

Výskyt asociace Hg a Tl selenidů na opuštěném uranovém ložisku Zálesí v Rychlebských horách (Česká republika)

An occurrence of Hg and Tl selenides association at the abandoned uranium deposit Zálesí, Rychlebské hory Mountains (Czech Republic)

JIŘÍ SEJKORA^{1)*}, IVO MACEK^{1,2)}, PAVEL ŠKÁCHA¹⁾³⁾, PETR PAULIŠ¹⁾⁴⁾, JAKUB PLÁŠIL⁵⁾
A VLASTIMIL TOEGEL⁶⁾

¹⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice;

*e-mail: jiri_sejkora@nm.cz

²⁾Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno

³⁾Hornické muzeum Příbram, náměstí Hynka Klíčky 293, 261 01 Příbram VI

⁴⁾Smiškovská 564, 284 01 Kutná Hora

⁵⁾Fyzikální ústav Akademie věd ČR, v.v.i., Na Slovance 2, 182 21 Praha 8

⁶⁾Medlov 251, 783 91 Uničov

SEJKORA J., MACEK I., ŠKÁCHA P., PAULIŠ P., PLÁŠIL J., TOEGEL V. (2014) Výskyt asociace Hg a Tl selenidů na opuštěném uranovém ložisku Zálesí v Rychlebských horách (Česká republika). *Bull. mineral. - petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 22, 2, 333-345. ISSN 1211-0329

Abstract

A unique mineral association with Hg and Tl selenides in quartz gangue was found at the abandoned uranium deposit Zálesí, Rychlebské hory Mountains, Czech Republic. Tiemannite forms abundant irregular aggregates up to 1 mm in size, its chemical composition corresponds to the empirical formula $(\text{Hg}_{0.97}\text{Cu}_{0.02}\text{Cd}_{0.01})_{\Sigma 1.00}(\text{Se}_{1.00}\text{S}_{0.01})_{\Sigma 1.01}$. Three types of hakite were determined on the base of chemical composition. Hg-rich hakite occurs as aggregates up to 700 μm in size and intensively altered tiemannite or as irregular grains up to 100 μm in tiemannite aggregates, its empirical formula is $(\text{Cu}_{9.22}\text{Ag}_{0.46})_{\Sigma 9.68}(\text{Hg}_{1.96}\text{Zn}_{0.02})_{\Sigma 1.98}(\text{Sb}_{4.09}\text{As}_{0.26})_{\Sigma 4.35}(\text{Se}_{12.89}\text{S}_{0.09})_{\Sigma 12.98}$. Ag-rich hakite was found only rarely as irregular grains up to 50 μm in size, its empirical formula can be expressed as $(\text{Cu}_{7.26}\text{Ag}_{1.94})_{\Sigma 9.20}\text{Hg}_{1.92}(\text{Sb}_{4.07}\text{As}_{0.32})_{\Sigma 4.39}(\text{Se}_{12.44}\text{S}_{1.06})_{\Sigma 13.50}$. Rare Cd-rich hakite forms irregular grains up to 100 μm , its chemical analyses correspond to the empirical formula $(\text{Cu}_{9.24}\text{Ag}_{0.76})_{\Sigma 10.00}(\text{Cd}_{0.61}\text{Hg}_{0.61}\text{Cu}_{0.49}\text{Fe}_{0.02})_{\Sigma 1.73}(\text{Sb}_{3.88}\text{As}_{0.17}\text{Bi}_{0.05})_{\Sigma 4.10}(\text{Se}_{11.57}\text{S}_{1.60})_{\Sigma 13.17}$. Bukovite was found as rare crystals up to 20 μm in size in hakite aggregates or grains up to 30 μm in size in clausthalite or up to 10 μm in size in klockmannite. Its chemical composition corresponds to the empirical formula $(\text{Tl}_{1.98}\text{Pb}_{0.01})_{\Sigma 1.99}(\text{Cu}_{2.97}\text{Ag}_{0.01})_{\Sigma 2.98}\text{Fe}_{0.97}(\text{Se}_{3.75}\text{S}_{0.32})_{\Sigma 4.07}$. A new unnamed Ag-Cu-Tl selenide with the ideal formula $\text{AgCu}_5\text{TlSe}_4$ forms rare irregular grains up to 80 μm in size in umangite or tiemannite aggregates. Its empirical formula can be expressed as $\text{Ag}_{1.09}\text{Cu}_{4.97}\text{Tl}_{0.94}\text{Se}_{4.00}$. Naumannite was found as aggregates up to 200 μm in size, in some cases intensively altered klockmannite, its chemical analyses corresponds to the empirical formula $(\text{Ag}_{2.00}\text{Cu}_{0.02})_{\Sigma 2.02}\text{Se}_{0.98}$. Eucairite was found as grains up to 200 μm in size, in some cases its grains are altered by umangite, its empirical formula is $\text{Ag}_{1.01}\text{Cu}_{1.02}\text{Se}_{0.97}$. A new unnamed Ag-Cu-Bi selenide with the ideal formula $\text{Ag}_4\text{Cu}_3\text{BiSe}_5$ occurs as oval aggregates up to 100 μm in length in eucairite aggregates. Its chemical composition corresponds to the empirical formula $\text{Ag}_{3.91}(\text{Cu}_{3.07}\text{Tl}_{0.01})_{\Sigma 3.08}\text{Bi}_{1.02}(\text{Se}_{4.91}\text{S}_{0.08})_{\Sigma 4.99}$. A new unnamed Ag-Cu selenide with the ideal formula AgCu_3Se_3 , was found as aggregates up to 40 μm replacing older klockmannite. Its empirical formula can be expressed as $\text{Ag}_{1.07}\text{Cu}_{2.90}(\text{Se}_{2.73}\text{S}_{0.29})_{\Sigma 3.02}$. Clausthalite forms in studied samples only rare relics up to 300 μm intensively replaced by supergene molybdomenite, its chemical analyses corresponds to the empirical formula $(\text{Pb}_{0.98}\text{Ag}_{0.01}\text{Bi}_{0.01}\text{Tl}_{0.01})_{\Sigma 1.01}\text{Se}_{0.99}$. Eskebornite occurs as supergene altered aggregates up to 50 μm in size, its empirical formula is $\text{Cu}_{1.06}\text{Fe}_{0.95}(\text{Se}_{1.79}\text{S}_{0.21})_{\Sigma 2.00}$. Klockmannite was found as irregular aggregates up to 200 μm in size, partly replaced by naumannite or unnamed Ag-Cu selenide, its empirical formula can be expressed as $(\text{Cu}_{0.99}\text{Ag}_{0.02})_{\Sigma 1.01}(\text{Se}_{0.93}\text{S}_{0.06})_{\Sigma 0.99}$. Umangite forms irregular aggregates up to 100 μm in size, which partly replaced older eucairite and an unnamed Ag-Cu-Tl selenide, its empirical formula is $\text{Cu}_{3.01}(\text{Se}_{1.95}\text{S}_{0.03})_{\Sigma 1.98}$. The studied selenide association was formed in the low temperature (below 112 °C) conditions and later it was strongly altered by supergene processes (origin of molybdomenite, chalcocomenite, schmiederite, demesmaeckerite, kasolite, hydrated U-Pb oxihydroxides and probably olsacherite).

Key words: tiemannite, hakite, bukovite, unnamed $\text{AgCu}_5\text{TlSe}_4$, naumannite, eucairite, unnamed $\text{Ag}_4\text{Cu}_3\text{BiSe}_5$, unnamed AgCu_3Se_3 , clausthalite, eskebornite, klockmannite, umangite, selenide mineralization, chemical composition, uranium deposits, Zálesí deposit, Rychlebské hory Mts., Czech Republic

Obdrženo: 3. 11. 2014; přijato: 5. 12. 2014

Úvod

Opuštěné uranové ložisko Zálesí se nachází ve střední části Rychlebských hor, v. od obce Zálesí, jv. od obce Travná a cca 8 km jz. od Javorníka ve Slezsku (Česká republika). Objeveno bylo v roce 1957 emanačním průzkumem při regionální prospekci Jáchymovských dolů n. p. a dobýváno v letech 1958 - 1968. Rudní zóna byla rozfárána v pěti horizontech ze tří štol (č. 1, 2 a 3) a ze slepé jámy vyražené ze štoly č. 3. V oblasti výchozových partií žilných struktur byly jejich nejsvrchnější části odkryty pomocí mělkých prospekčních rýh a šachtic. Kromě dvou rudních těles bylo důlními pracemi sledováno přes 30 žil a odžilků, z nichž 23 bylo dobýváno. Na pěti patrech bylo celkem vyraženo 23.6 km horizontálních důlních děl a vytěženo bylo kolem 400 t uranu (Pluskal 1992; Cimala 1997). Po ukončení těžby uranu byl proveden průzkum na rudy Cu, zjištěné bilanční zrudnění je však velmi nepravidelné a ověřené zásoby malé (Fojt et al. 1971).

Geologická situace ložiska

Po geologické stránce je ložisko Zálesí vázáno na styk parametamorfik ladecko-travenského pásma stroňské skupiny s novovilémovským sektorem sněžnických rul. Rudní mineralizace je vyvinuta v bazální části tohoto pásma, které je petrograficky velmi pestré - zastoupeny jsou amfibolity, amfibolové a amfibol-biotitové břidlice, mramory a v menší míře i erlany, svory, ruly, kvarcity a žily lamprofyrů. Primární zrudnění křemen-uraninit-karbonátového typu s lokálními výskyty arsenidů Ni a Co a častým chalkopyritem je vyvinuto v podobě řady subparalelních žil s generelním směrem SSZ - JJV a úklonem 60 - 90° k VSV. Mocnost zjištěných žil kolísá od mm do m rozměrů. Při těžbě bylo na ložisku zastiženo 25 významnějších žil s řadou odžilků, prakticky však bylo těženo zrudnění vázáno na pět hlavních žil (Pavel, č. 4, 7, 11 a 13). Vedle žilné mineralizace je na ložisku vyvinuto i metasomatické zrudnění v silně karbonatizovaných krystalických břidlicích. Dobýváno bylo i „rudní těleso“ T2 tvořené metasomatickým zatlačením krystalických vápenců a v menší míře i rul a svorů křemenem s rudními komponenty a těleso Gábor, kde bylo uranové zrudnění vyvinuto v plochách foliace amfibolových hornin a puklinách na ně kolmých (Šuráň, Veselý 1982; Cimala 1997).

Na ložisku byla rozlišena tři primární mineralizační stadia, odpovídající třem rozdílným minerálními asociacím: uraninitové, arsenidové a sulfidické (Fojt et al. 2005).

Nejstarší **uraninitové stadium** je spojené především s hlavním primárním nositelem uranu – uraninitem. Typické pro toto stadium jsou i minerál blízký coffinitu, hematit, fluorit a clausthalit s dalšími selenidy - naumannitem, bohdanowiczitem, nepojmenovaným Bi_4Se_3 (Sejkora et al. 2006), watkinsonitem (Topa et al. 2010), novým minerálem lithochlebitem (Sejkora et al. 2011) a Cu-selenidy (Sejkora et al. 2012). Velmi hojným minerálem je chalkopyrit, jenž jako nejmladší složka této asociace vystupuje spolu s kalcitem. V asociaci s chalkopyritem se objevuje pyrit a markazit. Z dalších minerálů tohoto stadia jmenujme sfalerit a chalkozín. Z nerudných minerálů jsou zastoupeny křemen, kalcit a dolomit.

Následující je **arsenidové stadium**, kde je žilovina reprezentována hlavně dolomitem, mnohdy intenzivně zatlačovaným mladším kalcitem, méně rozšířen je křemen. Nejstaršími minerály tohoto stadia jsou ryzí kovy - stříbro a bismut, které sloužily jako krystalizační základ arsenidů, které na ně narůstají a zcela je obklopují. Stří-

bro však bylo následnými mineralizačními procesy téměř beze zbytku vylouženo. Bezprostřední vnitřní okraj obalových perimorfóz tvoří löllingit lemovaný Ni-kobaltinem. Vše bývá obklopeno rammelsbergitem. Podstatně vzácnější bismut obklopují zonálně vyvinuté arsenidy a sulfoarsenidy. Rámcově sleduje krystalizace arsenidů vývojovou řadu od monoarsenidů (nikelín) přes diarsenidy (rammelsbergit-safflorit) k triarsenidům (skutterudit). Spolu s nimi jsou místy zastoupeny i sulfoarsenidy (Ni-kobaltin, glaukodot a arsenopyrit). Sulfidy s niklem a kobaltem (Ni-pyrit, bravoit) patří k nejmladším součástem arsenidového stadia (Fojt 1972; Fojt et al. 2005). Vzácně byla v agregátech ryzího bismutu zjištěna i mikroskopická zrna selenidů pravděpodobně izomorfní řady ikonolit-laitakarit (Fojt, Škoda 2005).

