ISSN 1211-8796

Acta Mus. Moraviae, Sci. geol.
LXXXIX (2004): 91–102, 2004

SFALERIT RŮZNÝCH GENETICKÝCH TYPŮ SULFIDICKÉHO ZRUDNĚNÍ NA URANOVÉM LOŽISKU ROŽNÁ

SPHALERITE OF DIFFERENT GENETIC TYPES OF SULPHIDE ORE MINERALIZATION IN THE URANIUM DEPOSIT ROŽNÁ

HANA DOLEŽALOVÁ & ZDENĚK LOSOS

Abstract

Doležalová, H., Losos, Z., 2004: Sfalerit různých genetických typů sulfidického zrudnění na uranovém ložisku Rožná. Acta Mus. Moraviae, Sci. geol., 89: 91–102.

Sphalerite of different genetic types of sulphide ore mineralization in the uranium deposit Rožná

Sphalerites from an uranium mine near Rožná in the Czech Republic are identified and studied with respect to their origin. Three genetic types were recognized: stratidependent disseminated sulphide mineralization in marbles, early siderite-sulphide veins together with sphalerites of metasomatites in vicinity of these veins, and latest veins with barite-fluorite-sulphides assemblage. Microprobe analyses and stable isotopic study has proved that the sphalerites of early siderite-sulphide veins differ from those of disseminated ores in marbles. The origin of sulphides in marbles is connected to the protolith of these rocks. On the other hand, the sphalerites of the sulphide-siderite veins are remarkably close to those from the metasomatites in vicinity of these veins. Isotopic study of sulphide sulphur has shown that hydrothermal fluids are derived from the deep sources. Sphalerites precipitated between 260–330 °C. Youngest sphalerites of the barite-fluorite-sulphide stage were probably formed solely from fluids of the local circulation.

Key words: uranium deposit Rožná, sulphide, sphalerite, stable isotopes, Moldanubicum

Hana Doležalová, Department of Mineralogy and Petrology, Moravian Museum, Zelný trh 6, 659 37 Brno, Czech republic, e-mail: hdolezalova@mzm.cz

Zdeněk Losos, Institute of Geological Sciences, Fac. of Sci., Masaryk University, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Czech republic, e-mail: losos@sci.muni.cz

Úvod

Ložisko Rožná náleží do žďárského okresu kraje Vysočina a je vzdáleno asi 50 km severozápadně od Brna. Nachází se v blízkosti styku strážeckého moldanubika a svrateckého krystalinika. Obě jednotky jsou budovány metamorfovanými, místy silně migmatitizovanými horninami, jejichž stáří odpovídá podle většiny autorů střednímu proterozoiku. Výchozím materiálem těchto hornin byly jednak peliticko-psamitické sedimenty (skupina monotónní), jednak geosynklinální vulkanogenní formace (pestrá skupina). Ložisko je situováno v pestré skupině moldanubických hornin (Mísař et al. 1983).

Horninové pruhy mají zhruba s.-j. směr a stejně jako plochy metamorfní břidličnatosti se uklánějí k západu pod úklonem 50–60°. Z regionálně-geologického hlediska je ložisko Rožná lokalizováno v tektonicky složitém území, kde dochází ke křížení význam-

ných tektonických struktur (železnohorský zlom, křídelská a vírská dislokace) (ARAPOV et al. 1984). Na tomto ložisku se kromě těžené uranové mineralizace a mineralogicky zajímavého zrudnění selenidů, vyskytuje polymetalické sulfidické zrudnění. Toto zrudnění může být buď starší než uranová mineralizace (předuranové), nebo mladší (pouranové) a objevuje se v několika geneticky samostatných typech (KŘÍBEK et al. 2001). Z mineralogicko-geochemického studia sulfidů těchto různých typů na ložisku Rožná vyplývá, že sfalerit je vhodným typomorfním minerálem pro jejich vzájemné porovnání. S výjimkou Kruťových (1966) topograficko-mineralogických údajů o Pb-Zn zrudnění, nebylo o sfaleritech z Rožné až do 70. let minulého století nic publikováno. V té době vznikaly práce KVAČKA a jeho spolupracovníků (KVAČEK a NOVÁK 1973, KVAČEK et al. 1973, KVAČEK a NOVÁK 1974, KVAČEK 1979), kteří sulfidické minerály podrobně charakterizovali. K odlišení jednotlivých genetických typů využili první izotopové analýzy, zjistili rozdíly sfaleritů v mřížkových parametrech a v jejich hustotách. Chemismus sfaleritů popisovali na základě výsledků semikvantitativních a kvantitativních spektrálních analýz.

BERNARD (1981) řadil žilné sfalerity ložiska Rožná k variské minerální asociaci „pol" (polymetalická nekyzová formace). Kvalitní izotopové analýzy síry sulfidů provedené v roce 1977 LEGIERSKIM byly publikovány až VILHELMEM et al. (1984).Tyto analýzy jsou ve velmi dobré shodě s nejnovějšími izotopovými analýzami, které byly provedeny při studiu nově objeveného baryt-hyalofán-sulfidického zrudnění (KŘÍBEK a UHLÍK 1993, KŘÍBEK et al. 1996), v rámci sestavování modelu uranové mineralizace (KŘÍBEK et al. 2001, KŘÍBEK et al. 2002, KŘÍBEK et al. 2003, ŽÁK et al. 2001, ŽÁK et al. 2002) a při studiu sulfidické mineralizace ložiska Rožná (DOLEŽALOVÁ 2003).

Metodika

Vzorky k výzkumu byly buď odebrány pracovníky SGP státního podniku DIAMO, Stráž pod Ralskem, odštěpný závod GEAM Dolní Rožínka, a poskytnuty k výzkumu J. ONDŘÍKEM a A. HÁJKEM, nebo byly zapůjčeny z depozitáře MZM v Brně.

Makroskopické studium vzorků bylo orientováno především na určení rudní textury, ale také na velikost, distribuci a zbarvení přítomných sfaleritů. Bližší popis (vývin, vnitřní stavba – přítomnost inkluzí, vnitřní reflexy) byl proveden na základě pozorování nábrusů (příp. leštěných výbrusů) v odraženém světle na polarizačních mikroskopech NIKON model ECLIPSE E400 POL a OPTIPHOT 2-POL a na polarizačních mikroskopech JENALAB firmy ZEISS.

