

Molybdenem bohatý jarosit z oxidační zóny středověkého Au-Ag ložiska v Hůrkách u Rakovníka (Česká republika)

Mo-bearing jarosite from supergene zone of medieval Au-Ag deposit at Hůrky near Rakovník, Czech Republic

VLADIMÍR ŽÁČEK¹⁾, RADEK ŠKODA²⁾ A FRANTIŠEK LAUFEK¹⁾

¹⁾Česká geologická služba, Klárov 3, 118 21 Praha 1

²⁾Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Kotlářská 2, 611 37 Brno

ŽÁČEK V., ŠKODA R., LAUFEK F. (2008): Molybdenem bohatý jarosit z oxidační zóny středověkého Au-Ag ložiska v Hůrkách u Rakovníka (Česká republika). - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **16/2**, 190-192. ISSN: 1211-0329.

Abstract

Molybdenum-bearing jarosite occurs along with other two Mo-secondary minerals, ferrimolybdate and rare wulfenite, in quartz veins of medieval mines at Hůrky near Rakovník in western Bohemia (Czech Republic). Ore mineralization represented by gold-bearing pyrite, molybdenite, galena, sphalerite, chalcocite, heyrovskýite and cosalite is associated with extensive alkaline metasomatism (finitization) of granite and granodiorite of the Variscan Cistá Pluton. Jarosite which replaces molybdenite aggregates contains 5.4 - 6.8 wt. % of MoO₃ but jarosite from fractures of quartz gangue which is not in direct contact with molybdenite contains only 1.4 - 1.5 wt. % MoO₃.

Key words: Mo-bearing jarosite, ferrimolybdate, chemical composition, Hůrky, central Bohemia, Czech Republic

Úvod

Hůrky u Rakovníka představují v rámci Českého masivu unikátní typ zrudnění spjatý s výraznou fenitizací (alkalickou metasomatózou s přínosem Zr, Th, U a REE) variských granitoidů čisteckého masivu. Zrudnění vystupuje v až několik metrů mocných a několik set metrů dlouhých křemenných tangenciálních žilách směru SZ - JV až S - J, které prorážejí metasomatizovanými granodiority až granity (fenity) čisteckého masivu (Klomínský 1962).

Fenity jsou horniny charakteristické zejména přítomností nefelinu, egirínu, kankrinitu, extrémně hojným zirkonem a častými akcesorickými minerály REE a Th. Z náhodně odebraných vzorků žiloviny uvádí Klomínský (1962) obsahy zlata 2.8 a 3.2 g/t. Z rudních minerálů, které vystupují na žilách, byly zjištěny hojný pyrit, galenit, molybdenit, sfalerit a méně častý covelin a cosalit. Hůrky jsou také typovou lokalitou Pb-Bi sulfidu heyrovskýitu, který odsud prvně popsali Klomínský et al. (1971). Ze sekundárních minerálů byly dřívějšími autory popsány ferrimolybdit a wulfenit. Tento příspěvek je věnován studiu jarositu, dalšího sekundárního minerálu běžného v Hůrkách, ve kterém byl nově zjištěn obsah molybdenu. Pro detailnější informaci o geologické stavbě a lokalizaci jednotlivých žil, autoři odkazují na práci Klomínského (1962).

Charakteristika vzorků

Studované vzorky jarositu (HUR 6-1, HUR 6a) i ferrimolybditu (HUR 8), pocházejí z roku 2006 ze žily č. 2, pouze jediný vzorek s ferrimolybditem (HUR 612) byl sbírán již v roce 1983 a pochází ze žily č. 1. Tato obsahuje hojný pyrit, sfalerit, galenit, podřízeně molybdenit a poměrně častý heyrovskýit. Žíla č. 2 je nejbohatší molybdenitem a kromě hojného pyritu obsahuje menší podíl sulfidů Pb, Zn, Bi. Na odvalech kolem pinek na žile č. 2 převažuje světlý narůžovělý až nažloutlý metasomaticky

přeměněný granit s převahou K-živce a albitu nad křemenem, se sítivem žilek šedobílého křemene mm až cm mocnosti. Ten obsahuje hojný vtroušený pyrit, méně často také molybdenit jako impregnace mm až cca 1 cm velikosti. Materiál se nepravidelně kostkovitě rozpadá podle sítiva puklin někdy bohatě povlečených žlutým jarositem.

