

**Univerzita Karlova v Praze**  
**Přírodovědecká fakulta**

Obor Geologie



**Mgr. Pavel Škácha**

Role selenu v pozdně hydrotermální fázi příbramského uranového rajónu  
Role of the selenium in the late hydrothermal phase  
of the Příbram uranium region

Disertační práce

Školitel

Mgr. Viktor Goliáš PhD.

Konzultant

Mgr. Jiří Sejkora PhD.

Praha, 2015

### **Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 15.6.2015

Podpis

## Poděkování

V první řadě bych na tomto místě rád poděkoval školiteli Mgr. Viktoru Goliášovi PhD. a zejména pak konzultantovi Mgr. Jiřímu Sejkorovi PhD. za zajištění financí a přístrojového vybavení na výzkum a společné řešení selenidové problematiky. Za dlouhodobou spolupráci jsem zavázán zemřelému RNDr. Jiřímu Litochlebovi. Za změření a analytické zpracování dat, případně spolupráci na problematice děkuji Mgr. Jakobovi Plášilovi PhD., Eleně Buixaderas PhD., Dr. rer. nat. Lukáši Palatinusovi, Mgr. Ing. Ivo Mackovi, Mgr. Ing. Janu Soumarovi, Mgr. Lubošovi Vrtiškoví, Mgr. Martinu Rackovi PhD. a Mgr. Vojtěchu Vlčkovi. Za poskytnutí některých grafických materiálů děkuji Karlu Babkovi. Za povolení k odběru materiálu na odvalech š. č. 16 a 11A patří poděkování Ing. Jiřímu Bětíkovi (fy. Ecoinvest) a ing. Karlu Škvorovi (fy. DIAMO SUL).

Za dlouhodobou podporu mého koníčka, který přerostl v životní zaměření, děkuji svým rodičům a přítelkyni Valerii.

Výzkum selenidů příbramské oblasti, který je námětem této disertační práce, byl realizován v rámci projektu GA14-27006S (Role selenu v hydrotermálním procesu vybraných uranových ložisek) za finanční podpory Grantové agentury ČR.

## Obsah

A. Úvod.....	1
B. Charakteristika Příbramského uran – polymetalického revíru .....	3
B. 1. Mineralizační stádia .....	4
B. 2. Lokalizace výskytu selenidů .....	4
B. 2. 1. Žilný uzel Bt 4.....	9
B. 2. 2. Žilný uzel Bt 17B– Bt 22 .....	10
B. 2. 3. Žilný uzel Bt 40.....	11
C. Metodika výzkumu.....	13
C. 1. Zdroje materiálu pro výzkum.....	13
C. 2. Mikroskopie v odraženém světle.....	13
C. 3. Kvantitativní stanovení chemické složení.....	14
C. 4. Rentgenové práškové difrakční metody .....	14
C. 5. Monokrystalové difrakční metody .....	15
C. 5. 1. Monokrystalová rtg. difrakce .....	15
C. 5. 2. Precesní elektronová difrakce (PED-TEM) .....	16
C. 5. 3. EBSD.....	16
C. 6. Ramanova spektroskopie.....	17
D. Výsledky .....	18
D. 1. Charakteristika selenidové asociace.....	18
D. 2. Charakteristika jednotlivých minerálů selenidové asociace .....	20
D. 3. Charakteristika doprovodných fází obsahující zvýšené obsahy selenu .....	95
D. 4. Charakteristika ostatních rudních minerálů .....	108
D. 5. Charakteristika supergenních fází obsahujících selen .....	115
E. Diskuse .....	117
E. 1. Role selenu v pozdně hydrotermální fázi příbramského uranového revíru...	117
E. 2. Sukcese krystalizace .....	120
F. Závěr .....	121
G. Literatura .....	123
H. Přílohy.....	135

## A. Úvod

Příbramský uranový revír je nejdůležitějším hydrotermálním žilným uranovým revírem v České republice, kde bylo v minulosti vytěženo zhruba 48000 t uranu. Těžba zde probíhala v letech 1948 – 1991. Vzhledem k velmi časté ignoraci mineralogických výskytů jiného charakteru než těženého uranového zrudnění, byla opomenuta značná část mineralogického bohatství této lokality. Velmi dlouho unikala pozornosti také mineralogicky extrémně zajímavá asociace selenidů, která se vyskytuje v těsném sepětí s uraninitem. Selenidy jsou pozoruhodné minerály, jejichž syntetické analogy mají četné využití v průmyslu, například při výrobě polovodičů a fotovoltaických panelů (např. Choi et al. 2014, Deng et al. 2009, Filip et al. 2013). Tyto minerály se vyskytují v přírodě poměrně vzácně a také je často problematická jejich syntéza, veškerá data získaná studiem přírodních materiálů jsou proto cenným příspěvkem v poznání vlastností této skupiny minerálů.



**Obr. 1** Těžená halda š. č. 16 – Háje, v pozadí těžní věž š. č. 16. 7/2007.

Cílem této práce bylo získat a shromáždit mineralogická data vztahující se k výskytu primární selenidové mineralizace v příbramském uran – polymetalickém revíru s důrazem na vlastnosti selenidů a jejich vztahy s okolními minerály. Dále byla cílem charakteristika prostředí, ve kterém selenidy vznikaly. V práci jsou také stručně

zmíněny minerály asociující se selenidy i supergenní minerály selenu. Výzkum byl soustředěn hlavně na velké množství materiálu, které byly sbírány autorem po dobu zhruba 10-ti let na odvalech šachet č. 16 (Háje) (obr. 1) a 11A (Bytíz) (obr. 2), zahrnutý je také jediný publikovaný analyticky podložený nález těchto minerálů z muzejního vzorku (Litochleb et al. 2004). Dále byly zjištěny další výskyty selenidů na historickém materiálu uloženém v depozitářích Národního muzea v Praze. Jde o výskyty ze svrchních pater bytízského ložiska, podobně jako vzorek publikovaný Litochlebem et al. (2004).



