

Sylvanit, claushtalit a doprovodné minerály ze železnorudného ložiska typu Lahn-Dill Pittenwald u Skal u Rýmařova

Sylvanite, claushtalite and accompanying minerals from the Lahn-Dill-type iron ore deposit Pittenwald near Skály near Rýmařov

ZDENĚK DOLNÍČEK¹⁾* A MIROSLAV NEPEJCHAL²⁾

¹⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice;

*e-mail: zdenek_dolnicek@nm.cz

²⁾Žižkova 8, 787 01 Šumperk

DOLNÍČEK Z, NEPEJCHAL M (2019) Sylvanit, claushtalit a doprovodné minerály ze železnorudného ložiska typu Lahn-Dill Pittenwald u Skal u Rýmařova. Bull Mineral Petrolog 27(1): 82-88 ISSN 2570-7337

Abstract

An interesting post-metamorphic vein mineralization composed of fine-grained muscovite (sericite), titanite, fluoapatite and hematite (the latter with increased Ti) was found at abandoned iron-ore deposit of the Lahn-Dill-type at Pittenwald near Skály (near the town of Rýmařov) in the Vrbeno Group (Devonian, Silesicum). Sporadically, in the vein fill there were also found small grains of bornite rimmed by supergene minerals (malachite and Cu-sulphides - digenite, geerite, spionkopite, yarrowite and anilite). Bornite and Cu-sulphides are host of minute inclusions of claushtalite, tiemannite and sylvanite. The origin of this uncommon vein mineral assemblage is interpreted in terms of retrograde-metamorphic hydrothermal processes, during which Se, Te and heavy metals were remobilized from surrounding acidic to basic (meta)volcanites by fluids characterized by relatively high activity of oxygen.

Key words: Lahn-Dill iron ore deposits, Alpine-type vein, sylvanite, claushtalite, tiemannite, metamorphic remobilization, Vrbeno Group

Obdrženo 4. 3. 2019; přijato 16. 5. 2019

Úvod

Lokalita Skály-Pittenwald představuje jedno z mnoha drobných, v minulosti těžných železnorudných ložisek typu Lahn-Dill v devonu vrbenské skupiny silezika (Skácel 1966). Podle literárních údajů (Fojt et al. 2007) byla železná ruda z lokality Pittenwald velmi kvalitní a těžba se zde zastavila až v roce 1880.

Na dodnes dochovaných starých odvalech po těžbě lze i v současné době sbírat typické vzorky železných rud. Lokalita je však v povědomí mineralogické veřejnosti zejména díky minerálům mladších postmetamorfních žilek, z nichž byly v minulosti popsány mimo jiné i makroskopické ukázky bornitu, chalkozínu a modrého berylu.

Podrobnější studium nového nálezu žilkovité mineralizace, uskutečněného v roce 2018, však ukázalo výrazně odlišnou minerální asociaci, než jaká je v dosavadní literatuře popisována. Charakteristika tohoto mineralogicky zajímavého nového nálezu je předmětem předloženého pojednání.

Geologická pozice

Lokalita Pittenwald je situována asi 1.5 km sv. od osady Skály (katastrálně náležející Hornímu Městu) a 2 km zjz. od Rýmařova. Pozůstatky po dobývání železných rud se nacházejí v převážně zalesněném terénu po obou stranách silnice Rýmařov-Horní Město. Geologicky je zájmová oblast tvořena horninami jižní části vrbenské skupiny silezika (obr. 1), jmenovitě hornoměstského vul-

kanického komplexu, který je dále směrem k JV překryt nadložními flyšovými sedimenty andělskohorského souvrství, zatímco směrem do podloží (tj. k SZ) se tektonicky stýká se sedimentárním dobřečovským komplexem (Koverdynský 1986). Devonské vulkanity jsou v oblasti ložiska reprezentovány zejména bazickými vulkanity, jejich tufy a tufity, zatímco acidní až intermediální vulkanity (ryolity a trachyty) jsou zastoupeny v menší míře. Vulkanity jsou provázány interpozicemi pelitických sedimentů a železných rud typu Lahn-Dill. Devonská hydrotermální aktivita, spojená se vznikem železnorudných ložisek, spolu s naloženou regionální variskou metamorfózou celé oblasti ve facii zelených břidlic, způsobily i významné chemické a texturní změny hostitelských vulkanických hornin, díky nimž je dnes často velmi obtížné identifikovat původní protolit (srov. Fojt et al. 2007). Z toho důvodu se často používá popisného označení hornin typu *kalcit-chlorit-sericitová břidlice* (Fojt et al. 2007), kterýžto litotyp představuje nejrozšířenější horninu v prostoru ložiska.

Vznik ložiskových koncentrací minerálů železa byl podmíněn cirkulací ohřáté mořské vody v produktech současně probíhajícího podmořského bazického vulkanismu. Hydrotermální aktivita byla spojena s loužením Fe a dalších prvků při interakcích ohřátých vod s horninovým prostředím a následně doprovázena i srážením sloučenin Fe (a často i Si) v místech vývěrů hydroterm na mořské dno (Petránek 1976). Následným diagenetickým a metamorfním přepracováním těchto „sraženin“ pak vznikly rudy obsahující hematit, magnetit, Fe-bohaté chlority a

také křemen a/nebo karbonáty (Skácel 1966; Fojt et al. 2007).

Postmetamorní hydrotermální procesy zapříčinily na ložisku i vznik ložních a pravých minerálních žilek (Fojt et al. 2007). Jsou tvořeny hlavně kalcitem, křemenem, mistry i albitem, hnízdy chloritu (ripidolit-klinochlor) a úlomky rudnin i okolních hornin. Dále z nich byly popsány i bornit, chalkopyrit, digenit (Pauliš et al. 2007; Fojt et al. 2007) a „nebesky modrý“ minerál, původně považovaný za turmalín (Burkart 1953) a později přeurčený jako beryl (Novák, Jilemnická 1986; Fojt et al. 2007).

