

Anomální koncentrace Pt-kovů na ložisku Cu-rud Tisová

Anomalous concentrations of PGE in the Cu-ores at the Tisová deposit

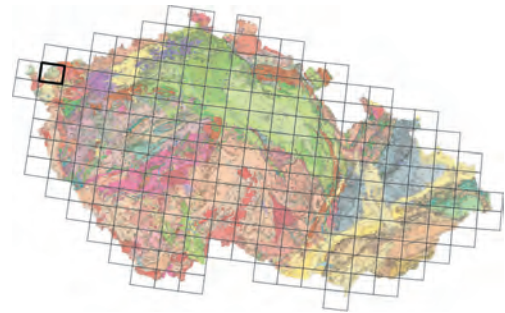
JAN PAŠAVA¹ – ANNA VYMAZALOVÁ¹ – JAN MALEC¹ – PETR ROJÍK²

¹ Česká geologická služba, Geologická 6, 152 00 Praha 5

² Příbramská 381, 357 01 Rotava

Key words: *anomalous PGE, Tisová, Besshi-type deposit, Bohemian Massif*

Abstract: Anomalous concentrations of Pt (33–4740 ppb, average 1225 ppb) accompanied by low Pd values (2.6–3.7 ppb), have been detected in seven ore samples from the Tisová Cu deposit, considered to be of the Besshi-type deposit. Pd/Ir and Pd/Pt ratios are close to those in tholeiitic basalts. Mantle normalized Ni-Ir-Ru-Rh-Pt-Pd-Cu patterns in ore samples from Tisová show significant Pt and Rh enrichment when compared to Besshi deposit (Japan) and other volcanogenic massive sulfide ore deposits of the Iberian Pyrite Belt (e.g. Neves Corvo and Rio Tinto). The studied ore samples are characterized by the presence of pyrite, pyrrotite,



(11-12 Kraslice)

chalcopyrite, arsenopyrite, sphalerite, native Bi, jamesonite, cobaltite, willyamite, and Fe-oxide (limonite). Mineralogical and subsequent LA-ICP-MS study has not resulted in the identification of principal PGE phases. Likely, Pt occurs as Pt-Fe oxide but the presence of other PGE discrete PGM on the boundary of sulfide grains and/or close relationship can not be excluded.

Ložisko Cu-rud Tisová se nachází 2,5 km severně od Kraslic, v údolí Bublavského potoka. Patřilo k významným ložiskům rud Cu (Au, Ag) v Čechách. Počátky těžby sahají do 13. století, největší rozmach dobývání nastal v 15.–17. století, poté bylo ložisko těženo v letech 1899–1908 a 1959–1973 (Pertold et al. 1994).

