

Revize sulfidické mineralizace z alpských žil od Markovic u Čáslavi (kutnohorské krystalinikum): minerální asociace a chemické složení

Sulphidic mineralization from Alpine-type veins from Markovice near Čáslav (Kutná Hora Crystalline Complex) revisited: mineral assemblage and chemical composition

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) Revize sulfidické mineralizace z alpských žil od Markovic u Čáslavi (kutnohorské krystalinikum): minerální asociace a chemické složení. Bull Mineral Petrolog 26(2): 138-148. ISSN 2570-7337

Abstract

A revision of accessory sulphidic mineralization of Alpine-type veins from the amphibolite quarry at Markovice (Kutná Hora Crystalline Complex) led to finding of the following five sulphides: marcasite, pentlandite, siegenite, millerite and cobaltite, and, in addition, one selenide mineral - naumannite. Moreover the presence of most formerly described sulphides (sphalerite, pyrite, pyrrhotite, chalcopyrite) and clausthalite was confirmed. The ore assemblages hosted by vein samples rich in mafic silicates (pyroxene, amphibole) appear to be mineralogically more variable in terms of number of ore phases than those within samples composed mainly of quartz, feldspars, and/or calcite. The same trend is observed also in terms of amount of isomorphous admixtures in sulphides. These findings are probably related to different temperature of parent fluids giving rise to various samples. The studied ore mineralization displays a specific geochemical signature (rich in Cu, Ni, Co, Se), which might be associated with leaching of at least a part of ore elements from (meta)ultrabasic rocks. The observed wide variability in both mineral composition of individual samples as well as chemical composition of individual mineral phases suggests significant changes of physico-chemical parameters of the parent fluid, namely temperature, pH, oxygen fugacity and sulphur fugacity.

Key words: Alpine-type veins, selenides, sphalerite, pyrrhotite, chalcopyrite, pyrite, millerite, siegenite, cobaltite, naumannite, clausthalite, Kutná Hora unit, Bohemian Massif, Czech Republic

Obdrženo 8. 10. 2018; přijato 4. 12. 2018

Úvod

Činný lom v Markovicích u Čáslavi představuje klasickou lokalitu minerálů alpské parageneze v amfibolitech kutnohorského krystalinika (Bernard 1981, Fišera 2000). Vedle silikátů, obvykle vápníkem bohatých (jmenovitě zeolitů, prehnitu, minerálů epidotové skupiny, albitu, chloritu, titanitu, vláknitého amfibolu, datolitu a apofylitu), které v minerální výplni zpravidla převažují, se ještě na žilách významně uplatňuje křemen a kalcit. Vzácné jsou oxidické minerály Ti a Fe (ilmenit, rutil) a žlutozelený apatit. Akcesorickou složkou žilné výplně bývají i sulfidy. Jmenovitě jsou ve starší literatuře uváděny pouze pyrit, chalkopyrit, pyrrhotin, sfalerit a molybdenit. 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 druzích 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 zrn vtroušených v prehnitu (Tuček 1950 in Kratochvíl 1961). Pyrrhotin je uváděn zarostlý v křemeni spolu s amfibolem (Růžička 1947; Kratochvíl 1961). Novák a Drábek (1964) uvádějí i výskyt sfaleritu a molybdenitu. Nově byl Dolníčkem (2010) a Dolníčkem a Ulmanovou (2018) z archivního vzorku popsán i výskyt bornitu, minerálů ze skupiny chalkozínu (anilit,

geerit) a akcesorií Se a Te - melonitu, frobergitu, ryzího telluru a clausthalitu.

Právě nově popsany výskyt netradiční asociace poměrně vzácných rudních minerálů spjatých se sulfidickou mineralizací jasně ukázal na nízký stupeň prozkoumanosti nerostných asociací zdejší více než 100 let vysbírávané klasické lokality. Podle našich znalostí se dosud, s výjimkou výše zmíněné studie Dolníčka a Ulmanové (2018) věnované jednomu mineralogicky dosti anomálnímu vzorku, sulfidickým minerálům (nejen) z alpských žil na lokalitě Markovice nikdo blíže nevěnoval. Přistoupili jsme proto k podrobnějšímu pilotnímu výzkumu, jehož cílem bylo (1) zdokumentovat současný stav, pokud jde o výskyt rudních minerálů vázaných na makroskopicky patrné sulfidy alpských žil, a (2) přinést nové informace k chemickému složení jednotlivých minerálních fází. Výsledky revize předkládáme v tomto článku.

Materiál a metodika

Všechny studované vzorky byly odebrány autory předložené studie v květnu 2018 ze spodní (aktuálně těžené) etáže lomu Markovice. Vzorky pocházely ze sutí či volných balvanů; in situ v lomové stěně nebyl v době odběru vzorků zaznamenán žádný výraznější nález. Makrofoto-

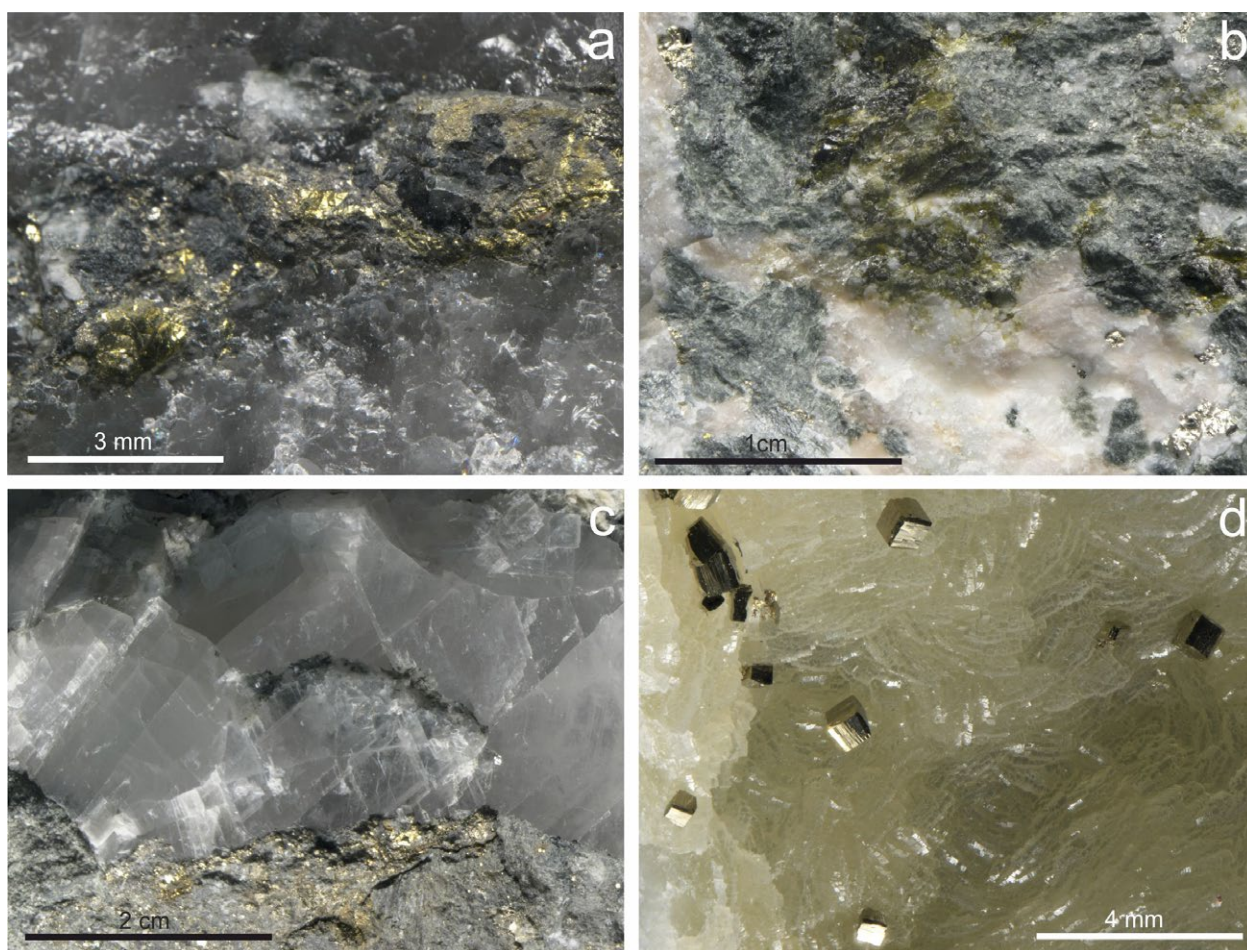
grafie studovaných vzorků byly zhotoveny pomocí mikroskopu Nikon SMZ 25 s digitální kamerou Nikon DS-Ri2 za použití funkce skládání obrazu v programu NIS Elements AR verze 4.20. Ze sedmi reprezentativních vzorků byly následně vyřezány partie s makroskopicky patrnými sulfidy a z nich byly zhotoveny naleštěné zalévané preparáty. Dokumentace zhotovených nábrusů v odraženém světle byla provedena na odrazovém polarizačním mikroskopu Nikon Eclipse ME600.