Metodika

Studovaný vzorek byl na lokalitě nalezen v roce 2018 a jeho vhodné partie byly vybrány pro zhotovení zalévaných naleštěných preparátů. Dokumentace preparátů v odraženém světle byla provedena na odrazovém polarizačním mikroskopu Nikon Eclipse ME 600 v Národním muzeu v Praze. Následně byly vzorky potaženy uhlíkovým filmem o tloušťce 30 nm a studovány pomocí elektronové mikrosondy Cameca SX-100 v laboratoři Mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze. Na přístroji byly pořízeny fotografie ve zpětně odražených elektronech (BSE) a měřeno chemické složení jednotlivých fází ve vlnové disperzním (WDS) modu. Při bodových analýzách hematitu, apatitu a silikátů bylo použito urychlovací napětí 15 kV, proud svazkem 10 nA a fokusovaný elektronový svazek (titanit, hematit), případně defokusaný svazek o průměru 3 μm (slídy, apatit). Ve všech analýzách slíd byly měřeny obsahy Al, Ba, Ca, Co, Cu, Cl, Cr, Cs, F, Fe, K, Mg, Mn, N, Na, Ni, P, Pb, Rb, Si, Ti, V a Zn, v apatitech Al, As, Ba, Ca, Ce, Cl, F, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Pb, S, Si, Sr a Y, v titanitu Al, Ca, Ce, F, Fe, Hf, Mg, La, Na, Nd, Pb, Pr, Sc, Si, Ta, Ti a Zr a v hematitu Al, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Si, Ti, V, Zn a Zr. Použité standardy a analytické čáry: albit (NaK α), almandin (AlK α , FeK α), apatit (PK α), baryt (BaL β), BN (NK α), celestin (SK α , SrL β), CePO $_4$ (CeL α), Co (CoK α), Cr $_2$ O $_3$ (CrK α), CrTa $_2$ O $_6$ (TaL α), Cs-sklo (CsL α), diopsid (MgK α), halit (ClK α), Hf (HfM α), chalkopyrit (CuK α), klinoklas (AsL α), LaPO $_4$ (LaL α), LiF (FK α), Nb (NbL α), NdPO $_4$ (NdL β), Ni (NiK α), PrPO $_4$ (PrL β), Rb-Ge-sklo (RbL α), rodonit (MnK α), sanidin (AlK α , KK α , SiK α), ScVO $_4$ (ScK α), TiO $_2$ (TiK α), V (VK α), vanadinit (PbM α), wollastonit (CaK α , SiK α), YVO $_4$ (YL α), zinkit (ZnK α), zirkon (ZrL α). Při bodových analýzách sulfidů, selenidů a teluridů bylo použito urychlovací napětí 25 kV, proud svazkem 20 nA a průměr elektronového svazku 0.7 μm . Ve všech analýzách byly měřeny obsahy Ag, As, Au, Bi, Cd, Cl, Co, Cu, Fe, Ga, Ge, Hg, In, Mn, Ni, Pb, S, Sb, Se, Sn, Te a Zn. Použité standardy a analytické čáry: Ag (AgL α), Au (AuM α), Bi $_2$ Se $_3$ (BiM β), CdTe (CdL α), Co (CoK α), CuFeS $_2$ (CuK α , SK α), FeS $_2$ (FeK α), GaAs (GaL α), Ge (GeL α), HgTe (HgL α), InAs (InL α), Mn (MnK α), NaCl (ClK α), NiAs (AsL β), Ni (NiK α), PbS (PbM α), PbSe (SeL β), PbTe (TeL α), Sb $_2$ S $_3$ (SbL α), Sn (SnL α) a

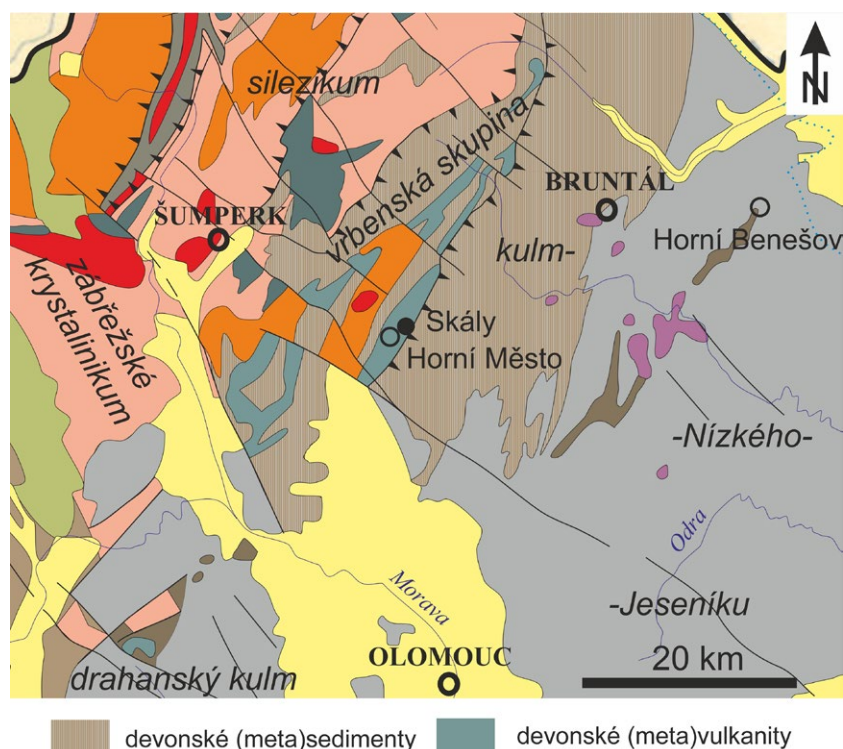
ZnS (ZnK α). Načtená data byla přepočítána na hm. % s použitím standardní PAP korekce (Pouchou, Pichoir 1985). Obsahy prvků, které nejsou uvedeny v tabulkách, byly ve všech případech pod mezí stanovitelnosti. Rozpočet celkového železa stanoveného mikrosoudou na Fe $^{2+}$ a Fe $^{3+}$ byl proveden tak, aby se výsledná stechiometrie dané fáze (resp. hodnota Casmus) co nejvíce blížila ideální hodnotě.