**Obr. 2 Částečně rozvezená halda š. č. 11A – Bytíz. 5/2013.**

Část výsledků studia selenidů na příbramsku byla publikována ve 4 samostatných člancích, které jsou přílohou této práce. Jmenovitě jde o charakteristiku výskytu arsenolampritu (Škácha a Sejkora 2007), cuprostibitu (Škácha et al. 2009), permingeatitu (Škácha et al. 2014) a antimonselitu (Škácha et al. 2015). Pátý článek zabývající se charakterizací hakitu je ve stadiu recenzního řízení v časopisu *Mineralogical Magazine* (Škácha et al. v tisku), v příloze je prezentován abstrakt tohoto článku.

## **B. Charakteristika Příbramského uran – polymetalického revíru**

Příbramský uran – polymetalický revír (dále pouze uranový) leží v těsném exokontaktu hornin středočeského plutonického komplexu v kontaktně metamorfovaných převážně sedimentárních horninách Barrandienu. V oblasti se vyskytuje západním směrem, v horninách svrchního proterozoika a spodního kambria další, velmi významné ložisko Ag, Pb, Zn, Sb – Březohorský rudní revír. Uranové zrudnění je vázáno na 1 – 2 km širokou a téměř 25 km dlouhou zónu intenzivně tektonicky porušených hornin svrchního proterozoika (tzv. příbramská antiklinála) (Litochleb et al. 2003).

Nejčastěji zastoupenými horninami příbramského uranového revíru jsou sedimenty dobříšské série svrchního proterozoika, na které je vázáno 96% uranového zrudnění v žilách. Podložní davelská série byla zastižena ve dvou strukturních vrtech a v důlních dílech na hlubokých patrech v úseku Bytíz. Sedimenty spodního kambria v nadloží dobříšské série protíná řada důlních děl ve svrchních partiích střední a severovýchodní části ložiska ve větších hloubkách pak v severní části žilného uzlu Bt 4 v bezprostředním podloží dubeneckého zlomu. Ze sedimentů dobříšské série převládají jílovce, prachovce a pískovce. U všech těchto typů hornin se ve větší či menší míře projevuje kontaktní přeměna.

Fyzikálně-chemické podmínky a procesy vzniku dvou hlavních typů žilné hydrotermální mineralizace, starší polymetalické a mladší uraninito-karbonátové, se v příbramské rudní oblasti významně liší. Mladší uraninito-karbonátová mineralizace je charakterizovaná podstatně nižšími teplotami než starší polymetalická mineralizace. Kalcity K3 a K5, které jsou časově blízké vzniku uraninitu, vznikaly za teplot 90 – 130 °C. Ostatní data naznačují, že roztoky, ze kterých vznikala uraninito-karbonátová mineralizace, byly pravděpodobně odvozeny z místních meteorických vod a že tyto mineralizace vznikaly jako výsledek pohybu fluid ve svrchní kůře (Žák a Dobeš 1991).

## **B. 1. Mineralizační stádia**

V rámci příbramského uranového revíru je možné vyčlenit několik mineralizačních stádií (Komínek 1995). Jednotlivá mineralizační stádia je možné odlišit podle generací kalcitu, které jsou pro ně typická. Dorudní kalcit DK je nejstarší a dále krystalizují kalcity K1 – K5, přičemž s uraninitem se vyskytují kalcity K2 – K4.

Nejstarší je siderit – sulfidické stádium, jehož charakteristickými zástupci jsou siderit, ankerit a křemen, v menším množství se vyskytuje baryt a sulfidy. Siderit je hojně zastoupen zvláště v jihozápadní části revíru a v bytízském úseku.

V kalcitovém stádiu je typické převládání kalcitů DK nad K1. Kalcity DK jsou rozšířeny po celém ložisku, kdežto kalcity K1 se vyskytují zejména v jihozápadní části. V jz. části je pro K1 kalcity typické husté páskování, kolomorfní struktura a časté střídání různých odstínů růžové a šedé barvy. V bytízském úseku jsou vyvinuty ve formě dvou mocnějších pásků jemnozrnné stavby a bílo – růžového zbarvení.

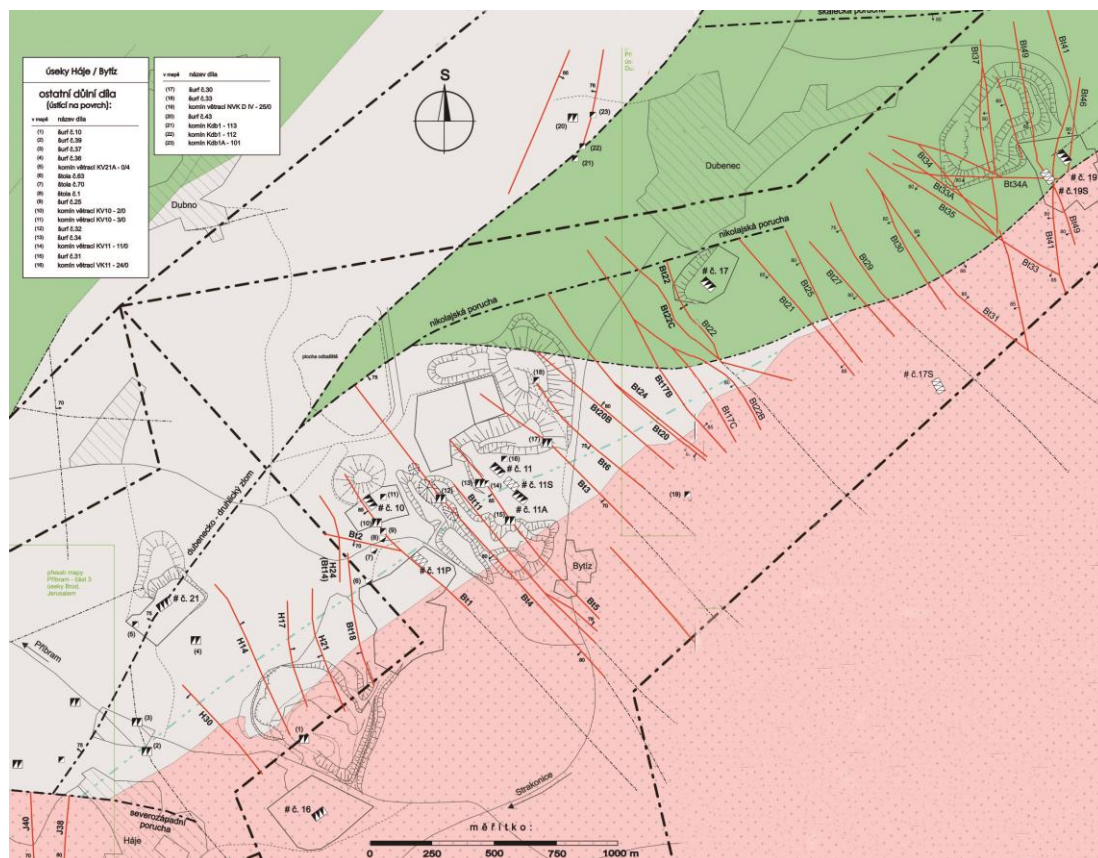
Pro výskyt selenidové mineralizace je zásadní III. kalcit – uraninitové stádium a nejmladší IV. kalcit-sulfidické stádium. V kalcit-uranovém stádiu jsou zastoupeny kalcity K2 – K4. Množství kalcitů K2 je výrazně zvýšené v bytízském úseku revíru, přičemž z této části revíru směrem na severovýchod se objevuje nejstarší jemnozrnná odrůda K2. Kalcit K3 je v severovýchodní polovině více zastoupen než v jihozápadní polovině revíru. Kalcit K4 se vyskytuje v poměrně malých množstvích po celém revíru.

