutinách a trhlínách hornin z hydrotermálních roztoků, jejichž bližší charakterizace však dosud kupodivu nebyla předmětem žádné specializované studie. V literatuře se tak při absenci konkrétních podkladů můžeme setkat i s naprosto protichůdnými genetickými názory. Pouze na základě analogie

s jinými lokalitami se předpokládají buď relativně vysoké (Bernard 1981; Pauliš et al. 2011) nebo střední až nízké teploty působících mateřských fluid (Vrána et al. 2016). Svědectvím značně komplikované historie vývoje zdejší mineralizace je nálezný granát-anortitových symplektitů zatlačujících a pseudomorfuujících krystaly epidotu (Vrána et al. 2016), které jsou podle citovaných autorů dokladem termální reekvilibrace minimálně části přítomné alpské parageneze za teplot minimálně 600 °C.

Vedle silikátů, obvykle vápníkem bohatých, které v minerální výplni zpravidla převažují, se ještě na žilách významně uplatňuje křemen a karbonát (v literatuře uváděn jen kalcit). Další minerály (ilmenit, rutil, žlutozelený apatit) se vyskytují jen vzácně. Akcesorickou složkou žilné výplně bývají i sulfidy. Jmenovitě jsou v dostupné literatuře uváděny pouze pyrit, chalcopyrit a pyrhotin. Nejběžnější je pyrit, vytvářející až 1 cm velké krychle zarostlé spolu s epidotem v kalcitu (Tuček 1950 in Kratochvíl 1961) či poprašky drobných krystalů na drúzách prehnitu (Růžička 1947; Vrána et al. 2016). Kratochvíl (1961) uvádí i výskyt pyritu „ve směsi s granátem a epidotem“ (cit.).

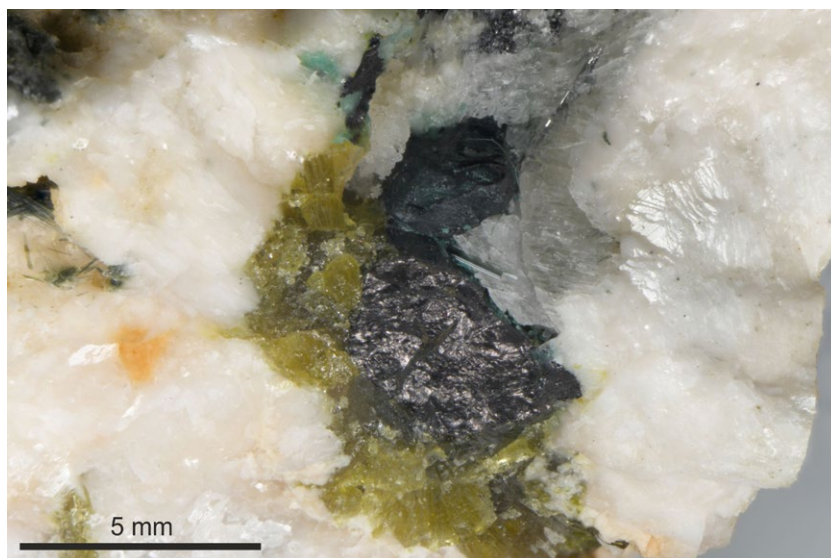
Chalkopyrit je popisován v podobě drobných zrněk vtroušených v prehnitu (Tuček 1950 in Kratochvíl 1961). Pyrrhotin je uváděn zarostlý v křemenu spolu s amfibolem (Růžička 1947; Kratochvíl 1961).

V roce 1997 našel první z autorů této studie při návštěvě markovického lomu v odstřelené suti úlomek amfibolitu s narostlými minerály alpské parageneze. Ve výplni alpské žíly bylo patrných několik zrn tmavofialově zbarveného minerálu s kovovým leskem (obr. 1), která byla předběžně makroskopicky určena jako bornit. Ze vzorku byl zhotoven nábrus, jehož vyhodnocení v odrazovém mikroskopu jednak potvrdilo správnost původní determinace a jednak odhalilo existenci krystalograficky orientovaného srůstu bornitu s chalkopyritem, jenž byl interpretován jako výsledek rozpadu pevného roztoku (Dolníček 2010). Následné detailní studium tohoto nábrusu pomocí elektronového mikroskopu a elektronové mikrosondy přineslo řadu dalších nových zjištění, jež jsou předmětem tohoto článku.

Metodika

Nábrus ze studovaného vzorku zhotovil p. J. Povolný (ÚGV MU Brno). Vzorek byl rozřezán na tenké plátky, z nichž pak byly vyřezány domény obsahující bornit. Tyto partie pak byly zality do nábrusu. Dokumentace zhotoveného preparátu v odraženém světle byla provedena (Z. Dolníček) na odrazovém polarizačním mikroskopu Olympus BX-50 doplněném digitálním fotoaparátem Camedia C-7070 na Katedře geologie PŘF UP v Olomouci.

Následně byl nábrus potažen uhlíkovým filmem o tloušťce 30 nm a studován (Z. Dolníček a J. Ulmanová) na elektronové mikrosondě Cameca SX-100 v laboratoři Mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze. Na přístroji byly pořízeny snímky ve zpětně odražených elektronech (BSE) a měřeno chemické složení jednotlivých fází ve vlnově disperzním (WDS) modu. Při bodových analýzách sulfidů, telluridů, telluru a clauthalitu bylo použito urychlovací napětí 25 kV, proud svazkem 20 nA a průměr elektronového svazku 0.7 μm . Použité standardy a analytické čáry: Ag (AgLa), Au (AuMa), Bi₂Se₃ (BiM β), CdTe (CdLa), Co (CoKa), CuFeS₂ (CuKa, SKa), FeS₂ (FeKa), Ge (GeLa), HgTe (HgLa), InAs (InLa), Mn (MnKa), NaCl (ClKa), NiAs (AsL β), Ni (NiKa), PbS (PbMa), PbSe (SeL β), PbTe (TeLa), Sb₂S₃ (SbLa), Sn (SnLa) a ZnS (ZnKa). Silikáty, karbonáty a oxidy byly analyzovány při urychlovacím napětí 15 kV, proudu 10 nA a šířce elektronového svazku 0.7 μm (živce) či 2 μm (ostatní fáze). V živcích byly měřeny obsahy Al, Ba, Ca, Cs, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Pb, Rb, Si, Sr a Zn, v malachitu a Mg-analogu papagoitu Al, Ba, Ca, Cl, Cr, Cu, F, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Si, Sr, Ti, U, V a Zn a v ostatních fázích byly stanovovány obsahy Al, Ba, Ca, Cl, Cr, Cs, F, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Rb, Si, Ti, V a Zn. Použité standardy a analytické čáry: albit (NaKa), apatit (CaKa, PKa), baryt (BaLb), celestin (SKa, SrLb), Cr₂O₃ (CrKa), Cs-sklo (CsLa), diopsid (MgKa), galenit (PbMa), halit (ClKa), he-



Obr. 1 Makrofoto zrna bornitu z Markovic, uloženého v silikátové matrici (bílý až narůžovělý - albit, žlutozelený - epidot, šedobílý - kalcit, šedozelelé jehličky v dutině v levé části snímku - mladší generace amfibolu). Sytě zelené - sekundární minerály mědi. Foto J. Ulmanová.

matit (FeKa), chalkopyrit (CuKa), LiF (FKa), Ni (NiKa), Rb-Ge-sklo (RbLa), rodonit (MnKa), sanidin (AlKa, KKa, SiKa), TiO₂ (TiKa), V (VKa), uraninit (UMa), zinkit (ZnKa). Načtená data byla přepočítána na hm. % s použitím standardní PAP korekce (Pouchou, Pichoir 1985). Obsahy prvků, které nejsou uvedeny v tabulkách, byly ve všech případech pod mezí stanovitelnosti.

Charakteristika mineralizace

Studovaný vzorek je tvořen drobnozrným, nezřetelně páskovaným epidotickým amfibolitem, který je protínán alpskou žilou. Žíla proráží horninu kolmo k foliaci. Mocnost žíly není možno vzhledem k směrnému rozlomení žíly posoudit; dochovaná část žilné výplně má maximální mocnost 2 cm. Okoložilné alterace nejsou na hornině makroskopicky patrné.

Výplň alpské žíly je tvořena zejména albitem, amfibolem a epidotem, v menší míře se vyskytuje i prehnit, titanit, muskovit, kalcit, hematit, magnetit, bornit, chalkopyrit, minerální fáze ze skupiny chalkozínu, akcesoricky pak melonit, frobergit, clauthalit a tellur. Charakteristickým rysem je chaotická a dutinatá stavba žilné výplně, podmíněná přítomností agregátů zrn albitu, mezi nimiž jsou přítomny hojně dutiny, jen zčásti vyplněné ostatními minerály (obr. 1). Sukcesní vztahy mezi jednotlivými minerály je za těchto okolností obtížné beze zbytku posoudit. Jako nejstarší se jeví starší generace amfibolu s magnetitem a titanitem, mladší je albit s hematitem, pak bornit s doprovodnými sulfidy a telluridy, ještě mladší je epidot a prehnit a nejmladším hypogenním minerálem je kalcit, obklopující ostatní fáze.

