

Výskyt siegenitu a doprovodných sulfidů v trhlinách pelokarbonátů na dole ČSA, Karviná (Česká republika)

Occurrence of siegenite and associated sulphides at cracks of pelocarbonates at the ČSA mine, Karviná (Czech Republic)

PETR PAULIŠ^{1,2)*}, MICHAL OSOVSKÝ³⁾, JIŘÍ SEJKORA²⁾ A RADANA MALÍKOVÁ²⁾

¹⁾Smíškova 564, 284 01 Kutná Hora; *e-mail: petr.paulis@post.cz

²⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice

³⁾E. Holuba 1396/5, 736 01 Havířov - Podlesí

PAULIŠ P., OSOVSKÝ M., SEJKORA J., MALÍKOVÁ R. (2014) Výskyt siegenitu a doprovodných sulfidů v trhlinách pelokarbonátů na dole ČSA, Karviná (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 22, 2, 326-332. ISSN 1211-0329.*

Abstract

Low-temperature hydrothermal sulphide association was found at cracks of pelosiderites at the ČSA mine, Karviná, Silesia (Czech Republic). Siegenite forms crystals up to 3 mm in size and its average chemical composition Ni 29.04, Co 25.03, Fe 3.41, Sn 0.16 S 42.58, total 100.22 wt. % corresponds to the empirical formula $(\text{Ni}_{1.50}\text{Co}_{1.29}\text{Fe}_{0.19})_{\Sigma 2.98}\text{S}_{4.03}$ calculated on the basis of 7 apfu. The unit cell parameters of siegenite, refined from powder X-ray data are: a 9.3962(5) Å and V 829.6(1) Å³. Chemical composition of associated pyrite, galena and sphalerite is given. The elevated Hg contents (up to 3.53 wt. %; 0.0175 apfu) were determined in studied black sphalerite.

Key words: siegenite, pyrite, galena, sphalerite, chemical composition, Karviná formation, Upper Silesian Basin Czech Republic

Obdrženo: 7. 10. 2014; přijato: 23. 11. 2014

Úvod

Jedním z nemnoha mineralogicky zajímavých objektů jinak celkem fádniho produktivního karbonu Ostravsko-karvinského revíru (OKR) jsou tzv. septárióvé pukliny v konkracích pelokarbonátů, které vyplňuje nízkoteplotní hydrotermální mineralizace obdobného typu jaká je známa například z Kladenska.

Výskyt pelokarbonátů je v karbonu hornoslezské pánve vázán na aleuropelity a pelity mořského či jezerního původu. Pelokarbonáty v nich tvoří samostatná tělesa kulovitěho či bochníkovitěho tvaru, nebo se vyskytují v celých horizontech. Dosahují nejčastěji decimetrových až metrových rozměrů. Rozšířeny jsou ve svrchních sušských a doubravských vrstvách karvinského souvrství a prakticky v celém vrstevním sledu souvrství ostravského. V karbonátové složce pelosideritů obvykle dominuje siderit, zjištěny však byly i konkrece s převahou kalcitu, ankeritu či se zvýšeným podílem dolomitu (Skoček 1961). Mineralogií karbonátů se o necelých deset let později věnoval Králík (1970), který rozlišil tři typy karbonátových proplátek a konkrací (sideritové, bikomponentní obsahující jak siderit, tak Fe-dolomit a Fe-dolomitové).

Jedním z prvních mineralogů, kteří provedli zhodnocení mineralizace vnitřních trhlin pelosideritů, která vznikla následně po jejich vzniku, byl Slavík (1926-28). Zkonstatoval její dobu s výskyty na Kladensku s tím, že stupeň jejího poznání je oproti té středočeské podstatně menší. Z nerostů zmiňuje pouze křemen, ankerit, kalcit, sulfidy (pyrit, sfalerit a chalkopyrit) a nakrit (= dickit). Folprecht

(1929), který rozlišoval uhelné ocelky, vrstvené ocelky a kulovité ocelky, uvádí, že trhliny vzniklé sesycháním byly dodatečně vyplněny *vápencem, ocelkem, křemencem, natrolitem* (nebyl později potvrzen) či *kyzem železným*. Zmiňuje se též o pyrhotinu a arsenopyritu. První popis milleritu z OKR pochází až od Šusty (1932), který ho objevil v nadloží sloje č. 23 na dole Hlubina v Karviné. Millerit v septárióvých trhlinách provázejí drobné krystaly ankeritu, sfaleritu a galenitu. Poměrně rozsáhlou a komplexní studii věnoval OKR Kruťa (1951). Sběrem zdejších minerálů se zabývali i P. Rusek a Č. Valošek (např. Rusek, Valošek 1959; Valošek 1964), kteří popsali výskyt milleritu ze 7. patra dolu ČSA (Karviná II) i z jeho odvalů. Z dalších primárních minerálů popisují výskyt ankeritu, dolomitu, galenitu, kalcitu, křišťálu, nakritu, pyritu, sfaleritu a sideritu. Přehled zjištěných minerálů v revíru pak uvádí Kruťova (1973) Slezská topografická mineralogie. K již zmiňovaným nerostům doplňuje ještě markazit. Počet výskytů milleritu rozšiřuje o jámu 9. květen v Horní Suché.

