

# Cu-Ag-Sb-As mineralizace z ložiska Milín, příbramský uran-polymetalický revír (Česká republika)

## Cu-Ag-Sb-As mineralization from the Milín deposit, uranium and base-metal ore district Příbram (Czech Republic)

PAVEL ŠKÁCHA<sup>1)2)\*</sup>, JIŘÍ SEJKORA<sup>1)</sup> A ZDENĚK DOLNÍČEK<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9;

\*e-mail: skachap@seznam.cz

<sup>2)</sup>Hornické muzeum Příbram, nám. Hynka Klíčky 293, Příbram VI, 261 01

ŠKÁCHA P, SEJKORA J, DOLNÍČEK Z (2019) Cu-Ag-Sb-As mineralizace z ložiska Milín, příbramský uran-polymetalický revír (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 27(2): 419-426. ISSN 2570-7337

### Abstract

The small deposit Milín (uranium and base-metal ore district Příbram, Czech Republic) is situated in the northern continuation of the Vrančice deposit, well known by occurrences of Ag-Cu mineralization. One newly examined specimen from the dump of the shaft No. 68 provided new information about the Ag-Cu mineralization in the area of Milín deposit. Ag-rich bornite (up to 1.07 wt.%) and chalcopyrite are the oldest ore minerals of the association. A well developed SbAs<sub>1</sub> substitution with prevailing tetrahedrite over tennantite is typical of minerals of the tetrahedrite group. Mckinstryite forms lath-like inclusions in stromeyerite aggregates. Both minerals belong at least in part to the youngest hypogene minerals of the studied ore association. Covellite replaces tetrahedrite and tennantite and is probably the youngest ore mineral. Calcite and quartz follow the crystallization of ore minerals. The occurrences of Ag-Cu mineralization which are typical for some veins of the Lešetice, Vrančice, Radětica and Milín deposits are probably lithologically controlled; the wall-rocks of all these occurrences are granitoids of the Central Bohemian Plutonic Complex.

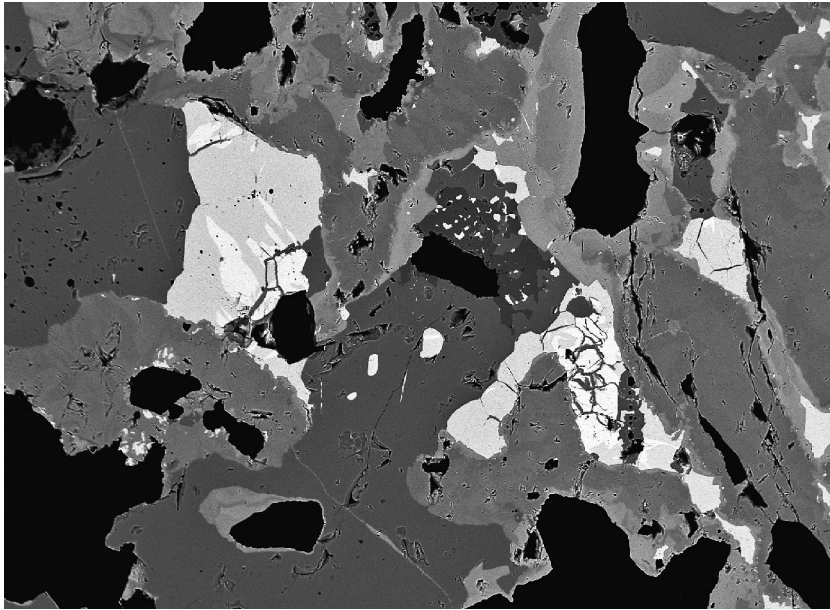
**Key words:** mckinstryite, stromeyerite, tetrahedrite, tennantite, Milín deposit, uranium and base-metal ore district Příbram, Czech Republic

Obdrženo 30. 9. 2019; přijato 25. 11. 2019

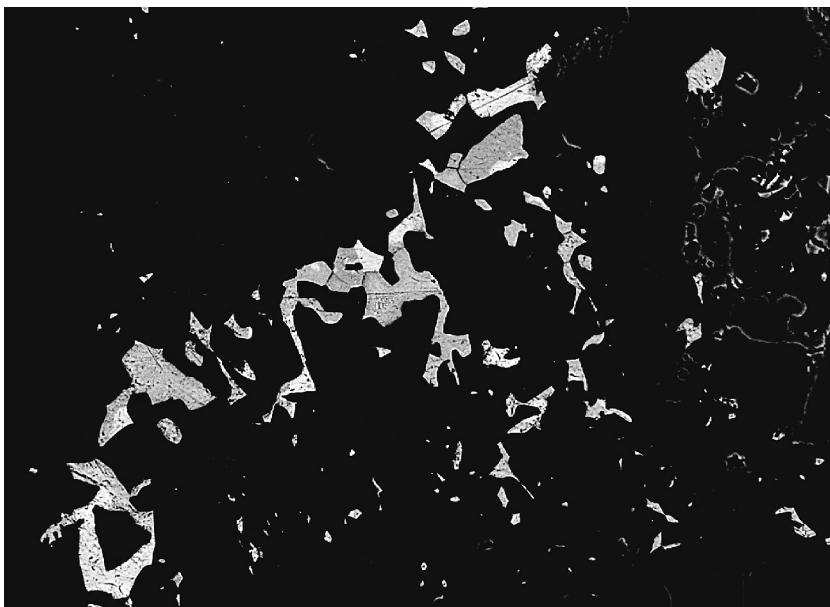
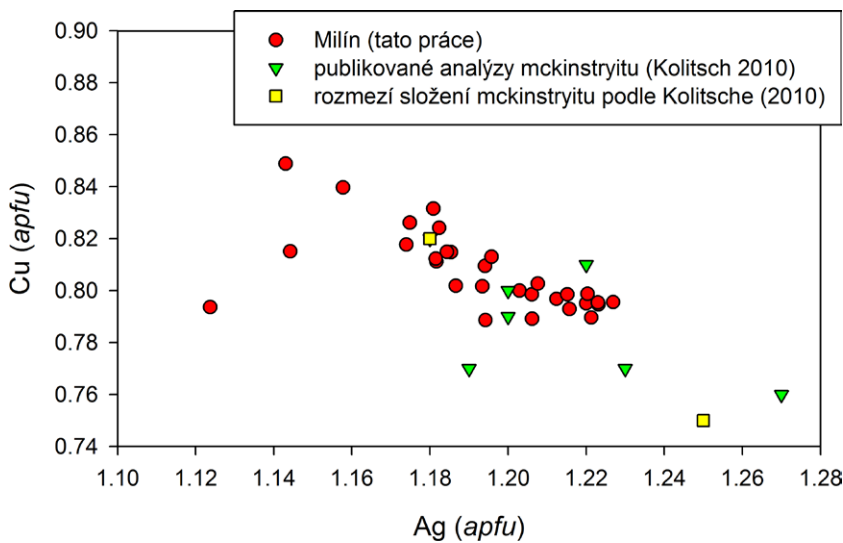
### Úvod

