Minerály Pt-kovů na ložisku pyropu u obce Vestřev v Podkrkonoší

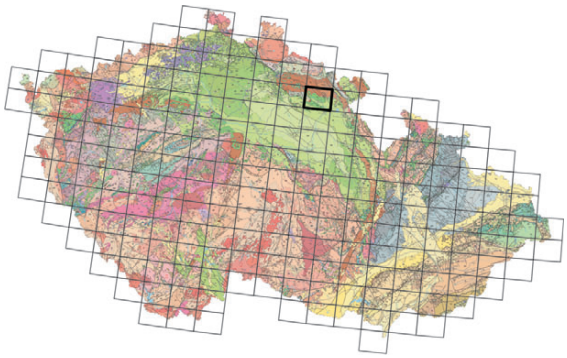
PGE-minerals in the pyrope deposit Vestřev (Krkonoše Piedmont Bassin, Czech Republic)

Jan Malec [1] – Vlasta Böhmová [2]

[1] Česká geologická služba, Geologická 6, 152 00 Praha 5; jan.malec@geology.cz
[2] Geologický ústav AV ČR, v. v. i., Rozvojová 269, 165 00 Praha 6; bohmova@gli.cas.cz

Key words: *platinum, Os-Ir-Ru minerals, hongshiit, pyrope placers, Krkonoše Piedmont Basin, Bohemian Massif*

Abstract: The very rare minerals of Ir, Os and Ru, inclusions of ferroplatinum and hongshiite, platinum grains and palladian gold vere identified by EDX- and WDX-microanalyses in the concentrates of gold from the pyrope alluvial deposit at Vestřev near Hostinné. The source rock of these minerals is not known.



(03-44 Dvůr Králové)

Geologická pozice a mineralogická charakteristika ložiska

Ložisko pyropu u obce Vestřev se nachází 3 km j. od Hostinného v aluviu Kalenského (Olešnického) potoka, který je pravostranným přítokem Labe. Bylo objeveno vyhledávacím průzkumem v letech 1986–1988 (Žežulka 1989) a těženo v období 1994–2009. Pyropy se vyskytovaly v asi 0,1–2,5 m mocné poloze holocenních jílovito-balvanitých štěrků a štěrkopísků ve spodní části aluvia. Štěrková poloha měla ostrou horní hranici a její gradační zvrstvení ukazovalo na přínos během jediného velkého splachu. Průměrná mocnost písčito-jílovité a hlinité skrývky byla 1,2 m (J. Morysek, ústní sdělení 2012). V nerovnostech podloží, tvořeného lavicemi červenohnědých arkózových pískovců s polohami jílovců (autun, vrchlabské souvrství), se místy vytvářely „kapsy“, v nichž se hromadily těžké minerály.

Valounový materiál produktivních štěrků byl asi ze dvou třetin tvořen poměrně značně oválenými horninami krkonošského krystalinika (bílé sekreční křemeny, fylity), které zřejmě pocházejí z rozplavených terciérních labských teras, jejichž relikty jsou dosud ssz. od Vestřeva na rozvodí mezi Olešnicí a Labem. Zbývající třetina valounů jsou relativně ostrohrannější permské prachovce a tzv. melafyry; poměrně často se vyskytují chalcedony, jaspisy a vzácněji i silicifikovaná dřeva.

O pouze jediné etapě sedimentace pyroponosných štěrků svědčí také to, že těžké minerály jsou koncentrovány hlavně při bázi sedimentu. Jejich obsah byl odhadován na ca 2 kg/m^3 (J. Morysek, ústní sdělení 2012). Koncentrát tvořil hlavně hematit, méně byl přítomen limonit, obsah pyropů se pohyboval okolo 10 %. Kromě toho se v akcesorickém množství vyskytovaly goethit, almandin, rutil, magnetit, turmalin, monazit, kasiterit, zirkon, apatit, titanomagnetit, ilmenit, leukoxen, baryt, vzácně i goyazit, svanbergit, kemlitzit, amfibol, pyroxen, staurolit, korund (safír), spinel a zlato; ojediněle byly nalezeny amalgam zlata a plíšek stříbra s jehlicovitými výrůstky novotvořeného akantitu (Moravec – Pauliš 1997, Moravec 2002). Ve vzorcích z pozdějších let byla nalezena i ojedinělá zrníčka slitin Au-Sn, Cu-Sn-Zn, Pb-Cu-Sn a Fe-Cr-Ni, ale v jejich případě, stejně jako u amalgamu a stříbra, jde patrně o antropogenní kontaminaci, zčásti možná přímo v těžebně. Nedávno popsaný nález diamantů (Moravec – Řídkošil 2008) je vzhledem k okolnostem nálezu nutno považovat za podvrh (J. Morysek, ústní sdělení 2012).

