

# Siegenit a heazelwoodit v asociaci s milleritem z haldy dolu Lill (černojamské ložisko), Příbram, Česká republika

## Siegenite and heazelwoodite in association of millerite from the mine dump of the Lill mine (Černojamské ore deposit), Příbram, Czech Republic

JAKUB PLÁŠIL, JIŘÍ SEJKORA A JIŘÍ LITOCHEB

Národní muzeum, Václavské náměstí 68, 115 79 Praha 1

PLÁŠIL J., SEJKORA J., LITOCHEB J. (2009): Siegenit a heazelwoodit v asociaci s milleritem z haldy dolu Lill (černojamské ložisko), Příbram, Česká republika. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 17/1, 101-104. ISSN 1211-0329.

### Abstract

At mine dump of the mine Lill, the Černojamské ore deposit, Příbram, central Bohemia, Czech Republic, rich aggregates of millerite crystals with rare aggregates of siegenite and heazelwoodite were found. Millerite forms golden acicular crystals up to 1 mm in length with metallic luster growing to rich aggregates in gangue represented by dominant dolomite with minor quartz and siderite. Its empirical formula  $(\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.05})_{\Sigma 0.99}\text{S}_{1.01}$  is close to ideal composition. Siegenite forms rare aggregates up to 8  $\mu\text{m}$  in association with millerite and galena. Its chemical composition corresponds to empirical formula  $(\text{Ni}_{1.39}\text{Co}_{1.27}\text{Fe}_{0.28}\text{Ag}_{0.01})_{\Sigma 2.95}\text{S}_{4.06}$  on the basis of 7 *apfu*. Very rare heazelwoodite was observed as single crystal with size 35 x 180  $\mu\text{m}$  in association with millerite. It is strongly chemically zoned, compositions of individual zones is possible to express by following empirical formulae (on the basis of 5 *apfu*): Pb-rich phase:  $(\text{Ni}_{2.35}\text{Pb}_{0.30}\text{Sb}_{0.18}\text{As}_{0.02})_{\Sigma 2.85}\text{S}_{2.15}$ ; Sb-rich phase:  $(\text{Ni}_{2.28}\text{Sb}_{0.31}\text{Pb}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.03}\text{Ag}_{0.01}\text{As}_{0.08})_{\Sigma 2.84}\text{S}_{2.16}$  and Pb-Sb-rich phase  $(\text{Ni}_{2.37}\text{Pb}_{0.25}\text{Sb}_{0.24}\text{Ag}_{0.02}\text{Co}_{0.02}\text{As}_{0.01})_{\Sigma 2.91}\text{S}_{2.10}$ . The higher contents of Pb and Sb at heazelwoodite was determined for the first time.

**Key words:** siegenite, heazelwoodite, millerite, chemical composition, microhardness, Lill mine dump, Příbram, Czech Republic

### Úvod

Černojamské ložisko, resp. černojamský žilný systém, je součástí březohorského rudního revíru a nachází se v jeho sv. části, geograficky pak v současné průmyslové zóně na sz. okraji města Příbrami. Halda hlavního důlního díla - dolu Lill byla od ukončení posledního geologického průzkumu na uranové rudy v roce 1965 opakovaně v několika etapách odtěžována a rozvážena (nejintenzivněji v letech 1990 - 2001), posléze aplanována a zastavěna výrobními objekty. Haldový materiál se stal zdrojem značného množství ukázek různých paragenetických typů mineralizace, jejichž výzkum není dosud dokončen. Dosavadní poznatky z terénního a laboratorního studia vzorků z haldy dolu Lill uvádějí Ondruš et al. (1990), Litochleb et al. (1994, 1999, 2004), Černý et al. (1995), Sejkora (1995), Černý a Černý (2001), Škácha a Plášil (2002), Sejkora a Litochleb (2003a, b) a Plášil et al. (2005, 2007). Tento článek přináší výsledky mineralogického studia vzorku obsahujícím Ni-mineralizaci, reprezentovanou dominantním milleritem.