Žíly příbramského uran-polymetalického revíru (dále příbramský uranový revír) se povětšinou vyskytují v exokontaktu hornin středočeského plutonického komplexu s vulkanosedimentárními horninami Barrandienu. Pro srážení minerálů čtyřmocného uranu nejsou v granitoidních horninách v oblasti Českého masivu obecně vhodné podmínky, což platí zvláště pro větší česká ložiska uranových rud. Také v příbramském uranovém revíru se na uran nejbohatší žíly vyskytovaly většinou ve vulkanosedimentárních horninách a při přechodu žil do granitoidů došlo často k rychlé ztrátě uranové mineralizace. Nicméně byly zjištěny některé výjimky, kdy se vyskytovalo uranové zrudnění až do vzdálenosti několika set metrů od kontaktu (anonym 1972). Na ložisku Bytíz to byly četné žíly žilného uzlu Bt40, kde bylo zrudnění sledováno až do vzdálenosti 200 m od kontaktu, zatímco na nejdůležitějších žilách revíru Bt4 a Bt4H bylo zjištěno v granitoidech naprosté vymizení zrudnění. Na 17. patře ložiska Lešetice byla zjištěna podobná distribuce zrudnění jako na žíle Hofman ve Vrančicích, kde se čočkovitá tělesa smolince vyskytovala na kříženích žil se sj. strukturami. Protože lešetické žíly pravděpodobně odpovídají žilám těženým na ložisku Vrančice, kde byly na úrovni 7. a 10. patra zjištěny čočky uraninitu (žíla Hofman), bylo rozhodnuto o prozkoumání úseku mezi těmito dvěma ložiskově významnými lokalitami a to v oblasti

obce Milín. Kromě uranových rud byl důraz kladen i na výskyt rud polymetalických (Paška, Králík 1978), které se často vyskytovaly a byly historicky těženy, jak na žíle Pošepný ve Vrančicích, tak i na nověji ověřené žíle L1 v Lešetících, která je pravděpodobně severním pokračováním žíly Pošepný (Řídkošil et al. 1992). Pro prozkoumání potenciálního nového ložiskového území bylo zvoleno místo ve zhruba poloviční vzdálenosti mezi šachtou Alexander a šachtou č. 4 - Lešetice (Králík 1972). Na tomto projektu došlo tehdy nově ke spolupráci Českého geologického ústavu a Uranového průmyslu (Habásko 1972). V prostoru budoucí jámy č. 68 byly realizovány geofyzikální práce na ověření průběhu žil (Paška, Králík 1978), geologické mapování a poruchy byly následně ověřeny rýhami. Těžký báňský průzkum byl realizován pomocí jámy č. 68 (Milín) v letech 1972 - 1978. Šachta č. 68 byla ražena protirážbami z překopu 10. patra z šachty č. 4 (Lešetice) a zároveň hloubením z povrchu. Jáma byla dohloubena až na konečnou hloubku 511 m, bylo z ní rozraženo jediné 11. patro v hloubce 472 m, kde byly vedeny překopy sv. a jz. směrem. Celkem bylo vyraženo 3404 m překopů a 3038 m sledných prací. Bylo ověřeno pokračování vrančických žil k severu a to mimo jiné žíly Mi-3 (Pošepný), Mi-9 (Hofman), Mi-15 (Slavík) a Babánek (Mi-16). Všechny nafárané žíly mají obdobný směr blízký směru SZ - JV, pouze žíla Karel slivického pásma má směr S - J.



**Obr. 1** Bílé agregáty mckinstryitu jsou uzavřené ve světle šedých zrnech stromeyeritu, oba minerály zatlačují zonální agregáty minerálů skupiny tetraedritu (různé odstíny tmavě šedé), nejtmaší je chalkopyrit; šířka záběru 1.2 mm, BSE foto J. Sejkora.



Mckinstryit a stromeyerit jsou již delší dobu známy ze žíly Pošepný ve Vrančicích, kde byl zjištěn i další chemicky podobný minerál jalpait (Šulcová, Kašpar 1986). Zde se tyto minerály vyskytly v asociaci s covellinem, tetraedritem a bornitem. Obdobná Cu-Ag mineralizace s výskyty ryzího stříbra, argentitu, bornitu, stromeyeritu, bournonitu, pyrargyritu, chalkopyritu a tetraedritu byla popsána z tzv. Stěžovského pásma mezi obcemi Radětice a Milín (Langrová et al. 1983). Zde byly tyto minerály zjištěny na žíle S-1, která byla hornicky zkoumána až do hloubky 440 m. Také toto ložisko je situované v horninách středočeského plutonického komplexu, převážně v granitoidech okrajového typu.

### Charakteristika výskytu

Lokalita je situována v endokontaktu středočeského plutonického komplexu. Základními horninami jsou různé typy granitoidů, středně až hrubozrnné granodiority a granity a bazičtější tonalitové horniny (Paška, Králík 1978). Dále se zde vyskytuje několik typů žilných hornin a to lamprofyry, aplity a pegmatity a diabasy až diabasové porfyryty. Celé území je poměrně hustě protkáno sérií poruchových linií směru SZ - JV; bylo zde rozlišeno pět druhů pásem těchto poruch, přičemž ložiskově významné je zejména pásmo vrančických žil. Na překopu z 11. patra bylo zastiženo celkem 19 žilných struktur. I autoři závěrečné zprávy (Paška, Králík 1978) upozorňují na pouze orientační ztotožnění struktur zastižených v šachtě č. 68 s jednotlivými vrančickými žilami vzhledem k velké vzdálenosti od šachty Alexander a hloubce prací na šachtě č. 68. Sklon žilných struktur se pohybuje okolo 70°. Mocnosti žil se pohybují mezi 30 - 50 cm s místními maximy až 300 cm. Textury žilné výplně jsou nejčastěji brekciovité a páskované, nejhojnějšími žilnými minerály jsou křemen, karbonát, siderit a hematit,

**Obr. 2** Graf obsahů Ag vs. Cu (apfu) pro mckinstryit.

**Obr. 3** Nejsvětlejší stromeyerit srůstá s tmavším mckinstryitem; obě fáze zarůstají do chalkopyritu (také černý), šířka záběru 400  $\mu$ m, BSE foto J. Sejkora.

případně goethit. Baryt byl zjištěn velmi vzácně na žilách Mi-17 a Mi-4. Sulfidy byly nalezeny velmi nepravidelně ve stopovém množství na sedmi žilách (Mi-2, Mi-3, Mi-8, Mi-9, Mi-13, Mi-16 a Mi-19); pouze na žíle Mi-7 bylo možné vymezit dva úseky s průběžným i když nepravidelným a nebilančním zrudněním. Bylo vyčleněno pět hlavních mineralizačních stádií od nejstarších k nejmladším: sideritové, křemen-spekularitové, polymetalické, pyrit-karbonátové a hematit-goethitové stádium.