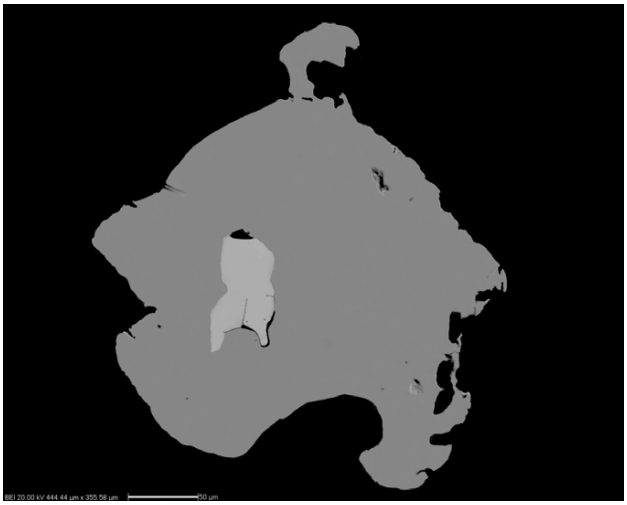
Snosové území potoka tvoří hlavně spodně permské sedimentární a vulkanické horniny. Jsou to především čistské pískovce (spodní autun) vrchlabského souvrství a různé aleuropelity, prachovce, lokálně i bitumenní jílovce s Cu-zrudněním, patřící k prosečenskému souvrství (střední autun). Menší plochu zaujímají „melafyry“, tj. bazaltandezity s polohami vulkanických brekcií a pyroklastik, uložené permským stratovulkánem v době na rozhraní sedimentace obou souvrství. Okrajově jsou přítomny staropacké arkózové pískovce s polohami slepenců (spodní část vrchlabského souvrství), cenomanské pískovce a již zmíněné relikty neogenních fluviálních štěrkopísků (Prouza – Tásler in Pešek et al. 2001). Pyropy i většina dalších těžkých minerálů pocházejí z červených až červenohnědých čistských pískovců vrchlabského souvrství. Jejich primární zdroj, tj. předpokládaná ultrabazická hornina, nebyl v celé oblasti nalezen.

Použité analytické metody

Analýzy vybraných minerálů byly prováděny EDX-mikroanalyzátory Link 860/2 v býv. Ústavu nerostných surovin

Obr. 1. Osmiridium, velikost 0,40 × 0,75 mm (zrno 2). BSE, *foto J. Malec*.

Obr. 2. Detail 0,3 mm plíšku iridosminu (zrno 6) se zarostlým osmiridiem (světlé). Rozměry snímku 0,11 × 0,15 mm, BSE, *foto J. Malec*.



Obr. 3. Inkluze osmiridia v iridosminu (nábrus zrna 6). Rozměry snímku 0,36 × 0,44 mm, BSE, *foto J. Malec*.

v Kutné Hoře a Link ISIS v laboratořích České geologické služby v Praze, obojí při urychlovacím napětí 20 kV. Snímky morfologie zrnek i fotografie nábrusů, obojí v odražených elektronech (BSE), byly zhotoveny rastrovacím elektronovým mikroskopem CamScan 3200 v ČGS v Praze. Analýzy elektronovým mikroanalyzátorem Cameca SX 100 byly provedeny v Geologickém ústavu AV ČR, v. v. i., v Praze (urychlovací napětí 15 kV, proud 10 nA, průměr elektronového svazku ca 2 μm, analytické linie OsMα, IrMβ, RuLα, PtMα, FeKα, CuKα pro slitiny Os-Ir-Ru-Fe a hongshiit, PtMβ, FeKα, RhLα, IrMα pro platinu; jako standardy použity čisté kovy Os, Ir, Ru, Pt, Rh, magnetit a kuprit). Nízké sumy některých analýz jsou patrně způsobeny rozdílností matrice standardů a zkoumaných minerálů; žádné jiné prvky v těchto místech nebyly nalezeny.