Poněkud jiný charakter má epigenetická mineralizace v jižní pobeskydské části hornoslezské černouhelné pánve (doly Staříč a Paskov), kde většinou tvoří výplň zlomových a puklinových systémů v sedimentech. V těchto případech se však nejedná o mineralizaci vázanou výhradně na pelosiderity. První vzorky milleritu tu byly nalezeny v roce 1970 na dole Staříč III v Chlebovicích (Stáhalík 1972). V roce 1988 byly millerity zjištěny i na dole Paskov, kde tvoří až 45 mm dlouhé trsy jehlic na stěnách puklin v pískovci v asociaci s dvěma generacemi

galenitu, sfaleritem, pyritem, chalkopyritem, ankeritem, kalcitem, barytem a kaolinitem (Horylová 1991). Nálezy milleritu a dalších minerálů (chalkopyrit, pyrit, sfalerit, záhnědový křemen) na dole Paskov souhrnně charakterizoval Welsler (2001, 2004). Poměrně čerstvého data jsou i nálezy epigenetické mineralizace v prostoru dobývacího prostoru Staříč, kterou studovali Smutný, Welsler (2006), Welsler (2004) a Welsler, Uher (2002). Vedle milleritu odtud tito autoři popsali křemen, karbonáty (ankerit, Fe-dolomit, kalcit), baryt, dickit, chlority (thuringit a sudoit) a sulfidy (chalkopyrit, markazit, pyrit, sfalerit, galenit a nově siegenit). Výskyt až 4 cm dlouhých jehlicovitých krystalů milleritu byl zjištěn na odvalech dolu Staříč III - Chlebovice (Pauliš, Beneš 2006).

Nově byla studována hydrotermální mineralizace trhlín pelosideritových kongregací z dolu ČSA u Karviné (obr. 1). Publikována byla studie zaměřená na výskyt milleritu (Jirásek, Osovský 2012) a krystalovaného fluorapatitu (Osovský, Pauliš 2013). Spolu s těmito minerály byly na trhlínách zjištěny další sulfidické minerály, jejichž chemickým složením se zabývá tato publikace.

Metodika výzkumu

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.

Chemické složení studovaných minerálních fází bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha, analytik J. Sejkora) za podmínek: WD analýza, 25 kV, 20 nA, průměr svazku elektronů 1 μm , použité standardy: Ag (AgL α), Bi (BiL α), CdTe (CdL α), Co (CoK α), CuFeS $_2$ (CuK α), FeS $_2$ (FeK α , SK α), HgTe (HgM α), NiAs (NiK α , AsL β), PbCl $_2$ (ClK α), PbS (PbM α), PbSe (SeL β), Sb $_2$ S $_3$ (SbL α), Sn (SnL β) a ZnS (ZnK α). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0.01 - 0.05 hm. % pro jednotlivé prvky). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985).



Obr. 1 Důl Karviná. Foto R. Gabrysz 2014.



Obr. 2 Pelosiderit z nadloží sloje č. 719-23b, velikost 35 cm. Foto M. Osovský.



Obr. 3 Pelosiderit z rubání 152351, velikost 55 cm. Foto M. Osovský.

Rentgenová prášková difrakční data siegenitu byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití CuK α záření (40 kV, 40 mA). Práškový preparát byl nanesen v acetónové suspenzi na nosič zhotovené z monokrystalu křemíku a následně pak byla pořízena difrakční data ve step-scanning režimu (krok 0.01°, načítací čas 8 s/krok detektoru, celkový čas experimentu cca 15 hod.).

Charakteristika hydrotermální mineralizace trhlín v pelosideritech

Studované sulfidy byly odebrány z pelokarbonátových konkrecí (obr. 2 a 3) z nadloží sloje č. 719-23b, z chodby vymežujících porubní blok č. 152351 v 15. kře dobývacího prostoru Doubrava a chodby č. 11002 v předpolí porubu č. 11235 v 11. kře dobývacího prostoru Karviná Doly I v identické sloji označované zde jako sloj 723 - 22. Jedná se o místa, kde se stýkají dobývací prostory Doubrava a Karviná Doly I. Hraniční kry č. 15 a 11 jsou od sebe odděleny severojižní tektonickou poruchou zvanou hlubinská s východním úklonem a výškou 20-70 m. Obě kry jsou součástí příkopové propadliny z jihu vymezené karvinským zlomem o výšce až 500 m, ze severu pak kaskádou tvořenou k jihu ukloněnou doubravskou poruchou a třemi dětmarovickými poruchami o výškách vždy kolem 100 m. V uvedené příkopové propadlině jsou

uloženy vyšší partie karvinského souvrství, v jiných oblastech buď denudované, nebo pokud byly zachovány, dnes již hornicky opuštěné. Část konkrecí byla sbírána v okolí pásových dopravníků, jimiž je rubanina dopravována z čeleb a porubů. Některé, pokud to provoz dovolil, byly odebrány přímo z čeleb, případně z porubní fronty výše uvedeného porubu č. 152351. Z popisované sloje 723-22, která náleží spodní části svrchních sušských vrstev karvinského souvrství, pocházel první nález milleritu v OKR (Šusta 1932).