Porudní kalcity K5 jsou typické pro kalcit – sulfidické stádium a jsou zastoupené ve všech žilných uzlech revíru. Selenidy, které často zatlačují uraninit, se vyskytují právě v tomto stádiu (Komínek 1995).

## **B. 2. Lokalizace výskytu selenidů**

Výskyt selenidové mineralizace na příbramském uranovém ložisku byl poprvé zmíněn Růžičkou (1986). Popisuje clausthalit ze žíly Bt4 z bytízského ložiska (obr. 3). Nověji byly selenidy ověřeny na archivním vzorku pocházejícím ze žíly Bt 22B, 4. patro, sever (Litochleb at al. 2004), zároveň jde zatím o jediný publikovaný přesně

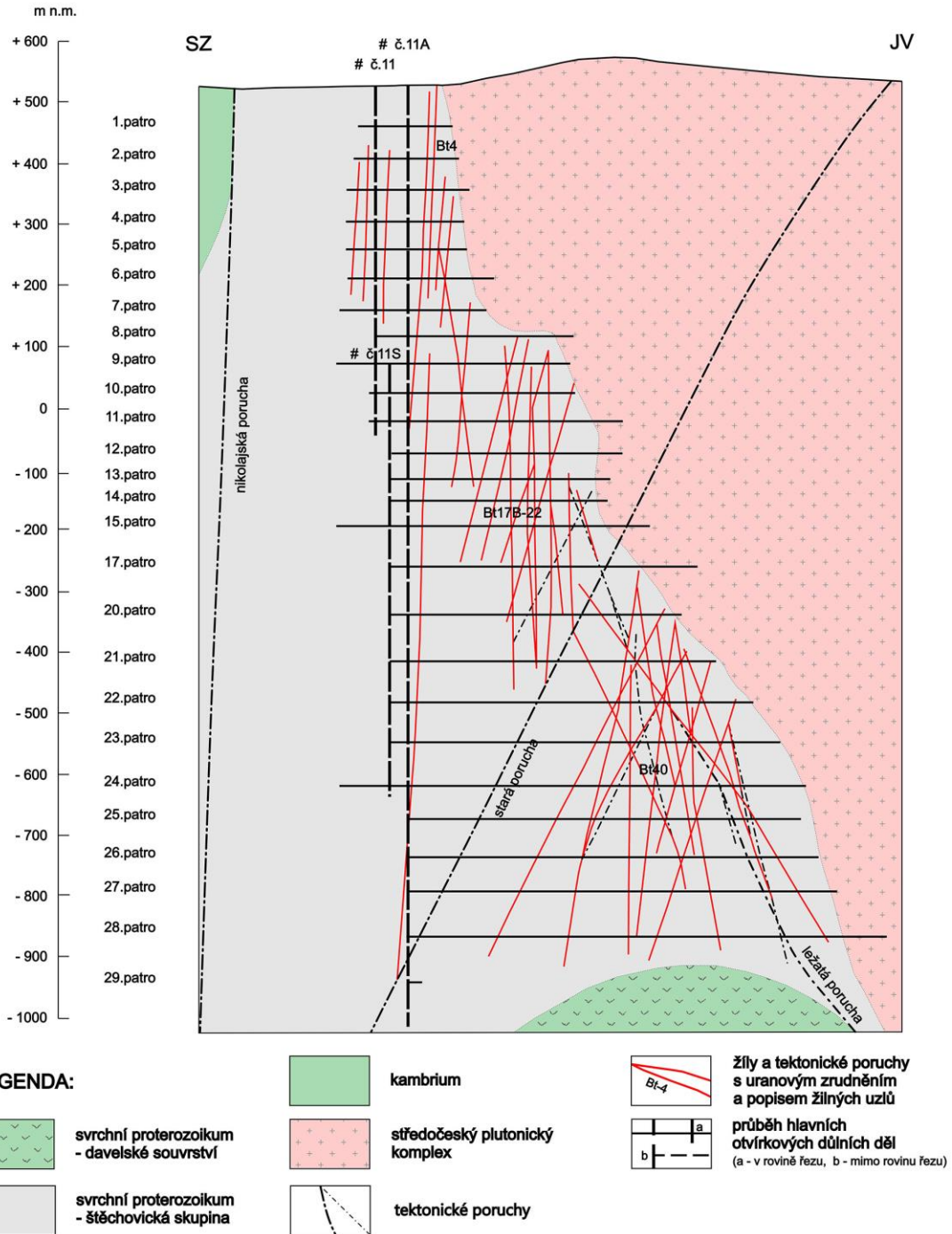
lokalizovaný vzorek obsahující selenidové zrudnění z příbramského uranového revíru. Autorem této práce bylo ve stejném souboru dokumentačních vzorků obsahujících uraninit nalezeno několik dalších vzorků obsahujících jako akcesorii drobné agregáty selenidů. Jde o vzorky ze žil Bt 4, Bt 17 a Bt 22 a z hloubkového intervalu 3. – 8. patro (odpovídá hloubce 150 – 400 metrů) (obr. 4). V dokumentačním souboru se již nevyskytovaly, vzhledem k období jejich odběru, lokalizované vzorky z hlubších částí ložiska, což by nahrávalo domněnce, že selenidové zrudnění je vyvinuté pouze v nejsvrchnější části uranového revíru. Značné prostorové rozšíření této mineralizace v rámci hald šachet č. 16 a 11A a celková relativní hojnost selenidového materiálu však podporuje možnost hlubšího vertikálního rozpětí výskytu selenidové mineralizace, alespoň v rámci bytízského ložiska.



