

Tetraedrit z Únětic - Holého vrchu u Prahy jako zdroj mědi supergenní mineralizace s azuritem a malachitem v proterozoických břidlicích

Tetrahedrite from Únětice - Holý vrch near Prague, a probable source of copper for supergene mineralization with azurite and malachite in Proterozoic shales

DALIBOR VELEBIL* A ZDENĚK DOLNÍČEK

Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice;
*e-mail: dalibor_velebil@nm.cz

VELEBIL D, DOLNÍČEK Z (2018) Tetraedrit z Únětic - Holého vrchu u Prahy jako zdroj mědi supergenní mineralizace s azuritem a malachitem v proterozoických břidlicích. Bull Mineral Petrolog 26(1): 37-42. ISSN 2570-7337

Abstract

The Únětice - Holý vrch site is one of five known occurrences of azurite and malachite in Proterozoic sedimentary rocks north of Prague. A grain of tetrahedrite 500 μm in size, partly replaced by supergene products (azurite, Cu-enriched "limonite", and a Cu-Fe oxide with composition close to delafossite), was found in the matrix of Proterozoic shale from this site. This mineral is a probable source of copper for supergene Cu-mineralization which was formerly found as coatings of azurite and malachite in joints of shales. Analyzed grain of tetrahedrite gave an empirical formula $(\text{Cu}_{5.99}\text{Ag}_{0.01})_{\Sigma 6.00}[\text{Cu}_{4.00}(\text{Fe}_{1.53}\text{Cu}_{0.44}\text{Pb}_{0.02}\text{Hg}_{0.01})_{\Sigma 2.00}]_{\Sigma 6.00}(\text{Sb}_{3.73}\text{As}_{0.26})_{\Sigma 3.99}(\text{S}_{13.07}\text{Se}_{0.05})_{\Sigma 13.12}$.

Key words: tetrahedrite, delafossite, azurite, malachite, Teplá-Barrandian Unit, Proterozoic, Bohemian Massif, Czech Republic

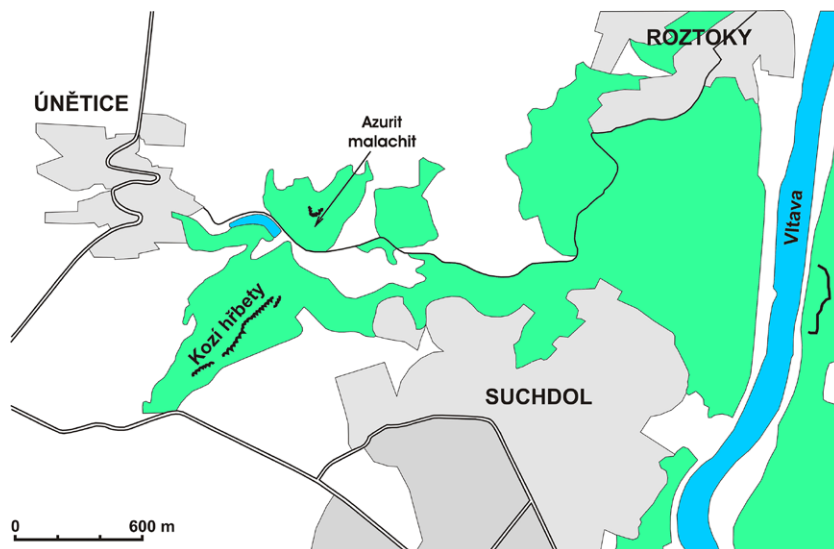
Obdrženo: 16. 4. 2018; přijato: 10. 7. 2018

Úvod

V roce 1994 objevili Michal Šípek a Pavel Škácha výskyt atraktivních ukávek azuritu a malachitu na puklinách proterozoických břidlic, v blízkosti tělesa buližníku na Holém vrchu v Tichém údolí, v katastru obce Únětice (Velebil, Sejkora 2007) - obrázek 1. Lokalita je situována jen několik desítek metrů za hranicí území města Prahy (souřadnice 50.1483056°N, 14.3672056°E). Není to přitom jediný výskyt obdobné mineralizace v proterozoických horninách v oblasti na sever od Prahy; již dříve byly zjištěny výskyty karbonátů mědi v buližnicích na nedalekých Kozích hřbetech u Suchdola (Láznička 1963; Václav Cílek - vzorek malachitu, Národní muzeum P1N 88028, nález v roce 1986), v Kojeticích j. od Neratovic (Kratochvíl 1912; Klein, Paděra 1953), na vrchu Ládví u Ďáblic (Láznička 1963, 1964), a v Líbeznicích jv. od Odolena Vody (Velebil, Sejkora 2007), přičemž zejména výskyty v Kojeticích a Líbeznicích byly poměrně bohaté.