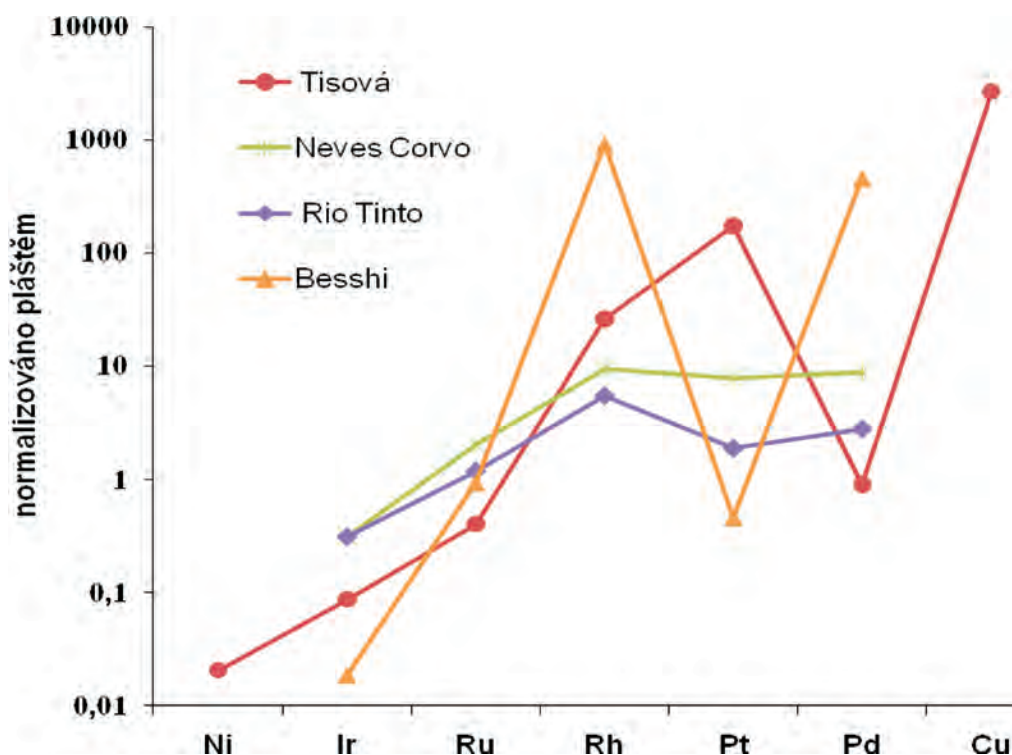
Na genezi ložiska byla vyslovena řada názorů (od čistě sedimentárního po vulkanosedimentární původ – ložisko typu Besshi), které jsou shrnuty v práci Pertolda et al. (1994). Vulkanosedimentární ložiska masivních sulfidů s vysokými obsahy Au a Ag jsou známa, ale méně časté je obohacení Pt-kovy. Anomální hodnoty Pd 1789 ppb a Rh 817 ppb byly popsány na ložisku Besshi (Shikoku, Japan; Pan – Xie 2001) v páskované rudě bohaté pyritem a chalkopyritem. První zmínky o existenci Pt-kovů na ložisku Tisová uvedl v 80. letech minulého století Sláčík (1989). V tomto příspěvku zveřejňujeme výsledky podrobnějšího studia koncentrací Pt-kovů na ložisku.

Celkem bylo studováno sedm rudních vzorků ze středního pásma ložiska, tedy z jižního, nejperspektivnějšího rudního tělesa. Ve vzorcích byly stanoveny Pt-kovy a ostatní hlavní a stopové prvky. Rozklady na stanovení Pt-kovů byly provedeny v laboratořích České geologické služby a následně pak hodnoty Pt-kovů stanoveny pomocí ICP-MS na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy v Praze. Ostatní prvky byly měřeny pomocí ICP-MS v laboratořích ČGS. Vzorky s vysokým obsahem Pt-kovů byly studovány pomocí laserové ablace na LA-ICP-MS

v Geocentru v Erlangenu v Německu (detailní metodiku popsali Pašava et al. 2010).

Stručná geologická charakteristika ložiska Tisová

Ložisko Tisová se nachází v epizonálně metamorfovaném komplexu fylitů (paleozoického stáří) sasko-durynské zóny. Fylitová série je v ložiskové oblasti uložena v přibližně rovnoběžných vrstvách generálního směru S-J s úklonem 20–30° k západu (Beran 1997). Fylitové polohy společně s metabazity tvoří sedimentárněvulkanický komplex, který proráží řada žil porfyrů, lamprofyrů a ojedinele neovulkanitů. Rudní polohy jsou stratiformně uloženy v podloží metabazitových poloh a rozděleny do tří pásem: podložní, střední a nadložní ložiskové pásmo (Chrt et al. 1972, Beran 1997). Střední ložiskové pásmo (Chrt et al. 1972) s největším plošným rozsahem má z hlediska novodobé těžby a prognóz hlavní význam. Bylo vysledováno báňskými a vrtnými pracemi ve směrné délce ca 2000 m (Chrt et al. 1972), po úklonu bylo do roku 1991 zkoumáno do hloubky 450 m (ústní sdělení P. Berana). Z této fáze průzkumu středního pásma ložiska (resp. jeho jižního, nejperspektivnějšího rudního tělesa) velmi pravděpodobně pocházejí všechny námi studované vzorky rudniny, které odebral a poskytl P. Rojík. Střední rudní horizont dosahoval mocnosti až 3,6 m a obsahoval v průměru 0,8–1,05 % Cu. Tento horizont je nesouvislý, má variabilní



Obr. 1. Pláštěm normalizované křivky Ni-Cu-Pt-kovů pro studované rudní vzorky (průměr ze sedmi vzorků) a jejich srovnání s ložiskem typu Besshi (data z Pan a Xie 2001) a ložisky Rio Tinto a Neves Corvo (data Pašava et al. 2005, hodnoty pláště McDonough – Sun 1995).