Výsledky

V odpadu po získávání šperkových granátů bylo již v roce 1995 zjištěno v jemném podílu koncentrátu těžkých minerálů nevelké množství zlata, tvořícího plíšky a plochá zrna o velikosti zpravidla pod 1 mm. Obsah zlata ve zpracovávaném štěrkopísku nelze dost dobře odhadovat, natož vyčíslit, protože bylo získáváno pouze nárazově z odpadů vypouštěných do odkaliště nebo z jejich magneticky upravených frakcí. Snad šlo o několik desítek mg/m^3, tj. množství ekonomicky zcela nezajímavé.

Při dočišťování zlata se na konci rýžování objevovala ojedinělá silně kovově lesklá zrníčka ocelově šedé, stříbřitě nebo cínově bílé barvy, která se ukázala jako slitiny platinových kovů. Kromě toho je část zlatinek tvořena paladiovým zlatem (Malec 1997 in Pašava 1998, Pašava – Jelínek 1999).

Velikost zrnek platinových kovů je většinou v rozmezí 0,15–0,5 mm, výjimečně okolo 1 mm. Jejich počet v poměru k počtu zlatinek nebyl přesněji zjišťován, ale jistě byl nejméně 1 : X000.

Vzhled zrnek všech platinových kovů je podobný. Jsou to transportem částečně až silně opracovaná plochá nebo víceméně izometrická zrnka (obr. 1), někdy s náznaky hexagonálního nebo kubického omezení. Na některých jsou patrny hluboké, hákovitě zahnuté štěpné trhliny, jiné se vyznačují hustou lístečkovitou štěpností. Vzácně se na povrchu zrn vyskytují vzájemné srůsty dvou různých platinoidů (obr. 2).

Složení platinových kovů bylo vzhledem k malé velikosti a neobyčejné vzácnosti zkoumáno zprvu jen pomocí EDX-mikroanalýz z povrchu. Ukázalo se, že nejhojnější je platina s příměsí Fe (okolo 6–8 %) a často i Rh (do 1,0 %) nebo Cu (do 0,5 %).

V řádově menším množství, tj. jako jednotlivá zrníčka, se vyskytly slitiny Os, Ir a Ru, všechny s malou příměsí Fe. Studium jejich nábrusu v odraženém světle pod rudním mikroskopem, ve zpětně odražených elektronech a pomocí EDX-analýz ukázalo, že zhruba polovina zrnek není homogenní (obr. 3 a 4) a jejich složení je značně variabilní. Jsou tvořena ostře oddělenými fázemi o rozdílných poměrech Ir, Os, Ru a Fe, které tvoří orientované lamely nebo

Tabulka 1. Chemické složení slitin Os-Ir-Ru z Vestřeva (anal.V. Böhmová)

