

FURUTOBEIT A BETECHTINIT Z LOŽISKA HORNÍ BENEŠOV V NÍZKÉM JESENÍKU

FURUTOBEITE AND BETEKHTINITE FROM THE ORE DEPOSIT HORNÍ BENEŠOV
IN THE NÍZKÝ JESENÍK MTS. - CZECH REPUBLIC

BOHUSLAV FOJT, RADEK ŠKODA, ZDENĚK DOLNÍČEK

Abstract

Fojt, B., Škoda, R., Dolníček, Z. (2010): Furutobeit a betekhtinit z ložiska Horní Benešov v Nízkém Jeseníku. - Acta Mus. Moraviae, Sci. geol., 2, 95, 81-86.

Furutobeite and betekhtinite from the ore deposit Horní Benešov in the Nízký Jeseník Mts. - Czech Republic

The occurrence of two rare Pb-Ag-Cu-Fe sulphides, furutobeite and betekhtinite, is described from the Devonian Zn-Pb stratiform deposit of Horní Benešov. Both minerals were found within post-metamorphic veinlets (cutting the pyrite-sphalerite-galena stratiform ore) associated with galena, digenite (both forming myrmekitic intergrowths), covellite, pearceite, stromeyerite, tennantite, quartz and barytocalcite. Aggregates of furutobeite, up to 0.4 mm, display significant substitution of Ag for Cu (0.21-1.05 apfu Ag), and slightly elevated content of Zn (0.09-0.17 apfu). Betekhtinite grains, up to 10 μm in diameter, exhibit also elevated Ag and Zn contents (0.09-0.11 and 0.01-0.08 apfu, respectively). The fluid inclusion study of associated quartz indicates the long-lasting fluid activity, which is manifested by the presence of three types of low-temperature (< 200 °C) aqueous fluids in primary fluid inclusions: 1) low-salinity Na-Mg-Cl „metamorphic“ fluids; 2) high-salinity Ca-Na-Cl fluids with high NaCl/CaCl₂ ratio; 3) high-salinity Ca-Na-Cl fluids with low NaCl/CaCl₂ ratio. The role of high-salinity aqueous solutions for remobilization of heavy metals from the stratiform ores, is emphasized generatively giving rise to the Ag-Cu-enriched vein assemblage.

Key words: furutobeite, betekhtinite, mineralogy, fluid inclusions, genesis, stratiform ore deposit, Horní Benešov, Bohemian Massif, Czech Republic.

Bohuslav Fojt, Radek Škoda - Institute of Geological Sciences, Masaryk University, 613 00 Brno, Kotlářská 2, Czech Republic, fojt@sci.muni.cz, rskoda@sci.muni.cz

Zdeněk Dolníček - Department of Geology, Palacký University, 771 46 Olomouc, Trída 17. listopadu 12, dolnicek@prfnw.upol.cz

Úvod

Součástí detailní revize mineralogicko-paragenetických poměrů na dnes uzavřeném ložisku Horní Benešov (Nízký Jeseník) byly také nové mikrosondové analýzy materiálů odebíraných od roku 1953 až do konce těžby v roce 1992. Některé vzorky ze 3. až 4. patra dolu jsou nápadné tím, že v nich převládají minerály mědi, která není typickým prvkem minerální asociace stratiformního Zn-Pb-Ba ložiska, i když rudní koncentrace jsou genetiky blízké typu „Kuroko“ (VMS). Některé znaky ukazují i na úzké vztahy k vulkanosedimentárním stratiformním asociacím (FOJT *et al.* 2010).

Furutobeit (Cu, Ag)₆ PbS₄

je minerál, který byl popsán z bornitových rudnin stratiformního ložiska typu Kuroko, dolu Daikokuzawa-Higashi, oblast Furutobe v japonské prefektuře Akita na ostrově Honšú (SUGAKI *et al.* 1981). Od té doby byl zjištěn i na lokalitě Otjikoto (Tsumeb) v Namibii a v Rakousku (důl Erasmus, žíla Leo u Salzburgu; PAAR, CHEN 1985). Podle Danovy klasifikace (GUINES *et al.* 1997) patří do skupiny danielsitu-furutobeitu, podle klasifikace Strunze (STRUNZ, NICKEL 2001) do skupiny betechtinitu-furutobeitu. Jde o monoklinický minerál s neznámou krystalovou strukturou. STRUNZ a NICKEL (2001) uvádějí možné prostorové grupy $C2/m$, $C2$ a Cm . Teoretické chemické složení: Cu 41,75, Ag 14,17, Pb 27,23 a S 16,85 hmotn. %. V České republice nebyl dosud zjištěn na žádné lokalitě.

