Asociace selenidů s makroskopickým umangitem z opuštěného uranového ložiska Zálesí v Rychlebských horách (Česká republika)

A selenide association with macroscopic umangite from the abandoned uranium deposit Zálesí, Rychlebské hory Mountains (Czech Republic)

Jiří Sejkora[*1)], Jakub Plášil[2)], Jiří Litochleb[1)], Pavel Škácha[1,3)] a Radim Pavlíček[4)]

[1)] *Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice; *e-mail: jiri_sejkora@nm.cz*
[2)] *Fyzikální ústav Akademie věd ČR, v.v.i., Na Slovance 2, 182 21 Praha 8*
[3)] *Hornické muzeum Příbram, náměstí Hynka Kličky 293, 261 01 Příbram VI*
[4)] *Anglická 2458, 272 01 Kladno*

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. ISSN: 1211-0329.*

Abstract

An unique selenide mineral association in calcite gangue was found at the abandoned uranium deposit Zálesí, Rychlebské hory Mountains, Czech Republic. Main selenide phase in the association is umangite, which forms abundant irregular grains up to 1 - 2 mm in size with purple color and metallic lustre. Umangite is tetragonal, space group $P\text{-}42_1m$, the unit-cell parameters refined from powder X-ray data are: a 6.4009(5), c 4.2556(6) Å, and V = 176.36(4) Å^3. Chemical analyses of umangite yielded the average composition Ag 0.01, Cu 55.99, Se 43.94, S 0.80, total 100.74 wt. % corresponding to the empirical formula $Cu_{3.01}(Se_{1.90}S_{0.08})_{\Sigma 1.98}$ on the basis 5 *apfu*. Other selenides - athabascaite, berzelianite, clausthalite, klockmannite and watkinsonite - formed microscopic grains in association with umangite. Chemical composition for all mentioned mineral phases is given. The studied Cu-selenide association is interpreted as product of a young regeneration process, originated in conditions of low temperatures (below 112 °C) and probable presence of fluids of mainly meteoric origin.

Key words: *umangite, athabascaite, klockmannite, berzelianite, watkinsonite, selenide mineralization, chemical composition, Zálesí uranium deposit, Rychlebské hory Mts., Czech Republic*

Úvod

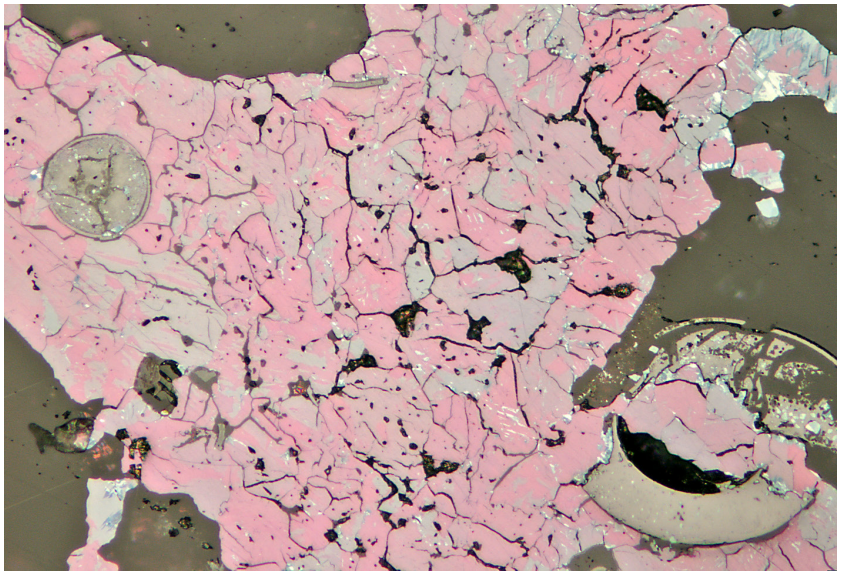
Opuštěné uranové ložisko Zálesí se nachází ve střední části Rychlebských hor, v. od obce Zálesí, jv. od obce Travná a cca 8 km jz. od Javorníka ve Slezsku (Česká republika). Objeveno bylo emanačním průzkumem při regionální prospekci Jáchymovských dolů n. p. a dobýváno v letech 1958 - 1968. Rudní zóna byla rozfárána v pěti horizontech ze tří štol (č. 1, 2 a 3) a ze slepé jámy vyražené ze štoly č. 3. Kromě dvou rudních sloupů 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 Cu-rudy. Zjištěné bilanční Cu-zrudnění je však vyvinuto velmi nepravidelné a zjištěné zásoby jsou malé (Fojt et al. 1971).

Geologická situace ložiska

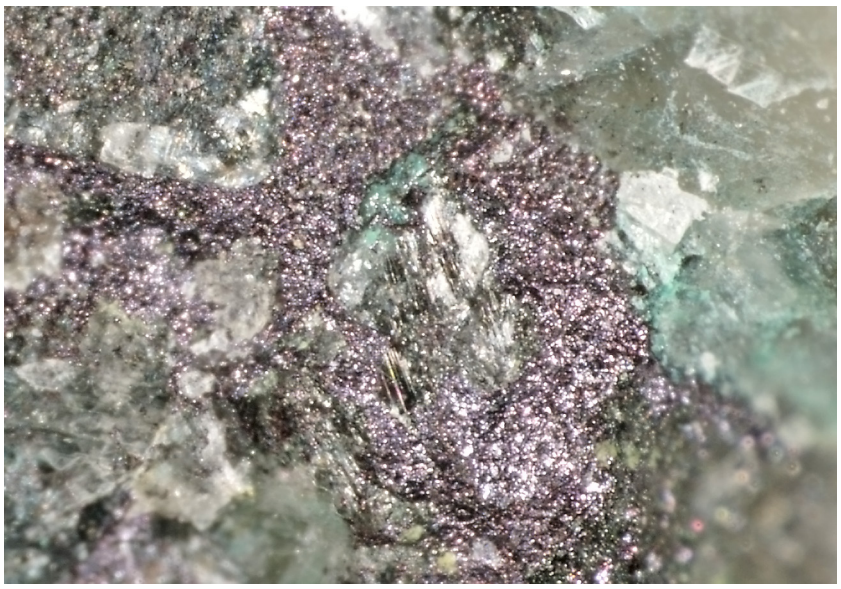
Po geologické stránce je ložisko Zálesí vázáno na styk parametamorfik ladecko-travenského pásma stroňské skupiny s novovilémovským sektorem sněžnických rul. Rudní mineralizace je vyvinuta v bazální části tohoto pásma, které je petrograficky velmi pestré - zastoupeny jsou amfibolity, amfibolové a amfibol-biotitové břidlice, mramory a v menší míře i erlany, svory, ruly, kvarcity a žíly 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 těžené 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. Dobývány byly i „rudní tělesa“ 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).

