

Výskyt clausthalitu na uranovém rudním výskytu Boučí u Oloví, Krušné hory (Česká republika)

The occurrence of clausthalite at the uranium ore occurrence Boučí near Oloví, Krušné hory Mountains (Czech Republic)

JIŘÍ SEJKORA^{1)*}, VLADIMÍR ŠREIN²⁾, BLANKA ŠREINOVÁ¹⁾, STANISLAV KOPECKÝ SEN.³⁾
A STANISLAV KOPECKÝ JUN.³⁾

¹⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice;
*e-mail: jiri_sejkora@nm.cz

²⁾Česká geologická služba, Geologická 6, 152 00 Praha 5

³⁾Žižkov II/1294, 580 01 Havlíčkův Brod

SEJKORA J., ŠREIN V., ŠREINOVÁ B., KOPECKÝ S. SEN, KOPECKÝ S. JUN (2016) Výskyt clausthalitu na uranovém rudním výskytu Boučí u Oloví, Krušné hory (Česká republika). Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 24, 2, 238-242. ISSN 1211-0329.

Abstract

The Pb-selenide, clausthalite, was found in quartz gangue at samples from the abandoned uranium ore occurrence Boučí near Oloví, Krušné hory Mountains (Czech Republic). Clausthalite occurs there as irregular elongated metallic grey aggregates up to 1 mm in length in association with uraninite and chalcopyrite. The sulphur contents in the range 0.02 - 0.30 *apfu* were determined during study of its chemical composition, its average empirical formula (mean of 14 analyses) is $Pb_{1.01}(Se_{0.86}S_{0.13})_{\Sigma 0.99}$ on the basis of 2 *apfu*. The chemical composition of associated Se-free chalcopyrite is possible to express on the basis of 4 *apfu* by empirical formula $Cu_{1.05}Fe_{0.98}S_{1.97}$.

Key words: clausthalite, chemical composition, uranium mineralization, Boučí near Oloví, Krušné hory Mountains, Czech Republic