Metodika výzkumu

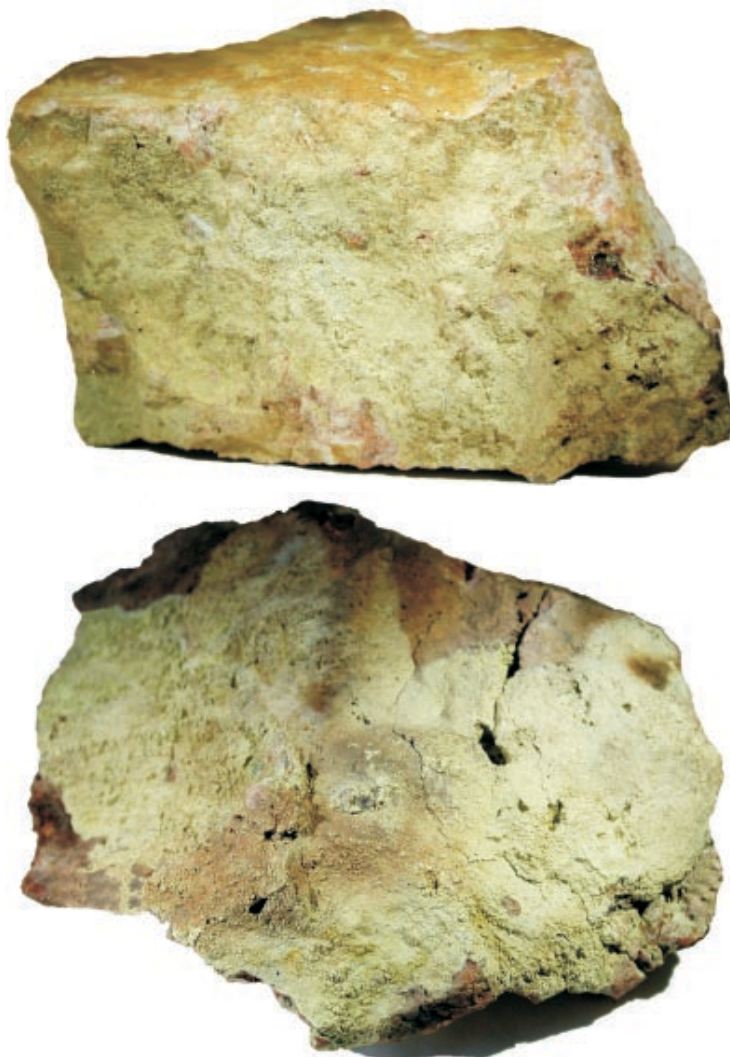
Bodové WDS analýzy dvou vzorků s jarositem byly provedeny na elektronové mikrosondě Cameca SX 100, na sdruženém pracovišti (MU Brno a ČGS Praha) se sídlem na Masarykově univerzitě v Brně. Analýzy byly získány z uhlíkem napařených leštěných výbrusů. Analytické podmínky: 15 kV urychlovací napětí, proud svazku 10 nA, průměr svazku 5 μm. Jako standardy byly použity syntetické materiály a dobře definované minerály. Doba načítání byla 10 s pro hlavní prvky a 20 - 30 s pro vedlejší a stopové prvky. Vzhledem k blízkosti analytických čar S Kα a Mo Lα byl proveden důkladný WDS úhlový scan k vyšetření možných koincidencí a správnému určení pozic pro načítání pozadí. Změřená data byla upravena automatickou PAP korekcí.

Rentgenové difrakční analýzy byly provedeny na difraktografu Phillips X'Pert, analyzovala paní I. Haladová (laboratoře ČGS v Praze na Barrandově). Podmínky záznamu: záření CuKα, rozsah úhlů načítání 5 - 75°2θ, krok 0.03°, doba načítání 10 s na krok.

Ferrimolybdit

Ferrimolybdit, kosočtverečný Fe₂³⁺(MoO₄)₃·7H₂O, byl nově potvrzen na žile č. 1 i 2, pravděpodobně se však vyskytuje i na ostatních žilách s molybdenitovým zrudněním. Tvoří na úlomcích žiloviny nebo v drobných dutinách po rozložení pyritu slámově žluté povlaky a kůry s drobně hroznovitým povrchem. Kůry ferrimolybditu mohou být až 2 mm silné na ploše až několika desítek

Obr. 1 Bohatá drobně bradavčitá kůra ferrimolybditu na úlomku fenitizovaného granitu ze žíly č. 1 (vzorek HUR 612), velikost vzorku je 11 x 10 x 4.5 cm. Při zvětšení je patrné, že agregáty se skládají z jemných, hedvábně lesklých jehliček. Foto V. Žáček.



