

Makroskopický covellin z rudního revíru Krupka v Krušných horách (Česká republika)

Megascopic covellite from the ore district Krupka, the Krušné hory Mountains (Czech Republic)

JIŘÍ SEJKORA¹⁾ A JIŘÍ ŠKOVÍRA²⁾

¹⁾ Národní muzeum, Václavské náměstí 68, 115 79 Praha 1

²⁾ Martinka, 417 41 Krupka III

SEJKORA J., ŠKOVÍRA J. (2009): Makroskopický covellin z rudního revíru Krupka v Krušných horách (Česká republika). - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 17/2, 31-34. ISSN: 1211-0329.

Abstract

Megascopic aggregates of covellite were found at thin vein in the old Martin gallery, the Krupka ore district, the Krušné hory Mountains, Czech Republic. Covellite forms abundant grains 0.1 - 2 mm in size in association with amorphous Fe-As-Si-O phase, tennantite and rare brochantite. It is opaque, dark indigo blue to dark purple with intense metallic luster and perfect cleavage. Covellite from Krupka is hexagonal, space group $P6_3/mmc$, the unit-cell parameters refined from X-ray powder data are: $a = 3.794(2)$, $c = 16.39(1)$ Å and $V = 203.9(2)$ Å³. Chemical analyses yielded average composition Ag 0.83, Zn 0.03, Cu 65.16, Sb 0.02, S 33.05, total 99.08 wt. %, corresponding to $(Cu_{0.99}Ag_{0.01})_{\Sigma 1.00}S_{1.00}$ on the basis of 2 *apfu*. Associated tennantite is Zn-dominant member with average composition Ag 0.13, Fe 0.40, Cd 0.21, Zn 8.27, Cu 42.44, Sb 0.02, Bi 0.07, As 19.66, S 28.08, total 99.28 wt. % and empirical formula $(Cu_{9.97}Ag_{0.02})_{\Sigma 9.99}(Zn_{1.89}Fe_{0.11}Cd_{0.03})_{\Sigma 2.03}(As_{3.92}Bi_{0.01})_{\Sigma 3.93}S_{13.07}$ on the basis 29 *apfu*. The origin of macroscopic covellite at Krupka is interpreted as product of weathering of primary tennantite in conditions of supergene enrichment.

Key words: covellite, tennantite, X-ray powder diffraction, chemical composition, the Krupka ore district, Czech Republic

Úvod

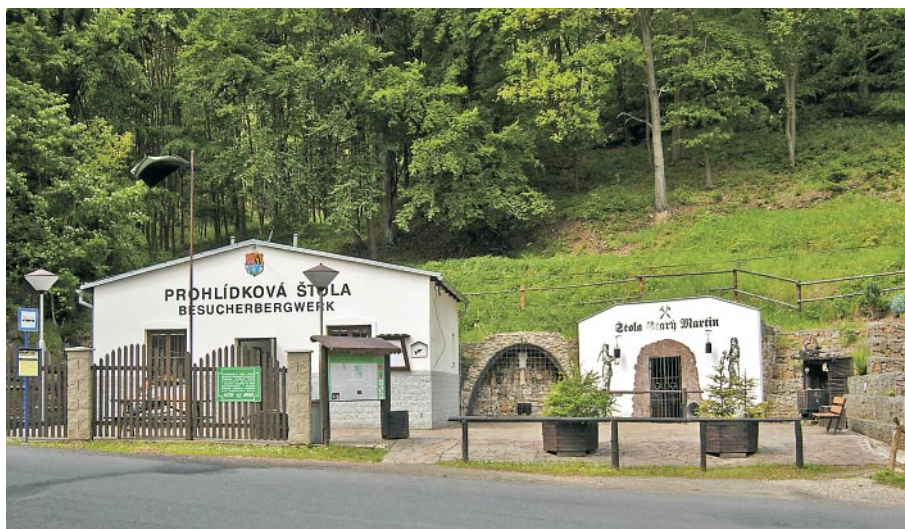
Covellin, hexagonální CuS, patří v České republice k relativně rozšířeným minerálním fázím. Většina jeho uváděných výskytů jsou však jen slabé povlaky nebo jemné žilky obvykle na jiných sulfidických minerálech mědi (chalkopyrit, chalkozín apod.). Velmi často jeho velmi slabé povlaky vznikají i subrecentně až recentně, např. i během několika měsíců na leštěných nábrusech pro rudní mikroskopii (Pauliš 2003). Jeden z mála makroskopických nálezů covellinu v ČR (až 2 mm velké agregáty) byl z hald opuštěného fluorit-barytového ložiska Harrachov v Krkonoších popsán v nedávné době Paulišem et al. (2007). Tento příspěvek je zaměřen na popis lokálně bohatého nálezů makroskopických zrn covellinu v rudním revíru Krupka v Krušných horách.