Vybrané leštěné výbrusy byly také podrobeny katodoluminiscenčnímu studiu, kde byly sledovány především karbonáty a jejich vztahy, ale i vlastnosti dalších minerálů hostitelských hornin. Byl použit katodoluminiscenční mikroskop SIMON-NEUSER, typ HC2-LM/SG, při urychlovacím napětí 14 kV a svazku proudu 10 $\mu A.mm^{-2}$ s horkou katodou na leštěných pokovených výbrusech. Toto studium bylo provedeno za pomoci J. Leichmanna z ÚGV PřF v Brně.

Bodové analýzy na elektronové mikrosondě provedl V. Vávra na přístroji Cam Scan 4DV s připojeným EDS analyzátorem Link AN 10 000 na ÚGV PřF MU v Brně, při urychlovacím napětí 20 kV a s korekcí programu ZAF-4. WDS analýzy provedl R. Škoda na přístroji CAMECA SX 100, při urychlovacím napětí 15 kV a proudu 20 nA. Čas načítání píků: S a Zn – 10 sec., Fe a Ag – 20 sec., Mn, Cd, Cu a Ge – 30 sec., Se a In – 40 sec. Standardy: S a Fe – FeS_2, Zn – ZnS, In a As – InAs, Cd, Mn, Ag, Cu, Se, Ge – čisté prvky. Průměrné detekční limity: S – 1140 ppm, Zn – 1220 ppm, Fe – 430 ppm, Cd – 530, Mn – 350 ppm, Ag – 580 ppm, Cu – 820 ppm, Se – 520 ppm, In – 680 ppm, Ge – 720 ppm. Během analýz byla sledována poloha analyzovaného bodu (jedná-li se o střed či okraj agregátu, poloha agregátu v rámci vzorku – vzdálenost od okraje žíly).

Izotopové složení síry sulfidů bylo stanoveno v laboratořích ČGS v Praze na hmotnostním spektrometru Finnigan MAT 251, po jejich předchozí oxidaci CuO na SO_2 ve vakuu při 770 °C. Přesnost měření je ±0,1 ‰. Analyzovala I. Jačková. Hodnoty $\delta^{34}S$ jsou vztaženy ke standardu CDT.

Genetické typy sfaleritů

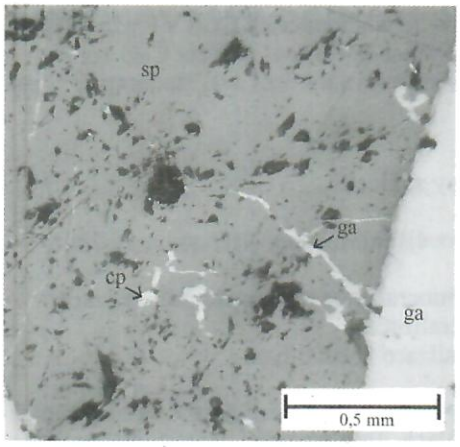
Sfalerity se na ložisku Rožná podle nejnovější klasifikace (Křibek et al. 2001) vyskytují ve třech hlavních typech mineralizací:

1) stratidependentní, rozptýlená sulfidická mineralizace a skarnová mineralizace
2) předuranová žilná siderit-sulfidická mineralizace
3) pouranová baryt-fluorit-sulfidická mineralizace žilného typu

Ad 1) Nejstarší sfaleritové zrudnění je vyvinuto v horninách pestré skupiny moldanubika – mramorech, erlanech, kvarcitech a rulách. Toto zrudnění nemá žádný prostorový vztah k poruchovým zónám a žilným systémům (Kvaček a Novák 1973). Textura vzorků, které byly k dispozici, je vtroušeninová či páskovaná. Koncentrace sulfidů je většinou konformní s foliací horniny. Vtroušeniny jsou tvořeny převládajícím pyrhotinem, sfaleritem, podružným galenitem a v případě některých vzorků i mladším automorfním pyritem. Ze sulfidických minerálů se zde vyskytuje ještě markazit, který je mladší a vzniká na úkor pyrhotinu. Sfalerit popsaného typu zrudnění tvoří xenomorfní zrna makroskopicky černohnědé barvy, jejichž velikost nepřesahuje 1 mm. Přítomnost inkluzí nebyla EDS ani WDS analýzami potvrzena. Kvaček a Novák (1973) však popisují velmi jemné odmíšeniny chalkopyritu ve sfaleritu. Byly analyzovány i minerály hostitelských mramorů – forsterit (Fo_{95}), spinel s nepatrným obsahem ZnO (do 3,55 hm. %), FeO (do 3,13 hm. %) a MnO (do 0,67 hm. %), barnatý flogopit (obsah Ba 9,38–13,55 hm. %), běžný flogopit (obsah Ba do 1 hm. %), klinohumit bohatý manganem (obsah Mn 1,20– 1,28 hm. %), kalcit a dolomit.

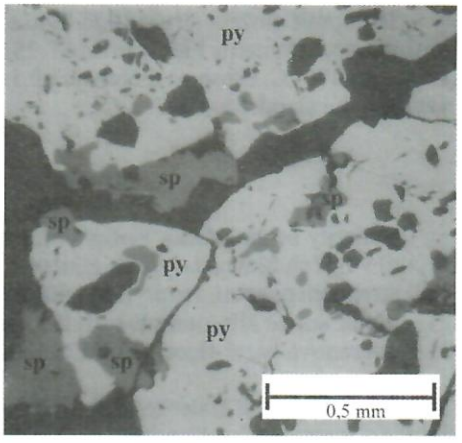
Ad 2) Dalším typem je hydrotermální sfaleritové zrudnění na siderit-sulfidických žilách sv. směru. Jde o pravé žíly o mocnosti několika cm až 4 m. Na zpeřených trhlinách vznikají poruchové zóny, jejichž směrná délka přesahuje zřídka 200 m (Kvaček et al. 1974). Textura vzorků je masivní, zonální (žíly „příbramského typu") či brekciovitá. Sfalerit tvoří hlavní minerální výplň těchto žil. Narůstá od okraje žíly hned po vrstvičce sideritu a uzavírá v sobě různě omezené, až několik milimetrů velké agregáty Ag-tetraedritu, chalkopyritu a galenitu (obr. 1), který je v některých případech krystalizačně sblížen s freibergitem nebo s pyrargyritem. Celou mocností žíly pronikají tenké (mocnost do 2 mm) žilky světlejšího karbonátu. Karbonát z okraje žilek byl analyzován jako dolomit s 47 % ankeritové složky a střed žilky jako siderit. Z výsledků CL-studia však vyplývá, že karbonáty siderit-sulfidického stádia jsou mnohogenerační a jejich chemismus je proměnlivý.