Lokalita Únětice - Holý vrch se stala vyhledávaným cílem sběratelů minerálů (obr. 2). Dlouho přitom nebyl patrný primární zdroj mědi pro supergenní Cu-mineralizaci. Až po jisté době se podařilo zjistit ojedinělá, okem sotva patrná zrna kovově šedě-

ho minerálu vtroušená v základní hmotě proterozoických břidlic, přičemž tento minerál byl považován za chalkozín. Odhad determinace domnělého sulfidu se zprvu nedařilo ověřit, protože jeho nepatrná zrna na vzduchu rychle tmavě nabíhala a posléze je nebylo možné ve vzorcích horniny znovu lokalizovat a tím pádem ani separovat na případný výzkum. Výjimkou byl jediný, relativně bohatší vzorek méně než jeden milimetr velkého kovově šedého zrna doprovázeného povlakem azuritu na trhlinách asi 3 cm



Obr. 1 Situace výskytu Cu - mineralizace na Holém vrchu u Únětic.



Obr. 2 Únětice - Holý vrch, odlámaný skalní výchoz proterozoických břidlic, naleziště azuritu a malachitu. Foto: B. Bureš 2006



velkého úlomku horniny. Ze vzorku byl zhotoven nábrus pro následný výzkum chemického složení primárního sulfidického minerálu. Výsledky tohoto studia, popis mineralizace a interpretace vzniku měděné mineralizace na lokalitě Únětice - Holý vrch jsou prezentovány v tomto článku.

Lokalita Únětice - Holý vrch

Malachit a azurit se vyskytují na puklinách a trhlinách prokřemenělých proterozoických drob až prachovců kralupsko-zbraslavské skupiny Barrandienu (blovické souvrství) v těsné blízkosti buližnickového tělesa Holého vrchu. Někdy oba minerály infiltrují drobné dutiny v tenkých křemených žilkách, které vyhojují pukliny v břidlicích. Buližnicková skála Holého vrchu je pokračováním tělesa buližnicku vystupujícího na opačné straně Tichého údolí (resp. na opačném břehu Únětického potoka) v podobě tzv. Kozích hřbetů.

Azurit tvoří až jeden dm^2 velké, převážně jemně krystalické povlaky. Nalezeny byly i jeho bohaté, zřetelně krystalické masivní agregáty, hrubě krystalické kůry (obr. 3), bohaté skupiny velmi drobných, dokonale omezených lesklých krystalů, ploché radiálně paprscité agregáty do pěti milimetrů v průměru, vzácněji i polokulovité agregáty velikosti do dvou milimetrů seskupené na ploše až 2×1 cm, dále izolované až dva milimetry velké, dokonale omezené izometrické, tabulkovité (obr. 4) nebo sloupkovité krystaly velikosti do tří milimetrů a také až dva milimetry velké pseudomorfózy po oktaedrech pravděpodobně kupritu.

Malachit je o něco méně hojný. Kromě povlaků (často vláknitých) tvoří ploché i polokulovité, radiálně paprscité agregáty do 10 mm v průměru, radiálně uspořádané vláknité až stébelnaté agregáty (obr. 5) až 1.5 cm velké, dále neuspořádané

Obr. 3 Azurit, Únětice - Holý vrch, 4×2 cm velká kůra na puklině břidlice, nalezeno 1995 (Národní muzeum P1N 83.385). Foto: D. Velebil.

Obr. 4 Azurit, Únětice - Holý vrch, skupina krystalů velikosti okolo 0.5 mm. Foto: B. Bureš, šířka záběru 6 mm.

shluky drobných jehliček až čtyři milimetry dlouhých, vzácněji také až 2 mm velké perimorfózy po vyloužených oktaedrech kupritu (obr. 6). V několika vzorcích byly dokonce nalezeny uprostřed malachitových perimorfóz i relikty *kupritu*. Pěkné jsou ploché, radiálně paprscité agregáty malachitu uprostřed povlaků jemnozrnného azuritu.

Ojediněle byly na lokalitě nalezeny až 10 mm velké pseudomorfózy malachitu patrně po keříčkovitých agregátech mědi nebo kupritu - obrázek 7 (Bohuslav Bureš 2014, osobní sdělení). Kromě toho se na lokalitě vyskytuje *goethit* v podobě až tři milimetry dlouhých černých jehlic v drobných dutinách tenkých žilek křemene, dutiny jsou porostlé drobnými krystaly *křemene* (Mašín 1993-99).