Následně byly nábrusy potaženy uhlíkovým filmem o tloušťce 30 nm a studovány 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), provedena identifikace jednotlivých fází pomocí energiově disperzních (EDS) spekter a kvantitativně měřeno chemické složení vybraných fází ve vlnově disperzním (WDS) modu. Při bodových analýzách sulfidů a selenidů bylo použito urychlovací napětí 25 kV, proud svazkem 20 nA a průměr elektronového svazku 0.7 μm. Použité standardy a analytické čáry: Ag (AgLα), Au (AuMα), Bi₂Se₃ (BiMβ), CdTe (CdLα), Co (CoKα), CuFeS₂ (CuKα, SKα), FeS₂ (FeKα), GaAs (GaLα), Ge (GeLα), HgTe (HgLα), InAs (InLα), Mn (MnKα), NaCl (ClKα),

keho oddělení Národního muzea v Praze. Na přístroji byly pořízeny snímky ve zpětně odražených elektronech (BSE), provedena identifikace jednotlivých fází pomocí energiově disperzních (EDS) spekter a kvantitativně měřeno chemické složení vybraných fází ve vlnově disperzním (WDS) modu. Při bodových analýzách sulfidů a selenidů bylo použito urychlovací napětí 25 kV, proud svazkem 20 nA a průměr elektronového svazku 0.7 μm. Použité standardy a analytické čáry: Ag (AgLα), Au (AuMα), Bi₂Se₃ (BiMβ), CdTe (CdLα), Co (CoKα), CuFeS₂ (CuKα, SKα), FeS₂ (FeKα), GaAs (GaLα), Ge (GeLα), HgTe (HgLα), InAs (InLα), Mn (MnKα), NaCl (ClKα),

Tabulka 1 Minerální asociace studovaných vzorků

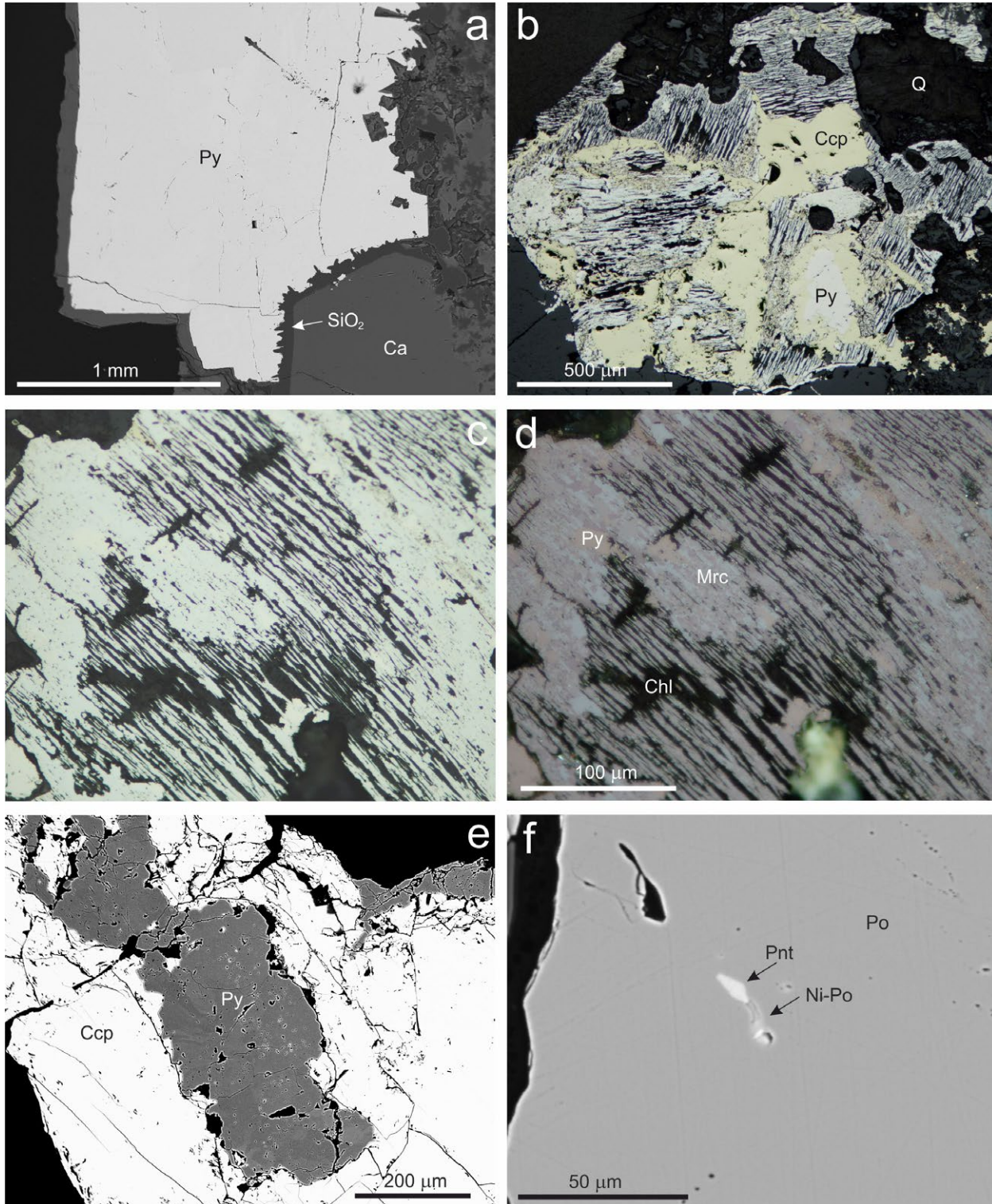
Vzorek	Typ mineralizace	Rudní minerály	Ostatní minerály
Ma-1	I	Chalkopyrit, pyrit, sfalerit	Křemen, albit, chlorit, epidot
Ma-2	I	Pyrit, markazit, chalkopyrit, sfalerit	Křemen, chlorit, albit, K-živec, amfibol, titanit
Ma-3	II	Chalkopyrit, kobaltin, siegenit, millerit, sfalerit, naumannit, clausthalit	Albit, pyroxen, amfibol, chlorit, titanit
Ma-4	II	Chalkopyrit, pyrhotin, pyrit, pentlandit	Plagioklas, pyroxen, epidot, chlorit, kalcit, Na-Ca zeolit
Ma-5	III	Pyrit	Kalcit, minerál SiO ₂
Ma-6	III	Pyrit	Kalcit, chlorit
Ma-18	IV	Pyrit	Prehniť, epidot, kalcit



Obr. 1 Vzhled studovaných vzorků se sulfidy z Markovic. a - agregáty chalkopyritu, pyritu a markazitu, uzavřené v křemenné žilovině, vzorek Ma-2. b - izolovaná zrna chalkopyritu a pyrhotinu uzavřená v žilovině tvořené albitem až oligoklasem (světlý), epidotem (žlutozelený) a diopsidem (šedozeleň), vzorek Ma-4. c - pyrit z kalcitové žíly, narůstající přímo na okolní horninu, vzorek Ma-6. d - krystaly pyritu narůstající na drúzovitý dutinový agregát prehniť, vzorek Ma-18. Všechna foto J. Ulmanová.

NiAs (AsL β), Ni (NiK α), PbS (PbM α), PbSe (SeL β), PbTe (TeL α), Sb₂S₃ (SbL α), Sn (SnL α) a ZnS (ZnK α). Měřicí časy na píku se pohybovaly mezi 20 a 30 s, měřicí časy pozadí trvaly polovinu času měření na píku. 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.



Obr. 2 Minerální asociace a vývin sulfidů z alpských žil od Markovic. a - kompozičně homogenní krystal pyritu (Py), narůstající na silně alterovanou horninu (v pravé části snímku) a nespecifikovaný minerál zcela pseudomorfovaný minerálem ze skupiny SiO₂-Ca - kalcit. Vzorek Ma-5, obraz BSE. b - pyrit zatlačovaný chalkopyritem (Ccp) a obrůstáný markazitem (téměř bílý), intenzivně pronikajícím podél hranic zrn a štěpnosti chloritu. Q - křemen. Vzorek Ma-2, odražené polarizované světlo. c - detail jemnozrného markazitu zatlačujícího od okrajů a po štěpnosti chlorit (Chl), odražené polarizované světlo, vzorek Ma-2. d - týž snímek s dobře patrnou anizotropií markazitu při mírně rozkřížených nikolech. e - kompozičně nehomogenní agregát pyritu uzavřený v chalkopyritu, vzorek Ma-1, obraz BSE. f - pyrrhotin (Po) uzavírající inkluze pentlanditu (Pnt) a niklem obohaceného pyrrhotinu (Ni-Po). Vzorek Ma-4, obraz BSE. Všechny snímky Z. Dolníček.

Výskyt sulfidické mineralizace

Sulfidické minerály byly v lomu Markovice zastíženy ve čtyřech různých texturně-paragenetických typech žilných mineralizací.