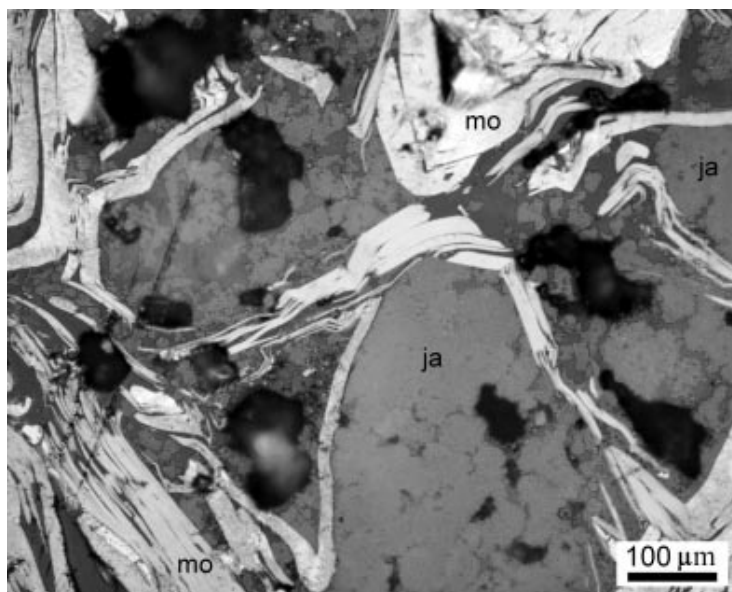
cm². Pod mikroskopem je patrné, že agregáty ferrimolybditu se skládají z těsně srostlých jemných pleochroických jehliček. Často jsou jehličky rozeznatelné i silnější lupou. Pomocí rentgenové práškové difrakce byly studovány dva vzorky s ferrimolybditem. Vzorek HUR 8 tvoří živě žluté výplně drobných dutinek v těsném sousedství molybdenitu. Vzorek HUR 612 je bohatá, 1 - 2 mm silná, slámově žlutá kůra s drobně hroznovitým povrchem na úlomku růžového fenitu cca 12 x 10 cm. Kůra obaluje povrch úlomku vytěženého ve středověku, je tedy subrecentní (obr. 1). Vedle ferrimolybditu byl v tomto vzorku identifikován také wulfenit a křemen. Z difraktogramu vzorku HUR 612 byly pro prostorovou grupu *Pmmn* vypočteny mřížkové parametry: $a = 6.753(3)$ $b = 15.384(4)$ $c = 29.87(1)$ Å.

Jarosit s obsahem molybdenu

Při studiu vzorků žlutých sekundárních minerálů z Hůrek u Rakovníka bylo zjištěno, že vedle ferrimolybditu a vzácnějšího wulfenitu je poměrně hojným minerálem jarosit, trigonální $KFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$. Ten tvoří bledě žluté zemité povlaky na puklinách křemenné žiloviny s hojným pyritem a molybdenitem. Byly studovány 2 vzorky s jarositem. První typ (vzorek HUR 6-1), tvoří oranžově žluté práškovité povlaky a droboučké agregáty na ploše až 1 cm², které vystupují v těsném sousedství částečně rozložených agregátů molybdenitu, resp. molybdenit přímo zatlačují. Výrazně hojnější je jarosit (zastoupený studovaným vzorkem HUR 6a), tvořící špinavě oranžově žluté nálety na trhlinách nebo zemité, měkké, až 2 mm mocné kůry na ploše i přes 10 cm² a droboučké hroznovité agregáty vyplňující drobné několikamilimetrové dutiny po zcela nebo částečně vylouženém pyritu (obr. 2). V mikroskopu jde u obou typů o velmi jemnozrnný materiál, morfologie jednotlivých krystalků není dobře patrná ani v SEM (obr. 3). Vzhledem k nedostačujícímu množství materiálu mohl být pomocí rentgenové difrakce studován pouze jarosit ze vzorku HUR 6a. Vedle jarositu zde byla zjištěna minoritní příměs albitu, mikroklinu a křemene. Mřížkové parametry, vypočtené pro prostorovou grupu *R-3m* jsou: $a = 7.312(1)$ $c = 17.10(1)$ Å, jsou blízké publikovaným hodnotám pro jarosit.

