

# První výskyt Sn-sulfidů v jílovském zlatonosném revíru (Česká republika)

## The first occurrence of Sn-sulphides at the Jílové gold-bearing district (Czech Republic)

JIŘÍ SEJKORA A JIŘÍ LITOCHEB

Národní muzeum, Václavské náměstí 68, 115 79 Praha 1

SEJKORA J., LITOCHEB J. (2009): První výskyt Sn-sulfidů v rudním revíru Jílové u Prahy (Česká republika). - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 17/1, 91-94. ISSN 1211-0329

### Abstract

The first occurrence of Sn-sulphides (stannite and kősterite) was determined in sulphide aggregates in quartz gangue from the mine Bohuliby, the Jílové gold-bearing ore district, central Bohemia (Czech Republic). The Sn-sulphides form myrmekitic aggregates up to 200  $\mu\text{m}$  in size enclosed in chalcopyrite grains in association with rare sphalerite. The chemical composition of stannite, kősterite, chalcopyrite and sphalerite is given.

**Key words:** *stannite, kősterite, chemical composition, electron microprobe, the Jílové gold-bearing ore district, Czech Republic*

### Úvod

V rámci mineralogického výzkumu rudních minerálů jílovského zlatonosného revíru (střední Čechy, Česká republika) byl v polyminerálních sulfidických agregátech v křemenné žilovině z dolu Bohuliby (žilník Ladislav) identifikován jako nositel minoritních obsahů cínu kasiterit (Sejkora, Litochleb 2007). Při dalším studiu stejných vzorků rudniny byly v některých chalkopyritových zrnech zjištěny myrmekitové odmíšeniny minerálů řady stanin - kősterit. Makroskopická charakteristika vzorků a zjištěná minerální asociace je uvedena ve výše citované práci.

### 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 a Amplival Zeiss Jena. Rentgenová prášková data byla získána pomocí difraktometru HZG4/Arem-Seifert za podmínek: 50 kV, 40 mA, záření CuK $\alpha$ , step-scanning 0.05°/15 s. Pro snížení pozadí záznamu byly práškové preparáty nanášené pomocí acetonu na nosič zhotovený z monokrystalu Si.

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  $\mu\text{m}$ , použité standardy: Ag (AgL $\alpha$ ), Au (AuL $\alpha$ ), Bi (BiM $\beta$ ), CdTe (CdL $\beta$ ), chalkopyrit (SK $\alpha$ ), Co (CoK $\alpha$ ), Cu (CuK $\alpha$ ), FeS $_2$  (FeK $\alpha$ ), HgTe (HgM $\alpha$ ), pararammelsbergit (NiK $\alpha$ , AsL $\beta$ ), PbCl $_2$  (ClK $\alpha$ ), PbS (PbM $\alpha$ ), PbSe (SeL $\beta$ ), Sb (SbL $\beta$ ), Sn (SnL $\beta$ ) a ZnS (ZnK $\alpha$ ). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách, 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).