Prvním typem jsou žíly typu I, tvořené hlavně světlými minerály, zejména křemenem a albitem, v malé míře i dalšími silikátovými fázemi (chlorit, epidot, amfibol, K-živce). Výplň žil se vyznačuje absencí dutin s krystaly. Sulfidy se vyskytují zejména jako izolovaná zrna či větší agregáty o velikosti maximálně 0.5 cm, vtroušená buď zcela nahodile v žilné výplni (vzorek Ma-1) nebo v krátkých, lineárně protažených neprůběžných útvarech, připomínajících šlíry (vzorek Ma-2). Hlavními přítomnými sulfidy jsou v tomto typu mineralizace pyrit a chalkopyrit (ve vzorku Ma-2 i markazit), akcesorický je výskyt sfaleritu (tab. 1, obr. 1a).

Žíly typu II jsou mineralogicky nejpestřejší. Vedle bílého či narůžovělého albitu (ve vzorku Ma-4 je vedle albitu přítomen i oligoklas) obsahují i podstatné množství Ca-Fe-Mg-Al silikátů (diopsid, amfibol, epidot, chlorit, titanit). Křemen chybí. Tmavé silikáty bývají hojněji zastoupeny při okrajích žil, zatímco živce se kumulují spíše ve středu žíly. Žilovina je opět bez drúzových dutin. Izolovaná zrnka sulfidů o velikosti maximálně 4 mm bývají vtroušena nejčastěji v oblasti styku tmavých silikátů a živců (obr. 1b). Asociace rudních minerálů je v tomto typu mineralizace nejpestřejší. Sulfidické minerály jsou zastoupeny hlavně chalkopyritem (ve vzorku Ma-4 i pyrhotinem), vedlejšími až akcesorickými fázemi jsou pyrit, sfalerit, millerit, siegenit, kobaltin a/nebo pentlandit. V sulfidických agregátech se dále ve vzorku Ma-3 akcesoricky vyskytují zrnka selenidů - clauthalitu a naumannitu (tab. 1).

Žíly typu III jsou tvořeny hlavně hrubě štěpným kalcitem, který je v dané paragenезi nejmladší minerální fází. Na okrajích žil narůstají přímo na okolní horninu drobnozrnné agregáty (pásky) pyritu o mocnosti až 3 mm (vzorek Ma-6, obr. 1c) či samostatné izolované krystaly (krychle) o velikosti až 1 cm (vzorek Ma-5). Paragenезi doplňuje malé množství blíže nespecifikovaného minerálu ze skupiny SiO₂ nebo chlorit (tab. 1). Žíly jsou opět bez drúzových dutin.

Žíly typu IV představují klasické drúzové výplně trhlin, tvořené minerály epidotové skupiny a hlavně pro lokalitu typickým nazelenalým prehnitem s drúzovitým povrchem agregátů v dutinách. Sulfidy jsou v tomto typu mineralizace reprezentovány popraškem drobných, automorfně omezených krystalků pyritu o velikosti do 1 mm (vzorek Ma-18; tab. 1, obr. 1d).

Charakteristika zjištěných sulfidů a selenidů

Pyrit se vyskytuje jako hlavní složka sulfidické asociace téměř ve všech studovaných typech alpských žil lomu Markovice (tab. 1). V žilách typu III a IV, v nichž má morfologicky nejvýraznější krystalový vývin (obr. 2a), je dokonce jediným zjištěným sulfidickým minerálem. V kalcitových žilách (mineralizace typu III) pyrit vytváří až 1 cm velké krychle, které narůstají přímo na okolní horninu. Naopak v mineralizaci typu IV patří pyrit k nejmladším fázím; jeho drobné krystaly, omezené plochami krychle a dodekaedru, dosahující velikosti maximálně 1 mm, nasedají na drúzovitý povrch dutinových agregátů prehnitu (obr. 1d). V mineralizacích typu I a II vytváří pyrit jen xenomorfně

Tabulka 2 Příklady chemického složení pyritu (Py), markazitu (Mrc), pyrhotinu (Po) a chalkopyritu (Ccp). Obsahy v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na 3 apfu (pyrit, markazit), 2 apfu (pyrhotin), respektive 4 apfu (chalkopyrit).

An. č.	102	103	68	70	106	13a	84	85	58	65	101	86	34	50	63
Vzorek	Ma-1	Ma-1	Ma-4	Ma-5	Ma-6	Ma-18	Ma-2	Ma-2	Ma-4	Ma-4	Ma-1	Ma-2	Ma-3	Ma-3	Ma-4
Minerál	Py	Py	Py	Py	Py	Py	Mrc	Mrc	Po	Po	Ccp	Ccp	Ccp	Ccp	Ccp
Pb	0.04	0.08	0.13	0.04	0.08	0.10	0.10	0.06	0.14	0.11	0.03	0.04	0.11	0.06	0.08
Ag	0.01	0.02	0.00	0.01	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.05	0.03	0.05	0.00	0.01	0.01
Cu	0.05	0.04	0.00	0.03	0.00	0.01	0.04	0.07	0.02	0.17	35.14	34.73	34.97	35.21	34.34
Fe	46.15	46.61	47.02	47.34	47.58	47.28	44.00	45.59	60.76	56.68	30.55	30.74	30.32	30.30	30.82
Zn	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.05	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07
Co	0.02	0.02	0.12	0.16	0.03	0.03	0.14	0.16	0.04	0.06	0.01	0.03	0.03	0.03	0.02
Ni	1.29	0.96	0.22	0.05	0.00	0.00	3.38	1.71	0.22	1.38	0.01	0.04	0.15	0.36	0.00
Hg	0.01	0.00	0.03	0.09	0.04	0.01	0.04	0.08	0.05	0.07	0.07	0.07	0.11	0.03	0.00
Bi	0.00	0.06	0.03	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Au	0.09	0.05	0.04	0.04	0.06	0.12	0.00	0.01	0.08	0.07	0.16	0.00	0.01	0.05	0.00
S	53.37	53.48	53.13	53.36	53.68	53.78	53.53	53.62	38.96	41.54	34.79	34.70	34.88	34.67	34.68
Se	0.01	0.01	0.04	0.05	0.00	0.00	0.04	0.02	0.03	0.11	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
Celkem	101.06	101.35	100.78	101.21	101.54	101.38	101.30	101.38	100.50	100.24	100.83	100.41	100.60	100.72	100.05
Pb	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001
Ag	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Cu	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.002	0.000	0.002	1.011	1.002	1.007	1.014	0.993
Fe	0.986	0.993	1.007	1.010	1.011	1.005	0.938	0.971	0.941	0.867	1.000	1.009	0.994	0.993	1.015
Zn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002
Co	0.000	0.000	0.002	0.003	0.001	0.001	0.003	0.003	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001
Ni	0.026	0.019	0.004	0.001	0.000	0.000	0.068	0.035	0.003	0.020	0.000	0.001	0.004	0.011	0.000
Hg	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000
Bi	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Au	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000
Catsum	1.014	1.015	1.016	1.016	1.013	1.008	1.011	1.011	0.948	0.892	2.016	2.016	2.008	2.020	2.011
S	1.985	1.985	1.983	1.983	1.987	1.992	1.988	1.988	1.051	1.107	1.984	1.984	1.992	1.980	1.988
Se	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ansum	1.986	1.985	1.984	1.984	1.987	1.992	1.989	1.989	1.052	1.108	1.984	1.984	1.992	1.980	1.989