**Obr. 3 Geologická mapa a důlní situace bytízského ložiska (upraveno podle Pauliš et al. v tisku). Šedou barvou jsou označeny horniny svrchního proterozoika – štěchovické skupiny, zelenou barvou horniny svrchního proterozoika – davelského souvrství. Růžové jsou granitoidy středoečeského plutonického komplexu. Červeně jsou vyznačeny rudní žíly.**

Zajímavé je porovnání výskytů hlavních uranových rud v revíru: uraninitu, antraxolitu a coffinitu. Výskyt coffinitu je rozmístěn rovnoměrně v rámci celého revíru, jde tedy hlavně o zastoupení uraninitu a antraxolitu. Systematický průzkum vzorků uranového zrudnění z několika horizontů žilného uzlu Bt4 prokázal závislost ve výskytu uraninitu vzhledem ke vzdálenosti od kontaktu neoproterozoických hornin s granitoidy. Úseky žil v granitoidech a v jejich bezprostřední blízkosti do 200 m se vyznačují výskytem pouze uraninitu, se vzrůstající vzdáleností od kontaktu podíl antraxolitu v uranových rudách stoupá (Komínek 1995). Vertikálně na ložisku celkem i ve většině žilných uzlů směrem do hloubky výrazně roste podíl antraxolitu.

Schematický řez komplexním uran - polymetalickým revírem Příbram  
 úsek Bytíz (oblast ž. uzlů Bt-4, Bt17B-22 a Bt-40)  
 upraveno dle podkladů: A.Grmela et al. (2012)



Obr. 4 Řez bytízským ložiskem (Pauliš et al. v tisku).

Na svrchních patrech byly uranové minerály reprezentovány uraninitem s několika % poddílu coffinitu. Celkem na ložisku podíl antraxolitu v rudách rostl z 13 – 14 % na 5. – 8. patře, na 21 – 25 % na 12. – 17. patře a až na 33 – 45 % na 20. – 28. patře (Komínek 1995). Selenidová mineralizace byla prakticky výhradně nalezena v asociaci s uraninitem, který je starší než zkoumané selenidy. V souběžně tříděném haldovém materiálu se však také vyskytuje poměrně velké množství antraxolitu (20 – 30 %).

Zjištění výskytů selenidové mineralizace pouze v severovýchodní části revíru v bytízském žilném uzlu zřetelně souvisí s rozsáhlejším rozvojem kalcit – uraninitové mineralizace v tomto prostoru a navazujícího kalcit-sulfidického stádia.

Převládání žil siderit – sulfidického a smíšeného typu v jihozápadní části revíru v blízkosti dědovského zlomu je zřejmě možné vysvětlit tím, že v počátečních fázích mineralizačního procesu převládaly pohyby po podélných zlomech a byly příhodnější podmínky pro otevírání poruch vázaných na tento zlom a nacházející se v jeho blízkosti. Naopak v průběhu mladších stadií byly aktivnější a příhodnější struktury navazující v exokontaktu na severozápadě tektonické zóny z plutonu, což se odrazilo v převládání minerálů kalcit – uraninitového a kalcit – sulfidického stádia v severovýchodní části ložiska. Zmenšování mocností (a množství) minerálů siderit – sulfidického stádia a kalcitů DK a K1, růst K2 – K3 a K5 a zákonitý vývoj mineralogických typů žil od starších k mladším ve směru JZ – SV je též ve značné míře podmíněn strukturními faktory (Komínek 1995).

Materiál sbíraný autorem pro tuto práci pocházel výlučně z hald šachet č. 16 a 11A. Materiál se selenidy byl hledán pomocí scintilačního detektoru i na jiných haldách (š. č. 5, 6, 19, 15, 4, 2, 3C), ale bez úspěchu. Nenalezení materiálu se selenidy na ostatních místech může být přitom důsledkem omezených možností sběru, spočívajících v obtížném hledání radioaktivních anomálií na rekultivovaných a také již poměrně vysbíraných haldách, které byly jednak dosbírávány již za těžby a jednak později i sběrateli minerálů. Halda šachty č. 16 je v současnosti intenzivně rozvážena firmou Ecoinvest na výrobu drceného kameniva, v roce 2015 zde zbývají zásoby kameniva při současné intenzitě rozvozu maximálně v řádu jednotek let. Selenidy na této haldě byly nalezeny v posledních několika letech v materiálu blízkém haldové bázi, který pravděpodobně pochází nejhluběji ze středních částí ložiska do hloubek

cca 700 m. Selenidy nalezené na haldě šachty č. 11A naopak pocházejí ze svrchní části haldy, kde byl před cca 5-ti lety odebrán technologický vzorek na zjištění jakosti kameniva a obsah uranové rudy. Dále se těsně před tiskem začala tato část haldy opět odebírat na technologický vzorek, vytříděná uranová ruda byla smíchána s rudou ze š. č. 16. Tato část haldy š. č. 11A se navázela před rokem 1976. V 70. -tých letech 20. století však docházelo k vypouštění zakládek na svrchních patrech žíly Bt4. Materiál z těchto zakládek mohl být také částečně transportován na tuto část haldy.