zrno	hmot. %					atom. %					minerál	poznámky
	Os	Ir	Ru	Fe	suma	Os	Ir	Ru	Fe	suma		
1	36,01	30,84	32,45	0,57	99,87	27,80	23,56	47,15	1,49	100	rutheniridosmin	*matrix*
2	37,13	57,83	2,40	0,63	97,99	36,76	56,64	4,46	2,14	100	osmiridium	*matrix s inkluzemi Pt-Fe-(Ir,Rh)*
	61,82	35,06	2,80	0,33	100,01	60,08	33,71	5,12	1,09	100	iridosmin	*lamely a dlouhá prohnutá inkluze*
3	39,48	30,76	27,20	0,29	97,73	32,35	24,94	41,92	0,80	100	rutheniridosmin	*matrix*
	43,61	35,32	20,41	0,42	99,76	36,84	29,52	32,43	1,21	100	rutheniridosmin	*ostrůvek u okraje*
	49,79	38,58	8,53	0,99	97,89	46,37	35,55	14,94	3,14	100	rutheniridosmin	*úzká okraj. zóna v cípu zrna*
4	40,55	33,70	23,08	0,15	97,49	34,42	28,31	36,86	0,42	100	rutheniridosmin	*matrix*
5	59,38	35,57	3,91	0,10	98,96	58,06	34,42	7,19	0,33	99,999	iridosmin	*matrix*
6	54,49	43,54	1,27	0,93	100,22	52,84	41,78	2,32	3,06	100	iridosmin	*matrix*
	29,23	67,82	0,63	1,00	98,68	28,96	66,49	1,17	3,38	99,998	osmiridium	*velká inkluze*
	21,06	73,31	0,72	1,46	96,55	21,08	72,61	1,35	4,96	100	osmiridium	*tenká lamela*
7	34,06	59,67	1,92	0,50	96,14	34,61	59,99	3,66	1,74	100	osmiridium	*matrix s inkluzemi Pt-Fe-(Ir,Rh), PtCu a lamelou iridiumosmia*

Tabulka 2. Chemické složení inkluzí Pt-minerálů v zrnech osmiridia a iridosminu z Vestřeva (anal.V. Böhmová)

zrno	hmot. %					atom. %					minerál	poznámka
	Pt	Fe	Ir	Rh	suma	Pt	Fe	Ir	Rh	suma		
2	84,89	8,86	4,91	0,55	99,21	69,67	25,40	4,09	0,85	100	ferroplatina	*průměr 3 analyz. inkluzí*
7	82,67	9,51	6,74	0,66	99,58	66,70	26,78	5,52	1,01	100	ferroplatina	*průměr 2 analyz. inkluzí*
zrno	hmotn. %					atom. %						
	Pt	Cu	suma			Pt	Cu	suma				
7	72,605	23,575	96,18			50,08	49,92	100			hongshiit	*průměr 2 analyz. inkluzí*

protáhlé inkluze; některá zrna navíc obsahují hojné mikroskopické inkluze (ferroplatina, vzácně hongshiit PtCu). Pozorované fáze mají poměrně vysokou odraznost a v optickém mikroskopu se navzájem odlišují jen nesnadno. Jsou prakticky izotropní (a to i iridosmin!). Pouze inkluze osmiridia mají proti iridosminu poněkud nižší optickou odraznost a slabou bireflexi. Fáze s převahou osmia, které mají vysokou tvrdost, se proti okolí vyznačují pozitivním reliéfem (obr. 2). Poněkud lepší vzájemné odlišení jednotlivých PGE-minerálů je v odražených elektronech.

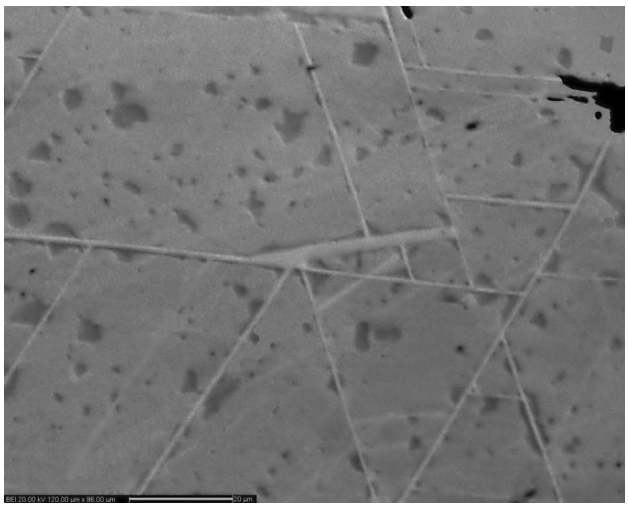
Z výsledků analýz elektronovou mikrosondou (tab. 1 a 2, obr. 5) je možno shrnout, že v zásadě jde o tři typy složení:

