

Selenidy z fluoritového ložiska Moldava v Krušných horách (Česká republika)

Selenides from the fluorite deposit Moldava, Krušné hory Mountains (Czech Republic)

JIŘÍ SEJKORA^{1)*} A PAVEL ŠKÁCHA¹⁾²⁾

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

*e-mail: jiri_sejkora@nm.cz

²⁾Hornické muzeum Příbram, náměstí Hynka Kličky 293, 261 01 Příbram VI

SEJKORA J., ŠKÁCHA P. (2015) Selenidy z fluoritového ložiska Moldava v Krušných horách (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 23, 2, 229-241. ISSN 1211-0329.

Abstract

A mineral association of Pb, Ag and Bi selenides in carbonate - fluorite - quartz gangue was found at samples from the abandoned fluorite mine Moldava in the Krušné hory Mts. (northern Bohemia, Czech Republic). The minerals from the clausthalite - galena solid solution are the most abundant; four their types were determined on the base of chemical composition and associations. The first occurs as fine-grained aggregates up to 2 mm in size and impregnations formed by irregular grains up to 100 μm across (some with naumannite) and rarely also idiomorphic crystals up to 5 μm in coffinite. It is clausthalite with S contents up to 0.14 *apfu*. The second type forms grains up to 20 μm in association with native Ag, naumannite and Se-rich acanthite, it is clausthalite with S contents in the range 0.24 - 0.32 *apfu*. The third type is represented by aggregates up to 200 μm of Se-rich galena (to clausthalite) in association with bohdanowiczite and Ag-Pb-Cu-Bi-(Se,S) phase with Se contents in the range 0.38 - 0.48 *apfu*. The fourth type forms aggregates up to 100 μm across in association with aikinite and it is galena with Se contents in the range 0.17 - 0.45 *apfu*. Naumannite was found as aggregates up to 100 μm in size, its empirical formula can be expressed as $\text{Ag}_{1.00}(\text{Se}_{0.97}\text{S}_{0.02})_{\Sigma 0.99}$. Se-rich acanthite (0.11 - 0.49 *apfu* Se) occurs as grains up to 90 μm across in association with native Ag, naumannite and coffinite. S-rich bohdanowiczite forms aggregates up to 80 μm in size in association with Se-rich galena and Ag-Pb-Cu-Bi-(Se,S) phase; its chemical composition corresponds to the empirical formula $(\text{Ag}_{1.05}\text{Pb}_{0.01})_{\Sigma 1.06}\text{Bi}_{1.01}(\text{Se}_{1.30}\text{S}_{0.63})_{\Sigma 1.93}$. Aikinite was found only rarely as grains up to 20 μm in association with Se-rich galena, its empirical formula is $(\text{Cu}_{3.85}\text{Fe}_{0.20}\text{S}_{4.05})_{\Sigma 4.05}\text{Pb}_{4.04}\text{Bi}_{3.95}(\text{S}_{12.19}\text{Se}_{0.45})_{\Sigma 12.64}$. The aggregates of Ag-Pb-Cu-Bi-(Se,S) phase occurs in association with Se-rich galena and bohdanowiczite; its chemical composition is very variable; this phase is interpreted as submicroscopic (< 1 μm) intergrowths of aikinite and bohdanowiczite. The native silver forms grains up to 100 μm in association with naumannite, Se-rich acanthite and coffinite. The described mineral association was probably formed from two or more fluids exhibiting different $f\text{Se}_2/f\text{S}_2$ ratios and disequilibrium of system.

Key words: selenide, clausthalite - galena solid solution, bohdanowiczite, naumannite, aikinite, chemical composition, Moldava, Czech Republic

Obdrženo: 10. 11. 2015; přijato 22. 12. 2015

Úvod

Dnes opuštěné fluoritové ložisko Moldava v Krušných horách je lokalizováno v katastru obce Moldava, v údolí při prameni říčky Moldavy (Muldy) v těsné blízkosti státní hranice se SRN, cca 20 km sz. od Teplic v Krušných horách (Česká republika). Počátek dolování zde spadá pravděpodobně do období začátku mikulovského podnikání v 15. století; na žilách severojižního směru se zde patrně těžily Ag, Pb a Cu rudy; rozsah historické těžby byl ale zcela minimální. Nejstarší známá zmínka o výskytu fluoritu na Moldavě pochází z první poloviny 19. století (Kratochvíl 1961). V 19. století byly v moldavském revíru pokusně těženy stříbrné rudy, avšak bez většího významu; těžba zde nikdy nedosáhla ani takového rozsahu jako v blízkých historických revírech Hrob a Mikulov. Ve druhé polovině 19. století pak zde dochází k úpadku těžby i průzkumné činnosti (Fengl 1982).

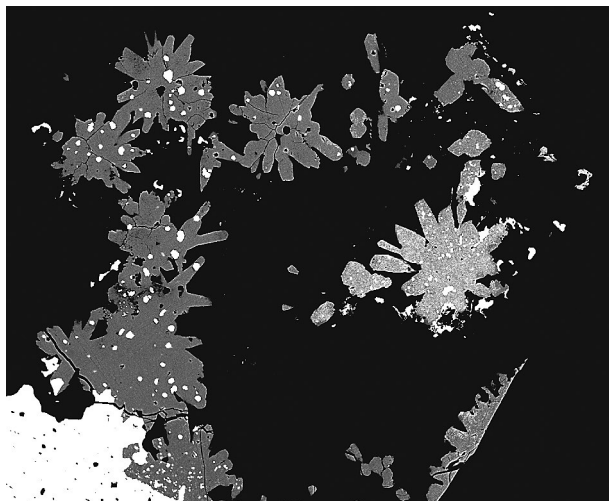
Vlastní fluoritové ložisko Moldava, představované hlavní žílou Josef a o 300 m jižněji probíhajícím žilným systémem Papoušek, bylo objeveno v roce 1953 pracovní skupinou dr. J. Chrt v rámci prospekce tzv. moldavské muldy (Chrt 1964). V letech 1955 - 1959 bylo prozkoumáno Severočeským rudným průzkumem n. p. a v roce 1960 bylo předáno do těžby n. p. Rudné doly Příbram, závod Fluorit Sobědruhy. Ložisko patřilo dlouhou dobu mezi nejvýznamnější producenty fluoritu v Československu, celkem zde bylo vyraženo přes 24 km chodeb a vytěženo téměř 690 tisíc tun fluoritové rudniny (Fengl 1998a). Vzhledem ke změně ekonomických podmínek po roce 1989 bylo ložisko v červenci 1994 likvidováno a záhy byla zahlazena i většina stop po důlní činnosti na zemském povrchu.

Ložisko bylo otevřeno třemi štolami (Josef, provozní a větrací), dvěma jámami z povrchu (Papoušek H-2

a Starý Papoušek) a slepou jamou H-1 raženou ze štol Josefa (Fengl, Schellinger 1998). Báňsky bylo bilanční zrudnění ověřeno do hloubky 450 - 470 m pod povrch, vrty ještě o 150 m hlouběji (Fengl et al. 1994).

Charakteristika lokality

Fluoritové ložisko Moldava je tvořeno systémem žil v asi 5 km dlouhé zóně směru SZ - JV od státní hranice se SRN až k z. okraji teplického křemenného porfyru. Žíly procházejí složitým komplexem metamorfovaných hornin alpenberské kry krušnohorského krystalinika, který je představován biotitovými a dvojslídnyými pararulami, migmatity, svorovými rulami až svory, muskovitovými a dvojslídnyými rulami, místy proniklými žilami variských křemenných a žulových porfyrů a ojediněle i žilnými ekvivalenty neoidního olivínického bazaltu. V hloubce 220 až 300 m pod povrchem byla báňskými pracemi a vrty ověřena



Obr. 1 Růžicovité agregáty coffinitu tvořené prizmatickými krystaly (tmavší coffinit s minoritními obsahy Y, Ca, V; světlejší coffinit s As, V a P) s inkluzemi a agregáty clausenthalitu (bílý); šířka obrázku 600 μm , BSE foto J. Sejkora.

skrytá elevace granitoidů tří typů - alterované facie flájské žuly, drobnozrnné leukokratické moldavské žuly a porfyrického mikrogranitu (Fengl et al. 1994).

Vlastní ložisko Moldava je představováno fluorit - baryt - křemennými žilami generálního směru SZ - JV s úklonem 60 - 90° střídavě k SV nebo JZ. Nejvýznamnější strukturou ložiska byla žíla Josef, dále zde byly ověřovány žíly systému Papoušek, žilný uzel v oblasti Vápenice a tzv. spojená struktura. Žíla Josef byla ověřena do hloubky 450 - 470 m pod povrchem, směrně v délce přes 1 km. Stejně jako na ostatních žilách je i toto zrudnění dlouze čočkovité a odstavcovité. Mocnosti jsou značně variabilní, pohybující se od cm až po více než 6 m (Fengl et al. 1994).

Hydrotermální žíly ložiska Moldava patří ke křemen-fluoritovému typu s červeným barytem a jsou produktem postvariské, staroalpidní metalogenní epochy. Na žilách je vyvinuto lokálně ve velkém rozsahu mladší sulfidické mineralizační stádium (Ag-Cu-Pb) a ložisko bylo intenzivně zasaženo supergenními procesy. Vzhledem k těmto skutečnostem patří Moldava k mineralogicky nejpestřejším fluoritovým lokalitám (zjištěno přes 90 minerálních druhů - Sejkora 1994).

Pozoruhodná je zdejší supergenní mineralizace, které zahrnuje kolem 45 minerálních druhů. Řada z nich reprezentuje první výskyty v České republice a současně i světově velmi vzácné nerosty jako například arsentsumebit, bayldonit, cornwallit, preisingerit, thometzekit, rooseveltit, zavarickit a další (Fengl 1998b,c, 1999; Fengl et al. 1981; Novák, Jansa 1981; Pauliš et al. 2013; Sejkora 1987, 1994; Sejkora, Fengl 1997; Sejkora et al. 1998, 2001). Moldava je i typovou lokalitou nového minerálního druhu - tetra-rooseveltitu (Sejkora, Řídkošil 1994).

Výskyt selenidů na ložisku Moldava byl zmíněn jen ve stručném sdělení Nováka et al. (1982), kteří popisují výskyty clausenthalitu, naumannitu a blíže neurčené sulfosole Cu-Bi-Pb s obsahem Se z příčných kalcit - křemen - fluoritových žilek v sousedství hlavní žíly Josef na patrech -300 m a -400 m dolu. Fengl (1998c) pak uvádí, že zmíněná Cu-Bi-Pb sulfosól by mohla náležet minerálu nordströmitu, ale její podrobnější výzkum nebyl dokončen.



Obr. 2 Jemnozrnné kovově šedé agregáty selenidů (převažující clausenthalit, minoritní naumannit) v karbonát-fluoritové žilovině; šířka obrázku 7 mm, foto J. Sejkora.

Metodika výzkumu

Povrchová morfologie vzorků byla sledována v dopadajícím světle pomocí optického mikroskopu Nikon SMZ25 s digitální kamerou D-Ri1. Nábrusy studovaných vzorků byly pro výzkum v odraženém světle a následně chemické analýzy připraveny standardním leštěním pomocí diamantové suspenze. Optické vlastnosti v odraženém světle byly studovány pomocí mikroskopu Nikon Eclipse ME600.