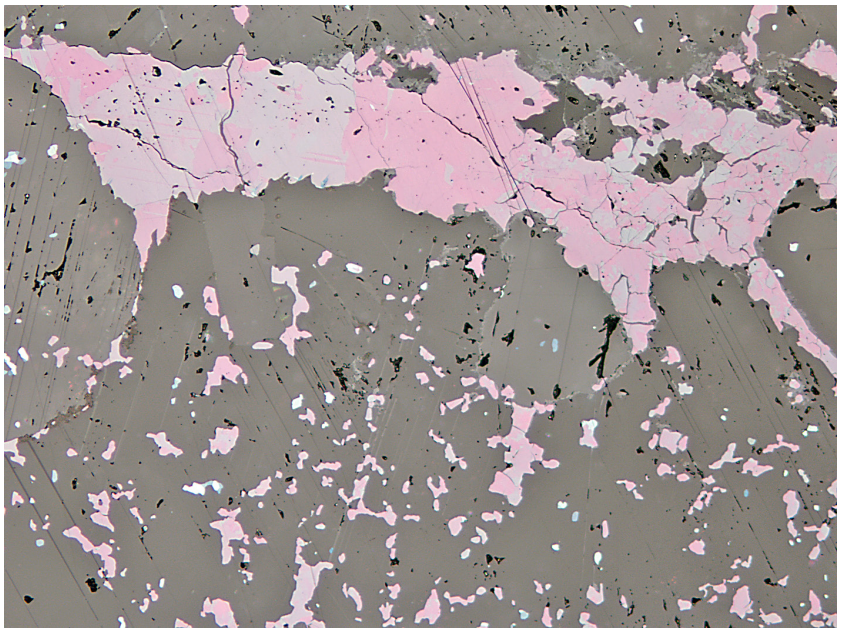
Na ložisku byla rozlišena tři primární mineralizační stadia, odpovídající třem rozdílným minerálním asociacím: uraninitové, arsenidové a sulfidické (Fojt et al. 2005; Dolníček et al. 2009).

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) a novým



Obr. 1 *Kulovité agregáty uraninitu místy s bílými inkluzemi clausthalitu obrůstaný umangitem (růžově fialové anizotropní agregáty), Zálesí; šířka obrázku 700 μm, foto v odraženém světle (částečně zkřížené nikoly) J. Sejkora.*





Obr. 2 *Fialové drobně zrnité agregáty umangitu zarůstající do kalcitu, Zálesí; šířka obrázku 3 mm, foto v dopadajícím světle J. Sejkora.*

Obr. 3 *Umangit (růžově fialové anizotropní agregáty) vytvářející výplně mocnějších žilek i velmi hojné nepravidelné drobné agregáty vtroušené v kalcitové žilovině, Zálesí; šířka obrázku 1400 μm, foto v odraženém světle (částečně zkřížené nikoly) J. Sejkora.*

minerálem litochlebitem (Sejkora et al. 2011). Velmi hojným minerálem je chalkopyrit, který 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 nerudních minerálů jsou zastoupeny křemen, kalcit a dolomit.

Následující je **arsenidové stadium**, kde je žilovina reprezentována hlavně dolomitem, mnohdy intenzívně 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. Stříbro 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 byly v agregátech ryzího bismutu zjištěny i mikroskopická zrna selenidů pravděpodobné izomorfní řady ikunolit-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 zálesíitu (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), 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 s digitální kamerou DXM1200F; tento mikroskop byl použit i pro fotodokumentaci vzorků. 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.

Prášková difrakční data umangitu byla získána pomocí práškového difraktometru PANalytical X´Pert Pro s detektorem X´Celerator a grafitovým monochromátorem (40 kV, 30 mA). Práškový preparát byl deponován z acetonové suspenze na nosič z monokrystalu křemíku (minimalizace pozadí) a následně analyzován za podmínek: 4 - 65° 2θ, krok 0.028° s načítacím časem 1 sekunda na krok. Pozice jednotlivých difrakčních maxim byly nalezeny a zpřesněny profilovým fitem pomocí programu WinPlotr a FullProf (Roisnel, Rodriguez-Caravajal 2000; Rodriguez-Caravajal 1993). Mřížkové parametry umangitu byly zpřesněny metodou nelineárních nejmenších čtverců pomocí programu UnitCell (Holland, Redfern 1997), na základě přirazených indexů hkl ze strukturních dat umangitu publikovaných v práci Heyding, Murray (1976).

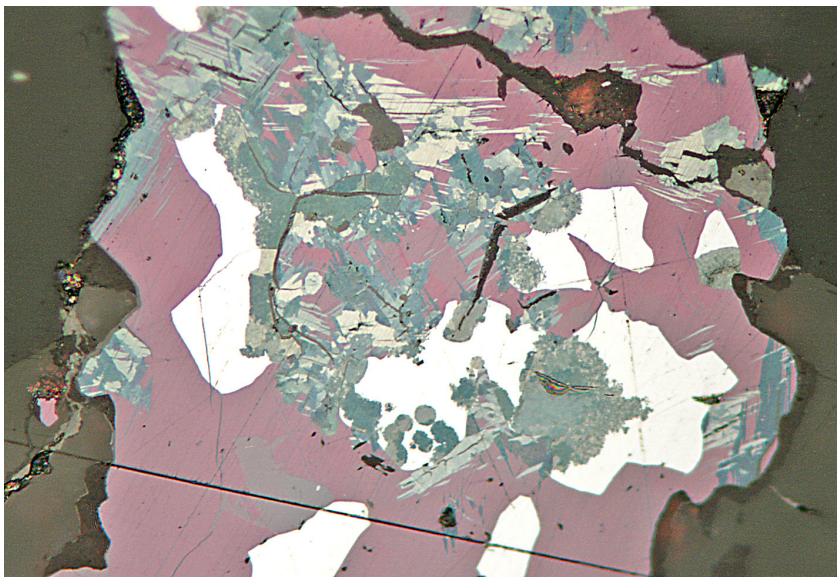
Chemické složení studovaných minerálních fází bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta MU, Brno, analytik R. Škoda a J. Sejkora) za podmínek: WD analýza, 25 kV, 20 nA, průměr svazku elektronů 1 μm, použité standardy: Ag (AgLα), Au (AuLα), Bi (BiMβ), CdTe (CdLβ), Cu (CuKα), FeS_2 (FeKα, SKα), HgTe (HgMα), pararammelsbergit (NiKα, AsLβ), $PbCl_2$ (ClKα), PbSe (PbMα, SeLβ), Sb (SbLβ) a Tl(BrI) (TlLα). 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 selenové mineralizace

Nově studovaný materiál se selenidy pochází pravděpodobně ze štoly č. 1 uranového ložiska Zálesí a je představován úlomky několik cm mocných rudních žilek. Většina objemu žilek je tvořena krystalickým, hematitem červeně zbarveným křemenem lokálně s drobnými impregnacemi a prožilky černého uraninitu. V centrální části žilek na starší křemennou žilovinu narůstá mladší výplň o mocnosti do 1 cm, představovaná hruběji krystalickým štěpným bílým kalcitem, žilkami a polokulovitými agregáty uraninitu (o velikosti do 1 mm) a lokálně hojnou selenidovou mineralizací. Mikroskopicky uraninit vytváří většinou drobné kulovité až polokulovité, trhlinami porušené agregáty v kalcitu nebo obrůstané selenidy, zejména umangitem (obr. 1). Uraninit je opticky nehomogenní v důsledku coffinitizace a přítomnosti hojných okrouhlých inkluzí clausthalitu. Selenidy Cu tvoří v uraninitu jemné žilky jako výplně původních kontrakčních trhlin.