Nejmladší, **sulfidické stadium** (pyrit, sfalerit, chalkopyrit, galenit aj.) s převládajícím kalcitem, je zastoupeno na ložisku jen v malé míře a pouze na žilách relativně větších mocností. Jde o některé partie žil č. 4, 7, 11 a 13 v hloubkovém horizontu 2. až 3. patra (Fojt 1993; Fojt et al. 2005).

Na ložisku je dále vyvinuta velmi bohatá **supergenní mineralizace**, zejména minerálů U, Cu, Co, Ni, As a Se včetně nově popsaného minerálu zálesiitu (Sejkora et al. 1999); zjištěny zde byly minerální asociace vznikající jak v podmínkách supergenní zóny *in-situ* (Pauliš, Zíma 1982; Mrázek, Novák 1984; Sejkora et al. 2004, 2007, 2008; Pauliš et al. 2012, 2014), tak i (sub)recentní asociace vznikající zvětráváním v podmínkách opuštěných důlních chodeb (Frost et al. 2009, 2010a,b; Plášil et al. 2008; Sejkora et al. 2007, 2008).

Metodika výzkumu

Povrchová morfologie vzorků byla sledována v dopadajícím světle pomocí optického mikroskopu SMZ1500. Nábrusy studovaných vzorků byly pro výzkum v odraženém světle a následné chemické analýzy připraveny standardním leštěním pomocí diamantové suspenze. Optické vlastnosti v odraženém světle byly studovány pomocí mikroskopu Nikon Eclipse ME600.

Chemické složení studovaných minerálních fází bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha, analytik I. Macek a J. Sejkora) za podmínek: WD analýza, 25 kV, 20 nA, průměr svazku elektronů 1 μm , použité standardy: Ag (AgLa), Au (AuMa), Bi (BiM β), CdTe (CdLa), Co (CoKa), chalkopyrit (CuKa), FeS_2 (FeKa, SKa), HgTe (HgMa), NiAs (NiKa, AsLa), PbS (PbMa), PbSe (SeLa), PbTe (TeLa), Sb_2S_3 (SbLa), Tl(BrI) (TILa) a ZnS (ZnKa). 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).

Charakteristika zjištěné mineralizace

Nově studovaný materiál pochází ze zbytků hald v oblasti povrchových výchozů struktury Pavel a dalších žil cca 450 m východně od ústí bývalé štoly č. 1 (1.5 km jv. od obce Zálesí), které byly sledovány z povrchu více než 10 nehlubokými šachticemi („šurfy“) pravděpodobně v první etapě průzkumu ložiska Zálesí v letech 1957 - 1959 (Janata, Zachař 2007). Na podzim roku 2014 byly zbytky haldového materiálu v této oblasti v rámci rekultivačních prací odtěženy. První výsledky výzkumu této mineraliza-

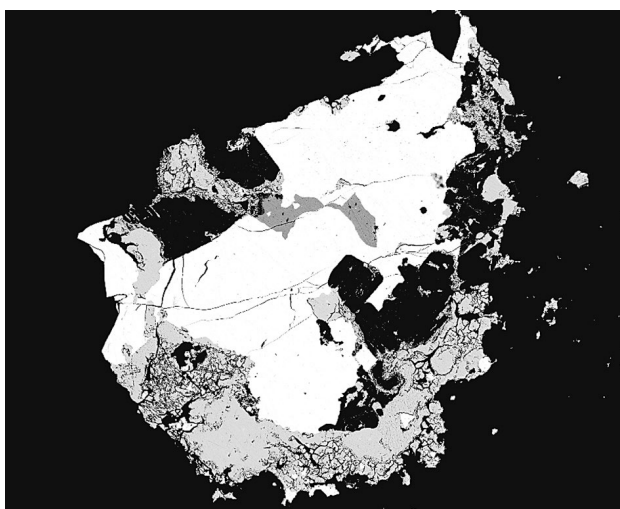
ce byly prezentovány na konferenci CEMC 2014 (Sejkora et al. 2014).

Studované vzorky jsou tvořeny žilnou výplní složenou z drobně krystalického bílého až šedavého křemene, z primárních minerálů byla vedle selenidů zjištěna nehojná drobná zrna chalkopyritu a relikty alterovaného uraninitu. Charakteristickým rysem studovaného materiálu je vysoký stupeň jeho postižení supergenními procesy, zjištěny byly výskyty molybdomenitu, chalkomenitu, schmiederitu, demesmaekeritu, kasolitu, hydratovaných oxihydroxidů U-Pb a pravděpodobného olsacheritu.

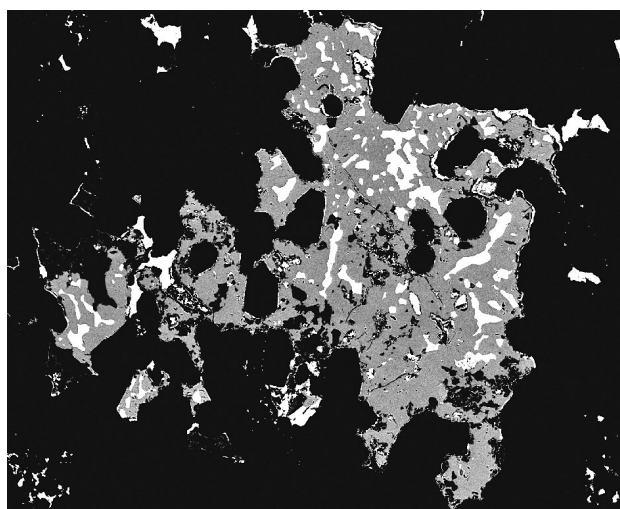
Selenidy Hg

Tiemannit patří ve studované asociaci k hojnějším selenidům, vytváří nepravidelné agregáty ojedinele o velikosti až do 1 mm (obr. 1) se zarůstajícím hakitem, zjištěn byl i jako hojně relikty v agregátech hakitu (obr. 2). V asociaci s tiemannitem byly zjištěny eukairit, kloekmannit, umangit, bukovit, Ag-Cu-Tl selenid; ze supergenních minerálů pak molybdomenit a chalkomenit.

Chemické složení tiemannitu (tab. 1) je relativně prosté, oproti ideálnímu vzorci HgSe byly zjištěny minoritní obsahy Cu (do 0.10 *apfu*), Cd, Ag (do 0.02 *apfu*) a Fe (do 0.01 *apfu*). V aniontu byly zjištěny jen minimální obsahy S (do 0.02 *apfu*) izomorfně zastupující dominantní Se.



Obr. 1 Agregát tiemannitu (bílý) se zarostlými zrny hakitu (tmavěji šedý, obrůstáný supergenním molybdomenitem (světle šedý), Zálesí, šířka obrázku 800 μm , BSE foto J. Sejkora.

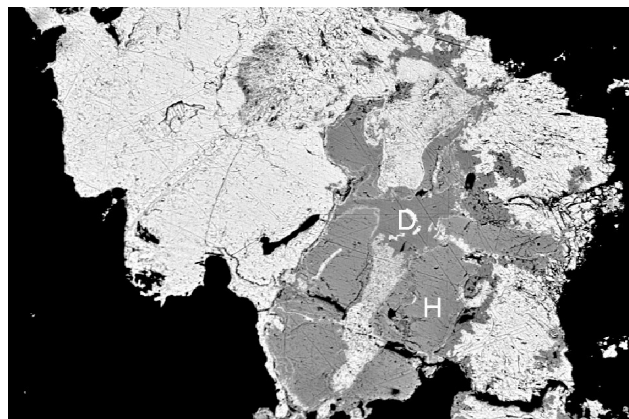


Obr. 2 Relikty tiemannitu (bílý) v agregátu hakitu (šedý), Zálesí, šířka obrázku 1000 μm , BSE foto J. Sejkora.

Tabulka 1 Chemické složení tiemannitu ze Zálesí (hm. %)

| | mean | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|-------------|--------|-------|-------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ag | 0.12 | 0.00 | 0.11 | 0.11 | 0.12 | 0.08 | 0.06 | 0.14 | 0.13 | 0.45 | 0.07 | 0.04 | 0.10 |
| Fe | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.18 | 0.00 | 0.00 | 0.20 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Pb | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.08 | 0.00 | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Cd | 0.21 | 0.22 | 0.69 | 0.17 | 0.41 | 0.74 | 0.23 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Hg | 70.56 | 68.73 | 69.25 | 69.37 | 69.78 | 69.79 | 69.82 | 70.51 | 70.92 | 71.38 | 72.05 | 72.46 | 72.57 |
| Cu | 0.35 | 0.12 | 0.07 | 1.49 | 0.90 | 0.13 | 1.31 | 0.63 | 0.23 | 0.74 | 0.00 | 0.30 | 0.00 |
| Bi | 0.02 | 0.21 | 0.11 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Se | 28.79 | 29.77 | 29.23 | 29.04 | 29.62 | 28.64 | 28.59 | 28.20 | 28.78 | 28.37 | 28.07 | 27.46 | 27.88 |
| S | 0.07 | 0.09 | 0.06 | 0.06 | 0.05 | 0.07 | 0.06 | 0.18 | 0.05 | 0.10 | 0.03 | 0.09 | 0.05 |
| total | 100.16 | 99.13 | 99.53 | 100.41 | 100.88 | 99.45 | 100.26 | 99.73 | 100.11 | 101.09 | 100.22 | 100.36 | 100.60 |
| Ag | 0.003 | 0.000 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.002 | 0.002 | 0.003 | 0.003 | 0.011 | 0.002 | 0.001 | 0.003 |
| Fe | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.009 | 0.000 | 0.000 | 0.009 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Pb | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.000 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Cd | 0.005 | 0.005 | 0.017 | 0.004 | 0.010 | 0.018 | 0.006 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Hg | 0.967 | 0.942 | 0.951 | 0.929 | 0.936 | 0.963 | 0.943 | 0.968 | 0.976 | 0.969 | 1.003 | 1.008 | 1.009 |
| Cu | 0.015 | 0.005 | 0.003 | 0.063 | 0.038 | 0.006 | 0.056 | 0.027 | 0.010 | 0.032 | 0.000 | 0.013 | 0.000 |
| Bi | 0.000 | 0.003 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Σ Me | 0.991 | 0.956 | 0.975 | 1.007 | 0.987 | 0.989 | 1.015 | 1.000 | 0.989 | 1.013 | 1.005 | 1.022 | 1.011 |
| Se | 1.002 | 1.037 | 1.020 | 0.988 | 1.009 | 1.004 | 0.980 | 0.984 | 1.006 | 0.979 | 0.993 | 0.970 | 0.985 |
| S | 0.006 | 0.007 | 0.005 | 0.005 | 0.004 | 0.006 | 0.005 | 0.016 | 0.005 | 0.008 | 0.002 | 0.008 | 0.004 |
| Se+S | 1.009 | 1.044 | 1.025 | 0.993 | 1.013 | 1.011 | 0.985 | 1.000 | 1.011 | 0.987 | 0.995 | 0.978 | 0.989 |

Koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 2 *apfu*; mean - průměr 47 bodových analýz; 1-12 - reprezentativní bodové analýzy.



Obr. 3 Agregáty hakitu (světlejší šedý - H) zarůstající do molybdomenitu (bělavý) a demesmaekeritu (tmavěji šedý - D), Zálesí, šířka obrázku 200 μm , BSE foto R. Škoda.

Jeho empirický vzorec (průměr 47 bodových analýz) je možno na bázi 2 *apfu* vyjádřit jako $(\text{Hg}_{0.97}\text{Cu}_{0.02}\text{Cd}_{0.01})_{\Sigma 1.00}(\text{Se}_{1.00}\text{S}_{0.01})_{\Sigma 1.01}$.

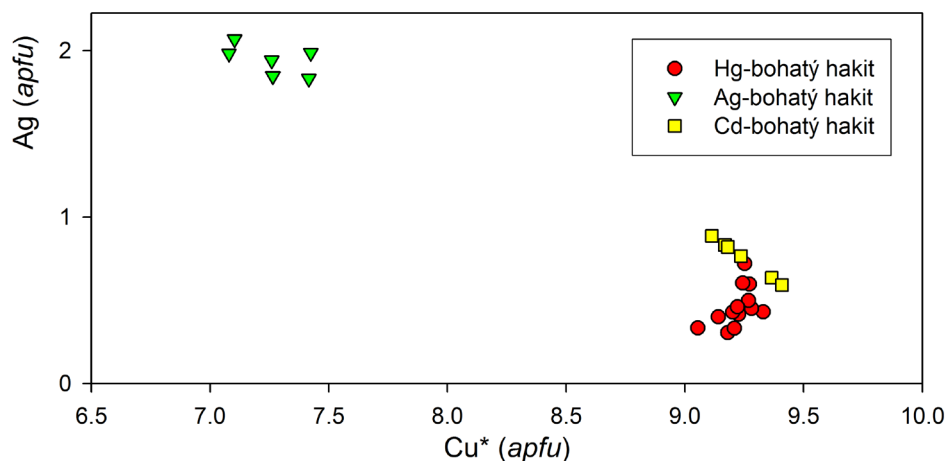
Hakit byl zjištěn jako mikroskopická zrna na několika vzorcích, na základě jeho chemického složení byly vyčleněny tři typy hakitu. Nejčastějším typem je **Hg-bohatý hakit**, který vytváří až 700 μm velké agregáty intenzivně alterující starší tiemannit (obr. 2), zjištěn byl i jako nepravidelná zrna o velikosti do 100 μm zarůstající do agregátů tiemannitu (obr. 1). V asociaci s tímto typem hakitu byly zjištěny bukovit, umangit a supergenní molybdomenit. **Ag-bohatý hakit** byl zjištěn jen ojediněle jako nepravidelná alterovaná zrna o velikosti do 50 μm srůstající se supergenním molybdomenitem, v asociaci vystupuje i tiemannit. **Cd-bohatý hakit** vytváří nepravidelná zrna o velikosti do 100 μm s alterovanými okraji (obr. 3) v asociaci se supergenním molybdomenitem, demesmaekeritem, kassiteritem a pravděpodobným olsacheritem.