Metodika výzkumu a charakteristika studovaného vzorku

Chemické složení minerálů ve vzorku bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha) za podmínek: vlnové disperzní analýza, napětí 25 kV, proud 20 nA, průměr svazku 2 μm , standardy a použité analytické linie: CuFeS_2 ($\text{SK}\alpha$), Ag ($\text{AgL}\alpha$), Bi ($\text{BiL}\alpha$), CdTe ($\text{CdL}\alpha$), Co ($\text{CoK}\alpha$), CuFeS_2 ($\text{CuK}\alpha$), FeS_2 ($\text{FeK}\alpha$), HgTe ($\text{HgL}\alpha$), NiAs ($\text{AsL}\beta$), Ni ($\text{NiK}\alpha$), NaCl ($\text{ClK}\alpha$), PbS ($\text{PbM}\alpha$), PbSe ($\text{SeL}\beta$), Sb_2S_3 ($\text{SbL}\alpha$), ZnS ($\text{ZnK}\alpha$), Mn ($\text{MnK}\alpha$), Sn ($\text{SnL}\alpha$), Au ($\text{AuM}\alpha$). Prvky, které nejsou uvedeny v tabulkách, byly rovněž měřeny, ale jejich obsahy byly pod detekčním limitem (obvykle mezi 0.02 - 0.05 hm. %, v případě Hg, As, Se, Au a Pb mezi 0.08 a 0.2 hm. %). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

Obr. 5 Malachit, Únětice - Holý vrch, až 3 mm paprscitě vláknité agregáty. Foto: D. Velebil.

Obr. 6 Malachit, Únětice - Holý vrch, až 1,5 mm velké perimorfózy na vyloužených oktaedrech kupritu. Foto: D. Velebil.

Obr. 7 Malachit, Únětice - Holý vrch, keříčkovité pseudomorfózy. Foto: B. Bureš, šířka záběru 6 mm.

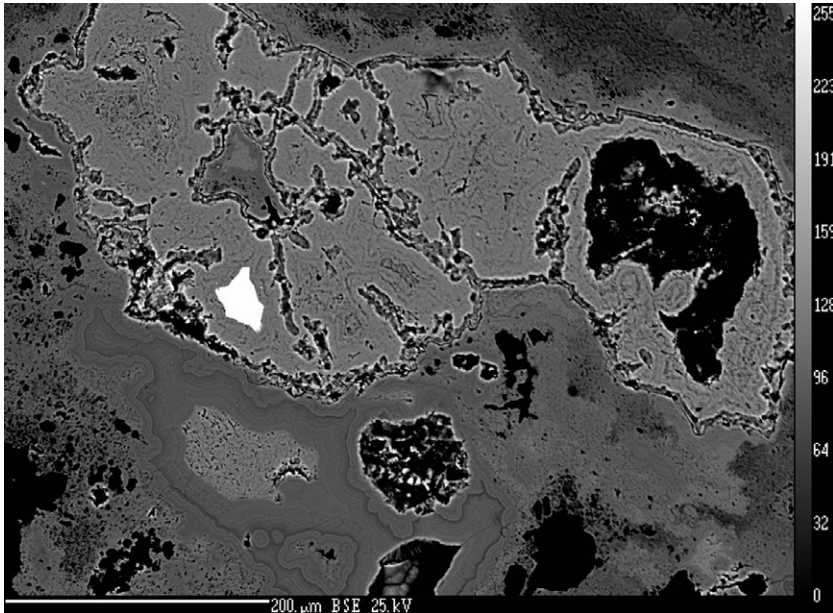


Sulfidický minerál tvoří v nábrusu mírně protažené nepravidelně omezené zrna o velikosti 0.5 mm, které je z větší části už pseudomorfováno sekundárními fázemi