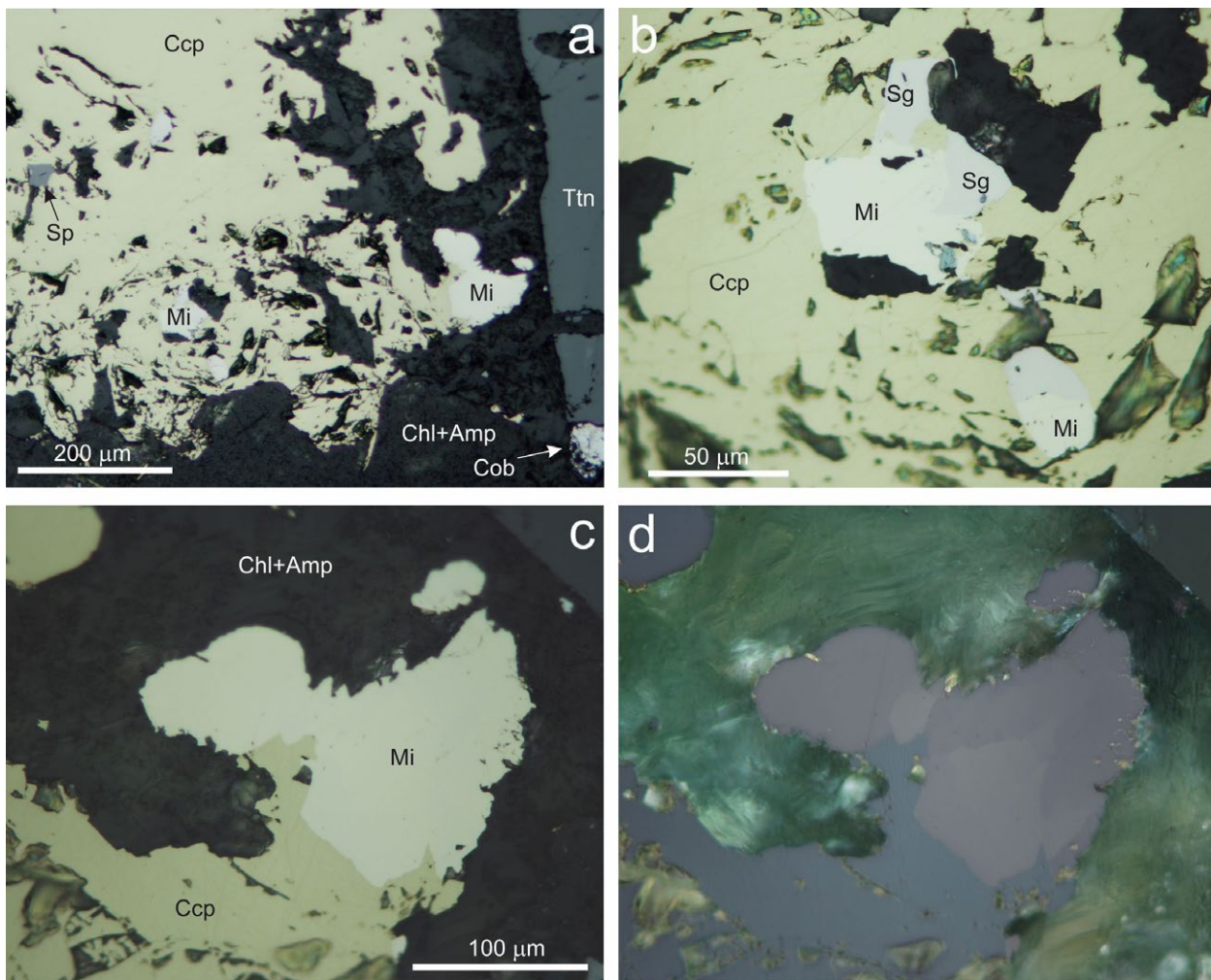
omezená nepravidelná zrna o velikosti maximálně 3 mm, srůstající s dalšími přítomnými hlavními sulfidy (zejména chalkopyritem), které se jeví jako přibližně stejně staré jako pyrit (obr. 2e). Jen ve vzorku Ma-2 je pyrit zřetelně korodován a zatlačován mladším chalkopyritem (obr. 2b). Zonalita zrn a krystalů pyritu není obvykle patrná ani v polarizačním mikroskopu, ani v obraze BSE. Jedinou výjimkou je vzorek Ma-1, v němž jsou v pyritu v obraze BSE patrné nepravidelné domény, lišící se obsahy Ni (obr. 2e). Z pohledu chemického složení mají studované pyrity většinou jednoduché složení bez příměsí; za zmínku stojí jen systematicky zvýšený obsah Ni v pyritech vzorků Ma-4 (0.11-0.22 hm. %) a Ma-1 (0.96 a 1.29 hm. %) a ojediněle slabě zvýšené obsahy Ni (≤ 0.15 hm. %), Co (≤ 0.16 hm. %) a někdy i Au (≤ 0.15 hm. %) v jednotlivých analýzách pyritů ze všech typů mineralizací (tab. 2).

Markazit byl zjištěn pouze ve vzorku Ma-2, v němž tvoří hlavní složku sulfidické asociace spolu s pyritem a chalkopyritem (obr. 2b). Markazit vytváří drobná izometrická, xenomorfně omezená zrnka, která od okrajů a podél štěpnosti zatlačují chlorit (obr. 2b-d). V odraženém polarizovaném světle je markazit snadno identifikovatelný na základě bledší barvy odraženého světla (v porovnání s pyritem) a zejména podle zřetelné anizotropie při zkří-

žených nikolech (obr. 2d). Markazit má zvýšené obsahy Ni (0.5 - 3.4 hm. %; tab. 2) a většinou i slabě zvýšené obsahy Co (≤ 0.16 hm. %) a Cu (≤ 0.23 hm. %). V jednom analyzovaném bodě bylo stanoveno i 0.19 hm. % Sb.

Pyrhotin byl identifikován jako jeden z hlavních sulfidických minerálů jen ve vzorku Ma-4 (obr. 2f). Vytváří nepravidelná, xenomorfně omezená zrna o velikosti až 1.5 mm. Dvojčatění či deformace nejsou na pyrhotinu v odraženém světle pozorovatelné. Pyrhotin má zvýšený obsah Ni (0.2 - 0.3 hm. %; tab. 2, analýza 58), ojediněle i Cu (≤ 0.4 hm. %). Obsahuje 47.23 - 47.40 at. % kovů, což by indikovalo příslušnost k hexagonálnímu pyrhotinu (Kaneda et al. 1986). V blízkosti uzavření pentlanditu byla v pyrhotinu pozorována v obraze BSE světlejší partie (obr. 2f) s výrazněji zvýšeným obsahem Ni (1.4 hm. %) a také detekovatelným obsahem Se (0.11 hm. %; tab. 2, analýza 65).

Chalkopyrit je jednou z hlavních složek sulfidické asociace v mineralizacích typu I a II. Vytváří vždy xenomorfně omezená zrna o velikosti do 3 mm, která většinou srůstají s dalšími sulfidy dané parageneze (obr. 2e, 3a). Ojediněle mladší chalkopyrit koroduje zrna staršího pyritu (Ma-2, obr. 2b). Anizotropie chalkopyritu ani supergenní přeměny nejsou v odrazovém mikroskopu patrné. WDS



Obr. 3 Sulfidická mineralizace ze vzorku Ma-3 v odraženém světle polarizačního mikroskopu. a - zrna chalkopyritu (Ccp) uzavírající inkluze sfaleritu (Sp) a Ni-bohatých sulfidů, reprezentovaných hlavně milleritem (Mi). Okolní silikátová matrice, složená z amfibolu (Amp), chloritu (Chl) a titanitu (Ttn), uzavírá i zrna kobaltinu (Cob). b - uzavření milleritu a siegenitu (Sg) obklopené chalkopyritem. c - millerit na kontaktu chalkopyritu a tmavých silikátů. d - týž snímek, anizotropie milleritu při částečně rozkřížených nikolech. Všechna foto Z. Dolníček.

analýzy provedené na chalkopyritech čtyř vzorků (n = 20; tab. 2) charakterizují tento minerál jako čistou fázi s lokálně nepatrně zvýšeným obsahem Ni (≤ 0.36 hm. % ve vzorku Ma-3), Hg (≤ 0.13 hm. %) a Au (≤ 0.16 hm. %).

Sfalerit je typickým vedlejším až akcesorickým minerálem sulfidické asociace mineralizací typu I a II. Bývá uzavírán zejména v chalkopyritu (obr. 3a) a markazitu. Nepravidelná, xenomorfně omezená zrna sfaleritu dosahují velikosti do 50 μm . Zonalita není v BSE obraze patrná. Mikrosondové analýzy (tab. 3) ukázaly nižší obsahy Fe ve sfaleritech ze vzorku Ma-1 (3.6 - 4.9 hm. %) a vyšší obsahy Fe ve vzorcích Ma-2 a Ma-3 (6.3 - 9.3 hm. %). Obsahy Cd jsou však ve všech vzorcích podobné (1.2 - 2.6 hm. %). Zvýšené jsou ve všech analýzách s výjimkou jediné (0.07 hm. %) též obsahy mědi (0.6 - 3.0 hm. %). Ve vzorku Ma-3 jsou ve sfaleritu i systematicky zvýšené obsahy Co (0.3 - 0.4 hm. %; tab. 3).

Pentlandit byl zjištěn při studiu na mikrosondě jako drobná (10 μm velká), automorfně omezená inkluze uzavřená v pyrhotinu vzorku Ma-4 (obr. 2f). Jedna provedená

chemická analýza ukázala mírný přebytek síry (8.20 apfu) oproti kovům (8.80 apfu; tab. 4). Pentlandit je niklem bohatý, jeho atomový poměr Fe/Ni má hodnotu 1. Z příměsí lze zmínit nízký obsah Co (0.34 hm. %, tab. 4).

Millerit byl zjištěn v několika izometrických agregátech o velikosti 50 - 100 μm , uzavíraných v chalkopyritu vzorku Ma-3 (obr. 3, 4). Agregáty jsou charakteristicky tvořeny několika nepravidelnými, xenomorfně omezenými individui milleritu o velikosti až 50 μm (obr. 3d). Většinou jsou agregáty milleritu v kontaktu se siegenitem (obr. 3b, 4c) a často také obsahují drobné inkluze selenidů (obr. 4c). V odraženém světle je millerit světle žlutý (obr. 3a-c) a při zkřížených nikolech zřetelně anizotropní (obr. 3d). V BSE obraze je slabě nehomogenní (obr. 4c) v důsledku variací v chemismu. Kromě hlavních složek (Ni, S) byly WDS analýzami (tab. 4) zjištěny i příměsí Fe (0.6 - 1.4 hm. %), Co (0.43 - 0.95 hm. %) a Cu (≤ 0.36 hm. %). V některých analýzách byly dále zjištěny i malé obsahy Se (≤ 0.25 hm. %) a/nebo Te (≤ 0.08 hm. %).