### Charakteristika výskytu

Studovaný vzorek byl nalezen v průběhu rozvážení haldy Lill (jaro roku 2000) v její jv. části. Nález byl učiněn v materiálu ve spodních partiích haldy, blíže k původnímu svahu na němž probíhá komunikace vedoucí k teplárně Příbram. Vzorek o původních rozměrech (před rozbitím) 10 x 5 cm je tvořen žilovinou s dominantním nafialověle zbarveným dolomitem a méně hojným jemně krystalickým křemenem a hruběji štěpným sideritem. Do jemně zrnitého dolomitu zarůstají idiomorfni zrna hnědo-černého až černého sfaleritu (do 1 mm) a hojné agregáty jehlicovitých

krystalů milleritu v doprovodu dalších vzácnějších minerálních fází.

### Metodika výzkumu

Kromě studia optických vlastností rudních minerálů přítomných ve vzorku v odraženém světle (mikroskop Amplival fy Carl Zeiss Jena) bylo provedeno měření mikrotvrdosti milleritu a heazelwooditu za podmínek: mikrotvrdostník PMT-3, závaží 40 g, doba expozice indentoru 15 s, cejchováno na krystalu halitu při závaží 5 g, průměrná hodnota mikrotvrdosti (VHN) byla vypočtena z 10 měření.

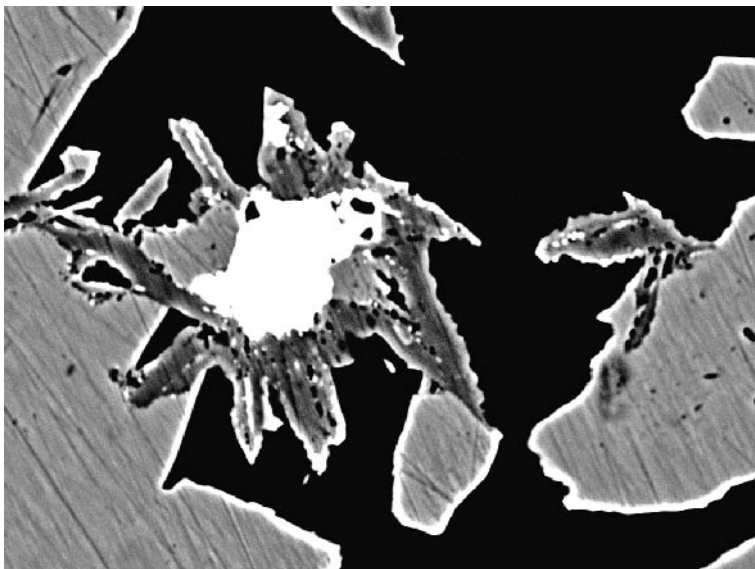
Chemické složení bylo kvantitativně sledováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Státní geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, analytik D. Ozdín a J. Sejkora) ve vlnově disperzním módu za podmínek: napětí 20 kV, proud 20 nA, standardy: Ag (*AgL $\alpha$* ), PbS (*PbM $\alpha$* ), CuFeS<sub>2</sub> (*CuK $\alpha$* , *FeK $\alpha$* , *SK $\alpha$* ), Cd (*CdL $\alpha$* ), NaCl (*ClK $\alpha$* ), Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (*SbL $\beta$* ), Bi (*BiL $\alpha$* ), FeAsS (*AsK $\beta$* ), ZnS (*ZnK $\alpha$* ). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0.02 - 0.05 hm. % pro jednotlivé prvky). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

### Charakteristika zjištěných minerálních fází

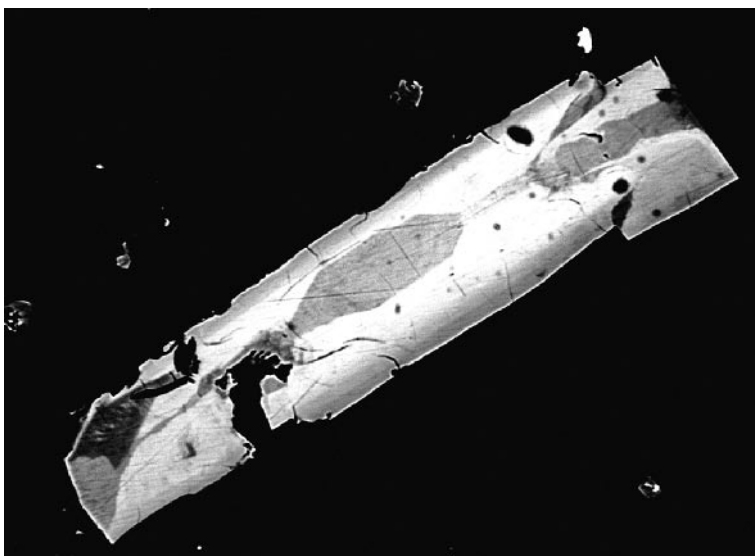
Millerit tvoří převážnou část makroskopicky pozorovatelných rudních agregátů, zarůstajících do dolomitu. Jednotlivé kovově lesklé, zlatě zbarvené krystaly milleritu o velikosti 0.1 - 1 mm náhodně srůstají do bohatých krystalických agregátů. Tyto velmi hojné agregáty vytvářejí v žilovině síťivo, které je dobře rozeznatelné i pouhým