Albit je makroskopicky bílý, narůžovělý až pleťově zbarvený (obr. 1). Vytváří izometrická zrna o velikosti až kolem 2 mm, která jsou obvykle nahloučena v zrnitých agregátech o velikosti až 1.5 cm. Chemicky jde o téměř čistý albit s maximálně 2.6 mol. % anortitové složky a maximálně 0.3 mol. % ortoklasové složky (tab. 1).

Amfibol je makroskopicky šedozelelý (na rozdíl od černého horninového amfibolu). Je přítomen ve dvou

generacích. Starší, objemově podstatně více zastoupená generace, vytváří až několik milimetrů dlouhá, dlouze až krátce sloupcovitá (v příčných řezech izometrická) hypautomorfně až xenomorfně omezená zrna zejména při kontaktu okolní horniny a žilné výplně. V BSE obraze (obr. 2a) se jeví jako nezonální. Chemické složení (tab. 1) po přepočtu na 23 atomů kyslíku a rozpočtu celkového železa na bázi 13 eCNK [Si = 7.36 - 7.72 apfu, ^BCa = 1.89 - 2.00, ^ACa = 0.00 - 0.06, ^A(Na+K) = 0.00 - 0.19, Mg/(Mg+Fe²⁺) = 0.76 - 0.84] odpovídá v klasifikaci Leakeho et al. (1997) rozhraní mezi aktinolitem a magneziohornblendem. Poměr Fe²⁺/(Fe²⁺+Fe³⁺) v amfibolech starší generace kolísá mezi 0.52 a 0.83. Mladší generace amfibolu ojediněle vytváří jemné jehličky v dutinách albitu (obr. 1).

Tento amfibol nebyl chemicky blíže studován.

Minerály epidotové skupiny mají žlutozelenou barvu a vytvářejí snopkovité agregáty složené z až 5 mm dlouhých jehlic. Narůstají jako mladší fáze na bornit v dutinách albitu (obr. 1). Chemicky jsou značně variabilní, zejména pokud jde o zastoupení Fe (7.33 - 15.54 hm. % Fe₂O₃) a Al (21.38 - 27.67 hm. % Al₂O₃). V nomenklatorickém pojetí Franze a Liebschera (2004) odpovídá většina provedených analýz epidotu (54 - 94 mol. % Ep, 6 - 42 mol. % Czo, 0 - 3.4 mol. % Pie, 0 - 0.88 mol. % Mkh a 0 - 0.41 Twm molekuly). Dvě analýzy spadají ke klinozoisitu (51 a 54 mol. % Czo, 46 a 42 mol. % Ep, 0.71 a 1.0 mol. % Pie, 0.86 a 1.15 mol. % Mkh a 1.33 a 2.32 mol. % Twm molekuly; tab. 1). Analýzy minerálů epidotové skupiny

Tabulka 1 Příklady chemického složení albitu (Ab), amfibolů (Mhb, Act), minerálů epidotové skupiny (Czo, Ep), prehnitu (Prh), muskovitu (Ms) a titanitu (Ttn) ze studovaného vzorku alpské žily. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na uvedený základ počtu atomů kyslíku. FeO^{tot} - celkový obsah železa stanovený mikrosondou, nd - nestanoveno.

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Minerál	Ab	Mhb	Mhb	Act	Act	Czo	Ep	Ep	Prh	Prh	Ms	Ms	Ttn	Ttn
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.08	0.03	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.09	0.08
SiO ₂	68.92	51.41	50.60	53.74	53.02	37.65	37.17	36.12	42.62	41.78	46.11	45.48	28.59	29.65
TiO ₂	nd	0.14	0.17	0.08	0.14	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	37.71	37.21
Al ₂ O ₃	19.47	2.96	4.43	1.45	2.03	27.67	23.23	21.38	24.00	23.22	31.31	33.93	1.01	0.97
Cr ₂ O ₃	nd	0.06	0.06	0.00	0.00	0.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
V ₂ O ₃	nd	0.09	0.05	0.05	0.00	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.12
Fe ₂ O ₃	0.00	4.18	2.78	3.61	3.15	7.33	13.55	15.54	0.00	0.70	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	0.00	7.23	8.72	8.31	7.27	0.00	0.25	0.00	0.43	0.47	5.02	2.18	0.87	1.01
MnO	0.00	0.39	0.40	0.56	0.36	0.16	0.05	0.02	0.00	0.00	0.04	0.00	0.05	0.05
NiO	nd	0.06	0.06	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00
ZnO	0.00	0.00	0.04	0.06	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00
MgO	0.00	16.47	15.77	16.52	17.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	1.07	0.00	0.00
CaO	0.56	12.47	12.70	12.31	12.35	23.72	22.89	23.28	25.34	25.52	0.00	0.13	28.30	28.30
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.12	0.18
Na ₂ O	11.47	0.35	0.56	0.24	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00
K ₂ O	0.05	0.09	0.23	0.12	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	11.33	11.56	0.00	0.00
Celkem	100.47	95.90	96.57	97.09	96.07	97.24	97.17	96.34	92.43	91.77	93.92	94.45	96.91	97.57
FeO ^{tot}	0.00	10.99	11.22	11.56	10.10	6.60	12.44	13.98	0.43	1.10	5.02	2.18	0.87	1.01
P ⁵⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.018	0.005	0.002	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.003	0.002
Si ⁴⁺	2.996	7.489	7.362	7.729	7.658	2.960	2.987	2.960	3.019	3.000	3.186	3.089	0.971	0.998
Ti ⁴⁺		0.015	0.019	0.009	0.015	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.963	0.942
Al ³⁺	0.998	0.508	0.760	0.246	0.346	2.564	2.200	2.065	2.004	1.965	2.550	2.716	0.040	0.038
Cr ³⁺		0.007	0.007	0.000	0.000	0.024	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
V ³⁺		0.011	0.006	0.006	0.000	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.003
Fe ³⁺	0.000	0.458	0.304	0.391	0.342	0.434	0.819	0.958	0.000	0.038	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe ²⁺	0.000	0.881	1.061	1.000	0.878	0.000	0.017	0.000	0.025	0.028	0.290	0.124	0.025	0.028
Mn ²⁺	0.000	0.048	0.049	0.068	0.044	0.011	0.003	0.001	0.000	0.000	0.002	0.000	0.001	0.001
Ni ²⁺		0.007	0.007	0.005	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000
Zn ²⁺	0.000	0.000	0.004	0.006	0.011	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000
Mg ²⁺	0.000	3.576	3.421	3.542	3.684	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.011	0.108	0.000	0.000
Ca ²⁺	0.026	1.946	1.980	1.897	1.911	1.998	1.971	2.044	1.924	1.964	0.000	0.009	1.030	1.020
Ba ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.002	0.002
Na ⁺	0.967	0.099	0.158	0.067	0.070	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000
K ⁺	0.003	0.017	0.043	0.022	0.018	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.999	1.002	0.000	0.000
Catsum	4.990	15.062	15.181	14.986	15.000	8.012	8.000	8.029	6.975	7.000	7.038	7.054	3.042	3.036
O ²⁻	8	23	23	23	23	12.5	12.5	12.5	11	11	11	11	5	5

z Markovic, publikované Vránou et al. (2016), mají obsah železa při spodní hranici rozsahu našeho datového souboru (6.88 a 7.96 hm. % Fe_2O_3).

Prehnit je v dané asociaci poměrně vzácný, spolu s epidotem vyplňuje volné mezery mezi albitovými agregáty. Vykazuje obvyklé chemické složení s mírně zvýšeným obsahem železa (0.4 - 1.1 hm. % FeO^{tot} , tab. 1).

Muskovit byl zjištěn jen ojediněle až při studiu na mikrosondě v podobě drobných hypautomorfně omezených individuí uzavíraných v albitu (obr. 2a). Plně obsazená pozice mezivrstevních kationtů ($\text{Na}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Ba} = 0.999 - 1.011 \text{ apfu}$), deficit Al^{tot} (2.55 - 2.72 *apfu*) a zvýšené obsahy Mg a Fe (0.11 - 1.1 hm. % MgO a 2.2 - 5.0 hm. % FeO^{tot} , tab. 1) nasvědčují příslušnosti k „fengitickému“ muskovitu (v současném pojetí pevný roztok seladonitu a muskovitu; Rieder et al. 1998).