Hakit je Se-Sb-dominantním členem skupiny tetradritu,

Tabulka 2 Chemické složení Hg-bohatého hakitu ze Zálesí (hm. %)

| | mean | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ag | 1.92 | 1.28 | 1.39 | 1.39 | 1.66 | 1.72 | 1.81 | 1.79 | 1.89 | 2.08 | 2.52 | 2.56 | 3.01 |
| Zn | 0.06 | 0.10 | 0.06 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.10 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Hg | 15.30 | 15.00 | 15.64 | 14.94 | 15.58 | 15.34 | 15.69 | 15.38 | 15.65 | 14.88 | 15.53 | 15.26 | 14.71 |
| Cu | 22.76 | 22.73 | 22.68 | 22.25 | 22.31 | 22.58 | 22.85 | 22.90 | 22.99 | 22.79 | 23.05 | 23.13 | 22.81 |
| Sb | 19.34 | 19.95 | 19.71 | 19.15 | 19.15 | 19.72 | 19.86 | 19.26 | 18.14 | 19.19 | 19.88 | 19.53 | 18.58 |
| As | 0.76 | 0.73 | 0.71 | 0.72 | 0.72 | 0.74 | 0.64 | 0.75 | 1.47 | 0.59 | 0.58 | 0.70 | 0.73 |
| Se | 39.53 | 40.14 | 39.65 | 40.49 | 39.44 | 38.98 | 39.54 | 39.11 | 39.23 | 39.38 | 39.23 | 39.81 | 39.39 |
| S | 0.11 | 0.07 | 0.06 | 0.10 | 0.08 | 0.09 | 0.16 | 0.07 | 0.22 | 0.15 | 0.11 | 0.13 | 0.12 |
| total | 99.78 | 100.00 | 99.89 | 99.11 | 99.01 | 99.24 | 100.64 | 99.33 | 99.64 | 99.13 | 100.90 | 101.12 | 99.35 |
| Ag | 0.459 | 0.305 | 0.331 | 0.333 | 0.401 | 0.414 | 0.429 | 0.430 | 0.449 | 0.499 | 0.597 | 0.603 | 0.720 |
| Cu | 9.221 | 9.181 | 9.209 | 9.055 | 9.140 | 9.226 | 9.201 | 9.330 | 9.280 | 9.268 | 9.271 | 9.244 | 9.251 |
| Ag+Cu | 9.681 | 9.486 | 9.540 | 9.388 | 9.541 | 9.640 | 9.630 | 9.759 | 9.729 | 9.767 | 9.868 | 9.846 | 9.971 |
| Zn | 0.022 | 0.039 | 0.025 | 0.026 | 0.027 | 0.027 | 0.038 | 0.027 | 0.027 | 0.027 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Hg | 1.964 | 1.920 | 2.011 | 1.926 | 2.022 | 1.985 | 2.001 | 1.985 | 2.002 | 1.917 | 1.979 | 1.932 | 1.890 |
| Zn+Hg | 1.986 | 1.959 | 2.036 | 1.953 | 2.050 | 2.012 | 2.039 | 2.012 | 2.029 | 1.944 | 1.979 | 1.932 | 1.890 |
| Sb | 4.091 | 4.205 | 4.176 | 4.069 | 4.093 | 4.205 | 4.173 | 4.095 | 3.821 | 4.075 | 4.173 | 4.073 | 3.933 |
| As | 0.260 | 0.250 | 0.245 | 0.247 | 0.249 | 0.255 | 0.220 | 0.258 | 0.503 | 0.204 | 0.196 | 0.238 | 0.250 |
| Sb+As | 4.350 | 4.455 | 4.420 | 4.316 | 4.342 | 4.460 | 4.393 | 4.353 | 4.324 | 4.278 | 4.369 | 4.311 | 4.183 |
| Se | 12.892 | 13.046 | 12.955 | 13.263 | 13.001 | 12.816 | 12.811 | 12.820 | 12.745 | 12.893 | 12.695 | 12.805 | 12.859 |
| S | 0.091 | 0.054 | 0.048 | 0.081 | 0.066 | 0.072 | 0.127 | 0.055 | 0.173 | 0.118 | 0.089 | 0.106 | 0.096 |
| Se+S | 12.983 | 13.100 | 13.003 | 13.343 | 13.067 | 12.888 | 12.938 | 12.875 | 12.918 | 13.010 | 12.784 | 12.911 | 12.956 |

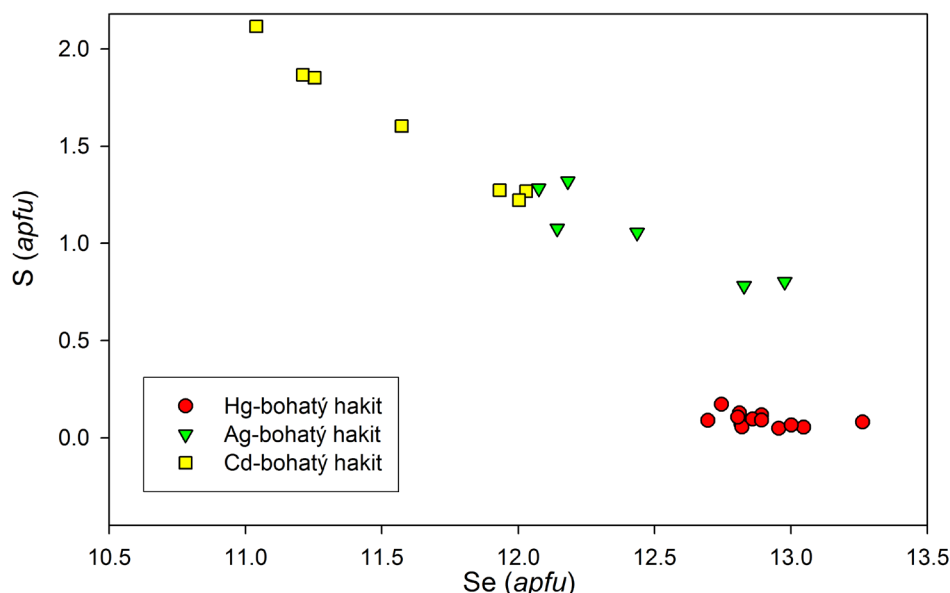
Koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 29 *apfu*; mean - průměr 12 bodových analýz.



Obr. 4 Graf obsahů Cu (pouze Cu^{1+} v trigonální a tetraedrické pozici) vs. Ag (*apfu*) pro hakit ze Zálesí.

jejíž obecný vzorec je možno podle Sacka, Louckse (1985), Johnsona et al. (1986), Lynche (1989) a Foita, Ulbrichta (2001) zjednodušeně vyjádřit jako $^{III}(Cu,Ag)_6^{IV}[(Cu,Ag)_4(Fe,Zn,Cu,Hg,Cd)]_{2-3.6}(Sb,As,Bi,Te)_4(S,Se)_{13}$. Při studiu chemického složení byly rozlišeny tři odlišné typy hakitu. První, který můžeme označit jako **Hg-bohatý hakit** (tab. 2), se vyznačuje jen minoritním obsahem Ag (do 0.72 *apfu*) v tri-

gonální pozici (obr. 4), v tetraedrické pozici je zcela převládajícím dvojmocným prvkem Hg, Sb je částečně izomorfně substituováno As (do 0.50 *apfu*) a v aniontu vystupují jen minimální obsahy S (do 0.17 *apfu* - obr. 5). Složení tohoto typu hakitu můžeme na bázi 29 *apfu* vyjádřit empirickým vzorcem $(Cu_{9.22}Ag_{0.46})_{\Sigma 9.68}(Hg_{1.96}Zn_{0.02})_{\Sigma 1.98}(Sb_{4.09}As_{0.26})_{\Sigma 4.35}(Se_{12.89}S_{0.09})_{\Sigma 12.98}$. Druhým typem je **Ag-bohatý hakit** (tab. 3),

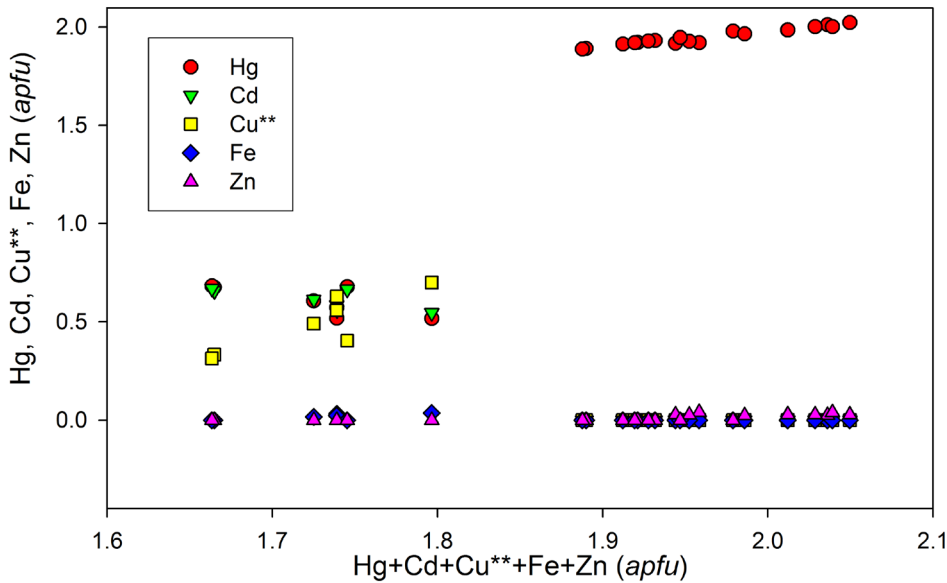


Obr. 5 Graf obsahů Se vs. S (*apfu*) pro hakit ze Zálesí.

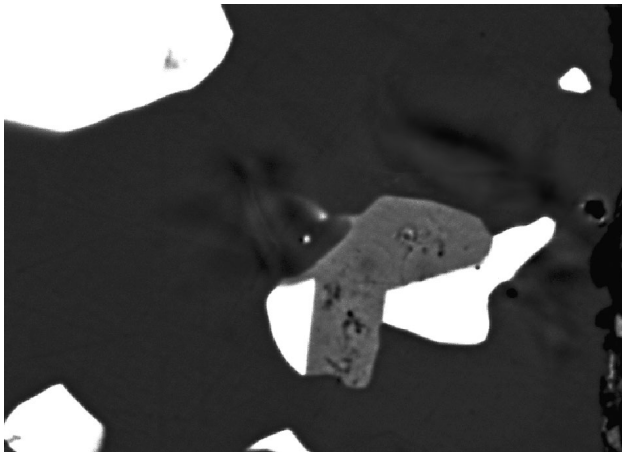
Tabulka 3 Chemické složení Ag- a Cd-bohatého hakitu ze Zálesí (hm. %)