Chemické složení bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha, analytik J. Sejkora) za podmínek: vlnově disperzní analýza, napětí 25 kV, proud 20 nA, průměr svazku 2 μm , použité standardy: Ag (AgL α), Bi (BiM β), CdTe (CdL α), Co (CoK α), CuFeS₂ (CuK α), FeS₂ (FeK α , SK α), HgTe (HgM α), Mn (MnK α), NaCl (ClK α), NiAs (AsL α), Ni (NiK α), PbS (PbM α), PbSe (SeL α), PbTe (TeL α), Sb₂S₃ (SbL α) a ZnS (ZnK α). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0.03 - 0.08 hm. % pro jednotlivé prvky). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985). Celkem bylo změřeno přes 200 jednotlivých bodových analýz.

Charakteristika zjištěné mineralizace

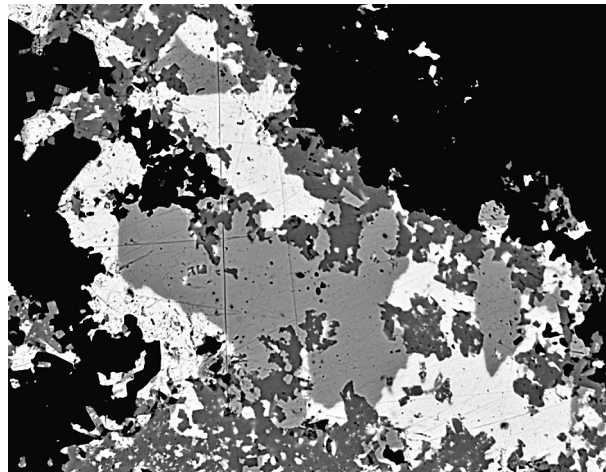
Pro podrobné mineralogické studium byly k dispozici pouze dva vzorky hydrotermální žiloviny, oba lokalizované na patro -300 m dolu Josef, překop P-VII-1 jižně od H1. Oba vzorky (rozměrů 6 × 3 × 3 cm a 6 × 4 × 2 cm) byly původně (v září 1981) odebrány geologem závodu Milanem Fenglem; první z nich je uložen ve sbírkách mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea (inventurní číslo P1N 86452), druhý je v současné době v soukromé sbírce.

Oba vzorky jsou představovány částečně hydrotermálně alterovanou granitoidní horninou, kterou prochází karbonát - fluorit - křemenná žilka o mocnosti do 1 cm. V žilné výplni je převažující světle růžový až světle červenavý karbonát (Ca >> Mn, Fe) doprovázený zrnitým (velikost zrn 1 - 3 mm), temně fialovým fluoritem a lokálně i jemnozrným šedým křemenem. Relativně hojný coffinit (polokulovitě až kulovitě agregáty do 1 mm) je vázán na hranici mezi světle narůžovělým karbonátem a fluoritem, křemenem nebo okolní horninou. Vzácněji byly v žilovině pozorovány i idiomorfni prizmatické krystaly coffinitu vytvářející růžicovité srostlice o velikosti do 200 μm s hojnými drobnými inkluzemi claushtalitu (obr. 1). Jemnozrně šedé, kovově lesklé agregáty selenidů o velikosti do 1 - 2 mm (obr. 2) vystupují především v karbonátové výplni žilky, ojediněle přecházejí i do fluoritu nebo drobných agregátů K-Fe nebo Mg-Fe alumosilikátů.

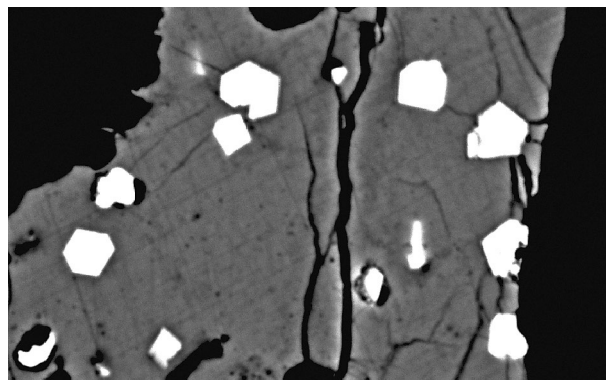
Minerály izomorfní řady claushtalit - galenit

Zcela převažujícími rudními minerály ve studovaném materiálu jsou fáze izomorfní řady claushtalit - galenit; zjištěny zde byly v několika dílčích asociacích. Prvním a nejhojnějším typem jsou jemnozrné agregáty o velikosti do 2 mm (obr. 2) a bohaté impregnace tvořené nepravidelně omezenými zrny o velikosti do 100 μm vystupující v žilovině samostatně nebo srůstající s agregáty naumannitu (obr. 3); vzácně byly pozorovány i idiomorfni krystaly claushtalitu o velikosti do 5 μm zarůstající do coffinitu (obr. 4). Druhým typem jsou nepravidelně ome-

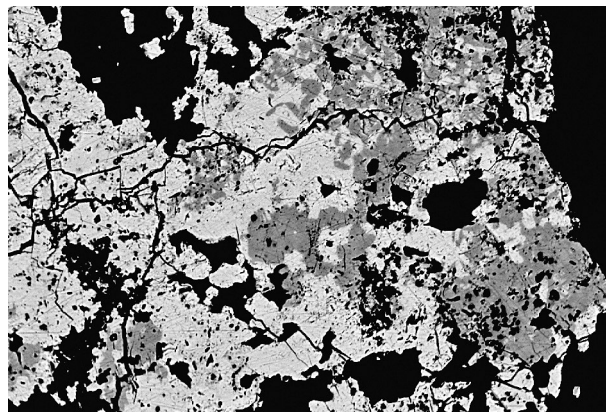
zená zrna claushtalitu o velikosti do 20 μm zjištěná v asociaci s ryzím Ag, Se-bohatým akantitem a naumannitem. Třetí typ vytváří nepravidelně rozpraskané agregáty o velikosti do 200 μm ve srůstech nebo v blízkosti s agregáty bohdanowiczitu a Ag-Pb-Cu-Bi-(Se,S) fáze (obr. 5). Nejvzácnější čtvrtý typ byl zjištěn v drobných žilkách jako nepravidelně agregáty o velikosti do 100 μm srůstající s aikinitem (obr. 6).



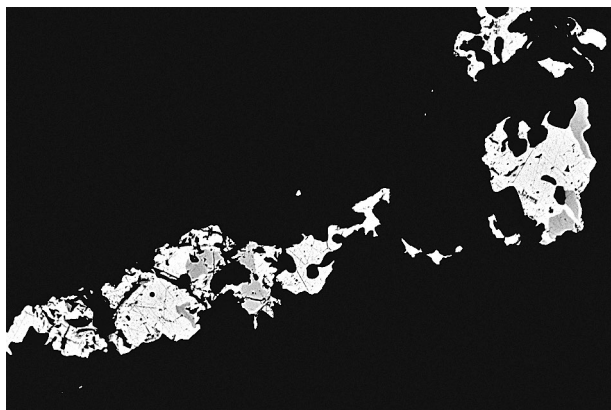
Obr. 3 Nepravidelně omezené agregáty claushtalitu (bílý) zarůstající spolu s naumannitem (šedý) do coffinitu (tmavě šedý); šířka obrázku 200 μm , BSE foto J. Sejkora.



Obr. 4 Krystaly claushtalitu (bílý) zarůstající do agregátů coffinitu (tmavě šedý); šířka obrázku 60 μm , BSE foto J. Sejkora.



Obr. 5 Agregáty Se-bohatého galenitu až claushtalitu (bílý) srůstající s agregáty bohdanowiczitu a Ag-Pb-Cu-Bi-(Se,S) fáze (tmavě šedý); šířka obrázku 300 μm , BSE foto J. Sejkora.



Obr. 6 Výplň žilky tvořená agregáty galenitu (bílý) srůstajícími s aikinitem (šedý); šířka obrázku 320 μm , BSE foto J. Sejkora.

Tabulka 1 Chemické složení clausthalitu z Moldavy (hm. %)

| | s naumannitem nebo samostatně | | | | | | s Ag, akantitem a naumannitem | | | | | |
|----------|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Ag | 0.05 | 0.00 | 0.12 | 0.14 | 0.06 | 0.00 | 0.13 | 0.13 | 1.52 | 0.08 | 0.14 | 0.08 |
| Fe | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.07 | 0.00 | 0.00 | 0.09 | 0.00 | 0.00 |
| Pb | 73.61 | 71.88 | 73.58 | 73.90 | 74.67 | 74.87 | 76.06 | 75.78 | 73.84 | 75.75 | 75.92 | 76.24 |
| Tl | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.17 | 0.12 | 0.06 | 0.09 | 0.00 | 0.03 |
| Bi | 0.07 | 0.36 | 0.40 | 0.61 | 0.06 | 0.00 | 0.22 | 0.09 | 0.08 | 0.06 | 0.22 | 0.17 |
| Se | 23.72 | 26.75 | 23.78 | 22.94 | 23.09 | 23.20 | 18.77 | 19.88 | 20.71 | 20.68 | 20.66 | 20.03 |
| S | 1.41 | 0.00 | 1.19 | 1.49 | 1.58 | 1.54 | 3.79 | 3.29 | 3.08 | 2.79 | 2.77 | 3.21 |
| total | 98.85 | 98.99 | 99.07 | 99.08 | 99.47 | 99.61 | 99.22 | 99.29 | 99.29 | 99.54 | 99.71 | 99.76 |
| Ag | 0.001 | 0.000 | 0.003 | 0.004 | 0.002 | 0.000 | 0.003 | 0.003 | 0.039 | 0.002 | 0.004 | 0.002 |
| Fe | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.003 | 0.000 | 0.000 | 0.004 | 0.000 | 0.000 |
| Pb | 1.014 | 1.009 | 1.020 | 1.022 | 1.025 | 1.028 | 1.009 | 1.013 | 0.977 | 1.019 | 1.022 | 1.017 |
| Tl | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.002 | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.000 |
| Bi | 0.001 | 0.005 | 0.005 | 0.008 | 0.001 | 0.000 | 0.003 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.003 | 0.002 |
| Σ | 1.017 | 1.014 | 1.029 | 1.034 | 1.028 | 1.028 | 1.021 | 1.019 | 1.018 | 1.028 | 1.029 | 1.022 |
| Se | 0.858 | 0.986 | 0.865 | 0.833 | 0.832 | 0.836 | 0.654 | 0.697 | 0.719 | 0.730 | 0.730 | 0.701 |
| S | 0.125 | 0.000 | 0.107 | 0.133 | 0.141 | 0.137 | 0.325 | 0.284 | 0.263 | 0.242 | 0.241 | 0.277 |
| Σ | 0.983 | 0.986 | 0.971 | 0.966 | 0.972 | 0.972 | 0.979 | 0.981 | 0.982 | 0.972 | 0.971 | 0.978 |

Reprezentativní bodové analýzy, přepočteno na bázi 2 apfu.