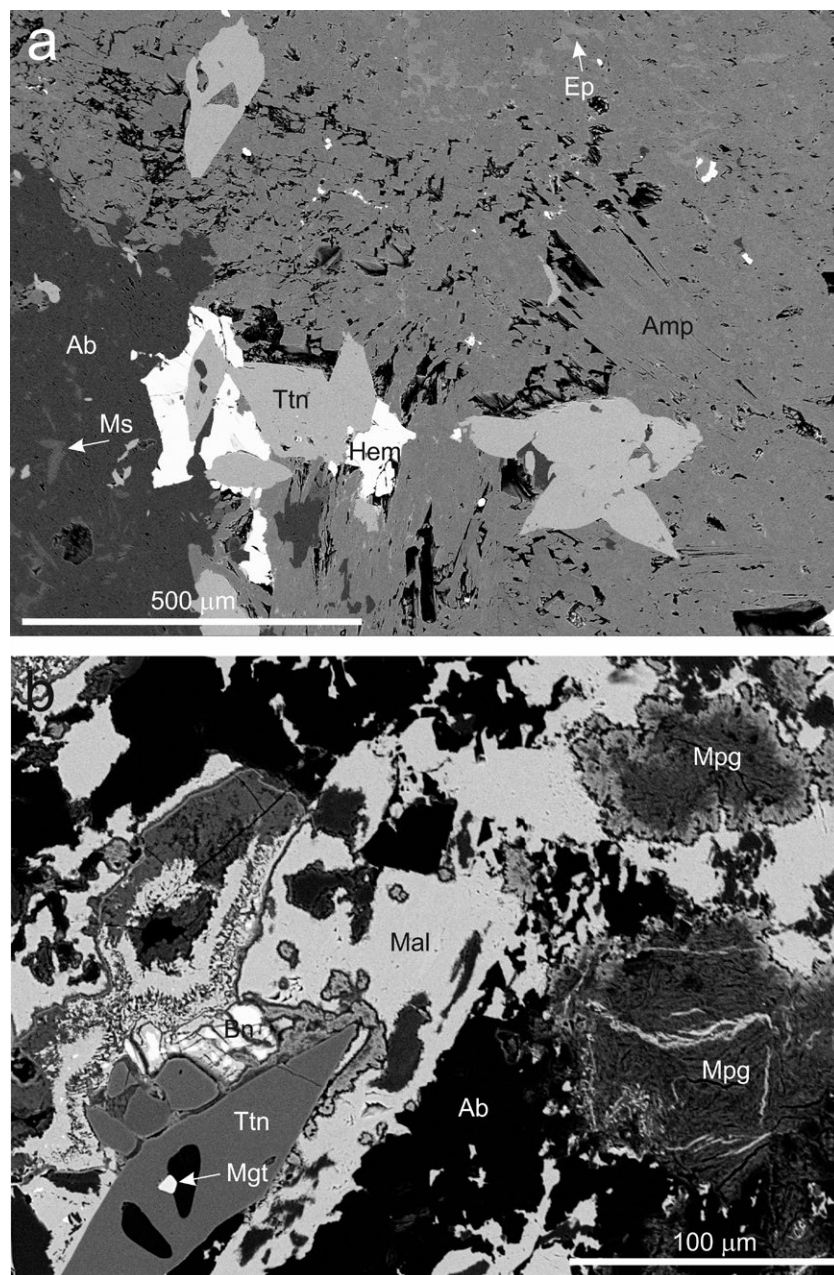
Titanit vytváří až 0.25 mm velká, automorfně až hypautomorfně omezená individua kosočtverečných tvarů, ve společnosti albitu či amfibolu (obr. 2a,b). V BSE obraze není zonální. Chemické složení je zajímavé zvýšenými obsahy Al a Fe (oxidů obou těchto prvků je přítomno kolem 1 hm. %; tab. 1). Nižší sumy analýz by mohly indikovat přítomnost dalších prvků, které nebyly analyzovány (Nb, REE?).

Nejmladší minerální fázi představuje kalcit, který zčásti vyplňuje mezery mezi ostatními minerálními fázemi (obr. 1). Provedené bodové analýzy ukázaly příměsi Mn (0 až 0.6 hm. % MnO), někdy i Fe (max. kolem 0.1 hm. % FeO).

Akcesorickou součástí popisované nerostné asociace jsou i oxidické minerály železa. Hematit je hojnější, vytváří drobné, ocelově šedé šupinky s kovovým leskem, obrůstající titanit (obr. 2a) nebo uzavírané zejména v albitu. Chemicky je velmi čistý; jedna bodová analýza zjistila 0.3 hm. % Cr_2O_3 , 0.11 hm. % V_2O_5 a stopy Ni a Ti. Magnetit byl zjištěn jen ojediněle jako izometrické zrnko uzavírané v titanitu (obr. 2b). Podle EDS spektra neobsahuje žádné příměsi.

Bornit vytváří až 5 mm velká izometrická zrna tmavofialové barvy s kovovým leskem, která jsou distribuována v blízkosti dutin ve výplni žíly (obr. 1). Bornit je mladší než albit, ale starší než minerály epidotové skupiny. V odraženém světle je bornit růžově fialový (obr. 3a,b), nezřetelně anizotropní. V nábruse je dále patrné, že bornit obsahuje hojně neprůběžné „lamely“ obvykle dlouze protaženého čočkovitého tvaru, tvořené chalkopyritem (obr. 3a-f). Orientace těchto chalkopyritových „lamel“ je vždy kontrolována krystalograficky, vyskytují se v jednom, dvou nebo i třech různě orientovaných systémech v jednom zrně

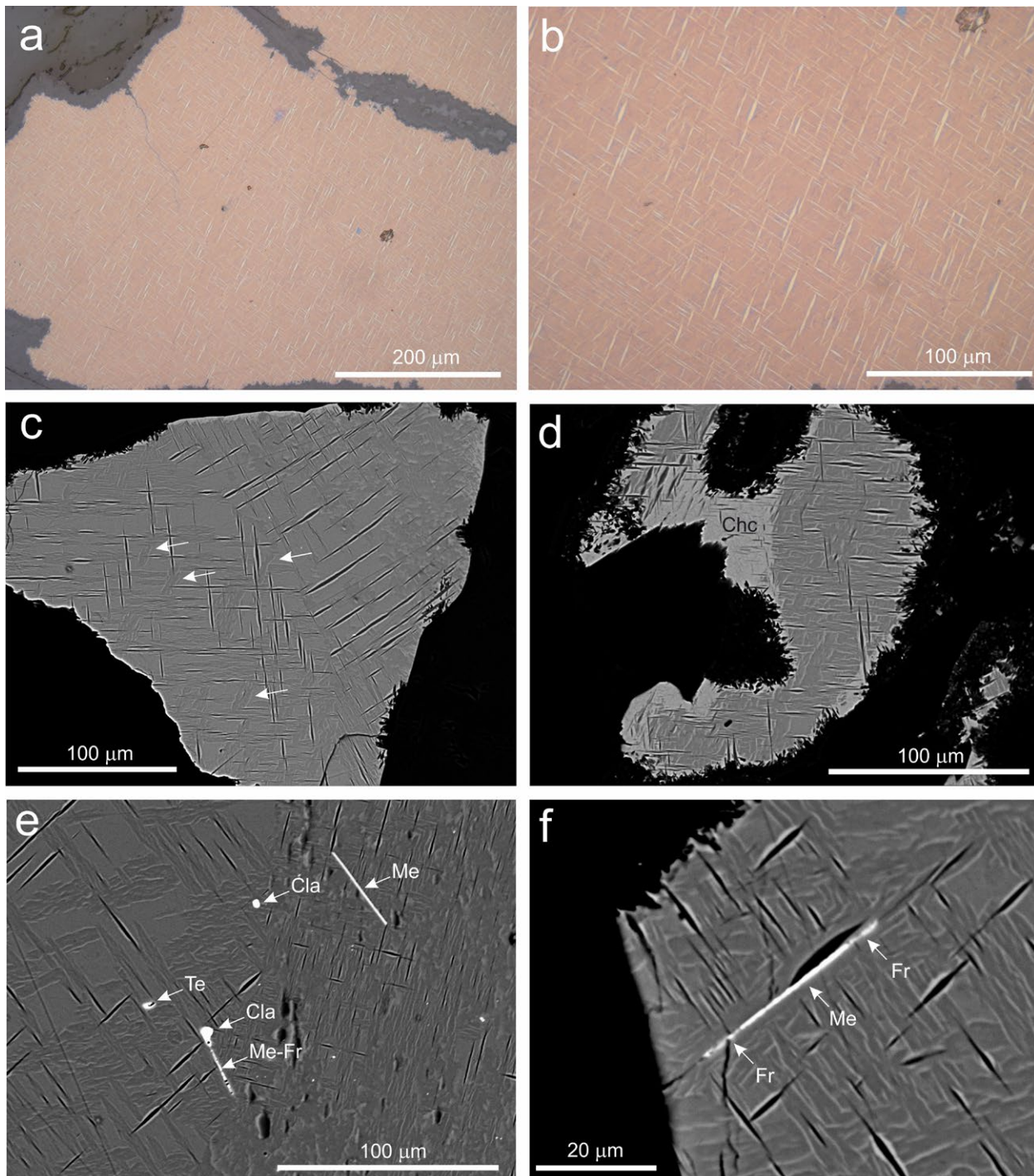
bornitu. Zákonnitá orientace „lamel“ je markantní zejména v místech styku různě orientovaných bornitových zrn (obr. 3c,e). Velikost chalkopyritových „lamel“ kolísá jak v rámci jednoho a téhož zrna bornitu, tak v různých bornitových zrnech; obvykle se délka „lamel“ pohybuje mezi 10 a 50 μm při šířce 0.5 - 3 μm . Nikdy nebyly pozorovány průběžné „lamely“, probíhající přes celé bornitové zrnko. Také nebylo zjištěno, že by byly „lamely“ přítomny jen v některých částech bornitových zrn, vždy jsou rozloženy víceméně homogenně po celém zrně. V BSE obrazech je dále patrné, že všechny chalkopyritové „lamely“ jsou na kontaktu s bornitem symetricky vroubeny tenkým (max. mocnost kolem 1 μm) lemem (obr. 3c-f), v němž byla v EDS spektru zjištěna přítomnost hlavně mědi a síry, v menší míře i železa (které snad mohlo minimál-



Obr. 2 Minerální asociace výplně studované alpské žíly. a - shluk zrn starší generace amfibolu (Amp) a albitu (Ab) kolem automorfních krystalů titanitu (Ttn). Albit uzavírá inkluze muskovitu (Ms). Ep - minerály epidotové skupiny, Hem - hematit. b - malachit (Mal) a Mg-analog papagoitu (Mpg) v sousedství zrna bornitu (Bn). Ttn - titanit, Mgt - magnetit, Ab - albit. BSE snímky Z. Dolníček.

ně zčásti pocházejí z okolního chalkopyritu a bornitu. Kvantitativně danou fázi nebylo možno pro její nepatrnou šířku na mikrosondě bezchybně analyzovat. Podle optických vlastností (šedomodrá barva v odraženém světle, obr. 3b) a intenzity tmavosti v BSE obraze (zcela srovnatelné s níže popisovaným supergenním geeritem/anilitem; obr. 3d) jde o minerální fázi ze skupiny chalkozínu. Je zajímavé, že tloušťka „chalkozínového“ lemu přímo úměrně koreluje s tloušťkou lamel chalkopyritu (obr.