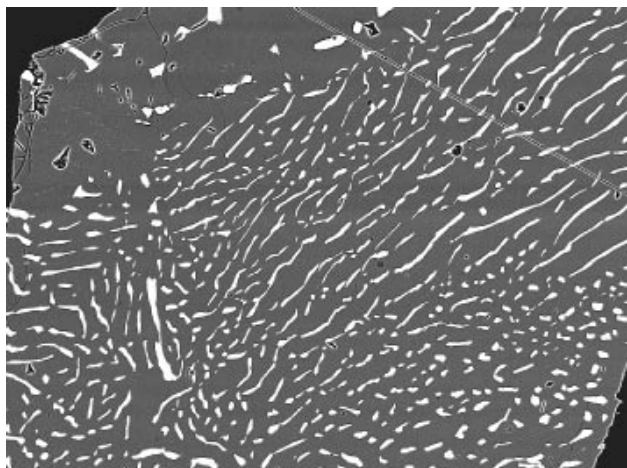
### Výsledky provedeného výzkumu

Minerály řady stanin - kősterit vytvářejí myrmekitové útvary o délce do 200  $\mu\text{m}$  buď téměř v celé ploše řezu zrn chalkopyritu (obr. 1) nebo jen v některých částech těchto zrn (obr. 2, 3). V odraženém světle je stanin - kősterit šedý až světle šedý s narůžovělým odstínem a se zřetelně patrnou anizotropií (hnědé až šedé efekty). Větší myrmekity uzavírají drobné inkluze chalkopyritu. Analogické myrmekitové struktury chalkopyrit (matrix) - stanin  $\pm$  kősterit jako produkt rozpadu pevného roztoku popisují Ramdohr (1960) nebo Ondruš et al. (2003). Při studiu chalkopyritu s hojnými myrmekity staninu - kősteritu pomocí rentgenových práškových dat, bylo vedle zcela převládajícího chalkopyritu zjištěno i několik minoritních difrakčních maxim dobře odpovídajících nejintenzivnějším hodnotám uváděným pro minerály řady stanin - kősterit.

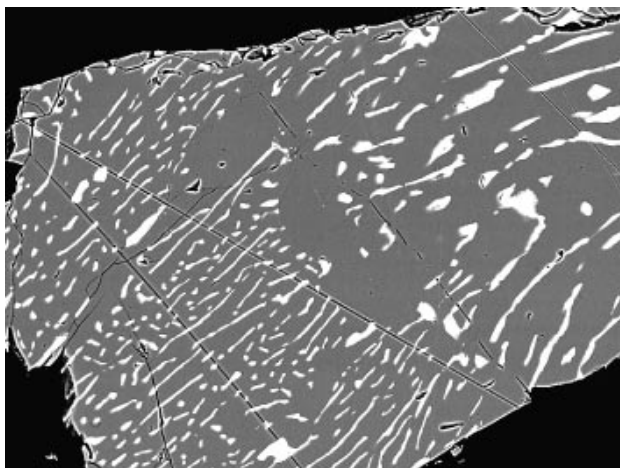
Podle chemického složení myrmekitů (tab. 1) jsou zastoupeny jak stanin, tak i kősterit, jejich rozlišení je dobře patrné na obrázku 4. Obecně jsou zastoupeny členy kolem hranice stanin/kősterit, poměr Fe/Zn pro kősterit se pohybuje v rozmezí 0.90 - 0.99, pro stanin 1.05 - 1.24. Obsazení Fe+Zn+Cd pozice mírně vyšší v rozmezí 1.09 - 1.19 *apfu*, z minoritních prvků Ag do 0.007 *apfu*, Cd do 0.012 *apfu*. Zjištěné chemické složení Fe-bohatého staninu náleží do rozmezí uváděnému pro minerál ferro-kősterit Kissinem (1989) a Kissinem, Owensem (1989); novější práce (Bonazzi et al. 2003) však jeho existenci nepotvrzují.

**Chalkopyrit** tvoří základní hmotu myrmekitů a asociuje kromě křemene jen se sfaleritem. V chalkopyritu s myrmekity Sn-sulfidů (body 3 - 7 v tab. 2) byly zjištěny minoritní obsahy Sn v rozmezí 0.002 - 0.003 *apfu*, z obrázku 5 je patrné, že obsahy Sn korelují s obsahy Cu. V sulfidických minerálech chalkopyrit patří mezi hlavní kolektory cínu (Drábek 1978). Podle Cambela a Jarkovského (1974) jsou i nízké obsahy cínu v chalkopyritu způsobeny submikroskopickými inkluzemi staninu.