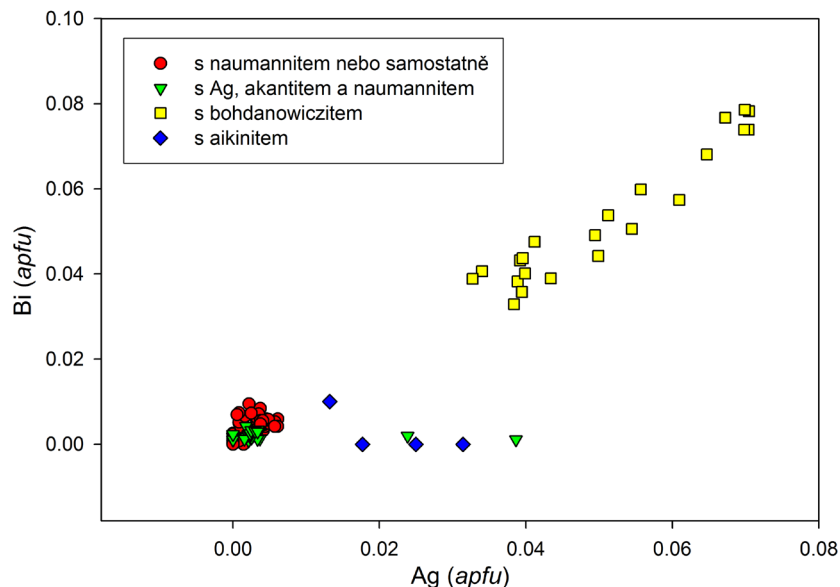
Tabulka 2 Chemické složení Se-bohatého galenitu (až clausthalitu, bod 7) z Moldavy (hm. %)

| | s bohdanowiczitem | | | | | | | | s aikinitem | | | |
|----------|-------------------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------|-------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Ag | 2.07 | 2.95 | 1.39 | 2.91 | 2.90 | 1.35 | 2.28 | 2.10 | 0.53 | 1.34 | 1.09 | 0.77 |
| Fe | 0.07 | 0.21 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.59 | 0.17 | 0.11 | 0.07 | 0.07 | 0.12 | 0.00 |
| Pb | 73.24 | 71.70 | 75.58 | 71.66 | 72.05 | 76.02 | 72.66 | 74.32 | 77.59 | 81.11 | 82.30 | 83.83 |
| Tl | 0.32 | 0.11 | 0.22 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.09 | 0.07 | 0.24 | 0.13 | 0.12 | 0.00 |
| Bi | 3.55 | 6.35 | 3.21 | 5.92 | 5.94 | 3.10 | 4.75 | 4.27 | 0.78 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Se | 11.54 | 12.85 | 14.08 | 12.84 | 13.40 | 12.75 | 14.27 | 13.69 | 13.26 | 7.25 | 6.03 | 5.29 |
| S | 7.36 | 6.59 | 5.91 | 6.50 | 6.30 | 6.29 | 5.78 | 5.98 | 6.15 | 9.39 | 10.32 | 10.64 |
| total | 98.15 | 100.77 | 100.39 | 99.84 | 100.58 | 100.09 | 100.00 | 100.53 | 98.63 | 99.30 | 99.98 | 100.54 |
| Ag | 0.050 | 0.070 | 0.034 | 0.070 | 0.070 | 0.033 | 0.056 | 0.051 | 0.013 | 0.031 | 0.025 | 0.018 |
| Fe | 0.003 | 0.010 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.028 | 0.008 | 0.005 | 0.003 | 0.003 | 0.005 | 0.000 |
| Pb | 0.920 | 0.891 | 0.964 | 0.902 | 0.904 | 0.963 | 0.924 | 0.943 | 1.005 | 0.990 | 0.983 | 0.998 |
| Tl | 0.004 | 0.001 | 0.003 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.003 | 0.002 | 0.001 | 0.000 |
| Bi | 0.044 | 0.078 | 0.041 | 0.074 | 0.074 | 0.039 | 0.060 | 0.054 | 0.010 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Σ | 1.022 | 1.051 | 1.042 | 1.047 | 1.048 | 1.062 | 1.049 | 1.054 | 1.035 | 1.027 | 1.015 | 1.016 |
| Se | 0.381 | 0.419 | 0.471 | 0.424 | 0.441 | 0.424 | 0.476 | 0.456 | 0.451 | 0.232 | 0.189 | 0.165 |
| S | 0.598 | 0.530 | 0.487 | 0.529 | 0.511 | 0.515 | 0.475 | 0.490 | 0.515 | 0.741 | 0.796 | 0.819 |
| Σ | 0.978 | 0.949 | 0.958 | 0.953 | 0.952 | 0.938 | 0.951 | 0.946 | 0.965 | 0.973 | 0.985 | 0.984 |

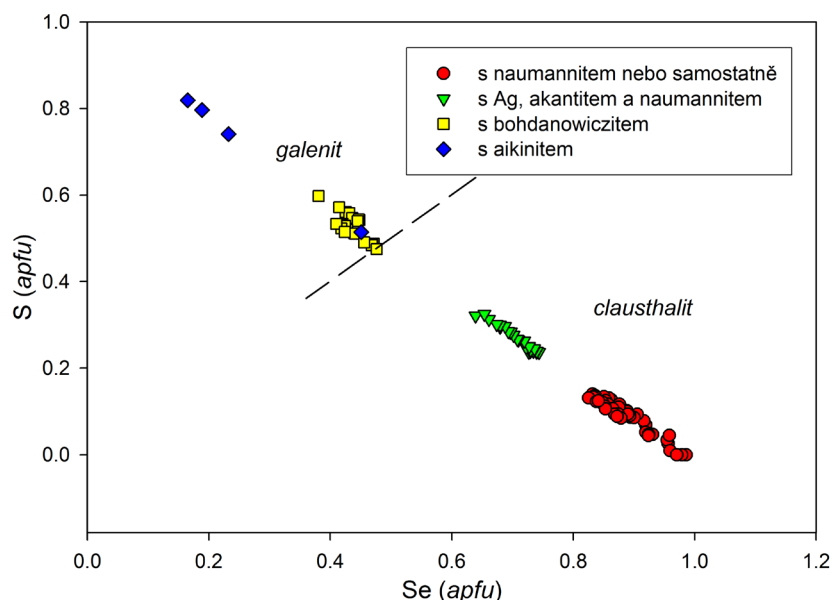
Reprezentativní bodové analýzy, přepočteno na bázi 2 apfu.

V chemickém složení jednotlivých typů fází řady clausthalit - galenit (tab. 1 - 2) byly zjištěny zřetelné rozdíly. V kationtové části vzorce se vedle dominantního Pb uplatňují významnější obsahy Ag a Bi (do 0.07 - 0.08 *apfu*); pouze ve třetím typu studovaných fází (asociace s bohdanowiczitem) nasvědčuje zjištěná pozitivní korelace Ag - Bi (obr. 7) významnému uplatnění $Ag+Bi \rightarrow 2Pb$ izomorfie. Minoritní obsahy Ag (bez významnějšího zastoupení Bi) byly zjištěny ve čtvrtém typu (asociace s aikinitem - do 0.03 *apfu*) a lokálně i v druhém typu studovaných fází (asociace s Ag - do 0.04 *apfu*). Pro zbytek analýz jsou charakteristické jen zcela minimální obsahy Ag a Bi (obr. 7).

Jednotlivé typy studovaných fází řady clausthalit - galenit se velmi výrazně liší v zastoupení Se a S v aniontové části vzorce (obr. 8). První typ je představován clausthalitem s minoritními obsahy S do 0.14 *apfu*; druhý typ je clausthalit se zvýšenými obsahy S v rozmezí 0.24 - 0.32 *apfu*. V třetím typu vysoce převládá Se-bohatý galenit (pouze jediná bodová analýza leží za hranicí pro clausthalit); zjištěné obsahy selenu se pohybují v rozmezí 0.38 - 0.48 *apfu* Se. Čtvrtý typ (asociace s aikinitem) je představován Se-bohatým galenitem s variabilními obsahy Se v rozmezí 0.17 - 0.45 *apfu*. Neomezená izomorfní míšivost mezi clausthalitem a galenitem je uváděna z experimentálních studií fázových vztahů v tomto systému při teplotách nad 300°C (Simpson 1964; Wright et al. 1965; Liu, Chang 1994). Extrapolace termodynamické



Obr. 7 Graf Ag vs. Bi (*apfu*) pro minerály izomorfní řady clausthalit - galenit.



Obr. 8 Graf Se vs. S (*apfu*) pro minerály izomorfní řady clausthalit - galenit.

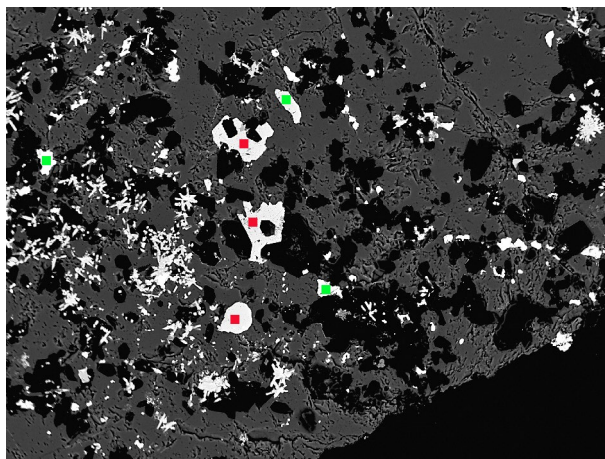
Tabulka 3 Chemické složení naumannitu z Moldavy (hm. %)

| | mean | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ag | 72.33 | 71.78 | 72.19 | 72.20 | 72.26 | 72.08 | 72.25 | 72.21 | 72.45 | 72.80 | 72.97 | 72.96 |
| Cd | 0.09 | 0.07 | 0.00 | 0.11 | 0.05 | 0.10 | 0.07 | 0.11 | 0.12 | 0.13 | 0.15 | 0.15 |
| Se | 25.85 | 26.23 | 25.90 | 25.75 | 25.78 | 26.01 | 25.62 | 26.03 | 25.91 | 25.91 | 25.91 | 25.63 |
| Te | 0.17 | 0.08 | 0.10 | 0.15 | 0.13 | 0.14 | 0.39 | 0.12 | 0.15 | 0.14 | 0.14 | 0.43 |
| S | 0.23 | 0.17 | 0.22 | 0.21 | 0.29 | 0.23 | 0.31 | 0.18 | 0.22 | 0.23 | 0.20 | 0.31 |
| total | 98.67 | 98.32 | 98.40 | 98.42 | 98.50 | 98.56 | 98.63 | 98.66 | 98.85 | 99.20 | 99.37 | 99.47 |
| Ag | 1.997 | 1.988 | 1.998 | 2.000 | 1.996 | 1.991 | 1.994 | 1.995 | 1.997 | 2.000 | 2.003 | 1.999 |
| Cd | 0.002 | 0.002 | 0.000 | 0.003 | 0.001 | 0.003 | 0.002 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.004 | 0.004 |
| Ag+Cd | 2.000 | 1.990 | 1.998 | 2.002 | 1.997 | 1.994 | 1.996 | 1.998 | 2.000 | 2.003 | 2.007 | 2.002 |
| Se | 0.975 | 0.993 | 0.979 | 0.974 | 0.973 | 0.982 | 0.966 | 0.983 | 0.976 | 0.972 | 0.972 | 0.959 |
| Te | 0.004 | 0.002 | 0.002 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.009 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.010 |
| S | 0.021 | 0.015 | 0.020 | 0.020 | 0.027 | 0.021 | 0.029 | 0.016 | 0.021 | 0.021 | 0.019 | 0.028 |
| Se+Te+S | 1.000 | 1.010 | 1.002 | 0.998 | 1.003 | 1.006 | 1.004 | 1.002 | 1.000 | 0.997 | 0.993 | 0.998 |
| at. % S | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | 2 | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| at. % Se | 98 | 98 | 98 | 98 | 97 | 98 | 97 | 98 | 98 | 98 | 98 | 97 |