3c-f). V bornitu jsou dále poměrně často přítomny objekty, morfologicky i velikostně obdobné výše popsaným chalkopyritovým „lamelám“, tvořené však bornitem, jenž má někdy ve srovnání s hlavní hmotou bornitových zrn nepatrně tmavší odstín v obraze BSE (obr. 3c-f). Jejich obrys je zvyrazněn tenoučkým, maximálně desetinu mikrometru mocným, lemem „chalkozínu“ (obr. 3c-f). Tyto objekty někdy vytvářejí samostatný „systém lamel“, jindy je jejich orientace souhlasná s chalkopyritovými „lamela-



Obr. 3 Mikroskopický obraz studované sulfidické mineralizace. a, b - bornit s „lamelami“ chalkopyritu v odraženém světle polarizačního mikroskopu. c, d - lemy „chalkozínu“ (světlý) kolem „lamel“ chalkopyritu (černý) uzavíraných v matici bornitu (šedý). Šipkami jsou zvýrazněny příklady bornitových „lamel“, vroubených tenoučkým lemem „chalkozínu“. Chc - supergenní (?) fáze ze skupiny chalkozínu (anilit, geerit), zatlačující od okrajů zrna bornitu. e, f - akcesorické minerály Se a Te uzavírané v bornitových zrnech: Me - melonit, Fr - frobergit, Te - tellur, Cla - clausenthalit. c-f jsou BSE snímky, všechna foto Z. Dolníček.

mi". Z BSE snímků je rovněž jasně patrné, že z pohledu superpozice jsou bornitové „lamely“ starší než „lamely“ chalkopyritové (obr. 3c-f).

Chemické složení popisované asociace Cu-sulfidů bylo studováno na elektronové mikrosondě. Reprezentativní výběr analýz je uveden v tab. 2. Vzhledem k malým rozměrům nebylo možno analyzovat chalkopyrit a „chalkozín“ tak, aby se v analyzovaném „bodě“ neprojevil i vliv okolních fází (tab. 2, obr. 4a). Vzhledem k tomu, že se ve všech třech případech jedná o minerály s obsahem Cu, Fe a S, nebylo možné ani rozpočítat takovou směsnou analýzu na jednotlivé „koncové členy“. Bornity se ve všech provedených analýzách vyznačují mírně vyšším obsahem síry, než by odpovídalo teoretickému složení (o 0.008 až 0.094 apfu). Základní matrice bornitu má mírně nižší přebytek síry než v BSE obraze tmavší bornitové „lamely“ (tab. 2). Mimo hlavní komponenty se v bornitech

občas vyskytují i malé příměsi Pb (max. 0.1 hm. %, Hg (max. 0.14 hm. %) a Se (max. 0.13 hm. %).

Při studiu na mikrosondě byly v popisovaných agregátech Cu-sulfidů nalezeny další čtyři minerální fáze, které však nemohly být vzhledem k jejich nepatrným velikostem bezchybně analyzovány ani při použití minimálního průměru elektronového svazku kolem ~0.7 μm. V tomto případě však vzhledem ke kontrastnímu chemickému složení bylo možno ze získané „směsné“ analýzy odečíst příměs bornitu (která tvořila 12 - 82 hm. %) a na základě takto rekonstruované analýzy umožnit identifikaci a alespoň rámcově přiblížení chemického složení těchto akcesorických fází (tab. 3).

Relativně nejběžnějšími akcesoriemi jsou telluridy Ni a Fe - melonit a frobergit. Vytvářejí vždy automorfně omezená, tenké lišovitá individua, jejichž průběh nerespektuje ani chalkopyritové, ani bornitové „lamely“ (obr.

Tabulka 2 Příklady chemického složení základní matrice bornitu (Bn), bornitových „lamel“ (Bn-l), chalkopyritových „lamel“ (Ccp) a supergenních fází ze skupiny chalkozínu (Gee, Ani). Obsahy v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na 10 apfu (bornit), 4 apfu (chalkopyrit), 13 apfu (geerit) a 11 apfu (anilit). Výrazná nestechiometrie chalkopyritových „lamel“ je způsobena příměsí okolního bornitu a „chalkozínu“ v analyzovaných bodech.

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Minerál	Bn	Bn	Bn	Bn	Bn	Bn-l	Bn-l	Ccp	Ccp	Ccp	Ccp	Gee	Gee	Ani	Ani
Cu	64.26	63.86	64.07	64.03	63.66	64.74	64.12	37.38	50.64	52.71	49.80	74.89	75.47	78.29	74.17
Fe	11.22	11.21	11.15	11.24	11.22	10.76	10.86	23.22	18.05	17.38	18.74	2.66	1.86	0.89	0.86
Au	0.07	0.00	0.06	0.00	0.06	0.00	0.05	0.03	0.05	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.09
Pb	0.02	0.00	0.08	0.05	0.07	0.00	0.00	0.07	0.08	0.08	0.09	0.10	0.04	0.00	0.00
Hg	0.09	0.09	0.01	0.00	0.03	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.01	0.12	0.13
Ag	0.03	0.02	0.00	0.00	0.02	0.02	0.02	0.02	0.06	0.05	0.04	0.02	0.00	0.01	0.03
Bi	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.03	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
Co	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00
Mn	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.03	0.01	0.00	0.03	0.00	0.00
In	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02	0.04	0.03	0.03	0.02
S	26.28	26.41	26.46	26.33	26.30	26.80	26.78	29.28	29.50	31.12	31.21	24.60	23.77	23.40	21.59
Se	0.06	0.04	0.09	0.10	0.13	0.04	0.08	0.03	0.10	0.16	0.15	0.00	0.10	0.06	0.11
Te	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Cl	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.03	0.01
Celkem	102.12	101.69	101.95	101.82	101.52	102.45	102.15	100.42	98.53	101.56	100.16	102.36	101.37	102.84	97.04
Cu	4.970	4.948	4.954	4.958	4.945	4.973	4.942	1.226	1.560	1.569	1.495	7.680	7.855	6.846	6.911
Fe	0.987	0.988	0.981	0.990	0.992	0.940	0.953	0.867	0.633	0.589	0.640	0.310	0.220	0.089	0.091
Au	0.002	0.000	0.001	0.000	0.002	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.003
Pb	0.000	0.000	0.002	0.001	0.002	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	0.001	0.000	0.000
Hg	0.002	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.003	0.004
Ag	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.002
Bi	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
Co	0.002	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000
Mn	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000
In	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.002	0.001	0.001
Catsum	5.967	5.942	5.940	5.954	5.943	5.917	5.902	2.096	2.197	2.160	2.139	7.999	8.089	6.940	7.011
S	4.028	4.055	4.054	4.040	4.048	4.079	4.090	1.903	1.801	1.836	1.857	4.999	4.903	4.055	3.986
Se	0.004	0.002	0.006	0.006	0.008	0.002	0.005	0.001	0.002	0.004	0.004	0.000	0.008	0.000	0.000
Te	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cl	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.005	0.002
Ansum	4.033	4.058	4.060	4.046	4.057	4.083	4.098	1.903	1.803	1.840	1.861	5.001	4.911	4.059	3.988
Cat/An	1.479	1.464	1.463	1.471	1.465	1.449	1.440	1.101	1.218	1.174	1.149	1.600	1.647	1.710	1.758

3e,f). Lišty dosahují délky až 50 μm a šířky do 2 μm a jsou v hostitelském bornitu orientovány zcela náhodně (obr. 3e,f). Rekonstruované mikrosondové analýzy nasvědčují jak přítomnosti obou čistých koncových členů, tak směsných krystalů s různými obsahy obou komponent (tab. 3, obr. 4b). V jednom případě byl pozorován i zonální krystal, jehož jádro bylo tvořeno melonitem a okraje frobergitem (obr. 3f). Tellur je v daných fázích běžně zastupován sírou (u většiny analýz jen do cca 5 at. %, ojediněle až do 38 at. %, obr. 4b). Z kationtů lze zmínit ojediněle malé příměsi Co, Hg a Pb (obvykle do 0.5 hm. %).