**Obr. 1** Prismatický krystal heazelwooditu (nejsvětější s pozorovatelnou zonalitou) zarůstající do krystalických agregátů milleritu (tmavě šedé). Světle šedé nehomogenní agregáty náležejí přechodným členům řady arsenopyrit-gersdorffit. Šířka obrázku 800  $\mu\text{m}$ , BSE foto J. Sejkora a D. Ozdín.



**Obr. 2** Agregát galenitu (bílý), je obrůstán jehlicovitými krystaly siegenitu (tmavě šedý se světlejšími okraji), v okolí agregáty milleritu (šedý). Šířka obrázku 70  $\mu\text{m}$ , BSE foto J. Sejkora a D. Ozdín.



**Obr. 3** Výrazně chemicky zonální krystal heazelwooditu (čím světlejší odstín, tím vyšší obsahy Pb). Šířka obrázku 190  $\mu\text{m}$ , BSE foto J. Sejkora a D. Ozdín.

okem. Agregáty milleritu těsně asociují se siegenitem, heazelwooditem a přechodnými členy řady arsenopyrit-gersdorffit (obr. 1).

V odraženém světle millerit zřetelně zatlačuje minerály žiloviny i starší sfalerit a vytváří metakrystaly s vysokým stupněm idiomorfie. Je světle žlutavě krémový a silně anizotropní (žluté až šedomodré barevné efekty). Hodnota mikrotvrdosti 306 (286 - 326)  $\text{kp} \cdot \text{mm}^{-2}$  s koeficientem anizotropie tvrdosti  $K_{\text{VH}} = 1.14$  odpovídá publikovaným údajům 348 (318 - 376)  $\text{kp} \cdot \text{mm}^{-2}$  pro řezy orientované příčně k protažení (Bowie, Taylor 1958).

Při studiu chemického složení milleritu (tab. 1) bylo zjištěno, že malá část Ni je substituována Co (s nejvyššími zjištěnými obsahy do 0.06 *apfu*). Obdobně zvýšené obsahy Co v milleritu uvádějí pro vzorky z Jáchymova Ondruš et al. (2003). Chemické složení studovaného milleritu (průměr 3 bodových analýz) lze vyjádřit na bázi 2 *apfu* empirickým vzorcem  $(\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.05})_{\Sigma 0.99}\text{S}_{1.01}$ .

**Siegenit** vytváří vzácné hypidiomorfní agregáty obrůstané milleritem a uzavírající galenit (obr. 2) o největší zjištěné velikosti okolo 10 - 20  $\mu\text{m}$ . Chemické složení studovaného minerálu (tab. 1) odpovídá obsahem Co a Ni obvyklým siegenitům a vykazuje střední obsahy Fe (Litochleb et al. 2002). Zajímavé je absence obsahu Cu jinak v siegenitech obvyklé (Craig, Carpenter 1977; Zakrzewski 1984; Litochleb et al. 2002). Jeho chemické složení můžeme na bázi 7 *apfu* vyjádřit empirickým vzorcem  $(\text{Ni}_{1.39}\text{Co}_{1.27}\text{Fe}_{0.28}\text{Ag}_{0.01})_{\Sigma 2.95}\text{S}_{4.06}$ .