Geologická situace

Studované vzorky byly nalezeny při zpřístupňování štoly Martin (starý) pro veřejnost v roce 2000 nedaleko od původního ústí štoly v nevýrazném odžilku směru cca S - J zřetelně upadajícím k Z. Ze štoly Martin (starý) s ústím lokalizovaným při pravé straně silnice z Krupky do Horní Krupky (obr. 1) byly v minulos-

ti těženy Sn-W rudy zejména z hlavní žíly Lukáš (Luxer Gang) směru SZ - JV až SSZ - JJV s úklonem 25 - 30° k JV (Sejkora, Breiter 1999).

Žíla Lukáš patří k nejvýznamnějším plochým žilám nejen vlastního úseku Steinknochen, ale i celého rudního revíru Krupka (Krušné hory, Česká republika). Historicky byly v tomto revíru dobývány zejména Sn rudy, v prvních etapách těžby není vyloučeno i získávání rud Ag, Pb a Cu. Novější průzkum a těžba byly vedle Sn zaměřeny i na W, Mo a nerudní suroviny - živec (ložisko Knötel) a fluorit (samostatně uváděné ložisko Vrchoslav). Poslední souhrnné zpracování mineralogických poměrů revíru



Obr. 1 Ústí zpřístupněné štoly Martin (starý) v Krupce. Foto J. Sejkora 2009.



Obr. 2 Temně modré až fialové agregáty covellinu zarůstající do světle zelených agregátů amorfni Fe-As-Si-O fáze, Krupka. Šířka obrázku 15 mm. Foto J. Sejkora.



Obr. 3 Výrazně štěpné agregáty modrořafalového covellinu zarůstající do bělavě zelených agregátů amorfni Fe-As-Si-O fáze spolu se zeleným brochantitem, Krupka. Šířka obrázku 3 mm. Foto J. Sejkora.

Tabulka 1 Rentgenová prášková data covellinu

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>l</i> _{obs.}	<i>d</i> _{obs.}	<i>d</i> _{calc.}
0	0	2	1	8.180	8.181
1	0	0	1	3.289	3.285
1	0	1	3	3.212	3.221
1	0	2	12	3.051	3.049
1	0	3	7	2.812	2.814
0	0	6	100	2.725	2.727
1	0	5	2	2.310	2.319
0	0	8	5	2.043	2.045
1	0	7	1	1.9063	1.9046
1	1	0	13	1.8977	1.8969
1	0	8	13	1.7339	1.7363
2	0	3	2	1.5710	1.5729
1	1	6	6	1.5587	1.5572
1	0	10	1	1.4646	1.4646
1	0	11	3	1.3567	1.3550
2	0	7	1	1.3458	1.3440

podávají Sejkora a Breiter (1999). Později byly publikovány zejména práce zaměřené na studium nově zjištěné supergenní mineralizace (Škovíra et al. 1999, 2004; Sejkora et al. 2007, 2008; Sejkora, Škovíra 2007).

Metodika výzkumu

Nábrusy studovaných vzorků byly pro výzkum v odraženém světle a chemické analýzy připraveny standardním leštěním pomocí diamantové suspenze. Optické vlastnosti v odraženém světle byly studovány pomocí mikroskopu Nikon Eclipse ME600.

Rentgenová prášková data byla získána pomocí difraktometru HZG4/Arem-Seifert za podmínek: 50 kV, 40 mA, záření CuK α , step-scanning 0.05°/8 s. Pro částečné potlačení přednostní orientace vzorku vyvolané

Tabulka 2 Parametry základní cely covellinu (pro hexagonální prostorovou grupu $P6_3/mmc$)

		<i>a</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>V</i> [Å ³]
Krupka	tato práce	3.794(2)	16.36(1)	203.9(2)
Summitville	Evans, Konnert (1976)	3.7938(5)	16.341(1)	203.68
	Djurle (1958)	3.794(3)	16.332(1)	203.6
	Berry (1954)	3.796	16.36	204.2