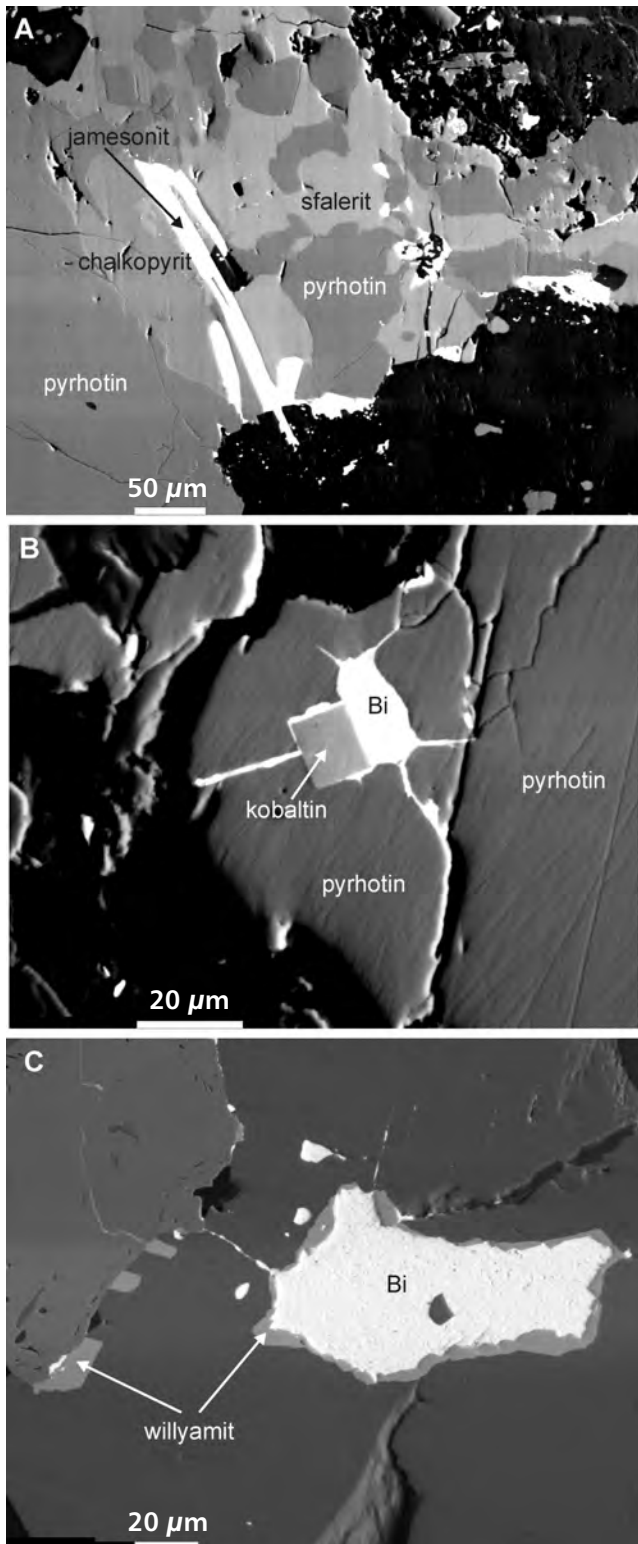
Tabulka 1. Obsahy Pt-kovů (ppb), hlavních (Fe_Σ , Fe^{3+} a S_Σ v hmot. %) a stopových prvků (ppm) ve studovaných rudních vzorcích

	vzorek						
	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6	T-7
As	1560	4970	863	5227	6643	3300	398
Bi	60	4	55	< 2	24	< 2	11
Cu	1240	3670	1320	9912	1890	1014	2820
Fe_Σ	58,6	61,6	63,1	53,1	60,6	35,1	17,7
Fe^{3+}	23,0	27,3	15,1	18,5	19,8	13,4	9,8
S_Σ	29,4	29,7	31,1	26,0	30,8	19,7	9,0
Ni	28	19	37	11	19	110	61
Pb	1048	1018	937	148	218	60	62
Zn	554	357	164	142	62	34	102
Ir	0,52	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2
Ru	1,54	1,3	2,6	1,7	3,1	2,3	1,7
Rh	2,80	77,0	25,4	2,0	6,7	45,2	4,3
Pt	64,2	4740	1113	33	153	2292	180
Pd	3,7	3,6	3,4	2,6	3,4	5,0	3,0