Šachta č. 16 byla využívána jako centrální šachta pro těžbu několika žilných uzlů. Nejvýznamnější žilný uzel, který byl kromě šachty č. 16 těžen také šachtami č. 10 a 11A je bytízský žilný uzel, který poskytl 52 % produkce uranu celého příbramského uranového revíru (Kolektiv autorů 1990).

Bytízské ložisko je možné rozdělit na 3 žilné uzly: Bt4, Bt17B-Bt22 a Bt40.

### **B. 2. 1. Žilný uzel Bt 4**

Žilný uzel Bt 4 je tvořen hlavními žilami severozápadního směru se sklonem 75 – 90° převážně na jihozápad. Nejdůležitější žilou ložiska je žíla Bt 4, která je páteřní žilou bytízského žilného uzlu. Její prosledovaná délka je 2000 m. Pod 6. patrem se od žíly odpojuje odžilek Bt 4H (Kolektiv 1967). Žíla Bt4 byla rozfáraná až do úrovně 28. patra (Komínek 1995).

Poněkud odlišný vývoj mají žíly Bt 1, Bt 5 a Bt 5A. Dosahují podstatně menších mocností žilné výplně i okoložilného drcení. Mocnost žil pod 9. patrem nepřesahuje 5 – 10 cm a žíly již nenesou v této hloubce uranové zrudnění. V jihovýchodní části žíly Bt 5A dochází v blízkosti kontaktu středočeského plutonického komplexu k odpojování odžilků. Z nich nejlepší vývoj má odžilek Bt 5C, který má na 22. patře mocnost minerální výplně 11,5 cm a nese od 8. do 22. patra bilanční zrudnění (Kolektiv 1967).

V žilném uzlu Bt 4 je vedle hlavních žil celkem 74 odžilků. Nejvíce odžilků bylo na 10. patře, do 20. patra jich rapidně ubývá. Na 22. patře se v příkontaktní zóně objevují odžilky nové. Téměř všechny žíly a odžilky patří ke kalcit – uraninitovému žilnému stádiu. Pouze žíly Bt1 a Bt 35 patří ke smíšenému typu (Kolektiv 1967). To

však může být také dané faktem, že žíly, kde se vyskytovalo polymetalické zrudnění, nebo kde uranové zrudnění nebylo zastiženo a neměly naději na změnu tohoto vývoje, nebyly dále sledovány. Na svrchních patrech do úrovně 10. patra bylo zjištěno velké množství drúzových dutin, hlouběji je jich méně (Kolektiv 1967). Na všech žilách uzlu (s výjimkou žil Bt 1 a Bt 35) převládají porudní (40 – 60 %) a předrudní karbonáty (20 – 50 %). Největší zastoupení předrudních kalcitů je v intervalech s maximální mocností žilné výplně. Porudní kalcity jsou vázány rovnoměrně na celou délku žil. Rozšíření uranových minerálů je vázáno na rozšíření předrudních karbonátů. Hlavní rudní minerál, uraninit, je ve značné míře zatlačován U – antraxolitem (Kolektiv 1967).

Hlavní rudní tělesa jsou na žilách Bt 4 a Bt 4H. Do úrovně 12. patra jsou zrudněny celé úseky žil probíhající v proterozoických horninách. Níže se vyskytují bezrudné intervaly, které se rozšiřují s hloubkou. Na 22. patře dochází k prodloužení rudních intervalů vlivem výskytu nových rudních těles. Rudní intervaly úzce souvisí s mocností žilné výplně. Délka rudních intervalů vzrůstá od 1. patra (630 m) do 10. patra (2340 m), dále nepravidelně klesá až do 20. patra (1560 m) a znovu se zvětšuje na 22. patře (2170 m) (Kolektiv 1967).

## **B. 2. 2. Žilný uzel Bt 17B– Bt 22**

Tento žilný uzel je lokalizován ve střední části bytízského žilného uzlu a je tvořen 127 žilami a odžilkami. Hlavní žíly a část odžilek vděčí za svůj vznik vývoji příbramské antiklinály, která má v bezprostřední blízkosti uzlu vrchol největší elevace na ložisku. Tyto žíly mají severozápadní směr se sklonem 65 - 90° většinou na jihozápad, méně na severovýchod. Z hlavních žil si zasluhují pozornost žíly Bt 22, Bt 17B a Bt 22B. Jsou prosledovány po směru 800 m a po sklonu 950 m. Průměrná mocnost žilné výplně žíly Bt 22 na 12. – 15. patře je 35 cm. Na 20. – 22. patře je mocnost cca 22 cm. Žíla Bt17B na 15 – 22. patře má průměrnou mocnost žilné výplně 13 cm. Její zvláštností je rozvětvení do hloubky na 4 samostatné odžilky, které mají větší mocnosti než ona sama. V tomto žilném uzlu se také vyskytují desítky severojižních odžilek, jejichž počet se zmenšuje směrem do hloubky (Kolektiv 1967).

V žilném uzlu převládají žíly karbonát – uraninitového typu, méně často se vyskytují žíly smíšeného typu. Na většině žil převládají porudní (30 – 95 %, průměrně

45 %) a předrudní kalcity (5 – 65%, průměrně 34 %). Relativní zastoupení Uranaxolitu v rudách se poněkud zvyšuje směrem od kontaktu s granitoidy. Do hloubky se zvyšuje z 10 % na 15. patře na 45 % na 20. – 22. patře. Ze 127 žil a odžilků v uzlu je 95 z nich nositelem bilančního zrudnění. Největší rudní tělesa byla na žilách Bt 22 a Bt 17B, nejmenší na malých odžilkách. Rudní tělesa na žilách a větších odžilkách byla lokalizována v úsecích se zvýšenou mocností karbonátů K2 – K3. Při srovnání rudonosnosti žilného uzlu na jednotlivých patrech vidíme, že maximální množství kovu bylo získáno ze 7. patra, kde jsou nejvyšší produktivity žilné plochy a na 9. - 11. patře, kde je situováno nejvyšší množství odžilků (Kolektiv 1967).