Betehtinit (Cu, Fe)₂₁Pb₂S₁₅

byl popsán jako nový minerál již v roce 1955 (SCHÜLLER, WOHLMANN 1955) z žilek protínajících rudonosné černé mansfeldské břidlice na ložisku Siersleben (šachta E. Thälmann) v tehdejší NDR. Od té doby byl nalezen na řadě lokalit na celém světě. Jde o romboický minerál, jehož struktura byla několikrát po sobě předmětem analýz: DORNBERGER-SCHIFF a HÖHNE (1959) stanovili jeho prostorovou grupu *Immm* a uvedli empirický vzorec $Pb_2 (Cu, Fe)_{21} S_{15}$. SCHÜLLER (1960) přehodnotil chemické složení a dospěl k formuli $(Cu, Fe)_{10} PbS_{5,6}$. Podle Strunzeho klasifikace (STRUNZ, NICKEL 2001) patří do skupiny betechtinitu-furutobeitu s empirickým vzorcem $(Cu, Fe)_{21} Pb_2 S_{15}$.

Metodika výzkumu

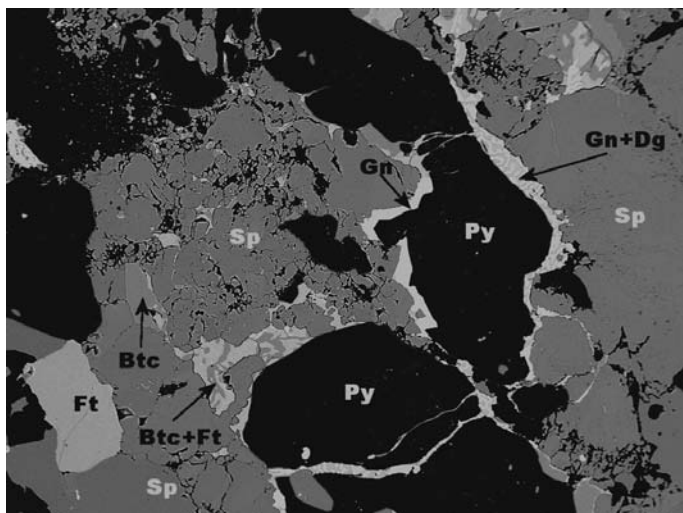
Ze vzorků, odebraných z těžebního bloku 305/2, byly pořízeny J. Povolným (PřF MU) nábrusy. Jejich mineralogické složení bylo studováno v odrazovém mikroskopu Zeiss Jenalab Pol. Všechny zjištěné fáze byly následně analyzovány elektronovou mikrosondou Cameca SX 100 na společném pracovišti PřF MU a ČGS v Brně v módu WDX za těchto podmínek: urychlovací napětí 25 kV, proud 20 nA a průměr elektronového svazku 1 μ m. Byly použity následující analytické čáry a standardy: $K\alpha$ linie: Fe - FeS_2 , Cu, S - $CuFeS_2$, Zn - ZnS , Ni - pararammelsbergit, Co - ryzí Co, $L\alpha$ linie: Ag - ryzí Ag, $L\beta$ linie: Sb - ryzí Sb, Se - $PbSe$, As - pararammelsbergit, $M\alpha$ linie: Pb - PbS , Hg - $HgTe$, $M\beta$ čára: Bi - ryzí Bi. Změřené koncentrace prvků byly upraveny automatickou PAP korekcí (POUCHOU, PICHOU 1985). Doby načítání na piku a pozadí byly 20 s pro hlavní a 40 s pro stopové prvky. Fluidní inkluze byly studovány metodou optické mikrotermometrie ve standardní oboustranně leštěné destičce (J. POVOLNÝ, MU Brno). Teplotní parametry inkluzí byly změřeny na Katedře geologie PřF UP v Olomouci v termokomoře Linkam THMSG 600. Komora byla kalibrována pomocí anorganických standardů a fluidních inkluzí se známými teplotami fázových přechodů. Byly měřeny následující parametry: teplota homogenizace (Th), teplota zamrznutí inkluze (Tf), teplota eutektika (Te) a teploty tání dalších pevných fází - ledu (Tm ledu) a hydrohalitu (Tm hh). Vzhledem k nízkým hodnotám Th předcházelo měření homogenizačních teplot měřením kryometrickým.