Studovaný vzorek byl odebrán J. Litochlebem ze šachty č. 68, pravděpodobně z haldy, a dnes je uložený ve sbírce Hornického muzea Příbram. Je nezbytné zmínit, že výskyt Cu-Ag mineralizace nebyl v průběhu průzkumných prací na polymetalické suroviny na šachtě č. 68 zjištěn, i přes provedené spektrální analýzy z některých žil na ložisku. Vzhledem k malým velikostem zrn a zřejmě omezené velikosti výskytu ušel tento typ mineralizace pozornosti.

**Tabulka 1** Chemické složení mckinstryitu (hm. %)

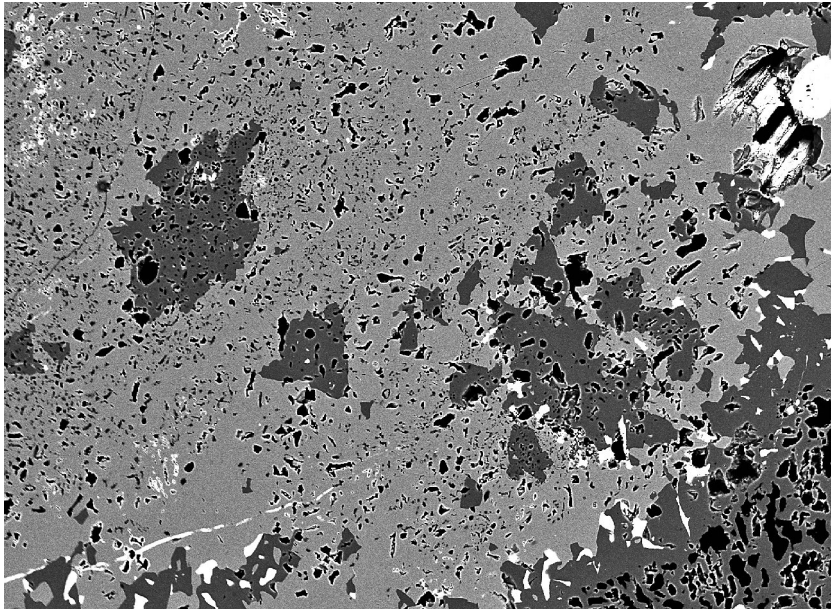
	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ag	60.95	59.86	59.64	61.95	60.52	59.37	58.72	60.65	61.82	60.90	62.05	61.51	61.14	59.54	61.12
Fe	0.22	0.41	0.75	0.69	0.43	1.67	0.10	0.12	0.15	0.30	0.00	0.49	0.42	0.16	0.19
Pb	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.06
Zn	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18	0.14	0.06	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Hg	0.06	0.08	0.13	0.10	0.13	0.10	0.00	0.20	0.00	0.06	0.00	0.07	0.11	0.08	0.00
Cu	24.30	24.21	25.03	24.10	24.51	24.70	25.69	24.22	24.22	24.66	23.75	23.71	24.34	25.44	25.10
As	0.01	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00
Te	0.07	0.06	0.00	0.09	0.00	0.06	0.07	0.08	0.06	0.08	0.07	0.05	0.08	0.07	0.05
S	14.98	14.85	15.54	15.17	15.00	15.95	15.23	14.80	15.04	14.99	14.73	14.88	15.20	15.11	15.08
Cl	0.06	0.06	0.10	0.09	0.06	0.07	0.00	0.06	0.05	0.06	0.07	0.05	0.00	0.08	0.06
total	100.68	99.53	101.29	102.19	100.65	101.92	99.99	100.27	101.50	101.10	100.67	100.76	101.38	100.53	101.66
Ag	1.192	1.182	1.144	1.194	1.181	1.124	1.143	1.194	1.203	1.185	1.223	1.206	1.187	1.158	1.182
Hg	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.002	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000
Cu	0.807	0.811	0.815	0.789	0.812	0.794	0.849	0.809	0.800	0.815	0.795	0.789	0.802	0.840	0.824
Fe	0.008	0.016	0.028	0.026	0.016	0.061	0.004	0.005	0.006	0.011	0.000	0.019	0.016	0.006	0.007
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001
Zn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.005	0.002	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
As	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
Te	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
S	0.986	0.986	1.003	0.984	0.985	1.016	0.997	0.980	0.985	0.982	0.977	0.982	0.992	0.988	0.981
Cl	0.004	0.004	0.006	0.005	0.004	0.004	0.000	0.004	0.003	0.004	0.004	0.003	0.000	0.005	0.004

mean - průměr 30 bodových analýz, 1 - 14 vybrané bodové analýzy; báze přepočtu 3 apfu.