Umangit

Umangit vytváří nepravidelná, zřetelně fialově zbarvená, kovově lesklá zrna o velikosti 1 - 2 mm (obr. 2) zarůstající v asociaci s ostatními selenidy a uraninitem výhradně do karbonátové žiloviny; ve starší křemenné žilovině studovaných vzorků nebyly selenidy pozorovány. Podle mikroskopického studia je umangit v asociaci zcela převládajícím selenidem, vytváří monominerální výplně mocnějších žilek i velmi hojná nepravidelná zrna o velikosti do 100 μm vtroušená v kalcitové žilovině (obr. 1 a 3). Místy byly pozorovány v kalcitu krátké žilky umangitu v doprovodu clausthalitu. Charakteristické jsou mikrosrůsty umangitu s klockmannitem a clausthalitem (obr. 4). Na



Obr. 4 *Mikrosrůsty umangitu (růžově fialové anizotropní agregáty), klockmannitu (anizotropní lištovité agregáty) a clausthalitu (bílý), Zálesí; šířka obrázku 280 μm, foto v odraženém světle (částečně zkřížené nikoly) J. Sejkora.*

Tabulka 1 *Rentgenová prášková data umangitu ze Zálesí*

h	*k*	*l*	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$	$d_{calc.}$
0	0	1	4.2570	3	4.2556
1	0	1	3.5464	11	3.5439
2	0	0	3.2665	17	3.2005
1	1	1	3.1127	27	3.1004
2	1	0	2.86907	8	2.86257
2	2	0	2.26027	9	2.26306
2	2	1	2.01161	9	1.99810
1	1	2	1.92449	55	1.92564
3	0	1	1.90901	100	1.90733
3	1	1	1.82538	9	1.82791
2	0	2	1.77264	5	1.77193
3	2	0			1.77529
3	2	1	1.62374	8	1.63844
4	0	0	1.60200	24	1.60022

Tabulka 2 *Mřížkové parametry umangitu ze Zálesí v porovnání s publikovaným údaji (pro tetragonální prostorovou grupu P-42$_1$m)*

	Zálesí, tato práce	Heyding, Murray (1976)
a [Å^3]	6.4009(5)	6.4024(5)
c [Å^3]	4.2556(6)	4.2786(4)
V [Å^3]	176.36(4)	175.38

rozdíl od athabascaitu a klockmannitu agregáty umangitu nevykazují štěpnost, pozorována byla místy jen odlučnost podle nepravidelných trhlin.

Práškový difrakční záznam umangitu ze Zálesí (tab. 1) odpovídá záznamům pro tuto minerální fázi, uvedeným v databázi ICDD PDF-2, jakožto i teoretickým difrakčním datům vypočítaným z krystalové struktury (Heyding, Murray 1976). Zpřesněné mřížkové parametry jsou v tabulce 2 porovnány s publikovanými údaji pro tuto minerální fázi.

Chemické složení umangitu (tab. 3) je relativně jednoduché a blízké ideálnímu vzorci Cu_3Se_2 (obr. 5), v kationtu byla jen ojediněle zjištěna minoritní přítomnost Ag (do 0.002 *apfu*). Zjištěné izomorfní zastoupení S se pohybuje obvykle v rozmezí pouze 0.04 - 0.10 *apfu*, jen ve dvou bodech byly zjištěny obsahy kolem 0.22 *apfu*. Nízkými obsahy S se popisovaný umangit (obr. 6) zřetelně odlišuje jak od umangitové komponenty exsolučně lamelárních srůstů (viz níže), tak od S-bohatého umangitu zmiňovaného v publikaci Topa et al. (2010). Empirický vzorec umangitu ze Zálesí (průměr 19 bodových analýz) je možno na bázi 5 *apfu* vyjádřit jako $Cu_{3.01}(Se_{1.90}S_{0.08})_{\Sigma 1.98}$.

Klockmannit

Klockmannit vytváří nepravidelná zrna o velikosti do 80 μm se zřetelnou štěpností srůstající do agregátů o velikosti až 300 μm. Agregáty klockmannitu spolu se zrny watkinsonitu a clausthalitu vytvářejí výplně mocnějších

Tabulka 3 *Chemické složení umangitu ze Zálesí (hm. %)*

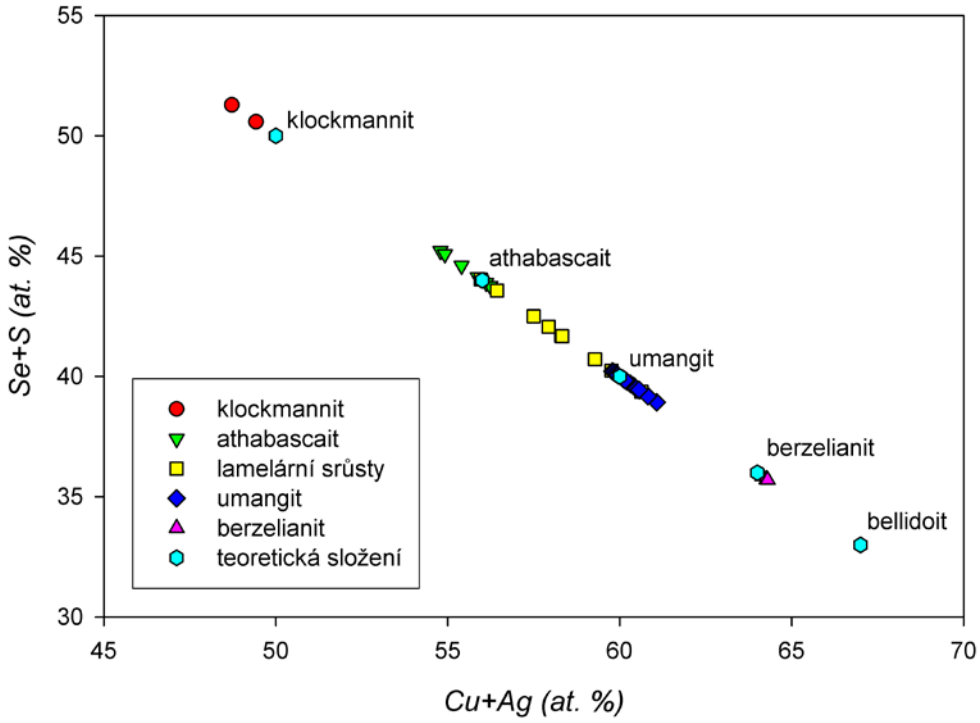
	mean*	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ag	0.01	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07
Cu	55.99	55.37	55.14	56.16	55.58	56.22	56.36	55.65	55.47	55.86	55.66	56.20	56.54
Se	43.94	44.66	44.91	44.80	44.79	42.91	43.24	42.88	43.93	43.89	43.40	41.59	41.27
S	0.80	0.40	0.41	0.47	0.54	0.65	0.77	0.86	0.88	0.88	0.98	2.11	2.12
total	100.74	100.42	100.46	101.49	100.91	99.79	100.41	99.38	100.28	100.63	100.03	99.91	99.99
Ag	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002
Cu	3.012	3.006	2.994	3.013	2.998	3.054	3.040	3.029	2.996	3.005	3.008	2.994	3.008
ΣAg+Cu	3.013	3.006	2.994	3.015	2.998	3.054	3.041	3.029	2.996	3.005	3.008	2.994	3.010
Se	1.902	1.951	1.962	1.935	1.944	1.876	1.877	1.878	1.910	1.901	1.887	1.783	1.767
S	0.085	0.043	0.044	0.050	0.058	0.070	0.082	0.092	0.094	0.094	0.105	0.223	0.223
ΣSe+S	1.987	1.994	2.006	1.985	2.002	1.946	1.959	1.971	2.004	1.995	1.992	2.006	1.990

mean* - průměr 19 bodových analýz; 1-12 reprezentativní analýzy; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 5 *apfu*.