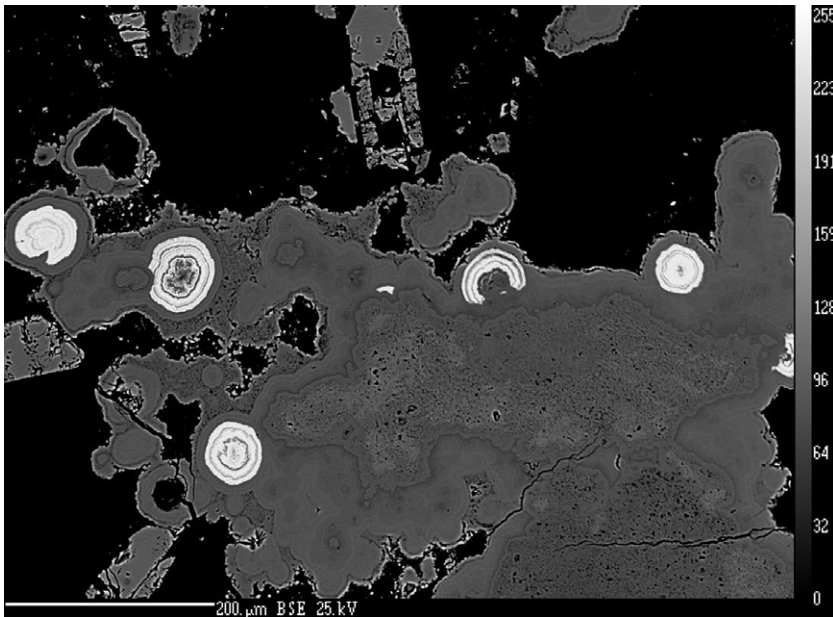
(obr. 8). Z původního sulfidu zůstal zachován jen nepravidelný, cca 50 µm velký relikt. Kvantitativní chemická analýza prokázala, že studované zrna odpovídá složením

minerálu *tetraedritu*. Z průměru tří bodových analýz (tab. 1) byly vypočteny hodnoty *apfu*; empirický vzorec zkoumaného zrna tetraedritu lze vyjádřit jako: $(\text{Cu}_{5.99}\text{Ag}_{0.01})_{\Sigma 6.00} [\text{Cu}_{4.00}(\text{Fe}_{1.53}\text{Cu}_{0.44}\text{Pb}_{0.02}\text{Hg}_{0.01})_{\Sigma 6.00} (\text{Sb}_{3.73}\text{As}_{0.26})_{\Sigma 3.99} (\text{S}_{13.07}\text{Se}_{0.05})_{\Sigma 13.12}$ (přepočet na sumu kationtů = 16). Tetraedrit lze charakterizovat jako mědi relativně bohatý, neobvyklá je naprostá nepřítomnost Zn. Jinak studovaný tetraedrit složením nevybočuje z běžného průměru obvyklých tetraedritů.

Zrna tetraedritu je zatlačováno jemnozrnnou směsí azuritu a „limonitu“. Jedna provedená bodová analýza azuritu (analýza č. 4 v tab. 2) ukázala zvýšené obsahy Sb, As a Fe, jež je obtížné interpretovat - je možné, že jsou způsobeny malou příměsí další supergenní fáze (či fází) v daném analyzovaném „bodě“. Celé částečně pseudomorfované zrna tetraedritu je uloženo v limonitu, který v BSE obraze vykazuje často velmi detailní růstovou zonálnost. Zonalita může být způsobena variabilním stupněm hydratace oxidů Fe nebo kolísajícím obsahem sorbovaných těžkých kovů, jejichž přítomnost (zejména mědi) byla potvrzena i bodovou analýzou (an. č. 5 v tab. 2). V limonitové hmotě bylo nalezeno i několik sférických, detailně koncentricky zonálních agregátů o velikosti až 70 µm (obr. 9), tvořených Cu-Fe oxidy. Ve složení těchto agregátů značně převažuje v BSE obraze světlá fáze, z níž byly naměřeny tři bodové analýzy (tab. 2, an. 6-8). Chemické složení (atomový poměr Cu:Fe rovný 1:1) i charakter prostředí výskytu této fáze by nasvědčovaly, že by mohlo jít o delafossit. Nižší analytické sumy (kolem 95 hm. %) by bylo možné vysvětlit



Obr. 8 Tetraedrit, cca 50 µm velký relikt (bílý) zrna zatlačovaného směsí azuritu a limonitu, obklopeného limonitem v BSE obraze. Foto: Z. Dolníček.



Obr. 9 Zonální sférické agregáty Cu-Fe oxidů obklopené limonitem v BSE obraze. Foto: Z. Dolníček.