| | Ag-bohatý hakit | | | | | | Cd-bohatý hakit | | | | | | |
|---------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | mean | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | mean | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Ag | 8.05 | 7.69 | 7.75 | 8.04 | 8.29 | 8.50 | 3.45 | 2.92 | 2.72 | 3.78 | 3.72 | 3.63 | 3.96 |
| Fe | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.09 | 0.08 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Cd | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 2.89 | 2.61 | 2.68 | 2.77 | 3.06 | 3.07 | 3.12 |
| Hg | 14.81 | 15.21 | 15.00 | 14.25 | 14.96 | 14.61 | 5.09 | 4.41 | 4.42 | 4.83 | 5.63 | 5.58 | 5.66 |
| Cu | 17.74 | 18.35 | 17.97 | 16.93 | 18.25 | 17.19 | 25.89 | 27.25 | 27.18 | 26.02 | 25.06 | 25.02 | 24.83 |
| Sb | 19.07 | 19.48 | 19.96 | 17.96 | 19.63 | 18.30 | 19.77 | 19.21 | 19.39 | 19.65 | 20.08 | 19.94 | 20.32 |
| Bi | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.47 | 0.58 | 0.63 | 0.58 | 0.33 | 0.35 | 0.33 |
| As | 0.91 | 0.99 | 0.75 | 0.99 | 0.79 | 1.03 | 0.53 | 1.05 | 1.20 | 0.65 | 0.08 | 0.07 | 0.14 |
| Se | 37.76 | 37.12 | 37.44 | 38.56 | 37.09 | 38.58 | 38.28 | 37.86 | 37.71 | 36.70 | 39.42 | 38.70 | 39.28 |
| S | 1.30 | 1.60 | 1.65 | 0.97 | 1.34 | 0.95 | 2.15 | 2.53 | 2.55 | 2.86 | 1.69 | 1.68 | 1.62 |
| total | 99.63 | 100.44 | 100.51 | 97.69 | 100.35 | 99.17 | 98.55 | 98.51 | 98.55 | 97.89 | 99.06 | 98.03 | 99.26 |
| Ag | 1.941 | 1.831 | 1.845 | 1.980 | 1.987 | 2.068 | 0.764 | 0.634 | 0.591 | 0.831 | 0.832 | 0.819 | 0.886 |
| Cu* | 7.259 | 7.416 | 7.264 | 7.079 | 7.424 | 7.103 | 9.236 | 9.366 | 9.409 | 9.169 | 9.168 | 9.181 | 9.114 |
| Ag+Cu* | 9.201 | 9.247 | 9.110 | 9.060 | 9.411 | 9.171 | 10.000 | 10.000 | 10.000 | 10.000 | 10.000 | 10.000 | 10.000 |
| Fe | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.015 | 0.036 | 0.032 | 0.023 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Cd | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.613 | 0.545 | 0.561 | 0.586 | 0.656 | 0.665 | 0.669 |
| Hg | 1.919 | 1.947 | 1.921 | 1.888 | 1.928 | 1.912 | 0.606 | 0.516 | 0.518 | 0.572 | 0.676 | 0.677 | 0.681 |
| Cu** | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.491 | 0.699 | 0.630 | 0.558 | 0.333 | 0.403 | 0.313 |
| Fe+Cd+Hg+Cu** | 1.919 | 1.947 | 1.921 | 1.888 | 1.928 | 1.912 | 1.725 | 1.797 | 1.739 | 1.739 | 1.665 | 1.745 | 1.664 |
| Sb | 4.073 | 4.109 | 4.212 | 3.921 | 4.168 | 3.946 | 3.875 | 3.702 | 3.739 | 3.834 | 3.974 | 3.986 | 4.028 |
| Bi | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.053 | 0.066 | 0.070 | 0.066 | 0.038 | 0.041 | 0.038 |
| As | 0.316 | 0.339 | 0.255 | 0.352 | 0.274 | 0.361 | 0.169 | 0.330 | 0.374 | 0.206 | 0.025 | 0.022 | 0.045 |
| Sb+Bi+As | 4.389 | 4.448 | 4.468 | 4.273 | 4.442 | 4.308 | 4.098 | 4.097 | 4.184 | 4.105 | 4.037 | 4.049 | 4.111 |
| Se | 12.436 | 12.075 | 12.182 | 12.977 | 12.143 | 12.828 | 11.573 | 11.254 | 11.210 | 11.040 | 12.029 | 11.932 | 12.003 |
| S | 1.055 | 1.282 | 1.320 | 0.802 | 1.076 | 0.781 | 1.604 | 1.852 | 1.867 | 2.116 | 1.269 | 1.273 | 1.222 |
| Se+S | 13.491 | 13.358 | 13.502 | 13.780 | 13.219 | 13.609 | 13.177 | 13.106 | 13.077 | 13.156 | 13.298 | 13.205 | 13.225 |

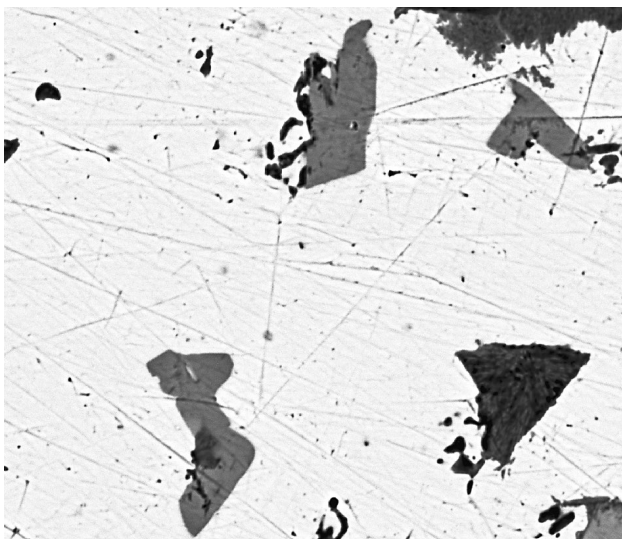
Koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 29 *apfu*; mean - průměr 5 a 6 bodových analýz; Cu* - obsah Cu^{1+} v trigonální a tetraedrické pozici; Cu** - obsah Cu^{2+} v tetraedrické pozici.



Obr. 6 Graf zastoupení jednotlivých Me^{2+} prvků (apfu) v hakitu ze Zálesí.



Obr. 7 Zrno bukovitu (šedý) srůstající s tiemannitem (bílý) v agregátu hakitu (tmavě šedý), Zálesí, šířka obrázku 60 μm , BSE foto J. Sejkora.



Obr. 8 Inkluze bukovitu (světleji šedý) v clausenthalitu (bílý); tmavě šedé zrno náleží molybdomenitu, Zálesí, šířka obrázku 110 μm , BSE foto J. Sejkora.

v jehož trigonální pozici je vedle Cu významněji zastoupeno Ag (do 2.07 apfu - obr. 4), jediným dvojmocným prvkem v tetraedrické pozici je Hg, obsahy As byly zjištěny do 0.36 apfu a v aniontu se významněji uplatňuje vedle dominantního Se i S (do 1.32 apfu - obr. 5). Jeho chemické složení je možno na bázi 29 apfu vyjádřit empirickým vzorcem $(\text{Cu}_{7.26}\text{Ag}_{1.94})_{\Sigma 9.20}\text{Hg}_{1.92}(\text{Sb}_{4.07}\text{As}_{0.32})_{\Sigma 4.39}(\text{Se}_{12.44}\text{S}_{1.06})_{\Sigma 13.50}$. Třetí typ, **Cd-bohatý hakit** (tab. 3) se od obou předchozích výrazně odlišuje obsahy dvojmocných prvků v tetraedrické pozici (obr. 6), obsahy Hg jsou zde výrazně nižší (jen do 0.68 apfu), naopak se zde významně objevuje Cd (do 0.67 apfu) a Cu^{2+} (vypočtené obsahy do 0.70 apfu). Sb je vedle As (do 0.37 apfu) minoritně zastupován i Bi (do 0.07 apfu). Zjištěné obsahy S v aniontu (do 2.11 apfu) jsou vyšší než u obou dvou předchozích typů hakitu (obr. 5). Složení Cd-bohatého hakitu je možno na bázi 29 apfu vyjádřit empirickým vzorcem $(\text{Cu}_{9.24}\text{Ag}_{0.76})_{\Sigma 10.00}(\text{Cd}_{0.61}\text{Hg}_{0.61}\text{Cu}_{0.49}\text{Fe}_{0.02})_{\Sigma 1.73}(\text{Sb}_{3.88}\text{As}_{0.17}\text{Bi}_{0.05})_{\Sigma 4.10}(\text{Se}_{11.57}\text{S}_{1.60})_{\Sigma 13.17}$.

Selenidy TI

Bukovit byl zjištěn jen vzácně, vytváří krystalovými plochami omezená zrna o délce do 20 μm spolu s tiemannitem zarůstající do hakitu (obr. 7), tvoří i protáhlé inkluze o délce do 30 μm v clausenthalitu (obr. 8) nebo nepravidelná zrna do 10 μm zarůstající v klockmannitu.

Chemické složení bukovitu (tab. 4) odpovídá ideálnímu vzorci $\text{Ti}_2\text{Cu}_3\text{FeSe}_4$, deficit kolem 0.14 apfu v Se pozici a analogický přebytek v Cu pozici (Johan, Kvaček 1971; Makovicky et al. 1980) nebyl ve studovaném materiálu pozorován. Nižší sumy části bodových analýz jsou pravděpodobně vyvolány minimálním rozměrem analyzovaných zrn. Z minoritních prvků byly zjištěny obsahy Pb do 0.02 apfu a Ag do 0.01 apfu; v aniontu byly v některých zrnech zjištěny zvýšené obsahy S (do 0.83 apfu). Empirický vzorec bukovitu je možno na bázi 10 apfu vyjádřit jako $(\text{Ti}_{1.98}\text{Pb}_{0.01})_{\Sigma 1.99}(\text{Cu}_{2.97}\text{Ag}_{0.01})_{\Sigma 2.98}\text{Fe}_{0.97}(\text{Se}_{3.75}\text{S}_{0.32})_{\Sigma 4.07}$.

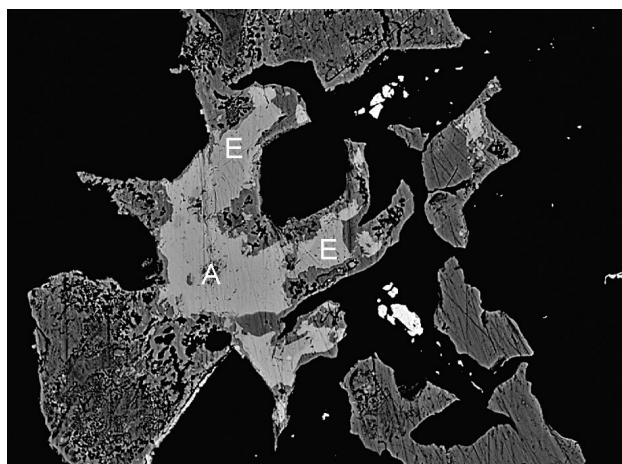
Ag-Cu-TI selenid vytváří velmi vzácná nepravidelná zrna o velikosti do 80 μm (obr. 9) zarůstající spolu s eukairitem do umangitu, zjištěn byl i jako zrna o velikosti do 20 μm uzavřená v tiemannitu (obr. 10).

Chemické složení Ag-Cu-TI selenidu (tab. 5) neodpovídá žádné známé minerální fázi v Cu-TI-Se systému (bu-

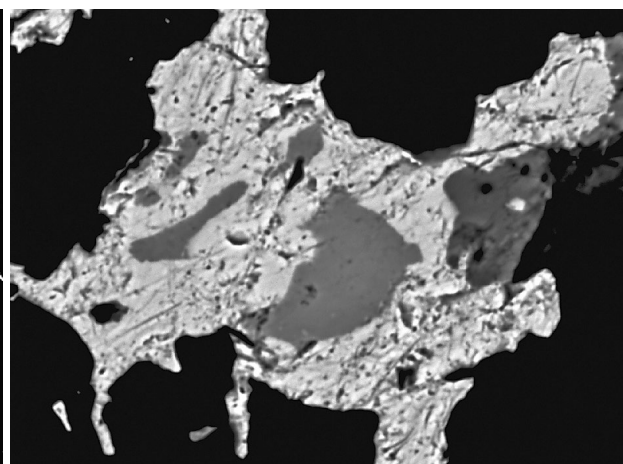
Tabulka 4 Chemické složení bukovitu ze Zálesí (hm. %)

| | mean | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ag | 0.07 | 0.16 | 0.06 | 0.08 | 0.08 | 0.06 | 0.04 | 0.04 |
| Fe | 5.54 | 5.72 | 5.49 | 5.41 | 5.61 | 5.54 | 5.39 | 5.60 |
| Pb | 0.23 | 0.14 | 0.34 | 0.31 | 0.23 | 0.19 | 0.19 | 0.21 |
| Tl | 41.34 | 40.84 | 43.64 | 41.50 | 41.49 | 40.98 | 40.58 | 40.34 |
| Cu | 19.29 | 20.47 | 17.89 | 19.16 | 19.38 | 19.15 | 18.61 | 20.37 |
| Se | 30.32 | 33.46 | 30.80 | 26.25 | 27.45 | 30.55 | 30.89 | 32.83 |
| S | 1.06 | 0.00 | 0.16 | 2.70 | 2.65 | 1.13 | 0.67 | 0.08 |
| total | 97.84 | 100.79 | 98.39 | 95.40 | 96.89 | 97.60 | 96.37 | 99.47 |
| Ag | 0.007 | 0.014 | 0.006 | 0.007 | 0.007 | 0.006 | 0.004 | 0.004 |
| Fe | 0.968 | 0.975 | 0.992 | 0.950 | 0.965 | 0.968 | 0.963 | 0.966 |
| Pb | 0.011 | 0.006 | 0.016 | 0.014 | 0.011 | 0.009 | 0.009 | 0.010 |
| Tl | 1.976 | 1.903 | 2.156 | 1.990 | 1.951 | 1.957 | 1.983 | 1.902 |
| Cu | 2.966 | 3.067 | 2.842 | 2.955 | 2.931 | 2.941 | 2.926 | 3.089 |
| Se | 3.751 | 4.035 | 3.937 | 3.258 | 3.341 | 3.776 | 3.907 | 4.007 |
| S | 0.321 | 0.000 | 0.051 | 0.825 | 0.795 | 0.343 | 0.208 | 0.023 |
| Se+S | 4.072 | 4.035 | 3.988 | 4.083 | 4.135 | 4.120 | 4.115 | 4.030 |

Koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 10 *apfu*; mean - průměr 7 bodových analýz.