Siegenit byl nalezen v podobě izometrických, xeno-

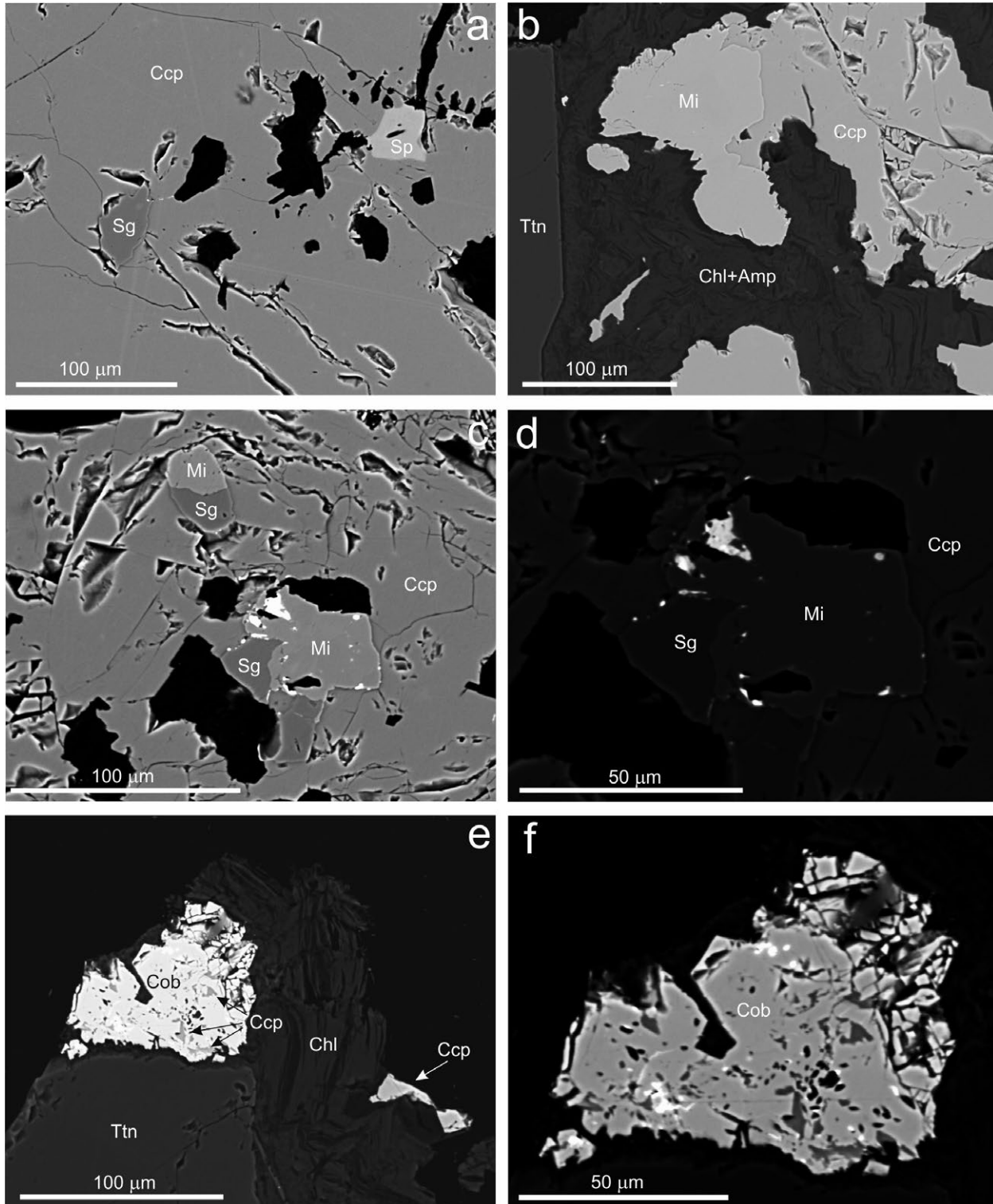
Tabulka 3 Příklady chemického složení sfaleritu (Sp), clausthalitu (Cla) a naumannitu (Nau). Obsahy v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na 2 apfu (sfalerit, clausthalit), respektive 3 apfu (naumannit).

An. č.	98	99	104	87	6	8	9	52	53	1	2	15	16	17	18
Vzorek	Ma-1	Ma-1	Ma-1	Ma-2	Ma-3	Ma-3	Ma-3	Ma-3	Ma-3	Ma-3	Ma-3	Ma-3	Ma-3	Ma-3	Ma-3
Minerál	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp
Pb	0.06	0.05	0.06	0.08	0.08	0.05	0.12	0.07	0.08	73.46	68.38	0.10	0.18	0.21	0.09
Ag	0.00	0.02	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.88	1.53	75.83	75.61	75.16	76.68
Cu	1.94	1.25	0.07	3.03	0.88	1.74	2.61	0.69	0.61	0.16	0.45	0.56	0.55	0.54	0.00
Fe	4.20	3.61	4.94	7.18	7.46	6.33	6.49	9.17	9.30	0.89	0.57	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	61.27	61.92	60.27	56.02	57.46	57.08	57.39	55.96	55.90	0.14	0.06	0.00	0.01	0.00	0.00
Co	0.03	0.02	0.18	0.06	0.39	0.37	0.35	0.28	0.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Hg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.32	0.33	0.03	0.06	0.09	0.02
Bi	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	1.66	1.93	0.00	0.00	0.00	0.00
Au	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cd	1.73	1.74	1.16	2.55	2.21	2.21	2.28	1.68	1.71	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06
In	0.03	0.03	0.04	0.05	0.05	0.03	0.05	0.02	0.03	0.10	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00	0.03	0.01	0.01	0.06	0.03	0.01	0.00	0.00	0.02
S	33.16	32.90	33.25	33.57	33.44	33.05	32.91	33.61	33.74	5.42	5.83	2.43	2.54	2.40	2.83
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.01	0.06
Se	0.05	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	17.62	19.25	21.63	21.32	21.44	21.18
Te	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.38	0.32	0.36	0.21
Cl	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.06	0.14	0.08	0.09	0.07	0.05
Celkem	102.46	101.55	100.06	102.59	101.99	100.95	102.29	101.52	101.71	100.78	101.56	101.05	100.74	100.28	101.19
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.899	0.821	0.001	0.002	0.003	0.001
Ag	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.021	0.035	1.975	1.973	1.976	1.989
Cu	0.029	0.019	0.001	0.045	0.013	0.026	0.039	0.010	0.009	0.006	0.017	0.025	0.024	0.024	0.000
Fe	0.072	0.062	0.086	0.122	0.127	0.109	0.111	0.156	0.158	0.040	0.025	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn	0.895	0.913	0.893	0.814	0.838	0.843	0.840	0.815	0.812	0.006	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000
Co	0.000	0.000	0.003	0.001	0.006	0.006	0.006	0.004	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Hg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.004	0.000	0.001	0.001	0.000
Bi	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020	0.023	0.000	0.000	0.000	0.000
Au	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cd	0.015	0.015	0.010	0.022	0.019	0.019	0.019	0.014	0.014	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
In	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.003	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001
Catsum	1.012	1.011	0.994	1.005	1.005	1.004	1.018	1.001	1.000	1.001	0.931	2.003	2.001	2.004	1.993
S	0.988	0.989	1.005	0.995	0.995	0.995	0.982	0.998	1.000	0.428	0.452	0.213	0.223	0.212	0.246
As	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.002
Se	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.566	0.607	0.770	0.760	0.770	0.750
Te	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.008	0.007	0.008	0.005
Cl	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.005	0.010	0.006	0.007	0.006	0.004
Ansum	0.988	0.989	1.006	0.995	0.995	0.996	0.982	0.999	1.000	0.999	1.069	0.997	0.999	0.996	1.007

morfně omezených zrn o velikosti 20 - 50 μm , uzavírajících v chalkopyritu vzorku Ma-3. Siegenit obvykle srůstá s milleritem (obr. 3b, 4c), ojediněle se však vyskytuje i samostatně (obr. 4a). V odraženém světle je velmi světlý (obr. 3b), ve všech zastižených řezech izotropní.

V BSE obraze je kompozičně homogenní (obr. 4c). Atomový poměr Ni/Co v siegenitu kolísá kolem hodnoty 2 (1.82 až 2.29). Z příměsí lze zmínit zvýšené obsahy Fe (1.8 - 2.4 hm. %) a Cu (0.2 - 0.4 hm. %; tab. 4).