délku, mocnost, počet a složení jednotlivých ložiskových poloh. Pro jeho jižní těleso je charakteristické střídání deskovitých rudních poloh několikametrových mocností se silně zduřelými čočkovitými rudními útvary značných mocností (5–20 m), které směrně i úklonně vyklíňují nebo přecházejí do nebilančních poloh. Charakter zrudnění je žilníkově impregnační, s žilkami milimetrové až centimetrové mocnosti (Chrt et al. 1972). Nejbohatší rudní horizont – na bázi ložiska – vytvářel až 5 m mocné rudní čočky s průměrným obsahem 1–1,8 % Cu.

Výsledky a diskuse

Výsledky geochemického studia Pt-kovů a ostatních vybraných prvků ve studovaných rudních a horninových vzorcích jsou shrnuty v tab. 1. Maximální hodnoty Pt-kovů byly zjištěny ve vzorku T2 [Σ (Ir,Ru,Rh,Pt,Pd) = 4,8 ppm, z toho Pt = 4,7 ppm], které jsou srovnatelné např. s jejich obsahy v chromitových segregacích rudách na ložisku Pt-kovů Nižní Tagil (Naldrett 2004). Na základě dostupných publikovaných dat jsou takto vysoké obsahy platiny poprvé



Obr. 2. A – pyrhotin, chalkopyrit, sfalerit a jamesonit, BEI; B – pyrhotin, kobaltin a ryzí Bi; C – ryzí Bi a willyamit, BEI.

popsány z ložisek masivních sulfidů typu Besshi. Nejvyšší korelační koeficient ($r = 0.45$) má platina s Fe_2O_3 .

Pertold et al. (1994) na základě geochemického prostředí, okolních hornin (včetně křemen-magnetitových poloh se

sulfidy a turmalinitických vrstev) a relativně vysokých obsahů As, Co a Au v rudě klasifikoval ložisko Tisová jako Besshi typ.

Pan a Xie (2001) popsali extrémní frakcionaci Pd, Pt, Ir a Au (prům. Pd/Ir = 29,500 a Pd/Pt = 540) v rudách z japonského ložiska Besshi, které byly interpretovány jako výsledek pozdního hydrotermálního a metamorfního postižení. Vzorčky masivní rudy z ložiska Tisová byly regionálně metamorfované a mají významně nižší poměry (prům. Pd/Ir = 13,9 a Pd/Pt = 0,03), které se blíží hodnotám MORB (Pd/Ir = 15,3 a Pd/Pt = 1,12) a/nebo ložiskům v iberském pyritovém pásu (např. Rio Tinto – Pd/Ir = 11 a Pd/Pt = 0,9).

Pláštěm normalizované křivky Ni-Cu-Pt-kovů studovaných rudních vzorků (průměr ze sedmi vzorků) odráží výrazné obohacení o Pt, Rh a Cu (obr. 1) v porovnání s obdobnými ložisky typu Besshi (Shikoku, Japan; Pan – Xie 2001) nebo masivních sulfidů z iberského pyritového pásu jako např. Rio Tinto nebo Neves Corvo (Pašava et al. 2005).

Hlavními rudními minerály na ložisku Tisová jsou převážně chalkopyrit, pyrhotin a pyrit, dále pak doprovázené arsenopyritem, magnetitem, sfaleritem, bismutem, bismutinem, jamesonitem, ullmannitem, kobaltinem a Au-Ag (Pertold et al. 1994, Beran 1997).

Námi studované vzorky jsou charakteristické přítomností pyrhotinu, pyritu, arsenopyritu, chalkopyritu, sfaleritu, galeinitu, jamesonitu, kobaltinu a ryzího Bi (obr. 2).

Vybrané sulfidy (arsenopyrit, pyrit, pyrhotin, chalkopyrit a jamesonit) ve vzorcích (T2 a T6) s nejvyšším obsahem Pt byly studovány pomocí LA-ICP-MS, nicméně žádné fáze Pt-kovů nebyly identifikovány.