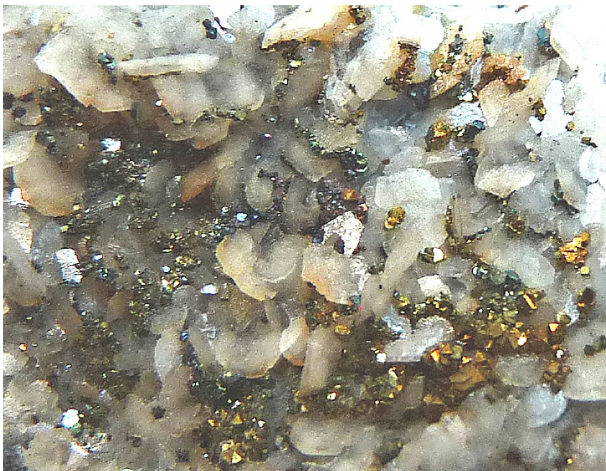
Pelokarbonátový horizont, který se pravděpodobně vyskytuje na značné ploše svrchních sušských vrstev české části hornoslezské pánve, dokládá existenci rozsáhlého sladkovodního jezera, v němž nastaly během sedimentace jílovců vhodné podmínky pro vznik diagenetických sideritových konkrecí (Gabrhelová 2014; Gabrhelová et al. 2014). Základní hmota konkrecí je celistvá, čokoládově hnědá až šedohnědá, často obsahuje uhlíkaté zbytky rostlinných pletiv. Pukliny vyplňuje starší dolomit s malou příměsí Fe, jehož tmavohnědé zabarvení je patrně způsobeno příměsí uhelné nebo živíčné substance. Na tento karbonát narůstá mladší generace dolomitu, tvořená bílými čočkovitými až tabulkovými krystaly, sestávajícími z hypoparalelně srostlých jedinců. Jejich velikost se většinou pohybuje od zlomků mm do 5 mm. Jedná se o železnatou odrůdu dolomitu, která obsahuje kolem 10 hm. % FeO. Na dolomit místy narůstají drobné krystaly Mg-sideritu či ankeritu. Souběžně se světlým Fedolomitem krystaloval i fluorapatit, který vytvářel až 4 mm velké, tabulkovité, průhledné až průsvitné, bílé až světle šedobílé hexagonální krystaly (Osovský, Pauliš 2013). Spolu s fluorapatitem se v dutinách vyskytují oboustranně ukončené, až 15 mm velké krystaly křemene či křišťálu, které někdy bývají vyvinuty v podobě tzv. marmarošských diamantů. Poměrně řídké jsou až 30 mm velké bílé nebo nažloutlé, skelně lesklé tabulkovité krystaly barytu. Nejmladšími členy asociace septáriových dutin jsou blíže neurčený bílý jílový minerál (dickit), zpravidla zlomky mm velké černé kuličky živíčné hmoty a drobné čiré klence kalcitu, nasedající na všechny členy minerální asociace.

Sulfidická mineralizace je zastoupena především pyritem, méně chalkopyritem a markazitem. Další sulfidy - galenit, sfalerit, siegenit a millerit jsou vyloženy ojediněle. Gabrhelová (2014) a Gabrhelová et al. (2014) uvádějí i další blíže neurčené sulfidy Co-Ni-Fe řady pyrit-vaesit-cattierit.

Pyrit jako jediný ze sulfidů nevystupuje pouze v dutinách pelokarbonátů, ale i v jejich základní hmotě. Vytváří v ní buď až 1 mm velké oktaedrické krystaly nebo zcela vyplňuje některé drobné pukliny (obr. 4). V dutinách (septáriích) tvoří rychlové krystaly s typickým parketováním na krystalových plochách až 1 cm velkých či spojky rychle s osmistěnem nebo osmistěny s výraznými náběhovými barvami. Krystaly pyritu narůstající na dolomit, apatit i křišťál.

Chalkopyrit tvoří deformované izometrické krystaly o velikosti do 1 mm; markazit vytváří na starší mineralizaci povlaky velmi drobných rýhovaných tabulek. Chalkopyrit i markazit uvádí řada autorů, v poslední době byly určeny například Matýskem (in Gabrhelová 2014; Gabrhelová et al. 2014).

Sfalerit se vyskytuje ve dvou barevných varietách. Poměrně vzácné (z 15. a 11. kry po dvou exemplářích) jsou až 5 mm velké černé, silně lesklé zpravidla deformované krystaly nebo komplikované srostlice s patrnými mikrodmiženinami chalkopyritu na povrchu (obr. 5). Druhá



Obr. 4 Drobné krystaly pyritu na dolomitu, rozměr záběru 3 × 2 cm. Foto M. Osovský.



Obr. 5 Krystal sfaleritu s chalkopyritem, velikost krystalu 5 mm. Foto M. Osovský.

varieta představuje světle hnědé až červené hojnoploché, velmi drobné krystaly na puklinách pokrytých dickitem v asociaci s milleritem a galenitem.

Galenit byl zjištěn v materiálu z 11. kry. Na stěnách puklin pokrytých dickitem se objevují ojedinělé krystaly galenitu o velikosti do 2 mm, často ve formě tzv. *steinmannitu* v asociaci s drobnými prizmatickými krystaly křemene nebo milleritem.

Millerit je znám z nálezů pelokarbonátů poblíž hlubinské poruchy, a to jak v 15. tak v 11. kře. Millerit vytvářel na puklinách ploché radiálně uspořádané agregáty o průměru ojediněle až 2 cm, většinou však jen 0.5 - 1 cm, v jejichž centru se nacházely ploché až kulovité agregáty tvořené drobnými krystaly pyritu, někdy doprovázené i krystaly červeného sfaleritu nebo galenitu. Chemismus zdejšího milleritu studovali Jirásek, Osovský (2012).