V okolí siderit-sulfidických žil se nachází metasomatit, v němž byl objeven dosud nepopsaný typ Pb-Zn zrudnění na ložisku Rožná. Tento metasomatit je středně zrnitá kalcitem výrazně alterovaná hornina, ve které byl analyzován celsián, baryt, chlorit, apatit (při Cl-studiu zonální) a rutil. Makroskopicky obsahuje četná zrna a agregáty pyritu až 12 mm velké, a do pásků uspořádané tmavě hnědé vtroušeniny sfaleritu (mocnost pásků max. 7 mm). Mikroskopicky jsou tyto sfalerity podobné sfaleritům vtroušeným v mramorech – xenomorfně omezené, nepříliš četné agregáty, jejichž velikost nepřesahuje 1 mm (obr. 2). Sfalerit se nachází v paragenezi s mikroskopickým galenitem. Pyrit, který je vlastní hostitelské hornině, je minimálně dvougenerační – starší kompaktní a mladší porézní. Ojediněle je možné pozorovat obě stádia na jednom individuu pyritu (obr. 3)



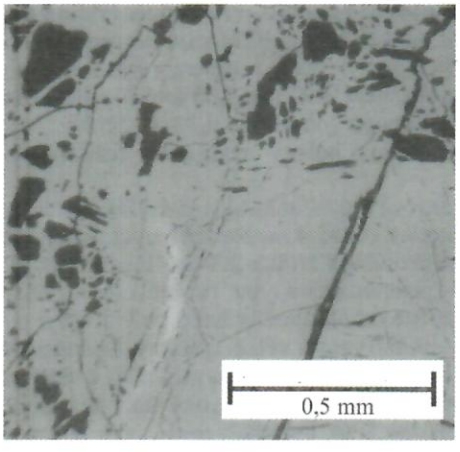
Obr. 1. Sfalerit ze siderit-sulfidické žíly s žilkou mladšího galenitu, ga = galenit, sp = sfalerit, cp = chalkopyrit.

Fig. 1. Sphalerite from a siderite-sulphide vein with the vein of late galena, ga = galena, sp = sphalerite, cp = chalcopyrite.



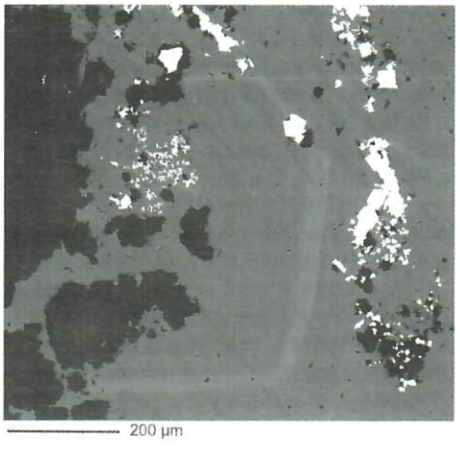
Obr. 2. Starší stratiformní pyrit a mladší, zřejmě hydrotermální sfalerit v metasomatitu, py = pyrit, sp = sfalerit.

Fig. 2. Early stratiform pyrite and late, probably hydrothermal sphalerite in metasomatic rock, py = pyrite, sp = sphalerite.



Obr. 3. Dvougenerační pyrit (starší kompaktní jádro, mladší porézní okraj) z pyritového vtroušeninového zrudnění v metasomatitu v okolí siderit-sulfidických žil.

Fig. 3. Two stages of pyrite grain (early compact core, late porous rim) from pyrite disseminated ore in metasomatite in vicinity of siderite-sulphide veins.



Obr. 4. BSE – foto. Sfalerit žilné baryt-fluorit-sulfidické mineralizace. Světlé zóny mají více Cd než zóny tmavé.

Fig. 4. BSE – image. Sphalerite of the barite-fluorite-sulphide mineralization in veins. Light zones have more Cd than dark zones.

Ad 3) Nejmladším typem sfaleritů na ložisku jsou sfalerity hydrotermálního původu, tvořící společně s galenitem žilné výplně poruchových zón a menší žíly sz. směru (KVAČEK a NOVÁK 1973). Textura vzorků je drúzovitá. Minerály krystalizují do puklin. Kromě již zmíněného galenitu se zde sfalerit nachází s barytem, měně často i s kalcitem či křemenem. Fluorit se nám na studovaných vzorcích nalézt nepodařilo. Barva sfaleritu

je hnědá (nejsvětlejší z uvedených genetických typů sfaleritu), krystaly jsou často automorfně omezené a dosahují velikosti 1–3 mm.

Chemismus jednotlivých typů sfaleritu

Bylo provedeno 61 analýz sfaleritu, v nichž byly zjišťovány obsahy následujících deseti prvků: Zn, Fe, Mn, Cd, Se, Cu, In, Ge, Ag, S (tab. 1, tab. 2, tab. 3). Distribuce Cd, Fe a Mn ve sfaleritech může ukazovat na charakter jednotlivých genetických typů (obr. 5).

Tabulka 1. Reprezentativní EDS a WDS analýzy sfaleritů stratidependentní sulfidické mineralizace v mramorech, přepočteno na S = 1,000.

Table 1. Representative EDS and WDS analyses of sphalerites of the stratidependent sulphide mineralization in marbles, calculated to S = 1,000.

Vzorek/sample	vz 3a	vz 10	vz 14/1	vz 14/2	vz 18/1	vz 18/2
	sfalerit	sfalerit	sfalerit	sfalerit	sfalerit	sfalerit
	střed zrna	střed zrna	střed zrna	okraj zrna	střed zrna	okraj zrna
hm.% wt.%						
Zn	42,24	51,71	53,01	53,12	63,35	63,69
Fe	11,61	11,41	12,96	13,06	2,22	2,07
Mn	11,95	3,62	0,84	0,81	1,72	1,70
Cd	0,27	0,58	0,18	0,20	0,31	0,33
Se	–	–	0,02	–	–	0,02
Cu	–	–	–	–	0,01	0,01
In	–	–	0,02	–	–	0,01
Ge	–	–	–	–	0,06	–
Ag	–	–	0,01	–	–	–
S	33,83	32,33	32,99	32,89	32,40	32,35
Celkem/total	99,89	99,65	100,03	100,08	100,07	100,08
Zn	0,612	0,784	0,788	0,792	0,959	0,968
Fe	0,197	0,203	0,226	0,228	0,039	0,037
Mn	0,206	0,065	0,015	0,014	0,031	0,031
Cd	0,002	0,005	0,002	0,002	0,003	0,003
CatSum	1,017	1,057	1,031	1,036	1,032	1,039
S	1,000	1 000	1,000	1,000	1,000	1,000