**Heazelwoodit** byl ve studovaných nábrusech zjištěn pouze jako jediný protažený idiomorfní krystal o rozměrech 35 x 180  $\mu\text{m}$  (obr. 3), který těsně srůstá s milleritem. Ve srůstech s milleritem (ostrá hranice) heazelwoodit vykazuje mírně vyšší odraznost (šedavě krémový), zřetelnou anizotropii (tmavě hnědé až modrošedé efekty) a vyšší brusnou tvrdost. Vyšší hodnoty mikrotvrdosti (měření v ose krystalu podélně s protažením) 385 (354 - 421)  $\text{kp} \cdot \text{mm}^{-2}$  s koeficientem anizotropie tvrdosti  $K_{\text{VH}} = 1.19$  než hodnoty uváděné v literatuře - 300 (231 - 321) (Chamberlain 1966) a 221 - 274  $\text{kp} \cdot \text{mm}^{-2}$  (Kulagov et al. 1968) patrně odrážejí neobvyklé chemické složení.

Při studiu ve zpětně odražených elektronech (BSE) byla zjištěna jeho výrazná chemická zonalita, která odpovídá variabilním obsahům chemických prvků vstupujícím do jeho krystalové struktury (tab. 2), zejména olova, antimonu a kobaltu.

Chemické složení jednotlivých zón je možno na bázi 5 apfu vyjádřit následujícími empirickými vzorci (vždy průměry dvou bodových analýz): Pb bohatá fáze:  $(\text{Ni}_{2.35}\text{Pb}_{0.30}\text{Sb}_{0.18}\text{As}_{0.02}\text{S}_{2.85})_{2.15}$ ; Sb bohatá fáze:  $(\text{Ni}_{2.28}\text{Sb}_{0.31}\text{Pb}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.03}\text{Ag}_{0.01}\text{As}_{0.08}\text{S}_{2.84})_{2.16}$  a Pb-Sb bohatá fáze  $(\text{Ni}_{2.37}\text{Pb}_{0.25}\text{Sb}_{0.24}\text{Ag}_{0.02}\text{Co}_{0.02}\text{As}_{0.01}\text{S}_{2.91})_{2.10}$ . V dostupné literatuře dosud nebyly publikovány pro tento minerál srovnatelně vysoké obsahy Pb a Sb.

**Tabulka 1** Chemické složení milleritu a siegenitu

	průměr	1	2	3	siegenit
Ag	0.00	0.00	0.00	0.00	0.28
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	4.93
Ni	60.07	59.61	60.27	60.33	26.27
Co	3.39	3.62	3.25	3.31	25.84
S	35.16	35.10	35.15	35.22	41.72
total	98.62	98.33	98.67	98.85	99.05
Ag	0.000				0.008
Fe	0.000				0.275
Ni	0.942				1.394
Co	0.049				1.267
S	1.009				4.055

báze = 2 apfu

**Tabulka 2** Chemické složení heazelwooditu

	průměr (1, 2)	1	2	průměr (3, 4)	3	4	průměr (5, 6)	5	6
Ag	0.00	0.00	0.00	0.65	0.66	0.64	0.41	0.20	0.61
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.08	1.93	0.23
Pb	21.29	21.07	21.51	17.29	16.74	17.84	6.21	4.22	8.20
Ni	45.8	45.90	45.71	46.96	47.18	46.75	49.17	48.77	49.57
Co	0.00	0.00	0.00	0.37	0.37	0.37	0.76	0.98	0.54
Sb	7.13	7.10	7.16	9.85	10.05	9.65	13.82	14.13	13.51
As	0.38	0.52	0.25	0.22	0.44	0.00	2.31	3.06	1.56
S	22.94	22.95	22.93	22.83	22.89	22.76	25.46	25.98	24.94
total	97.54			98.17			99.22		
Ag	0.000			0.018			0.010		
Fe	0.000			0.000			0.052		
Pb	0.309			0.247			0.082		
Ni	2.347			2.365			2.276		
Co	0.000			0.017			0.032		
Sb	0.176			0.239			0.308		
As	0.015			0.010			0.083		
S	2.152			2.105			2.156		

báze = 5 apfu

## Závěr

Nález Ni-Co sulfidů - siegenitu a heazelwooditu, rozšiřuje dosud známé primární minerály niklu přítomné na žilách černoamského ložiska v Příbrami, které jsou proslulé zejména historickými ukázkami nikelinu a milleritu. Pozoruhodné jsou zvýšené obsahy Pb a Sb v heazelwooditu, které dosud pro tento minerální druh nebyly uváděny.

## Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat za spolupráci při přípravě této práce Danielu Ozdínovi (Přírodovědecká fakulta KU, Bratislava) a Ministerstvu kultury ČR, které výzkum finančně podpořilo v rámci projektu DE07P04OMG004.

## Literatura

- Bowie S. H. U., Taylor K. (1958): A System of Ore Mineral Identification. - *Mining Mag. (London)* **99**, 265-277, 337-345.
- Craig J. R., Carpenter A. B. (1977): Fletcherite,  $\text{Cu}(\text{Ni},\text{Co})_2\text{S}_4$ , new thiospinel from the Viburnum Trend (New Lead Belt), Missouri. - *Econ. Geol.* **72**, 480-486.

Černý P., Jindra J., Černý P. (1995): Nové nálezy nerostů na odvalech šachet Řimbaba a Lill. - *Minerál (Brno)* **3**, 2, 91-96.

Černý P., Černý P. (2001): Konec Lillky. - *Minerál (Brno)* **9**, 3, 194-200.

Chamberlain J. A. (1966): Heazelwoodite and awaruite in serpentinites of the Eastern Townships, Quebec. - *Can. Mineral.* **8**, 519-522.

Kulagov E. A., Izoitko V. M., Mitenkov G. A. (1968): Heazelwoodite in the Talnakh copper-nickel sulfide ores. - *Dokl. Acad. Sci. USSR, Earth Sci. Sect.* **176**, 134-136.

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

Litochleb J., Šrein V., Skála R., Černý P. (1994): Paragenese andoritu se sulfoantimonidy olova z Pb - Zn - Ag ložiska Příbram - Březové Hory (šachta Lill). - In: Sbor. Mineralogie, geochemie a životní prostředí, Ostrava - Poruba, 10-12.

Litochleb J., Sejkora J., Šrein V., Litochlebová E. (1999): Přehled mineralogie stříbra příbramské rudní oblasti. - *Bull. mineral. - petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **7**, 89-97.

- Litochleb J., Sejkora J., Šrein V., Litochlebová E., Jindra J. (2004): Magnetit a jeho postavení v paragenezích hydrotermálních žil příbramské rudní oblasti. - *Bull. mineral. - petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **12**, 123-131.
- 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.
- Ondruš P., Veselovský F., Rybka R. (1990): Znucalite,  $Zn_{12}(UO_2)Ca(CO_3)_3(OH)_{22} \cdot 4H_2O$ , a new mineral from Příbram, Czechoslovakia. - *N. Jb. Mineral, Mh.*, **9**, 393-400.
- Plášil J., Sejkora J., Litochleb J., Goliáš V. (2005): Nález minerálu blízkého andoritu (tzv. "minéral F") v asociaci s diaforeitem a dalšími minerály Pb-Ag-Sb na haldě dolu Lill (Černojamské ložisko), Příbram. - *Bull. mineral. - petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **13**, 187-192.
- Plášil J., Sejkora J., Litochleb J. (2007): Makroskopický semseyit z haldy dolu Lill (Černojamské ložisko), Příbram, ČR. - *Bull. mineral. - petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **14-15**, 92-95.
- 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.
- Sejkora J. (1995): Sekundární mineralizace březohorského revíru. - *Minerál (Brno)* **3**, 2, 87-90.
- Sejkora J., Litochleb J. (2003a): Die primäre Mineralisation der Příbramer Erzzone und ihre interessantesten Mineralien. - *Lapis* **28**, 7-8, 32-59, 73-74, 86.
- Sejkora J., Litochleb J. (2003b): Sekundärminerale aus der Příbramer Erzzone. - *Lapis* **28**, 7-8, 60-72, 73-74, 86.
- Škácha P., Plášil J. (2002): Minerály březohorského rudního revíru. - *Bull. mineral. - petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **10**, 43-77.
- Zakrzewski M. A. (1984): Minerals of the bravoite - villamaninite series and cuprian siegenite from Karniowicze, Poland. - *Can. Mineral.* **22**, 499-502.