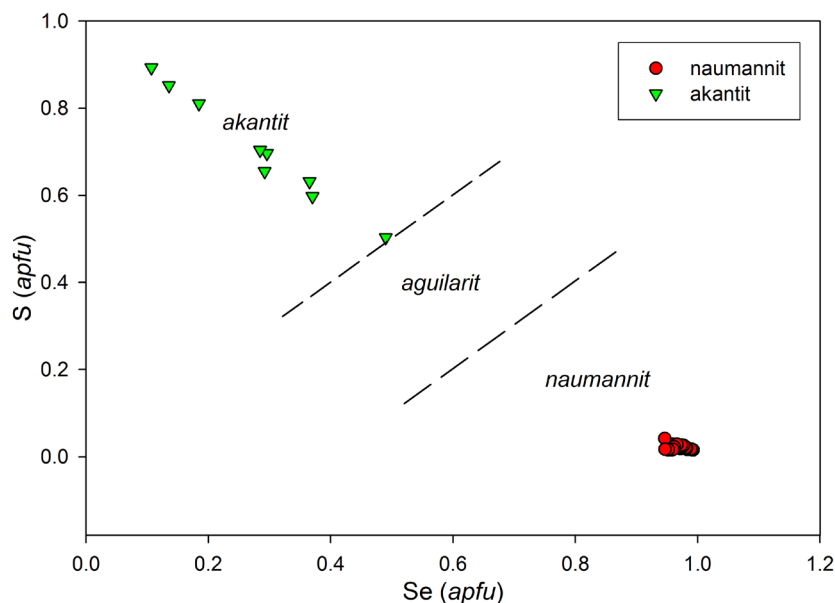
mean - průměr 23 bodových analýz; 1 - 11 reprezentativní bodové analýzy; přepočteno na bázi 3 *apfu*.



Obr. 9 Agregáty naumannitu (tmavě šedý) zarůstající spolu s clausthalitem (bílý) do karbonátové žiloviny; šířka obrázku 120 µm, BSE foto J. Sejkora.



Obr. 10 Agregáty naumannitu (označeno zelenými symboly) zarůstající s agregáty ryziho Ag (označeno červenými symboly) a hojnými drobnými prizmatickými agregáty coffinitu do křemen-fluoritové žiloviny; šířka obrázku 800 µm, BSE foto J. Sejkora.



Obr. 11 Graf Se vs. S (apfu) pro naumannit a akantit; pole existence jednotlivých fází jsou vyznačeny na základě práce Bindy, Pingitore (2013).

Tabulka 4 Chemické složení akantitu z Moldavy (hm. %)

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| Ag | 79.13 | 80.05 | 80.75 | 82.63 | 82.42 | 81.93 | 82.80 | 85.69 | 85.54 |
| Se | 14.14 | 10.68 | 10.78 | 8.60 | 8.89 | 8.48 | 5.58 | 4.22 | 3.35 |
| S | 5.90 | 7.00 | 7.57 | 7.83 | 8.50 | 8.52 | 9.95 | 10.78 | 11.36 |
| total | 99.17 | 97.72 | 99.10 | 99.07 | 99.81 | 98.93 | 98.34 | 100.69 | 100.25 |
| Ag | 2.007 | 2.032 | 2.003 | 2.053 | 2.008 | 2.012 | 2.005 | 2.013 | 2.000 |
| Se | 0.490 | 0.370 | 0.365 | 0.292 | 0.296 | 0.284 | 0.185 | 0.135 | 0.107 |
| S | 0.503 | 0.598 | 0.632 | 0.655 | 0.697 | 0.704 | 0.810 | 0.852 | 0.893 |
| Se+S | 0.993 | 0.968 | 0.997 | 0.947 | 0.992 | 0.988 | 0.995 | 0.987 | 1.000 |
| at. % S | 51 | 62 | 63 | 69 | 70 | 71 | 81 | 86 | 89 |
| at. % Se | 49 | 38 | 37 | 31 | 30 | 29 | 19 | 14 | 11 |

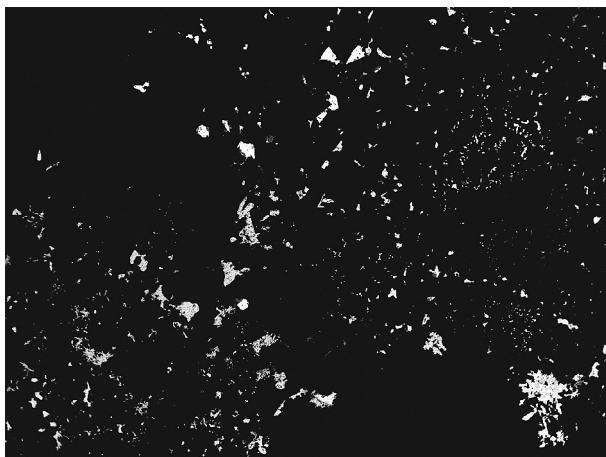
1 - 9 bodové analýzy; přepočteno na bázi 3 apfu.

kých dat pro koncové členy dovoluje předpokládat existenci úplného pevného roztoku PbSe - PbS do teplot cca 100°C (Liu, Chang 1994; Förster 2005). Existence kompletní izomorfní série PbS - PbSe v přírodních vzorcích byla poprvé popsána Colemanem (1959), který studoval materiál z uran-vanadových ložisek oblasti Colorado Plateau a nověji byla potvrzena výsledky výzkumu vzorků z ložiska Niederschlema - Alberoda v Krušných horách (Förster 2005).

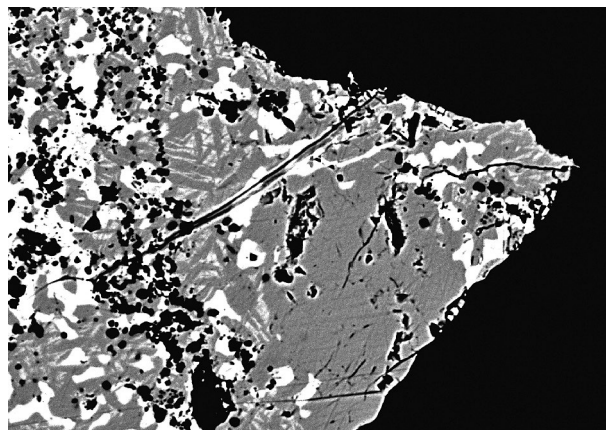
Naumannit

Naumannit je ve studované asociaci druhým nejhojnějším selenidem. Nejčastěji vytváří nepravidelné agregáty o velikosti do 100 µm zarůstající spolu s clausthalitem do coffinitu (obr. 3) nebo karbonátové žiloviny (obr. 9); vzácněji byl zjištěn i jako nepravidelná zrna o velikosti do 50 µm zarůstající do fluorit-křemenné žiloviny v asociaci s agregáty ryziho Ag a prizmatickými krystaly coffinitu (obr. 10).

Naumannit ze studované asociace (tab. 3) obsahuje v kationtové části vzorce vedle dominantního Ag i nepravidelné minoritní obsahy Cd (do 0.004 apfu); v aniontu je zcela převládající Se doprovázen obsahy S v rozmezí 0.02 - 0.04 apfu (obr. 11) a lokálně i Te (do 0.01 apfu). Jeho chemické složení (průměr 23 bodových analýz) je možno vyjádřit na bázi 3 apfu empirickým vzorcem $Ag_{1,00}(Se_{0,97}S_{0,02})_{\Sigma 0,99}$.



Obr. 12 Agregáty Se-bohatého akantitu (světlý) zarůstající spolu s drobnými prizmatickými krystaly coffinitu do fluorit-křemenné žiloviny; šířka obrázku 1100 μm , BSE foto J. Sejkora.



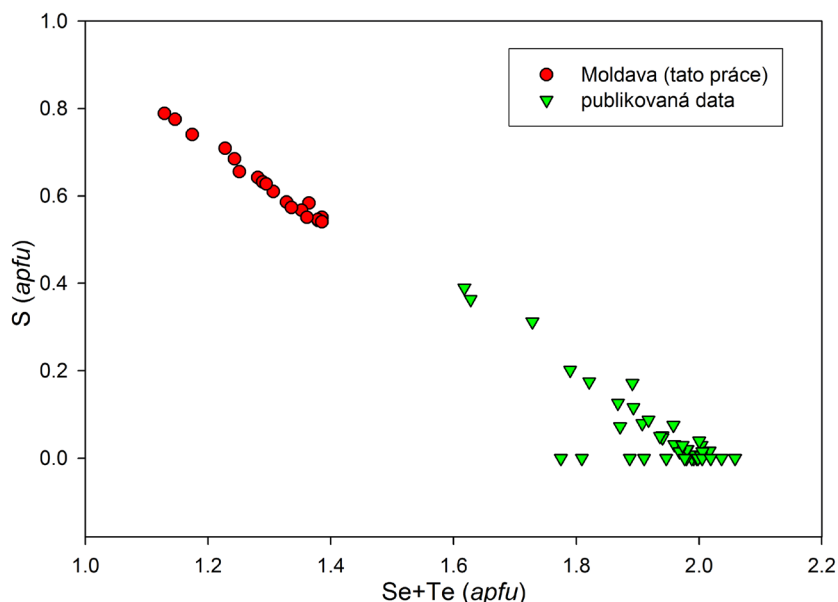
Obr. 13 Agregáty bohdanowiczitu (tmavě šedý) srůstající s Se-bohatým galenitem až clausthalitem (bílý); šířka obrázku 170 μm , BSE foto J. Sejkora.