Obr. 9 Ag-Cu-Tl selenid (světlejší šedý - A) zarůstající spolu s eukairitem (tmavěji šedý - E) do umangitu (tmavě šedý); drobná zrna (bílá) náleží tiemannitu, Zálesí, šířka obrázku 260 μm , BSE foto J. Sejkora.



Obr. 10 Agregáty Ag-Cu-Tl selenidu (šedé) zarůstající do agregátu tiemannitu (bílý), Zálesí, šířka obrázku 80 μm , BSE foto J. Sejkora.

Tabulka 5 Chemické složení Ag-Cu-Tl selenidu ze Zálesí (hm. %)

| | mean | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|-------|--------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|
| Ag | 12.64 | 9.81 | 10.40 | 10.80 | 11.35 | 11.43 | 12.38 | 12.41 | 12.95 | 13.74 | 13.86 | 14.48 | 15.06 |
| Tl | 20.58 | 22.21 | 21.64 | 22.15 | 21.11 | 21.48 | 21.43 | 20.54 | 20.98 | 19.53 | 19.07 | 19.31 | 18.57 |
| Cu | 33.85 | 33.63 | 34.43 | 34.69 | 34.37 | 34.28 | 34.56 | 33.89 | 34.04 | 33.86 | 32.59 | 33.15 | 33.78 |
| Se | 33.88 | 33.69 | 35.05 | 33.07 | 33.68 | 32.77 | 32.97 | 34.43 | 33.46 | 33.86 | 34.43 | 32.73 | 33.73 |
| S | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.07 | 0.00 | 0.00 | 0.09 |
| total | 100.97 | 99.33 | 101.52 | 100.72 | 100.51 | 99.96 | 101.34 | 101.27 | 101.43 | 101.06 | 99.95 | 99.67 | 101.22 |
| Ag | 1.093 | 0.866 | 0.892 | 0.939 | 0.984 | 1.000 | 1.069 | 1.068 | 1.117 | 1.180 | 1.208 | 1.268 | 1.288 |
| Tl | 0.939 | 1.034 | 0.981 | 1.016 | 0.966 | 0.992 | 0.977 | 0.933 | 0.955 | 0.886 | 0.877 | 0.892 | 0.838 |
| Cu | 4.966 | 5.038 | 5.017 | 5.118 | 5.059 | 5.091 | 5.065 | 4.951 | 4.984 | 4.938 | 4.818 | 4.926 | 4.905 |
| Se | 4.000 | 4.062 | 4.110 | 3.927 | 3.990 | 3.917 | 3.889 | 4.048 | 3.944 | 3.975 | 4.098 | 3.914 | 3.943 |
| S | 0.002 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.021 | 0.000 | 0.000 | 0.026 |
| Se+S | 4.003 | 4.062 | 4.110 | 3.927 | 3.990 | 3.917 | 3.889 | 4.048 | 3.944 | 3.996 | 4.098 | 3.914 | 3.968 |

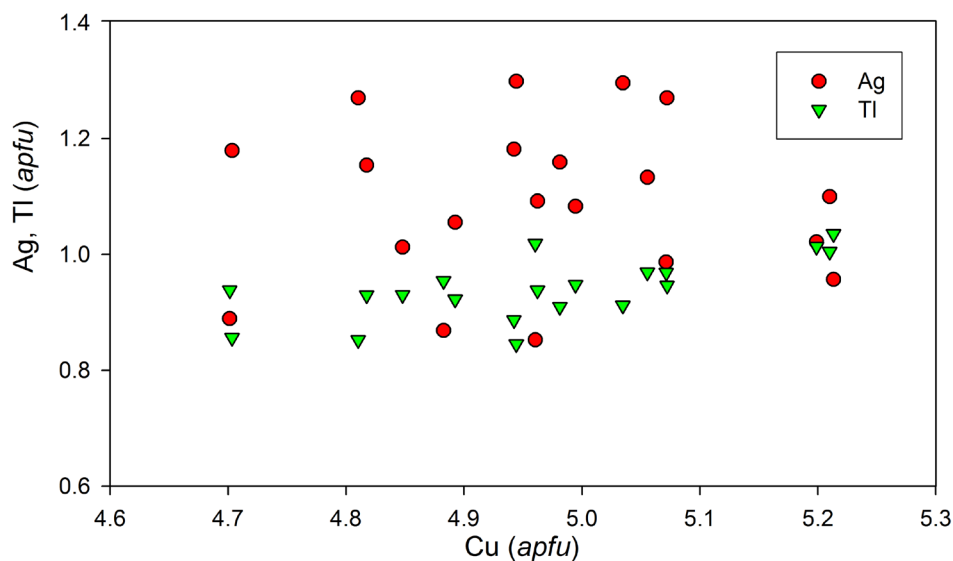
Koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 11 *apfu*; mean - průměr 19 bodových analýz; 1-12 - reprezentativní bodové analýzy.

kovit, crookesit, sabatierit) ani v analogickém systému Cu-Tl-S. Poměr kovy/Se (průměr 1.75, rozmezí 1.63 - 1.83) je blízký ideálnímu vzorci sabatieritu (Cu_6TlSe_4 - 1.75), od

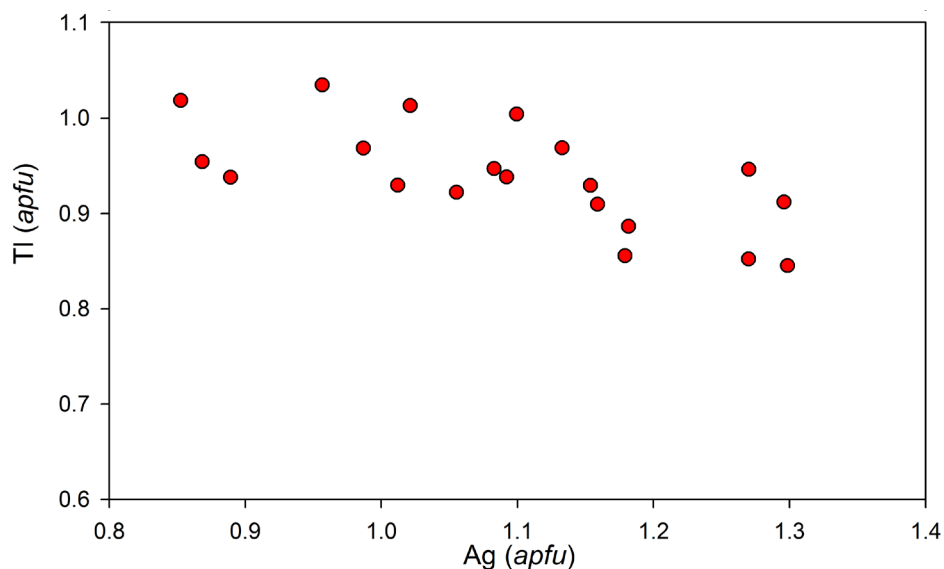
kterého se ale výrazně liší významnými obsahy Ag (9.81-15.06 hm. %). Zjištěné obsahy Ag nekorelují s obsahy Cu (obr. 11), mezi obsahy Tl a Ag existuje nevýrazná negativ-

ní závislost (obr. 12); nevýrazná pozitivní korelace je mezi obsahy Cu a TI (obr. 11). Chemické složení této pravděpodobně nové minerální fáze je možno na bázi 11 apfu

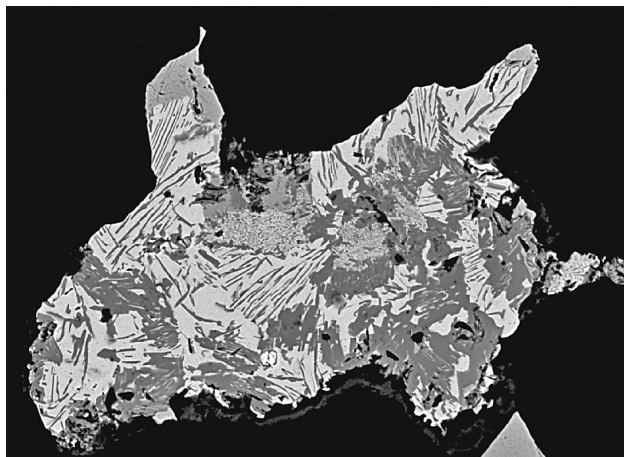
vyjádřit empirickým vzorcem $\text{Ag}_{1.09}\text{Cu}_{4.97}\text{Ti}_{0.94}\text{Se}_{4.00}$, který je velmi blízký ideálnímu vzorci $\text{AgCu}_5\text{TiSe}_4$.



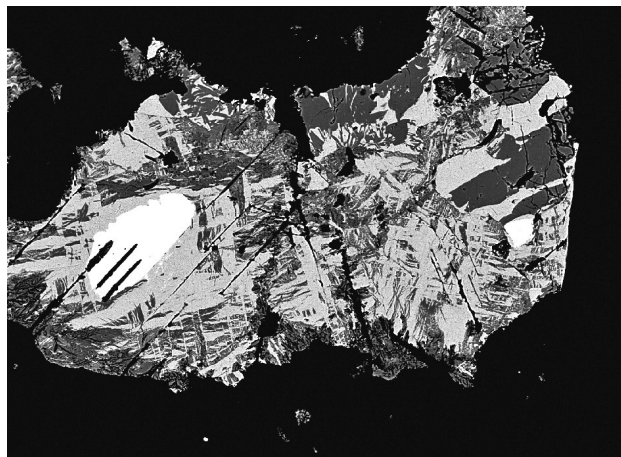
Obr. 11 Graf obsahů Cu vs. Ag a TI (v apfu na bázi Se+S=4) pro Ag-Cu-TI selenid ze Zálesí.



Obr. 12 Graf obsahů Ag vs. TI (v apfu na bázi Se+S=4) pro Ag-Cu-TI selenid ze Zálesí.



Obr. 13 Naumannit (nejsvětější) zatlačující po plochách štěpnosti klockmannit (tmavě šedý); eukairit (středně šedý) v agregátu vytváří celistvé i jemně zrnité agregáty, Zálesí, šířka obrázku 200 μm , BSE foto J. Sejkora.



Obr. 14 Oválné zrno Ag-Cu-Bi selenidu (bílý) zarůstající do agregátu eukairitu (světle šedý), který je intenzívně zatlačován umangitem (tmavě šedý), Zálesí, šířka obrázku 500 μm , BSE foto J. Sejkora.

Selenidy Ag

Naumannit tvoří agregáty o velikosti do 200 µm, někdy intenzivně zatlačující podle štěpných trhlin klockmannit. Agregáty naumannitu/klockmannitu jsou pak v menší míře alterovány eukairitem (obr. 13).

Chemické složení naumannitu (tab. 6) je jednoduché, zjištěny byly jen minimální obsahy Cu (do 0.03 *apfu*), které izomorfně zastupuje Ag. Jeho empirický vzorec je možno na bázi 3 *apfu* vyjádřit jako $(Ag_{2.00}Cu_{0.02})_{\Sigma 2.02}Se_{0.98}$.

Eukairit byl zjištěn v podobě zrn o velikosti do 200 µm, někdy intenzivně zatlačovaných umangitem (obr. 14); v asociaci vystupují Ag-Cu-Tl selenid, Ag-Cu-Bi selenid, naumannit, klockmannit, tiemannit, supergenní molybdomenit a chalkomenit.

Chemické složení eukairitu je relativně jednoduché (tab. 7), zjištěny byly jen pravidelné minoritní obsahy Tl (do 0.002 *apfu*) a v jednom zrně i zvýšené obsahy S (do 0.02 *apfu*). Empirický vzorec eukairitu je možno na bázi 3 *apfu* vyjádřit následovně: $Ag_{1.01}Cu_{1.02}Se_{0.97}$.

Ag-Cu-Bi selenid byl zjištěn jako ojedinělý oválný agregát o délce do 100 µm (obr. 14) zarůstající do eukairitu,

který je intenzivně zatlačován umangitem. V asociaci byly zjištěny i tiemannit a eskebornit.