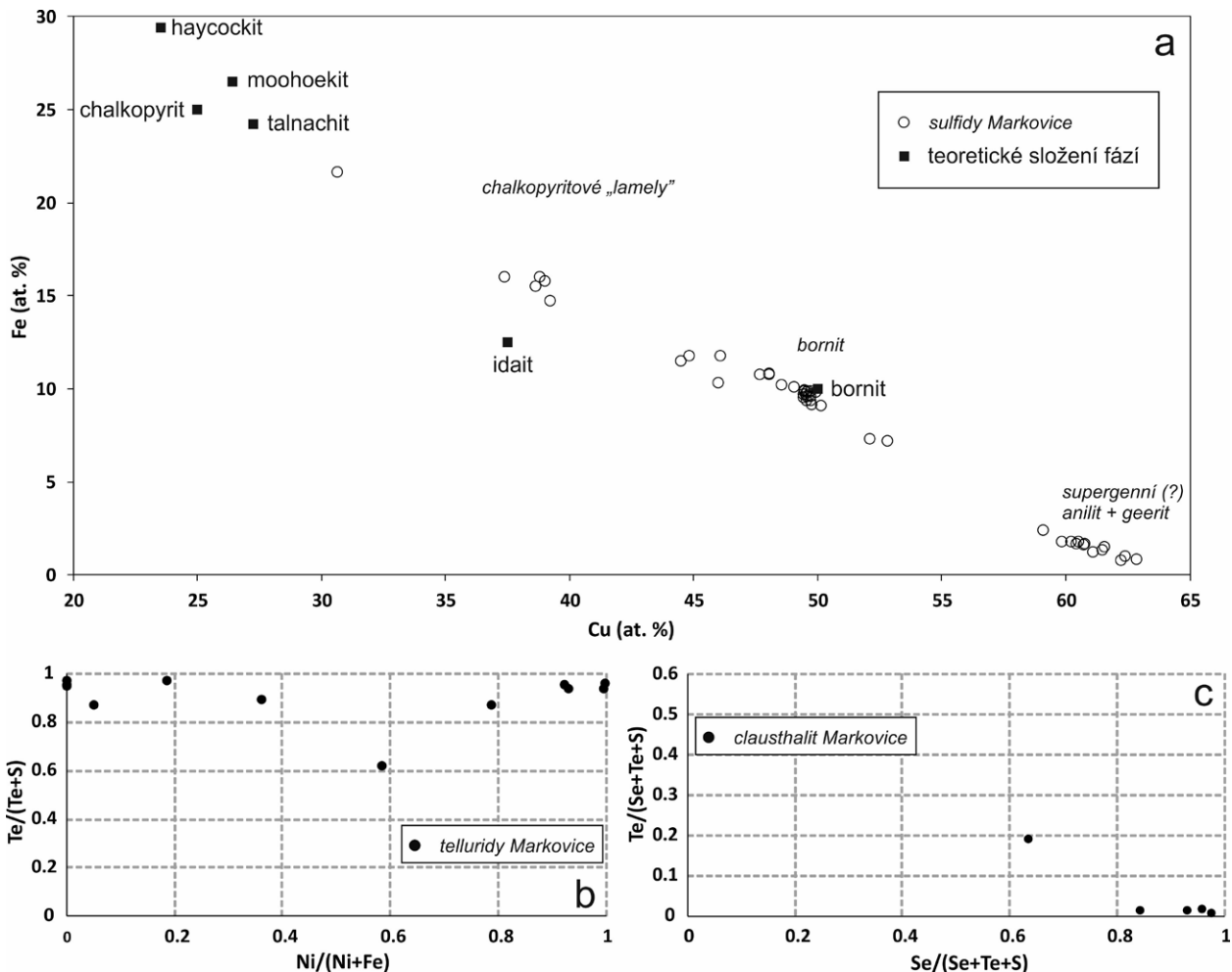
Méně běžný je clausthalit, vytvářející izometrická xenomorfně omezená zrna o velikosti do 5 μm (obr. 3e). Selen je ve struktuře clausthalitu zastupován zejména sírou (2 - 14 at. %), v menší míře i tellurem (obvykle 1 - 2 at. %, v jedné analýze dokonce 20 at. %; tab. 3, obr. 4c).

Nejzácnější fází, zjištěnou pouze ve dvou izometrických xenomorfně omezených zrnech o velikostech 2 a 3 μm (obr. 3e), je ryzí tellur. Obsahuje zvýšený podíl síry (6 a 11 at. %; tab. 3).

Některé agregáty Cu-sulfidů jsou slabě postiženy supergenními procesy. Kolem zrn bornitu bývá ojediněle vyvinut tenký lem minerálu ze skupiny chalkozínu (obr. 3d). Tato fáze z dané asociace sulfidů přednostně konzumuje bornit, „lamely“ chalkopyritu jsou vůči přeměně odolnější a často bývají zachovány (obr. 3d). V odraženém světle je daný minerál homogenní, modravě šedý, s neznatelnou anizotropií. Provedené mikrosondové analýzy ukázaly

průběžnou menší příměs železa (0.86 - 2.66 hm. % Fe, tab. 1, obr. 4a) a atomový poměr kovů k síře mezi 1.60 a 1.76. To indikuje příslušnost ke geeritu až anilitu (viz Sejkora et al. 2016).

V zelených supergenních (?) produktech, které povlékají některá zrna bornitu (obr. 1) a někdy i pronikají hlouběji do okolní silikátové matrice (obr. 2b) byly na mikrosondě identifikovány dvě minerální fáze - malachit a Mg-analog papagoitu. Malachit má obvyklý chemismus s nepatrně zvýšeným obsahem Ca a Fe (v desetínách hm. %, tab. 4). Druhá fáze vytváří rozpraskané izometrické agregáty o velikosti až desítek μm uzavírané v malachitu (obr. 2b). Po obvodech agregátů a podél trhlin bývají agregáty této fáze impregnované limonitem (obr. 2b). Chemické složení čisté fáze je uvedeno v tab. 4. Stechiometrie této fáze, vyjádřená počtem kationtů na bezvodou bázi (tj. 5 kationtů na 7.5 atomů kyslíku), velmi dobře odpovídá papagoitu [s ideálním složením $\text{CaCuAlSi}_2\text{O}_6(\text{OH})_3$] za předpokladu, že deficit v obsahu hliníku je vyvážen trojvalentním železem. Po tomto rozpočtu velmi dobře odpovídá nejen celkový počet kationtů na vzorcovou jednotku, ale i obsazenost jednotlivých strukturních pozic. Papagoit obsahuje cca 9 hm. % vody, s čímž jsou v dobré shodě i analytické sumy kolem 90 hm. %. Převažujícím dvojvalentním kationtem je však v tomto případě hořčík, který je částečně substituován vápníkem a dvojvalentním železem (tab. 4). Jde tedy s největší pravděpodobností o dosud nepopsaný Mg-analog papagoitu.



Obr. 4 Variabilita chemického složení studovaných sulfidů (a), teluridů Fe a Ni (b) a clausthalitu (c).

Diskuse

Geneze texturního uspořádání Cu-sulfidů

Výskyty krystalograficky orientovaných vrostlic chalkopyritu v bornitu jsou v literatuře popisovány z řady rudních ložisek (viz např. Schwartz 1931). Morfologie chalkopyritových inkluzí bývá velmi variabilní (Brett 1964; Durazzo, Taylor 1982), často však jde o destičkovitá či dlouze čochkovitá individua, uspořádaná v hostitelském bornitu až ve třech různě orientovaných směrech. V těchto případech bývá vzniklá textura označována jako textura mřížovitá či textura Widmanstättenova (Durazzo, Taylor 1982). Interpretace vzniku této textury je nejčastěji dvojitá: 1) jde o výsledek mladších alterací původního bornitu, při nichž vzniká chalkopyrit, který zatlačuje původní bornit podél ploch štěpnosti; 2) jde o výsledek rozpadu pevného roztoku chalkopyrit-bornit při poklesu teploty. Oba způsoby vzniku byly doloženy i experimentálně (Brett 1964;

Durazzo, Taylor 1982).