Za nejtypičtější vývoj stratidependentní rozptýlené sulfidické mineralizace a skarnové mineralizace lze považovat sfalerity vtroušené v mramorech. Chemické složení těchto tmavých sfaleritů se vyznačuje zvýšenými obsahy Fe (1,89–13,06 hm. %) a nižšími až středními obsahy Cd (pod mezí detekce až po 0,58 hm. %). Pro tyto sfalerity byly zjištěny extrémně vysoké obsahy Mn (0,46–14,61 hm. %). Kvaček a Novák (1973) uvádí pro sfalerity z mramorů rudního pole Rožná-Olší maximální obsahy Mn pouze 5,16 hm. %. Mikrochemická zonálnost individuí sfaleritu nebyla zjištěna.

Mikrochemismus sfaleritů siderit-sulfidických žil je charakterizován středními až zvýšenými obsahy Fe (0,25–9,11 hm. %) a velmi nízkými obsahy Mn (max. 0,02 hm. %). Většina vzorků spadá svými obsahy Cd do rozmezí 0,3–0,7 hm. %. Byly však analyzovány také body, v nichž jsou obsahy Cd pod mezí detekce EDS resp. WDS, stejně jako body s vysokými obsahy Cd (3,23 hm. %, 3,81 hm. %). Sfalerity opět nevykazují žádné známky zonality v chemickém složení.

Sfalerity z metasomatitů, které se nachází v okolí siderit-sulfidických žil (vz 2cI a vz 2cII v tab. 2.) jsou svým chemismem velmi blízké sfaleritům těchto žil. Obsahy Fe

Tabulka 2. Reprezentativní EDS a WDS analýzy sfaleritů žilné siderit-sulfidické mineralizace, přepočteno na S = 1,000 (vz 1a, vz 2a, vz 2d, vz 12, vz 15, vz 19 představují sfalerity z žil, vz 2cI a vz 2cII sfalerity z metasomatitu v okolí těchto žil).

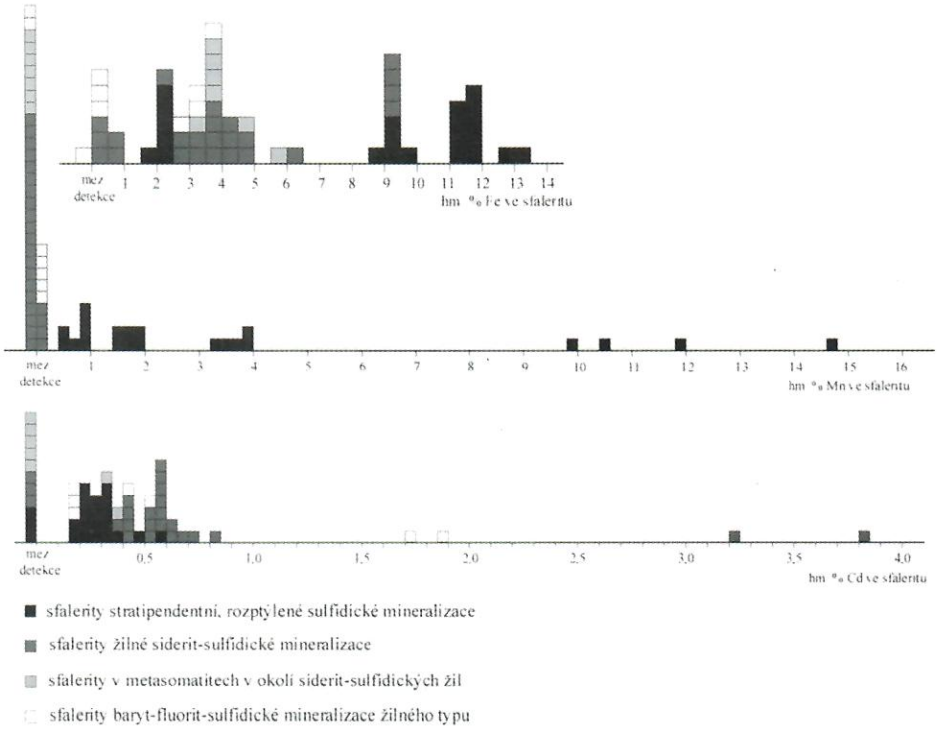
Table 2. Representative EDS and WDS analyses of sphalerites of the vein siderite-sulphide mineralization, calculated to S = 1,000 (vz 1a, vz 2a, vz 2d, vz 12, vz 15, vz 19 representative of sphalerites from the veins, vz 2cI and vz 2cII sphalerites from the metasomatic rock in vicinity of these veins).

Vzorek/sample	vz 1a	vz 2a	vz 2d	vz 12	vz 15	vz 19	vz 2cI	vz 2cII
	sfalerit	sfalerit	sfalerit	sfalerit	sfalerit	sfalerit	sfalerit	sfalerit
hm.% wt.%								
Zn	65,51	63,23	63,77	57,25	62,91	61,98	63,14	63,79
Fe	2,96	4,48	3,23	9,04	3,67	4,76	3,87	3,68
Mn	–	–	–	0,01	–	–	–	–
Cd	0,58	0,69	0,46	0,44	0,59	0,52	–	0,35
Se	–	–	–	–	–	0,01	–	–
Cu	–	–	–	0,02	0,01	–	–	–
Ag	–	–	–	0,01	0,03	0,02	–	–
S	31,28	32,13	33,17	33,29	32,84	32,75	32,78	32,77
Celkem/total	100,33	100,53	100,63	100,06	100,05	100,04	99,79	100,59
Zn	1,027	0,965	0,943	0,843	0,94	0,928	0,945	0,955
Fe	0,054	0,08	0,056	0,156	0,064	0,083	0,068	0,064
Mn	–	–	–	–	–	–	–	–
Cd	0,005	0,006	0,004	0,004	0,005	0,005	–	0,003
CatSum	1,086	1,051	1,003	1,003	1,009	1,016	1,013	1,022
S	1,000	1,000	1,000	1 000	1,000	1,000	1,000	1,000

Tabulka 3. Reprezentativní EDS a WDS analýzy sfaleritů baryt-fluorit-sulfidické mineralizace žilného typu, přepočteno na S = 1,000.