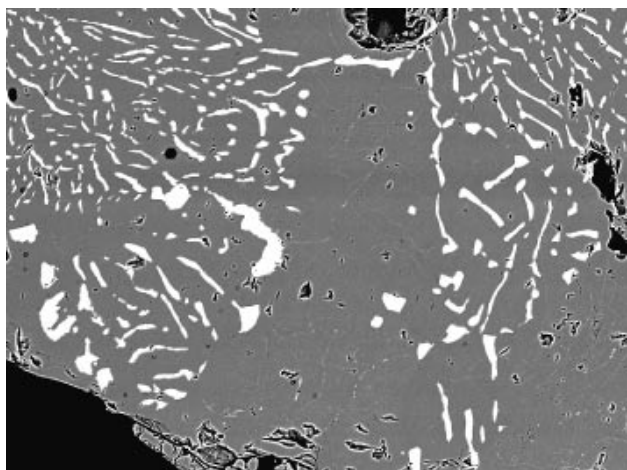
**Sfalerit** zarůstá do okrajů zrn chalkopyritu (obr. 6) a obsahuje velmi jemné kapkovité inkluze chalkopyri-



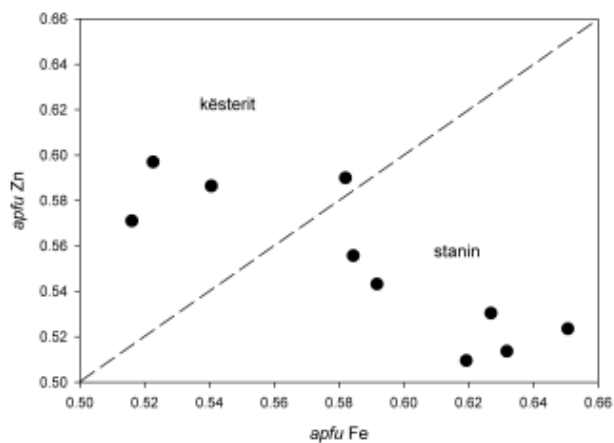
**Obr. 1** Myrmekitický agregát minerálů řady stanin - kěsterit (světlé) a chalkopyritu (tmavý). BSE foto J. Sejkora, šířka obrázku 600  $\mu\text{m}$ .



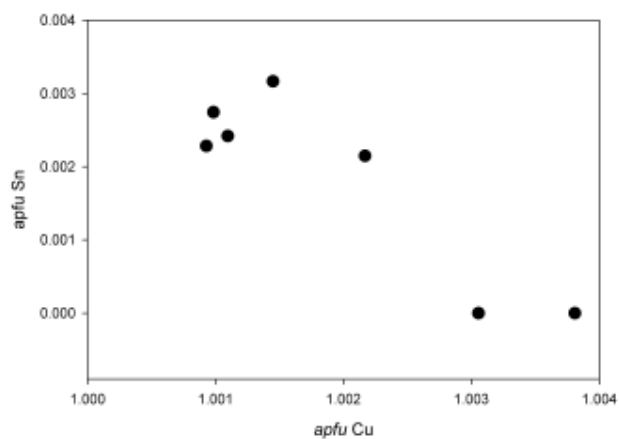
**Obr. 2** Myrmekitický agregát minerálů řady stanin - kěsterit (světlé) a chalkopyritu (tmavý). BSE foto J. Sejkora, šířka obrázku 400  $\mu\text{m}$ .



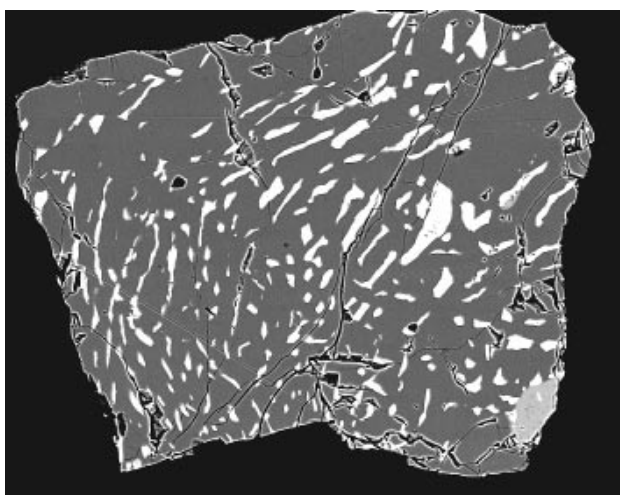
**Obr. 3** Myrmekitický agregát minerálů řady stanin - kěsterit (světlé) a chalkopyritu (tmavý). BSE foto J. Sejkora, šířka obrázku 700  $\mu\text{m}$ .