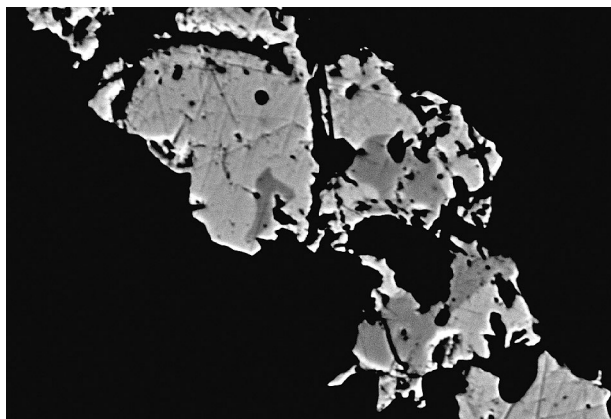
Tabulka 5 Chemické složení bohdanowiczitu z Moldavy (hm. %)

| | mean | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| Ag | 25.10 | 25.03 | 25.27 | 24.89 | 25.11 | 25.13 | 24.70 | 25.14 | 24.92 | 25.26 | 24.90 | 25.40 | 25.41 |
| Pb | 0.48 | 0.24 | 0.33 | 0.35 | 0.37 | 0.39 | 0.41 | 0.44 | 0.55 | 0.60 | 0.71 | 0.79 | 0.88 |
| Cu | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.32 | 0.24 | 0.24 |
| Bi | 47.02 | 47.18 | 46.87 | 47.11 | 46.27 | 47.01 | 46.65 | 47.03 | 46.65 | 46.55 | 47.54 | 47.69 | 47.77 |
| Se | 22.67 | 22.72 | 22.41 | 23.57 | 23.92 | 23.11 | 23.82 | 23.21 | 23.45 | 21.61 | 22.10 | 20.52 | 20.21 |
| S | 4.46 | 4.31 | 4.56 | 3.88 | 3.84 | 4.14 | 3.81 | 4.05 | 4.00 | 5.07 | 4.94 | 5.64 | 5.73 |
| total | 99.79 | 99.49 | 99.44 | 99.80 | 99.52 | 99.78 | 99.40 | 99.87 | 99.56 | 99.07 | 100.52 | 100.28 | 100.25 |
| Ag | 1.049 | 1.053 | 1.057 | 1.052 | 1.060 | 1.057 | 1.047 | 1.059 | 1.052 | 1.051 | 1.025 | 1.039 | 1.039 |
| Pb | 0.011 | 0.005 | 0.007 | 0.008 | 0.008 | 0.009 | 0.009 | 0.010 | 0.012 | 0.013 | 0.015 | 0.017 | 0.019 |
| Cu | 0.004 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.022 | 0.017 | 0.017 |
| Σ Ag+Pb+Cu | 1.064 | 1.059 | 1.065 | 1.060 | 1.068 | 1.066 | 1.056 | 1.068 | 1.064 | 1.064 | 1.062 | 1.072 | 1.075 |
| Bi | 1.014 | 1.025 | 1.012 | 1.028 | 1.008 | 1.021 | 1.021 | 1.022 | 1.016 | 0.999 | 1.010 | 1.006 | 1.008 |
| Se | 1.295 | 1.306 | 1.281 | 1.361 | 1.379 | 1.328 | 1.380 | 1.336 | 1.352 | 1.228 | 1.243 | 1.146 | 1.129 |
| S | 0.628 | 0.610 | 0.642 | 0.551 | 0.546 | 0.586 | 0.544 | 0.574 | 0.567 | 0.709 | 0.684 | 0.775 | 0.788 |
| Σ Se+S | 1.922 | 1.916 | 1.923 | 1.912 | 1.924 | 1.914 | 1.923 | 1.909 | 1.919 | 1.937 | 1.927 | 1.922 | 1.917 |

mean - průměr 18 bodových analýz; 1 - 12 reprezentativní bodové analýzy; přepočteno na bázi 4 apfu.

Obr. 14 Graf Se+Te vs. S (apfu) pro bohdanowiczit; publikovaná data byla převzata z prací: Thorpe et al. (1976); Banaš et al. (1979); Pringle, Thorpe (1980); Schonwandt (1983); Nesterov et al. (1985); Zavjalov (1985); Pring (1998); Cook, Ciobanu (2001); Augé et al. (2005); Bondarenko et al. (2005); Förster et al. (2005); Kovalenker, Plotinskaya (2005); Kuznetsov et al. (2012).





Obr. 15 Agregáty aikinitu (tmavě šedý) zarůstající do galenitu (světle šedý); šířka obrázku 110 μm , BSE foto J. Sejkora.

Se-bohatý akantit

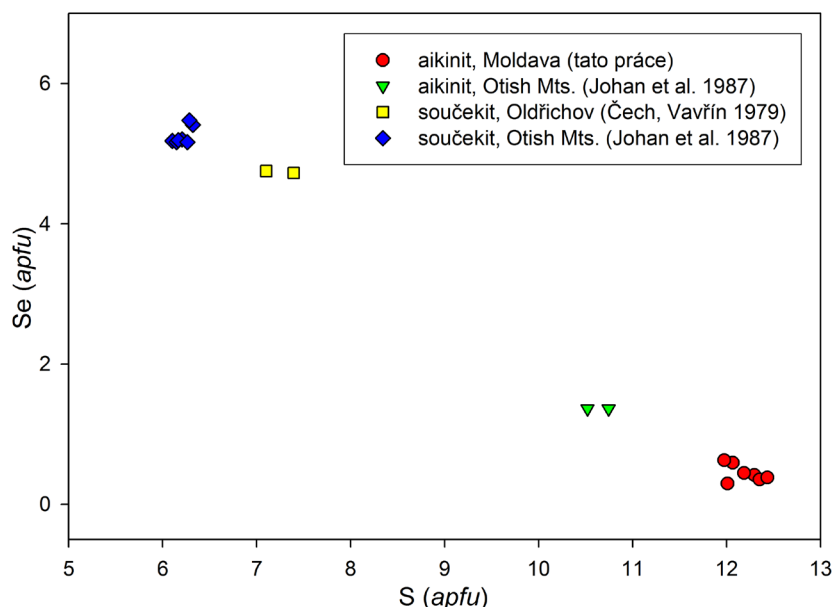
Se-bohatý akantit byl zjištěn jako nepravidelně omezená zrna o velikosti do 90 μm zarůstající spolu s prizmatickými krystaly coffinitu do fluorit-křemenné žiloviny (obr. 12); v asociaci byly zjištěny i agregáty naumannitu a ryzího Ag.

Při studiu chemického složení Se-bohatého akantitu (tab. 4) nebyly zjištěny minoritní obsahy Cd a Te vystupující v koexistujícím naumannitu. Složení aniontové části vzorce je velmi variabilní (obr. 11), zjištěny byly obsahy Se v rozmezí 0.11 - 0.49 *apfu*. Selenem nejbohatší bodová analýza se již blíží hranici 0.50 *apfu* Se definované pro rozmezí monoklinického akantitu a jeho Se-analogu agularitu (Bindi, Pingitore 2013). Hranice mezi monoklinickým agularitem a ortorombickým naumannitem je na základě studia krystalových struktur (Bindi, Pingitore 2013) udávána kolem 0.7 *apfu* Se.

Tabulka 6 Chemické složení aikinitu z Moldavy (hm. %)

| | mean | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fe | 0.48 | 0.52 | 0.63 | 0.44 | 0.64 | 0.46 | 0.18 |
| Pb | 35.99 | 35.39 | 35.74 | 35.76 | 35.97 | 36.50 | 36.56 |
| Cu | 10.53 | 10.46 | 10.64 | 10.69 | 10.60 | 10.35 | 10.44 |
| Bi | 35.50 | 35.64 | 35.53 | 35.98 | 35.54 | 34.98 | 35.31 |
| Se | 1.51 | 1.41 | 2.03 | 1.01 | 2.14 | 1.19 | 1.29 |
| S | 16.79 | 16.90 | 16.71 | 16.68 | 16.61 | 16.88 | 16.99 |
| total | 100.79 | 100.32 | 101.27 | 100.55 | 101.50 | 100.36 | 100.76 |
| Fe | 0.200 | 0.218 | 0.260 | 0.183 | 0.265 | 0.195 | 0.076 |
| Cu | 3.855 | 3.839 | 3.875 | 3.882 | 3.857 | 3.820 | 3.854 |
| Cu+Fe | 4.054 | 4.057 | 4.134 | 4.065 | 4.121 | 4.015 | 3.931 |
| Pb | 4.041 | 3.985 | 3.994 | 3.985 | 4.014 | 4.133 | 4.140 |
| Bi | 3.952 | 3.979 | 3.936 | 3.975 | 3.932 | 3.926 | 3.964 |
| Se | 0.445 | 0.416 | 0.595 | 0.296 | 0.628 | 0.354 | 0.382 |
| S | 12.187 | 12.294 | 12.067 | 12.011 | 11.976 | 12.350 | 12.433 |
| S+Se | 12.633 | 12.710 | 12.661 | 12.307 | 12.603 | 12.704 | 12.815 |
| n_{aik} | 101.2 | 100.5 | 101.6 | 100.6 | 101.7 | 101.8 | 100.9 |
| Δn_{aik} | 0.2 | 0.9 | 1.8 | 1.0 | 1.3 | 1.5 | 2.6 |

mean - průměr šesti bodových analýz; 1 - 6 bodové analýzy; přepočteno na bázi $0.5(\text{Pb}+\text{Cu}+\text{Fe})+\text{Bi} = 8 \text{ apfu}$ (Makovický, Makovický 1978); $n_{\text{aik}} = 25(\text{Cu}+\text{Fe}+\text{Pb})/2$; $\Delta n_{\text{aik}} = \pm 12.5(\text{Pb}-\text{Cu}-\text{Fe})$.



Obr. 16 Graf S vs. Se (*apfu*) pro aikinit a součekit.

Bohdanowiczit

Bohdanowiczit byl ve studované asociaci zjištěn relativně vzácněji, v některých nábrusech vytváří mikroskopické agregáty o velikosti do 80 μm srůstající se Se-bohatým galenitem až clausthalitem (obr. 13) a Ag-Pb-Cu-Bi-(Se,S) fází.

Pro chemické složení bohdanowicizitu z Moldavy (tab. 5) je charakteristické významnější uplatnění SeS_{-1} izomorfie. Zjištěné zastoupení S v rozmezí 0.54 - 0.79 *apfu* je výrazně vyšší, než bylo dosud pro tento minerální druh publikováno (obr. 14) a nasvědčuje existenci alespoň omezené izomorfní řady bohdanowiczit (AgBiSe_2) - matildit (AgBiS_2). V kationtové části vzorce bylo zjištěno minoritní zastoupení Pb a Cu do 0.02 *apfu*; obdobné obsahy jsou uváděny i pro bohdanowiczit z lokalit Kletno, Ozernovskoje a Niederschlema - Alberoda (Banaš et al. 1979; Förster et al. 2005; Kovalenker, Plotinskaya 2005). Průměrné chemické složení bohdanowicizitu (průměr 18 bodových analýz) je možno vyjádřit na bázi 4 *apfu* empirickým vzorcem $(\text{Ag}_{1.05}\text{Pb}_{0.01})_{\Sigma 1.06}\text{Bi}_{1.01}(\text{Se}_{1.30}\text{S}_{0.63})_{\Sigma 1.93}$.