Nejzajímavějším ze studovaných sulfidů je **siegenit**, který patří k poměrně řídko se vyskytujícím minerálům. Jeho prvními lokalitami v České republice byly kladenské uhelné doly Ronna, Mayrau a Max, kde se vyskytovaly jeho krystaly o velikosti do 3 mm obdobně jako na Karvinsku v pelosideritech (Nováček 1930; Kašpar 1939). Jeho chemické složení studovali Žáček, Frýda (1995). Nověji byl siegenit zjištěn v Jáchymově na dole Svornost (Ondruš et al. 2003), na příbramském uranovém ložisku (uranová šachta č. 6 v Brodu u Příbrami; Litochleb et al. 2002), v odvalu dolu Lill v Příbrami (Plášil et al. 2009), ve Vlastějovicích (Brabec 2002), na uranovém ložisku Rožná (Kříbek 2005) a v asociaci s uranovým zrudněním v severočeské křídě (Scharm 1995). Po prvních ojedinělých nálezích v části hornoslezské pánve (Smutný, Welsler 2006) se ukázalo, že je relativně běžný v jádrech vrtů z geologicko-průzkumných prací z Dolu Paskov (Staříč, Chlebovice) i na dolech ČSM a ČSA na Karvinsku (Welsler, Smutný 2008).

Nově sbíral na dole ČSA zajímavé vzorky siegenitu druhý z autorů. První nález, 2 mm velké tenké tabulkovité šestiboké krystaly tombakově hnědé barvy (obr. 6), byl mylně pokládán za pyrotin. V dutinách siegenit narůstá na karbonáty ve formě ojedinělých tabulek, častěji však jako zploštělé oktaedry o rozměrech do 3 mm. Vyskytuje se ve společnosti dalších sulfidů, srůstá s pyritem i chalcopyritem.

Popsaná mineralizace vnitřních trhlin konkrecí se vysrážela druhotně v místech, kde pukliny vzniklé v poměrně křehkých pelosideritech umožnily snadnější průnik



Obr. 6 Krystal siegenitu narůstající na dolomit, velikost krystalu 2 mm. Foto M. Osovský.

Tabulka 1 Rentgenová prášková data siegenitu z Karviné

| <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>d</i> _{obs.} | <i>I</i> _{obs.} | <i>d</i> _{calc.} |
|----------|----------|----------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 1 | 1 | 1 | 5.421 | 36 | 5.425 |
| 2 | 2 | 0 | 3.321 | 26 | 3.322 |
| 3 | 1 | 1 | 2.833 | 70 | 2.833 |
| 2 | 2 | 2 | 2.712 | 7 | 2.712 |
| 4 | 0 | 0 | 2.3488 | 100 | 2.3491 |
| 4 | 2 | 2 | 1.9180 | 6 | 1.9180 |
| 5 | 1 | 1 | 1.8082 | 44 | 1.8083 |
| 4 | 4 | 0 | 1.6611 | 30 | 1.6610 |
| 6 | 2 | 0 | 1.4856 | 4 | 1.4857 |
| 5 | 3 | 3 | 1.4328 | 3 | 1.4329 |
| 4 | 4 | 4 | 1.3566 | 13 | 1.3562 |

Tabulka 2 Parametry základní cely siegenitu (kubická prostorová grupa *Fd3m*)

| | tato práce | Žáček, Frýda (1995) |
|----------------------------|------------|---------------------|
| <i>a</i> [Å] | 9.3962(5) | 9.408(1) |
| <i>V</i> [Å ³] | 829.6(1) | 832.79(15) |

Tabulka 3 Chemické složení siegenitu z Karviné (hm. %)

| | mean | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ni | 29.04 | 29.35 | 28.93 | 29.79 | 29.00 | 29.30 | 29.49 | 28.92 | 26.65 | 29.12 | 29.81 |
| Co | 25.03 | 25.05 | 25.53 | 24.01 | 24.16 | 24.66 | 24.31 | 24.44 | 29.40 | 24.92 | 23.77 |
| Fe | 3.41 | 3.32 | 3.06 | 3.84 | 3.60 | 3.73 | 3.85 | 3.79 | 1.63 | 3.43 | 3.86 |
| Sn | 0.16 | 0.14 | 0.17 | 0.16 | 0.14 | 0.14 | 0.16 | 0.18 | 0.17 | 0.17 | 0.15 |
| S | 42.58 | 42.64 | 42.40 | 42.89 | 42.93 | 42.45 | 42.42 | 42.36 | 42.44 | 42.54 | 42.72 |
| Σ | 100.22 | 100.50 | 100.09 | 100.69 | 99.83 | 100.28 | 100.23 | 99.69 | 100.29 | 100.18 | 100.31 |
| Ni | 1.4991 | 1.5112 | 1.4968 | 1.5292 | 1.4975 | 1.5124 | 1.5234 | 1.5005 | 1.3771 | 1.5039 | 1.5358 |
| Co | 1.2872 | 1.2851 | 1.3157 | 1.2278 | 1.2429 | 1.2681 | 1.2510 | 1.2632 | 1.5136 | 1.2823 | 1.2203 |
| Fe | 0.1852 | 0.1796 | 0.1664 | 0.2073 | 0.1955 | 0.2024 | 0.2090 | 0.2068 | 0.0886 | 0.1862 | 0.2090 |
| Sn | 0.0030 | 0.0036 | 0.0043 | 0.0039 | 0.0049 | 0.0048 | 0.0039 | 0.0046 | 0.0042 | 0.0042 | 0.0039 |
| Σ Me | 2.9745 | 2.9795 | 2.9789 | 2.9682 | 2.9408 | 2.9877 | 2.9873 | 2.9751 | 2.9836 | 2.9766 | 2.9690 |
| S | 4.0254 | 4.0206 | 4.0168 | 4.0318 | 4.0593 | 4.0122 | 4.0127 | 4.0248 | 4.0164 | 4.0233 | 4.0309 |

Koeficienty empirického vzorce počítány na bázi 7 *apfu*.

nízkoteplotních mineralizovaných roztoků než neporušené aleuropelity karbonického masivu. Vznikla v nich tak hydrotermální mineralizace obdobná té, která byla nověji studována ve spodnokarbonských (kulmských) horninách Nízkého Jeseníku, vázaná na migrující fluida o teplotách mezi 80 a 160 °C mající původ v mořské vodě (Kučera et al. 2010; Losos et al. 2001).