### **B. 2. 3. Žilný uzel Bt 40**

Tento žilný uzel se nachází v severovýchodní části ložiska Bytíz. Mineralizované žíly na tomto ložisku mají směr kolmý k ose antiklinály. Jejich vznik je spojen se závěrečnou fází vrásnění příbramské antiklinály. Mineralizované poruchy mají směr od 290 do 10° a strmé sklony (65 - 90°) převážně k jihozápadu. K výskytům žil různých směrů dochází v místě ohybu antiklinály. 145 žil a odžilků, které tvoří žilný uzel, podle směru dělíme do dvou větších skupin: žíly severozápadní (s podskupinou žil severoseverozápadních) a žíly severojižní (Kolektiv 1967).

První podskupinou jsou žíly například Bt 33, Bt 34A a Bt49U směrně sledované na délku 500 – 800 m a po sklonu až 900 m. Mocnosti výplně žil kolísají mezi 6 – 17 cm. Podskupina žil o severoseverozápadním směru je nejpočetnější (44 %). Z velkých žil k nim patří Bt 25, Bt 29, Bt 31 a Bt 49. Jsou prosledovány po směru do 800 m a po sklonu 1000 m. Průměrné mocnosti minerální výplně žil kolísají mezi 9 – 14 cm.

Skupina žil a odžilků severojižního směru je rovněž početná (32 %). Největší žilou této skupiny a celého žilného uzlu je žíla Bt 41. Má sklon 65° na západ a lokálně dosahuje největších mocností na ložisku – mocnost mineralizované žilné výplně dosahuje až 10 – 15 m (průměrná mocnost je 61 cm). Po směru a sklonu je prosledovaná na 1000 m. Od žíly Bt 41 se odpojuje značná část odžilků, které nesou bohaté uranové zrudnění. S hloubkou dochází k postupnému zvětšování mocnosti žilné výplně. Prakticky všechny žíly a odžilků patří ke karbonát – uraninitovému

typu. Na většině žil převládají předrudní kalcity K2-K3 a porudní kalcity K5, které tvoří 15 – 60 %, resp. 10 – 75 % žilné výplně. Množství antraxolitu v rudách se horizontálně zvětšuje směrem od kontaktu.

Ze 145 zjištěných žil a odžilků bylo uranové zrudnění zjištěno na 122. Velikost rudních těles se pohybuje od 50 m<sup>2</sup> do stovek tisíc m<sup>2</sup>. Největší rudní tělesa jsou na žilách Bt 49 a Bt 41. Horizontální délka rudních intervalů dosahuje až 500 m. Uranové zrudnění je zpravidla lokalizováno v žilných úsecích se zvýšenou mocností karbonátů K2-K3. Bilanční uranové zrudnění bylo ve větší míře zjištěno na 7. patře, 100 – 150 m pod kontaktem proterozoických sedimentů a granitoidů. Délka rudních úseků i produktivita žilné plochy se zlepšovala až k 10. patru, mezi 10. – 15. patrem se zvětšují rudní úseky a tím i množství kovu. Pod 15. patrem mírně klesal počet odžilků i délka rudních úseků (Kolektiv 1967).

## **C. Metodika výzkumu**

### **C. 1. Zdroje materiálu pro výzkum**

Materiál na výzkum byl z drtivé většiny odebrán autorem práce na haldách šachet č. 16 a 11A. Odběr vzorků probíhal pomocí scintilačního detektoru RP103 se sondou RFS05 na samotných haldách. Větší část materiálu byla sbírána na deponii uranové vytríděné rudy, která je z hald separována pro dodržení hygienických limitů a deponována na haldě š. č. 16. Tato ruda je několikrát ročně odvážena ke zpracování na úpravnu uranové rudy na Dolní Rožínku. Část vzorků byla nalezena na deponii uranové rudy z prvního technologického vzorku ze šachty č. 11A u odkaliště a také v odpadní aktivní haldovině sypané do propadu na žíle Bt4. Odběr vzorků probíhal v letech 2005 – 2015 a za tuto dobu bylo nashromážděno zhruba 300 kg materiálu (řádově několik set vzorků). Dále byly také zkoumány dobře lokalizované vzorky pocházející ze svrchních partií bytízského žilného uzlu uložené v NM Praha. Tyto vzorky pocházejí z hmotné dokumentace bývalých Uranových dolů Příbram stejně jako vzorek, jehož mineralogický výzkum byl publikován Litochlebem et al. (2004).

### **C. 2. Mikroskopie v odraženém světle**

Pro pozorování v odraženém světle a následný laboratorní výzkum (EPMA, Ramanova mikrospektrometrie apod.) byly ze získaného materiálu připraveny zalévané nábrusy o průměru 2,54 cm standardním leštěním pomocí diamantových suspenzí (Diatech s.r.o., Praha). Pro výzkum bylo celkově připraveno více než 250 nábrusů detailně reprezentujících všechny typy zjištěných žilovin.

Optické vlastnosti v odraženém světle byly studovány pomocí rudního mikroskopu Nikon Eclipse ME600 (dále pouze RM) (Národní muzeum, Praha), mikrofotografie v odraženém světle byly pořízeny pomocí digitální kamery Nikon DXM1200F.

### C. 3. Kvantitativní stanovení chemické složení

Chemické složení studovaných minerálních fází bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha, analytik P. Škácha, J. Sejkora a I. Macek) za podmínek: WD analýza, 25 kV, 20 nA, průměr svazku elektronů 1  $\mu\text{m}$ , použité standardy: Ag (AgL $\alpha$ ), Au (AuM $\alpha$ ), Bi (BiM $\beta$ ), CdTe (CdL $\alpha$ ), Co (CoK $\alpha$ ), chalkopyrit (CuK $\alpha$ ), FeS<sub>2</sub> (FeK $\alpha$ , SK $\alpha$ ), HgTe (HgM $\alpha$ ), NiAs (NiK $\alpha$ , AsL $\alpha$ ), PbS (PbM $\alpha$ ), PbSe (SeL $\alpha$ ), PbTe (TeL $\alpha$ ), Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (SbL $\alpha$ ), Tl(BrI) (TlL $\alpha$ ) a ZnS (ZnK $\alpha$ ). 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 a Pichoir 1985).