Obdrženo: 7. 10. 2016; přijato 22. 12. 2016

Úvod

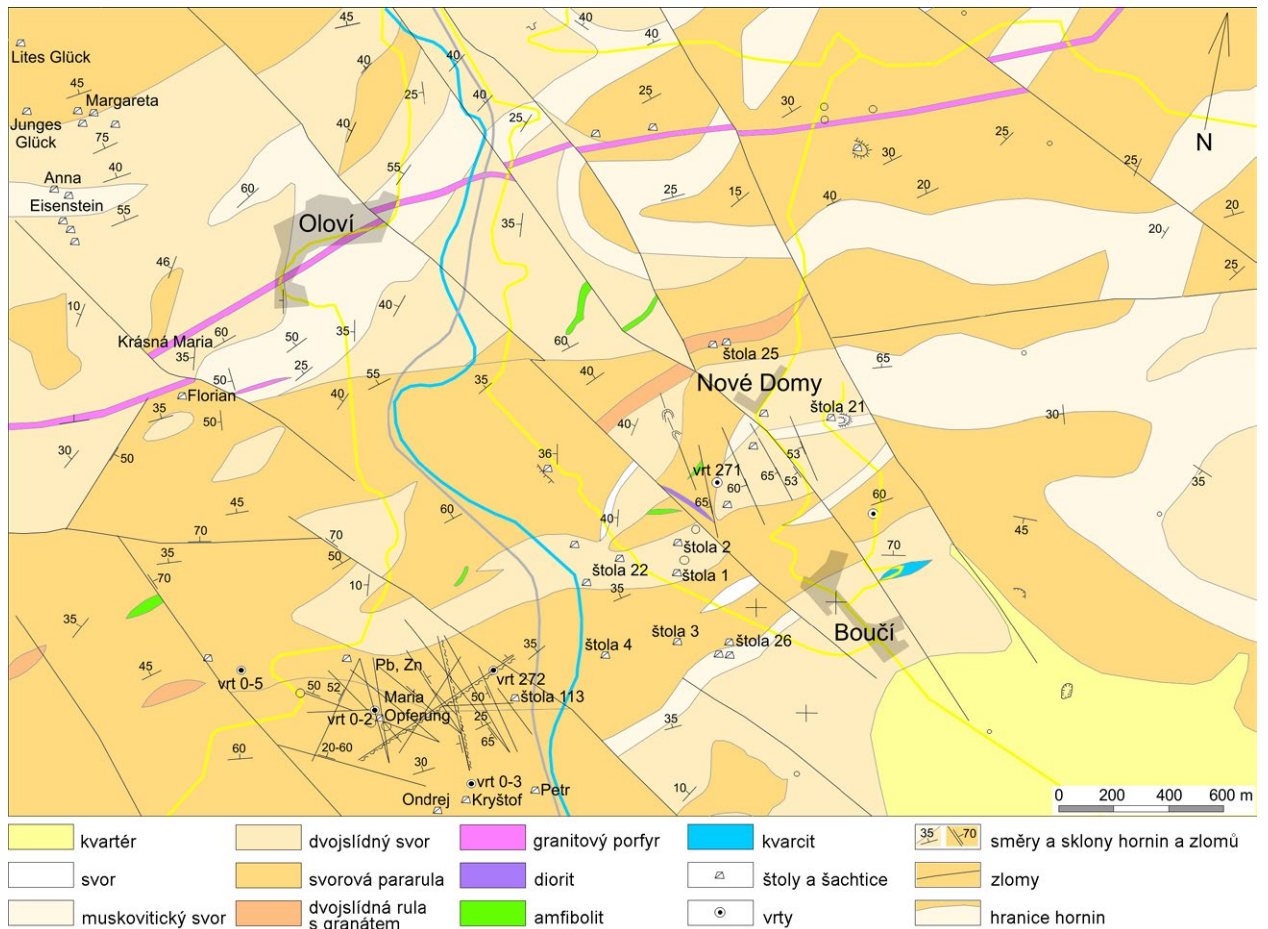
Během systematického mineralogického výzkumu v rámci grantového projektu „*Role selenu v hydrotermálním procesu vybraných uranových ložisek*“ byly nově ověřovány možné výskyty selenidů v uranové mineralizaci Krušných hor. Přestože jsou pro krušnohorskou oblast charakteristické hojné projevy uranové mineralizace, výskyty selenidů byly na české straně Krušných hor dosud uváděny jen z jáchymovského rudního revíru (ojedinělé výskyty clausthalitu - Ondruš et al. 2003), fluorit-barytového ložiska Moldava (vzácné výskyty clausthalitu, naumannitu a bohdanowiczitu - Sejkora, Škácha 2015a) a Sn-W mineralizace na ložisku Krupka (clausthalit jako inkluze ve wolframitu - Scharmová 1989).

Nově byl ověřen výskyt selenidu Pb - clausthalitu v materiálu z uranového rudního výskytu Boučí u Oloví. Ložisková oblast Boučí se nachází na levém svahu údolí Svatavy, 0.2 - 3.5 km jv. od Pb-Zn rudního revíru Oloví (obr. 1) v oblasti Boučského vrchu (666.7 m n. m.) v Krušných horách (Česká republika). Lokalita byla v průzkumu v letech 1947 - 1948 a následně těžena v letech 1950 - 1951. Získány zde byly cca 3 t U z maximální hloubky 196 m (Timofejev et al. 1971). Ověření hloubkového dosahu uranového zrudnění a zjištění hladiny žulového podloží byly v roce 1963 cílem vrtu 271, který dosáhl hloubky 675 m bez zastížení žulového stropu, s radioaktivními polohami v 296.0 m, 334.6 m a 525.7 m (Hnízdo 1993).