Charakteristika vybraných sulfidů

Siegenit byl identifikován rentgenometricky, jeho rentgenová prášková data (tab. 1) odpovídají publikovaným údajům (JCPDS 20-782). Zpřesněné parametry studovaného siegenitu dobře odpovídají publikovaným hodnotám pro tuto minerální fázi (tab. 2).

Chemické složení studovaného siegenitu (tab. 3) odpovídá obsahem Ni a Co obvyklým siegenitům a vykazuje střední hodnoty Fe. V minerálu, který je chemicky poměrně homogenní, převažuje nikl nad kobaltem. Obsahy Co a Ni vykazují zřetelnou negativní korelaci. Zajímavá je absence Cu jinak v siegenitech obvyklé (Craig, Carpenter 1977). Vedle Co, Ni a Fe byl v siegenitu z Karviné zjištěn v malém množství Sn (0.003 *apfu*). Jeho chemické složení (průměr 10 bodových analýz) lze vyjádřit na bázi 7 *apfu* empirickým vzorcem $(\text{Ni}_{1.50}\text{Co}_{1.29}\text{Fe}_{0.19})_{\Sigma 2.98}\text{S}_{4.03}$. Z hlediska chemismu českých siegenitů je složení studovaného minerálu blízké vzorkům z Kladenska (Žáček, Frýda 1995)

či z dolu Lill v Příbrami (Plášil et al. 2009). V příbramském siegenitu nebyla též Cu zjištěna, obohacen je však malým množstvím Ag (0.008 *apfu*). Podstatně větší obsah Ag (0.185 *apfu*) byl zjištěn u siegenitu z příbramského uranového ložiska, ve kterém převažuje Co nad Ni (Litochleb et al. 2002).

Chemické složení studovaného **pyritu** (tab. 4) je poměrně jednoduché. Minerál, který je relativně homogenní, obsahuje vedle základních složek jen nepatrné příměsi Sn, Hg a As (do 0.001 *apfu*). Na složení pyritů z Kladenska se oproti tomu podílejí i příměsi Ni (0.01-0.03 *apfu*) a Cu do 0.01 *apfu* (Žáček, Frýda 1995).

Poměrně jednoduché je i složení **galenitu** (tab. 5), vedle základních složek v něm byly zjištěny nevelké koncentrace Sb (0.003 - 0.008 *apfu*) a Hg (0.001-0.003 *apfu*).

Zajímavější je chemické složení tmavého **sfaleritu** (tab. 6), který vykazuje výraznou zonalitu (obr. 7), vyvolanou především izomorfní příměsí rtuti. V systému sfalerit-metacinararit sice existuje úplná izomorfie (Saukov et al. 1972), ale obsahy Hg se u sfaleritu většinou pohybuje pod 0.X %; i když existují výjimky, například Vasiljev a Lavrentjev (1969) uvádějí sfalerit s obsahem 15.6 hm. % Hg. Studovaný sfalerit z Karviné obsahuje značně variabilní příměsi Hg, které se pohybují až do 3.53 hm. % (do 0.018 *apfu*). Zóny, ve kterých byla zjištěna zvýšená koncentrace tohoto kovu, obsahují v průměru 2.01 hm. % Hg (osm

Tabulka 4 Chemické složení pyritu z Karviné (hm. %)

| | mean | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fe | 46.16 | 45.40 | 45.82 | 45.64 | 46.19 | 46.01 | 46.64 | 46.29 | 46.33 | 46.34 | 46.50 | 46.41 | 46.16 |
| Sn | 0.06 | 0.05 | 0.07 | 0.05 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.04 | 0.06 |
| Hg | 0.08 | 0 | 0.13 | 0.01 | 0.04 | 0.06 | 0.16 | 0.11 | 0.16 | 0 | 0.09 | 0.14 | 0.08 |
| As | 0.05 | 0.04 | 0.03 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.03 | 0.07 | 0.07 | 0.05 | 0.04 | 0.07 |
| S | 53.45 | 53.14 | 53.40 | 52.85 | 53.23 | 53.63 | 53.82 | 53.71 | 53.60 | 53.70 | 53.68 | 53.38 | 53.31 |
| Σ | 99.80 | 98.63 | 99.45 | 98.60 | 99.57 | 99.86 | 100.73 | 100.20 | 100.21 | 100.17 | 100.38 | 100.01 | 99.90 |
| Fe | 0.9937 | 0.9865 | 0.9894 | 0.9938 | 0.9957 | 0.9873 | 0.9958 | 0.9924 | 0.9940 | 0.9932 | 0.9957 | 0.9982 | 0.9985 |
| Sn | 0.0006 | 0.0005 | 0.0007 | 0.0006 | 0.0006 | 0.0006 | 0.0006 | 0.0006 | 0.0006 | 0.0006 | 0.0006 | 0.0004 | 0.0006 |
| Hg | 0.0005 | 0 | 0.0007 | 0.0001 | 0.0002 | 0.0004 | 0.0010 | 0.0006 | 0.0010 | 0 | 0.0005 | 0.0008 | 0.0006 |
| ΣMe | 0.9948 | 0.9870 | 0.9908 | 0.9945 | 0.9965 | 0.9883 | 0.9974 | 0.9936 | 0.9956 | 0.9938 | 0.9968 | 0.9994 | 0.9997 |
| As | 0.0008 | 0.0006 | 0.0005 | 0.0009 | 0.0008 | 0.0008 | 0.0008 | 0.0005 | 0.0011 | 0.0011 | 0.0008 | 0.0006 | 0.0011 |
| S | 2.0044 | 2.0121 | 2.0087 | 2.0047 | 2.0026 | 2.0109 | 2.0018 | 2.0059 | 2.0034 | 2.0051 | 2.0024 | 2.0000 | 1.9994 |
| ΣAn | 2.0052 | 2.0127 | 2.0093 | 2.0056 | 2.0034 | 2.0117 | 2.0026 | 2.0064 | 2.0045 | 2.0062 | 2.0032 | 2.0006 | 2.0005 |