Kobaltin byl zjištěn ve vzorku Ma-3 v podobě jediné-



Obr. 4 Sulfidická a selenidová mineralizace ze vzorku Ma-3 na BSE snímcích. a - uzavření sfaleritu (Sp) a siegenitu (Sg) v chalkopyritu (Ccp). b - millerit (Mi) na kontaktu chalkopyritu a tmavých silikátů. c - uzavření milleritu a siegenitu obklopené chalkopyritem. Bílé inkluze v milleritu jsou selenidy. d - detail střední části snímku (c) s kontrastem upraveným tak, aby bylo možno odlišit oba selenidy - naumannit (šedý) a clausthalit (bílý). e - zrna kobaltinu (Cob) s inkluzemi chalkopyritu, uzavírané v silikátové matrici tvořené amfibolem (Amp), chloritem (Chl) a titanitem (Ttn). e - detail zrna kobaltinu s kontrastem upraveným tak, aby byly patrné i inkluze clausthalitu (bílý). Všechna foto Z. Dolníček.

ho nepravidelného zrna, které bylo uzavřeno mimo agregát ostatních sulfidů přímo v silikátové matici, tvořené titanitem, chloritem a amfibolem (obr. 3a, 4e). Zrno dosahovalo velikosti 70 μm a místy jevílo náznaky automorfního vývinu. Obsahovalo poměrně hojně drobné, nepravidelně omezené inkluze chalkopyritu a okrouhlé či mírně protažené inkluze clausthalitu (obr. 4f). V BSE obraze je kobaltin homogenní (obr. 4f). WDS analýzy (tab. 4) ukázaly vedle hlavních složek (Co, As, S) i vysoký obsah Ni (11.3 - 13.4 hm. % odpovídající 0.33 - 0.38 *apfu*) a zvýšené obsahy Fe (0.3 - 2.2 hm. %), Se (0.44 - 1.11 hm. %) a někdy i Sb (≤ 0.16 hm. %). Atomový poměr As/(S+Se) kolísá u většiny analýz mezi 0.96 a 0.98; jedna analýza má hodnotu 1.00.

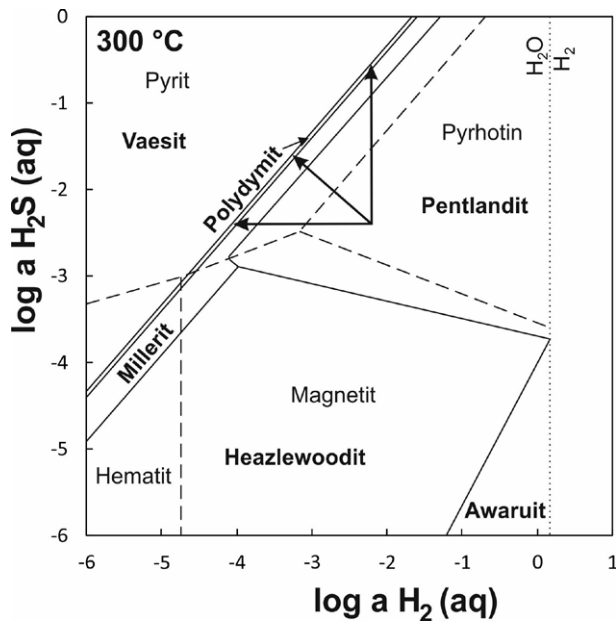
Clausthalit vytváří okrouhlé či mírně protažené inkluze buď uzavřené v kobaltinu, milleritu či naumannitu nebo v intergranulárách mezi chalkopyritem a milleritem či milleritem a siegenitem vzorku Ma-3 (obr. 4c,d,f). Dosahují velikosti maximálně prvních jednotek μm . Kromě

olova a selenu byl v clausthalitu WDS analýzami (tab. 3) zjištěn i zvýšený obsah S (5.42 a 5.83 hm. %), Bi (1.66 a 1.93 hm. %) a Ag (0.88 a 1.53 hm. %). V řádu desetin hm. % jsou zvýšené i obsahy Fe, Hg a Cu (tab. 3). Stanovený obsah síry odpovídá 43 mol. % galenitové molekuly. Obsahy síry i dalších příměsí jsou v námi analyzovaném clausthalitu vyšší než ve vzorku studovaném Dolníčkem a Ulmanovou (2018), chybí však příměs Te.

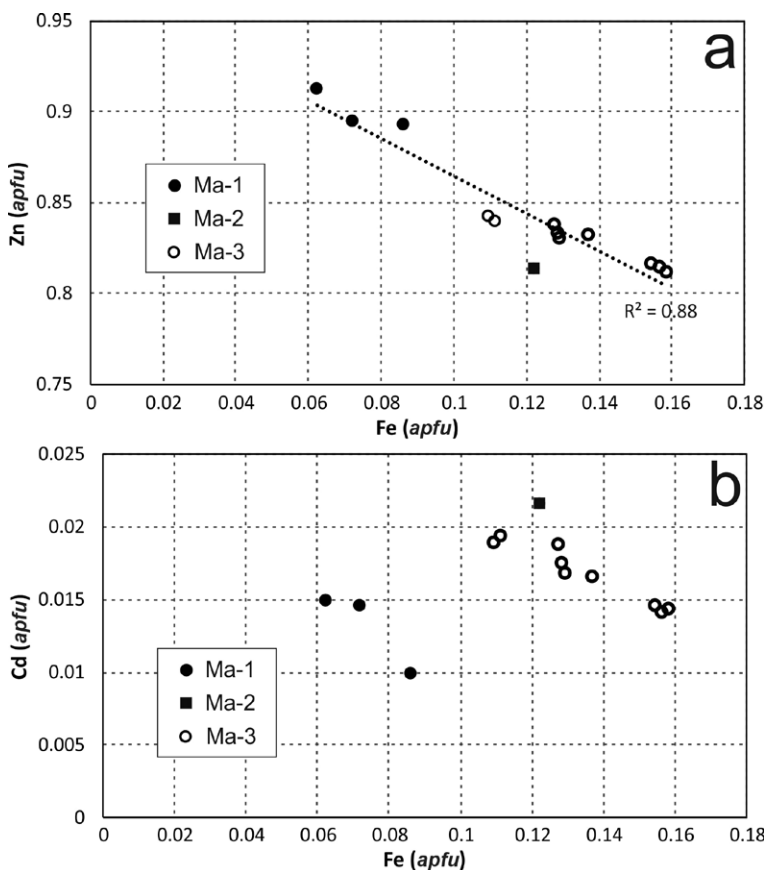
Naumannit vytváří nepravidelná, xenomorfně omezená zrna o velikosti maximálně 8 μm , v asociaci chalkopyritu, siegenitu a clausthalitu ve vzorku Ma-3 (obr. 4c,d). V BSE obraze se jeví jako homogenní. Čtyři bodové WDS analýzy (tab. 3) ukázaly významný obsah síry (2.40 - 2.80 hm. %) a dále mírně zvýšený obsah Cu (kolem 0.55 hm. %) a Te (0.2 - 0.4 hm. %). Stanovený obsah síry indikuje složení blízké rozhraní mezi aguilaritem (Ag_4SeS) a naumannitem (Ag_2Se), ale blíže k naumannitu (0.21 až 0.25 *apfu* S).

Tabulka 4 Příklady chemického složení pentlanditu (Pnt), milleritu (Mi), siegenitu (Sg) a kobaltinu (Cob). Obsahy v hm. %, hodnoty *apfu* jsou vypočítány na 17 *apfu* (pentlandit), 2 *apfu* (millerit), 7 *apfu* (siegenit), respektive 3 *apfu* (kobaltin).

An. č.	66	29	31	33	49	11	12	20	22	25	4	5	44	46	114
Vzorek	Ma-4	Ma-3	Ma-3	Ma-3	Ma-3	Ma-3	Ma-3	Ma-3	Ma-3	Ma-3	Ma-3	Ma-3	Ma-3	Ma-3	Ma-3
Minerál	Pnt	Mi	Mi	Mi	Mi	Mi	Sg	Sg	Sg	Sg	Sg	Cob	Cob	Cob	Cob
Pb	0.06	0.02	0.11	0.08	0.08	0.13	0.08	0.07	0.10	0.10	0.04	0.10	0.03	0.06	0.13
Ag	0.04	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.01	0.01	0.01	0.05	0.00	0.00	0.02
Sb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.16	0.14	0.03	0.03
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.06	0.02	0.02	0.01	0.04	0.03
Cu	0.02	0.35	0.20	0.36	0.13	0.33	0.29	0.19	0.40	0.28	0.07	0.09	0.06	0.08	0.25
Fe	32.06	1.17	1.21	1.38	0.57	2.17	2.36	1.86	2.27	1.75	0.52	0.65	0.34	1.06	2.21
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00
Co	0.34	0.95	0.78	0.69	0.43	18.50	19.17	20.07	18.87	19.75	23.49	21.86	21.53	22.76	20.60
Ni	33.78	63.10	63.01	63.08	63.84	37.26	36.57	36.32	37.06	36.29	11.73	13.03	13.40	11.48	11.44
Hg	0.03	0.00	0.06	0.02	0.00	0.10	0.03	0.00	0.03	0.04	0.00	0.00	0.02	0.00	0.04
Bi	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
Au	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.04	0.00	0.00	0.05	0.12	0.00	0.00	0.01
In	0.01	0.05	0.05	0.03	0.03	0.04	0.05	0.04	0.04	0.02	0.05	0.03	0.03	0.04	0.05
S	34.48	35.06	34.78	34.72	34.77	41.70	41.50	41.52	41.85	41.10	19.28	18.94	18.99	19.17	18.92
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	43.93	44.08	43.82	44.40	45.06
Se	0.07	0.00	0.25	0.03	0.02	0.02	0.00	0.00	0.01	0.01	0.44	0.97	1.11	0.76	0.84
Te	0.04	0.07	0.05	0.06	0.07	0.04	0.05	0.03	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Celkem	100.96	100.77	100.49	100.45	99.98	100.38	100.21	100.17	100.70	99.46	99.69	100.12	99.47	99.91	99.65
Pb	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001
Ag	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Sb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.002	0.000	0.000
Sn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
Cu	0.003	0.005	0.003	0.005	0.002	0.016	0.014	0.009	0.019	0.014	0.002	0.002	0.002	0.002	0.007
Fe	4.369	0.019	0.020	0.023	0.009	0.118	0.129	0.102	0.124	0.097	0.015	0.020	0.010	0.032	0.066
Zn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000
Co	0.044	0.015	0.012	0.011	0.007	0.957	0.993	1.040	0.972	1.032	0.663	0.618	0.611	0.642	0.585
Ni	4.379	0.972	0.975	0.976	0.991	1.935	1.902	1.889	1.917	1.903	0.332	0.370	0.382	0.325	0.326
Hg	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Bi	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Au	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
In	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Catsum	8.805	1.011	1.011	1.015	1.010	3.032	3.045	3.044	3.035	3.050	1.014	1.015	1.007	1.004	0.987
S	8.185	0.989	0.986	0.984	0.989	3.966	3.953	3.955	3.963	3.948	1.000	0.984	0.990	0.995	0.987
As	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.975	0.980	0.978	0.986	1.006
Se	0.007	0.000	0.003	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.009	0.020	0.024	0.016	0.018
Te	0.002	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ansum	8.194	0.989	0.989	0.985	0.990	3.967	3.955	3.956	3.963	3.949	1.984	1.984	1.992	1.997	2.011