Charakteristika mineralizace

Studovaný vzorek byl nalezen na haldě vpravo nad silnicí vedoucí z Rýmařova do Horního Města. Je tvořen stříbřitě našedlou jemnozrnnou kalcit-chlorit-sericitovou břidlicí s dobře patrnou břidličnatostí. Hornina je protínána vlasovou (mocnost ≤ 1 mm) žilkou, která je orientována kose vůči foliaci horniny. Žilka má nerovný průběh, její výplň je velmi jemnozrnná (pouhým okem v ní nejsou patrná žádná větší minerální zrna) a makroskopicky má nápadnou, světle zelenou barvu a hedvábný lesk. Materiál žilky se tlakem (např. rypáním nehtem) snadno drolí.

Podrobnějším studiem naleštěného preparátu pomocí elektronové mikrosondy byl prokázán polyminerální charakter výplně žilky. Hlavními složkami jsou muskovit a titanit, vedlejšími apatit, hematit, bornit, sulfidy mědi a malachit, akcesorie jsou pak zastoupeny clausthalitem a sylvanitem. Textura výplně žilky je masivní, nebyly zjištěny žádné dutiny ani žádné přednostní uspořádání jednotlivých minerálních fází žilné výplně. Převažující jemnozrnná matrice muskovitu uzavírá izolovaná zrna (příp. shluky zrn) ostatních minerálů (obr. 2a,b). Toliko malachit má tendenci pronikat staršími fázemi podél vlasových puklinek.

Muskovit je objemově dominantní komponentou žilky, která uzavírá ostatní minerální fáze. Hypautomorfně omezené šupinky případně xenomorfně omezená izometrická individua muskovitu se vyznačují značnou jemnozrnností (velikost jednotlivých zrn je pod 50 μm) a



Obr. 1 Geologická pozice studované lokality Skály - Pittenwald

absenci jakéhokoliv přednostního prostorového uspořádání (obr. 2a,b). Texturně jde tedy o jemnozrný muskovit - sericit. Chemické složení bylo ověřeno WDS analýzou na mikrosondě. Získané analýzy ukazují, že jde o „fengitický“ muskovit (podle současné nomenklatury pevný roztok (alumino)seldonitu a muskovitu; Rieder et al. 1998) s vysokým obsahem Si (3.15 - 3.34 *apfu*), nízkým obsahem Al (2.13 - 2.16 *apfu*), značně zvýšenými obsahy Fe (4.9 - 6.7 hm. % FeO^{tot}) a méně i Mg (1.9 - 4.4 hm. % MgO) a obsahem mezivrstevních kationtů (mezi nimiž zcela převažuje draslík) mezi 0.86 a 0.99 *apfu* (tab. 1). Zajímavý je i mírně zvýšený obsah Cr (0.10 - 0.44 hm. % Cr_2O_3) a V (0.05 - 0.14 hm. % V_2O_3). Celková stechiometrie nasvědčuje u většiny analýz převaze trojvalentního železa nad Fe^{2+} (tab. 1).

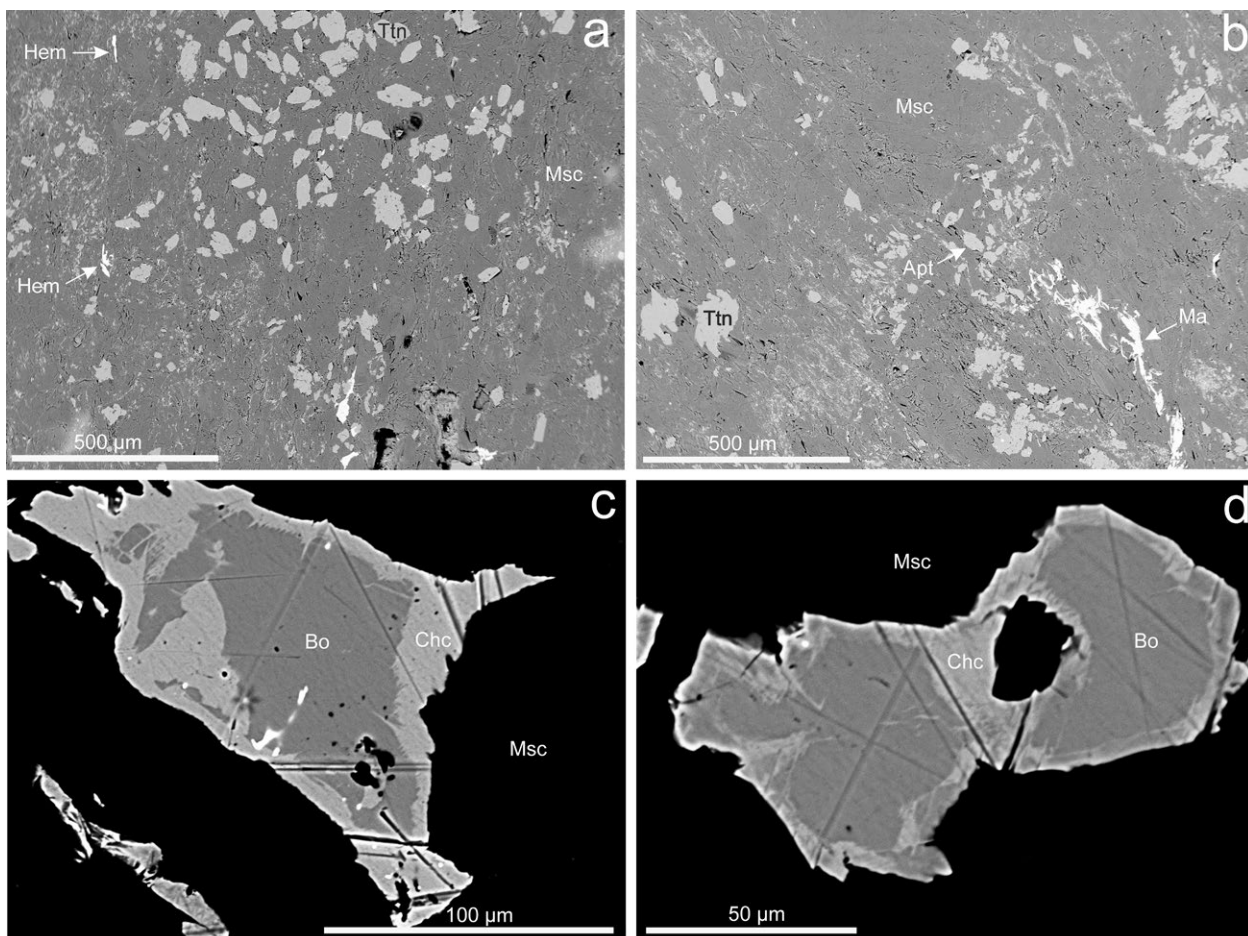
Titanit je druhou nejzastoupenější fází ve studované žilce. Vytváří typická čočkovitá či méně často xenomorfně omezená nepravidelná individua o velikosti do 100 μm , uzavíraná porůznu v sericitové matici, buď izolovaně nebo ve shlucích (obr. 2a,b). Dvě WDS analýzy titanitu (tab. 1) ukázaly zvýšený obsah hliníku (1.42 a 1.99 hm. % Al_2O_3), železa (0.52 a 0.73 hm. % Fe_2O_3) a zirkonia (0.84 a 1.35 hm. % ZrO_2).