V našem případě je situace komplikována přítomností tenkého „chalkozinového“ lemu kolem chalkopyritových „lamel“. Tato „komplikace“ je však podle našeho názoru klíčová pro pochopení geneze celé asociace. Minerály ze skupiny chalkozínu (identifikované jako geerit a anilit), lemující bornitová zrna (obr. 3d), jednoznačně vznikly zatlačováním bornitu při naložených (ať už hypogenních či, pravděpodobněji, supergenních) procesech. Uvažujeme-li, že stejné geneze je i „chalkozín“ v lemech kolem „lamel“ chalkopyritu, musíme předpokládat pronikání alteračních roztoků podél mikrotrhlin a intergranulár mezi individui bornitu a chalkopyritu. S takovou představou je však v rozporu úplná absence průběžných a/nebo příčných (vzhledem k chalkopyritovými „lamelami“ preferovaným krystalografickým směrům) „chalkozinových“ žilek, které by podél náhodně orientovaných prasklin - přírodních drah fluid - měly také vzniknout. Dále představa mladší

Tabulka 3 Rekonstruované chemické složení melonitu (Me), frohbergitu (Fr), clausthalitu (Cla) a telluru (Te) z Markovic po odečtu příměsí bornitu (na Cu = 0.00 hm. %) a přepočtu na 100 hm. %. Negativní koncentrace indikují vyšší množství daného prvku v okolním bornitu než v analyzované fázi. Hodnoty apfu byly vypočítány na základ 3 apfu (melonit, frohbergit), 2 apfu (clausthalit) a 1 apfu (tellur); negativní hodnoty hm. % byly při výpočtu ignorovány

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Minerál	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Fr	Fr	Fr	Fr	Cla	Cla	Cla	Cla	Te	Te
Fe	1.2	0.1	1.3	4.0	9.2	6.0	12.0	14.8	17.0	18.8	0.3	0.5	0.2	1.1	1.7	1.1
Cd	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
Au	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7	0.1	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Pb	0.3	-0.2	0.8	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	0.1	0.2	76.2	69.9	72.8	68.6	0.3	2.1
Sb	0.3	0.4	0.4	0.2	0.1	0.3	0.3	0.1	0.4	0.2	0.0	0.0	0.0	0.1	0.5	0.5
Ag	-0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.2	0.2	0.2	-0.1	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.2
Hg	-0.1	0.0	0.3	0.6	0.8	0.3	0.4	-0.6	0.2	0.0	0.3	0.1	0.2	-0.1	0.1	-0.1
Zn	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Bi	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Co	0.8	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5	0.2	0.6	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ni	17.4	16.9	16.6	15.6	13.6	11.6	7.1	3.5	0.0	1.1	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
Mn	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
In	0.0	0.0	-0.1	0.0	0.2	0.0	0.0	0.2	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
S	1.3	1.1	0.9	2.9	9.8	-0.1	2.2	0.6	0.9	2.9	1.6	0.2	0.6	2.1	1.6	3.1
Se	0.1	-0.1	0.3	-0.1	0.2	0.0	0.3	0.3	-0.1	0.4	22.7	26.2	26.8	18.8	-0.1	-0.1
Te	78.8	71.4	78.6	76.1	64.4	80.7	77.0	80.1	81.2	75.7	0.6	0.4	0.8	9.3	95.3	93.0
Cl	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Celkem	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Fe	0.07	0.00	0.07	0.21	0.40	0.34	0.63	0.81	0.94	0.95	0.02	0.03	0.01	0.06	0.04	0.02
Au	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.02	0.98	0.98	0.91	0.00	0.01
Sb	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ag	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Hg	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Co	0.04	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.90	0.96	0.87	0.77	0.56	0.62	0.36	0.18	0.00	0.05	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Catsum	1.01	1.00	1.01	1.02	1.02	1.01	1.01	1.02	0.96	1.03	1.05	1.01	0.99	0.97	0.05	0.04
S	0.12	0.12	0.08	0.26	0.75	0.00	0.20	0.05	0.09	0.25	0.14	0.02	0.05	0.18	0.06	0.11
Se	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.80	0.96	0.94	0.65	0.00	0.00
Te	1.86	1.88	1.89	1.72	1.23	1.99	1.77	1.91	1.96	1.68	0.01	0.01	0.02	0.20	0.89	0.85
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ansum	1.99	2.00	1.99	1.98	1.98	1.99	1.99	1.98	2.04	1.97	0.95	0.99	1.01	1.03	0.95	0.96

geneze „chalkozínu“ rovněž nemůže nijak vysvětlit, proč vzájemně velmi dobře koresponduje tloušťka chalkozínového lemu s tloušťkou chalkopyritové lamely.

Uvedená pozorování nasvědčují spíše možnosti, že vznik chalkopyritových „lamel“ a jejich „chalkozínových“ lemů probíhal současně a ve vzájemné příčinné souvislosti. Vznik chalkopyritu a „chalkozínu“ na úkor bornitu lze vyjádřit jednoduchou rovnicí:



Vznik chalkopyritu a digenitu na úkor bornitu v některých případech pozorovali při svých experimentech Brett a Yund (1964) a Yund a Kullerud (1966). Ve všech případech se takto chovaly chemicky anomální bornity, které obsahovaly přebytek síry oproti ideální stechiometrii. Takové bornity mohou vznikat za teplot nad 400 °C, kdy jsou sírou bohatá složení termodynamicky stabilní a k částečnému rozpadu bornitu na chalkopyrit a digenit pak může dojít při poklesu teploty (Yund a Kullerud 1966). Chemické složení bornitu z Markovic není s výše popsaným mechanismem vzniku v rozporu - ve všech provedených

analýzách bornitu byl zjištěn větší nebo menší přebytek síry oproti stechiometrii. Izochemický charakter celého procesu, bez nutnosti spolupůsobení fluidní fáze jako krystalizačního média, dobře vysvětluje všechny pozorované fenomény, na něž naráží výše zmíněná druhá teorie.

Neméně pozoruhodné jsou zcela obdobné uspořádané a tvarově analogické „lamely“ bornitu, uzavírané v bornitové matici, které jsou zjevně starší než „lamely“ chalkopyritové. I v případě bornitových „lamel“ je přítomen lem „chalkozínu“, tentokrát však mnohem tenčí. Bornit těchto „lamel“ je ještě bohatší sírou, než základní matrice bornitových zrn. Podle našeho názoru by pozorované texturní uspořádání mohl velmi dobře objasnit proces přesně opačný než ten, který vedl ke vzniku chalkopyritových „lamel“. Jak bylo ověřeno experimentálně (Schwartz 1931), opětovným zahřátím dochází k destrukci vytvořené textury a opětovnému vzniku bornitu. Náznaky počínající difuze byly patrné při teplotě 475 °C, úplné vymizení chalkopyritových odmíšenin pak citovaný autor pozoroval při zahřátí na teplotu 500 °C nebo vyšší. Tyto hodnoty jsou v dobré shodě s výše uvedeným údajem Yunda a Kulleruda (1966) o teplotní stabilitě sírou bohatého bornitu. Syntézu bornitu z chalkopyritu a chalkozínu provedl i Amcoff (1988).

Texturní vztahy v daném vzorku nám tedy umožňují interpretovat následující vývoj (viz obr. 5): V první fázi vznikla zrna homogenního sírou bohatého bornitu. Při následném poklesu teploty došlo k přeměně části anomálního bornitu v krystalograficky orientované „lamely“ chalkopyritu, lemované „chalkozínem“. Následný vzrůst teploty nad ~475 °C způsobil kompletní resorpci vytvořené textury rozpadu zpět v sírou bohatý bornit. Skutečnost, že malá část původního „chalkozínového“ lemu při tomto procesu zůstala zachována, lze vysvětlit difuzí malého množství železa ze systému (srov. Amcoff 1988) nebo jeho účastí při vzniku jiných minerálních fází (viz níže). V další fázi, při opětovném ochlazení, došlo opět k rozpadu části bornitu v chalkopyrit a „chalkozín“ a jejich vyloučení podél krystalografických směrů. V obou epizodách ochlazení musíme předpokládat rychlý pokles teploty pod cca 250 °C, aby nedošlo k rekrystalizaci vytvořených dlouze protažených individuí chalkopyritu v izometrická zrna (Durazzo a Taylor 1982). Vznik anilitu a geeritu, lemužících po obvodě některá zrna bornitu, pak celý vývoj uzavírá (obr. 5).

Vznik minerálů telluru a selenu

Přítomnost telluridů Fe a Ni, ryzího telluru a clauthalitu je v daném minerogenetickém prostředí alpské žíly s dominantním zastoupením silikátových minerálů velmi překvapivá. Melonit, frobergit a někdy i elementární tellur bývají akcesorickou součástí Cu-Ni(±PGE) rud vázaných na bazické a ultrabazické magmatity, mineralizací skarnů a Te-bohatých Au(-Ag) mineralizací orogenních pásem (Afifi et al. 1988a, 1988b; Anthony et al. 1990). Clauthalit je typickou fází sírou deficitních hydrotermálních ložisek zejména U, méně často i Hg a Au (Anthony et al. 1990).