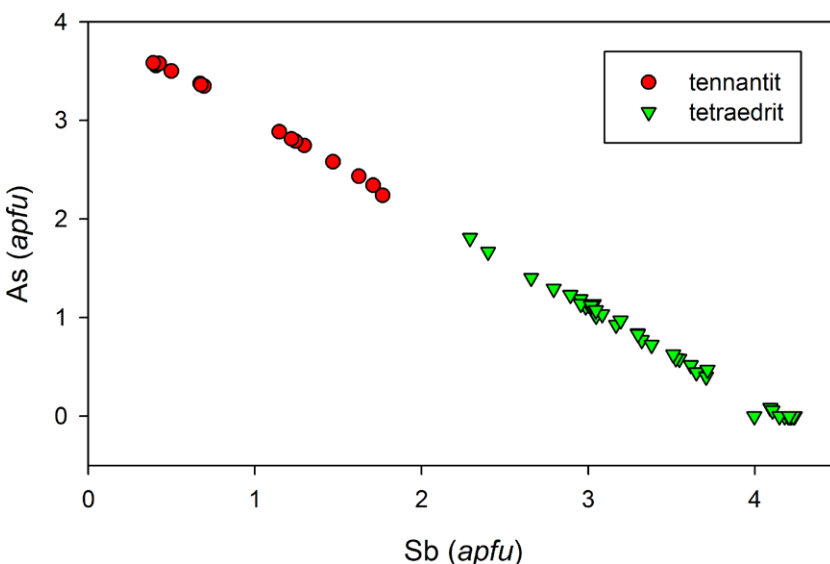
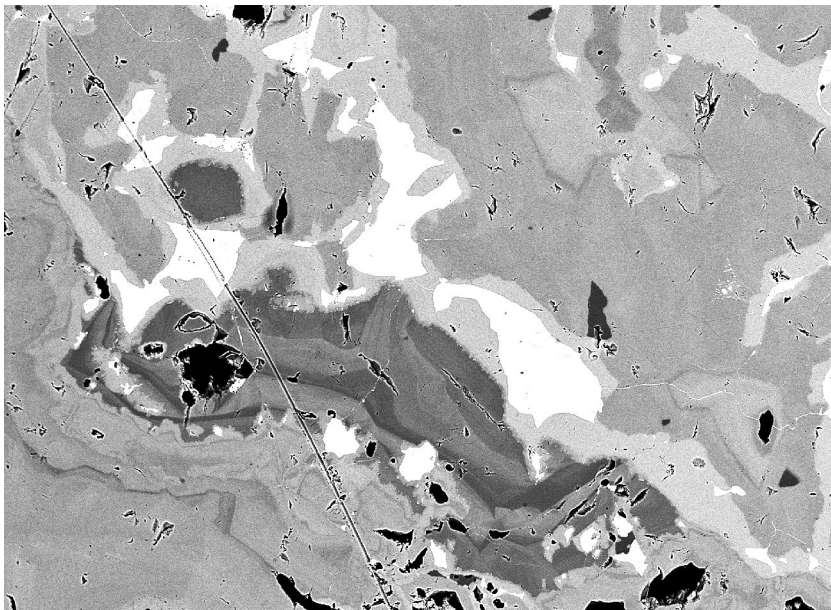
**Tabulka 2** Chemické složení stromeyeritu (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Ag	53.30	52.90	54.40	54.91	53.46	52.02	53.16	52.96	53.22	53.20	53.22	52.89	53.69	53.14	53.25	53.82
Fe	0.21	0.59	0.73	0.95	0.97	1.48	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.14	0.14
Pb	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.05	0.10	0.00	0.15	0.00	0.11	0.07
Zn	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.07	0.05	0.00	0.00
Hg	0.06	0.00	0.00	0.14	0.00	0.06	0.06	0.09	0.15	0.21	0.07	0.00	0.09	0.12	0.00	0.00
Cu	31.49	31.86	30.47	30.43	31.08	31.46	31.59	31.43	31.18	31.54	31.70	31.74	31.85	31.67	31.78	31.57
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	0.08	0.00	0.00	0.00
Te	0.06	0.06	0.07	0.07	0.07	0.07	0.05	0.06	0.08	0.08	0.08	0.08	0.00	0.07	0.07	0.00
S	15.60	15.83	15.67	15.56	15.42	15.52	15.65	15.50	15.36	15.55	15.62	15.52	15.61	15.76	15.41	15.68
Cl	0.05	0.07	0.06	0.05	0.07	0.06	0.05	0.00	0.07	0.06	0.00	0.06	0.06	0.05	0.05	0.08
total	100.82	101.31	101.40	102.11	101.07	100.72	100.56	100.04	100.06	100.69	100.84	100.29	101.60	100.86	100.72	101.36
Ag	1.000	0.982	1.017	1.023	1.001	0.971	0.999	1.002	1.009	1.001	0.999	0.996	1.002	0.995	1.002	1.005
Fe	0.008	0.021	0.026	0.034	0.035	0.053	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.005
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001
Zn	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.002	0.002	0.000	0.000
Hg	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000
Cu	1.003	1.004	0.967	0.962	0.988	0.996	1.008	1.009	1.004	1.007	1.010	1.015	1.009	1.006	1.015	1.000
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	0.000	0.000
Te	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000
S	0.984	0.988	0.985	0.975	0.971	0.974	0.989	0.987	0.980	0.984	0.986	0.984	0.980	0.992	0.976	0.985
Cl	0.003	0.004	0.003	0.003	0.004	0.003	0.003	0.000	0.004	0.003	0.000	0.003	0.003	0.003	0.003	0.005

mean - průměr 24 bodových analýz, 1 - 15 vybrané bodové analýzy, báze přepočtu 3 apfu.



**Obr. 4** Tmavý chalkopyrit zatlačuje světlejší převládající bornit; nejsvětější jsou srůsty stromeyeritu a mckinstryitu v zrnech a žilkách pronikajících oběma minerály; šířka záběru 900  $\mu\text{m}$ , BSE foto J. Sejkora.



## Metodika výzkumu

Povrchová morfologie vzorků byla sledována v dopadajícím světle pomocí optického mikroskopu Nikon SMZ 1000 (Národní muzeum Praha); tento mikroskop byl použit také pro separaci jednotlivých fází pro další výzkum. Nábrusy studovaných vzorků byly pro výzkum v odraženém světle a následné chemické analýzy připraveny standardním leštěním pomocí diamantové suspenze. Optické vlastnosti v odraženém světle byly studovány pomocí mikroskopu Nikon Eclipse ME600 s digitální kamerou Nikon DXM1200F.

Chemické složení ryzích kovů a sulfidů bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha, analytik Jiří Sejkora) za podmínek: vlnové disperzní analýza, napětí 25 kV, proud 5 nA, průměr svazku 4  $\mu\text{m}$ , standardy a použité analytické čáry:  $\text{CuFeS}_2$  (SK $\alpha$ , CuK $\alpha$ ), Ag (AgL $\alpha$ ),  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (BiM $\beta$ ), CdTe (CdL $\alpha$ ),  $\text{FeS}_2$  (FeK $\alpha$ ), HgTe (HgL $\alpha$ ), NiAs (AsL $\beta$ ), PbS (PbM $\alpha$ ), PbSe (SeL $\beta$ ),  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (SbL $\alpha$ ), ZnS (ZnK $\alpha$ ), Mn (MnK $\alpha$ ), Au (AuM $\alpha$ ), PbTe (TeL $\alpha$ ), Sn (SnL $\alpha$ ), NaCl (ClK $\alpha$ ), Ge (GeL $\alpha$ ) a GaAs (GaL $\alpha$ ). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0.03 - 0.05 hm. % pro jednotlivé prvky). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

## Charakteristika mineralizace

Studovaný vzorek o velikosti 7  $\times$  7 cm je tvořen 4 cm mocnou rudní výplní, po stranách s šedozelenou okoložilnou horninou, která je hematitizovaná a hydrotermálně alterovaná. Makroskopickým studiem vzorku bylo zjištěno, že nejstarší v rudní výplni jsou až 2  $\times$  1 cm velké agregáty sulfidů, nejmladší jsou narůžovělé

**Obr. 5** Silně zonální minerály skupiny tetradritu uzavírají nejsvětější srůsty stromeyeritu a mckinstryitu; místy tyto Ag-minerály pronikají v tenkých žilkách tetradrit; šířka záběru 1 mm, BSE foto J. Sejkora.

**Obr. 6** Graf obsahů Sb vs. As (apfu) v minerálech skupiny tetradritu z Milína.

karbonát a tmavě zbarvený křemen.