Apatit vytváří ve slídové hmotě xenomorfně omezená okrouhlá individua o velikosti do 70 μm (obr. 2b), které někdy poikiliticky uzavírají drobná individua slídy. Obsahuje zvýšenou příměs Mg (max. 0.49 hm. % MgO), Fe (max. 0.14 hm. % FeO) a v jednotlivých případech i Ce (0.2 hm. % Ce_2O_3), Si (max. 0.23 hm. % SiO_2) a As (max.

0.58 hm. % As_2O_5). Obsah fluoru je vysoký, ve dvou případech dokonce vyšší, než by odpovídalo teoretickému vzorci čistého fluorapatitu (1.13 a 1.21 *apfu* F). Je pravděpodobné, že v těchto případech bylo analyzováno zrno s nevhodnou orientací (tj. řez víceméně kolmý na osu z). Druhé dvě analýzy ukázaly také vysoký obsah F, odpovídající 81.2 a 83.3 mol. % fluorapatitové komponenty (tab. 1). Obsah P+As+Si se pohybuje mezi 2.978 a 3.001 *apfu*, takže nelze předpokládat významnější podíl karbonátapatitové molekuly.

Hematit vytváří automorfně až hypautomorfně omezená tabulkovitá individua o velikosti do 80 μm , izolovaně uzavíraná v sericitové hmotě (obr. 2a). V odraženém světle je bílý, při zkřížených nikolech zřetelně anizotropní. Tři bodové analýzy ukázaly významnou příměs Ti (2.8 - 3.8 hm. % TiO_2), v menší míře i Al (max. 0.75 hm. % Al_2O_3), Mg (kolem 0.3 hm. % MgO), V (max. 0.16 hm. % V_2O_3), P (max. 0.34 hm. % P_2O_5) a Zr (max. 0.33 hm. % ZrO_2 ; tab. 1). Jde tedy o „titanohematit“, obsahující 6 - 8 mol. % ilmenitové molekuly (tab. 1). Hematit se jeví v odrazovém mikroskopu i v obraze BSE všude homogenní, k rozpadu tuhého roztoku hematit-ilmenit v žádném zrně tedy nedošlo.

Bornit je v dané asociaci poměrně vzácný. Vytváří automorfně až xenomorfně omezená izometrická a mírně protažená zrna o velikosti do 200 μm , uzavíraná izolovaně v sericitové matici (obr. 2c,d). V odraženém světle je růžově fialový, neznatelně anizotropní. Od okrajů je vždy částečně zatlačován Cu-sulfidy (obr. 2c,d), v jednom pří-



Obr. 2 Paragenetická situace studované žilky. a,b - jemnozrná matrice muskovitu-sericitu (Msc) uzavírající zrna titanitu (Ttn), apatitu (Apt) a hematitu (Hem). Ma - malachit. c,d - zrna bornitu (Bo), lemovaná a zatlačovaná Cu-sulfidy (Chc) a obsahující inkluze selenidů a sylvanitu (bílé). BSE foto Z. Dolníček.

padě byla pozorována i úplná pseudomorfóza Cu-sulfidů po bornitu. Z pohledu chemického složení jde o obvyklý bornit, blízký teoretickému složení (tab. 2). Za zmínku stojí jen průběžně zvýšený obsah Se (0.18 - 0.27 hm. %; tab. 2).

Cu-sulfidy zatlačují od okrajů bornitová zrna (obr. 2c,d). Lemy Cu-sulfidů mají mocnost až 30 μm . Optickými vlastnostmi v odraženém světle většina těchto Cu-sulfidů odpovídá chalkozínu či covellinu, avšak proměnlivá světelná odraznost i variace v barevném odstínu odraženého světla naznačují přítomnosti více fází. To jasně ukázaly i provedené bodové WDS analýzy, v nichž atomové poměry kovů k síře široce kolísají mezi 1.109 a 1.759 (tab. 2). Tři získané analýzy odpovídají **digenitu**, tři **geeritu**,

tři **yarrowitu**, dvě **spionkopitu**, jedna **anilitu** a jedna je na pomezí yarrowitu/spionkopitu (tab. 2). Různá zrna bornitu bývají lemována různými Cu-sulfidy. Z minoritních komponent lze zmínit, podobně jako v bornitu, průběžně zvýšené obsahy Se (0.15 - 0.44 hm. %; tab. 2).

Malachit vytváří výplně drobných trhlinek v sousedství navětralých zrn bornitu (obr. 2b). Jeho množství ve studované nerostné paragenezi je však velmi malé a navíc omezené na prostorově malé oblasti žilné výplně, a proto malachit nemůže být fází, která zapříčiňuje zelenou barvu celé studované žilky. Jeho identita byla ověřena pouze pomocí semikvantitativní energiové disperzní analýzy (EDS), kvantitativní chemické analýzy nebyly provedeny.