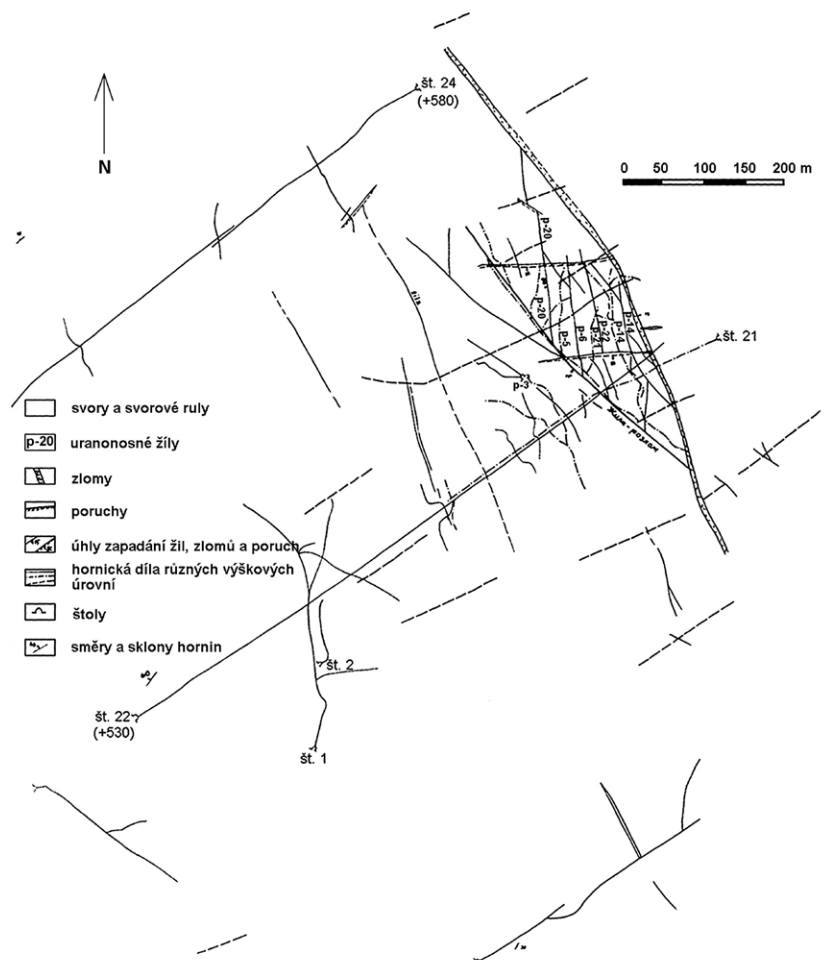
Geologická situace

Uranový rudní výskyt Boučí je lokalizován ve svatavském krystaliniku. Na vymezení i specifickém postavení této jednotky se podílejí zlomové systémy směru SV - JZ včetně doprovodných zlomů hlubinného zlomu litoměřického a systémy směru SSZ - JJV, k nimž náleží především mariánskolázeňský zlom a s ním paralelní zlomy v sokolovské pánvi. Stratigrafické zařazení metamorfítů svatavského krystalinika není jednoznačné. Nejsou přímým pokračováním fylitů chebsko-dyleňského krystalinika. Mají naopak mnohem blíže k některým členům arzborské skupiny (např. deskovité kvarcitu) a celkově pak k jáchymovské skupině. Krystalinikum je však chudší na druhy i četnost odchylných petrografických vložek.