Koeficienty empirického vzorce počítány na bázi 3 *apfu*.

Tabulka 5 Chemické složení galenitu z Karviné (hm. %)

| | mean | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Pb | 85.75 | 85.64 | 84.84 | 85.28 | 85.66 | 85.83 | 86.87 | 86.10 |
| Sb | 0.23 | 0.22 | 0.18 | 0.28 | 0.40 | 0.20 | 0.15 | 0.19 |
| Hg | 0.14 | 0.23 | 0.10 | 0.12 | 0.15 | 0.08 | 0.14 | 0.13 |
| S | 13.78 | 13.76 | 13.71 | 13.66 | 13.81 | 13.76 | 13.79 | 13.95 |
| Σ | 99.90 | 99.85 | 98.83 | 99.34 | 100.02 | 99.87 | 100.95 | 100.37 |
| Pb | 0.9781 | 0.9777 | 0.9760 | 0.9793 | 0.9748 | 0.9801 | 0.9851 | 0.9745 |
| Sb | 0.0045 | 0.0043 | 0.0036 | 0.0055 | 0.0078 | 0.0038 | 0.0028 | 0.0038 |
| Hg | 0.0017 | 0.0026 | 0.0012 | 0.0014 | 0.0017 | 0.0009 | 0.0016 | 0.0014 |
| Σ Me | 0.9843 | 0.9846 | 0.9808 | 0.9862 | 0.9843 | 0.9848 | 0.9895 | 0.9797 |
| S | 1.0157 | 1.0154 | 1.0192 | 1.0138 | 1.0158 | 1.0157 | 1.0105 | 1.0203 |

Koeficienty empirického vzorce počítány na bázi 2 *apfu*.

bodových stanovení), zóny s nízkou koncentrací pak jen 0.23 hm. % Hg (sedm bodových stanovení). Z dalších průměrů byla ve sfaleritu zjištěna nepatrná koncentrace Fe (v průměru jen 0.007 *apfu*) a Cd (v průměru 0.005 *apfu*), což odpovídá i údajům zjištěným pro sfalerity z Kladenska, ve kterých však nebyla zjištěna žádná rtuť (Žáček, Fryda 1995).

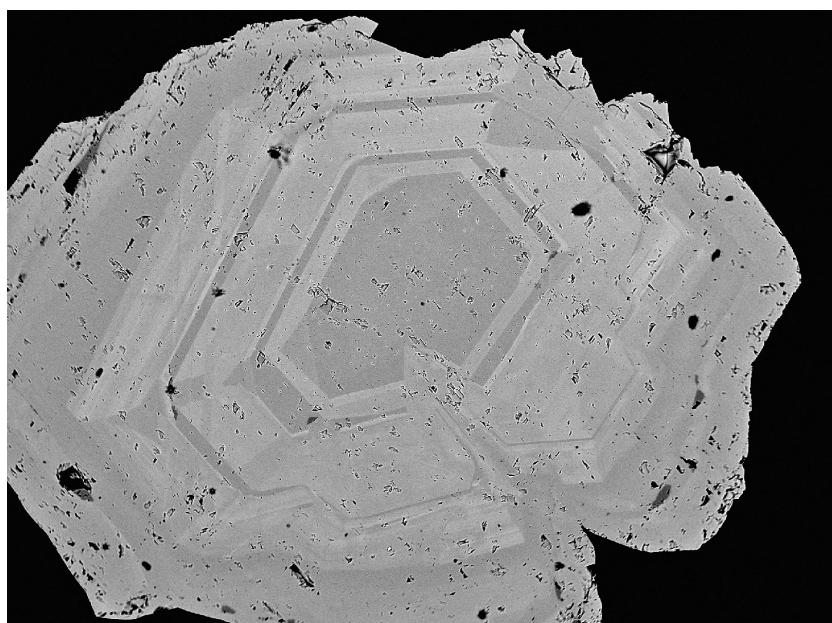
Závěr

V příspěvku jsou uvedeny výsledky studia chemického složení nízkoteplotní hydrotermální sulfidické mineralizace vázané na septáριοvé trhliny v pelosideritech sušských vrstev karvinského souvrství. Ze studovaných sulfidů (siegenit, pyrit, galenit, sfalerit) patří k zajímavějším