Vezmeme-li v úvahu vazbu Pt na Fe^{3+} , můžeme předpokládat, že Pt by se mohla nacházet ve formě Pt-Fe oxidů, jako je to známo např. z Ni-Cu-PGE ložiska Aguablanca ve Španělsku (Ortega et al. 2004). Přítomnost velmi drobných zrn mineralů Pt-skupiny na okrajích sulfidů není zcela vyloučena. Oružinský a Kříbek (1981) identifikovali malé množství organické hmoty na různých horizontech ložiska Tisová, nejčastěji s n-alkany (n- C_{13} až n- C_{30}). Jednou z možností může být rovněž vazba Pt a jiných Pt-kovů na organickou hmotu, jak je známo např. z ložisek typu Kupferschiefer v Polsku (Kucha 1982).

Poděkování. Autoři děkují I. Kněslovi (ČGS) za chemická stanovení na přenosném přístroji RFA, H. Frimmelovi (University of Würzburg) za LA-ICP-MS měření a L. Strnadovi (PřF UK) za analytická stanovení Pt-kovů.

Literatura

- BERAN, P. (1997): Mineralogie ložiska Cu (Ag, Au, Co) rud Tisová u Kraslic. – Bull. mineral.-petr. Odd. Nár. Muz. v Praze 4–5, 65–77.
- CHRT, J. – NEUMANN, J. – HOFFMAN, V. – TRDLÍČKA, Z. (1972): Měděnokyzové ložisko Tisová u Kraslic. – Sbor. geol. Věd, ložisk. Geol. Mineral. 15, 7–52.
- KUCHA, H. (1982): Platinum-group metals in the Zechstein copper deposits, Poland. – Econ. Geol. 77, 1578–1591.

- MCDONOUGH, W. F. – SUN, S. S. (1995): The composition of the Earth. – *Chem. Geol.* 120, 223–253.
- NALDRETT, A. J. (2004): Magmatic Sulfide Deposits, *Geology, Geochemistry and Exploration*. – 599 s. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- ORTEGA, L. – LUNAR, R. – GARCIA-PALOMERO, F. – MORENO, T. – MARTIN-ESTEVEZ, J. R. – PRICHARD, H. M. – FISHER, P. C. (2004): The Aguablanca Ni-Cu-PGE deposit, Southwestern Iberia: Magmatic ore-forming processes and retrograde evolution. – *Canad. Mineralogist* 42, 325–350.
- ORUŽINSKÝ, V. – KRÍBEK, B. (1981): Extractable organic compounds associated with the metamorphosed stratiform Cu-deposit of Tisová. – *Mineralium Depos.* 16, 437–446.
- PAN, Y. – XIE, Q. (2001): Extreme fractionation of platinum group elements in volcanogenic massive sulfide deposits. – *Econ. Geol.* 96, 645–651.
- PAŠAVA, J. – FRIMMEL, H. – TAIYI, L. – KOUBOVÁ, M. – MARTÍNEK, K. (2010): Extreme PGE Concentrations in the Lower Cambrian Acid Tuff Layer of the Kunyang Phosphate Deposit, Yunnan Province, South China – Possible PGE Source for Lower Cambrian Mo-Ni-Polyelement Ore Beds. – *Econ. Geol.* 105(6), 1047–1056.
- PAŠAVA, J. – VYMAZALOVÁ, A. – TORNOS, F. (2005): PGE distribution in massive sulfide deposits of the Iberian Pyrite Belt. – *Mineralium Depos.* 42(3), 309–314.
- PERTOLD, Z. – CHRT, J. – BUDIL, V. – BURDA, J. – BURDOVÁ, P. – KRÍBEK, B. – PERTOLDOVÁ, J. – GASKARTH, B. (1994): The Tisová Cu-deposit: a Besshi-type mineralization in the Krušné hory Mts., Bohemian Massif, Czech Republic. – *Monogr. Ser. Mineralium Depos.*, Berlin 31, 71–95.
- SLÁČIK, J. (1989) Analytické sledování drahých kovů skupiny platiny. In: BLUML, A. – TAČL, A.: *Mineralogicko-geochemické zhodnocení rudnin z ložiska Tisová*. – MS VVZ, Rud. doly, Příbram.