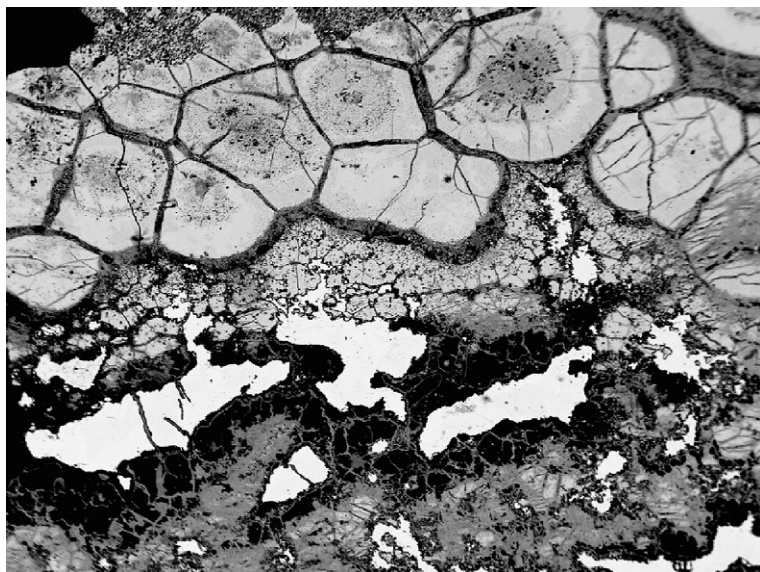
Krušnohorský zlom rozděluje svatavské krystalinikum na dvě kry. Severní kra je nově označována též jako kra Oloví, jižní jako kra kynšperská. Směrem od SZ k JV byly vyčleněny metamorfní zóny s odlišnou minerální metamorfní asociací. Podél rotavského kvarcitu v kře Oloví probíhá zóna muskovitických svorů s albitem a granátem. Na ni navazuje dále směrem k JV zóna muskovitických a dvojslídňných svorů s porfyroblasty poněkud bazičtějších plagioklasů. Svatavské krystalinikum je samostatnou tektonicky omezenou jednotkou spojenou metamorfními přechody pouze na SZ s paleozoikem vogtlandsko-saským. Současně s ním utváří významnou příčnou zónu, projevující se vychýlením osy smrčinsko-krušnohorského antiklinoria, a sigmoidálním vybočením vogtlandského



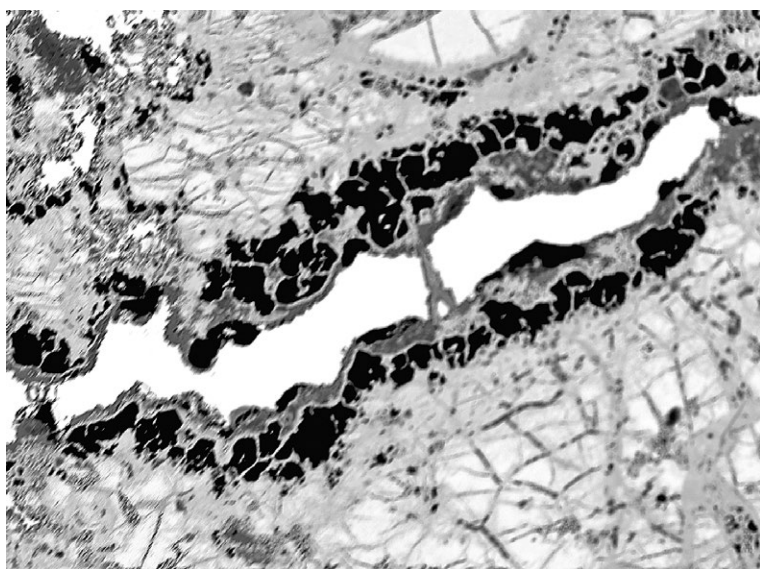
Obr. 1 Geologická mapa okolí Boučí u Oloví, upraveno podle Syky in Hnízdo (1993).



Obr. 2. Schéma hornických prací uranového rudního výskytu Boučí u Oloví, upraveno podle Timofejeva et al. (1971).



Obr. 3. Agregáty clausthalitu (bílý) v křemeni (černý), v asociaci vystupují nápadně kolomorfní agregáty uraninitu a drobně krystalické agregáty supergenních U a U-Pb oxí/hydroxidů (různé odstíny šedé); šířka záběru 1.6 mm, BSE foto V. Šrein.



Obr. 4. Agregáty clausthalitu (bílý) v křemeni (černý) s nepravidelným lemem a prožilky chalkopyritu (tmavě šedý); v asociaci vystupují relikty kolomorfních agregátů uraninitu a drobně krystalické agregáty supergenních U a U-Pb oxí/hydroxidů (různé odstíny šedé); šířka záběru 800 μm , BSE foto J. Sejkora.

paleozoika směrem k JV. Značná část svatavského krystalinika byla v dosahu kontaktní metamorfózy karlovarského plutonu (Misař et al. 1983).