**Obr. 4** Graf obsahů apfu Fe vs apfu Zn pro minerály řady stanin - kěsterit z Bohulib.



**Obr. 5** Korelace mezi obsahy Cu a Sn v chalkopyritu z Bohulib.



**Obr. 6** Agregát sfaleritu (šedý, vpravo dole) na okraji myrmekitického agregátu minerálů řady stanin - kěsterit (světlé) a chalkopyritu (tmavý). BSE foto J. Sejkora, šířka obrázku 500  $\mu\text{m}$ .

**Tabulka 1** Chemické složení minerálů řady stanin - kęsterit (hm. %)

	kęsterit				stanin					
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
Ag	0.17	0.04	0.09	0.10	0.06	0.07	0.07	0.08	0.03	0.06
Fe	6.61	6.83	7.03	7.53	7.56	7.77	8.02	8.12	8.23	8.55
Cd	0.18	0.29	0.15	0.21	0.23	0.18	0.29	0.27	0.25	0.32
Sn	26.49	26.49	25.91	25.60	26.40	26.48	26.65	26.34	25.97	26.13
Zn	8.56	9.14	8.93	8.94	8.41	8.35	7.73	8.04	7.83	8.06
Cu	29.56	29.75	30.03	29.23	28.98	29.41	29.52	29.01	29.60	29.24
S	28.67	29.39	29.10	28.99	29.09	29.72	28.89	29.03	29.23	29.58
total	100.25	101.93	101.24	100.61	100.73	101.99	101.17	100.88	101.14	101.93
Ag	0.007	0.002	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.001	0.002
Cu	2.028	2.000	2.029	1.984	1.970	1.967	2.003	1.969	1.997	1.955
ΣCu+Ag	2.034	2.001	2.033	1.988	1.972	1.970	2.006	1.972	1.998	1.958
Fe	0.516	0.523	0.541	0.582	0.584	0.592	0.619	0.627	0.632	0.651
Cd	0.007	0.011	0.006	0.008	0.009	0.007	0.011	0.010	0.009	0.012
Zn	0.571	0.597	0.587	0.590	0.556	0.543	0.510	0.530	0.514	0.524
ΣFe+Zn+Cd	1.094	1.131	1.133	1.180	1.149	1.142	1.140	1.168	1.155	1.186
Sn	0.973	0.953	0.938	0.931	0.961	0.948	0.968	0.957	0.938	0.935
S	3.898	3.915	3.897	3.901	3.918	3.939	3.886	3.904	3.909	3.921
Fe/Zn	0.904	0.875	0.922	0.986	1.052	1.089	1.215	1.182	1.230	1.243

Koefficienty empirického vzorce počítány na bázi 8 *apfu***Tabulka 2** Chemické složení chalkopyritu a sfaleritu (hm. %)

	chalkopyrit							sfalerit	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
Ag	0.00	0.04	0.00	0.00	0.08	0.06	0.00	0.00	0.00
Fe	30.14	30.17	30.08	29.93	29.80	29.83	29.89	1.58	1.25
Sn	0.00	0.00	0.15	0.14	0.15	0.17	0.20	0.00	0.00
Cd	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.58	0.57
Zn	0.00	0.00	0.02	0.05	0.05	0.04	0.05	64.95	65.08
Cu	34.28	34.32	34.10	34.18	34.01	33.96	33.86	0.97	0.75
S	34.38	34.35	34.22	34.34	34.22	34.12	33.91	33.10	32.76
total	98.80	98.88	98.58	98.65	98.29	98.19	97.91	101.19	100.41
Ag	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000
Fe	1.003	1.004	1.005	0.999	0.998	1.001	1.006	0.027	0.022
Sn	0.000	0.000	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.000	0.000
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.005
Zn	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.958	0.968
Cu	1.003	1.004	1.001	1.002	1.001	1.001	1.001	0.015	0.011
S	1.994	1.991	1.991	1.996	1.996	1.993	1.988	0.995	0.994
báze	4	4	4	4	4	4	4	2	2