Distribuční mapa jednotlivých prvků v případě hakitu byla vyhotovena pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX 100 (Národní Muzeum, Praha) za následujících podmínek: Rozlišení snímaného obrazu 2048 x 1536, detekční čas 10 ms, krok 0,1 mikrometrů, urychlovací napětí 25kV a proud 20nA.

Celkem bylo na elektronovém mikroanalyzátoru studováno 138 nábrusů obsahujících selenidy a změřeno bylo cca 1000 bodových analýz.

### C. 4. Rentgenové práškové difrakční metody

V první fázi byl materiál obsahující selenidy v malých úlomcích rozpouštěn v kyselině chlorovodíkové, nerozpustný zbytek byl dále promýván vodou a neutralizován sodou. Pod mikroskopem byly drobné agregáty selenidů dále ve vodě mechanicky oddělovány podle barev a morfologického charakteru jednotlivých minerálních fází. Při nashromáždění dostatečného množství materiálu byl dále podroben výzkumu rentgenovou práškovou difrakcí za použití rentgenového práškového difraktometru PANalytical X'Pert Pro (Přírodovědecká fakulta UK, Praha) s X'Celerator solid-state detektorem, sekundárním grafitovým monochromátorem za použití záření CuK $\alpha$  (40 kV, 30 mA). Získaná data byla zpracována za pomoci software ZDS pro DOS (Ondruš 1993) a databáze ICDD-PDF2. Ve většině případů díky těsným mikrosrůstům jednotlivých minerálních fází byla získána pouze data využitelná pouze k fázové analýze.

Pro vybrané monominerální preparáty byla získána prášková difrakční data pomocí rentgenového práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití  $\text{CuK}\alpha$  záření (40 kV, 40 mA). Práškové preparáty byly nanесeny v acetonové suspenzi na nosič zhotovené z monokrystalu křemíku a následně pak byla pořízena difrakční data ve step-scanning režimu (krok  $0,01^\circ$ , načítací čas 30 s/krok detektoru, celkový čas experimentu více než 50 hod.). Pozice jednotlivých difrakčních maxim byly zpřesněny pomocí profilové funkce Pearson VII programem ZDS pro DOS (Ondruš 1993). Jednotlivým difrakčním maximům v experimentálním práškovém záznamu byly přiřazeny indexy  $hkl$  na základě teoretického záznamu vypočteného z dostupných strukturních dat programem Lazy Pulverix (Yvon et al. 1977). Mřížkové parametry jednotlivých minerálů pak byly zpřesněny pomocí programu Burnhama (1962).

## **C. 5. Monokrystalové difrakční metody**

### **C. 5. 1. Monokrystalová rtg. difrakce**

Pro monokrystalové difrakční studium byl ze vzorku vyseparován fragment krystalu antimonselitu o velikosti  $0,29 \times 0,03 \times 0,02$  mm, nalepen na skleněný vlas a následně snímковán na monokrystalovém difraktometru Oxford Diffraction Gemini (Fyzikální ústav AV ČR, Praha), vybaveným CCD detektorem Atlas detekujícím rentgenové  $\text{MoK}\alpha$  záření ( $\lambda = 0,71073$  Å) monochromatizované grafitovým monochromátorem a fokusované kolimátorem o průměru 0,3 mm (operátor J. Plášil).

Data byla korigována na pozadí, Lorentzův efekt a polarizační faktor (CrysAlis Pro RED; Agilent Technologies 2012), a dále byla korigována na absorpci za použití kombinované korekce (tzv. multi-scan a analytická korekce na tvar krystalu podle Clarka a Reida 1995).

### C. 5. 2. Precesní elektronová difrakce (PED-TEM)

Při studiu vzorku hakitu pomocí transmisní elektronové mikroskopie (dále pouze TEM), bylo malé množství vzorku nadrceno v etanolu v achátové misce a suspenze byla zachycena na TEM mřížku (Cu mřížka s porézním karbonovým povrchem). Dobře difraktující krystal ve formě přibližně rovnostranného trojúhelníka s hranou o délce 700 nm byl vybrán pro sběr dat. Data byla získána pomocí metody elektronové difrakční tomografie (podle Kolb et al. 2007) (operátor L. Palatinus). Vybraný krystal byl krokově nakláněn o  $1^\circ$  okolo osy goniometru v rozmezí od  $-58$  do  $50^\circ$ , z čehož bylo získáno 109 difrakčních záznamů. Data byla dále zpracována programem PETS (Palatinus 2011) a Jana2006 (Petříček et al. 2014) pro získání základní buňky, orientační matice a seznamu integrovaných intenzit reflexí. Je nezbytné zmínit, že mřížkové parametry získané pomocí precesní elektronové difrakce (PED) jsou obecně méně přesné než data získaná pomocí práškové difrakce, proto byla pro všechna vypřesnění a následné výpočty používána data získaná pomocí práškové rentgenové difrakce.

Krystalová struktura hakitu byla vyřešena *ab-initio* pomocí algoritmu charge-flipping v programu Superflip (Palatinus a Chapuis 2007) a následně zpřesněna pomocí programu Jana2006 (Petříček et al. 2014) na základě  $F$ . Při zpřesnění byla využita následující aproximace, totiž že integrální intenzity jsou úměrné  $|F|^2$ . Jde o velmi hrubou aproximaci pro elektronová difrakční data, a proto je nezbytné výsledné strukturální parametry uvažovat jako pouze přibližné.

### C. 5. 3. EBSD

Pro ověření identity krystalové struktury mikroskopické fáze v nábrusu s předpokládaným strukturálním modelem byla využita metoda EBSD (difrakce zpětně rozptýlených elektronů). Povrch vzorku v nábrusu byl upraven pomocí chemického leštění za použití suspenzí amorfního  $\text{SiO}_2$  v roztocích s kyselým i zásaditým pH.