Table 3. Representative EDS and WDS analyses of sphalerites of the barite-fluorite-sulphide mineralization in veins, calculated to S = 1,000.

Vzorek/sample	vz 13/1	vz 13/2	vz 13/3	vz 17/1	vz 17/2	vz 17/3
	sfalerit	sfalerit	sfalerit	sfalerit	sfalerit	sfalerit
	tmavší zóna	světlejší zóna	světlejší	střed zrna	okraj zrna	střed zrna
hm.% wt.%						
Zn	67,08	65,43	66,27	63,69	64,94	63,82
Fe	0,02	0,02	0,02	3,25	2,57	3,44
Mn	0,01	0,01	0,01	0,04	0,01	0,01
Cd	0,45	1,88	1,72	0,50	0,23	0,16
Cu	0,02	0,24	–	0,01	–	0,02
Ag	0,01	0,02	–	–	–	0,01
Se	–	–	–	0,02	–	0,02
S	32,44	32,51	32,12	32,52	32,29	32,55
Celkem/total	100,03	100,11	100,14	100,03	100,04	100,03
Zn	1,014	0,987	1,012	0,960	0,986	0,961
Fe	–	–	–	0,057	0,046	0,061
Cd	0,004	0,017	0,015	0,004	0,002	0,001
Cu	–	0,004	–	–	0,002	–
Mn	–	–	–	0,001	–	–
CatSum	1,018	1,008	1,027	1,022	1,034	1,023
S	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000



Obr. 5. Distribuce Cd, Fe a Mn v jednotlivých genetických typech sfaleritu ložiska Rožná. Byly použity výsledky EDS a WDS bodových analýz.

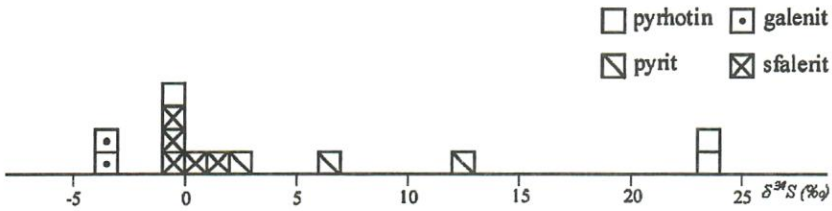
Fig. 5. The distribution of Cd, Fe and Mn for particular genetic types of sphalerites in Rožná deposit. EDS and WDS analyses were used.
mez detekce = detection limit, hm. % Cd (Fe, Mn) ve sfaleritu = wt. % Cd (Fe, Mn) in sphalerite
sfalerity stratidependentní, rozptýlené sulfidické mineralizace = sphalerites of the stratidependent dissipated sulphide mineralization; sfalerity žilné siderit-sulfidické mineralizace = sphalerites of the vein siderite-sulphide mineralization; sfalerity v metasomatitech v okolí siderit-sulfidických žil = sphalerites in the metasomatic rock in vicinity of the siderite-sulphide veins; sfalerity baryt-fluorit-sulfidické mineralizace žilného typu = sphalerites of the barite-fuorite-sulphide mineralization in veins.

byly zjištěny v rozsahu 3,45–5,16 hm. % a obsahy Mn byly u všech analýz pod mezí detekce. Sfalerity z metasomatitů se od sfaleritů siderit-sulfidických liší pouze v obsahu Cd (max. hodnoty 0,35 hm. %).

Chemické složení sfaleritů pouranové baryt-fluorit-sulfidické mineralizace se vyznačuje nízkými obsahy železa (pod mezí detekce až po 3,53 hm. %), manganu (max. 0,04 hm. %) a výrazně kolísajícími, někdy zvýšenými obsahy Cd (0,15–1,88 hm. %). U vzorku č. 13 kolísá kadmium v rámci růstových zón krystalu (tab. 3, obr. 4).

Izotopové složení síry sulfidů

V rámci diplomové práce Doležalové (2003) bylo provedeno 13 izotopových analýz sulfidů, které pocházejí z 9 vzorků rudnin (viz. tab. 4). Tyto vzorky reprezentují pouze předuranové sulfidické mineralizace. Pouranová baryt-fluorit-sulfidická mineralizace zde studována nebyla.



Obr. 6. Izotopové složení síry sulfidů z Rožné (Doležalová 2003).
Fig. 6. Isotopic composition of sulphur of sulphides from Rožná (Doležalová 2003).
pyrhotin = pyrhotite, pyrit = pyrite, galenit = galenite, sfalerit = sphalerite

Na základě získaných dat lze rozlišit 3 skupiny sulfidů (viz. obr. 6): pyrhotiny vtroušené v mramorech ($\delta^{34}S$ = 23,6 ‰ CDT) (vtroušeniny sfaleritů se vzhledem k jejich mikroskopické velikosti nepodařilo pro tyto účely separovat), pyritové zrudnění metamorfitů ($\delta^{34}S$ = 6,3 až 12,4 ‰ CDT) a sulfidy hydrotermálních siderit-sulfidických žil ($\delta^{34}S$ = -3,6 až 2,3 ‰ CDT).

Zdroj síry pyritů v metamorfitech je možné hledat v protolitu daných hornin (v prvním případě se jedná o alterovaný metasomatit z okolí siderit-sulfidických žil, v případě druhém o rulu). Původní hodnoty $\delta^{34}S$ mohly být ještě vyšší – cca 15 ‰, neboť při metamorfní mobilizaci mohlo dojít u pyritů ke snížení hodnot izotopového složení síry vlivem interakce s hydrotermálními roztoky. Taková síra je pravděpodobně sedimentogenního původu a vznikala redukcí mořského sulfátu za vyšších teplot (Hoefs 1980). Při malém množství izotopových analýz nelze vyloučit i jiné mechanismy vzniku roztoků. Extrémně vysoké hodnoty $\delta^{34}S$ získané pro pyrhotiny v mramorech svědčí opět o lokálním původu této síry z protolitu mramorů. Podobná situace byly zjištěna u vtroušeninového zrudnění pyrhotinu v mramorech pláště žulovského masivu (Losos et al. 1986).

Podle Hoefse (1980) hodnoty $\delta^{34}S$ sulfidů blízké nule odpovídají ložiskům obsahujícím síru magmatických zdrojů. „Zdrojovou" síru hydrotermálních roztoků, ze kterých v Rožné krystalizovaly siderit-sulfidické žíly, je možné pokládat za síru odvozenou od hlubinného zdroje.