Tabulka 1 Chemické složení tetraedritu z Únětic a příslušné hodnoty *apfu* vypočítané na sumu 16 kationtů

hm. %	Ag	Cu	Pb	Hg	Zn	Fe	Sb	As	Bi	S	Se	Total
1	0.05	40.52	0.28	0.11	0.00	5.26	27.40	1.23	0.00	25.32	0.36	100.5
2	0.07	40.34	0.29	0.15	0.00	5.05	27.65	1.30	0.00	25.54	0.26	100.7
3	0.06	40.27	0.37	0.00	0.00	5.29	27.95	1.02	0.00	25.71	0.04	100.7
<i>apfu</i>												
1	0.01	10.45	0.02	0.01	0.00	1.54	3.69	0.27	0.00	12.95	0.07	
2	0.01	10.44	0.02	0.01	0.00	1.49	3.74	0.29	0.00	13.10	0.05	
3	0.01	10.40	0.03	0.00	0.00	1.56	3.77	0.22	0.00	13.16	0.01	

Tabulka 2 Chemické složení azuritu (analýza č. 4), limonitu (an. č. 5), fáze blízké delafossitu (an. č. 6-8) a hydratovaného Cu-Fe oxidu (an. č. 9) z Únětic a hodnoty apfu vypočítané na základ uvedeného počtu atomů kyslíku.

Anal.	SO ₃	Sb ₂ O ₅	As ₂ O ₅	Au ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZnO	CoO	NiO	MnO	PbO	CuO	Cu ₂ O	Total
4	0.11	2.16	0.49	0.00	4.37	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	68.21		75.44
5	0.07	1.05	0.00	0.10	72.50	0.05	0.05	0.07	0.02	0.10	3.90		77.91
6	0.07	0.11	0.00	0.09	49.97	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00		44.74	95.02
7	0.08	0.11	0.00	0.00	50.42	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00		44.06	94.70
8	0.04	0.14	0.00	0.09	50.85	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00		43.74	94.91
9	0.14	0.73	0.00	0.09	53.60	0.00	0.04	0.04	0.02	0.08	23.86		78.60

	S	Sb	As	Au	Fe	Zn	Co	Ni	Mn	Pb	Cu	Total	O
4	0.001	0.013	0.004	0.000	0.055	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.867	0.942	1
5	0.002	0.014	0.000	0.001	1.898	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.103	2.023	3
6	0.001	0.001	0.000	0.001	0.995	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.994	1.994	2
7	0.002	0.001	0.000	0.000	1.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.977	1.983	2
8	0.001	0.001	0.000	0.001	1.006	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.966	1.976	2
9	0.004	0.010	0.000	0.001	1.603	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.716	2.338	3

částečnou hydratací nebo mikroporézním charakterem této fáze. V BSE obraze tmavší jádra a tmavší růstové zóny popisovaných sférických agregátů jsou pak tvořeny více hydratovanými Cu-Fe oxidy s větším zastoupením železa a menším obsahem mědi (tab. 2, an. 9). Oproti analýzám tetraedritu zaujme přítomnost Au v Cu-Fe oxidech a v limonitu - průměrně 0.08 hm. % (pod detekčním limitem až 0.10 hm. %); naproti tomu všechny tři analýzy tetraedritu měly obsah Au pod detekčním limitem.

Závěr

Nález tetraedritu z Únětic - Holého vrchu je prvním zjištěním tohoto minerálu v proterozoických horninách severního křídla Barrandienské oblasti. Na lokalitě Kojetice (bulžnickový lom u hřbitova) byl kromě azuritu a malachitu nalezen chalkozín, bornit a covellin (Klein, Paděra 1953), v bulžnických na Kozích hřbetech byla zjištěna přítomnost chalkopyritu (Láznička 1963). V kalcitových žilách pronikajících proterozoickými břidlicemi v lomu Klecany s. od Prahy byl nalezen pyrit, pyrotin, arsenopyrit, chalkopyrit, galenit, sfalerit, antimonit a millerit (Velebil, Šípek 1996). Na lokalitách Ládví u Ďáblic a Líbeznice se vyskytl pouze malachit a azurit (Láznička 1963, 1964; Velebil, Sejkora 2007). Všechny jmenované lokality jsou stratigraficky součástí blovického souvrství kralupsko-zbraslavské skupiny svrchního proterozoika.

Vznik polymetalické sulfidické mineralizace v Klecanech a měděného zrudnění v Kojeticích a Líbeznicích je připisován hydrotermální aktivitě v aureole tzv. dolnovltavského plutonu (Velebil, Sejkora 2007). Je to zatím víceméně hypotetické těleso granitoidu skryté pod proterozoickými prachovými břidlicemi a drobnými zhruba v prostoru mezi Neratovicemi, Kralupy nad Vltavou a Prahou. Jeho součástí má být na povrch vystupující neratovický komplex a další drobnější výskyty granitoidů v Chabrech, u Hoštic, Odolena Vody a v Klecanech (Fediuk 1994, 2005).