**Mckinstryit**, který vytváří protáhlé alotriomorfní až hypidiomorfní agregáty o délce do 300 µm zarůstající nejčastěji do minerálů skupiny tetraedritu, chalkopyritu a bornitu, často asociuje se stromeyeritem, ve kterém vytváří inkluze (obr. 1). Pro jeho chemické složení je charakteristická variabilita obsahů Cu a Ag (tab. 1), zjištěné obsahy se pohybují v rozmezích 0.79 - 0.85 *apfu* Cu a

1.12 - 1.23 *apfu* Ag (obr. 2). Obdobné, i když o něco užší rozpětí pro mckinstryit uvádí Kolitsch (2010). Empirický vzorec mckinstryitu z Milína (průměr 30 bodových analýz, báze 3 *apfu*)  $Ag_{1.19}Cu_{0.81}S_{0.99}$  se více blíží složení typového materiálu z Foster mine, Cobalt, Kanada -  $Ag_{1.18}Cu_{0.82}S$  (Skinner et al. 1966) než vzorku z Clara mine v Německu -  $Ag_{1.23}Cu_{0.77}S$ , použitého při řešení krystalové struktury (Kolitsch 2010).

**Tabulka 3** Chemické složení bornitu a chalkopyritu (hm. %)

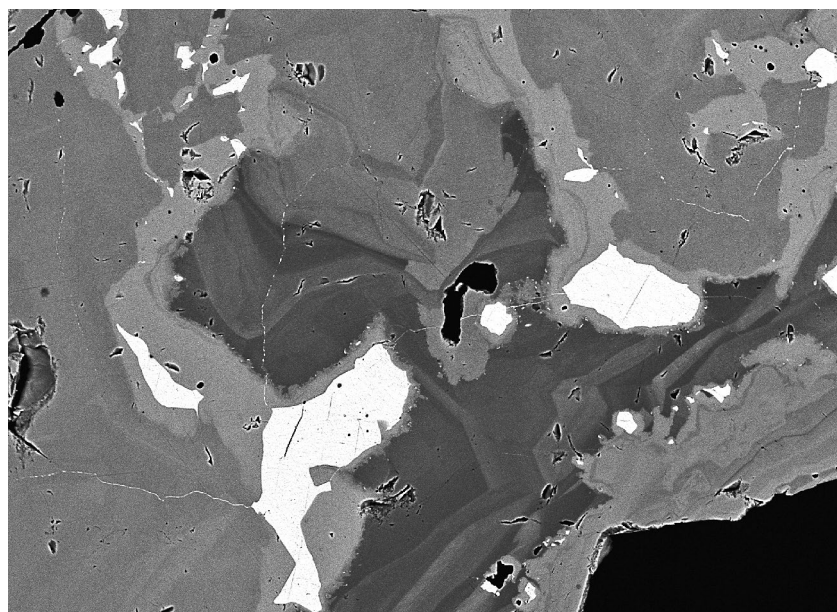
	bornit								chalkopyrit					
	mean	1	2	3	4	5	6	7	mean	8	9	10	11	12
Ag	0.77	0.59	0.81	0.76	0.91	0.84	0.73	0.74	0.06	0.08	0.00	0.06	0.05	0.00
Fe	10.98	10.77	11.66	11.21	11.61	11.23	10.88	10.80	29.27	29.54	29.35	29.31	29.27	29.18
Pb	0.03	0.05	0.00	0.07	0.05	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.14	0.07	0.00	0.00
Hg	0.06	0.13	0.11	0.00	0.15	0.07	0.00	0.00	0.04	0.00	0.05	0.00	0.11	0.12
Cu	62.93	62.89	62.14	63.12	62.59	62.87	63.03	63.12	34.47	34.60	34.57	34.64	34.46	34.44
S	25.73	25.74	25.61	25.67	25.59	25.76	25.78	25.59	34.70	34.89	34.69	34.60	34.76	34.54
total	100.49	100.17	100.33	100.83	100.90	100.77	100.42	100.25	98.60	99.11	98.80	98.68	98.65	98.28
Cu	4.959	4.969	4.905	4.962	4.924	4.942	4.966	4.987	1.009	1.007	1.011	1.014	1.008	1.012
Ag	0.036	0.027	0.038	0.035	0.042	0.039	0.034	0.034	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000
Pb	0.001	0.001	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000
Hg	0.001	0.003	0.003	0.000	0.004	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001
Fe	0.984	0.968	1.047	1.003	1.039	1.004	0.975	0.971	0.975	0.978	0.977	0.976	0.974	0.976
S	4.019	4.031	4.007	3.999	3.990	4.013	4.025	4.007	2.014	2.013	2.011	2.008	2.016	2.011

mean - průměr z 11 a 24 bodových analýz, báze přepočtu 10 (1 - 7 bornit) a 4 (8 - 12 chalkopyrit) *apfu*.