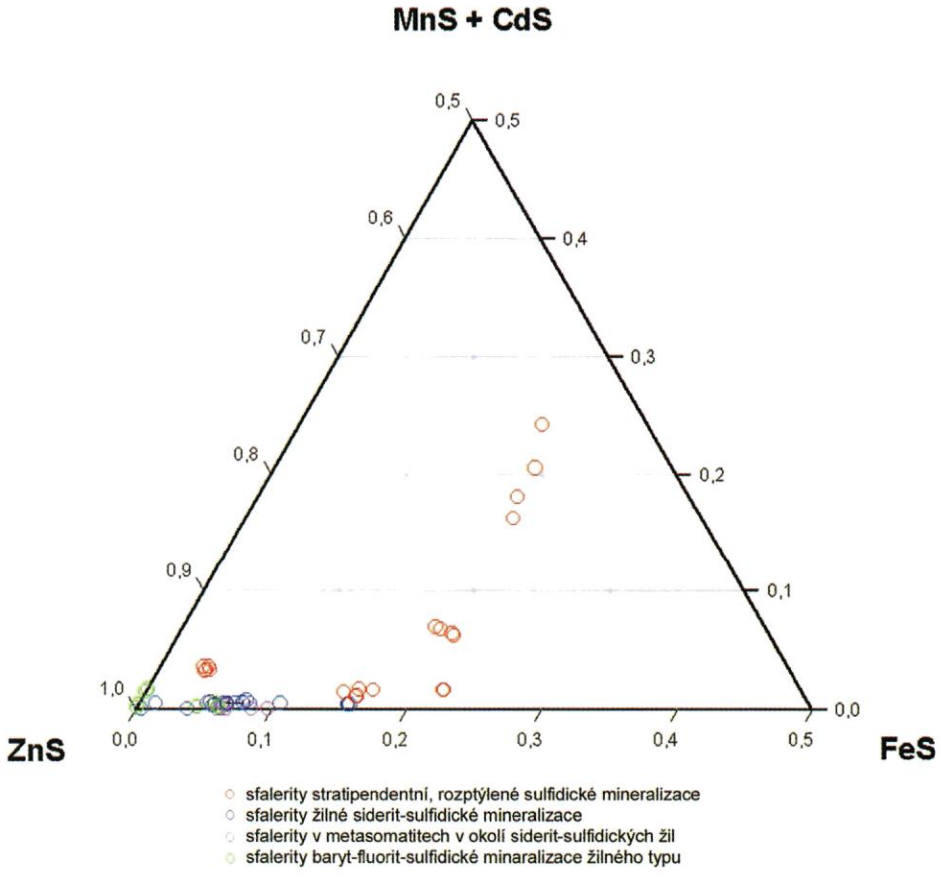
Tabulka 4. Izotopové analýzy síry sulfidů z ložiska Rožná.
Table 4. Sulphur isotope composition of sulphides from the deposit Rožná.
sfalerit = sphalerite, pyrit = pyrite, pyrhotin = pyrhotite, galenit = galenite
žilná siderit-sulfidická mineralizace = the vein siderite-sulphide mineralization; stratidependentní, rozptýlená sulfidická mineralizace = the stratidependent, dissipated sulphide mineralization.

minerál/mineral	vzorek/sample	$\delta^{34}S$ (‰ CDT)	genetický typ mineralizace/genetic type of mineralization
sfalerit	vz 1a	1,2	žilná siderit-sulfidická
sfalerit	vz 11	0,8	žilná siderit-sulfidická
sfalerit	vz 2a	-0,2	žilná siderit-sulfidická
sfalerit	vz 2a	-0,7	žilná siderit-sulfidická
sfalerit	vz 2a	-0,9	žilná siderit-sulfidická
pyrit	vz 2c	6,3	stratidependentní, rozptýlená sulfidická (metasomatit)
pyrit	vz 5	12,4	stratidependentní, rozptýlená sulfidická (rula)
pyrit	vz 2b	2,3	žilná siderit-sulfidická
pyrhotin	vz 10	23,6	stratidependentní, rozptýlená sulfidická
pyrhotin	vz 10	23,6	stratidependentní, rozptýlená sulfidická
pyrhotin	vz 2f	-0,2	žilná siderit-sulfidická
galenit	vz 2a	-3,1	žilná siderit-sulfidická
galenit	vz 2d	-3,6	žilná siderit-sulfidická

Ke stejným závěrům ohledně zdrojů síry v sulfidech z uranového ložiska Rožná došel i ŽÁK et al. (2001, 2002). Jejich použití sfalerit-galenitového termometru poskytlo pro hydrotermální siderit-sulfidické žíly teploty v rozmezí 244–328 °C, což je výsledek velmi podobný našemu výpočtu: 260–330 °C.

Diskuse k chemismu sfaleritů

Veškeré provedené analýzy sfaleritů z Rožné byly vyneseny do ternárního diagramu, kde jednotlivé vrcholy reprezentují obsahy ZnS, FeS a MnS+CdS ve sfaleritech. Na tomto diagramu, z něhož byl pro lepší přehlednost udělán výřez (obr. 7), jsou dobře patrné tři oblasti sfaleritů, lišící se svým chemismem.



Obr. 7. Ternární diagram znázorňující chemismus jednotlivých genetických typů sfaleritů na ložisku Rožná.
Fig. 7. Ternary diagram demonstrating chemistry of particular genetic types of sphalerites in the deposit Rožná.

Sfalerity stratidependentní, rozptýlené sulfidické mineralizace = sphalerites of the stratidependent dissipated sulphide mineralization; sfalerity žilné siderit-sulfidické mineralizace = sphalerites of the vein siderite-sulphide mineralization; sfalerity v metasomatitech v okolí siderit-sulfidických žil = sphalerites in the metasomatic rocks in vicinity of the siderite-sulphide veins; sfalerity baryt-fluorit-sulfidické mineralizace žilného typu = sphalerites of the barite-fuorite-sulphide mineralization in veins.

Pole sfaleritů stratidependentní rozptýlené sulfidické mineralizace (výsledky těchto analýz jsou vyznačeny červeně) je specifická svými vysokými obsahy manganu. Další oblast je tvořena jak sfalerity siderit-sulfidické žilné mineralizace (modře), tak sfalerity z metasomatitů v okolí siderit-sulfidických žil (fialově). Přestože se svými texturami od sebe tyto sfalerity významně liší, je jejich chemismus velmi blízký. Třetí oblast zahrnuje analýzy sfaleritů z pouranového baryt-fluorit-sulfidického zrudnění (zeleně). Tyto nejmladší sfalerity na ložisku se ukazují jako chemicky nejčistší (s nejmenším obsahem minoritních prvků).