Tabulka 1 Chemické složení muskovitu (Msc), apatitu (Apt), titanitu (Ttn) a hematitu (Hem) ze studované žilky (hm. %) a koeficienty empirického vzorce (apfu) vypočítané na bázi 11 atomů O (muskovit), 12.5 atomů O (apatit), 5 atomů O (titanit), resp. 3 atomů O (hematit).

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Minerál	Msc	Msc	Msc	Msc	Msc	Apt	Apt	Apt	Apt	Ttn	Ttn	Hem	Hem	Hem
P ₂ O ₅	0	0.27	0.15	0	0	41.63	41.86	40.64	41.58			0.34	0.20	0
As ₂ O ₅						0	0	0	0.58					
TiO ₂	0.50	0.47	0.32	0.30	0.38					36.53	38.07	3.82	3.41	2.81
SiO ₂	48.23	47.13	48.41	49.06	45.28	0	0	0	0.23	29.69	30.27	0.12	0	0.06
ZrO ₂										0.84	1.35	0.12	0.33	0
Al ₂ O ₃	26.88	26.49	26.61	26.89	25.95					1.99	1.42	0	0.71	0.75
Cr ₂ O ₃	0.34	0.21	0.13	0.44	0.10							0.08	0.09	0.07
V ₂ O ₃	0.12	0.14	0.11	0.07	0.05							0.16	0.13	0.16
Ce ₂ O ₃						0.20	0	0	0	0.18	0.22			
Fe ₂ O ₃	3.50	3.37	3.00	0.99	7.25					0.73	0.52	89.75	91.08	92.45
FeO	1.73	2.29	2.45	4.33	0.15	0.10	0.09	0.09	0.14			3.88	3.15	2.00
MgO	2.43	2.61	2.17	1.91	4.37	0.39	0	0.43	0.49	0.18	0	0.26	0.29	0.31
CaO	0	0.04	0	0.03	0.07	54.55	54.88	53.83	54.95	28.86	28.80	0	0	0.10
BaO	0.09	0	0.19	0.12	0.09	0	0.13	0	0.06					
Na ₂ O	0.22	0	0.18	0	0.28	0.09	0.08	0	0	0.56	0			
K ₂ O	10.96	10.82	11.06	11.00	9.15									
F	0	0	0	0	0	3.03	3.11	4.41	4.27	0.29	0			
O=F	0	0	0	0	0	-1.28	-1.31	-1.86	-1.80	-0.12	0			
Celkem	95.00	93.84	94.78	95.14	93.12	98.71	98.84	97.54	100.50	99.73	100.65	98.53	99.39	98.71
P	0.000	0.016	0.009	0.000	0.000	2.988	3.001	2.978	2.954			0.008	0.004	0.000
As						0.000	0.000	0.000	0.025					
Ti	0.026	0.024	0.016	0.015	0.020					0.908	0.934	0.077	0.068	0.056
Si	3.284	3.254	3.309	3.344	3.148	0.000	0.000	0.000	0.019	0.981	0.988	0.003	0.000	0.002
Zr										0.014	0.021	0.002	0.004	0.000
Al	2.157	2.155	2.144	2.160	2.126					0.078	0.055	0.000	0.022	0.024
Cr	0.018	0.011	0.007	0.024	0.005							0.002	0.002	0.001
V	0.007	0.008	0.006	0.004	0.003							0.003	0.003	0.003
Ce						0.006	0.000	0.000	0.000	0.002	0.003			
Fe ³⁺	0.179	0.175	0.154	0.051	0.379					0.018	0.013	1.808	1.815	1.854
Fe ²⁺	0.099	0.132	0.140	0.247	0.009	0.007	0.006	0.007	0.010			0.087	0.070	0.045
Mg	0.247	0.269	0.221	0.194	0.453	0.049	0.000	0.055	0.061	0.009	0.000	0.010	0.011	0.012
Ca	0.000	0.003	0.000	0.002	0.005	4.956	4.980	4.992	4.940	1.022	1.007	0.000	0.000	0.003
Ba	0.002	0.000	0.005	0.003	0.002	0.000	0.004	0.000	0.002					
Na	0.029	0.000	0.024	0.000	0.038	0.015	0.013	0.000	0.000	0.036	0.000			
K	0.952	0.953	0.964	0.956	0.812									
F	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.812	0.833	1.207	1.133	0.030	0.000			
Catsum	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	8.022	8.005	8.033	8.012	3.067	3.021	2.000	2.000	2.001

Tabulka 2 Chemické složení bornitu (Bo), digenitu (Dig), geeritu (Gee), spionkopitu (Spi), yarrowitu (Yar) a anilitu (Ani) ze studované žilky (hm. %) a koeficienty empirického vzorce (apfu) vypočítané na bázi 10 apfu (bornit), 14 apfu (digenit), 5 apfu (geerit), 67 apfu (spionkopit), 17 apfu (yarrowit), resp. 11 apfu (anilit).