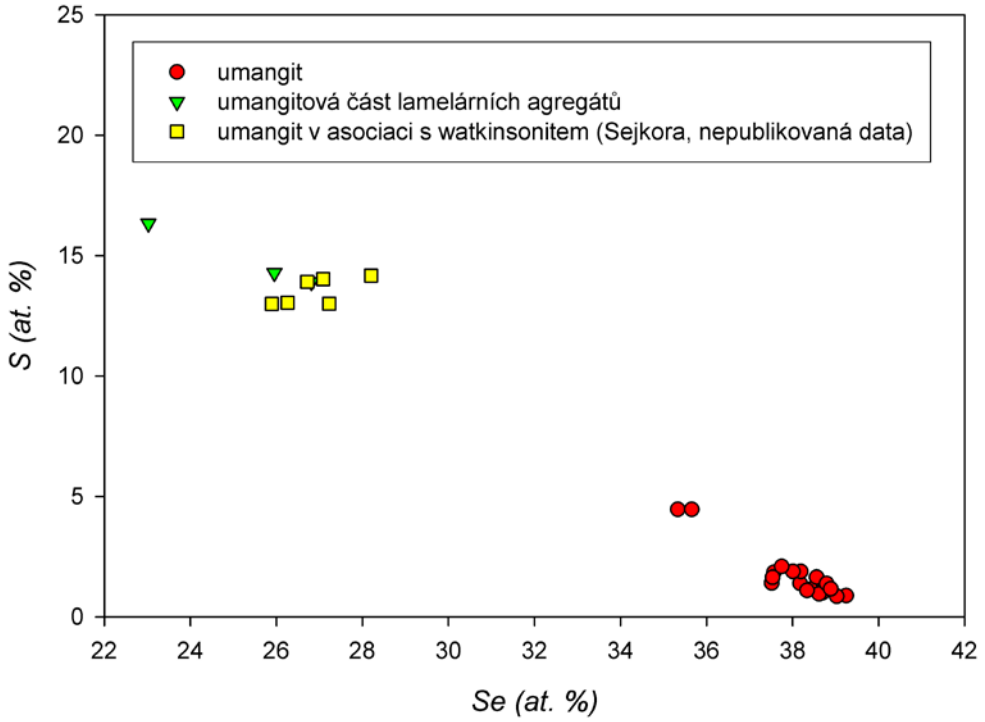
Tabulka 4 *Chemické složení klockmannitu, athabascaitu a berzelianitu ze Zálesí (hm. %)*

	klockmannit			athabascait								berzelianit			
	mean	1	2	mean	1	2	3	4	5	6	7	mean	1	2	3
Ag	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.06	0.00	0.15	0.19	0.12	0.15
Cu	44.60	44.34	44.86	52.04	52.62	50.94	51.18	52.04	51.81	53.02	52.70	59.61	59.34	59.63	59.86
Se	56.36	56.83	55.88	44.32	44.78	45.16	45.01	43.00	43.80	44.51	43.95	40.08	39.73	40.31	40.20
S	0.47	0.47	0.48	2.97	2.72	2.88	2.92	3.68	2.88	2.86	2.85	0.49	0.54	0.47	0.47
total	101.43	101.64	101.22	99.35	100.12	98.98	99.11	98.72	98.56	100.45	99.50	100.34	99.80	100.54	100.68
Ag	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.003	0.000	0.011	0.013	0.008	0.010
Cu	0.981	0.974	0.988	5.004	5.035	4.931	4.942	4.986	5.024	5.047	5.061	7.056	7.057	7.048	7.063
ΣAg+Cu	0.981	0.974	0.988	5.005	5.035	4.931	4.942	4.986	5.028	5.050	5.061	7.066	7.070	7.056	7.073
Se	0.998	1.005	0.991	3.429	3.449	3.517	3.498	3.315	3.418	3.410	3.397	3.818	3.802	3.834	3.817
S	0.021	0.020	0.021	0.566	0.516	0.552	0.559	0.699	0.553	0.540	0.542	0.116	0.128	0.110	0.109
ΣSe+S	1.019	1.026	1.012	3.995	3.965	4.069	4.058	4.014	3.972	3.950	3.939	3.934	3.930	3.944	3.927
báze	2	2	2	9	9	9	9	9	9	9	9	11	11	11	11

Koeficienty empirických vzorců byly počítány na bázi uvedené v tabulce



Obr. 5 *Graf obsahů Cu +Ag vs. Se+S (at. %) pro nově studované Cu-selenidy ze Zálesí.*



Obr. 6 *Graf obsahů Se vs. S (at. %) pro umangit ze Zálesí.*

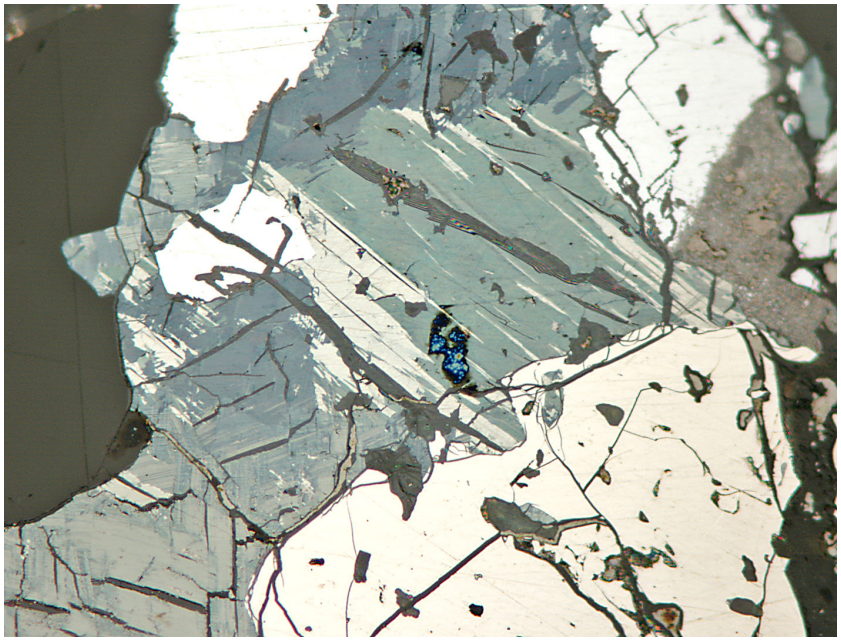
žilek v kalcitové žilovině (obr. 7 a 8). V okolí žilek byly pozorovány drobnější vtroušená zrna umangitu a berzelianitu. Zatlačuje starší watkinsonit.