Vysoké obsahy manganu dokumentují látkový původ sfaleritů stratidependentní, rozptýlené sulfidické mineralizace z protolitu mramorů. Významné rozdíly v obsahu manganu v rámci tohoto prvního typu sfaleritů (viz obr. 5 – obsahy Mn ve sfaleritu) závisejí na složení horniny, z něhož sfalerity látkově pochází. Bylo zjištěno, že sfalerity s nejvyššími obsahy Mn (9,58–14,61 hm. %) se nacházejí v dolomit-kalcitických mramorech (0,40 hm. % MnO v dolomitu a 0,34–7,46 hm. % MnO v kalcitu). Naopak v mramorech, v nichž nebyl dolomit zjištěn a kde je obsah MnO v kalcitech nízký (0,12–0,42 hm. %), jsou vtroušené sfalerity s nejnižšími obsahy Mn (0,46–0,84 hm. %).

Podobnost chemického složení sfaleritů z metasomatitů v okolí siderit-sulfidických žil se sfalerity jmenovaných žil ukazuje na stejný látkový původ. Materiál metasomatitu byl zřejmě pronikán stejnými fluidy jako byla ta, z nichž krystalizovaly předuranové hydrotermální žíly. Tomu také nasvědčuje fakt, že hranice mezi rudní žilou a okolním metasomatitem není ostrá. Z těchto fluid v metasomatitu krystalizoval vedle sfaleritu i galenit a kalcit.

Je obecně známo, že po opakované rekrystalizaci, doprovázené poklesem teploty hydroterm, ztrácejí sfalerity své chalkopyritové a pyrhotinové inkluze. To je v souladu s nejnižšími obsahy Fe, zjištěnými ve sfaleritech nejmladší baryt-fluorit-sulfidické mineralizace. Vzhledem k silně kolísajícímu obsahu Cd v tomto typu sfaleritů je pravděpodobné, že se jedná o produkty několika časově oddělených mineralizačních etap. Možná je též lokální cirkulace hydrotermálních roztoků v nejmladších etapách formování ložiska Rožná.

Závěr

Sfalerity uranového ložiska Rožná vystupují v těchto genetických typech rudnin: (i) stratidependentní, rozptýlená sulfidická mineralizace a skarnová mineralizace; (ii) předuranová žilná siderit-sulfidická mineralizace včetně nově zjištěné okoložilné metasomatické rudní akumulace; (iii) pouranová baryt-fluorit-sulfidická mineralizace žil.

V mramorech s vtroušeninovou či páskovanou rudní texturou vystupuje sfalerit v paragenezi s pyrhotinem, galenitem ± mladším pyritem. Sfalerity siderit-sulfidických žil asociují s Ag-tetraedritem, chalkopyritem a galenitem, vzácně s freibergitem nebo pyrargyritem. S okoložilnou metasomatózou je spojeno zrudnění sfaleritu a galenitu v asociaci se starším mobilizovaným pyritem. Nejmladší typ sfaleritů v paragenezi s galenitem, barytem ± křemenem je drúzový a objevuje se v rámci posledních stádií vývoje pouranové žilné mineralizace.

Na základě mikrochemismu a izotopových analýz bylo vyloučeno, že by zdrojem sfaleritů žilné siderit-sulfidické mineralizace (Fe 0,25–9,11 hm.%, Mn max. 0,02 hm.%) mohly být hydrotermálními roztoky mobilizované sfalerity starší stratidependentní, rozptýlené sulfidické mineralizace (sfalerity vtroušené v mramoru – obsahy Fe 1,89–13,06 a Mn 0,46–14,61 hm.%). Tuto skutečnost potvrdily izotopové analýzy jak vtroušeného sfaleritu (LEGIERSKI 1977 in VILHELM et al. 1984), tak vtroušeného pyrhotinu, který je se studovaným sfaleritem v paragenezi (DOLEŽALOVÁ 2003). Výsledky studia dokumentují látkový původ vtroušených sulfidů z protolitu mramoru.

Chemismus sfaleritů z metasomatitu je natolik podobný chemismu sfaleritů z žil, v jejichž bezprostřední blízkosti se metasomatit nachází, že jsme zařadili tuto Pb-Zn mineralizaci jako subtyp předuranové hydrotermální siderit-sulfidické mineralizace. Síru hydrotermálních roztoků, z nichž tento typ sulfidické mineralizace krystalizoval, je možné, na základě izotopového studia, pokládat za síru odvozenou od hlubinného zdroje. Použití sulfidického izotopového termometru poskytlo pro tento typ zrudnění teploty v rozmezí 260–330 °C.

Geneticky nejmladší sfalerity baryt-fluorit-sulfidických žil mají kolísající chemické složení. Liší se navzájem v obsazích Cd (0,15–1,88 hm. %), obsahy Mn i Fe jsou velmi nízké. Pravděpodobně jde o produkty několika časově oddělených mineralizačních etap nebo o sfalerity vykrystalované z roztoků lokální cirkulace. Termometr sfalerit-galenit přinesl teploty krystalizace v rozmezí 100–200 °C. (Žák et al. 2001)

PODĚKOVÁNÍ

Autoři děkují dr. K. Malému za recenzi rukopisu. Rovněž děkují všem v textu uvedeným pracovníkům za poskytnutí vzorků, provedení mikrosondových a izotopických analýz, přípravu nábrusů a výbrusů.

Práce byla podpořena výzkumným záměrem J07/98: 143 100 004.

SUMMARY

Sphalerites from Rožná deposit occur in following genetic types: the stratidependent dissipated sulphide mineralization and the skarn mineralization (sphalerite, pyrhotite, galena ± later pyrite), the pre-uranium vein siderite-sulphide mineralization (Ag-tetrahedrite, chalcopyrite, galena, rarely freibergite or pyrargyrite) including the newly discovered metasomatic ore mineralization in vicinity of the siderite-sulphide veins, and the vein post-uranium barite-fluorite-sulphide mineralization (sphalerite, galena, barite ± quartz).