Tabulka 3 Chemické složení covellinu a tennantitu (hm. %)

	covellin						tennantit			
	mean	1	2	3	4	5	mean	1	2	3
Ag	0.83	0.82	1.22	0.74	0.58	0.78	0.13	0.16	0.16	0.07
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.40	0.49	0.47	0.25
Cd	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.17	0.18	0.27
Zn	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02	8.27	8.23	8.27	8.32
Cu	65.16	64.95	65.02	65.19	65.30	65.35	42.44	42.31	42.37	42.64
Sb	0.02	0.00	0.02	0.00	0.03	0.04	0.02	0.05	0.00	0.00
Bi	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.22
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	19.66	19.40	19.90	19.68
S	33.05	33.23	33.15	32.77	33.43	32.67	28.08	28.22	28.22	27.81
total	99.08	99.03	99.43	98.72	99.37	98.86	99.28	99.03	99.56	99.26
Ag*	0.007	0.007	0.011	0.007	0.005	0.007	0.018	0.022	0.022	0.009
Fe*	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.107	0.130	0.125	0.067
Cd*	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.027	0.023	0.023	0.036
Zn*	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.888	1.880	1.880	1.905
Cu*	0.993	0.989	0.989	0.998	0.990	1.001	9.966	9.938	9.915	10.046
Sb*	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.007	0.000	0.000
Bi*	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.016
As*	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	3.916	3.866	3.949	3.934
S*	0.999	1.003	0.999	0.995	1.004	0.992	13.070	13.136	13.086	12.987
báze	2	2	2	2	2	2	29	29	29	29

* koeficienty empirických vzorců vypočtené na bázi uvedené v tabulce.

dokonalou štěpností covellinu byl studovaný vzorek připraven opatrným třením ve směsi s práškovým sklem. Pro snížení pozadí záznamu byly práškové preparáty naneseny pomocí acetonu na nosič zhotovený z monokrystalu Si. Získaná data byla vyhodnocena pomocí softwaru ZDS pro DOS (Ondruš 1993) za použití profilové funkce Pearson VII. Zjištěná rentgenová prášková data byla indexována na základě teoretického záznamu vypočteného programem Lazy Pulverix (Yvon et al. 1977) z krystalových strukturních dat publikovaných v práci Evans a Konnert (1976). Parametry základní cely byly vypřesněny pomocí programu Burnhama (1962).

Chemické složení studovaných minerálních fází bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta MU, Brno, analytik R. Škoda a J. Sejkora) za podmínek: WD analýza, 25 kV, 20 nA, průměr svazku elektronů 1 µm, použité standardy: Ag (AgLα), Bi (BiMβ), Bi₂Te₃ (TeLβ), CdTe (CdLβ), chalkopyrit (SKα), Co (CoKα), Cu (CuKα), FeS₂ (FeKα), HgTe (HgMα), Mn (MnKα), pararammelbergit (NiKα, AsLβ), PbCl₂ (ClKα), PbS (PbMα), PbSe (SeLβ), Sb (SbLβ) a ZnS (ZnKα). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulce, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0.01 - 0.04 hm. % pro jednotlivé prvky). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

Charakteristika studované mineralizace

Studované vzorky jsou představovány žilkami o zachované mocnosti do 0.5 cm v prokřemeněné ruce. Výplň žilek je tvořena vedle křemene převládajícími zrny covellinu (obr. 2) tmelenými bělavě zelenou amorfní fází (s obsahem Fe, As a Si v různých poměrech) a lokálně slabými (do 1 mm) zelenými povlaky brochantitu. Ve výplni žilek byly místy relativně často v bělavě zelené amorfní

fázi pozorována i nepravidelná a supergenně nealterovaná zrna tennantitu o velikosti do 1 mm.

Covellin představuje převládající (cca 70 obj. %) žilné výplně, od štěpných trhlin je zatláčován bělavě zelenou amorfní Fe-As-Si-O fází a lokálně i světle zeleným brochantitem. Vytváří opakní zrna o velikosti 0.1 - 2 mm (obr. 3), která jsou nápadně tmavě indigově modrá až tmavě fialová a vykazují vysoce intenzivní kovový lesk na plochách dokonalé štěpnosti. Zjištěná rentgenová prášková data covellinu z Krupky (tab. 1) vcelku odpovídají publikovaným údajům pro tento minerální druh i teoretickému záznamu vypočtenému ze strukturních dat Evanse a Konnerta (1976). Významné rozdíly ale byly pozorovány v intenzitě jednotlivých difrakčních maxim; tento jev je vyvolán přednostní orientací vzorku vyplývající z dokonalé štěpnosti covellinu. Vypřesněné parametry základní cely covellinu z Krupky dobře odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi (tab. 2). Podle BSE obrazu je covellin chemicky homogenní; při kvantitativním studiu chemického složení (tab. 3) bylo vedle zcela minoritních obsahů Zn a Sb zjištěno i určité zastoupení Ag v rozmezí 0.58 - 1.22 hm. %, které odpovídá hodnotám kolem 0.01 *apfu*. Průměrný empirický vzorec studovaného covellinu lze na bázi 2 *apfu* vyjádřit jako $(\text{Cu}_{0.99}\text{Ag}_{0.01})_{\Sigma 1.00}\text{S}_{1.00}$.