Aikinit

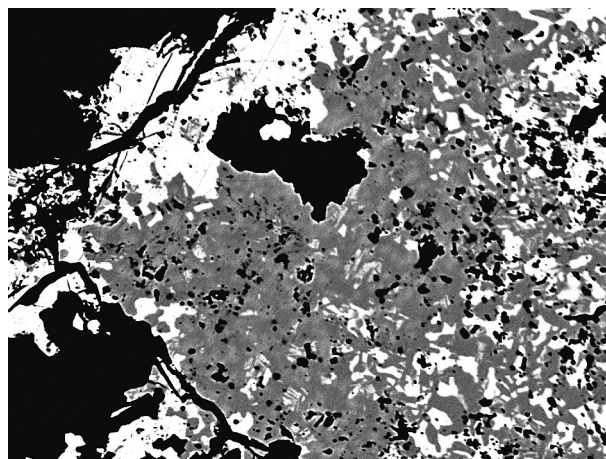
Aikinit vytváří vzácná zrna o velikosti do 20 μm (obr. 15) zarůstající do agregátů galenitu se zvýšeným obsahem selenu (obr. 6) v drobných žilkách v křemenné žilovině.

Chemické složení aikinitu (tab. 6) se blíží stechiometrii ideálního vzorce CuPbBiS_3 , vypočtená procenta aikinitové komponenty (n_{aik}) jsou v rozmezí 100.5 - 101.8. V aniontové části vzorce je část S izomorfně zastupována Se (0.29 - 0.63 *apfu*); v aikinitu byly dosud zjištěny nejvyšší obsahy Se do 1.36 *apfu* (Johan et al. 1987). Minerál součekit, CuPbBi(S,Se)_3 s krystalovou strukturou analogickou boumonitu, patrně ke své stabilitě vyžaduje výrazně vyšší obsahy Se (obr. 16) (Johan et al. 1987). Chemické složení aikinitu z Moldavy (průměr šesti bodových analýz) je možno vyjádřit na bázi 0.5(Pb+Cu+Fe)+Bi = 8 *apfu* empirickým vzorcem $(\text{Cu}_{3.85}\text{Fe}_{0.20})_{\Sigma 4.05}\text{Pb}_{4.04}\text{Bi}_{3.95}(\text{S}_{12.19}\text{Se}_{0.45})_{\Sigma 12.64}$.

Ag-Pb-Cu-Bi-(Se,S) fáze

Ag-Pb-Cu-Bi-(Se,S) fáze byla ve studovaném materiálu zjištěna jako nepravidelně omezené agregáty o velikosti do 100 μm srůstající se Se-bohatým galenitem až clausthalitem (obr. 17) a bohdanowiczitem. V BSE obraze se jeví jako ne zcela homogenní se světlejšími a tmavšími partiemi, které do sebe vzájemně přecházejí bez jakéhokoliv ostrého rozhraní.

Chemické složení popisovaných agregátů (tab. 7) je velmi variabilní; pozorované obsahy se pohybují v následujících mezích (at. %): Ag 5 - 26; Pb 1 - 15; Cu 0 - 13; Bi 19 - 25, Se 7 - 31 a S 17 - 42. Zjištěné zastoupení prvků neodpovídá žádné známé minerální fázi; zřetelná pozitivní korelace obsahu Pb a Cu (obr. 18) a negativní korelace Ag a Pb, Cu (obr. 19) se také současně neuplatňují v žádné homologické řadě sulfosolů. Nejpravděpodobnějším vysvětlením je, že se jedná o submikroskopické (v měřít-



Obr. 17 Agregáty Ag-Pb-Cu-Bi-(Se,S) fáze (tmavěji šedá, ne zcela homogenní) srůstající se Se-bohatým galenitem až clausthalitem (bílý); šířka obrázku 220 μm , BSE foto J. Sejkora.

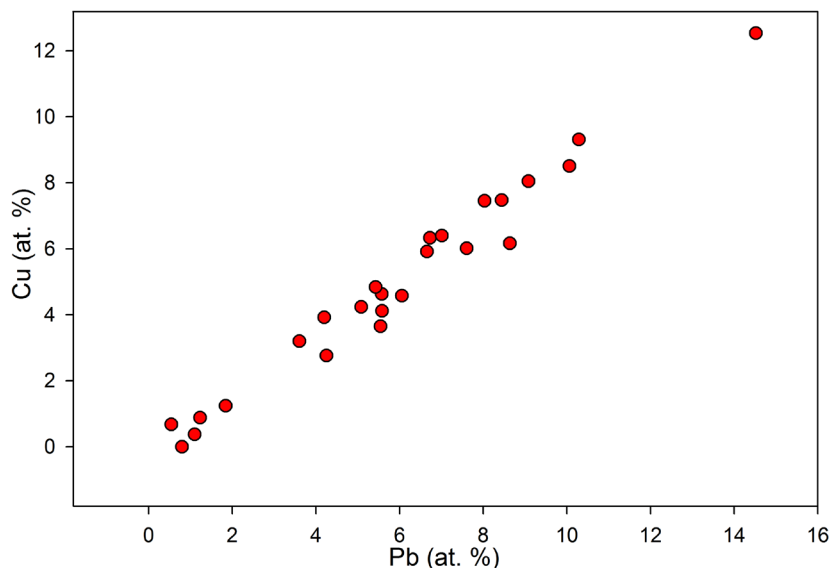
Tabulka 7 Chemické složení Ag-Pb-Cu-Bi-(Se,S) fáze z Moldavy (hm. %)

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|----------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|-------|
| Ag | 24.65 | 25.06 | 24.96 | 24.20 | 23.97 | 20.52 | 18.95 | 19.28 | 19.57 | 18.07 | 17.02 | 14.52 | 15.71 | 12.81 | 4.94 |
| Fe | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.45 | 0.11 | 0.12 | 0.00 | 0.56 | 0.00 | 0.22 | 0.07 | 0.00 | 0.50 |
| Pb | 1.01 | 1.47 | 2.05 | 2.28 | 3.47 | 8.05 | 9.76 | 10.58 | 10.65 | 11.64 | 13.22 | 15.85 | 16.65 | 19.91 | 29.25 |
| Cu | 0.38 | 0.00 | 0.21 | 0.50 | 0.72 | 1.60 | 2.49 | 2.69 | 2.15 | 2.70 | 3.82 | 4.51 | 3.64 | 5.16 | 7.74 |
| Bi | 46.61 | 46.46 | 47.09 | 46.40 | 46.06 | 43.56 | 44.47 | 42.57 | 44.59 | 44.35 | 43.71 | 42.20 | 41.12 | 40.98 | 38.26 |
| Se | 21.19 | 21.68 | 19.90 | 20.33 | 20.56 | 17.78 | 16.08 | 17.58 | 15.36 | 13.63 | 14.08 | 12.65 | 14.45 | 10.92 | 5.15 |
| S | 5.26 | 4.94 | 5.77 | 5.58 | 5.77 | 6.41 | 7.88 | 6.91 | 8.09 | 8.55 | 8.96 | 9.75 | 8.52 | 10.42 | 13.03 |
| total | 99.10 | 99.60 | 99.99 | 99.29 | 100.55 | 99.38 | 99.73 | 99.73 | 100.41 | 99.49 | 100.80 | 99.69 | 100.15 | 100.19 | 98.87 |
| Ag* | 25.54 | 26.10 | 25.65 | 25.02 | 24.39 | 20.81 | 18.96 | 19.50 | 19.58 | 18.06 | 16.63 | 14.13 | 15.66 | 12.43 | 4.71 |
| Fe* | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 2.85 | 0.20 | 0.24 | 0.00 | 1.07 | 0.00 | 0.41 | 0.13 | 0.00 | 0.91 |
| Pb* | 0.54 | 0.80 | 1.10 | 1.23 | 1.84 | 4.25 | 5.08 | 5.57 | 5.55 | 6.06 | 6.72 | 8.03 | 8.64 | 10.06 | 14.52 |
| Cu* | 0.67 | 0.00 | 0.37 | 0.88 | 1.24 | 2.76 | 4.23 | 4.63 | 3.65 | 4.58 | 6.33 | 7.45 | 6.16 | 8.50 | 12.53 |
| Bi* | 24.93 | 24.97 | 24.98 | 24.76 | 24.19 | 22.81 | 22.98 | 22.23 | 23.03 | 22.87 | 22.05 | 21.21 | 21.16 | 20.53 | 18.83 |
| Σ | 51.69 | 51.86 | 52.10 | 51.89 | 51.66 | 53.48 | 51.46 | 52.18 | 51.80 | 52.63 | 51.74 | 51.24 | 51.75 | 51.52 | 51.50 |
| Se* | 29.99 | 30.84 | 27.94 | 28.72 | 28.58 | 24.63 | 21.99 | 24.30 | 20.99 | 18.61 | 18.80 | 16.83 | 19.68 | 14.47 | 6.71 |
| S* | 18.32 | 17.30 | 19.96 | 19.40 | 19.76 | 21.89 | 26.55 | 23.53 | 27.21 | 28.75 | 29.47 | 31.93 | 28.57 | 34.01 | 41.79 |
| Σ | 48.31 | 48.14 | 47.90 | 48.11 | 48.34 | 46.52 | 48.54 | 47.82 | 48.20 | 47.37 | 48.26 | 48.76 | 48.25 | 48.48 | 48.50 |
| % bohd | 102 | 104 | 103 | 100 | 98 | 83 | 76 | 78 | 78 | 72 | 67 | 57 | 63 | 50 | 19 |
| % aikin | 4 | 0 | 2 | 5 | 7 | 17 | 25 | 28 | 22 | 27 | 38 | 45 | 37 | 51 | 75 |

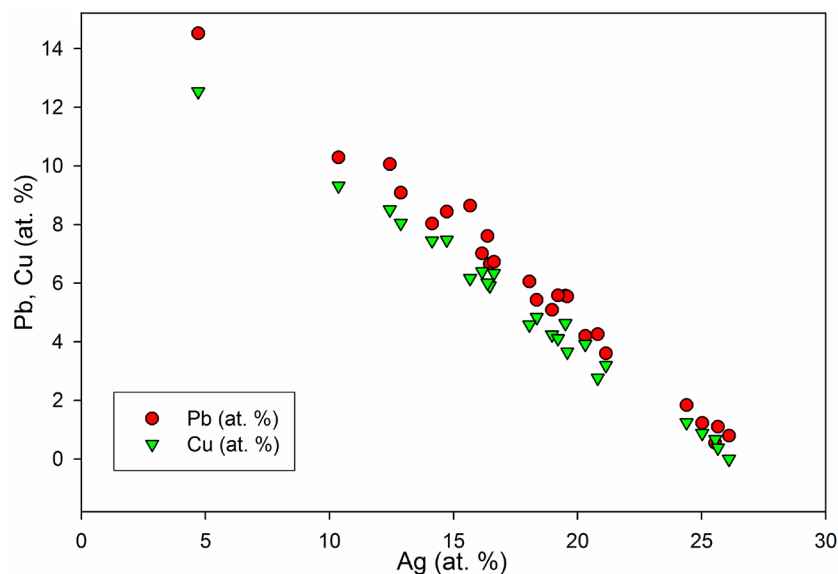
1 - 15 reprezentativní bodové analýzy; *přepočten na at. % (ekvivalent báze 100 *apfu*); relativní % jednotlivých složek byly vypočteny na základě předpokladu vazby Ag na bohdanowiczit a Cu na aikinit.