Tabulka 6 Chemické složení sfaleritu z Karviné (hm. %)

| | mean | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fe | 0.41 | 0.44 | 0.42 | 0.45 | 0.42 | 0.46 | 0.38 | 0.40 |
| Zn | 64.57 | 65.19 | 64.93 | 65.07 | 63.90 | 64.04 | 65.23 | 64.71 |
| Cd | 0.61 | 0.70 | 0.80 | 0.69 | 0.69 | 0.75 | 0.38 | 0.49 |
| Hg | 1.18 | 0.27 | 0.28 | 0.35 | 1.78 | 1.82 | 0.95 | 1.30 |
| S | 33.09 | 33.23 | 33.51 | 33.25 | 32.99 | 32.87 | 33.16 | 33.08 |
| Σ | 99.86 | 99.83 | 99.94 | 99.81 | 99.78 | 99.94 | 100.10 | 99.98 |
| Fe | 0.0072 | 0.0077 | 0.0073 | 0.0079 | 0.0070 | 0.0088 | 0.0066 | 0.0071 |
| Zn | 0.9691 | 0.9733 | 0.9670 | 0.9719 | 0.9637 | 0.9777 | 0.9749 | 0.9706 |
| Cd | 0.0053 | 0.0061 | 0.0069 | 0.0060 | 0.0060 | 0.0067 | 0.0033 | 0.0043 |
| Hg | 0.0058 | 0.0013 | 0.0014 | 0.0017 | 0.0088 | 0.0091 | 0.0046 | 0.0064 |
| Σ Me | 0.9874 | 0.9884 | 0.9826 | 0.9875 | 0.9855 | 1.0023 | 0.9894 | 0.9884 |
| S | 1.0126 | 1.0117 | 1.0174 | 1.0126 | 1.0145 | 0.9983 | 1.0105 | 1.0117 |
| | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| Fe | 0.35 | 0.35 | 0.42 | 0.43 | 0.53 | 0.38 | 0.36 | 0.35 |
| Zn | 65.30 | 65.68 | 65.31 | 64.14 | 65.10 | 63.56 | 63.54 | 62.87 |
| Cd | 0.38 | 0.43 | 0.59 | 0.74 | 0.63 | 0.66 | 0.62 | 0.59 |
| Hg | 0.13 | 0 | 0.10 | 1.73 | 0.52 | 2.57 | 2.42 | 3.53 |
| S | 33.55 | 33.36 | 33.34 | 32.83 | 33.10 | 32.68 | 32.78 | 32.68 |
| Σ | 99.78 | 99.82 | 99.76 | 99.87 | 99.88 | 99.85 | 99.72 | 100.02 |
| Fe | 0.0061 | 0.0061 | 0.0073 | 0.0076 | 0.0093 | 0.0067 | 0.0067 | 0.0063 |
| Zn | 0.9719 | 0.9777 | 0.9722 | 0.9676 | 0.9735 | 0.9641 | 0.9634 | 0.9569 |
| Cd | 0.0033 | 0.0037 | 0.0051 | 0.0065 | 0.0055 | 0.0058 | 0.0058 | 0.0052 |
| Hg | 0.0006 | 0 | 0.0005 | 0.0085 | 0.0025 | 0.0127 | 0.0127 | 0.0175 |
| Σ Me | 0.9819 | 0.9875 | 0.9851 | 0.9902 | 0.9908 | 0.9893 | 0.9886 | 0.9859 |
| S | 1.0181 | 1.0125 | 1.0120 | 1.0098 | 1.0092 | 1.0107 | 1.0131 | 1.0138 |

Koeficienty empirického vzorce počítány na bázi 2 *apfu*



Obr. 7 Zonální krystal sfaleritu (světlejší zóny mají zvýšenou koncentraci Hg). Foto v BSE J. Sejkora, šířka obrázku 1.2 mm.

ším siegenit, jehož chemické složení lze vyjádřit empirickým vzorcem $(\text{Ni}_{1.50}\text{Co}_{1.29}\text{Fe}_{0.19})_{\Sigma 2.98}\text{S}_{4.03}$. Z hlediska chemismu je zajímavý sfalerit, který vykazuje výraznou zonalitu, vyvolanou nerovnoměrnou distribucí izomorfní příměsí rtuti. Neobvykle vysoká je i koncentrace tohoto těžkého kovu dosahující v maximu až 3.53 hm. %. Na základě informací v dostupné literatuře je možné konstatovat, že obdobně vysoké koncentrace Hg nebyly ve sfalerech České republiky dosud zjištěny.

Poděkování

Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národního muzea (DKRVO 2014/02, 00023272).