Pozoruhodná je přítomnost těchto minerálů i proto, že vznik ditelluridů Fe a Ni, jakož i elementárního telluru, vyžaduje značně vysokou fugacitu Te v minerogenetickém prostředí. Při modelové teplotě 300 °C by musela dosahovat f_{Te_2} při vzniku frobergitu hodnot minimálně 10^{-9} bar, při vzniku elementárního telluru dokonce minimálně $10^{-6.5}$ bar (obr. 6). Přítomnost vysokých koncentrací chalkofilního Te ve fluidech generovaných ve vysloveně litofilním prostředí nezdrudných amfibolitů je neobvyklá. Inter-

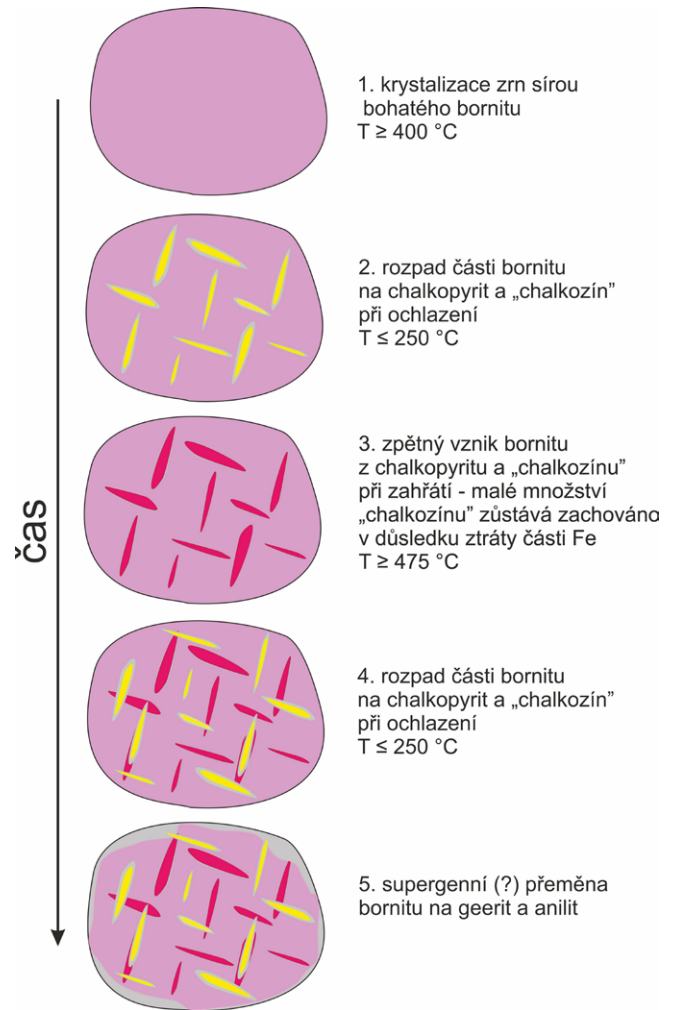
Tabulka 4 Chemické složení malachitu (Mal) a Mg-analogu papagoitu (Mpg) z Markovic. Obsahy oxidů jsou v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na základě 1 (malachit), resp. 7.5 (Mg-analog papagoitu) atomů kyslíku. FeO^{tot} - celkový obsah železa stanovený mikrosondou

An. č.	1	2	3	4	5	6
Minerál	Mal	Mal	Mpg	Mpg	Mpg	Mpg
P ₂ O ₅	0.05	0.09	0.00	0.05	0.03	0.03
SiO ₂	0.06	0.07	35.91	35.01	35.82	35.60
Al ₂ O ₃	0.05	0.07	12.84	13.61	12.65	12.61
V ₂ O ₃	0.00	0.00	0.04	0.05	0.04	0.00
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	3.51	1.48	5.55	3.03
FeO	0.83	0.60	6.45	6.19	5.81	7.21
CuO	66.88	68.25	20.41	21.00	20.20	20.03
MgO	0.00	0.00	8.32	5.67	9.32	7.74
CaO	0.14	0.15	2.33	5.12	1.51	2.53
MnO	0.00	0.00	0.08	0.00	0.10	0.07
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.07
K ₂ O	0.00	0.00	0.05	0.04	0.04	0.05
Celkem	68.01	69.23	89.94	88.22	91.13	88.97
FeO ^{tot}	0.83	0.60	9.61	7.52	10.80	9.94
P ⁵⁺	0.001	0.001	0.000	0.002	0.001	0.001
Si ⁴⁺	0.001	0.001	2.005	2.006	1.973	2.015
Al ³⁺	0.001	0.002	0.845	0.919	0.821	0.841
V ³⁺	0.000	0.000	0.002	0.002	0.002	0.000
Fe ³⁺	0.000	0.000	0.147	0.064	0.230	0.129
Fe ²⁺	0.013	0.010	0.301	0.296	0.267	0.341
Cu ²⁺	0.978	0.979	0.861	0.909	0.840	0.856
Mg ²⁺	0.000	0.000	0.692	0.484	0.765	0.653
Ca ²⁺	0.003	0.003	0.139	0.314	0.089	0.153
Mn ²⁺	0.000	0.000	0.004	0.000	0.005	0.003
Zn ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.003
K ⁺	0.000	0.000	0.004	0.003	0.003	0.004
Catsum	0.997	0.996	5.000	5.000	5.000	5.000
Me ³⁺	0.001	0.002	0.994	0.985	1.053	0.970
Me ²⁺	0.994	0.991	1.997	2.004	1.969	2.010

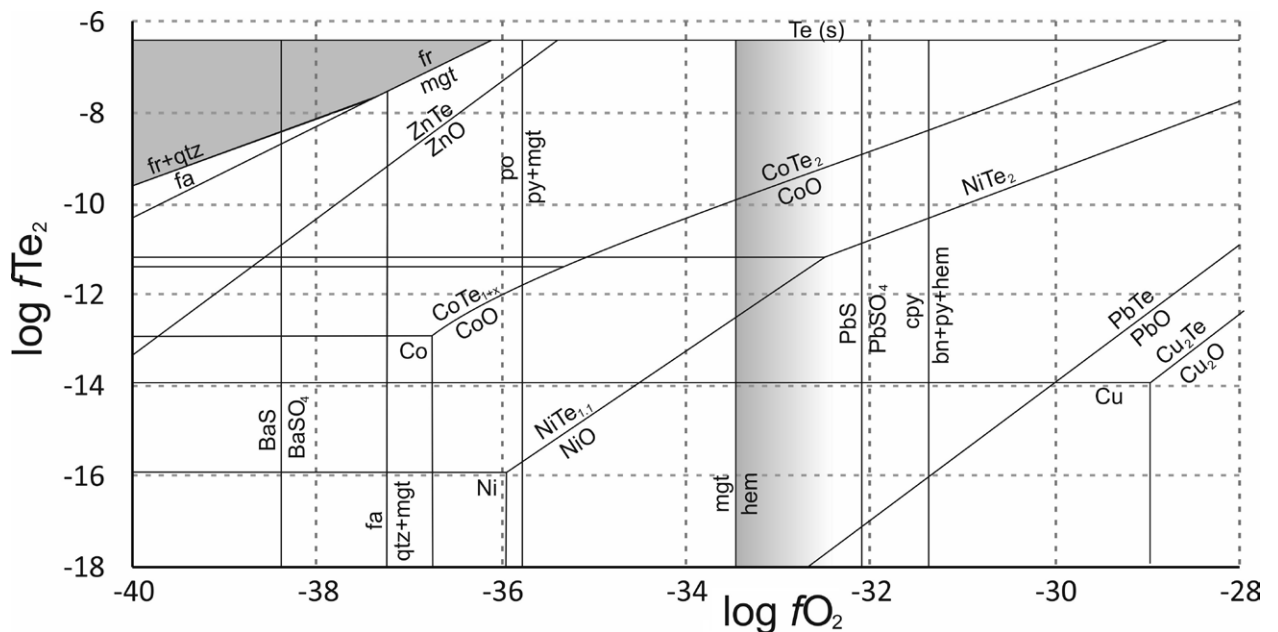
pretace zdroje telluru na rudních ložiskách je obecně problematická, obvykle se předpokládá koncentrace Te do sulfidické taveniny v případě likvačních sulfidických ložisek, frakcionace Te do fluidní fáze v případě žilných ložisek vázaných na magmatické horniny nebo mobilizace Te při metamorfózní rekrystalizaci v případě mineralizací vázaných na metamorfované sulfidické rudniny (Afifi et al. 1988b). V našem případě by mohla ukazovat prvková asociace kovů uplatněná při formování dané rudní paragenese (Cu-Fe-Ni±Co±Cr) na (očekávaný) hlavní látkový zdroj mineralizace v okolních amfibolitech (jejichž protolitem byly vyvěřelé bazické horniny); v kontextu současného stavu poznání však nelze zdroj Te konkrétněji specifikovat.

Substituce S-Te a S-Se v minerálech Te a clausthalitu nasvědčují i variacím v aktivitě síry a kyslíku v matečných fluidech. S představou významných změn aktivity kyslíku během formování dané paragenese je v souladu i nerostné složení žilné výplně (přítomnost hematitu, v kontrastu s tím je přítomnost frohbergitu stabilního za velmi nízkých fugacit kyslíku; srov. obr. 6) a chemické složení silikátů (v rané fázi amfiboly se zvýšeným obsahem Fe³⁺, později pak krystaloval epidot a prehnit s již dominantním zastoupením Fe³⁺).

S ohledem na unikátnost celé rudní minerální asociace nelze vyloučit ani možnost, že vznik minerálů Te a Se byl spojen s „vyčištěním“ hostitelského bornitu od izomorfních příměsí Se, Te, Ni a Pb při výše popsaných opakovaných procesech fázových transformací a rekrystalizací (obr. 5), při nichž mohlo dojít i k mobilizaci příměsí a vytvoření inkluzí samostatných minerálních fází Se a Te. Tento mechanismus by dobře objasňoval i vznik deficitu železa (spotřebováno při vzniku frohbergitu/melonitu) při procesu přeměny asociace chalkopyrit-„chalkozín“ zpět na bornit. Z texturního hlediska však není možné tento způsob vzniku nepatrných inkluzí Te a Se minerálů spolehlivě doložit.



Obr. 5 Skica znázorňující interpretovaný postupný texturní vývoj asociace Cu-Fe sulfidů v čase.