Výsledky

Furutobeit (Cu, Ag)₆ PbS₄

Hornobenešovský furutobeit byl identifikován v postmetamorfních žilkách, které pronikají téměř bezželeznatým sferitem a obklopují relativně velká hypautomorfni individua pyritu (obr. 1). Zrna furutobeitu dosahují velikosti až 125 μ m, shluky zrn až 0,4 mm. V uvedených žilkách jsou ve větší míře zastoupeny myrmekitické srůsty digenitu s galenitem (obr. 1), bornit, ojediněle primární covellín, další dva minerály stříbra: pearceit a stromeyerit

a zcela výjimečně i tennantit. Kromě těchto minerálů byl v dané asociaci zjištěn i betechtin (viz níže). Nerudní minerální fáze jsou zastoupeny křemenem a barytokalcitem.



Obr. 1. BSE obraz rudniny s furutoibeitem (Ft) a betechtinem (Btc). Py - pyrit, Gn - galenit, Dg - digenit, Sp - sfalerit. Delší strana fotografie - 1,4 mm. Foto R. Škoda.

Fig. 1. BSE image of the furutoibeite (Ft) and betekhtinite (Btc) bearing ore. Py - pyrite, Gn - galena, Dg - digenite, Sp - sphalerite. Longer side of the photo - 1,4 mm. Photo made by R. Škoda.

Tabulka 1. WDX analýzy furutoibeitu a betechtinu.

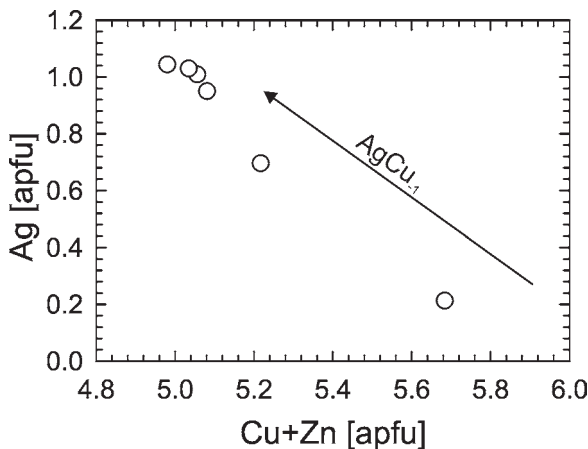
Table 1. WDX analyses of the furutoibeite and betekhtinite.

	19/1	7/1	16/1	17/1	20/1	18/1	10/2	16/2	2/1	19/1	17/2	18/1
Ag	14,81	14,62	14,91	13,80	10,06	3,17	1,11	1,07	1,03	1,02	1,00	0,94
Cu	40,83	41,68	41,61	42,58	43,31	48,81	58,43	58,42	58,72	58,81	58,63	58,95
Pb	26,63	27,02	27,24	27,28	28,27	29,04	17,86	16,67	17,67	17,81	16,94	17,72
Fe	0,21	0,12	0,09	0,17	0,14	0,08	2,41	2,41	2,45	2,41	2,39	2,48
Ni	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,00	0,01	b.d.	n.a.	b.d.	b.d.
Zn	0,80	1,49	1,37	0,91	1,13	1,11	0,50	0,33	0,14	0,10	0,12	0,09
Hg	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,04	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Sb	0,04	0,07	0,09	0,09	0,03	0,03	b.d.	0,08	b.d.	0,04	0,02	0,09
As	b.d.	0,02	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
S	16,72	16,96	16,94	17,09	17,39	18,03	20,81	19,84	20,77	20,72	20,26	20,33
Se	n.a.	b.d.	0,04	b.d.	b.d.	0,05	0,05	n.a.	0,03	b.d.	b.d.	0,03
Total	100,04	101,98	102,29	101,92	100,33	100,36	101,17	98,83	100,81	100,91	99,36	100,63
Ag	1,04	1,01	1,03	0,95	0,70	0,22	0,23	0,22	0,21	0,21	0,21	0,19
Cu	4,89	4,89	4,88	4,98	5,08	5,56	20,35	20,83	20,50	20,54	20,74	20,70
Pb	0,98	0,97	0,98	0,98	1,02	1,02	1,91	1,83	1,89	1,91	1,84	1,91
Fe	0,03	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,96	0,98	0,97	0,96	0,96	0,99
Zn	0,09	0,17	0,16	0,10	0,13	0,12	0,17	0,11	0,05	0,03	0,04	0,03
Sb				0,01				0,02		0,01		0,02
S	3,97	3,94	3,94	3,96	4,05	4,07	14,37	14,01	14,37	14,34	14,21	14,15
Se							0,01		0,01			0,01
Apfu	11,00	11,00	11,00	11,00	11,00	11,00	38,00	38,00	38,00	38,00	38,00	38,00

Furutoibeit: rozpočet na 11 atomů ve vzorcí; furutoibeite: formulae on a basis of 11 atoms.