**Tabulka 4** Chemické složení tennantitu (hm. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ag	0.25	0.06	0.09	0.12	0.12	0.10	0.12	0.11	0.09	0.09	0.11	0.11	0.07	0.12
Fe	0.15	0.15	0.16	0.15	0.17	0.14	0.13	0.10	0.10	0.11	0.09	0.08	0.07	0.08
Pb	0.05	0.00	0.06	0.05	0.00	0.05	0.05	0.17	0.18	0.00	0.05	0.00	0.09	0.09
Cd	0.18	0.21	0.20	0.20	0.21	0.31	0.33	0.33	0.26	0.21	0.28	0.22	0.27	0.24
Co	0.06	0.00	0.06	0.05	0.06	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ga	0.13	0.21	0.17	0.15	0.16	0.13	0.20	0.06	0.11	0.12	0.00	0.12	0.00	0.05
Zn	7.96	7.96	8.10	8.01	8.01	7.99	8.08	7.99	8.10	8.03	8.02	8.01	7.95	8.09
Hg	0.05	0.10	0.00	0.00	0.00	0.05	0.06	0.22	0.15	0.13	0.09	0.00	0.15	0.14
Cu	42.92	43.13	43.00	43.06	42.77	42.56	42.49	41.57	41.53	41.88	41.57	41.39	41.19	41.34
Sb	3.18	3.32	3.30	3.49	4.08	5.47	5.62	9.71	9.89	10.32	11.63	12.81	13.40	13.90
As	17.98	17.87	17.99	18.04	17.63	16.75	16.70	13.79	13.65	13.45	12.57	11.81	11.29	10.84
S	27.87	27.89	27.98	28.01	28.09	27.53	27.58	27.22	27.10	27.05	26.94	26.82	26.64	26.77
total	100.78	100.90	101.11	101.33	101.30	101.13	101.36	101.27	101.16	101.39	101.35	101.37	101.12	101.66
Cu <sup>TOT</sup>	10.084	10.121	10.066	10.067	10.011	10.072	10.041	9.997	10.006	10.076	10.058	10.051	10.069	10.064
Ag	0.035	0.008	0.012	0.017	0.017	0.014	0.017	0.016	0.013	0.013	0.016	0.016	0.010	0.017
Cu*	9.965	9.992	9.988	9.983	9.983	9.986	9.983	9.984	9.987	9.987	9.984	9.984	9.990	9.983
ΣM*	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000
Fe	0.040	0.040	0.043	0.040	0.045	0.038	0.035	0.027	0.027	0.030	0.025	0.022	0.019	0.022
Pb	0.004	0.000	0.004	0.004	0.000	0.004	0.004	0.013	0.013	0.000	0.004	0.000	0.007	0.007
Cd	0.024	0.028	0.026	0.026	0.028	0.041	0.044	0.045	0.035	0.029	0.038	0.030	0.037	0.033
Co	0.014	0.000	0.014	0.012	0.014	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ga	0.028	0.045	0.036	0.032	0.034	0.028	0.043	0.013	0.024	0.026	0.000	0.027	0.000	0.011
Zn	1.818	1.816	1.843	1.820	1.823	1.838	1.856	1.868	1.897	1.878	1.886	1.891	1.889	1.915
Hg	0.004	0.007	0.000	0.000	0.000	0.004	0.004	0.017	0.011	0.010	0.007	0.000	0.012	0.011
Cu**	0.119	0.130	0.078	0.084	0.027	0.086	0.057	0.013	0.018	0.089	0.074	0.067	0.079	0.081
ΣM <sup>2+</sup>	2.050	2.066	2.045	2.018	1.971	2.050	2.044	1.995	2.027	2.062	2.034	2.036	2.043	2.080
Sb	0.390	0.407	0.403	0.426	0.498	0.676	0.693	1.219	1.244	1.296	1.469	1.624	1.710	1.766
As	3.583	3.557	3.572	3.577	3.500	3.362	3.347	2.813	2.789	2.745	2.580	2.432	2.341	2.238
ΣX <sup>3+</sup>	3.973	3.963	3.975	4.003	3.998	4.038	4.040	4.032	4.033	4.041	4.048	4.056	4.051	4.004
S	12.977	12.971	12.980	12.979	13.030	12.912	12.916	12.973	12.940	12.898	12.918	12.908	12.906	12.916

1 - 14: reprezentativní bodové analýzy z celkem 16 změřených bodů, báze přepočtu 29 *apfu*.



Obr. 7 Tmavý tennantit srůstá se světlejším tetraedritem zatlačovaným bílým stromeyeritem s mckinstryitem; šířka záběru 620  $\mu\text{m}$ ; BSE foto J. Sejkora.

**Stromeyerit** vytváří nepravidelně vyvinuté agregáty o velikosti do 200  $\mu\text{m}$  zarostlé v zonálních minerálech skupiny tetraedritu, chalkopyritu a bornitu a místy zatlačující starší mckinstryit (obr. 1 a 3). Při studiu chemického složení stromeyeritu byly vedle hlavních složek zjištěny nízké obsahy Fe (do 0.05 *apfu*) a minoritní obsahy Hg, Pb, Zn, As, Te a Cl (tab. 2). Jeho empirický vzorec (průměr 24 analýz) lze na bázi 3 *apfu* vyjádřit jako  $\text{Ag}_{1.00}\text{Cu}_{1.00}\text{Fe}_{0.01}\text{S}_{0.98}$ .

**Bornit** byl zjištěn ve formě nepravidelných, až přes 1 mm velkých zrn, uzavíraných všemi ostatními hlavními rudními minerály (obr. 4). Chemicky je zajímavý průběžně zvýšenými obsahy Ag (do 0.05 *apfu*) (tab. 3). Dále byly zjištěny minoritní obsahy Pb (až 0.12 hm.%) a Hg (až 0.16 hm.%). Jeho empirický vzorec (průměr 24 analýz) lze na bázi 10 *apfu* vyjádřit jako  $(\text{Cu}_{4.96}\text{Ag}_{0.04})_{\Sigma 5.00}\text{Fe}_{0.98}\text{S}_{4.02}$ .

Tabulka 5 Chemické složení tetraedritu (hm. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ag	0.31	0.24	0.28	0.22	0.22	0.23	0.29	0.32	0.40	0.46	0.38	0.32	0.32	0.35
Fe	0.00	0.10	0.05	0.05	0.05	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb	0.00	0.07	0.12	0.00	0.07	0.10	0.17	0.00	0.00	0.07	0.05	0.00	0.00	0.00
Cd	0.19	0.23	0.32	0.22	0.28	0.28	0.24	0.25	0.18	0.22	0.22	0.18	0.16	0.17
Co	0.00	0.06	0.05	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ga	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	7.52	7.75	7.66	7.84	7.70	7.70	7.78	7.65	7.32	7.52	7.44	7.50	7.58	7.46
Hg	0.11	0.00	0.00	0.00	0.15	0.07	0.08	0.00	0.07	0.09	0.00	0.12	0.13	0.10
Cu	38.04	39.54	39.34	39.47	39.35	39.23	38.87	38.58	37.44	37.85	37.93	38.00	37.86	37.90
Sb	29.90	21.24	22.26	22.55	22.99	23.81	24.76	26.81	28.68	30.40	30.74	30.76	30.82	30.82
Bi	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.15	0.18	0.10	0.13	0.10
As	0.38	6.05	5.51	5.18	4.85	4.29	3.55	2.36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S	24.70	25.91	25.49	25.60	25.85	25.57	25.27	25.16	24.54	24.52	24.81	24.74	24.75	24.72
total	101.28	101.19	101.08	101.18	101.51	101.28	101.01	101.18	98.81	101.28	101.75	101.72	101.75	101.62
$\text{Cu}^{\text{TOT}}$	9.975	9.962	10.000	10.010	9.958	9.997	9.990	9.966	9.993	9.968	9.928	9.952	9.916	9.938
Ag	0.048	0.036	0.042	0.033	0.033	0.035	0.044	0.049	0.063	0.071	0.059	0.049	0.049	0.054
$\text{Cu}^*$	9.952	9.962	9.958	9.967	9.958	9.965	9.956	9.951	9.937	9.929	9.928	9.951	9.916	9.938
$\Sigma\text{M}^+$	10.000	9.997	10.000	10.000	9.991	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	9.987	10.000	9.965	9.992
Fe	0.000	0.029	0.014	0.014	0.014	0.000	0.000	0.015	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.000	0.005	0.009	0.000	0.005	0.008	0.013	0.000	0.000	0.006	0.004	0.000	0.000	0.000
Cd	0.028	0.033	0.046	0.032	0.040	0.040	0.035	0.037	0.027	0.033	0.033	0.027	0.024	0.025
Co	0.000	0.015	0.013	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ga	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
Zn	1.917	1.898	1.893	1.933	1.894	1.907	1.944	1.921	1.899	1.925	1.893	1.909	1.930	1.902
Hg	0.009	0.000	0.000	0.000	0.012	0.006	0.007	0.000	0.006	0.008	0.000	0.010	0.011	0.008
$\text{Cu}^{**}$	0.023	0.000	0.042	0.043	0.000	0.031	0.034	0.015	0.056	0.040	0.000	0.001	0.000	0.000
$\Sigma\text{M}^{2+}$	1.977	1.980	2.017	2.034	1.966	1.993	2.033	1.987	1.989	2.011	1.930	1.947	1.964	1.935
Sb	4.092	2.793	2.953	2.985	3.037	3.167	3.321	3.615	3.996	4.179	4.200	4.205	4.213	4.218
Bi	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.011	0.012	0.014	0.008	0.010	0.008
As	0.085	1.293	1.188	1.114	1.041	0.927	0.774	0.517	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
$\Sigma\text{X}^{3+}$	4.187	4.086	4.141	4.099	4.078	4.094	4.095	4.132	4.006	4.191	4.214	4.212	4.223	4.226
S	12.836	12.937	12.841	12.867	12.965	12.913	12.872	12.881	12.981	12.798	12.870	12.841	12.847	12.847