ku do 1 μm srůsty dvou fází - bohdanowicitu (AgBiSe_2) a aikinitu (PbCuBiS_3). Vypočtené relativní zastoupení obou složek (bohdanowicitu na základě obsahů Ag a aikinitu na základě obsahů Cu) se blíží ideální korelaci (obr. 20). Této interpretaci nasvědčují i zjištěné výrazné korelace obsahů Bi s Ag, Pb a Cu (obr. 21). Obsahy S a Se v ani-

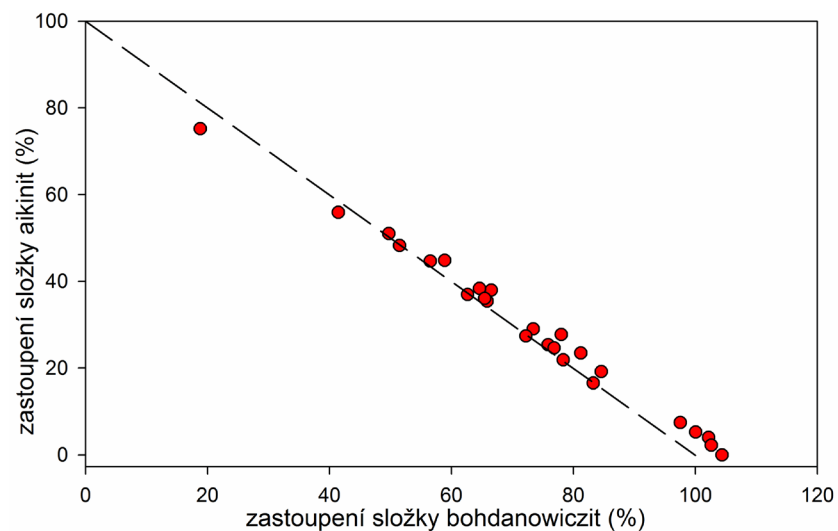
ontové části vzorce pozitivně korelují s vypočteným zastoupením bohdanowicitové a aikinitové složky - ze zjištěných korelací vyplývá, že v aikinitové složce je vázána většina S (obr. 22) a v bohdanowicitové složce Se (obr. 23), což je v souladu s chemickým složením těchto minerálních fází.



Obr. 18 Graf Pb vs. Cu (apfu) pro Ag-Pb-Cu-Bi-(Se,S) fázi.

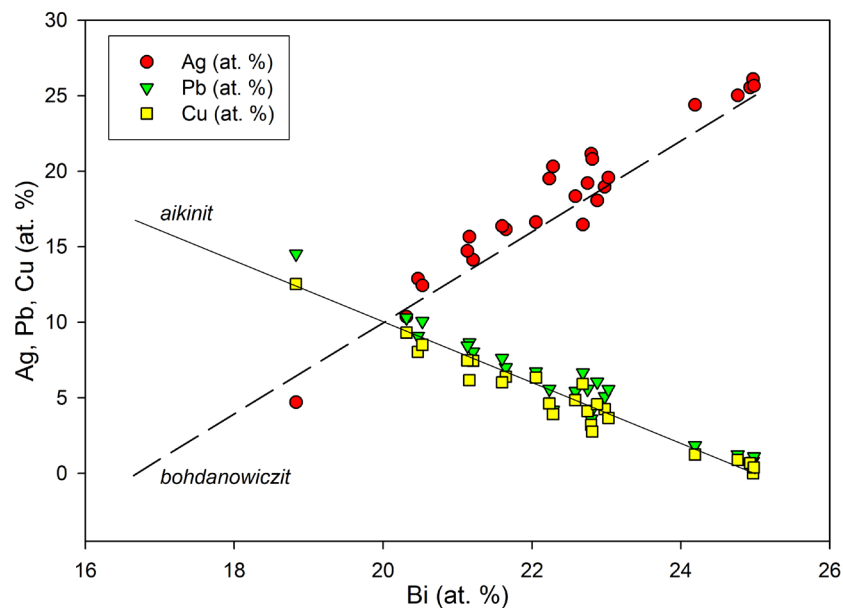


Obr. 19 Graf Ag vs. Pb, Cu (apfu) pro Ag-Pb-Cu-Bi-(Se,S) fázi.

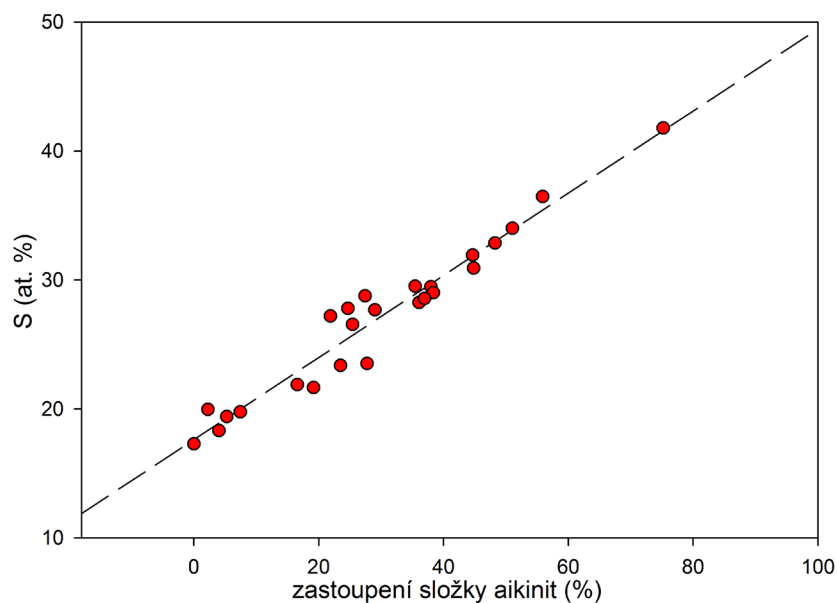


Obr. 20 Graf vypočteného zastoupení složky bohdanowicit a aikinit v Ag-Pb-Cu-Bi-(Se,S) fázi; vypočteno na předpokladu vazby veškerého Ag na bohdanowicit a Cu na aikinit; čarou vyznačena ideální korelace.

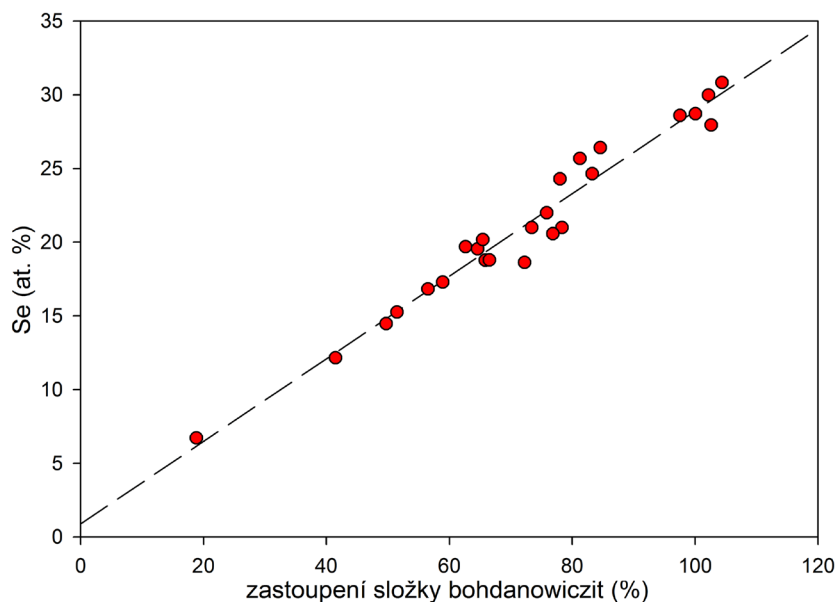
Obr. 21 Graf Bi vs. Ag, Pb, Cu (at. %) pro Ag-Pb-Cu-Bi-(Se,S) fázi; vyznačené linie vyjadřují teoretické hodnoty pro směs bohdanowiczitu a aikinitu.



Obr. 22 Graf vypočteného zastoupení aikinitové komponenty vs. S (at. %) pro Ag-Pb-Cu-Bi-(Se,S) fázi; vyznačena je regresní křivka vyjadřující korelaci s r^2 0.95.



Obr. 23 Graf vypočteného zastoupení bohdanowiczitové komponenty vs. Se (at. %) pro Ag-Pb-Cu-Bi-(Se,S) fázi; vyznačena je regresní křivka vyjadřující korelaci s r^2 0.96.



Tabulka 8 Chemické složení stříbra z Moldavy (hm. %)

| | mean | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ag | 98.45 | 98.91 | 97.83 | 97.98 | 98.45 | 98.46 | 98.69 | 98.85 |
| Cd | 0.10 | 0.00 | 0.25 | 0.00 | 0.27 | 0.00 | 0.18 | 0.00 |
| Tl | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.08 | 0.00 | 0.00 | 0.09 | 0.10 |
| Hg | 0.03 | 0.09 | 0.00 | 0.07 | 0.00 | 0.06 | 0.00 | 0.00 |
| As | 0.11 | 0.13 | 0.13 | 0.08 | 0.14 | 0.09 | 0.10 | 0.07 |
| total | 98.73 | 99.13 | 98.20 | 98.21 | 98.86 | 98.61 | 99.07 | 99.03 |
| Ag | 0.9971 | 0.9976 | 0.9957 | 0.9980 | 0.9953 | 0.9983 | 0.9962 | 0.9984 |
| Cd | 0.0010 | 0.0000 | 0.0024 | 0.0000 | 0.0026 | 0.0000 | 0.0018 | 0.0000 |
| Tl | 0.0002 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0004 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0005 | 0.0006 |
| Hg | 0.0002 | 0.0005 | 0.0000 | 0.0004 | 0.0000 | 0.0003 | 0.0000 | 0.0000 |
| As | 0.0016 | 0.0019 | 0.0019 | 0.0011 | 0.0021 | 0.0014 | 0.0015 | 0.0011 |

mean - průměr sedmi bodových analýz; 1 - 7 bodové analýzy; přepočteno na bázi 1 apfu.

Stříbro

Ryzí Ag vytváří agregáty o velikosti do 100 μm zadržující do fluorit-křemenné žiloviny (obr. 10) v asociaci s naumannitem, Se-bohatým akantitem a hojnými drobnými prizmatickými krystaly coffinitu. Chemické složení stříbra ze studované asociace (tab. 8) je velmi jednoduché; zjištěny byly jen zcela minoritní obsahy Cd, Tl, Hg a As nepřevyšující 0.001 až 0.003 apfu.

Diskuse a závěr

V rámci nového výzkumu byl v materiálu z opuštěného fluoritového ložiska Moldava v Krušných horách potvrzen dříve uváděný výskyt clauthalitu a naumannitu; nově zde byly zjištěny výskyty bohdanowiczipu, Se-bohatého galenitu, Se-bohatého akantitu, aikinitu a Ag-Pb-Cu-Bi-(Se,S) fáze, která je interpretována jako submikroskopické srůsty bohdanowiczipu a aikinitu. Výskyt minerálů izomorfní řady clauthalit - galenit byl dosud v Českém masívu uváděn ve větší míře jen ze západočeské rudní oblasti (Čech, Vavřín 1978) a z ložiska Niederschlema - Alberoda v Krušných horách (Förster 2005). Ve studované asociaci jsou pozoruhodné i zvýšené obsahy selenu v sulfidech (galenit, akantit, aikinit) a výrazné obsahy síry v bohdanowiczipu.