Obr. 6 Diagram fTe_2 vs. fO_2 znázorňující stabilitu vybraných kovů, oxidů, sulfidů, síranů a telluridů při teplotě 300 °C (převzato a upraveno z práce Afifi et al. 1988a). Šedá pole postihující oblast stability frohbergitu a začátek oblasti stability hematitu ilustrují minimální možnou změnu hodnot fO_2 během formování dané mineralizace v intervalu 3 řádů. Vysvětlivky zkratk: bn - bornit, ccp - chalkopyrit, fa - fayalit, fr - frohbergit, hem - hematit, mgt - magnetit, po - pyrrothin, py - pyrit, qtz - křemen.

Závěr

V lomu v Markovicích byl nalezen vzorek alpské mineralizace na trhlíně amfibolitu, který má v řadě aspektů anomální charakter. Vzorek obsahuje neobvyklou Cu-sulfidickou mineralizaci tvořenou bornitem, chalkopyritem a „chalkozímem“, s akcesorickým obsahem melonitu, frobergitu, telluru a clausthalitu. Texturní výjimečnost Cu-mineralizace je charakterizována přítomností dvou generací „chalkozímem“ lemovaných dlouze čočkovitých „lamel“, tvořených bornitem (v případě starší generace „lamel“) či chalkopyritem (mladší generace „lamel“), sledujících krystalonomické směry v hostitelském bornitu. Vznik tohoto texturního uspořádání vysvětlujeme v případě chalkopyritových „lamel“ rozpadem části sírou bohatého bornitu na chalkopyrit a „chalkozín“ v důsledku poklesu teploty. Vznik starších bornitových „lamel“ interpretujeme uplatněním zpětné reakce na analogickou texturu při zvýšení teploty na minimálně ~475 °C. Neobvyklá asociace akcesorických minerálů Se a Te buď krystalizovala primárně společně s hostitelským bornitem nebo je důsledkem „vyčištění“ bornitu od izomorfních příměsí Se, Te, Ni a Pb při opakovaných procesech fázových transformací a rekrystalizací. Neobvyklé je rovněž v daném kontextu chemické složení amfibolů (přecházejících od aktinolitu až k magneziohornblendu) a muskovitu (s vysokým obsahem „fengitové“ komponenty), které se v obou případech blíží už spíše horninotvorným minerálům metamorfovaných hornin, než minerálům typických alpských žil. Pozorované anomálie by bylo možné vysvětlit významnou teplotní rejuvenací a s ní spojenou částečnou fázovou a chemickou reekvilibrací minerální asociace během polyfázového dlouhodobého vývoje alpských žil. Ke stejnému závěru došli i Vrána et al. (2016) při studiu markovicových epidotů alpských žil, částečně zatlačovaných směsí anortitu a granátu. Alpské mineralizace lomu Markovice každopádně zůstávají velmi perspektivním objektem pro budoucí výzkumy.

Poděkování

Práce na článku byly finančně zčásti podpořeny Ministerstvem kultury ČR v rámci institucionálního financování výzkumné organizace Národní muzeum (00023272 - cíle DKRVO 2017/01 a DKRVO 2018/01). Recenzentům F. Laufkovi a A. Vymazalové děkujeme za vstřícné posouzení rukopisu.

Literatura

- AFIFI AM, KELLY WC, ESSENE EJ (1988a) Phase relations among tellurides, sulfides and oxides: I. Thermochemical data and calculated equilibria. *Econ Geol* 83: 377-394
- AFIFI AM, KELLY WC, ESSENE EJ (1988b) Phase relations among tellurides, sulfides and oxides: II. Application to telluride-bearing ore deposits. *Econ Geol* 83: 395-404
- AMCOFF Ö (1988) Experimental replacement of chalcopyrite by bornite: textural and chemical changes during a solid-state process. *Miner Deposita* 23: 286-292
- ANTHONY JW, BIDEAUX RA, BLADH KW, NICHOLS MC (1990) *Handbook of mineralogy*, Vol. 1, Elements, sulfides, sulfosalts. Mineral Data Publishing, Tucson
- BERNARD JH (1981) Minerály alpských žil a jim podobných asociací. In: BERNARD JH, ČECH F, DÁVIDOVÁ Š, DUDEK A, FEDIUK F, HOVORKA D, KETTNER R, KODÉRA M, KOPECKÝ L, NĚMEC D, PADÉRA K, PETRÁNEK J, SEKANINA J, STANĚK J, ŠÍMOVÁ M: *Mineralogie Československa*: 405-419. Academia Praha
- BRETT R (1964) Experimental data from the system Cu-Fe-S and their bearing on exsolution textures in ores. *Econ Geol* 59: 1241-1269
- BRETT R, YUND RA (1964) Sulfur-rich bornites. *Am Mineral* 49: 1084-1098
- DOLNÍČEK Z (2010) Struktury a mikrotextury opakních minerálů v odrazovém mikroskopu. Pdf soubor, 44 stran, dostupné z http://www.geology.upol.cz/upload/studijni_materialy/plne_texty_skript/2010Dolnicek_Zdenek_Struktury_a_mikrotextury_opaknich_mineralu_v_odrazovem_mikroskopu.pdf (přístup z 18. 4. 2018)
- DURAZZO A, TAYLOR LA (1982) Experimental exsolution textures in the system bornite-chalcopyrite: genetic implications concerning natural ores. *Miner Deposita* 17: 79-97
- FIŠERA M (2000) Alpská parageneze - klasifikace, typy a naleziště v České republice. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 8: 23-40
- FRANZ G, LIEBSCHER A (2004) Physical and chemical properties of epidote minerals - an introduction. *Rev Mineral Geochem* 56: 1-82
- KONTA J (1950) Příčiny různého zbarvení titanitu. *Rozpr Čs Akad věd umění* 59 (18): 1-16
- KRATOCHVÍL F (1941) Poznámky k několika novým výskytům nerostů na Kutnohorsku a Táborsku. *Věda přir* 20: 183-185
- KRATOCHVÍL J (1911) Nerosty okolí čáslavského. 41. výroční zpráva klubu přírodovědeckého v Praze za r. 1910: 35-38
- KRATOCHVÍL J (1961) *Topografická mineralogie Čech IV (L-N)*. Nakladatelství ČSAV, Praha
- LEAKE BE, WOOLLEY AR, ARPS CHES, GILBERT MCH, GRICE JD, HAWTHORNE FC, KATO A, KISCH HJ, KRIVOVICHEV VG, LINTHOUT K, LAIRD J, MANDARINO JA, MARESCH WV, NICKEL EH, ROCK NMS, SCHUMACHER JC, SMITH DC, STEPHENSON NCN, UNGARETTI L, ERIC JW, WHITTAKER EJW, YOUZHI G (1997) Nomenclature of amphiboles: report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *Canad Mineral* 35: 219-246
- ORLOV A (1926) O železem chudých členech skupiny zoisit-epidotové. *Věst Král čes Spol nauk*, II. tř 19: 1-42
- PAULÍŠ P, HEŘMÁNEK J, JEBAVÁ I, ZAHRADNÍČEK L (2011) Stilbit -Ca z amfibolitového kamenolomu Markovice u Čáslavi (Česká republika). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 19: 52-55
- POUCHOU J L, PICOIR F (1985) "PAP" (φφZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis* (J. T. Armstrong, ed.). San Francisco Press, San Francisco: 104-106
- RIEDER M, CAVAZZINI G, D'YAKONOV YS, KAMENETSKII VAF, GOTTARDI G, GUGGENHEIM S, KOVAL' PV, MUELLER G, NEIVA AMR, RADOSLOVICH EW, ROBERT JL, SASSI FP, TAKEDA H, WEISS Z, WONES DR (1998) Nomenclature of micas. *Canad Mineral* 36: 905-912

- RŮŽIČKA Č (1947) Lomy a nerosty čáslavského okolí. Po-
doubraví 15: 70-74
- RYCHLÝ R (1982) Revize zeolitů z Markovic u Čáslavi. Čas
mineral geol 27: 315-316
- SEJKORA J, ŠKÁCHA P, KOPECKÝ S SEN, KOPECKÝ S JUN, PAU-
LIŠ P, MALÍKOVÁ R, VELEBIL D (2016) Se a Cu minerali-
zace z Bílé Vody u Javorníka (Česká republika). Bull
mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 24: 161-177.
- SCHWARTZ GM (1931) Intergrowths of bornite and chalcop-
pyrite. Econ Geol 26: 186-201
- TESAŘ P (2010a) Zpráva o nálezu natrolitu z lomu Marko-
vice. Minerál 18: 230-232
- TESAŘ P (2010b) Karbonáty v lomu Markovice. Minerál 18:
233-238
- TESAŘ P (2010c) Granáty v lomu Markovice. Minerál 18:
525-527
- VRÁNA S, JANOUŠEK V, LACIOK A, HALODOVÁ P, ŽÁK L (2016)
Metamorfnní reakce epidotu v žilách alpského typu na
granát-anortitové symplektity: Markovice, kutnohor-
ské krystalinikum. Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz
(Praha) 24: 224-229
- YUND RA, KULLERUD G (1966) Thermal stability of assem-
blages in the Cu-Fe-S system. J Petrol 7: 454-488