1 - 14: reprezentativní bodové analýzy z celkem 44 změřených bodů, báze přepočtu 29 *apfu*.

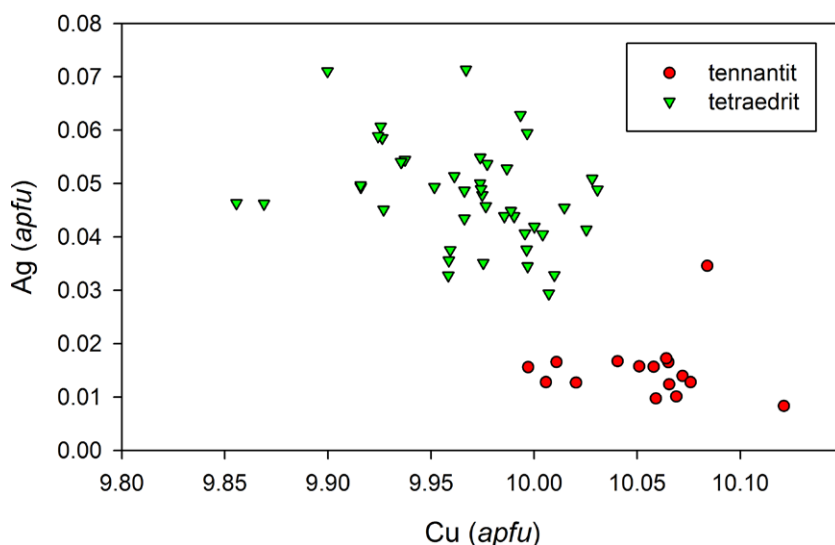
**Chalkopyrit** vytváří poměrně hojná zrna o velikosti přes 500  $\mu\text{m}$  uzavírající stromeyerit a mckinstyrit, naopak sám zatlačuje bornit (obr. 4). Chemicky je homogenní, zjištěny v něm byly obsahy Ag na hranici detekce (do 0.13 hm.%) a Pb (do 0.14 hm.%) (tab. 3). Empirický vzorec (průměr 11 analýz) lze na bázi 4 *apfu* vyjádřit jako  $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{0,98}\text{S}_{2,01}$ .

Minerály skupiny tetraedritu jsou ve studovaném materiálu hojné. Vytvářejí až 1 cm velká zrna, která jsou v BSE obrazu silně zonální (obr. 5); zonalita je vyvolána  $\text{SbAs}_1$  izomorfií (obr. 6) v trigonální pyramidální pozici krystalové struktury. Převažujícím minerálem této skupiny je tetraedrit (obr. 7); tennantit tvoří jen minoritní nepravidelné zóny o velikosti až  $400 \times 50 \mu\text{m}$  (obr. 7). Reprezentativní bodové analýzy a odpovídající koeficienty empirických vzorků jsou uvedeny v tabulkách 4 a 5. V trigonální pozici obou členů je vždy vysoce dominantní Cu, zjištěné obsahy Ag jsou velmi nízké (obr. 8) - v tennantitu jen do 0.03 *apfu*, v tetraedritu pak 0.03 - 0.07 *apfu*. V tetraedrické pozici vždy vysoce převažuje Zn nad ostatními  $\text{Me}^{2+}$  kationty (obr. 9); tetraedrity jsou velmi krajní Zn-členy; v tennantitu jsou obsahy dalších  $\text{Me}^{2+}$  mírně vyšší, ale i tak v součtu nepřevyšují 0.14 *apfu*. Neobvyklé jsou v tennantitu zjištěné obsahy Ga (do 0.21 hm. %, tj. 0.04 *apfu*).

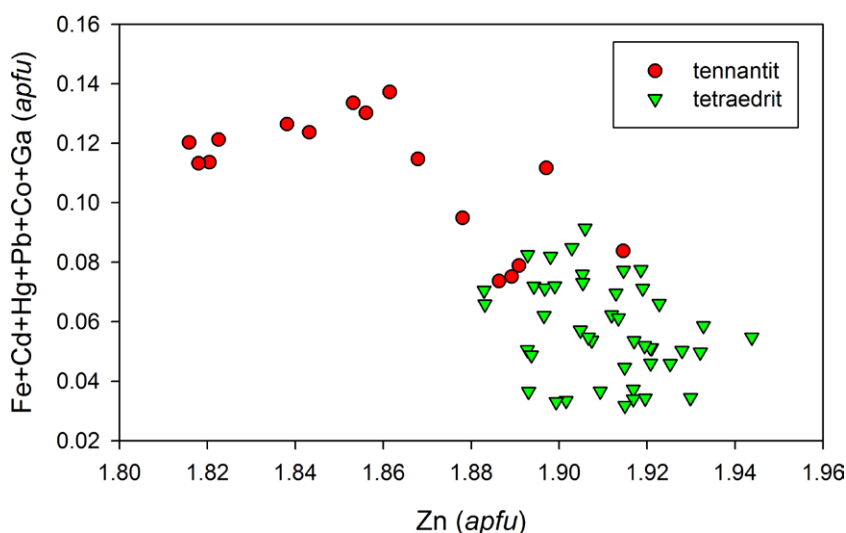
**Covellin** byl určen opticky na základě studia v odrazovém mikroskopu (obr. 10). Vytváří typické šedé až modré silně anizotropní agregáty do velikosti až 0.1 mm, které často zatlačují minerály skupiny tetraedritu.