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Minerál	Bo	Bo	Bo	Bo	Dig	Dig	Gee	Gee	Spi	Spi	Yar	Yar	Yar/spi	Ani
Ag	0	0	0	0	0	0	0.09	0	0.11	0.11	0.08	0	0.06	0
Pb	0	0	0	0.09	0	0	0	0	0	0	0	0.09	0	0
Cu	62.67	62.78	62.74	62.57	77.60	76.74	74.08	75.98	67.53	70.38	67.76	67.93	68.22	76.40
Fe	10.56	11.05	10.71	11.00	0.37	0.48	0.96	0.91	0.98	1.84	0.97	0.87	0.55	1.16
Hg	0.11	0	0	0	0.11	0	0	0	0.31	0	0	0.19	0	0
In	0.04	0.05	0	0	0	0	0.05	0	0.04	0.05	0.04	0	0	0.04
S	25.58	25.32	25.41	25.25	22.26	22.12	24.41	23.60	28.39	27.98	31.20	30.98	30.86	23.31
Se	0.27	0.18	0.19	0.22	0.32	0.27	0.16	0.20	0.22	0.32	0.40	0.38	0.42	0.15
Celkem	99.23	99.38	99.05	99.13	100.66	99.61	99.75	100.69	97.58	100.68	100.45	100.44	100.11	101.06
Ag	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000	0.035	0.034	0.006	0.000	0.005	0.000
Pb	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000
Cu	4.987	4.994	5.002	4.992	8.874	8.854	7.782	7.969	36.117	36.760	8.787	8.835	8.895	6.774
Fe	0.956	1.000	0.971	0.999	0.048	0.063	0.115	0.109	0.596	1.093	0.143	0.129	0.082	0.117
Hg	0.003	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.053	0.000	0.000	0.008	0.000	0.000
In	0.002	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.012	0.014	0.003	0.000	0.000	0.002
Catsum	5.948	5.996	5.973	5.993	8.926	8.917	7.905	8.077	36.812	37.902	8.939	8.975	8.981	6.893
S	4.035	3.992	4.015	3.993	5.045	5.058	5.082	4.906	30.093	28.964	8.019	7.985	7.975	4.096
Se	0.017	0.012	0.012	0.014	0.029	0.025	0.014	0.017	0.095	0.134	0.042	0.040	0.044	0.011
Ansum	4.052	4.004	4.027	4.007	5.074	5.083	5.095	4.923	30.188	29.098	8.061	8.025	8.019	4.107
cat/an	1.468	1.498	1.483	1.496	1.759	1.754	1.551	1.641	1.219	1.303	1.109	1.118	1.120	1.678

Tabulka 3 Rekonstruované chemické složení clauthalitu (Cla), clauthalitu-tiemannitu (Cla-Tie) a sylvanitu (Syl) ze studované žilky (hm. %) a koeficienty empirického vzorce normalizované na bázi 2 apfu (clauthalit, clauthalit-tiemannit), resp. 3 apfu (sylvanit). Negativní hodnoty hm. % indikují větší obsah dané složky v okolní fázi než v uzavírané inkluzi. Negativní hodnoty hm. % byly při výpočtu hodnot apfu ignorovány.

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Minerál	Cla	Cla	Cla	Cla	Cla-Tie	Cla-Tie	Cla-Tie	Cla-Tie	Cla-Tie	Syl	Syl
Ag	0.0	0.1	1.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	-0.2	9.5	7.0
Pb	70.8	72.6	69.9	70.5	67.7	71.3	63.1	57.9	46.9	0.0	-0.7
Cu	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe	1.2	0.1	-0.5	0.4	1.3	-0.4	0.0	1.0	0.4	0.7	-0.1
Hg	0.0	0.0	0.0	0.0	2.4	2.9	8.9	11.0	23.9	0.0	0.0
Bi	0.0	0.3	0.4	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Au	0.0	0.0	0.4	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	27.8	28.7
In	-0.1	0.0	0.2	0.2	0.1	0.0	0.0	0.3	0.0	0.1	0.0
Ga	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.9
S	-0.6	1.6	0.4	0.2	0.4	2.4	-0.4	0.4	0.1	-0.2	0.1
Se	28.2	24.7	28.2	27.1	27.9	22.8	28.1	28.6	28.9	1.4	0.9
Te	0.5	0.5	0.0	0.7	0.4	0.5	0.3	0.4	0.0	60.7	63.2
Celkem	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Ag	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.36	0.27
Pb	0.94	0.97	0.93	0.96	0.90	0.94	0.86	0.76	0.63	0.00	0.00
Fe	0.06	0.01	0.00	0.02	0.06	0.00	0.00	0.05	0.02	0.05	0.00
Hg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.04	0.13	0.15	0.33	0.00	0.00
Bi	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Au	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.58	0.60
In	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Ga	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.05
Catsum	1.00	0.99	0.97	1.00	0.99	0.99	0.99	0.98	0.98	0.99	0.91
S	0.00	0.14	0.04	0.02	0.03	0.21	0.00	0.03	0.01	0.00	0.01
Se	0.99	0.87	0.99	0.97	0.97	0.79	1.01	0.98	1.01	0.07	0.05
Te	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	1.94	2.02
Ansum	1.00	1.01	1.03	1.00	1.01	1.01	1.01	1.02	1.02	2.01	2.09

Až při studiu na elektronové mikroskopě byly zjištěny drobné inkluze dalších fází uzavírané v bornitu a Cu-sulfidech, nápadné v BSE zobrazení svou vysokou odrazností elektronů (obr. 2c,d). Inkluze mají okrouhlý či slabě protažený tvar a dosahují velikosti maximálně $5 \times 1 \mu\text{m}$. V hostitelských sulfidech jsou distribuovány naprosto náhodně a ne vždycky jsou v agregátech sulfidů přítomny. V EDS spektrech těchto inkluzí byly zjištěny obsahy Au, Ag, Pb, Hg, Se a Te. Vždy však byly zjištěny vzhledem k nepatrným rozměrům těchto inkluzí i Cu, S a eventuelně i Fe. Dané fáze tedy nemohly být vzhledem k jejich nepatrným velikostem bezchybně kvantitativně analyzovány ani při použití minimálního průměru elektronového svazku kolem $\sim 0.7 \mu\text{m}$. Vzhledem ke kontrastnímu chemickému složení však bylo možno ze získané „směsné“ analýzy odečíst příměs bornitu/Cu-sulfidu (která tvořila 14 - 63 hm. %) a na základě takto rekonstruované analýzy umožnit identifikaci a alespoň rámcově přiblížení chemického složení těchto akcesorických fází (tab. 3). Lze tak doložit, že většina inkluzí odpovídá svým složením **clausthalitu**. Polovina jeho rekonstruovaných analýz reprezentuje z pohledu obsahu kationtů víceméně čistou fázi, druhá polovina však obsahuje variabilní podíl rtuti (3 - 33 at. % v rámci kationtové pozice; tab. 3). Nebyl zjištěn žádný zjevný prostorový vztah mezi inkluzemi clausthalitu s obsahem Hg a bez obsahu Hg, často se oba typy clausthalitu vyskytují i těsně vedle sebe v jednom a téže zrnu bornitu. V aniontové části vzorce clausthalitu dominuje vždy selen (0.79 - 1.01 *apfu* Se), zastupovaný někdy i významněji sírou (0.00 - 0.21 *apfu* S) a ve stopách i tellurem (max. 0.02 *apfu* Te; tab. 3). Ve dvou případech byl v inkluzích identifikován i Au-Ag tellurid se stechiometrií blízkou **sylvanitu**, v němž Au převažuje nad Ag a poměr kovů k telluru je blízký 1 : 2 (tab. 3). Tato fáze rovněž obsahuje malé množství selenu (cca 0.05 *apfu* Se; tab. 3).