Báze přepočtu koeficientů empirických vzorců v *apfu* je uvedena v tabulce

tu (emulzní struktura). V chemickém složení (tab. 2) se uplatňují jen obsahy Fe 0.02 - 0.03 *apfu*, Cd a Cu do 0.01 *apfu*.

### Závěr

Zjištěné minerály řady stanin - kęsterit ve formě myrmekitů v chalkopyritu v polymetalické asociaci mineralizace žilníku Ladislav jsou novým mineralogickým poznatkem pro jílovský zlatonosný revír, objasňujícím spolu s již popsaným kasiteritem minoritní obsahy cínu v minerálech rudních žil a žilníků revíru, stanovené spektrálně v době průzkumu a těžby (viz Morávek 1971). Přímé srůsty kasiteritu a chalkopyritu s myrmekity stanin - kęsteritu nebyly pozorovány. Parageneticky lze Sn-sulfidy zařadit

do starší etapy 4. vývojového (polymetalického) stadia mineralizace. Geneticky představují Sn-sulfidy asociující s převažujícím chalkopyritem a podřadným sfaleritem produkt rozpadu pevného roztoku na bázi chalkopyritu v systému Cu-Fe-Zn-Sn-S při poklesu teploty kolem 300° C a krystalizace samostatných minerálních fází (viz Drábek 1978).

### Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat za spolupráci při studiu na elektronovém mikroanalyzátoru Radku Škodovi (Přírodovědecká fakulta MU, Brno). Předložená práce vznikla v rámci projektu DE07P04OMG004 finančně podpořeném Ministerstvem kultury ČR.

## Literatura

- Bonazzi P., Bindi L., Bernardini G. P., Menchetti S. (2003): A model for the mechanism of incorporation of Cu, Fe and Zn in the stannite - k esterite series,  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  -  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . - *Can. Mineral.* **41**, 639-647.
- Cambel B., Jarkovsk y J. (1974): Geochemistry of chalcocopyrite. - *Acta geol. geogr. Univ. Comen. (Bratislava)* **27**, 5-165.
- Dr bek M. (1978): Mineralogie sulfid  c nu a f zov  vztahy v sulfidick ch syst mech c nu. - *V zk. Pr ce  stř.  st. geol.* **20u**, 5-48.
- Kissin S. A. (1989): A reinvestigation of the stannite ( $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ ) - k esterite ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) pseudobinary syst m. - *Can. Mineral.* **27**, 689-697.
- Kissin S. A., Owens D. R. (1989): The relativities of stannite in the light of new data. - *Can. Mineral.* **27**, 673-688.
- Mor vek P. (1971): Loჟiskov  pom ry a mineralizace j lovsk ho zlatonosn ho rev ru. - *Sbor. geol. V d,  . LG* **13**, 7-170.
- Ondruš P., Veselovsk y F., Gabašov  A., Hloušek J., Šrein V., Vavř n I., Sk la R., Sejkora J., Dr bek M. (2003): Primary minerals of the J chymov ore district. - *Journ. Czech Geol. Soc.* **48**, 19-147.
- 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.
- Ramdohr P. (1960): *Die Erzminerale und ihre Verwachsungen*. 3. Aufl. - Akademie-Verlag, Berlin.
- Sejkora J., Litochleb J. (2007): Kasiterit z Bohulib (j lovsk  zlatonosn  rev r). - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. N r. Muz. (Praha)* **14-15**, 104-106.