Betehtinit: rozpočet na 38 atomů ve vzorcí; betekhtinite: formulae on a basis of 38 atoms.

n.a. - nebylo analyzováno; n.a. - not analysed; b.d. - pod mezi detekce; b.d. - below the detection limit.



Obr. 2. Variace chemického složení furutobeitu vyjádřená poměrem Ag (apfu) versus Cu+Zn (apfu).

Fig. 2. Compositional variation in furutobeite expressed as a plot of Ag atoms (pfu) vs. Cdu+Zn (apfu).

apfu. Z analýz vypočítané empirické vzorce na základě 11 atomů ve vzorci jsou uvedeny níže:

7/1	(Cu _{4,89} Ag _{1,01} Zn _{0,17}) _{Σ6,07}	(Pb _{0,97} Fe _{0,02}) _{Σ0,99}	S _{3,94}
16/1	(Cu _{4,88} Ag _{1,03} Zn _{0,16}) _{Σ6,07}	(Pb _{0,98} Fe _{0,01}) _{Σ0,99}	S _{3,94}
17/1	(Cu _{4,98} Ag _{0,95} Zn _{0,10}) _{Σ6,03}	(Pb _{0,98} Fe _{0,02}) _{Σ1,00}	S _{3,96}
19/1	(Cu _{4,89} Ag _{0,104} Zn _{0,09}) _{Σ6,02}	(Pb _{0,98} Fe _{0,03}) _{Σ1,01}	S _{3,97}
18/1	(Cu _{5,56} Ag _{0,21} Zn _{0,12}) _{Σ5,89}	(Pb _{1,02} Fe _{0,01}) _{Σ1,03}	S _{4,07}
20/1	(Cu _{5,09} Ag _{0,70} Zn _{0,13}) _{Σ5,92}	(Pb _{1,02} Fe _{0,02}) _{Σ1,04}	S _{4,05}

Betehtinit (Cu, Fe)₂₁Pb₂S₁₅

Hornobenešovský betehtinit se vyskytuje v žilnikovité asociaci výše uvedených sulfidů, kde intimně srůstá s furutobeitem. V nábrusech je odlišitelný od furutobeitu nižší odrazností a zřetelnou anizotropií. Zrna jsou svým rozměrem (desítky μm) o řád menší než individua furutobeitu – viz obr. 1.

Pro studovaný betehtinit je typický zvýšený obsah Ag (0,94 do 1,11 hmotn. %). Obdobně jako u furutobeitu, byl mikrosondovými analýzami zjištěn i zinek (0,09–0,50 hmotn. %). Výsledky 6 analýz vykazují relativně velmi jednotné chemické složení (viz tab. 1). Empirické formule vzorků s nejvyšším a nejnižším zastoupením síry, vypočítané na základě 38 atomů ve vzorci, jsou uvedeny níže:

10/2	(Cu _{20,36} Fe _{0,96} Ag _{0,23} Zn _{0,17}) _{Σ21,72} Pb _{1,91} (S _{14,37} Se _{0,01}) _{Σ14,38}
18/2	(Cu _{20,70} Fe _{0,99} Ag _{0,19} Zn _{0,03}) _{Σ21,91} (Pb _{1,91} Sb _{0,02}) _{Σ1,93} (S _{14,15} Se _{0,01}) _{Σ14,16}

Fluidní inkluze

V daném vzorku byly mikrotermometricky měřitelné fluidní inkluze zjištěny pouze v křemenu, v němž jsou přítomny výhradně inkluze vodných roztoků. Primární inkluze mají především nepravidelné tvary, velikosti do 15 μm a jsou zpravidla kumulovány v trojrozměrných tvarově nepravidelných shlucích, situovaných v různých částech křemenných zrn. Jednotlivé shluky inkluzí jsou od sebe odděleny křemenem, který inkluze téměř neobsahuje. Ojedinele byly pozorovány i výskyty inkluzí solitérních, či inkluzí vázaných na krátké neprůběžné řádky. Z pohledu fázového složení ve vzorku převažují inkluze plynokapalné

Odraznost furutobeitu je blízká dalším dvěma Ag-fázím, avšak poněkud vyšší než je odraznost v dané asociaci se vyskytujícího digenitu, nebo tennantitu. Dvojdráz nebyl pozorován, polarizační barvy v šedých tónech značně kolísají, většinou jsou málo výrazné.