WDS and EDS and isotopic data which were used for this study showed that the sphalerites of the vein siderite-sulphide mineralization (max. 0.02 wt.% of Mn) could not have had the same origin as the sphalerites of the early stratidependent dissipated sulphide mineralization (sphalerites disseminated in marble – Mn between 0.46–14.61 wt.%). The results of isotopic analyses of both disseminated sphalerite (Legierski 1977 in Vilhelm et al. 1984) and disseminated pyrhotite, which is in paragenesis with sphalerite (Doležalová 2003), support this thesis, and we suggest that the source of disseminated sulphides originated in a marble protolith.

Chemical composition of sphalerites from metasomatite rocks is so close to the chemical composition of sphalerites from veins, in whose vicinity the metasomatite occures, that we classified this Pb-Zn mineralization as a subtype of the pre-uranium hydrothermal siderite-sulphide mineralization. Based on isotopic study, it is possible to assume that the sulphur of a hydrothermal solution from which this type of sulphide mineralization crystallized is derived from deep source. Using isotope thermometer we estimated crystallizing temperatures for this type of ore mineralization between 260 and 330 °C.

The genetically youngest sphalerites of barite-fluorite-sulphide of the vein type vary in chemical composition (Cd content between 0.15–1.88 wt.%) and they have low content of Fe and Mn. They are either products of several chronologically well separated mineralization phases, or they crystallized from localy circulating solutions. Sphalerite-galena thermometer yields crystallizing temperatures in range of 100–200 °C (Žák et al. 2001).

LITERATURA

Arapov, J. A. , Bojcov, V. J., Česnokov, N. I., Djakonov, A. V., Halbrštát, J., Jakovjenko, A. M., Kolek, M., Komínek, J., Kozyrev, V. N., Kremčukov, G. A., Lažanský, M., Milovanov, I. A., Nový, V., Šorf, F., 1984: Československá ložiska uranu. – SNTL, Praha, 368 p.

Bernard, J. H., 1981: Mineralogie Československa – ÚÚG v Academii, Praha, 648 p.

Doležalová, H., 2003: Sulfidické parageneze na uranovém ložisku Rožná. – dipl. práce, *MS* PřF MU Brno, 90 p.

HOEFS, J., 1980: Stable isotope geochemistry. – Berlin, Heilderberg, New York.

KRUŤA, T., 1966: Moravské nerosty a jejich literatura 1940–1965. – Moravské muzeum, Brno, 380 p.

KŘÍBEK, B., UHLÍK, Z., 1993: Stratiformní baryt-hyalofán-sulfidické zrudnění na ložisku Rožná, nový typ mineralizace v moldanubiku. – *Geol. Průzk.*, 35:4, Praha.

KŘÍBEK, B., HLADÍKOVÁ, J., ŽÁK, K., BENDL, J., PUDILOVÁ, M., UHLÍK, Z., 1996: Barite-hyalophane sulphidic ores at Rožná, Bohemian Massif, Czech Republic: Metamorphosed black shale-hosted submarine exhalative mineralization. – *Economic Geology*, 91, 14–35.

KŘÍBEK, B., LEICHMANN, J., RENÉ, M., 2001: Model uranové mineralizace na ložisku Rožná, přehled výsledků dosažených při řešení grantu GA ČR 205/00/0212 v roce 2000. – *MS* PřF MU Brno.

KŘÍBEK, B., LEICHMANN, J., RENÉ, M., 2003: Závěrečná zpráva grantu České grantové agentury 205/00/0212 „Model uranové mineralizace na ložisku Rožná" – *MS* PřF MU Brno.

KŘÍBEK, B., SULOVSKÝ, P., PUDILOVÁ, M., HÁJEK, A., HOLECZY, D., 2002: Retrograde-metamorhic and hydrotermal alterations at the Rožná uranium deposit (Moldanubian Zone, Czech republic). – In: Křibek, B., Zeman, J. (eds.): Uranium Deposits: From their genesis to their environmental aspects. – Proc. of the Int. Workshop organized by the Czech Group of the IAGOD, Prague, September 10–11, 2002, 65–68.

KVAČEK, M., NOVÁK, F., 1973: Mineralogická charakteristika Pb-Zn zrudnění v okolí Rožné na Západní Moravě. – *Hornická Příbram ve vědě a technice, sekce geologie ložisek nerostných surovin*, 263–272, Příbram.

KVAČEK, M., NOVÁK F., MALEC, J., 1973: Mineralogicko-geochemické a petrografické zhodnocení ložiska Rožná. – *MS* – archiv, ÚNS Kutná Hora.

KVAČEK, M., NOVÁK, F., 1974: Manganem a železem bohaté sfalerity z ložiska Rožná na západní Moravě. – *Čas. Mineral. Geol.*, 19/2, 175–180, Praha.

KVAČEK, M., 1979: Komplexní vyhodnocení poznatků mineralogicko-petrografického a chemického výzkumu ložiska Rožná za léta 1971–1976. – *MS* – archiv, ÚNS Kutná Hora.

LOSOS, Z., FOJT, B., HLADÍKOVÁ, J., 1986: Mineralogická charakteristika sulfidického zrudnění u České Vsi u Jeseníku. – *Scripta Univ. Purkyn. brun.*, 16, 3: 143–170, Brno.

MÍSAŘ, Z., DUDEK, A., HAVLENA, V., WEISS, J., 1983: Geologie ČSSR I, Český masiv. – SPN, Praha, 336 p.

VILHELM, S., LINHART, R., TROJAN, L., 1984: Generální výpočet zásob uranu v rudním poli Rožná-Olší k l. l. 1984. – *MS* – archiv, o. z. GEAM Dolní Rožínka.

ŽÁK, K., DOBEŠ, P., KŘÍBEK, B., PUDILOVÁ, M., HÁJEK, A., HOLESZY, D., 2001: Evolution of fluid types at the Rožná uranium deposits, Czech republic: Stable isotope and fluid inclusion study. – In: Piestrzynski et al. (eds.), Mineral deposits at the Beginning of the 21st Century, Lisse: Swets & Zeitlinge, 109–113.

ŽÁK, K., KŘÍBEK, B., DOBEŠ, P., PUDILOVÁ, M., HÁJEK, A., HOLECZY, D., 2002: Genetic model of the Rožná uranium deposit based on the stable isotope and fluid inclusion data. – In: Křibek, B., Zeman, J. (eds.): Uranium Deposits: From their genesis to their environmental aspects. – Proc. of the Int. Workshop organized by the Czech Group of the IAGOD, Prague, September 10–11, 2002, 127–130.