Studiem na elektronové mikrosondě byl v obou případech potvrzen jarosit - tj. téměř čistě železitý, K-dominantní člen alunit-jarositové skupiny ($K = 0.69 - 0.76$ apfu), obsah Na dosahuje nejvýše 0.14 apfu, Ca je velmi nízké (tab. 1). Vzhledem k mírnému deficitu $K + Na + Ca$

Obr. 2 Úlomek fenitizovaného granitu s povlakem zemitého jarositu (vzorek HUR 6a), velikost vzorku je 7 x 4 x 4 cm. Při zvětšení je patrné, že se kůra skládá z mikrokrystalického materiálu. Foto V. Žáček.



Obr. 3 SEM foto vzorku HUR 6-1. Mezi lupínky molybdenitu (mo) je hojný mikrokrystalický, molybdenem bohatý jarosit (ja), tvořící nepravidelné shluky i souvislé výplně. Foto R. Škoda.

Ize předpokládat přítomnost skupiny H_3O^+ (0.15 - 0.20 *apfu*), tj. do 20 mol. % hydronium jarositové komponenty (případně vakance). Vzorek HUR 6-1 obsahuje 5.37 - 6.84 hm. % MoO_3 , tj. 0.20 - 0.26 *Mo apfu* a 1.77 - 2.2 hm. % P_2O_5 , tj. 0.13 - 0.17 *P apfu*. Vzorek HUR 6a obsahuje 1.44 - 1.46 hm. % MoO_3 (0.05 *Mo apfu*) a 0.70 - 0.97 P_2O_5 (0.05 - 0.07 *apfu*).

V alunit-jarositové skupině a skupinách strukturně blízkých bylo dosud popsáno asi 45 minerálních druhů, které obsahují anionty SO_4^{3-} , PO_4^{3-} , PO_3^- , AsO_4^{3-} , AsO_3^- , OH^- a celou řadu kationtů (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , H_3O^+ , NH_4^+ , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Bi^{3+} , Cu^+ , Th^{4+} , REE^{3+} , viz např. Alpers et al. 2000). Přítomnost molybdenu v jarositu zmiňují bez podrobnějších dat jen Ludington et al. (1986). Vzhledem k deficitu síry lze předpokládat, že molybden vstupuje do struktury jarositu alespoň z větší části jako MoO_4 a zastupuje spolu s PO_4 skupinu SO_4 , což dokládá i negativní korelace Mo vs. S v poměru 1 : 1. Nižší analytické sumy jsou pravděpodobně způsobeny porézním charakterem vzorku.

Závěr

Na středověkém Au-Mo-polymetalickém ložisku v Hůrkách u Rakovníka byly identifikovány vedle vzácného wulfenitu dva podobné žluté sekundární minerály, ferrimolybdit a nově jarosit. Oba minerály vystupují odděleně a tvoří směs. Ferrimolybdit se od zemitého (mikrokrytalického) jarositu liší zejména jemně jehlicovitou až vláknitou stavbou. V jarositu by zjištěn molybden v silně kolísavých koncentracích od 1.4 do 6.8 hm. % MoO_3 , které odpovídají 0.05 - 0.26 *apfu*. Molybden vstupuje do struktury jarositu pravděpodobně jako skupina MoO_4 na úkor části SO_4 . Jarosit s vysokými koncentracemi molybdenu přímo zatlačoval molybdenit, Mo-chudší jarosit tvoří povlaky na puklinách horniny, která je sice zrudněná molybdenitem, ale oba minerály nejsou v přímém kontaktu. Výskyt jarositu s obsahem molybdenu uvádějí bez bližších analytických dat pouze Ludington et al. (1986) a to z oxidační zóny molybdenových ložisek Climax (Lake County, Colorado).

V případě, že molybdenit a pyrit zvětrávají pohromadě, hlavní roli pro vznik té či oné sekundární fáze hraje pH. Ferrimolybdit se podle Hansulda (1966) tvoří v extrémně kyselém prostředí zatímco Mo-jarosit vzniká pravděpodobně v prostředí slabě kyselém až středně zásaditém.

Literatura

Alpers C. N., Jambor J. L., Roffregen R. E. (2000): Alunit-jarosite crystallography, thermodynamics and geochronology - In: Alpers C. N., Jambor J. L., Nordstrom D.K. (eds): Sulfate minerals - *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 40, 453-479. Mineralogical Society of America, Washington.