Chemické složení zjištěné pro Ag-Cu-Bi selenid (tab. 8) neodpovídá žádnému známému minerálnímu druhu, popsán není ani analogický sulfid. Vedle obsahu hlavních složek, které odpovídají ideálnímu vzorci $Ag_4Cu_3BiSe_5$, bylo zjištěno i minimální zastoupení Cd a Tl nepřevyšující

Tabulka 6 Chemické složení naumannitu ze Zálesí (hm. %)

| | mean | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ag | 71.71 | 70.48 | 71.69 | 71.89 | 72.08 | 72.42 |
| Cu | 0.33 | 0.61 | 0.57 | 0.22 | 0.11 | 0.13 |
| Se | 25.84 | 26.03 | 25.89 | 25.80 | 25.80 | 25.66 |
| total | 97.88 | 97.11 | 98.15 | 97.91 | 97.99 | 98.22 |
| Ag | 2.000 | 1.975 | 1.991 | 2.006 | 2.011 | 2.017 |
| Cu | 0.015 | 0.029 | 0.027 | 0.010 | 0.005 | 0.006 |
| Ag+Cu | 2.016 | 2.004 | 2.018 | 2.016 | 2.016 | 2.023 |
| Se | 0.984 | 0.996 | 0.982 | 0.984 | 0.984 | 0.977 |

Koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 3 *apfu*; mean - průměr 5 bodových analýz.

Tabulka 7 Chemické složení eukairitu ze Zálesí (hm. %)

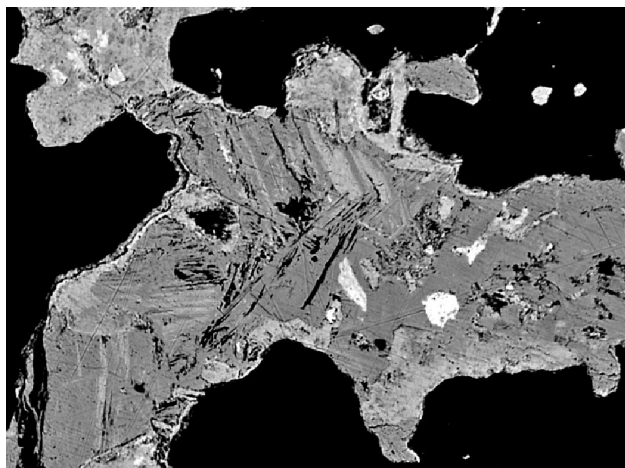
| | mean | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|-------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Ag | 43.41 | 43.16 | 43.13 | 43.07 | 43.44 | 43.72 | 43.39 | 44.08 | 43.72 | 43.09 | 41.82 | 43.49 | 43.09 |
| Tl | 0.12 | 0.10 | 0.15 | 0.06 | 0.20 | 0.11 | 0.08 | 0.12 | 0.17 | 0.10 | 0.17 | 0.10 | 0.14 |
| Cu | 25.71 | 25.71 | 26.04 | 26.06 | 26.26 | 25.23 | 26.02 | 25.64 | 25.22 | 25.73 | 26.74 | 25.27 | 25.77 |
| Se | 30.66 | 30.18 | 30.46 | 30.62 | 30.93 | 30.41 | 30.86 | 30.93 | 30.62 | 30.81 | 31.03 | 30.83 | 31.18 |
| S | 0.03 | 0.22 | 0.27 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.06 |
| total | 99.93 | 99.37 | 100.05 | 99.80 | 100.83 | 99.47 | 100.34 | 100.77 | 99.73 | 99.72 | 99.76 | 99.68 | 100.24 |
| Ag | 1.009 | 1.005 | 0.996 | 1.000 | 1.000 | 1.024 | 1.003 | 1.018 | 1.021 | 1.003 | 0.967 | 1.015 | 0.997 |
| Tl | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.001 | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.001 | 0.002 | 0.001 | 0.002 |
| Cu | 1.014 | 1.016 | 1.021 | 1.027 | 1.026 | 1.003 | 1.021 | 1.005 | 1.000 | 1.016 | 1.050 | 1.001 | 1.012 |
| Se | 0.973 | 0.960 | 0.961 | 0.972 | 0.972 | 0.972 | 0.975 | 0.976 | 0.977 | 0.980 | 0.981 | 0.983 | 0.985 |
| S | 0.002 | 0.017 | 0.021 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.005 |
| Se+S | 0.975 | 0.978 | 0.982 | 0.972 | 0.972 | 0.972 | 0.975 | 0.976 | 0.977 | 0.980 | 0.981 | 0.983 | 0.990 |

Koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 3 *apfu*; mean - průměr 21 bodových analýz; 1-12 - reprezentativní bodové analýzy.

Tabulka 8 Chemické složení Ag-Cu-Bi selenidu ze Zálesí (hm. %)

| | mean | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|-------|-------|--------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|
| Ag | 34.44 | 33.47 | 34.47 | 34.68 | 33.75 | 34.04 | 33.68 | 34.90 | 33.89 | 35.87 | 34.75 | 35.26 | 34.54 |
| Cd | 0.03 | 0.00 | 0.08 | 0.00 | 0.00 | 0.06 | 0.06 | 0.05 | 0.07 | 0.00 | 0.06 | 0.00 | 0.00 |
| Tl | 0.11 | 0.08 | 0.10 | 0.22 | 0.09 | 0.08 | 0.15 | 0.10 | 0.14 | 0.12 | 0.07 | 0.17 | 0.00 |
| Cu | 15.97 | 15.85 | 15.47 | 15.47 | 16.23 | 16.17 | 16.15 | 16.03 | 15.41 | 16.52 | 16.05 | 16.55 | 15.76 |
| Bi | 17.49 | 18.50 | 17.71 | 17.56 | 17.92 | 18.08 | 17.60 | 17.09 | 18.66 | 15.89 | 16.93 | 15.86 | 18.06 |
| Se | 31.69 | 31.95 | 31.41 | 31.62 | 31.76 | 31.97 | 31.94 | 31.61 | 32.13 | 31.40 | 31.50 | 31.24 | 31.73 |
| S | 0.20 | 0.24 | 0.17 | 0.18 | 0.26 | 0.25 | 0.24 | 0.16 | 0.23 | 0.16 | 0.17 | 0.17 | 0.20 |
| total | 99.94 | 100.10 | 99.41 | 99.72 | 100.01 | 100.66 | 99.82 | 99.95 | 100.53 | 99.96 | 99.53 | 99.26 | 100.29 |
| Ag | 3.906 | 3.802 | 3.949 | 3.957 | 3.820 | 3.833 | 3.815 | 3.954 | 3.848 | 4.033 | 3.948 | 3.990 | 3.917 |
| Cd | 0.004 | 0.000 | 0.008 | 0.000 | 0.000 | 0.007 | 0.007 | 0.006 | 0.007 | 0.000 | 0.007 | 0.000 | 0.000 |
| Tl | 0.007 | 0.005 | 0.006 | 0.013 | 0.005 | 0.005 | 0.009 | 0.006 | 0.008 | 0.007 | 0.004 | 0.010 | 0.000 |
| Cu | 3.075 | 3.057 | 3.008 | 2.997 | 3.118 | 3.091 | 3.105 | 3.083 | 2.971 | 3.153 | 3.095 | 3.180 | 3.035 |
| Bi | 1.024 | 1.085 | 1.047 | 1.034 | 1.047 | 1.051 | 1.029 | 0.999 | 1.094 | 0.922 | 0.993 | 0.926 | 1.057 |
| Se | 4.909 | 4.958 | 4.915 | 4.929 | 4.910 | 4.918 | 4.942 | 4.891 | 4.985 | 4.823 | 4.888 | 4.830 | 4.915 |
| S | 0.078 | 0.093 | 0.067 | 0.070 | 0.100 | 0.095 | 0.093 | 0.061 | 0.087 | 0.061 | 0.065 | 0.064 | 0.076 |
| Se+S | 4.986 | 5.052 | 4.981 | 4.999 | 5.010 | 5.013 | 5.035 | 4.952 | 5.071 | 4.884 | 4.953 | 4.894 | 4.991 |

Koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 13 *apfu*; mean - průměr 12 bodových analýz.



Obr. 15 Ag-Cu-selenid (světlejší šedý) zatlačující podle ploch štěpnosti klockmannit (tmavě šedý), nejsvětější zrna náleží kasolitu a demesmaekeritu, Zálesí, šířka obrázku 200 μm , BSE foto R. Škoda.

Tabulka 9 Chemické složení Ag-Cu selenidu ze Zálesí (hm. %)

| | mean | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ag | 22.24 | 20.73 | 23.18 | 20.22 | 22.74 | 24.70 | 21.85 |
| Hg | 0.07 | 0.00 | 0.06 | 0.16 | 0.11 | 0.11 | 0.00 |
| Cu | 35.50 | 36.68 | 35.42 | 36.63 | 34.05 | 34.24 | 36.00 |
| Bi | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.14 | 0.15 | 0.00 |
| Se | 41.56 | 41.87 | 40.79 | 43.13 | 41.93 | 39.63 | 42.02 |
| S | 1.78 | 1.87 | 1.81 | 1.76 | 1.53 | 1.71 | 2.00 |
| total | 101.20 | 101.14 | 101.25 | 101.90 | 100.50 | 100.53 | 101.86 |
| Ag | 1.377 | 1.274 | 1.437 | 1.235 | 1.430 | 1.556 | 1.337 |
| Hg | 0.002 | 0.000 | 0.002 | 0.005 | 0.004 | 0.004 | 0.000 |
| Cu | 3.732 | 3.825 | 3.728 | 3.799 | 3.635 | 3.662 | 3.740 |
| Bi | 0.002 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.005 | 0.005 | 0.000 |
| Se | 3.516 | 3.514 | 3.455 | 3.599 | 3.603 | 3.411 | 3.512 |
| S | 0.371 | 0.387 | 0.378 | 0.362 | 0.324 | 0.362 | 0.411 |
| Se+S | 3.887 | 3.901 | 3.833 | 3.961 | 3.927 | 3.773 | 3.923 |

Koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 7 *apfu*; mean - průměr 6 bodových analýz.

Tabulka 10 Chemické složení clauthalitu a eskebornitu ze Zálesí (hm. %)

| | clauthalit | | | eskebornit | | | | |
|-------|------------|-------|-------|------------|--------|--------|--------|--------|
| | mean | 1 | 2 | mean | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Ag | 0.44 | 0.43 | 0.45 | 0.06 | 0.19 | 0.05 | 0.00 | 0.00 |
| Fe | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 19.82 | 18.62 | 20.08 | 20.21 | 20.38 |
| Pb | 70.36 | 70.31 | 70.42 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Tl | 0.34 | 0.37 | 0.31 | 0.08 | 0.00 | 0.06 | 0.14 | 0.13 |
| Cu | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 25.29 | 26.92 | 24.61 | 24.86 | 24.77 |
| Bi | 1.05 | 1.17 | 0.93 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Se | 27.19 | 27.49 | 26.89 | 52.95 | 51.89 | 53.38 | 52.86 | 53.66 |
| S | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 2.48 | 2.59 | 2.30 | 2.72 | 2.33 |
| total | 99.38 | 99.76 | 99.00 | 100.69 | 100.21 | 100.49 | 100.80 | 101.27 |
| Ag | 0.012 | 0.011 | 0.012 | 0.001 | 0.005 | 0.001 | 0.000 | 0.000 |
| Fe | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.945 | 0.891 | 0.962 | 0.960 | 0.968 |
| Pb | 0.978 | 0.971 | 0.984 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Tl | 0.005 | 0.005 | 0.004 | 0.001 | 0.000 | 0.001 | 0.002 | 0.002 |
| Cu | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1.060 | 1.132 | 1.036 | 1.038 | 1.034 |
| Bi | 0.014 | 0.016 | 0.013 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Se | 0.991 | 0.996 | 0.986 | 1.786 | 1.756 | 1.808 | 1.776 | 1.803 |
| S | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.206 | 0.216 | 0.192 | 0.225 | 0.193 |
| Se+S | 0.991 | 0.996 | 0.986 | 1.992 | 1.972 | 2.000 | 2.001 | 1.996 |

Koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 2 *apfu* (clauthalit) a 4 *apfu* (eskebornit); mean - průměr 2 (clauthalit) a 4 (eskebornit) bodových analýz.

0.01 *apfu*. Empirický vzorec této nové minerální fáze je možno vyjádřit na bázi 13 *apfu* jako $\text{Ag}_{3.91}(\text{Cu}_{3.07}\text{Tl}_{0.01})_{\Sigma 3.08}\text{Bi}_{1.02}(\text{Se}_{4.91}\text{S}_{0.08})_{\Sigma 4.99}$.

Ag-Cu selenid byl zjištěn velmi vzácně jako protáhlé agregáty o délce do 40 μm zatlačující podle ploch štěpnosti klockmannit (obr. 15). Oba minerály jsou intenzívně supergenně alterovány demesmaekeritem, v asociaci byly zjištěny i výskyty kasolitu, molybdomenitu a U-Pb oxihydroxidů.

Chemické složení Ag-Cu selenidu (tab. 9), které je možno vyjádřit ideálním vzorcem AgCu_3Se_3 , neodpovídá žádnému známému minerálnímu druhu v systému Ag-Cu-Se a obdobné poměry prvků nebyly zjištěny ani v analogickém systému Ag-Cu-S. Z minoritních prvků byly zjištěny obsahy Hg a Bi do 0.005 *apfu*, v aniontu je Se částečně izomorfně zastupován S (0.32 - 0.41 *apfu*). Chemické složení této nové minerální fáze je možno vyjádřit na bázi 7 *apfu* empirickým vzorcem $\text{Ag}_{1.07}\text{Cu}_{2.90}(\text{Se}_{2.73}\text{S}_{0.29})_{\Sigma 3.02}$.