a) iridosmin s lamelami nebo s relativně velkými inkluzemi osmiridia,

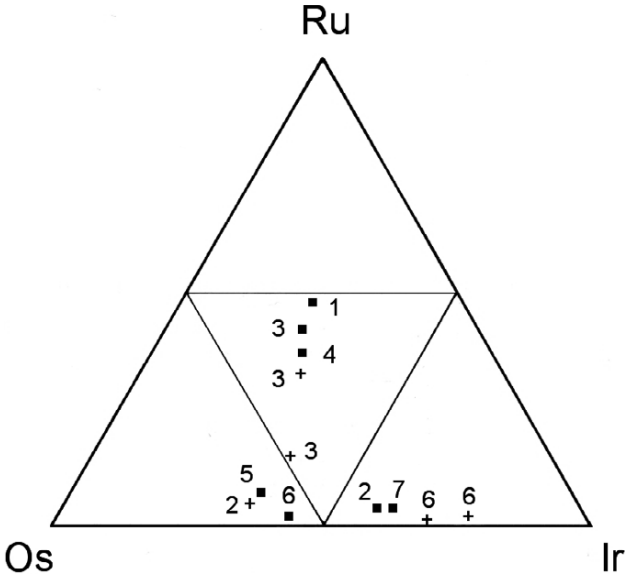
b) osmiridium s tenkými lamelami a dlouhými inkluzemi iridosminu, které se vyznačují pozitivním reliéfem; v zrnech jsou velmi hojné ca 0,001–0,01 mm velké izometrické inkluze ferroplatiny (s malou příměsí Ir a Rh) a vzácně také inkluze hongshiitu (tj. PtCu), o velikosti 0,00X mm,

c) rutheniridosmin s přibližně stejným podílem Ir, Os a Ru, který místy obsahuje ostrůvky a okrajové zóny s nižšími obsahy Ru.

Paladiové zlato tvoří jen asi čtvrtinu až třetinu vyrýžovaných zlatinek. Vyznačuje se růžově až tombakově žlutou barvou a jeho tvary často upomínají na větvičkovité agregáty zlata z oblasti historických důlních prací v rýchorském krystaliniku v okolí Svobody nad Úpou (Malec – Tásler ml. 1992). Složení zatím známe pouze z povrchu



Obr. 4. Lamely iridosmia a jemné inkluze platiny v osmiridiu (nábrus zrna 2). Rozměry snímku 0,10 × 0,12 mm, BSE, *foto J. Malec*.



Obr. 5. Složení analyzovaných fází v trojúhelníkovém diagramu Os-Ir-Ru. Čísla odpovídají analyzovaným zrnům v tabulce 1 *(čtverečky = zrna, křížky = lamely a inkluze).*

zlatinek. Kvalitativní analýzy ukazují, že poměry Au/Pd jsou proměnlivé.

Diskuse

K primárnímu zdroji nalezených minerálů Os, Ir, Ru a Pt je obtížné se vyjádřit, protože ve snosové oblasti Kalenského potoka ani v okolí podkrkonošské pánve žádná indicie známých typů PGE-mineralizací nebyla zjištěna. Ani z asociace těžkých minerálů není zřejmé, že by se nějaký takový zdroj nacházel ve snosové oblasti permských sedimentů. Nepřítomnosti jiných Pt- nebo Pd-minerálů a obsahu slitin Os-Ir-Ru by nejvíce odpovídal typ ložisek vázaných na ofiolity (např. Niž. Tagil). Teoreticky by za ofiolity mohly být považovány i ultrabazika a metabazity vulkanického komplexu železnobrodského krystalinika (Chaloupský 1989).

Zrnka Pt-minerálů i část zlatinek mají oproti pyropům zřetelně menší stupeň opracování (je to ale také menšími rozměry). Z toho by se dalo předpokládat, že minerály platinových kovů a zlato neprošly tak dlouhým transportem a pocházejí z jiné zdrojové oblasti než pyropy.

Hematit, tvořící hlavní složku koncentrátu, je nejspíš produktem diageneze permských pískovců. Jeho vzhled je jiný, než by odpovídal tzv. itabiritům, na něž jsou někdy vázány minerály Pd a Pt.