Uranová mineralizace rudního výskytu je vyvinuta ve dvojslídých svorech a svorových pararulách svatavského krystalinika, cca 4 km od kontaktu s karlovarským žulovým masivem (obr. 1). V centrální části výskytu se vytvořil tektonický blok klínovitého tvaru orientovaný špicí na JV. Zrudnění se koncentruje převážně v tomto bloku a je převážně vázáno na žíly sz. směru (obr. 2). Zkoumáno bylo 28 žil, z nich bylo 15 uranodárných; nejvyšší kovnatost (do 0.5 kg/m²) měly žíly P-26, P-14 a P-2. Zrudnění je vyvinuto ve formě drobných čoček, vyskytujících se převážně v ohybech žil a v místech spojení sz. žil s příčnými žilami a na sj. odžilcích. Mocnost rudních čoček s uranitem je 2 - 5 cm, délka do 150 cm. Rudní žíly jsou pravé, procházejí napříč alterovanými horninami se silnou pyritizací. Jedná se o slabě mineralizované mocné tektonické zóny a žíly s křemen-sulfidickou a uranovou mineralizací, která je předešlou do značné míry zatlačována. Spolu s uranitem se na žilách objevuje i galenit se sfaleritem, chalkopyritem a pyritem. Ve štole č. 24 vtroušený galenit v zásekovém vzorku žíly dosáhl obsahů 2.40 hm. % Pb a 30 Ag g/t, pyritizovaný vzorek pak 60 Ag g/t (Malásek 1953). Ačkoliv je uváděno (Katalog), že uranová mineralizace se zde vzácněji vyskytuje spolu s komplexními rudami (nikelín, diarsenidy Ni a Co, ryzí Bi a Ag); výskyt komplexních rud není zmíněn ani v práci Timofejeva et al. (1971) ani v kompendiu Kratochvíla (1957 - 1966). Pauliš et al. (2007) uvádějí, že v přípovrchové oblasti byl uraninit přeměněn na *hydrosilikáty uranu*, *uranové černé* a *slídy*.

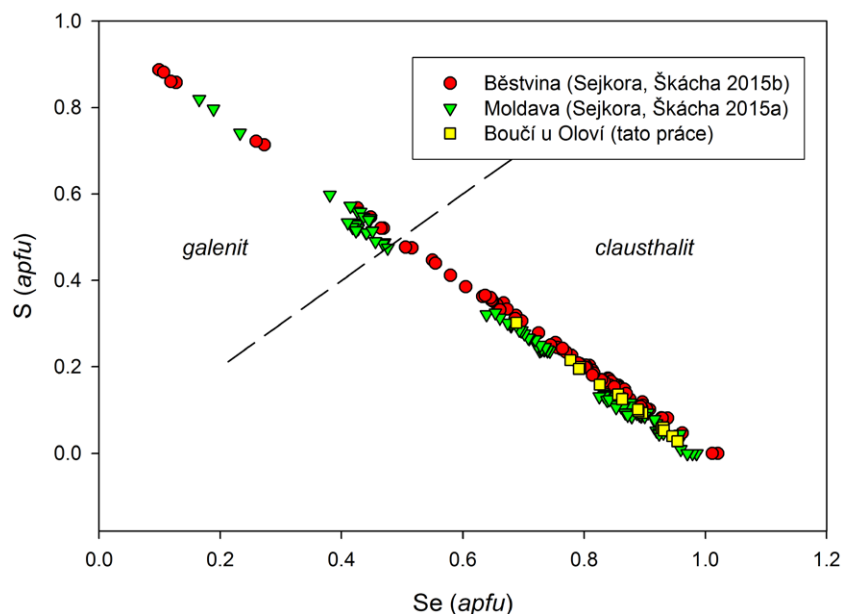
Metodika výzkumu

Povrchová morfologie vzorků byla sledována v dopadajícím světle pomocí optického mikroskopu Nikon SMZ25 s digitální kamerou D-Ri1. Nábrusy studovaných vzorků byly pro výzkum v odraženém světle a následně chemické analýzy připraveny standardním