Chemické složení hornobenešovského furutobeitu se vyznačuje substitucí Ag/Cu při zachování stechiometrického poměru Ag + Cu ≈ 5,8 až 5,9 apfu – tab. 1 a obr. 2. V podřadném množství je zastoupen i zinek (0,80 až 1,49 hmotn. %) a železo (0,08 až 0,21 hmotn. %). Teoreticky by bylo možné počítat v naznačené substituci i s podílem zinku: Ag + Cu + Zn ≈ 5,9 až 6,1

(L+V, plynná fáze zaujímá stálých cca 5 obj. %) nad inkluzemi kapalnými (L, vyplněných pouze vodným roztokem). Oba typy inkluzí se vyskytují pospolu na týchž strukturách, nebylo pozorováno např. hromadění jednoho typu do samostatných struktur.

Z pohledu mikrotermometrie lze v inkluzích v křemeni rozlišit tři typy fluid, jež působily v různých, časově oddělených obdobích (inkluzie se vyskytují v samostatných strukturách):

1) Nizkosalinní fluida systému Na-Mg-Cl, charakterizovaná širším rozsahem homogenizačních teplot (99–189 °C) a salinitami mezi 2,7 a 8,1 hmotn. % NaCl ekv.

2) Vysokosalinní fluida systému Ca-Na-Cl s převahou NaCl nad CaCl₂, s hodnotami Th mezi 104 a 120 °C, Te mezi -62 a -65 °C, Tm ledu = -20,9 až -21,4 °C a Tm hh = +0,6 až +4,7 °C. Celková salinita fluida je cca 26 hmotn. % (z toho cca 25 % NaCl a 1 % CaCl₂).

3) Vysokosalinní fluida systému Ca-Na-Cl s převahou CaCl₂ nad NaCl, s hodnotami Th mezi 84 a 135 °C, Te mezi -58 a -67 °C, Tm hh = -34,5 až -36,0 °C a Tm ledu = -15,7 až -24,2 °C. Celková salinita fluida je 17–22 hmotn. %, z toho cca 3–7 % zaujímá NaCl a 14–19 % CaCl₂.

Fluida typu 1 byla na ložisku hojně zastížena v stratiformních rudninách a metamorfně-sekrecních mobilizátech, a jsou interpretována jako metamorfního původu, generovaná při varické metamorfóze ložiska (FOJT *et al.* 2010). Fluida blízká typu 2 byla zjištěna v několika vzorcích stratiformní barytové mineralizace a jsou interpretována jako pometamorfní, příp. zčásti i synmetamorfní (Fojt *et al.* 2010). Fluida typu 3 jsou charakteristická pro pometamorfní žilné mineralizace (FOJT *et al.* 2010).

Diskuse a stručné závěry

Minerální asociace, v níž byl zjištěn v rudnině ložiska Horní Benešov furutobeit, je rámcově shodná s japonskou typovou lokalitou. Furutobeit se zde vyskytuje v proximální (svrchní) části ložiska v bornitové rudnině s pyritem, chalkopyritem, sfaleritem a sporadickým stromeyeritem. Chemické složení v 7 provedených WDX analýzách je velmi stabilní: Cu 40,2–40,6; Ag 15,5–15,8; Pb 26,5–26,8; S 16,6–16,9 hmotn. % (SAGAMI *et al.* 1981), takže na rozdíl od hornobenešovského výskytu nezjistili autoři žádný trend zastupování Cu/Ag.

Chemické složení studovaného betechtinitu je velmi blízké stejné minerální fázi z kazašského ložiska Džezkazgan (údaje ex ANTHONY *et al.* 1990) – a to zejména obdobnými obsahy stříbra. V analýzách hornobenešovského betechtinitu kolísá zastoupení Ag od 0,94 do 1,11 hmotn. %, kazašský betechtinit je stříbrem o něco chudší (0,79 hmotn. %), v analýze typové lokality Siersleben není stříbro uvedeno vůbec.

Zjištění furutobeitu a betechtinitu v žilkách pronikajících stratiformní Zn-Pb zrudnění hornobenešovského ložiska podporuje názor, vysvětlující vznik tohoto mladšího sestavení ve spojitosti s rekrystalizací a látkovou mobilizací původní rudní asociace za vzniku nových, mědi a stříbrem obohacených minerálních fází. Obdobnou situaci nálezů betechtinitu v asociaci s bornitem a digenitem v prostředí rekrystalovaného galenitu popsali například i MARKHAM a OTTEMANN (1968) z ložiska Mt. Lyell v Tasmánii.