Přítomnost mikroskopických zrn tetraedritu vtoušených přímo v základní hmotě proterozoických břidlic v blízkosti tělesa bulžnicku na lokalitě Únětic - Holý vrch ovšem naznačuje možnost, že Cu-zrudnění je synsedimentární, spojené s hydrotermálním vznikem bulžnicků z horkých vývěrů na mořském dně, jak je vznik těchto hornin obvykle vykládán (např. Chlupáč et al. 2002). Azu-

rit a malachit vznikly až po tektonickém rozpuštění hornin a vyhojení některých trhlin křemenem. Analogicky by bylo možné hledat zdroj měděného zrudnění na ostatních lokalitách (Kojetice, Kozí hřbety, Ládví, Líbeznice) rovněž v proterozoických břidlicích v okolí bulžnickových těles, do nichž byla remobilizovaná měď přemístěna druhotně a uložena v podobě minerálů typu chalkozínu či bornitu a nápadného azuritu a malachitu. Puklinová mineralizace s karbonáty mědi byla na lokalitách Kojetice, Ládví a Líbeznice nalezena v malých starých lomech na bulžnicku, který byl pro svou odolnost dobýván jako kvalitní kamenivo, zatímco mikroskopické zrudnění v okolních břidlicích mohlo zůstat nepovšimnuto, jako tomu bylo po nějakou dobu i na lokalitě Únětic - Holý vrch. Chemické složení proterozoických břidlic teplesko-barrandienské oblasti studoval Pašava (2000), který zjistil relativně vysoké obsahy celé škály kovů v černých břidlicích z některých lokalit centrální a jz. části teplesko-barrandienské oblasti, tj. v odlišných faciích břidlic než s jakými se setkáváme v proterozoiku s. od Prahy. Pašava (2000) spojuje nabohacení kovanosných facií břidlic s blízkými výskyty bazických vulkanitů mořského dna. Na rozdílné faciální poměry v různých částech barrandienského proterozoika upozorňuje Röhlich (2000).

Poděkování

Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (00023272 - cíl DKRVO 2018/02). Poděkování patří Bohuslavu Burešovi za poskytnutí některých fotografií.

Literatura

- FEDIUK F (1994) Žula v dolnovltavském údolí u Klecan. Zpr Geol Výzk v Roce 1992: 24-25
- FEDIUK F (2005) The Lower Vltava River Pluton: a semi-hidden intrusive complex in Neoproterozoic at the northern outskirts of Prague, Central Bohemia. J Czech Geol Soc 50 (3-4): 71-79
- CHLUPÁČ I et al (2002) Geologická minulost České republiky. Academia: 1-436
- KLEIN V, PADĚRA K (1953) Výskyt měděných rud u Kojetic. Věst Ústř Úst geol 28 (4): 145-155

- KRATOCHVÍL J (1912) Nerosty širšího pražského okolí. Výroční zpráva c. k. státní české reálky na Malé Straně v Praze za školní rok 1911-1912: 1-36
- LÁZNIČKA P (1963) Mineralogické výskyty měděných rud v algonkiu na sever od Prahy. Čas Mineral Geol 8 (1): 87-89
- LÁZNIČKA P (1964) Nerosty na území Velké Prahy. Národní muzeum v Praze a Společnost Národního muzea (tištěný text přednášky): 1-20
- MAŠIN D (1993-99) Osobní sběratelský zápisník. MS, archiv Davida Mašína
- PÁŠAVA J (2000) Normal versus metal-rich black shales in the Barrandian Neoproterozoic of the Teplá-Barrandian Unit: a summary with new data. Bull Czech Geol Survey 75 (3): 229-239
- POUCHOU J L, PICHOR F (1985) "PAP" ($\phi\rho Z$) procedure for improved quantitative microanalysis. In: Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.). San Francisco Press, San Francisco: 104-106
- RÖHLICH P (2000) Some stratigraphic problems of the Barrandian Neoproterozoic. Bull Czech Geol Survey 75 (3): 201-204
- VELEBIL D, SEJKORA J (2007) Výskyty supergenních Cu-minerálů ve středních Čechách. Minerál 15 (5): 404-409
- VELEBIL D, ŠÍPEK M (1996) Minerály lomu Klecany severně od Prahy. Minerál 4 (3): 175-176