Selenid Pb a Cu

Clauthalit patří ve studovaných vzorcích k velmi vzácným minerálním fázím, zjištěn byl pouze vzácně jako reliktů o velikosti do 300 μm intenzívně zatlačované supergenním molybdomenitem. Ojedinele byly v clauthalitu zjištěny inkluze bukovitu (obr. 8). Ze studia nábrusů je zřejmé, že více než 95 % původních agregátů clauthalitu bylo již přeměněno na supergenní molybdomenit.

Pro chemické složení clauthalitu (tab. 10) jsou charakteristické minoritní obsahy Bi (do 0.02 *apfu*), Ag a Tl (do 0.01 *apfu*). Jeho empirický vzorec je možno na bázi 2 *apfu* vyjádřit jako $(\text{Pb}_{0.98}\text{Ag}_{0.01}\text{Bi}_{0.01}\text{Tl}_{0.01})_{\Sigma 1.01}\text{Se}_{0.99}$.

Eskebornit byl zjištěn jen ojedinele v podobně alterovaných agregátů o velikosti do 50 μm v asociaci s umangitem, tiemannitem, eukairitem a Ag-Cu-Bi selenidem.

V jeho chemickém složení (tab. 10) byly vedle minoritních obsahů Ag (do 0.004 *apfu*) a Tl (do 0.002 *apfu*) zjištěny významnější obsahy S v rozmezí 0.19 - 0.22 *apfu*. Jeho empirický vzorec je možno na bázi 4 *apfu* vyjádřit jako $\text{Cu}_{1.06}\text{Fe}_{0.95}(\text{Se}_{1.79}\text{S}_{0.21})_{\Sigma 2.00}$.

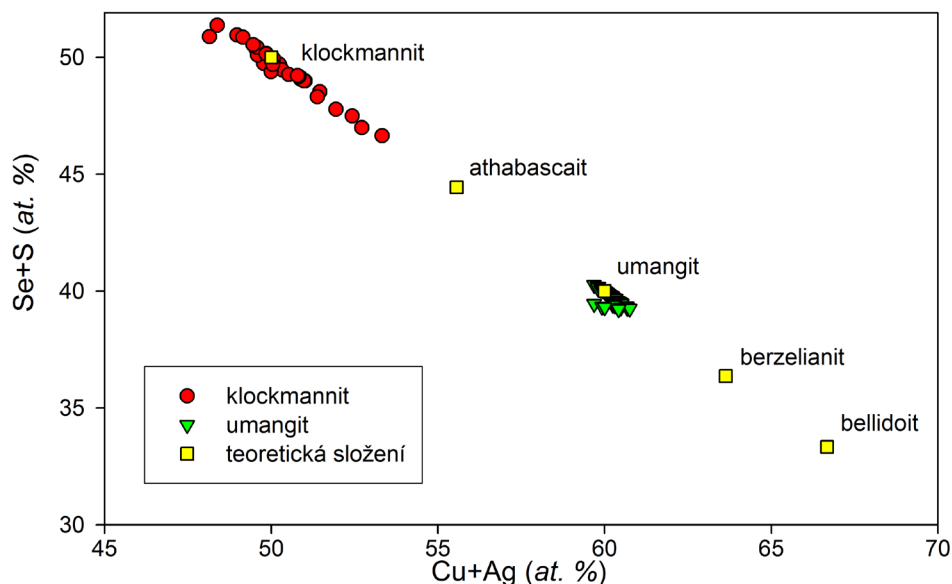
Klockmannit vytváří nepravidelné agregáty se zřetelnou štěpností o velikosti do 200 μm , podle ploch štěpnosti může být zatlačován naumannitem (obr. 13) nebo Ag-Cu selenidem (obr. 14), v některých agregátech byla zjištěna drobná zrna bukovitu. V asociaci s klockmannitem vystupuje eukairit, tiemannit, supergenní demesmaekerit a chalkomenit.

Při studiu chemického složení klockmannitu (tab. 11) byly zjištěny určité odchylky od ideální stechiometrie, vypočtený poměr kationty/anionty se pohybuje v rozmezí 0.95 - 1.14 (obr. 16) a v kationtové části vzorce se projevují zvýšené obsahy Ag (do 0.09 *apfu* - obr. 17) a Hg (do 0.02 *apfu*). V aniontu je dominantní Se částečně izomorfně zastupován S (do 0.17 *apfu* - obr. 18). Empirický vzorec klockmannitu je možno na bázi 2 *apfu* vyjádřit jako $(\text{Cu}_{0.99}\text{Ag}_{0.02})_{\Sigma 1.01}(\text{Se}_{0.93}\text{S}_{0.06})_{\Sigma 0.99}$.

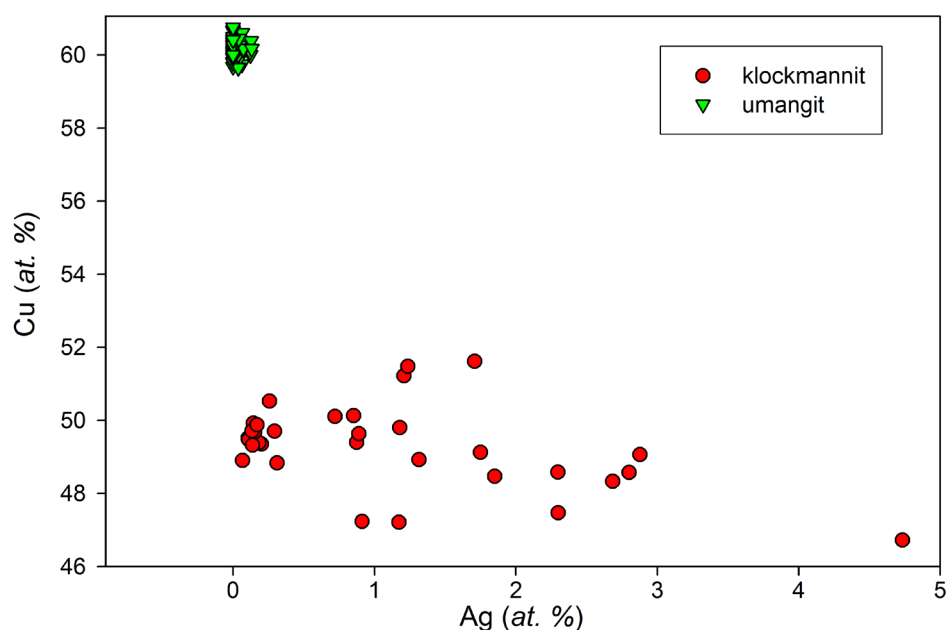
Tabulka 11 Chemické složení klockmannitu ze Zálesí (hm. %)

| | mean | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|-------|--------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|
| Ag | 1.71 | 2.70 | 1.90 | 4.20 | 7.28 | 0.45 | 2.93 | 3.49 | 0.17 | 0.23 | 1.37 | 0.10 | 1.82 |
| Fe | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.24 | 0.00 | 0.29 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Pb | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.77 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Hg | 0.31 | 0.11 | 0.23 | 0.00 | 0.09 | 0.00 | 0.65 | 1.40 | 0.89 | 0.00 | 2.74 | 0.25 | 0.74 |
| Cu | 44.53 | 47.98 | 47.32 | 42.87 | 42.32 | 45.11 | 45.18 | 42.48 | 43.91 | 44.73 | 41.83 | 43.55 | 43.23 |
| Se | 52.14 | 47.98 | 47.83 | 51.35 | 49.99 | 50.78 | 47.22 | 49.25 | 55.19 | 55.66 | 52.72 | 55.96 | 51.95 |
| S | 1.36 | 2.40 | 2.72 | 0.66 | 1.87 | 2.00 | 4.09 | 2.46 | 0.00 | 0.18 | 1.32 | 0.17 | 2.64 |
| total | 100.11 | 101.16 | 100.00 | 99.31 | 101.55 | 99.40 | 100.07 | 99.07 | 100.16 | 100.81 | 99.98 | 100.03 | 100.38 |
| Ag | 0.022 | 0.034 | 0.024 | 0.056 | 0.095 | 0.006 | 0.037 | 0.046 | 0.002 | 0.003 | 0.018 | 0.001 | 0.023 |
| Fe | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.006 | 0.000 | 0.007 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Pb | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.005 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Hg | 0.002 | 0.001 | 0.002 | 0.000 | 0.001 | 0.000 | 0.004 | 0.010 | 0.006 | 0.000 | 0.020 | 0.002 | 0.005 |
| Cu | 0.986 | 1.032 | 1.024 | 0.972 | 0.934 | 0.994 | 0.969 | 0.949 | 0.990 | 0.994 | 0.945 | 0.978 | 0.944 |
| Σ Me | 1.011 | 1.067 | 1.050 | 1.034 | 1.030 | 1.012 | 1.011 | 1.005 | 0.999 | 0.997 | 0.983 | 0.981 | 0.973 |
| Se | 0.929 | 0.831 | 0.833 | 0.937 | 0.888 | 0.901 | 0.815 | 0.886 | 1.001 | 0.995 | 0.958 | 1.011 | 0.913 |
| S | 0.060 | 0.102 | 0.116 | 0.030 | 0.082 | 0.087 | 0.174 | 0.109 | 0.000 | 0.008 | 0.059 | 0.007 | 0.114 |
| Se+S | 0.989 | 0.933 | 0.950 | 0.966 | 0.970 | 0.988 | 0.989 | 0.995 | 1.001 | 1.003 | 1.017 | 1.019 | 1.027 |

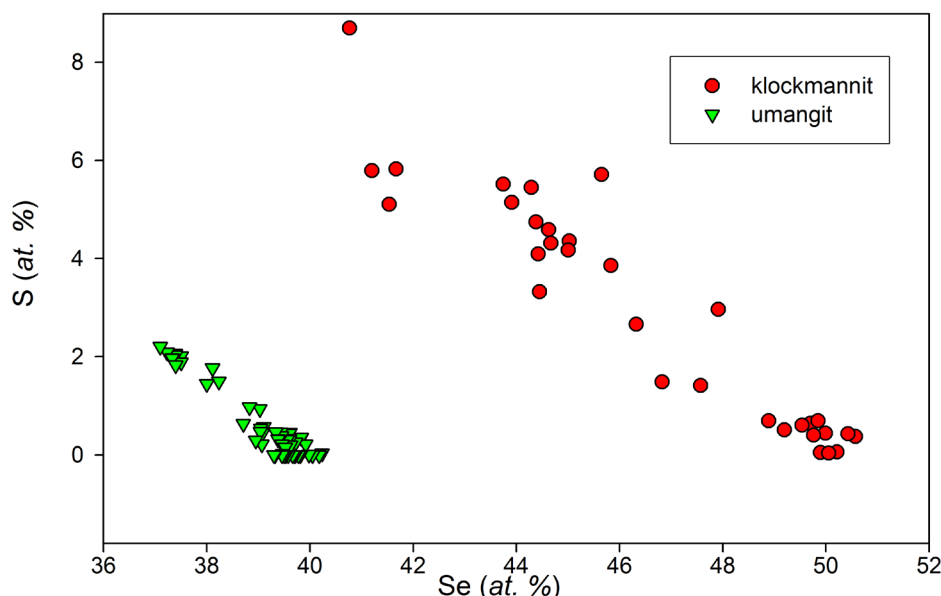
Koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 2 *apfu*; mean - průměr 32 bodových analýz; 1-12 - reprezentativní bodové analýzy.



Obr. 16 Graf obsahů Cu+Ag vs. Se+S (at. %) pro studované Cu-selenidy ze Zálesí.



Obr. 17 Graf obsahů Ag vs. Cu (at. %) pro studované Cu-selenidy ze Zálesí.



Obr. 18 Graf obsahů Se vs. S (at. %) pro studované Cu-selenidy ze Zálesí.