Zjištění tří typů fluid v primárních fluidních inkluzích nasvědčuje dlouhodobějšímu a vícefázovému procesu formování dané minerální asociace. Pro vznik Ag-Cu-oboahcené žilné minerální parageneze mohla mít význam zejména cirkulace koncentrovaných Ca-Na-Cl solanek. Chloridové solanky, které mají značnou komplexační kapacitu pro těžké kovy (BARNES *ed.* 1999), se mohly při interakci se stratiformním zrudněním obohatit o tyto kovy a ve vhodných místech je za příhodných podmínek opět vyloučit ve formě samostatných minerálních fází. Zcela obdobná situace je i na stratiformním ložisku Horní Město (Nízký Jeseník), kde mladší žilné mineralizace se zvýšeným obsahem Ag-minerálů krystalizovaly rovněž z nízkoteplotních Ca-Na-Cl solanek (srov. FOJT *et al.* 2007).

Poděkování

Autoři děkují za vytvoření příznivých podmínek na obou univerzitních pracovištích, které umožnily komplexní zhodnocení vzorků odebraných před více než 50 lety na tehdy těženém ložisku. Stejně poděkování patří i D. Ozdínovi a F. Laufkovi za pečlivou recenzi textu. Studium fluidních inkluzí bylo podpořeno grantem GAČR 205/07/P130.

LITERATURA

- ANTHONY, J., BIDEAUX, R., BLADH, K., NICHOLS, M., 1990: Handbook of Mineralogy, vol. 1, Elements, Sulfide, Sulfosalts.
- BARNES, H., L. (ed.), 1997: Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 3rd edition. - J. Wiley & Sons, New York.
- DORNBERGER-SCHIFF, K. von, HÖHNE, E., 1959: Die Kristallstruktur des Betehtinit $Pb_2(Cu, Fe)_{21}S_{15}$. - *Acta Cryst.*, 646-651.
- FLEISCHER, M., CABRI, L. J., CHAO, G., Y., MANDARINO, J. A., PABST, A., 1982: New mineral names. - *Am. Mineral.*, 67, 1 074-1 082.
- FOJT, B., DOLNÍČEK, Z., HOFFMAN, V., ŠKODA, R., TRDLIČKA, Z., ZEMAN, J., 2007: Paragenetická charakteristika ložisek Zn-Pb rud v širším okolí Horního Města u Rýmařova (Nízký Jeseník). - *Acta Mus. Moraviae, Sci. geol.*, 92, 3-57.
- FOJT, B., DOLNÍČEK, Z., HLADÍKOVÁ, J., ŠKODA, R., ZEMAN, J., 2010: Paragenetická charakteristika ložisek Zn-Pb a Fe rud u Horního Benešova v Nízkém Jeseníku. - Část I: Ložisko Zn-Pb rud. - *Čas. Slez. Muz.*, (A). Opava, 59, 1-59.
- GUINES, R. V., SKINNER, H., Q., V., FOARD, E., E., MASON, B., ROSENZWEIG A., 1997: Dana's New Mineralogy, 11th edition.
- MARKHAM, N., I., OTTEMAN, J., 1968: Betehtinit from Mt. Lyell, Tasmania. - *Mineral. Deposita*, 3, 171-173.
- PAAR, W., H., CHEN, T., T., 1985: Zur Mineralogie von Cu-Ni(Co)-Pb-Ag-Hg-Erzen im Revier Schwarzleo bei Leogang, Salzburg - Österreich. - *Mitt. österr. Geol. Ges.*, 78, 125-148.
- SCHÜLLER, A., WOHLMANN, E., 1955: Betehtinit, ein neues Blei-Kupfer-Sulfid aus dem Mansfelder Rücken. - *Geologie*, 4, 535-555.
- SCHÜLLER, A., 1960: Zur Kenntnis des Betehtinit (Cu, Fe)₁₀PbS_{>6}. - *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.*, 121-131.
- STRUNZ, H., NICKEL, E., H., 2001: Strunz Mineralogical Tables, 9th edition. Stuttgart.
- SUGAKI, A., KITAKAZE, A., ODASHIMA, Y., 1981: Furutobeite, a new copper-silver-lead sulfide mineral. - *Bull. Minéral.*, 104, 737-741.