Tabulka 1 Chemické složení clausthalitu z Boučí u Oloví (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ag	0.02	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.11	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00
Pb	74.77	75.15	75.42	74.22	74.37	74.36	73.71	75.38	73.78	73.73	73.98	77.44	73.89	75.95	75.40
Se	24.32	22.57	22.19	24.06	25.15	24.90	25.76	23.42	25.92	25.77	26.28	20.11	26.39	22.64	25.29
S	1.43	2.30	2.50	1.55	1.06	1.10	0.66	1.83	0.68	0.59	0.45	3.58	0.31	2.27	1.17
total	100.54	100.02	100.10	99.88	100.58	100.36	100.23	100.71	100.37	100.10	100.71	101.13	100.60	100.93	101.85
Ag	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.003	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000
Pb	1.011	1.007	1.007	1.007	1.010	1.013	1.012	1.013	1.010	1.016	1.015	1.010	1.018	1.012	1.010
Pb+Ag	1.012	1.007	1.007	1.008	1.010	1.013	1.014	1.015	1.010	1.016	1.015	1.010	1.018	1.014	1.010
Se	0.863	0.794	0.778	0.856	0.896	0.890	0.927	0.826	0.930	0.932	0.946	0.688	0.954	0.791	0.889
S	0.125	0.199	0.215	0.136	0.093	0.097	0.058	0.159	0.060	0.053	0.040	0.302	0.028	0.195	0.101
Se+S	0.988	0.993	0.993	0.992	0.990	0.987	0.986	0.985	0.990	0.984	0.985	0.990	0.982	0.986	0.990

mean - průměr 14 bodových analýz, koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 2 *apfu*.



Obr. 5 Graf Se vs. S (apfu) pro nově studované členy izomorfní řady clausthalit - galenit z lokalit Boučí u Oloví, Běstvina a Moldava.

leštěním pomocí diamantové suspenze. Optické vlastnosti v odraženém světle byly studovány pomocí mikroskopu Nikon Eclipse ME600.

Chemické složení bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100 za podmínek: vlnově disperzní analýza, napětí 25 kV, proud 20 nA, průměr svazku 2 μm , použité standardy: Ag (AgLa), Bi (BiM β), CdTe (CdLa), Co (CoKa), CuFeS₂ (CuKa), FeS₂ (FeKa, SKa), HgTe (HgMa), Mn (MnKa), NaCl (ClKa), NiAs (AsLa), Ni (NiKa), PbS (PbMa), PbSe (SeLa), PbTe (TeLa), Sb₂S₃ (SbLa) a ZnS (ZnKa). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0.03 - 0.08 hm. % pro jednotlivé prvky). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

Výsledky

Studované vzorky byly odebrány pomocí citlivého radiometru z reliktů haldového materiálu u štoly č. 22 (Boučí), lokalizované na jz. svahu Boučského vrchu 2 km jiv. od centra obce Oloví (GPS 50°14.1596'N, 12°34.4806'E). Vzorky jsou představovány křemennou žilovinou s lokálně hojným zastoupením kulovitých radiálně rozpraskaných agregátů uraninitu o průměru 200 - 500 μm , prožilky chalkopyritu a agregáty clausthalitu. Žilovina je do značné míry supergenně alterovaná za vzniků oxidů/hydroxidů U a U-Pb.

Clausthalit vytváří nepravidelné protažené kovově šedé agregáty o délce do 1 mm se zřetelně korodovanými hranicemi (obr. 3) v křemenné žilovině mezi kolomorfními agregáty uraninitu, někdy jsou agregáty clausthalitu lemovány úzkými zónami chalkopyritu (obr. 4). Při studiu chemického složení clausthalitu byly vedle majoritních obsahů Pb a Se (tab. 1) zjištěny lokálně obsahy Ag (do 0.003 *apfu*) a zejména S izomorfně zastupující Se v rozmezí 0.02 - 0.30 *apfu*. Podle BSE obrazu a výsledků chemických analýz jsou jednotlivé agregáty zrn relativně homogenní; zjištěné variace poměru Se/S jsou odrazem rozdílného chemického složení jednotlivých koexistujících agregátů. Neomezená izomorfní míšivost SeS₋₁ mezi clausthalitem a galenitem je uváděna z experimentálních studií fázových vztahů v tomto systému při teplotách nad