Tabulka 12 Chemické složení umangitu ze Zálesí (hm. %)

| | mean | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ag | 0.04 | 0.10 | 0.06 | 0.19 | 0.12 | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.20 | 0.11 | 0.00 | 0.00 |
| Fe | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.62 | 0.53 |
| Tl | 0.08 | 0.06 | 0.19 | 0.16 | 0.11 | 0.09 | 0.00 | 0.00 | 0.08 | 0.11 | 0.18 | 0.00 | 0.14 |
| Cu | 55.49 | 54.49 | 55.58 | 54.81 | 55.04 | 54.59 | 54.86 | 54.73 | 55.15 | 56.37 | 55.79 | 55.94 | 56.39 |
| Se | 44.75 | 45.54 | 45.10 | 45.19 | 44.88 | 44.65 | 44.66 | 45.29 | 44.57 | 44.08 | 44.07 | 43.19 | 43.33 |
| S | 0.29 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.07 | 0.16 | 0.43 | 0.68 | 0.70 | 0.98 | 1.05 |
| total | 100.71 | 100.19 | 100.92 | 100.35 | 100.16 | 99.40 | 99.59 | 100.18 | 100.24 | 101.44 | 100.85 | 100.73 | 101.44 |
| Ag | 0.001 | 0.003 | 0.002 | 0.006 | 0.004 | 0.002 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.006 | 0.004 | 0.000 | 0.000 |
| Fe | 0.004 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.038 | 0.032 |
| Tl | 0.001 | 0.001 | 0.003 | 0.003 | 0.002 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.002 | 0.003 | 0.000 | 0.002 |
| Cu | 3.009 | 2.987 | 3.022 | 3.000 | 3.015 | 3.013 | 3.016 | 2.991 | 3.001 | 3.019 | 3.007 | 2.996 | 3.000 |
| Σ Me | 3.016 | 2.991 | 3.027 | 3.009 | 3.021 | 3.017 | 3.016 | 2.991 | 3.002 | 3.027 | 3.013 | 3.034 | 3.035 |
| Se | 1.953 | 2.009 | 1.973 | 1.991 | 1.979 | 1.983 | 1.976 | 1.992 | 1.951 | 1.900 | 1.912 | 1.862 | 1.855 |
| S | 0.031 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.008 | 0.018 | 0.047 | 0.072 | 0.075 | 0.105 | 0.110 |
| Se+S | 1.984 | 2.009 | 1.973 | 1.991 | 1.979 | 1.983 | 1.984 | 2.009 | 1.998 | 1.973 | 1.987 | 1.966 | 1.965 |

Koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 5 *apfu*; mean - průměr 54 bodových analýz; 1-12 - reprezentativní bodové analýzy.

Umangit byl nalezen jako nepravidelné agregáty o velikosti do 100 μm , které částečně alterují starší eukairit (obr. 14) a Ag-Cu-Tl selenid (obr. 10). V asociaci s umangitem byl zjištěn i tiemannit, Ag-Cu-Bi selenid, hakit, eskebornit, supergenní chalkomenit, demesmaekerit a molybdomenit.

Chemické složení umangitu (tab. 12) se blíží ideální stechiometrii (obr. 16), v kationtu byly zjištěny jen nepravidelné minoritní obsahy Fe (do 0.04 *apfu*), Ag (do 0.01 *apfu*) a Tl (do 0.004 *apfu*). V aniontu je Se nahrazován S ve výrazně menším rozsahu než u koexistujícího klockmannitu (obr. 18), zjištěné obsahy S nepřevyšují 0.11 *apfu*. Empirický vzorec umangitu je možno na bázi 5 *apfu* vyjádřit následovně $\text{Cu}_{3.01}(\text{Se}_{1.95}\text{S}_{0.03})_{\Sigma 1.98}$.

Diskuse a závěr

Nově studovaná minerální asociace Hg-Tl-Ag-Cu-(Pb-Bi) selenidů se od dříve popisovaných asociací selenidů z ložiska Zálesí (Fojt et al. 2005; Fojt, Škoda 2005; Sejkora et al. 2006, 2011, 2012; Topa et al. 2010) výrazně odlišuje zastoupením dříve zde neznámých fází s obsahem Hg a Tl; zjištěna byla i přítomnost tří pravděpodobně nových

minerálních fází - $\text{AgCu}_5\text{TlSe}_4$, $\text{Ag}_4\text{Cu}_3\text{BiSe}_5$ a AgCu_3Se_3 .

Zjištěná přítomnost umangitu ve studované asociaci indikuje teplotu jejího vzniku pod 112 $^{\circ}\text{C}$ (Paar et al. 2002); toto zjištění je v plném souladu se závěry Fojta et al. (2005) a Dolníčka et al. (2008), kteří na základě studia fluidních inkluzí definují vznik primární mineralizace ložiska za teplot 80 - 130 $^{\circ}\text{C}$ nebo nižších a nízkých tlaků (pod 100 bar). Charakteristickým rysem studované minerální asociace je její intenzivní postižení zvětrávacími procesy v podmínkách supergenní zóny *in-situ* doprovázené vznikem supergenního molybdomenitu, chalkomenitu, schmiederitu, demesmaekeritu, kasolitu, hydratovaných U-Pb oxihydroxidů a pravděpodobného olsacheritu.

Poděkování

Autoři děkují R. Škodovi (Masarykova Univerzita, Brno) za pomoc při analytických pracích. Milou povinností autorů je poděkovat oběma recenzentům, R. Pažoutovi (Vysoká škola chemicko-technologická, Praha) a M. Števkovi (Přírodovědecká fakulta UK, Bratislava) za řadu připomínek zvyšujících odbornou úroveň rukopisu. Předložená práce vznikla za finanční podpory Grantové agentury ČR v rámci projektu 14-27006S.

Literatura

- Cimala Z. (1997) Po stopách průzkumu a těžby uranových ložisek na Moravě a východních Čechách. *GEAM, Dolní Rožínka*, 1-129.
- Dolníček Z., Fojt B., Prochaska W., Kučera J., Sulovský P. (2008) Origin of the Zálesí U–Ni–Co–As–Ag/Bi deposit, Bohemian Massif, Czech Republic: fluid inclusion and stable isotope constraints. *Miner. Dep.* 44, 1, 81-97.
- Foit F. F., Ulbricht M. E. (2001) Compositional variation in mercurian tetrahedrite-tennantite from the epithermal deposits of the Steeens and Pueblo Mountains, Harney County, Oregon. *Can. Mineral.*, 39, 819-830.
- Fojt B. (1972) Studium arzenidové mineralizace z lokality Zálesí ve Slezsku pomocí elektronové mikrosondy. *Sbor. symposia „Hornická Příbram ve vědě a technice“, sekce N*, 447-470. Praha.
- Fojt B. (1993) Minerály uranových ložisek v okolí Javorníka ve Slezsku. *Sbor. V. min. cykl. sem., Aplik. mineral. při řeš. ekolog. probl., ČSPCH ČSVTS*, 108 - 110. Praha.
- Fojt B. a kolektiv (1971) Mineralogický a geochemický výzkum rudních ložisek a drobných výskytů kyzů a rud barevných kovů v oblasti východních a středních Sudet, ložiska Zálesí - Horní Hoštice - Bílá Voda - Lesní Čtvrť. *MS, Závěrečná zpráva. Geofond, Praha*.
- Fojt B., Škoda R. (2005) Bi_4Se_3 a ikonolit-laitakarit z uranového ložiska Zálesí u Javorníku v Rychlebských horách. *Čas. Morav. Muz., Geol.* 90, 99-107. Brno.
- Fojt B., Dolníček Z., Kopa D., Sulovský P., Škoda R. (2005) Paragenese hypogenní asociace z uranového ložiska Zálesí v Rychlebských horách. *Čas. Slez. Muz., Ser. A* 54, 223-280.
- Frost R. L., Bahfenne S., Čejka J., Sejkora J., Plášil J., Palmer S. J. (2010a) Raman spectroscopic study of the hydrogen-arsenate mineral pharmacolite $\text{Ca}(\text{AsO}_3\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - implication for aquifer and sediment remediation. *J. Raman Spectrosc.* 41, 1348-1352.
- Frost R. L., Keeffe E. C., Čejka J., Sejkora J. (2009) Vibrational spectroscopic study of the arsenate mineral strashimirite $\text{Cu}_8(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - relationship to other basic copper arsenates. *Vibrat. Spectr.* 50, 289-297.
- Frost R. L., Reddy B. J., Sejkora J., Čejka J., Keeffe E. C. (2010b) Characterisation of the copper arsenate mineral strashimirite, $\text{Cu}_8(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, by near infrared spectroscopy. *J. Near Infrared Spectrosc.* 18, 157-165.
- Janata M., Zachař Z. (2007) Javornický uran. 1-96, *Jan Škoda - Fortprint, Dvůr Králové nad Labem*.
- Johan Z., Kvaček M. (1971) La bukovite, $\text{Cu}_{3+x}\text{Ti}_2\text{FeSe}_{4-x}$, une nouvelle espèce minérale. *Bull. Soc. fr. Minéral. Crist.* 94, 529-533.
- Johnson N. E., Craig J. R., Rimstidt J. D. (1986) Compositional trends in tetrahedrite. *Can. Mineral.*, 24, 385-397.
- Lynch J. V. G. (1989) Large-scale hydrothermal zoning reflected in the tetrahedrite-freibergite solid solution, Keno hill Ag-Pb-Zn district, Yukon. *Can. Mineral.* 27, 383-400.
- Makovicky E., Johan Z., Karup-Møller S. (1980) New data on bukovite, thalcosite, chalcothallite and rohaite. *N. Jb. Miner., Abh.* 138, 122-146.
- Mrázek Z., Novák M. (1984) Sekundární minerály uranu ze Zálesí a Horních Hoštic v Rychlebských horách, severní Morava. *Čas. Morav. Muz., Vědy přír.* 69, 7-35.
- Paar W. H., Topa D., Roberts A. C., Criddle A. J., Amann G., Sureda R. C. (2002) The new mineral species brodtkorbite, Cu_2HgSe_2 , and the associated selenide assemblage from Tuminico, Sierra de Cacho, La Rioja, Argentina. *Can. Mineral.* 40, 225-237.
- Pauliš P., Zíma J. (1982) Sekundární minerály ložiska uranových rud Zálesí u Javorníka ve Slezsku. *Čas. Slez. Muz., Sér. A* 31, 129-148.
- Pauliš P., Toegel V., Jebavá I. (2012) Kintoreit z ložiska uranových rud Zálesí v Rychlebských horách (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 20, 2, 223-225.
- Pauliš P., Toegel V., Malíková R. (2014) Eulytin z ložiska uranových rud Zálesí v Rychlebských horách. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 22, 1, 120-122.
- Plášil J., Sejkora J., Goliáš V. (2008) Kuprosklodowskit z uranového ložiska Zálesí u Javorníka v Rychlebských horách (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 16, 2, 205-207.
- Pluskal O. (1992) Československý uran. *Uhlí, Rudy* 40, 8, 259-267.
- 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.
- Sack R. O., Loucks R. R. (1985) Thermodynamic properties of tetrahedrite-tenantites: constraints on the interdependence of the $\text{Ag} = \text{Cu}$, $\text{Fe} = \text{Zn}$, $\text{Cu} = \text{Fe}$, and $\text{As} = \text{Sb}$ exchange reactions. *Am. Mineral.* 70, 1270-1289.
- Sejkora J., Macek I., Škácha P., Pauliš P., Toegel V. (2014) Association of Hg and Tl selenides from the uranium deposit Zálesí, Rychlebské hory Mountains, Czech Republic. *Proceedings of the international symposium CEMC 2014, Skalský Dvůr*, 128-129.
- Sejkora J., Makovicky E., Topa D., Putz H., Zagler G., Plášil J. (2011) Litochlebite, $\text{Ag}_2\text{PbBi}_4\text{Se}_8$, a new selenide mineral species from Zálesí, Czech Republic: description and crystal structure. *Can. Mineral.* 49, 639-650.
- Sejkora J., Pauliš P., Malec J. (2004) Supergenní selenová mineralizace na uranovém ložisku Zálesí v Rychlebských horách. *Bull. mineral. - petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 12, 174-179.
- Sejkora J., Pauliš P., Škoda R. (2007) Uranové ložisko Zálesí v Rychlebských horách. *Minerál* 15, 4, 305-328.
- Sejkora J., Pauliš P., Tvrdý J. (2008) Zálesí - eine interessante Mineralfundstelle an der tschechisch-polnischen Grenze. *Lapis* 33, 22-36.
- Sejkora J., Plášil J., Litochleb J., Škácha P., Pavlíček R. (2012) Asociace selenidů s makroskopickým umangitem z opuštěného uranového ložiska Zálesí v Rychlebských horách (Česká republika). *Bull. mineral. - petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 20, 2, 187-196.
- Sejkora J., Řídkošil T., Šrein V. (1999) Zálesiite, a new mineral of the mixite group, from Zálesí, Rychlebské hory Mts., Czech Republic. *N. J. Miner. Abh.* 175, 2, 105-124.
- Sejkora J., Škoda R., Pauliš P. (2006) Selenium mineralization of the uranium deposit Zálesí, the Rychlebské hory Mts., Czech Republic. *Miner. Polonica, Spec. Papers* 28, 196-198.
- Šuráň J., Veselý T. (1982) Malá uranová ložiska krystalinika Českého masivu, IV. část: Oblast východních Čech a Moravy. *Geol. Hydrometalurg. Uranu* 6, 4, 3-50.
- Topa D., Makovicky E., Sejkora J., Dittrich H. (2010) The crystal structure of watkinsonite, $\text{Cu}_2\text{PbBi}_4\text{Se}_8$, from the Zálesí uranium deposit, Czech Republic. *Can. Mineral.* 48, 1109-1118.