Chemické složení klockmannitu (tab. 4) je velmi jednoduché, proti ideálnímu vzorci CuSe vykazuje nevelký deficit Cu proti Se+S (obr. 5); v klockmannitu byly zjištěny jen minimální obsahy S (0.02 *apfu*) izomorfně zastupující dominantní Se. Jeho empirický vzorec (průměr 2 bodových analýz) je možno na bázi 2 *apfu* vyjádřit jako $Cu_{0.98}(Se_{1.00}S_{0.02})_{\Sigma 1.02}$.

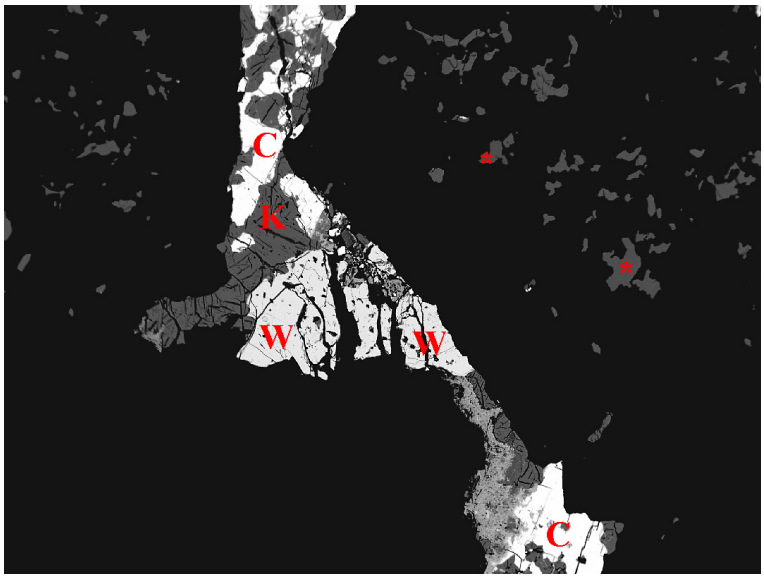
Athabascait

Athabascait je ve studovaných vzorcích relativně vzácnými minerálem; zjištěn byl jako nepravidelné protáhlé agregáty o délce do 100 μm se zřetelnou štěpností vtroušené v kalcitové žilovině v asociaci s převládajícím umangitem. Morfologicky i chemicky odlišný S-bohatý athabascait vytváří součást exsolučně lamelárních agregátů (viz dále).

Chemické složené athabascaitu (tab. 4) je relativně jednoduché a až na minoritní obsahy S (v rozmezí 0.52



Obr. 7 *Silně anizotropní lištovité agregáty klockmannitu srůstající s watkinsonitem a clausthalitem (světlé), Zálesí; šířka obrázku 250 μm, foto v odraženém světle (částečně zkřížené nikoly) J. Sejkora.*



Obr. 8 *Agregáty štěpného klockmannitu (K) ve srůstech s watkinsonitem (W) a clausthalitem (C) vytvářející výplně mocnějších žilech v kalcitové žilovině, drobná vtroušená zrna v žilovině jsou představována převažujícím umangitem (bez označení) a vzácnějším berzelianitem (*), Zálesí; šířka obrázku 1500 μm, BSE foto J. Sejkora.*

- 0.70 *apfu*) blízké ideálnímu vzorci Cu_5Se_4 (obr. 5). V kationtové části vzorci byly zjištěny jen nepravidelné velmi nízké obsahy Ag, které nepřevyšují 0.004 *apfu*. Průměrný empirický vzorec athabascaitu ze Zálesí (7 bodových analýz) je možno na bázi 9 *apfu* vyjádřit jako $Cu_{5.00}(Se_{3.43}S_{0.57})_{\Sigma 4.00}$.

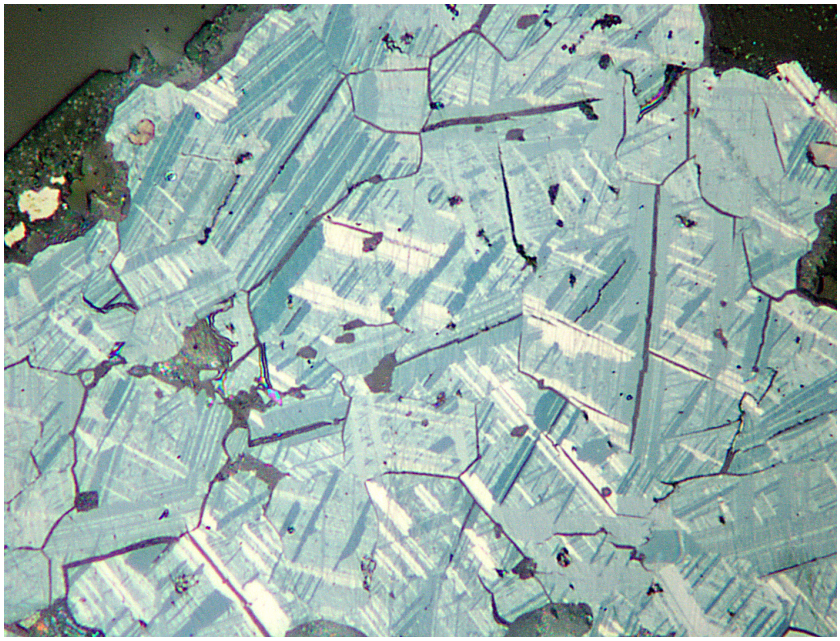
Exsolučně lamelární agregáty athabascaitu a umangitu

Při podrobném mikroskopickém studiu byly v kalcitové žilovině ojediněle zjištěny nepravidelné agregáty o velikosti do 400 μm s výrazně vyvinutou štěpností v několika směrech. V odraženém jsou světle bireflexní a anizotropní lamelárně parketovité struktury šedé, šedomodré nebo šedozelené barvy. Podle BSE obrazu jsou tyto agregáty tvořeny lamelárními srůsty velmi slabých lišt dvou odlišných minerálních druhů, odpovídající rombické symetrii (obr. 9 a 10).