300 °C (Simpson 1964; Wright et al. 1965; Liu, Chang 1994). Extrapolace termodynamických dat pro koncové členy dovoluje předpokládat existenci úplného pevného roztoku PbSe - PbS do teplot cca 100 °C (Liu, Chang 1994; Förster 2005). Existence úplné izomorfní série PbS - PbSe v přírodních vzorcích byla poprvé popsána Colemanem (1959), který studoval materiál z uran-vanadových ložisek oblasti Colorado Plateau a nověji byla potvrzena výsledky výzkumu vzorků z krušnohorských ložisek Niederschlema - Alberoda (Förster 2005) a Moldava (Sejkora, Škácha 2015a) nebo Běstviny v Železných horách (Sejkora, Škácha 2015b). Zjištěný rozsah SeS₋₁ izomorfie ve studovaném clausthalitu z Boučí je zřetelně nižší (obr. 5) než bylo zjištěno pro nově studované fáze z ložisek Moldava a Běstvina (Sejkora, Škácha 2015a,b) nebo je uváděno pro minerály Niederschlema - Alberoda (Förster 2005). Chemické složení clausthalitu z Boučí (průměr 14 bodových analýz) je možno na bázi 2 *apfu* vyjádřit empirickým vzorcem $\text{Pb}_{1.01}(\text{Se}_{0.86}\text{S}_{0.13})_{20.99}$.

Chalkopyrit ve studovaných vzorcích vytváří nepravidelné supergenně alterované kovově zlatožluté prožilky o mocnosti do 1 - 2 mm mezi kolomorfními agregáty uraninitu a vzácněji i korodované úzké lemy kolem agregátů clausthalitu (obr. 4). Pro chemické složení chalkopyritu je charakteristická absence obsahů Se, zjištěny byly jen minoritní obsahy Pb nepřevyšující 0.01 *apfu* (tab. 2). Empirický vzorec chalkopyritu (průměr pěti bodových analýz) je možno vyjádřit jako $\text{Cu}_{1.05}\text{Fe}_{0.98}\text{S}_{1.97}$ na bázi 4 *apfu*.

Tabulka 2 Chemické složení chalkopyritu z Boučí u Oloví (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5
Fe	29.04	29.70	29.60	27.26	28.63	30.01
Pb	0.30	0.24	0.17	0.80	0.16	0.15
Cu	35.47	35.02	35.07	36.44	35.56	35.27
S	33.44	33.38	33.46	33.24	33.10	34.03
total	98.26	98.34	98.30	97.74	97.45	99.45
Fe	0.980	1.001	0.997	0.929	0.974	0.998
Pb	0.003	0.002	0.002	0.007	0.001	0.001
Cu	1.052	1.037	1.038	1.091	1.063	1.031
S	1.965	1.960	1.963	1.973	1.961	1.970

Závěr

Nález Pb-selenidu, clausthalitu, v uranové mineralizaci rudního výskytu Boučí u Oloví významně rozšiřuje informace o selenidové mineralizaci v české části Krušných hor. Variace poměru Se/S v koexistujících agregátech clausthalitu indikují (Simon, Essene 1996; Simon et al. 1997; Förster 2005) vznik z fluid s nižší fugacitou selenu ($\log f_{\text{Se}_2}$ v rozmezí -17 až -26) a vyššími fugacitami síry ($\log f_{\text{S}_2}$ v rozmezí -17 až -22). Pro vysvětlení širokého uplatnění členů této izomorfní řady jsou v rovnovážném modelu nezbytné změny poměru $f_{\text{Se}_2}/f_{\text{S}_2}$ v rozsahu několika řádů. Vznik minerálů této izomorfní řady je možno vysvětlit opakovanými změnami fugacit selenu a síry kolem univariantní reakce PbSe-PbS doprovázenými změnami fugacity kyslíku, nerovnovážností systému nebo míšením fluid s výrazně odlišným poměrem $f_{\text{Se}_2}/f_{\text{S}_2}$ (Förster 2005).