Úvaha, že akcesorické množství pyroxenu v rozsypu by mohlo naznačovat existenci hypotetických ultrabazických vyvrženin permského stratovulkánu, v nichž by se nacházely minerály Pt-kovů, je zcela spekulativní. Zdroje tohoto vulkanismu jsou příliš mělké (F. Fediuk, ústní sdělení 2012) a také žádné takové horniny zde nikdy nalezeny nebyly. Rovněž v terciérních čedičových horninách, tvořících drobná tělíska při z. hranici snosového území, se ultrabazické uzavřeniny nevyskytují.

Černé břidlice se slabým Cu-zrudněním, nacházející se v kalenském obzoru, nebyly na obsah platinoidů dosud zkoumány. V obdobných břidlicích rudnického obzoru, které ovšem ve snosové oblasti Kalenského potoka nevycházejí, jsou obsahy Pt, Pd a Rh velmi nízké, většinou pod 1–5 ppb, ojediněle dosahují až 7 ppb (Pašava 1990).

Případné ověřování obsahů PGE v čistských pískovcích i v jiných sedimentárních horninách ze zdrojové oblasti Kalenského potoka by při nepatrném obsahu platinových kovů v rozsypu nemělo velkou naději na úspěch.

Paladiové zlato ve vestřevském rozsypu je nejspíše možno spojovat s již zmíněnými relikty štěrkových teras terciérního Labe, které kromě jiného krkonošského materiálu zřejmě obsahují i materiál z výskytů málo známé zlatonosné mineralizace descendentního typu v rýchorském krystaliniku. V těchto historických dobývkách a ani v rozsypech pod nimi však zatím vedle minerálů Pd nebyly jiné nerosty platinových kovů nikde nalezeny.

K objasnění původu PGE-mineralizace snad poněkud přispěje právě prováděné izotopické stanovení absolutního stáří fází Ir-Os-Ru-Fe.

Poděkování. Práce byla součástí interního úkolu ČGS č. 332300 „Realizace dílčích částí výzkumného záměru odborem geochemie horninového prostředí II“.

Literatura

CHALOUPSKÝ, J. et al. (1989): Geologie Krkonoš a Jizerských hor. – Ústř. úst. geol., Praha.

MALEC, J. (1997): Mineralogické zpracování koncentrátu z ložiska Vestřev se zřetelem na výskyt minerálů Pt-kovů. In: PAŠAVA, J. (1998): Zdroje, transport a frakcionace platinoidů ve vybraných klasických a netradičních geologických prostředích Českého masívu. – MS Čes. geol. služba, Praha, sign. 026.1998.

MALEC, J. – TÁSLER, R. ml. (1992): Rýchorské krystalinikum. In: MORÁVEK, P. et al.: Zlato v Českém masívu. – Čes. geol. úst., Praha.

MORAVEC, B. (2002): Zajímavé nerosty z granátových náplavů v Podkrkonoší. – Minerál 10, 4, 262–268.

MORAVEC, B. – PAULIŠ, P. (1997): Těžké minerály na ložisku granátů Vestřev u Hostinného. In: Sborník ze semináře, 61–65. – Okres. muz. Čes. ráje, Turnov.

MORAVEC, B. – ŘÍDKOŠIL, T. (2008): K výskytu diamantů na ložisku Vestřev v Podkrkonoší. – Minerál 16, 5, 442–449.

PAŠAVA, J. (1990): Distribuce platinoidů v černých břidlicích Českého masívu. – Geol. Průzk. 32, 129–132.

PAŠAVA, J. – JELÍNEK, E. (1999): Zdroje, transport a frakcionace platinoidů ve vybraných geologických prostředích Českého masivu. – Zpr. geol. Výzk. v Roce 1998, 146–147. Praha.

PROUZA, V. – TÁSLER, R. (2001): Podkrkonošská pánev. In: PEŠEK, J. et al.: Geologie a ložiska svrchnopaleozoických limnických pánví České republiky, 243 s. – Čes. geol. úst., Praha.

ŽEŽULKA, M. (1989): Nové ložisko českých granátů v Podkrkonoší. – Geol. Průzk. 31, 3, 74–77.