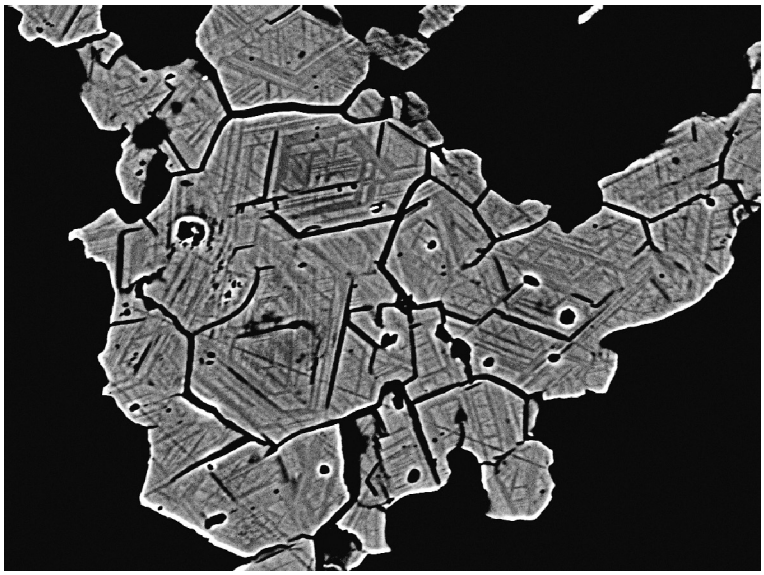
Zjištěné bodové chemické analýzy lišt jsou uvedeny v tabulce 5. Na tomto místě je však nezbytné poznamenat, že vzhledem k síle jednotlivých lišt jen kolem 1 μm, minimálně část uvedených bodových analýz zachycuje v různém poměru dohromady materiál světlých i tmavých odmíšených lišt. Pokud vyjdeme z krajních zjištěných chemických složení (obr. 5 a 11) tak jsou lamelární agregáty v současnosti představovány srůsty athabascaitu (světlá) a umangitu (tmavá část lišt). Oba minerály tvořící agregát lamelární struktury se od athabascaitu a umangitu zjištěného v blízké asociaci výrazně odlišují zvýšenými obsahy S v rozmezí 14 - 16 at. % (obr. 11 a 12). Pro odhadnutí původního (před odmíšením) chemického složení popisovaného agregátu můžeme vyjít z průměrného složení cca $Cu_{58}(Se,S)_{42}$; nelze tak tedy vyloučit, že před rozpadem se původně jednalo S-bohatý Se-analog minerálu spionkopitu $Cu_{39}S_{28}$ (tj. cca $Cu_{58}S_{42}$). Přítomnost obdobných srůstů athabascaitu a spionkopitu jsou Pirardem a Hatertem (2008) spojovány s hydrotermální alterací asociace Cu-sulfidů a Cu-selenidů, vyvolanými účinky meteorických vod při teplotách pod 100 °C.

Berzelianit

Berzelianit patří v asociaci k nejvzácnějším Cu-selenidům; zjištěn byl jen ve formě velmi drobných xenomorfních zrn o velikosti do 90 μm zarůstajících do kalcito-



Obr. 9 *Silně anizotropní lištovité agregáty S-bohatého umangitu a S-bohatého athabascaitu, typický příklad vzhledu exsolučně lamelárního agregátu, Zálesí; šířka obrázku 100 μm, foto v odraženém světle (částečně zkřížené nikoly) J. Sejkora.*



Obr. 10 *Exsolučně lamelární agregát se zřetelnou štěpností tvořený lištami tmavého S-bohatého umangitu a světlého S-bohatého athabascaitu, Zálesí; šířka obrázku 150 μm, BSE foto J. Sejkora.*

vé žiloviny v asociaci s převládajícími obdobnými zrny umangitu (obr. 8).

Chemické složení studovaného berzelianitu (tab. 4) se zřetelně odchyluje od ideálního poměru Cu_2Se (obr. 5) v některých publikacích uváděných pro berzelianit i bellidoit a blíží se vzorcům Cu_7Se_4 (Litochleb et al. 2004) nebo $Cu_{1.9}Se$ (Collaboration 1998). V berzelianitu ze Zálesí byly zjištěny pravidelné minoritní obsahy Ag (do 0.01 *apfu*) a Se je v nevýznamném množství (0.11 - 0.13 *apfu*) izomorfně zastupován S. Průměrný empirický vzorec berzelianitu (3 bodové analýzy) je možno na bázi 11 *apfu* vyjádřit jako $(Cu_{0.98}Ag_{0.01})_{\Sigma 7.07}(Se_{3.82}S_{0.12})_{\Sigma 3.94}$.

Watkinsonit

Watkinsonit byl ve studované asociaci zjištěn jen relativně vzácně v podobě až 300 μm velkých nepravidelných agregátů, které spolu s klockmannitem a clausthalitem vytvářejí výplně mocnějších žilek v kalcitové žilovině (obr. 7 a 8).

Chemické složení watkinsonitu (tab. 6) se blíží ideálnímu vzorci $Cu_2PbBi_4Se_8$; zjištěny byly izomorfní obsahy Ag v rozmezí 0.32 - 0.35 *apfu* (pravděpodobná izomorfní řada watkinsonit - litochlebit; Sejkora et al. 2011) a minoritní obsahy Hg (do 0.03 *apfu*), které dosud pro watkinsonit ze Zálesí (Topa et al. 2010) uváděny nebyly. Empirický vzorec studovaného watkinsonitu je možno vyjádřit (průměr 7 bodových analýz) na bázi 15 *apfu* jako $(Cu_{1.71}Ag_{0.33})_{\Sigma 2.04}(Pb_{1.00}Hg_{0.03})_{\Sigma 1.03}Bi_{3.86}Se_{8.07}$. Minoritní obsahy Hg (do 0.02 *apfu*) ve watkinsonitu (substituce Pb - Hg) z ložiska Niederschlema-Alberoda uvádějí i Förster et al. (2005).

Clausthalit

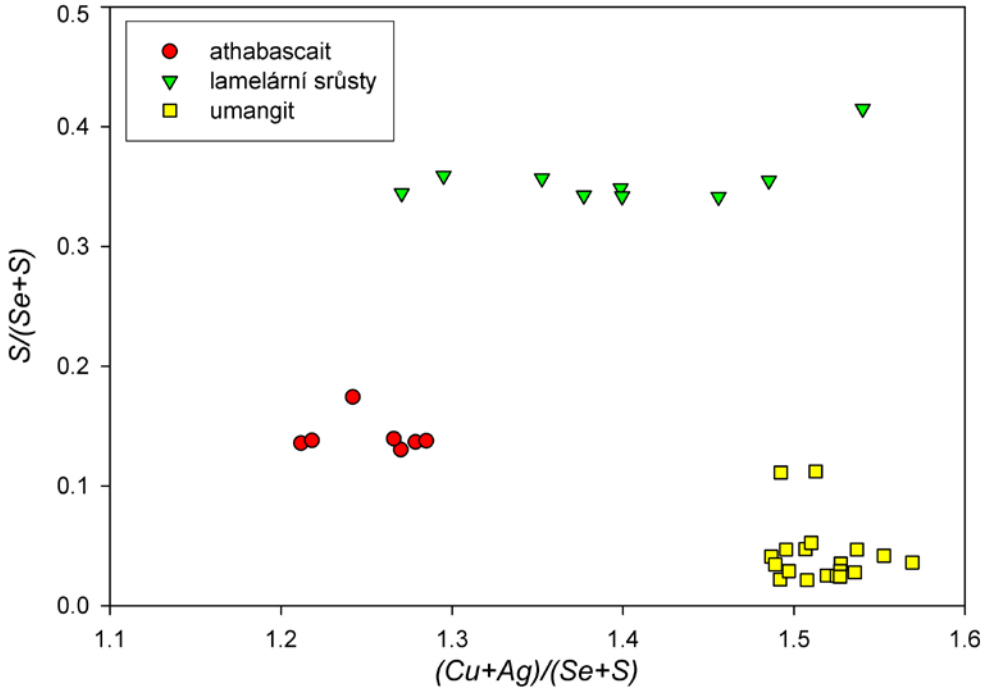
Clausthalit je ve studovaném materiálu vzácnější než Cu-selenidy; vedle izolovaných agregátů (do 100 μm) v kalcitové žilovině vystupuje ve srůstech s klockmannitem a watkinsonitem i jako součást mocnějších žilek selenidů (obr. 8). Relativně častěji vytváří hojné velmi jemné (pod 1 - 2 μm) okrouhlé inkluze v coffinitizovaném uraninitu (obr. 13).