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat za spolupráci při laboratorním studiu Radkovi Škodovi z Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity (Brno). Předložená práce vznikla za finanční podpory Grantové agentury ČR v rámci projektu 14-27006S pro JS a česko-německého projektu ArchaeoMontan - středověké hornictví v Sasku a Čechách, který je financován z prostředků Evropského fondu pro regionální rozvoj, Program Cíl 3 na podporu přeshraniční spolupráce 2015 - 2018 mezi Českou republikou a Svobodným státem Sasko pro VŠ.

Literatura

- Coleman R. G. (1959) The natural occurrence of galena - clausthalite solid solution. *Am. Mineral.* 44, 166-174.
- Förster H. J. (2005) Mineralogy of the U-Se-polymetallic deposit Niederschlema-Alberoda, Erzgebirge, Germany. IV. The continuous clausthalite-galena solid-solution series. *N. Jb. Mineral., Abh.* 181, 2, 125-134.
- Hnízdo E. (1993) Zkrácená zpráva o výsledcích vrtného průzkumu na úseku Boučí. *MS, Průzkum Příbram, Příbram.*
- Katalog ložisek uranu. *MS Diamo, s.p. Geam, Dolní Rožínka.*
- Kratochvíl J. (1957 - 1966) Topografická mineralogie Čech. 2. vyd. ČSAV, 8 svazků, Praha..
- Liu H., Chang L. L. Y. (1994) Phase relation in the system PbS-PbSe-PbTe. *Mineral. Mag.* 58, 567-578.
- Malásek F. (1953) Závěrečná zpráva o PbS lokalitě Boučí. *MS, GP Praha, 4 str.*
- Mísař Z. a kolektiv (1983) Geologie ČSSR: celost. vysokošk. učebnice pro stud. přírodověd. fakult, stud. oboru geochemie a zákl. a ložisková geologie. [Díl] 1, Český masív. 1. vyd. SPN, 333 s., Praha
- Ondruš P., Veselovský F., Gabašová A., Hloušek J., Šrein V., Vavřín I., Skála R., Sejkora J., Drábek M. (2003) Primary minerals of the Jáchymov ore district. *J. Czech Geol. Soc.*, 48, 19-147.
- Pauliš P., Kopecký S., Černý P. (2007) Uranové minerály České republiky a jejich naleziště Vyd. 1. *Kuttna, 2007. 2 sv., Kutná Hora.*
- Pouchou J. L., Pichoir F. (1985) "PAP" (φρΖ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.). San Francisco Press, San Francisco, 104-106.*
- Sejkora J., Škácha P. (2015a) Selenidy z fluoritového ložiska Moldava v Krušných horách (Česká republika). *Bull. mineral-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 23, 2, 229-241.
- Sejkora J., Škácha P. (2015b) Výskyt selenidů na ložisku Běstvína v Železných horách (Česká republika). *Bull. mineral-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 23, 2, 255-260.
- Scharmová M. (1989) Mineralogické vyhodnocení vzorku wolframitu z lokality Krupka - štola Barbora. *MS, ČSUP, Stráž pod Ralskem*
- Simon G., Essene E. J. (1996) Phase relations among selenides, sulfides, tellurides, and oxides. I. Thermodynamic properties and calculated equilibria. *Econ. Geol.* 91, 1183-1208.
- Simon G., Kessler S. E., Essene E. J. (1997) Phase relations among selenides, sulfides, tellurides, and oxides. II. Application to selenide-bearing ore deposits. *Econ. Geol.* 92, 468-484.
- Simpson D. R. (1964) The binary system PbS - PnSe. *Econ. Geol.* 59, 150-153.
- Timofeev E. V., Saveleva K. T., Altynceva J. V., Vácha J. (1971) Osobnosti geologičeskogo strojenija i perspektivy na uran ploščadi zapadnogo eksokontakta Eibenštok-karlovarskogo granitnogo massiva. *MS, archiv ČSUP Příbram.*
- Wright H. D., Barnard W. M., Halbig J. B. (1965) Solid solution in the system ZnS-ZnSe and PbS-PbSe at 300 °C and above. *Am. Mineral.* 50, 1802-1815.