V asociaci s covellinem byl zjištěn tennantit v podobě hojných stříbřitě šedých jemnozrnných agregátů o velikosti do 0.5 - 1 mm s nevýrazným kovovým leskem. Nepravidelně omezené agregáty tennantitu jsou vtroušené v bělavě zelené amorfní fází (Fe-As-Si-O), přímé srůsty s covellinem nebyly pozorovány. Podle výsledků kvantitativní chemické analýzy (tab. 3) jde o Zn-dominantní (1.88 - 1.91 *apfu*) tennantit s jen ojedinělými obsahy Sb do 0.007 *apfu* a Bi do 0.016 *apfu*. Zjištěné obsahy Ag se pohybují jen do 0.02 *apfu*. Průměrný empirický vzorec studovaného tennantitu je možno na bázi 29 *apfu* vyjádřit jako $(\text{Cu}_{9.97}\text{Ag}_{0.02})_{\Sigma 9.99}(\text{Zn}_{1.89}\text{Fe}_{0.11}\text{Cd}_{0.03})_{\Sigma 2.03}(\text{As}_{3.92}\text{Bi}_{0.01})_{\Sigma 3.93}\text{S}_{13.07}$.

Závěr

V materiálu ze štolý starý Martin v rudním revíru Krupka byl identifikován lokálně bohatý výskyt makroskopického covellinu v asociaci se Zn-dominantním tennantitem, amorfní Fe-As-Si-O fází a brochantitem. Jeho výskyt je zde pravděpodobně vázán na cementační procesy supergenního stadia vývoje mineralizace, kdy za přínosu Cu^{2+} (a částečně i Ag^+) iontů dochází k selektivnímu rozpouštění primárního tennantitu a vzniku covellinu.

Poděkování

V práci jsou uvedeny výsledky výzkumu, který byl finančně podpořen Ministerstvem kultury ČR v rámci výzkumného záměru MK00002327201. Milou povinností autorů je poděkovat R. Škodovi (Masarykova univerzita, Brno) za spolupráci při laboratorním výzkumu a J. Litochlebovi (Národní muzeum, Praha) za poskytnutí řady podnětů, které výrazně zvýšily odbornou úroveň příspěvku.

Literatura

- Berry L. G. (1954): Crystal structure of Covellite, CuS , and Klockmannite, CuSe . - *Am. Mineral.* **39**, 504-509.
- Burnham Ch. W. (1962): Lattice constant refinement. - *Carnegie Inst. Washington Year Book* **61**, 132-135.
- Djurle S. (1958): X-ray study of Cu-S System. - *Acta Chem. Scand.* **12**, 1415-1426.
- Evans H. T., Konnerth J. A. (1976): Crystal structure refinement of covellite. - *Am. Mineral.* **61**, 996-1000.
- Ondruš P. (1993): ZDS - A computer program for analysis of X-ray powder diffraction patterns. - *Materials Science Forum*, 133-136, 297-300, EPDIC-2. Enche-de.
- Pauliš P. (2003): Minerály České republiky (kompletní přehled minerálů České republiky s uvedením jejich nejvýznamnějších lokalit). - 120 s. Kuttna, Kutná Hora.
- Pauliš P., Kopecký S., Smutný Z. (2007): Covellin z Harachova (Krkonoše). - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz (Praha)* **14-15**, 206-207.
- 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., Breiter K. (1999): Historický rudní revír Krupka, Krušné hory. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz (Praha)* **7**, 29-45.
- Sejkora J., Škovíra J. (2007): Výskyt cyanotrichitu na halách ložiska Krupka v Krušných horách. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz (Praha)* **14-15**, 126-127.
- Sejkora J., Škovíra J., Škoda R. (2007): Minerál ze skupiny mixitu z ložiska Krupka v Krušných horách. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz (Praha)* **14-15**, 128-130.
- Sejkora J., Škovíra J., Škoda R. (2008): Zinkolivenit z rudního revíru Krupka, Krušné hory (Česká republika). - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz (Praha)* **16/1**, 24-29.
- Škovíra J., Řehoř M., Dvořák Z. (1999): Nové nálezy minerálů z Krupky. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz (Praha)* **7**, 240.
- Škovíra J., Sejkora J., Dvořák Z., Řehoř M. (2004): Nové poznatky o supergenních minerálech revíru Krupka, Krušné hory. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz (Praha)* **12**, 228-232.
- Yvon K., Jeitschko W., Parthé E. (1977): Lazy Pulverix, a computer program for calculation X-ray and neutron diffraction powder patterns. - *J. Appl. Cryst.* **10**, 73-74.