Literatura

- Brabec P. (2002) Antimonová mineralizace ve Vlastějovicích. *MS, PřF UK, Praha*.
- Craig J. R., Carpenter A. B. (1977) Fletcherit, $\text{Cu}(\text{Ni},\text{Co})_2\text{S}_4$, new thiospinel from the Viburnum Trend (New Lead Belt), Missouri. *Econ. Geol.* 72, 480-486.
- Folprecht J. (1929) Sfériosiderity. *Sbor. Přírodověd. Společ. (M. Ostrava)* 5, 99-103.
- Gabrhelová P. (2014) Pelokarbonátový horizont nad slojí 723 ve svrchních hrušovských vrstvách české části hornoslezské pánve. *MS, diplom. práce, HGF VŠB-TU Ostrava*.
- Gabrhelová P., Osovský M., Matýsek D., Sivek M., Jirásek J. (2014) Pelokarbonátový horizont nad 22. slojí ve svrchních sušských vrstvách české části hornoslezské pánve. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 22, 2, v tisku.
- Horylová A. (1991) Nové výskyty milleritu v ostravsko-karvinském revíru. *Čas. Mineral. Geol.* 36, 1, 83-88.
- Jirásek J., Osovský M. (2012) Millerit a další minerály z pelosideritových konkrecí z dolu ČSA u Karviné (Česká republika). *Acta Mus. Moraviae, Sci. geol.* 97, 2, 69-75.
- Kašpar J. V. (1939) Mineralogie kladenských uhelných slojí. *Knih. St. geol. Úst.* 20, 1-103.
- Králík J. (1970) Mineralogy of carbonates from the coal seams of the Ostrava-Karviná district. *Čas. Mineral. Geol.* 15, 4, 313-325.
- Kruťa T. (1951) O nerostech z ostravsko-karvinského revíru. *Přírodověd. Sbor. Ostrav. Kraje* 12, 4, 451-486.
- Kruťa T. (1973) Slezské nerosty a jejich literatura. *Moravské muzeum v Brně*.
- Kříbek B. (2005) Typy, časová posloupnost a mineralogie paragenezí na ložisku Rožná. In: *Kříbek B. & Hájek, A. (eds) Uranové ložisko Rožná - model pozdně variských a povariských mineralizací. Česká geologická služba, 25-32. Praha*.
- Kučera J., Muechz P., Slobodník M., Prochaska W. (2010) Geochemistry of highly saline fluids in siliciclastic sequences: genetic implications for post-Variscan fluid flow in the Moravosilesian Palaeozoic of the Czech Republic. *Int. J. Earth. Sci.* 99, 269-284.
- Litochleb J., Sejkora J., Šrein V. (2002) Mineralogie stříbrného zrudnění z Brodu u Příbrami (příbramský uran-polymetalický revír). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 10, 221-234.
- Losos Z., Hladíková J., Zimák J. (2001) Chemické a izotopické složení karbonátů z hydrotermálních žil v kulu Nížkého Jeseníku a Oderských vrchů. *Zpr. geol. Výzk. v Roce 2001*, 154-156.
- Nováček R. (1930) Linnéit z dolu Prago u Kladna. *Rozpr. Čs. Akad. Věd, Ř. mat.-přír. Věd* 40, 37, 1-6.
- 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, 3-4, 19-147.
- Osovský M., Pauliš P. (2013) Fluorapatit ze septáriových puklin pelokarbonátů svrchních sušských vrstev karvinského souvrství (česká část hornoslezské pánve). *Minerál* 21, 225-233.
- Pauliš P., Beneš M. (2006) Nové nálezy milleritu na dole Staříč v ostravsko-karvinském revíru. *Minerál* 14, 4, 267-270.
- Plášil J., Sejkora J., Litochleb J. (2009) Siegenit a heazelwoodit v asociaci s milleritem z haldy dolu Lill (černo-jamské ložisko), Příbram, Česká republika. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 17, 1, 101-104.
- Pouchou J. L., Pichoir F. (1985) "PAP" ($\phi\rho Z$) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.). San Francisco Press, San Francisco*, 104-106.
- Rusek P., Valošek Č. (1959) Zpráva o výsledku geologicko-mineralogických pochůzek v okrese Český Těšín a Karviná říjen 1959; 13. část. *Zpr. Okres. Muz. v Čes. Těšíně* 24, 2-4.
- Saukov A. A., Ajdinjan N. Ch., Ozerova N. A. (1972) Očerk geochimiji rtuti. *Nauka, Moskva*.
- Scharm B. (1995) Přehled minerálů nalezených v oblasti uranových koncentrací v severočeské křídě. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 3, 169-172.
- Skoček V. (1961) Karbonátové konkrece v uhlonosných sedimentech Ostravsko-karvinské pánve. *Sbor. Ústř. Úst. geol., Odd. geol.* 28, 309-346.
- Slavík F. (1926-28) Nerosty karvinských sfériosideritů. *Sbor. Přírodověd. Společ. (M. Ostrava)*, 4, 90-93.
- Smutný Z., Welsler P. (2006) Siegenit z dolu Staříč. *Minerál* 14, 5, 350-352.
- Stáhalík J. (1972) Zpráva o druhém výskytu milleritu v ostravsko-karvinském revíru. *Čas. Slez. Muz. (Opava), Vědy přír., Ser. A*, 21, 19-21.
- Šusta V. (1932) Dva nové nerosty z karbonských sfériosideritů ostravsko-karvinské oblasti. *Věda přír.* 13, 306-307.
- Valošek Č. (1964) Zpráva o výsledku geologicko-mineralogických pochůzek v okrese Karviná a Frýdek-Místek. *Zpr. Okres. Muz. v Čes. Těšíně* 34, 10-11.
- Vasiljev V. I., Lavrentev Ju. G. (1969) Novaja rtuťsoderžaščaja raznovidnost sfalerita. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 186, 911-913.
- Welsler P. (2001) Poslední nálezy nerostů na dole Paskov. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 9, 314-316.
- Welsler P. (2004) Epigenetické minerály dolů Staříč a Paskov. *Minerál* 12, 5, 369-374.
- Welsler P., Smutný Z. (2008) Nové nálezy minerálů v ostravsko-karvinském revíru. *Minerál* 16, 6, 494-500.
- Welsler P., Uher A. (2002) Epigenetická mineralizace zlomů a puklin v karbonských horninách na dole Staříč. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 10, 298-303.
- Žáček V., Frýda J. (1995) Chemical composition of the sulphides accompanying coal measures in the Kladno coal district, Central Bohemia. *Věst. Čes. geol. Úst.* 70, 2, 81-87.