Obr. 5 Diagram aktivita H_2 versus aktivita sulfanu pro teplotu 300 °C (Klein a Bach 2009). Plnými čarami jsou znázorněny hranice stability Ni-fází (popisky tučným textem), čárkovanými čarami hranice stability fází v systému Fe-O-S (popisky normálním textem), tečkovanou čarou pak hranice stability vody. Šipky naznačují možné scénáře vývoje při přechodu od minerální asociace vzorku Ma-2 k minerální asociaci vzorku Ma-3. Poznámka: studovaný siegenit $(Ni,Co)_3S_4$ je niklem bohatým členem izomorfní řady linnéit Co_3S_4 – polydymit Ni_3S_4 .



Obr. 6 Grafické znázornění variací v chemismu sfaleritu z alpských žil z Markovic. a - diagram Zn vs. Fe, b - diagram Fe vs. Cd.

Diskuse

Sulfidická mineralizace a její vztah k minerálnímu složení žil

Získané výsledky ukazují, že v alpských žilách z Markovic se vyskytuje velmi zajímavá pestrá asociace sulfidických minerálů. Kromě dříve v literatuře uváděných sulfidů (sfalerit, pyrit, pyrhotin, chalkopyrit) byla z běžných fází zaznamenána i přítomnost markazitu a několika méně běžných sulfidů (resp. sulfoarzenidů) s vysokými obsahy Co a Ni (millerit, siegenit, pentlandit, kobaltin). V nově studovaných vzorcích se dále podařilo potvrdit i přítomnost nedávno popsáno clausthalitu (Dolníček, Ulmanová 2018), který je navíc v námi studovaném materiálu doprovázen dalším vzácným selenidem - naumannitem.

Z dané asociace sulfidů je pozoruhodný zejména výskyt pentlanditu, který je typickým minerálem likvačních magmatogenních sulfidických mineralizací (např. Anthony et al. 1990), vznikajících utužením sulfidické taveniny odmišlené z ultrabazické silikátové taveniny za teplot nad 1000 °C. Novější práce však ukázaly, že pentlandit může být i součástí žilkovitých mobilizátů, které mají zjevně hydrotermální původ (např. Thalhammer et al. 1986). Možnost hydrotermálního původu pentlanditu byla následně definitivně potvrzena i jeho úspěšnou hydrotermální syntézou (Sugaki a Kitakaze 1990). Mírná nestechiometrie analyzovaného pentlanditu ve smyslu přebytku síry oproti kovům je obvyklá u niklem bohatých pentlanditů (Kaneda et al. 1986).

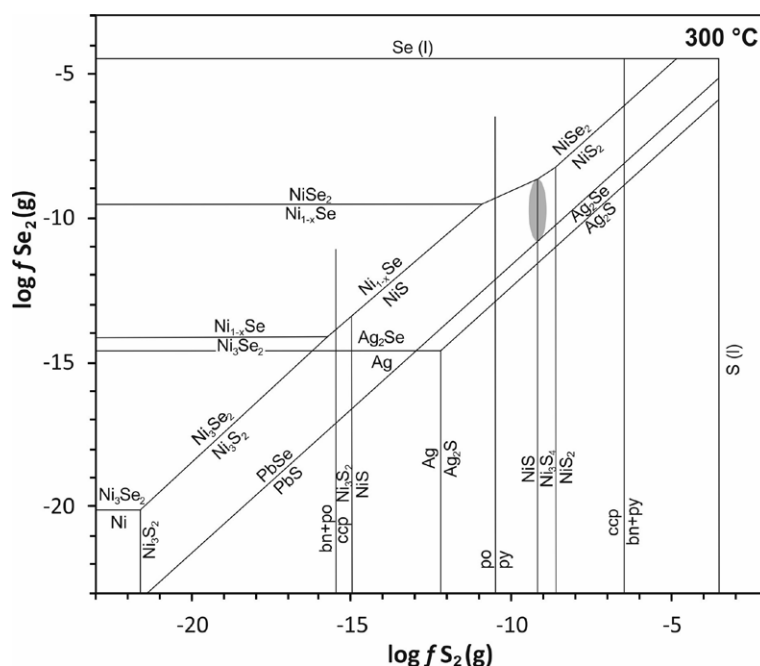
Unikátní je v daném minerogenetickém prostředí silikátů bohaté alpské žíly nález naumannitu, který je charakteristickým minerálem stříbrem bohatých a sírou defi-

citních rudních žil, v nichž asociuje hlavně s dalšími selenidy, Ag-minerály, obecnými sulfidy, křemenem a karbonáty (Anthony et al. 1990).

Mineralogicky nejzajímavější se z pohledu pestrosti sulfidické minerální asociace jeví žíly typu II, charakterizované vysokým obsahem tmavých silikátů (pyroxenu, amfibolu, epidotu) a jen relativně malým podílem světlých minerálů (živců, křemene, karbonátu). V těchto vzorcích lze většinou konstatovat i nejvyšší obsahy izomorfních příměsí v sulfidických minerálech. Je možné, že tyto skutečnosti mají souvislost s vyšší teplotou vzniku těchto žilných výplní (viz hojná přítomnost parageneticky nejstarších silikátových fází - pyroxenu a amfibolu).

Poznámky ke genezi nerostné asociace

Charakteristickými prvky studovaných sulfidických asociací jsou měď, nikl a kobalt, které jednak představují hlavní komponenty řady minerálních fází (chalkopyrit, millerit, siegenit, kobaltin, pentlandit) a jednak jsou často přítomny i jako minoritní příměsí v dalších sulfidických fázích (pyrit, markazit, sfalerit, pyrhotin, chalkopyrit). Zvýšené koncentrace Ni byly navíc ve studovaných vzorcích opakovaně zjištěny i v chloritech (např. ve vzorku Ma-2 dosahují obsahy NiO v chloritu až 1.82 hm. %; nepubl. data autorů). Je otázkou, nakolik mohly být samotné zdejší amfibolity zdrojem dostatečného množství



Obr. 7 Diagram fugacity síry versus fugacity selenu pro teplotu 300 °C znázorňující stabilitu vybraných ryzích kovů, sulfidů a selenidů Ag, Ni, Fe a Cu (Simon a Essene 1996, upraveno). Šedé pole vymezuje oblast, v níž je stabilní minerální asociace vzorku Ma-3. Poznámka: studovaný siegenit $(\text{Ni},\text{Co})_3\text{S}_4$ je niklem bohatým členem izomorfní řady linnéit Co_3S_4 - polydymit Ni_3S_4 .

těchto prvků pro krystalizaci takto Ni- a Co- obohacených žilných mineralizací. Z tohoto pohledu poměry na lokalitě poněkud připomínají nerostné asociace v serpentinizovaných peridotitech (srov. Frost 1985; Kaneda et al. 1986; Sugaki a Kitakaze 1990; Klein, Bach 2009). Tělesa serpentinitů, respektive serpentinizovaných peridotitů bývají často v prostorové asociaci s ortoamfibolity, domníváme se tedy, že geochemický charakter zdejší alpské mineralizace může signalizovat blízkost takového (meta) ultrabazického tělesa. Z něho pak mohly být tyto prvky hydrotermálními fluidy mobilizovány a zčásti přineseny i do okolních amfibolitů.