### Podmínky vzniku mineralizace

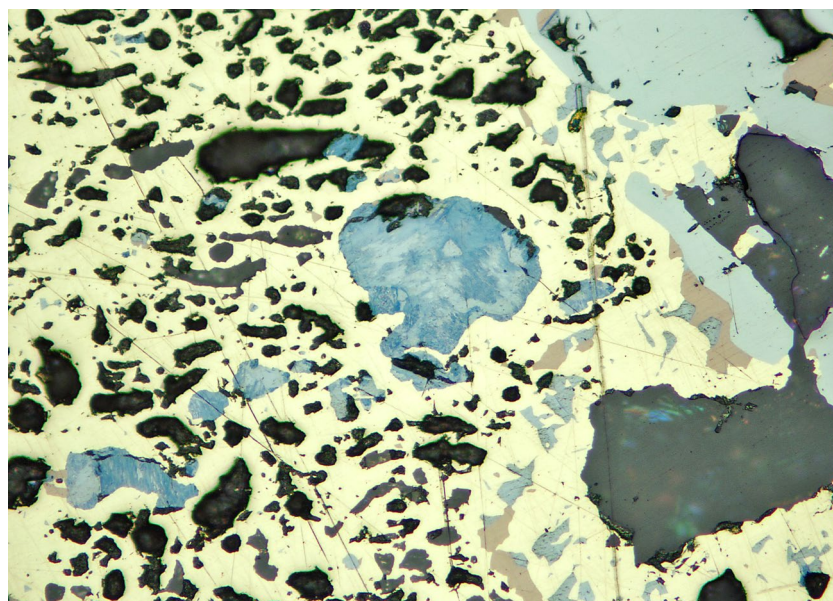
Z podrobného studia v odrazovém mikroskopu a BSE obrazu vyplývá následující sekvence vzniku studované mineralizace: bornit  $\rightarrow$  chalkopyrit  $\rightarrow$  tetraedrit + tennantit  $\rightarrow$  covellin. Nejasná je pozice mckinstyritu a stromeyeritu, které vytvářejí inkluze ve všech rudních minerálech a místy se zdají být ostatními minerály zatlačovány. Navíc se zdá, že místy tyto minerály vytvářejí myrmekitické struktury v bornitu a chalkopyritu, což by znamenalo, že by jejich stáří zhruba souhlasilo s krystalizací obou těchto fází. Bylo však také pozorováno žilkovité pronikání těchto minerálů minerály skupiny tetraedritu, což ukazuje, že alespoň část výskytů těchto minerálů patří mezi nejmladší fáze ve studované asociaci.



Obr. 8 Graf obsahů Ag vs. Cu (*apfu*) v minerálech skupiny tetraedritu z Mílina.



Obr. 9 Graf obsahů Zn vs. Fe+Cd+Hg+Pb+Co+Ga (*apfu*) v minerálech skupiny tetraedritu z Mílina.



Obr. 10 Tmavě modrý covellin zatlačuje světle šedý minerál skupiny tetraedritu; hnědý bornit je zatlačován žlutým chalkopyritem a šedým minerálem ze skupiny tetraedritu; šířka záběru 0.525  $\mu\text{m}$ ; foto v odraženém světle (částečně zkrřížené nikoly) P. Škácha.

Studovaná mineralizace je podobná mineralizaci známé například ze žíly Pošepný z nedalekého ložiska Vrančice. Pro toto ložisko jsou typické zejména výskyty Cu-sulfidické mineralizace (chalkozín, bornit, chalkopyrit, djurleit) spjaté s výskyty Ag-Cu minerálů jako je stromeyerit a mckinstryit (Šulcová, Kašpar 1986). Další obdobné výskyty této mineralizace představuje žíla L1 na ložisku Lešetice, kde byly na úrovni 20. patra zjištěny obdobné minerály (Řídkošil et al. 1992). Pro všechny tyto výskyty je společným jmenovatelem výskyt rudních struktur již v granitoidech středočeského plutonického komplexu. Obdobný výskyt je zmiňován ze žíly S-1 ze šachty Raděčice východně od Milína. Je tedy pravděpodobné, že významnější výskyty Cu-Ag mineralizace v rámci příbramského uranového revíru jsou kontrolovány zejména litologickými faktory, okoložilné horniny jsou ve všech těchto případech vždy granitoidy středočeského plutonického komplexu. Cu-Ag mineralizace na ložisku Vrančice vznikala za teplot 180 - 100 °C, v nejmladších fázích i s poklesem pod 100 °C (Žák, Dobeš 1991). Lze předpokládat, že nově studovaná asociace z ložiska Milín je obdobně níže temperovaná, výskyt mckinstryitu indikuje teploty vzniku pod 94.4 °C (Kolitsch 2010).

#### Poděkování

*Je milou povinností autorů poděkovat za spolupráci při laboratorním výzkumu Janě Ulmanové z Národního muzea (Praha). Předložená práce vznikla za finanční podpory Grantové agentury ČR v rámci projektu 19-16218S.*

#### Literatura

- ANONYM (1972) O pokračování žil z příbramského uranového ložiska do granitoidů středočeského plutonu. MS, DIAMO SUL
- HABÁSKO J (1972) Geologický projekt průzkumné jámy Milín. MS, DIAMO SUL
- KOLITSCH U (2010) The crystal structure and compositional range of mckinstryite. Mineral Mag 74(1): 73-84
- KRÁLÍK M (1972) Možnosti výskytů barevných kovů na strukturách v okolí Milína. MS, DIAMO SUL
- LANGROVÁ A, PIVEC E, KAREL V (1983) Rudní žíly v Raděčicích u Příbramě a jejich stříbrnosné mineralizace. Sbor II cykl miner sem, Valtice, 44-47, VTS Ústí n Labem
- PAŠKA R, KRÁLÍK M (1978) Závěrečná zpráva o provedených průzkumných pracích na šachtě číslo 68 Milín, okr. Příbram. MS, DIAMO SUL
- POUCHOU JL, PICHOT F (1985) "PAP" (φρZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.). San Francisco Press, San Francisco, 104-106
- ŘÍDKOŠIL T, KAŠPAR P, KNÍŽEK F, ŠREIN V (1992) Porovnání vývoje stříbrné mineralizace žíly Pošepný ve Vrančicích se zrudněním žíly L1 v Lešetických na příbramském uranovém ložisku. Symposium Stříbrné minerální asociace v Československu, 9. - 11. června 1992, Donovaly
- SKINNER B J, JAMBOR J L, ROSS M (1988) Mckinstryite, a new copper-silver sulphide. Econ Geol 61: 1383-1389
- ŠULCOVÁ V, KAŠPAR P (1986) Mckinstryit a jalpait ze žíly Pošepný ve Vrančicích u Příbrami. Čas Mineral Geol 31: 183-184
- ŽÁK K, DOBEŠ P (1991) Stable isotopes and fluid inclusions in hydrothermal deposits: The Příbram ore region. Rozpr Českoslov Akad věd, Ř mat přír Věd: 1-107