Diskuse

Dosud na lokalitě nalezené postmetamorfní žilkovité nerostné asociace obsahovaly převážně křemen, kalcit a případně i chlorit, beryl, bornit, digenit a chalkopyrit (Fojt et al. 2007). Nově nalezená žilka se vyznačuje výrazně odlišným minerálním složením s dominantním zastoupením sericitu, v menší míře i titanitu, fluorapatitu, hematitu, bornitu, sulfidů mědi a akcesoricky i clausthalitu a sylvanitu. Odlišnosti v minerálním složení nepochybně reflektují odlišné podmínky panující při krystalizaci obou typů mineralizací. V případě nově popsané mineralizace lze konstatovat vysokou aktivitu kyslíku v mateřských fluidech. Navzděčuje tomu přítomnost hematitu v asociaci, vysoký podíl Fe^{3+} v muskovitu a pravděpodobně i v titanitu, absence chloritu a vysoký poměr $\text{Se}/(\text{Se}+\text{S})$ v clausthalitu (srov. Simon, Essene 1996; Zhuravkova et al. 2015). Naproti tomu teplota vzniku mineralizace mohla být srovnatelná s Fojtem et al. (2007) uváděným minimálním odhadem mezi 110 a 180 °C, získaným ze studia fluidních inkluzí křemen-karbonátových žilek. „Rozpuštění“ zjištěných obsahů ilmenitové komponenty (6 - 8 mol. %) lze v hematitu dosáhnout již za teplot cca 100 - 200 °C (Carmichael 1961). Na základě uvedených zjištění předpokládáme, že námi studovaná mineralizace je rovněž retrogradně-metamorfního původu (srov. Fojt et al. 2007), stejně jako dříve popsané křemen-karbonátové žilkovité mineralizace.

Společným rysem obou typů žilkovitých mineralizací na lokalitě je z primárních minerálů jen výskyt hlavního sulfidu - bornitu. Námi provedené chemické analýzy i

publikované analýzy z křemenem a karbonáty bohatých žilek (Fojt et al. 2007) vykázaly shodný chemismus bornitu (jednoduché složení s malou příměsí Se) a podtrhují jednotný metamorfogenní charakter prostředí jeho vzniku (srov. Fojt et al. 2007).

Zjištění přítomnosti selenidů a sylvanitu v prostředí ložiska slabě metamorfovaných železných rud typu Lahn-Dill je do značné míry překvapením, uvážíme-li, že jde o typické minerály polymetalických či drahokovových (v případě selenidů i uranových) ložisek (srov. Anthony et al. 1990). Na druhou stranu zvýšení koncentrace Se a Te v matečných fluidech na úroveň, umožňující až krystalizaci vlastních minerálů s podstatným zastoupením Se a Te, lze v daném případě snadno vysvětlit vysokým Eh matečných fluid. Vysoká aktivita kyslíku ve fluidech mohla způsobit oxidaci sulfidického aniontu na aniont síranový a oddělit tak S od Se a Te, jejichž redukované specie jsou stabilní i při zvýšeném Eh (Simon, Essene 1996). V daném litologickém prostředí mohla být vysoká aktivita kyslíku v retrogradně-metamorfních fluidech způsobena právě jejich interakcí s tělesem bohatých oxidických železných rud, tvořených hlavně hematitem a magnetitem.

Stanovení posloupnosti krystalizace naráží u většiny primárních minerálních fází z popisované žilkovité mineralizace na naprostý nedostatek vhodných texturních znaků, které by umožnily stanovit jejich relativní stáří. Většina minerálů je přítomna ve formě izolovaných zrn, uzavíraných v sericitové matici (obr. 2a,b). Jednoznačný je pouze sekundární charakter sulfidů mědi zatlačujících bornit (obr. 2c,d) a malachitu žilkovitě pronikajícího starší žilnou výplní (obr. 2b).

Z geochemického hlediska je v kontextu dosavadních znalostí pozoruhodné zjištění přítomnosti kogenetické nerostné asociace obsahující prvky jako měď, selen, zlato, stříbro, olovo, rtuť a tellur. Z prostoru vrbské skupiny byly totiž v minulosti popsány dvě geochemicky odlišné minerální sulfidické asociace - Fe-Cu-Se a Zn-Pb-Au-Te-Bi (Bernard 1976). Citovaný autor též uvažuje o genetické vazbě mineralizací těchto dvou „řad“ na odlišné typy vyvřelých hornin. Hybridní geochemický charakter námi studované mineralizace může být projevem „zprůměrování“ odlišných prvkových asociací vázaných na geochemicky rozdílné (kyselejší i bazičtější) členy hostitelské hornoměstské vulkanické suity, k němuž mohlo dojít při interakci hornin s retrogradně-metamorfními fluidech.

Podobnou mineralizací, tvořenou bornitem s inkluzemi clausthalitu, ryzího telluru a ditelluridů Fe a Ni (melonit, frobergit) popsali Dolníček a Ulmanová (2018) z alpských žil z amfibolitů kutnohorského krystalinika u Markovic. Autoři konstatují formování této mineralizace za vysokých teplot (min. 300 °C) v prostředí s kolísajícím (lokálně i značně vysokým) Eh fluid. Uplatnění těchto prvků (Se, Pb, Te) může indikovat podobný průběh a obdobné P-T-X podmínky hydrotermálně-mobilizačních procesů v určité fázi retrogradně-metamorfního vývoje metabazitových horninových těles.