Při studiu chemického složení clausthalitu (tab. 6) byly zjištěny minoritní obsahy Ag, Cu a Bi do 0.01 - 0.02 *apfu*; současně studovaný clausthalit neobsahuje ani minimální obsahy S. Jeho empirický vzorec (průměr 3 bodových analýz) je možno na bázi 2 *apfu* vyjádřit jako $(Pb_{0.96}Ag_{0.01}Cu_{0.01}Bi_{0.01})_{\Sigma 0.99}Se_{1.01}$.

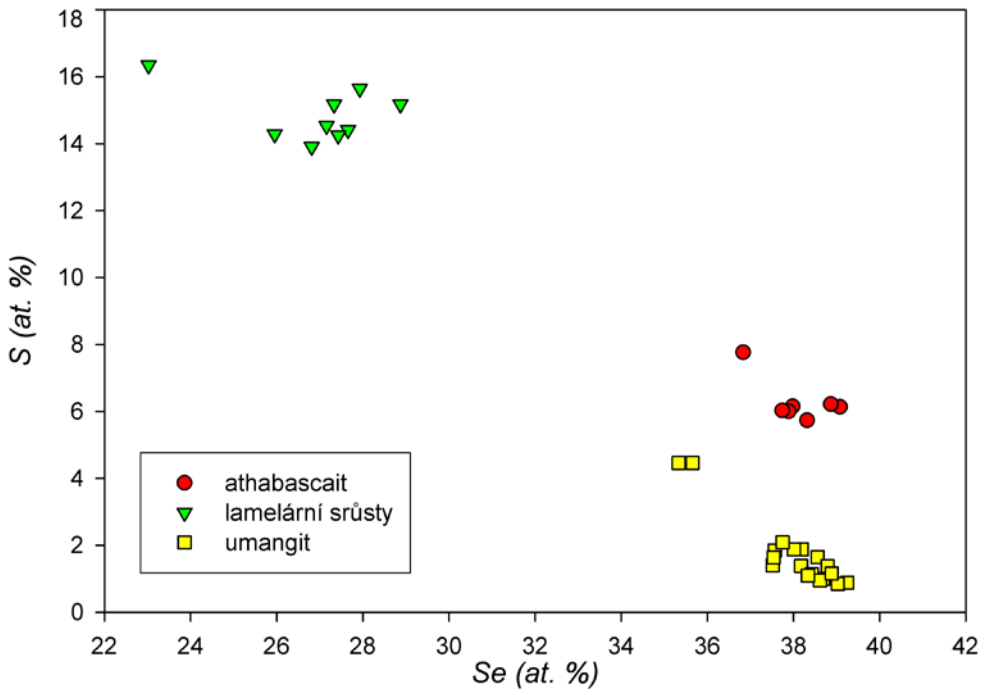
Tabulka 5 *Bodové chemické analýzy fází v exsolučně lamelárním agregátu, Zálesí (hm. %)*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ag	0.05	0.12	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.09
Cu	57.06	58.00	58.51	58.53	59.00	59.10	60.01	59.99	62.39
Se	36.60	35.71	34.56	34.72	34.16	34.53	33.72	32.37	29.46
S	7.81	8.13	7.79	7.35	7.43	7.29	7.10	7.24	8.49
total	101.51	101.96	100.86	100.59	100.64	100.92	100.84	99.60	100.44
Ag*	0.03	0.07	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.05
Cu*	55.93	56.36	57.49	57.93	58.28	58.33	59.28	59.76	60.58
ΣAg+Cu	55.96	56.43	57.49	57.93	58.31	58.33	59.28	59.76	60.63
Se*	28.87	27.93	27.33	27.66	27.15	27.43	26.81	25.95	23.02
S*	15.17	15.65	15.17	14.41	14.54	14.25	13.91	14.29	16.34
ΣSe+S	44.04	43.57	42.51	42.07	41.69	41.67	40.72	40.24	39.37

*chemické analýzy jsou přepočteny na at. % (ekvivalent přepočtu na 100 *apfu*)



Obr. 11 *Graf poměru (Cu+Ag)/(Se+Se vs. S/(Se+S) (at. %) pro athabascait, umangit a agregát tvořený lamelárními srůsty; Zálesí.*

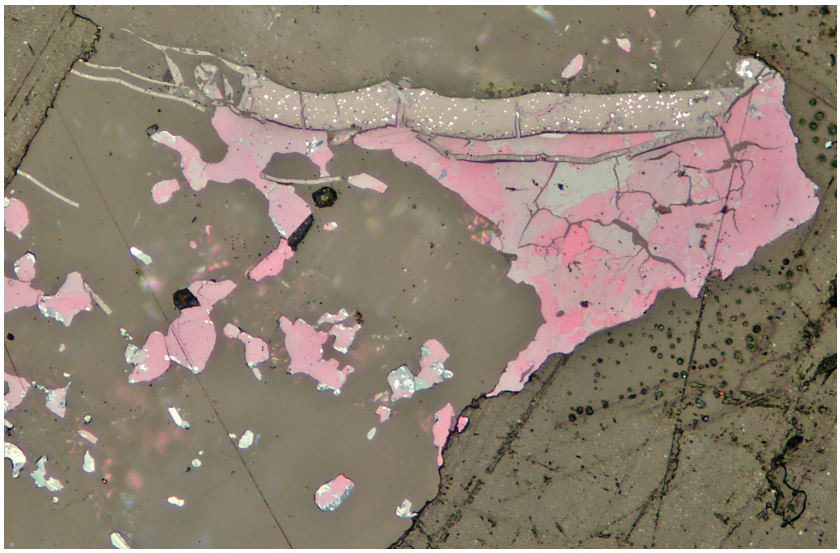


Obr. 12 *Graf obsahů Se vs. S (at. %) pro athabascait, umangit a agregát tvořený exsolučně lamelárními srůsty; Zálesí.*

Tabulka 6 *Chemické složení watkinsonitu a clausthalitu ze Zálesí (hm. %)*

	watkinsonit								clausthalit			
	mean	1	2	3	4	5	6	7	mean	1	2	3
Ag	2.00	1.95	2.09	1.94	1.91	2.04	2.00	2.09	0.46	0.44	0.39	0.53
Pb	11.49	11.39	11.42	11.47	11.48	11.52	11.59	11.59	69.94	69.67	69.82	70.34
Hg	0.29	0.32	0.29	0.25	0.30	0.32	0.28	0.31	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	6.04	6.09	5.99	6.05	6.04	6.13	6.07	5.94	0.23	0.06	0.25	0.37
Bi	44.88	44.72	44.57	45.18	45.44	44.42	44.92	44.93	1.04	1.11	1.13	0.88
Se	35.46	35.41	35.70	35.45	35.47	35.44	35.33	35.44	28.05	28.05	28.54	27.56
total	100.18	99.87	100.05	100.33	100.63	99.87	100.18	100.30	99.72	99.34	100.13	99.68
Ag	0.334	0.326	0.348	0.323	0.317	0.341	0.333	0.349	0.012	0.012	0.010	0.014
Pb	0.997	0.990	0.990	0.994	0.994	1.000	1.006	1.006	0.957	0.958	0.947	0.965
Hg	0.026	0.029	0.026	0.022	0.026	0.028	0.025	0.027	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu	1.709	1.726	1.691	1.710	1.704	1.735	1.718	1.682	0.010	0.003	0.011	0.017
Bi	3.860	3.854	3.828	3.884	3.900	3.823	3.867	3.866	0.014	0.015	0.015	0.012
Se	8.073	8.076	8.117	8.067	8.058	8.073	8.050	8.070	1.007	1.012	1.016	0.992
báze	15	15	15	15	15	15	15	15	2	2	2	2