Výrazně odlišné minerální složení sulfidických asociací v jednotlivých vzorcích je pravděpodobně odrazem odlišných podmínek vzniku. Výrazné změny fyzikálně-chemických parametrů mateřských fluid lze názorně ilustrovat například na mineralogicky rozdílných asociacích s Fe-Ni sulfidy ve vzorcích Ma-3 a Ma-4. Přejít od minerální asociace pentlandit + pyrhotin (vzorek Ma-4) k asociaci siegenit + millerit (vzorek Ma-3) musel být za předpokladu nezměněné teploty doprovázen buď nárůstem fugacity kyslíku minimálně o cca jeden řád, nebo nárůstem aktivity síry taktéž o minimálně cca jeden řád, případně i kombinací změny obou zmiňovaných parametrů (srov. obr. 5). Nárůst aktivity kyslíku ve fluidech během vývoje mineralizace lze také doložit na chemismu hlavních silikátů, v nichž poměr $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ postupně narůstal v souladu s paragenetickou posloupností pyroxen - amfibol - epidot (Dolníček, Ulmanová 2018; nepubl. data autorů). Variacím redox potenciálu nasvědčují i variabilní obsahy síry v clauthalitech z různých vzorků (Dolníček, Ulmanová 2018 uvádějí obsahy 0.02 - 0.18 apfu S; v této práci byly zjištěny obsahy kolem 0.43 apfu S). Naproti tomu dokladem vysoké aktivity síry ve fluidech může být instruktivní příklad zatlačování chloritu markazitem ve vzorku Ma-2 (obr. 2b-d). Texturní vztahy indikují, že jde o proces tzv. sulfurizace silikátu, k němuž dochází v podmínkách vysoké koncentrace redukované síry kombinované s nízkou koncentrací železa v hydrotermálním roztoku, které je v důsledku toho čerpáno ze zatlačovaného silikátu (Alonso-Azcárate et al. 1999). Dokladem tohoto mechanismu vzniku markazitu může být i neobvykle vysoký obsah Ni

v markazitu, zděděný z původního chloritu v tomto vzorku (viz zmínka o chemismu chloritu v předchozím odstavci).

Na přítomnost minimálně dvou epizod vývoje ukazuje i chemické složení sfaleritu. Vzájemně dobře srovnatelné chemické složení mají sfalerity ze vzorků Ma-2 a Ma-3, zatímco ve vzorku Ma-1 je ve sfaleritu přítomno mnohem méně Cd i Fe (viz obr. 6). Je však zajímavé, že generelní trend definovaný prostorovou distribucí dat je v obou skupinách dat shodný (obr. 6b). Kolísající obsahy železa ve sfaleritu mohou odrážet mj. i změny v aktivitě síry v matečných fluidech. Chemické složení markovického sfaleritu je odlišné od sfaleritů nedalekého kutnohorského rudního revíru, které se vyznačují mnohem vyššími obsahy Fe (11 - 14 hm. %) a Mn (0.2 - 1 hm. %; Hak et al. 1964; Novák, Kvaček 1964).

Výskyt rovnovážné asociace chalkopyrit - siegenit - millerit - clauthalit - naumannit (obr. 4c) indikuje velmi úzké možné rozmezí hodnot fugacit síry a selenu v matečných fluidech během krystalizace rudní minerální asociace ve vzorku Ma-3. Při teplotě 300 °C činí hodnota $f \text{S}_2(\text{g})$ cca 10^{-9} bar a hodnota $f \text{Se}_2(\text{g})$ může nabývat hodnot mezi cca $10^{-8.5}$ a 10^{-11} bar (obr. 7). Velmi blízká pozice hranic stability fázových dvojic $\text{PbS}-\text{PbSe}$ a $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{Se}$ v diagramu $f \text{S}_2 - f \text{Se}_2$ (obr. 7) dobře vysvětluje společný výskyt clauthalitu a naumannitu v námi studovaném vzorku.

Závěr

Během revizního výzkumu sulfidické mineralizace alpských žil v lomu Markovice byly nově nalezeny ze sulfidů markazit, pentlandit, siegenit, millerit a kobaltin a ze selenidů naumannit. Dále byla potvrzena přítomnost většiny dřívě v literatuře uváděných sulfidů (sfaleritu, pyrhotinu, chalkopyritu) a clauthalitu. Mineralogicky nejpestřejší jsou rudní asociace ve vzorcích bohatých na tmavé silikáty (pyroxen, amfibol), zatímco vzorky žiloviny tvořené zejména světlými minerály (křemen, živce, kalcit) jsou co do počtu přítomných sulfidických fází výrazně jednodušší. Generelně shodný trend lze konstatovat, i pokud jde o množství izomorfních příměsí vázaných v sulfidech. Obě tyto skutečnosti pravděpodobně souvisí i s rozdílnou

temperovaností matečných fluid, která mohla významně ovlivňovat míru interakce s okolním horninovým prostředím, z něhož byly rudní prvky cirkulujícími fluidy vyluhovány. Vzhledem ke specifickým geochemickým rysům studované rudní mineralizace (bohaté na Cu, Ni, Co a Se) nelze vyloučit, že část rudních prvků může pocházet i z (meta)ultrabazických hornin. Značná pestrost minerálního složení jednotlivých vzorků a chemického složení jednotlivých minerálních fází poukazují na významné změny ve fyzikálně-chemických parametrech matečných fluid, jmenovitě zejména teploty, pH, fugacity kyslíku a fugacity síry.

Poděkování

Autoři děkují vedení lomu Markovice za laskavé umožnění odběru vzorků k výzkumu. Práce na článku byly finančně podpořeny Ministerstvem kultury ČR v rámci institucionálního financování výzkumné organizace Národní muzeum (00023272 - cíl DKRVO 2018/01). Recenzentům M. Drábkovi a R. Pažoutovi děkujeme za připomínky, které přispěly k vylepšení rukopisu.

Literatura

- ALONSO-AZCÁRATE J, RODAS M, BOTTRELL SH, RAISWELL R, VELASCO F, MAS JR (1999) Pathways and distances of fluid flow during low-grade metamorphism: evidence from pyrite deposits of the Cameros Basin, Spain. *J Metamorph Geol* 17: 339-348
- 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, KODĚRA M, KOPECKÝ L, NĚMEC D, PADĚRA K, PETRÁNEK J, SEKANINA J, STANĚK J, ŠIMOVÁ M: Mineralogie Československa: 405-419. Academia Praha
- 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)
- DOLNÍČEK Z, ULMANOVÁ J (2018) Texturně neobvyklá Cu sulfidická mineralizace a doprovodné minerály z alpské žíly od Markovic u Čáslavi. *Bull Mineral Petrolog* 26: 78-89
- FIŠERA M (2000) Alpská parageneze - klasifikace, typy a naleziště v České republice. *Bull Mineral petrol odd Nár muz (Praha)* 8: 23-40
- FROST BR (1985) On the stability of sulfides, oxides, and native metals in serpentinite. *J Petrol* 26: 31-63
- HAK J, TRDLIČKA Z, LITOMISKÝ J (1964) Chemismus sfaleritu z rejského pásma u Kutné Hory. *Sbor geol věd, technol geoch* 4: 37-61
- KANEDA H, TAKENOUCI S, SHOJI T (1986) Stability of pentlandite in the Fe-Ni-Co-S system. *Mineral Deposita* 21: 169-180
- KLEIN F, BACH W (2009) Fe-Ni-Co-O-S phase relations in peridotite-seawater interactions. *J Petrol* 50: 37-59
- KRATOCHVÍL J (1961) Topografická mineralogie Čech IV (L-N). Nakladatelství ČSAV. Praha
- NOVÁK F, DRÁBEK M (1964) Rozšíření sulfidického zrudnění v širším okolí Čáslavi a Kutné Hory. *Práce muz Kut Hoře* 5: 18-28
- NOVÁK F, KVAČEK M (1964) Geochemie sfaleritu z turkaňského pásma v kutnohorském rudním obvodu. *Sbor geol věd, technol geoch* 4: 7-35
- POUCHOU J L, PICHOR F (1985) "PAP" (φρZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: ARMSTRONG JT (ed.) *Microbeam Analysis*: 104-106. San Francisco Press, San Francisco
- RŮŽIČKA Č (1947) Lomy a nerosty čáslavského okolí. *Podoubaví* 15: 70-74
- SIMON G, ESSENE EJ (1996) Phase relations among selenides, sulfides, tellurides, and oxides; I. Thermodynamic properties and calculated equilibria. *Econ Geol* 91: 1183-1208
- SUGAKI A, KITAKAZE A (1990) Hydrothermal synthesis of pentlandite. In: MARUMO F (ed.) *Dynamic processes of material transport and transformation in the Earth's interior*: 113-117. Terra scientific publishing Co. Tokyo
- THALHAMMER O, STUMPFL EF, PANAYIOTOU A (1986) Post-magmatic, hydrothermal origin of sulfide and arsenide mineralizations at Limassol Forest, Cyprus. *Mineral Deposita* 21: 95-105
- VRÁNA S, JANOUŠEK V, LACIOK A, HALODOVÁ P, ŽÁK L (2016) Metamorfní reakce epidotu v žilách alpského typu na granát-anortitové symplektity: Markovice, kutnohorské krystalinikum. *Bull mineral petrol odd Nár Muz (Praha)* 24: 224-229