Zjištěné vysoké obsahy rtuti v některých analýzách clausthalitu (až 0.33 *apfu*) nelze podle dostupných literárních údajů vysvětlit existencí pevného roztoku clausthalit-tiemannit, poněvadž experimentální práce prokázaly jen velmi omezenou vzájemnou mísivost obou složek i za vysokých teplot (max. ~ 6 hm. % HgSe v PbSe při 1200 °C; Hodges et al. 2018). Uvedený jev proto vysvětlujeme náhodnou přítomností drobných inkluzí samostatné minerální fáze - tiemannitu - těsně asociující s clausthalitem, v některých mikroskopou analyzovaných bodech.

Nápadnou světle zelenou barvu sericitu ve studované žilce nelze v kontextu získaných poznatků vysvětlit jemnou impregnací sekundárními minerály Cu. Zelené zbarvení světlé slídy může být zapříčiněno zvýšenými obsahy přechodných prvků, jako je Cr, V, či Fe (Foster et al. 1960; Fleet 2003; Houzar et al. 2013). Detekovatelné obsahy všech tří zmiňovaných prvků byly na mikroskopu v muskovitu v tomto případě naměřeny - nejméně V (0.05 - 0.14 hm. % V_2O_5), více Cr (0.10 - 0.44 hm. % Cr_2O_3) a nejvíce Fe (4.9 - 6.7 hm. % FeO^{tot} , tab. 1).

Závěr

Na opuštěném ložisku železných rud typu Lahn-Dill Pittenwald u Skal u Rýmařova (jižní část vrbenské skupiny) byla nově nalezena postmetamorfní žilkovitá mineralizace s dominantním zelenavým sericitem a obsahující dále titanit, fluorapatit a také hematit se zvýšeným obsahem Ti. Sporadicky byla ve výplni žilky nalezena i drobná zrna bornitu, lemovaná supergenními produkty (malachitem a Cu-sulfidy - digenitem, geeritem, spionkopitem, yarrowitem a anilitem). Na bornit a Cu-sulfidy jsou vázány drobné inkluze clausthalitu, tiemannitu a sylvanitu. Vznik této neobvyklé minerální asociace dáváme do souvislosti s retrogradně-metamorfními procesy, při nichž byly Se, Te a těžké kovy remobilizovány z okolních acidních až bazických (meta)vulkanitů působením fluid charakterizovaných poměrně vysokou aktivitou kyslíku.

Poděkování

Autoři děkují V. Flášarovi za poskytnutí studijního materiálu a P. Paulišovi a P. Škáchovi za konstruktivní recenzní připomínky. Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2019-2023/1.1.a, 00023272).

Literatura

- ANTHONY JW, BIDEAUX RA, BLADH KW, NICHOLS MC (1990) Handbook of Mineralogy, Vol. 1, Elements, sulfides, sulfosalts. Mineral Data Publishing, Tucson
- BERNARD JH (1976) K možnosti existence dvou genetických typů polymetalického zrudnění ve Zlatých Horách. Sbor materiálů 8. oblast. Geol. Konf. Zlaté Hory, GPO Ostrava.
- BURKART E (1953) Moravské nerosty a jejich literatura. Nakl. ČSAV Praha
- CARMICHAEL CM (1961) The magnetic properties of ilmenite-hematite crystals. Proc Royal Soc 263A: 508-530
- 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
- FLEET ME (2003) Sheet silicates: Micas. Rock-forming minerals, Vol. 3A, 2nd ed. The Geological Society. London
- FOJT B, VAVROŠOVÁ-KONEČNÁ J, DOLNÍČEK Z (2007) Stručná charakteristika železnorudného výskytu Skály u Rýmařova, Nízký Jeseník. Čas Slez Muz Opava (A) 56: 1-22
- FOSTER MD, BRYANT B, HATHAWAY J (1960) Iron-rich muscovitic mica from the Grandfather Mountain Area, North Carolina. Am Mineral 45: 839-851
- HODGES JM, HAO S, GROVOGUI JA, ZHANG X, BAILEY TP, LI X, GAN Z, HU Y-Y, UHER C, DRAVID VP, WOLVERTON C, KANATZIDIS MG (2018) Chemical insights into Pb-Se-x%HgSe: High power factor and improved thermoelectric performance by alloying with discordant atoms. J Am Chem Soc 140 (51): 18115-18123
- HOUZAR S, KOPEČNÁ P, ŠTELCL J, VÁVRA V (2013) Zelená slída s podílem chromu v balinských slepencích rosicko-oslavanského souvrství (svrchní karbon) u Oslavan. Acta Mus Moraviae, Sci Geol 48: 3-12
- KOVERDYNSKÝ B (1986): Vymezení dvou tektonicky aktivních vulkanických zón ve střední části Jeseníků a jejich ložiskový význam. Geol Průzk 28, 2: 36-38
- NOVÁK M, JILEMnická L (1986) Hořčíkem a železem bohatý modrý beryl ze Skal u Rýmařova. Čas Mineral Geol 31, 2: 173-178
- PAULIS P, BENEŠ M, VOJTEK J (2007) Chalkozín z železnorudného ložiska Skály u Rýmařova. Zpravodaj ČGS 2: 18
- PETRÁNEK J (1976) Sedimentary iron ores of the Lahn-Dill type: a new concept of their origin. Věst Ústř Úst geol 51: 203-207
- POUCHOU JL, PICOIR F (1985) "PAP" (φρZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: Microbeam Analysis (ARMSTRONG JT, 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
- SIMON G, ESSENE EJ (1996) Phase relations among selenides, sulfides, tellurides, and oxides. I. Thermodynamic properties and calculated equilibria. Econ Geol 91: 1183-1208
- SKÁČEL J (1966) Železnorudná ložiska moravskoslezského devonu. Rozpr ČSAV, ř mat-přír věd 76, 11: 3-60
- ZHURAVKOVA TV, PALYANOVA GA, KRAVTSOVA RG (2015) Physicochemical formation conditions of silver sulfoselenides at the Rogovik deposit, Northeastern Russia. Geol Ore Depos 57: 313-330