Tabulka 1 Chemické složení dvou vzorků Mo-jarositu z Hůrek u Rakovníka ve srovnání s teoretickým složením jarositu. Počet kationtů na bázi 14 (O, OH) na vzorcovou jednotku.

vzorek	HUR 6-1				HUR 6a			jarosit
SiO ₂	0.00	0.01	0.09	0.05	1.20	1.47	0.94	
Al ₂ O ₃	0.09	0.10	0.08	0.12	0.95	0.83	0.72	
Fe ₂ O ₃ ^{tot}	41.98	43.05	42.21	42.03	41.24	41.50	41.14	47.83
MnO	0.00	0.04	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	
MgO	0.00	0.03	0.07	0.03	0.00	0.00	0.00	
CaO	0.11	0.13	0.11	0.10	0.02	0.00	0.04	
Na ₂ O	0.31	0.34	0.27	0.36	0.69	0.72	0.82	
K ₂ O	6.51	6.73	6.62	6.59	6.51	6.18	6.25	9.41
BaO	0.01	0.04	0.01	0.10	0.00	0.05	0.00	
As ₂ O ₅	0.04	0.05	0.02	0.02	0.02	0.06	0.12	
MoO ₃	6.84	5.37	5.77	6.57	1.46	1.46	1.44	
SO ₃	25.34	26.59	25.81	25.07	29.20	29.80	29.33	31.97
P ₂ O ₅	2.19	1.77	2.09	2.04	0.97	0.79	0.70	
Cl	0.03	0.00	0.01	0.01	0.01	0.03	0.05	
H ₂ O ^{calc}	10.01	10.14	10.01	9.94	10.23	10.35	10.14	10.79
-O=Cl	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	
suma	93.45	94.38	93.15	93.03	92.50	93.22	91.70	100.00
Si	0.000	0.001	0.008	0.004	0.105	0.128	0.083	
Al	0.009	0.010	0.008	0.013	0.098	0.085	0.075	
Fe ³⁺	2.838	2.873	2.854	2.863	2.728	2.713	2.747	3.000
Mn	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	
Mg	0.000	0.004	0.009	0.004	0.000	0.000	0.000	
Ca	0.011	0.012	0.010	0.010	0.002	0.000	0.004	
Na	0.053	0.058	0.048	0.063	0.118	0.121	0.141	
K	0.746	0.762	0.758	0.761	0.731	0.685	0.707	1.000
Ba	0.000	0.001	0.000	0.003	0.000	0.002	0.000	
As	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.003	0.006	
Mo	0.257	0.199	0.216	0.248	0.054	0.053	0.053	
S	1.709	1.770	1.740	1.703	1.927	1.943	1.953	2.000
P	0.167	0.133	0.159	0.156	0.072	0.058	0.053	
Cl	0.004	0.000	0.002	0.002	0.002	0.005	0.008	
H	5.999	5.999	5.998	6.002	5.999	5.999	6.002	6.000
suma	11.795	11.827	11.812	11.833	11.836	11.795	11.834	12.000
*XS	0.801	0.842	0.823	0.808	0.939	0.946	0.948	1.000
XP	0.078	0.063	0.075	0.074	0.035	0.028	0.026	
XMo	0.120	0.095	0.102	0.118	0.026	0.026	0.026	
K+Na+Ca	0.811	0.832	0.816	0.833	0.850	0.806	0.852	1.000

*XS = S/(S+P+Mo), obdobně jsou definovány XP a XMo

Hansuld J. A. (1966): Behaviour of molybdenum in secondary dispersion media a new look at an old geochemical puzzle. - *Mining Engineering* 18, 12, 73.

Klomínský J. (1962): Hydrotermální zrudnění čistéckého masívu (západní Čechy). - *Acta Univ. Carol., Geol.* 3, 159-176.

Klomínský J., Rieder M., Kieft C., Mráz L. (1971): Heyrovskýite, $6(Pb_{0.86}Bi_{0.08}(AgCu)_{0.04})S \cdot Bi_2S_3$ from Hůrky, Czechoslovakia, a New Mineral of Genetic Interest. - *Mineral Deposits* 6, 133-147.

Ludington S. D., Bookstrom A. A., Kamilli R. J., Walker B. M., Klein D. P. (1986): Climax Mo deposits, (Model 16, Ludington 1986), 70-74. In: du Bray E. A., ed. (1995): Preliminary compilation of descriptive geoenvironmental mineral deposit model. - US Geological Survey, *open-file report* 95-831. <http://pubs.usgs.gov/of/1995/ofr-95-0831/CHAP10.pdf>