Koeficienty empirických vzorců byly počítány na bázi uvedené v tabulce



Obr. 13 *V horní části obrázku uraninit s hojnými bílými inkluzemi clausthalitu obrůstaný umangitem (růžově fialové anizotropní agregáty), Zálesí; šířka obrázku 700 μm, foto v odraženém světle (částečně zkřížené nikoly) J. Sejkora.*

Závěr

Nově studovaná minerální asociace 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; Topa et al. 2010), vázaných na křemennou žilovinu, výrazně odlišuje převahou Cu-selenidů a zejména jejich výhradní vazbou na mladší kalcitovou žilovinu.

Hojná přítomnost umangitu a exsolučně lamelárních struktur umangitu a athabascaitu ve studované asociaci indikuje teplotu jejího vzniku pod 112 °C (Paar et al. 2002), resp. pod 100 °C (Pirard, Hatert 2008). Athabascait je stabilní při teplotách pod 100 °C a často zatlačuje starší umangit (Čvileva et al. 1988; Anthony et al. 1990). Selenidy Cu též asociují se sférolity coffinitizovaného uraninitu s hojnými inkluzemi clausthalitu (uvolnění radiogenního olova v prostředí bohatém selenem). Tato zjištění jsou v plném souladu se závěry Fojta et al. (2005) a Dolníčka et al. (2009), kteří na základě studia fluidních inkluzí definují vznik primární mineralizace ložiska Zálesí za teplot 80 - 130 °C, nižších tlaků (pod 100 bar) a při účasti meteorických vod ve finální fázi.

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat za spolupráci při laboratorním studiu R. Škodovi (Přírodovědecká fakulta MU, Brno). Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 00023272) pro JS, JL, PŠ a Akademie věd ČR, v.v.i. (Premium Academiae) pro JP.

Literatura

Anthony J. W., Bideaux R. A., Bladh K. W., Nichols M. C. (1990) Handbook of Mineralogy. Vol. I. Elements, Sulfides, Sulfosalts. *588 pp., Mineral Data Publishing, Tucson.*

Collaboration (1998) Authors and editors of the volumes III/17E-17F-41C: Copper selenides (Cu2Se, Cu(2-x)Se) crystal structure, lattice parameters. *Madelung I., Rössler U., Schulz M. (ed.) SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database, DOI:10.1007/10681727_75.*

Cimala Z. (1997) Po stopách průzkumu a těžby uranových ložisek na Moravě a východních Čechách. *GEAM, Dolní Rožínka, 1-129.*

Čvileva T. N., Bezsmertnaja M. S., Spiridonov S. M. et al. (1988) Spravočnik - opredelitel´ rudnych mineralov v otražennom svete. *504 s., Izd. Nedra, Moskva.*

Dolníček Z., Fojt B., Prochaska W., Kučera J., Sulovský P. (2009) 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.*

Fojt B. (1972) Studium arzenidové mineralizace z lokality Zálesí ve Slezsku pomocí elektronové mikrosondy. *In: Sbor. symp. Horn. Příbram ve vědě a techn., sekce N, 447-470. Příbram.*

Fojt B. (1993) Minerály uranových ložisek v okolí Javorníka ve Slezsku. *In: Sbor. V. min. cykl. sem., Aplik. mineral. při řeš. ekolog. probl., ČSPCH ČSVTS, 108-110. Ústí nad Labem.*

Fojt B., Dolníček Z., Kopa D., Sulovský P., Škoda R. (2005) Parageneze hypogenní asociace z uranového ložiska Zálesí v Rychlebských horách. *Čas. Slez. Muz., Ser. A 54, 223-280.*

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, ČGS - archiv Geofondu Praha.*

Fojt B., Škoda R. (2005) Bi_4Se_3 a ikunolit-laitakarit z uranového ložiska Zálesí u Javorníku v Rychlebských horách. *Čas. Morav. Muz., Geol. 90, 99-107.*

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.*

Frost R. L., Bahfenne S., Čejka J., Sejkora J., Plášil J., Palmer S. J. (2010a) Raman spectroscopic study of the hydrogen-arsenate mineral pharmacolite $Ca(AsO_3OH) . 2H_2O$ - 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 $Cu_8(AsO_4)_4(OH)_4.5H_2O$ - 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, $Cu_8(AsO_4)_4(OH)_4.4H_2O$, by near infrared spectroscopy. *J. Near Infrared Spectrosc. 18, 157-165.*

Heyding R. D., Murray R. M. (1976) Crystal structures of $Cu_{1.8}Se$, Cu_3Se_2, alpha- and gamma CuSe, $CuSe_2$, and $CuSe_2^{II}$. *Canad. J. Chem. 54, 841-848.*

Holland T. J. B., Redfern S. A. T. (1997) UnitCell - a nonlinear least-squares program for cell parameter refinement implementing regression and deletion diagnostics. *J. Appl. Crystallogr. 30, 84.*

Litochleb J., Sejkora J., Šrein V. (2004) Selenidy z ložiska Bytíz (příbramský uran-polymetalický revír). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 12, 113-123.*

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., 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., Zíma J. (1982) Sekundární minerály ložiska uranových rud Zálesí u Javorníka ve Slezsku. *Čas. Slez. Muz., Ser. A 31, 129-148.*

Pirard C., Hatert F. (2008) The sulfides and selenides of the Musonoï mine, Kolwezi, Katanga, Democratic Republic of Congo. *Can. Mineral. 46, 219-231.*

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, 7.*

Pouchou J. L., Pichoir F. (1985) "PAP" (φρZ) procedure for improved quantitative microanalysis. *In: Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.). San Francisco Press, San Francisco, 104-106.*

Rodriguez-Caravajal J. (1993) FullProf Suite. *Physica B, 192, 55.*

Roisnel T., Caravajal-Rodriguez J. (2000) WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis. *Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), 2000, 118-123, Eds. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer.*

Sejkora J., Makovicky E., Topa D., Putz H., Zagler G., Plášil J. (2011) Litochlebite, $Ag_2PbBi_4Se_8$, 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 Mineralfunstelle an der tschechisch-polnischen Grenze. *Lapis 33, 22-36.*

Sejkora J., Řídkošil T., Šrein V. (1999) Zálesíite, 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 (Stráž pod Ralskem) 6, 4, 3-50.*

Topa D., Makovicky E., Sejkora J., Dittrich H (2010) The crystal structure of watkinsonite, $Cu_2PbBi_4Se_8$, from the Zálesí uranium deposit, Czech Republic. *Can. Mineral. 48, 1109-1118.*