Současný výskyt minerálů izomorfní řady clauthalit - galenit, ryzího stříbra, Se-bohatého akantitu a naumannitu není možno na základě termodynamických modelů (Simon, Essene 1996; Simon et al. 1997; Förster 2005; Xiong 2003; Zhuravkova et al. 2015) jednoduše interpretovat, vyžadoval by totiž rychlé změny fugacit f_{Se_2} a f_{S_2} v rozsahu mnoha řádů; vysvětlením nejsou ani změny f_{O_2} nebo pH hodnot v působících fluidech. Vznik studované minerální asociace je tak nejpravděpodobněji vázán na míšení dvou nebo více působících fluid s výrazně odlišným poměrem $f_{\text{Se}_2}/f_{\text{S}_2}$, pravděpodobně různými hodnotami f_{O_2} a z toho vyplývajícím nerovnovázným stavem systému.

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat za spolupráci při laboratorním studiu I. Mackovi (Národní muzeum, Praha), stejně tak recenzentům M. Števkovi (Bratislava) a P. Paulišovi (Kutná Hora) za kritické připomínky, které pomohly zvýšit odbornou úroveň rukopisu. Předložená práce vznikla za finanční podpory Grantové agentury ČR v rámci projektu 14-27006S.

Literatura

- Augé T., Petrunov R., Bailly L. (2005) On the origin of the PGE mineralization in the Elatsite porphyry Cu-Au deposit, Bulgaria: comparison with the Baula-Nuasahi complex, India, and other alkaline PGE-rich porphyries. *Can. Mineral.* 43, 1355-1372.
- Banaš M., Atkin D., Bowles J. F. W., Simpson P. R. (1979) Definitive data on bohdanowiczite, a new silver bismuth selenide. *Mineral. Mag.* 43, 131-133.
- Bindi L., Pingitore N. E. (2013) On the symmetry and crystal structure of aguilarite, Ag_4SeS . *Mineral. Mag.* 77, 21-31.
- Bondarenko S., Grinchenko O., Semka V. (2005) Au-Ag-Te-Se mineralization in the Potashnya gold deposit, Kocherov tectonic zone, Ukrainian Shield. *Geochem., Mineral. Petrolog.* 43, 20-24.
- Coleman R. G. (1959) The natural occurrence of galena - clauthalite solid solution. *Am. Mineral.* 44, 166-174.
- Cook N. J., Ciobanu C. L. (2001) Paragenesis of Cu-Fe ores from Ocna de Fier-Dognecea (Romania), typifying fluid plume mineralization in a proximal skarn setting. *Mineral. Mag.* 65, 351-372.
- Čech F., Vavřín I. (1978) Poubaitite, $\text{PbBi}_2(\text{Se},\text{Te},\text{S})_4$, a new mineral. *N. Jb. Mineral., Mh.* 9-19.
- Čech F., Vavřín I. (1979) Součekite, $\text{CuPbBi}(\text{S},\text{Se})_3$, a new mineral of the bourmonite group. *N. Jb. Mineral., Mh.* 289-295
- Fengl M. (1982) Minerogenetický výzkum starší polymetalické mineralizace žil směrů S-J (SSV-JJZ) a žil č. 0 (Nová) a O/A fluoritového ložiska Moldava v Krušných horách. *MS, Dipl. práce, kat. lož. geol. PŘF UK, Praha.*
- Fengl M. (1998a) Fluoritové ložisko Moldava. *Uhlí, rudy, Geol. průzk.* 1, 3-12.
- Fengl M. (1998b) Mineralogické poměry některých fluoritových ložisek v ČR (2.). *Minerál* 6, 4, 243-252.
- Fengl M. (1998c) Mineralogické poměry některých fluoritových ložisek v ČR (3.). *Minerál* 6, 6, 403-411.
- Fengl M. (1999) Mineralogie těžných fluoritových ložisek (4). *Minerál* 7, 1, 38-53.
- Fengl M., Jansa J., Novák F., Reichmann F. (1981) Mineralogie supergenní zóny fluoritového ložiska Moldava v Krušných horách. *Sbor. geol. Věd, Technol. Geochem.* 17, 107-125.
- Fengl M. a kolektiv (1994) Moldava 1957-1994. *Inform. text Rudných dolů s. p., závod Teplice, 1-22. Teplice.*

- Fengl M., Schellinger V. (1998) Vertikální a horizontální rozsah rozfárání těžných fluoritových ložisek. *Rudné doly s. p., Příbram, provoz Teplice, 1-19. Teplice.*
- Förster H. J. (2005) Mineralogy of the U-Se-polymetallic deposit Niederschlema-Alberoda, Erzgebirge, Germany. IV. The continuous clauthalite-galena solid-solution series. *N. Jb. Mineral., Abh. 181, 2, 125-134.*
- Förster H. J., Tischendorf, G., Rhede D. (2005) Mineralogy of the Niederschlema-Alberoda U-Se-polymetallic deposit, Erzgebirge, Germany. V. Watkinsonite, nevskite, bohdanowiczite and other bismuth minerals. *Can. Mineral. 43, 899-908.*
- Chrt J. (1964) Moldava - důl Josef - fluoritové ložisko. *Sbor. k Sjezdu Čs. spol. mineral. geol. 79-80, Teplice.*
- Johan Z., Picot P., Ruhlmann F. (1987) The ore mineralogy of the Otish Mountains uranium district, Quebec: skippenite, $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$, and watkinsonite, $\text{Cu}_6\text{PbBi}_4(\text{Se,S})_8$. Two new mineral species. *Can. Mineral. 25, 625-638.*
- Kovalenker V. A., Plotinskaya O. Y. (2005) Te and Se mineralogy of Ozernovskoe and Prasolovskoe epithermal gold deposit, Kuril - Kamchatka volcanic belt. *Geochem., Mineral, Petrolog. 43, 118-123.*
- Kratochvíl J. (1961) Topografická mineralogie Čech. Díl IV. NČSAV, Praha.
- Kuznetsov S. K., Sokerina N. V., Filippov V. N., Sokerin M. Y., Zharkov V. A. (2012) Selenium minerals in gold-bearing veins of the North Ural. *Doklady Earth Sciences 442, 148-151.*
- Liu H., Chang L. L. Y. (1994) Phase relation in the system PbS-PbSe-PbTe. *Mineral. Mag. 58, 567-578.*
- Makovicky E., Makovicky M. (1978) Representation of composition in the bismuthinite-aikinite series. *Can. Mineral. 16, 405-409.*
- Nesterov J. G., Begizov V. D., Zavjalov J. N., Krjukov V. K., Čvileva T. N. (1985) Pervaja nachodka bogdanovičita AgBiSe_2 v SSSR. *Zapisky Vsesojuz. Miner. Obšč. 114, 212-216.*
- Novák F., Jansa J. (1981) Minerogenetický výzkum fluoritových ložisek Moldava a Harrachov. *Inf. Zpr. Nerostné Suroviny, 3, 1-88. Kutná Hora.*
- Novák F., Jansa J., Fengl M. (1982) Nový výskyt selenidů na ložisku Moldava v Krušných horách. *Čas. Mineral. Geol. 27, 3, 315.*
- Pauliš P., Dvořák Z., Jebavá I., Zeman M. (2013) Bariofarmakosiderit-Q z fluoritového ložiska Moldava v Krušných horách. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 21, 1, 74-77.*
- 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.
- Pring A. (1998) Selenides and sulfides from Iron Monarch, South Australia. *N. Jb. Mineral., Mh. 36-48.*
- Pringle G. J., Thorpe R. I. (1980) Bohdanowiczite, junoitte and laitarakite from the Kidd creek mine, Timmins, Ontario. *Can. Mineral. 18, 353-360.*
- Sejkora J. (1987) Supergenní mineralizace ložiska Moldava. *Národní muzeum v Praze a Společnost přátel Národního muzea, 4, 1-12.*
- Sejkora J. (1994) Minerály ložiska Moldava v Krušných horách. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 2, 110-116.*
- Sejkora J., Fengl M. (1997) Moldava: Flussspatlagerstätte im böhmischen Erzgebirge. *Lapis 10, 25-37.*
- Sejkora J., Řídkošil T. (1994) Tetraroseveltite, $\beta\text{-Bi}(\text{AsO}_4)$, a new mineral species from Moldava deposit, the Krušné hory Mts., Northwestern Bohemia, Czech Republic. *N. Jb. Miner., Mh. 4, 179-184.*
- Sejkora J., Čejka J., Šrein V. (2001) Pb-dominant members of crandallite group from Cínovec and Moldava deposits, Krušné hory Mts. (Czech Republic). *J. Czech. geol. Soc. 46, 1, 53-68.*
- Sejkora J., Čejka J., Šrein V., Novotná M., Ederová J. (1998) Minerals of the plumbogummite - philipsbornite series from Moldava deposit, Krušné hory Mts., Czech Republic. *N. Jb. Miner., Mh. 4, 145-163.*
- Schonwandt H. K. (1983) Interpretation of ore microstructures from a selenous Cu-mineralization in South Greenland. *N. Jb. Mineral., Abh. 146, 302-332.*
- Simon G., Essene E. J. (1996) Phase relations among selenides, sulfides, tellurides, and oxides. I. Thermodynamic properties and calculated equilibria. *Econ. Geol. 91, 1183-1208.*
- Simon G., Kessler S. E., Essene E. J. (1997) Phase relations among selenides, sulfides, tellurides, and oxides. II. Application to selenide-bearing ore deposits. *Econ. Geol. 92, 468-484.*
- Simpson D. R. (1964) The binary system PbS - PbSe. *Econ. Geol. 59, 150-153.*
- Thorpe R. I., Pringle G. J., Plant A. G. (1976) Occurrence of selenide nad sulphide minerals of the Kidd Creek massive sulphide deposit, Timmins, Ontario. *Geol. Surv. Canad. Paper, 76-1A, 311-317.*
- Wright H. D., Barnard W. M., Halbig J. B. (1965) Solid solution in the system ZnS-ZnSe and PbS-PbSe at 300 °C and above. *Am. Mineral. 50, 1802-1815.*
- Xiong Y. (2003) Predicted equilibrium constants for solid and aqueous selenium species to 300 °C: application to selenium-rich mineral deposits. *Ore Geol. Rev. 23, 259-276.*
- Zavjalov J. N. (1985) Ob izostrukturnosti bogdanovičita i volynskita. *Zapisky Vsesojuz. Miner. Obšč. 114, 434-440.*
- Zhuravkova T.V., Palyanova G. A., Kravtsova R. G. (2015) Physicochemical formation conditions of silver selenides at the Rogovik deposit, northeastern Russia. *Geol. Ore Deposits 57, 313-330.*