Měření bylo realizováno na scanovacím elektronovém mikroskopu Tescan Vega (Přírodovědecká fakulta UK, Praha, operátor M. Racek) vybaveném EBSD detektorem NordlysNano (Oxford Instruments) za podmínek: urychlovací napětí 20 kV, proudu svazku cca 7 nA, plocha analyzovaného vzorku (průměr oblasti, z níž je

odebírán signál) menší než cca 1  $\mu\text{m}$  byla nakloněna o  $70^\circ$  od roviny. Získaná data byla načítána a zpracována pomocí software Channel5 (Oxford Instruments); podklady pro vytvoření strukturního modelu (parametry základní cely, prostorová grupa, atomy a jejich souřadnice v základní buňce) byly zadány podle práce Zhou et al. (2009).

## C. 6. Ramanova spektroskopie

Ramanovo spektrum permingeatitu bylo získáno z nábrusu použitého pro mikrosondové studium, za pomoci Ramanova mikrospektrometru Renishaw RM-1000 (Fyzikální ústav AV ČR, Praha, operátor E. Buixaderas). Ramanovský signál byl vybuzen Ar-laserem o vlnové délce 514,5 nm o výkonu 6 mW (na vzorku kolem 1 mW); signál byl detekován v geometrii na zpětný odraz. Pro frekvenční kalibraci byl použit křemíkový standard. Průměr laserového svazku dopadajícího na vzorek byl 2 – 3  $\mu\text{m}$ . Spektrální mřížka s vrypem 2400 čar na mm poskytla rozlišení lepší než 1,5  $\text{cm}^{-1}$  a filtr NEXT odstraňující přímý (Rayleighův) rozptyl umožnil načítání kvalitního Ramanova signálu v rozmezí 15–550  $\text{cm}^{-1}$ . Spektra byla načítána z různých bodů/zrn v nábrusu za účelem získání spekter z různě orientovaných krystalů. Naměřená spektra byla zpracována pomocí programu Omnic Spectral Tools. Pro určení pozic a intenzit Ramanských pásů bylo využito profilové analýzy naměřených spekter, kdy byly jednotlivé spektrální pásy modelovány pomocí kombinované Gauss-Lorentzovské funkce, kdy byl minimalizován rozdíl mezi pozorovanými a napočítanými profily, přičemž byly sledovány faktory shody.

Ramanova spektra studovaných minerálů skupiny tetraedritu v rozmezí 3000 - 30  $\text{cm}^{-1}$  byla získána z nábrusu použitého pro mikrosondové studium za pomoci Ramanova DXR dispersivního spektrometru (Thermo Scientific) na konfokálním mikroskopu Olympus (Národní muzeum, Praha). Ramanovský signál byl vybuzen zeleným diode-pumped solid-state laserem o vlnové délce 532 nm o výkonu 0,1 mW a detekován CCD detektorem za experimentálních podmínek: průměr laserového svazku dopadajícího na vzorek 0,7  $\mu\text{m}$ , objektiv 50x, expoziční čas 1 s, počet scanů 1000, spektrální mřížka s vrypem 900 čar/mm a spektrografická apertura 50  $\mu\text{m}$ . Naměřená spektra byla zpracována pomocí programu Omnic 9 (Thermo Scientific).

## D. Výsledky

### D. 1. Charakteristika selenidové asociace

Selenidy, parageneticky řazené do posturanové selenid-sulfidické karbonátové mineralizace spodnopermského stáří (asociace se-su-ca), jsou charakteristické pro závěrečnou fázi minerogeneze většiny U ložisek Českého masívu (Bernard 1991, 2000, Vavřín 1994, Litochleb et al. 2004). Známé jsou zejména velmi bohaté výskyty makroskopických selenidů na západní Moravě na ložisku Bukov (Kvaček 1973, 1976, 1979, 1987) a v Předbořicích (Blüml et al. 1966, Johan 1989, Paar et al. 2005). V posledních letech byly nalezeny četné výskyty této asociace i na mnoha malých ložiscích uranu v Českém masívu (např. Kopecký et al. 2010, Litochleb et al. 1990, Litochleb et al. 1999, Scharmová 1998, Scharmová a Scharm 1995, Sejkora et al. 2014).

Poměrně dlouho nebyly selenidy potvrzeny na ložiscích Jáchymov a Příbram. Nové výzkumy však ověřily výskyty selenidové mineralizace na historických vzorcích uraninitu z Jáchymova ve sbírkách Národního muzea (Praha) (nepublikovaná data; J. Sejkora, P. Škácha). V březohorském rudním revíru, který na západě těsně sousedí s uranovým revírem, nebyly doposud selenidy, i přes lokální výskyty uranové mineralizace, nalezeny. Jediným náznakem výskytu této skupiny minerálů v březohorském revíru je nález supergenního seleničitanu mědi a olova *munakataitu* na vzorku z haldy dolu Lill (Sejkora et al. 2010). V příbramském uranovém revíru byly selenidy hledány již dříve, ale bez pozitivních výsledků (Kvaček 1976, Litochleb et al. 2004). Jako první selenidy z této lokality popisuje Růžička (1986), který zmiňuje výskyty vzácného *clausthalitu* na žíle Bt4 (ložisko Bytíz), avšak bez analytických dat. První ověřený nález selenidů v této oblasti se uskutečnil v roce 2004 (Litochleb et al.) při revizním výzkumu vzorku uraninit-kalcitové výplně odžilku Bt 22 B-40 (ložisko Bytíz, 4. patro, sever) ze souboru hmotné dokumentace JD n.p. Příbram, závod Bytíz, předaného v roce 1957 Národnímu muzeu. Na tomto vzorku byla zjištěna bohatá asociace selenidů Cu, Pb, Ag, Hg asociujících s uraninitem v karbonátu. Další detailně lokalizované vzorky se selenidy byly na začátku roku 2015 zjištěny autorem práce ve stejném souboru vzorků v depozitářích Národního muzea v Praze. V roce 2005 se autorovi této práce podařil

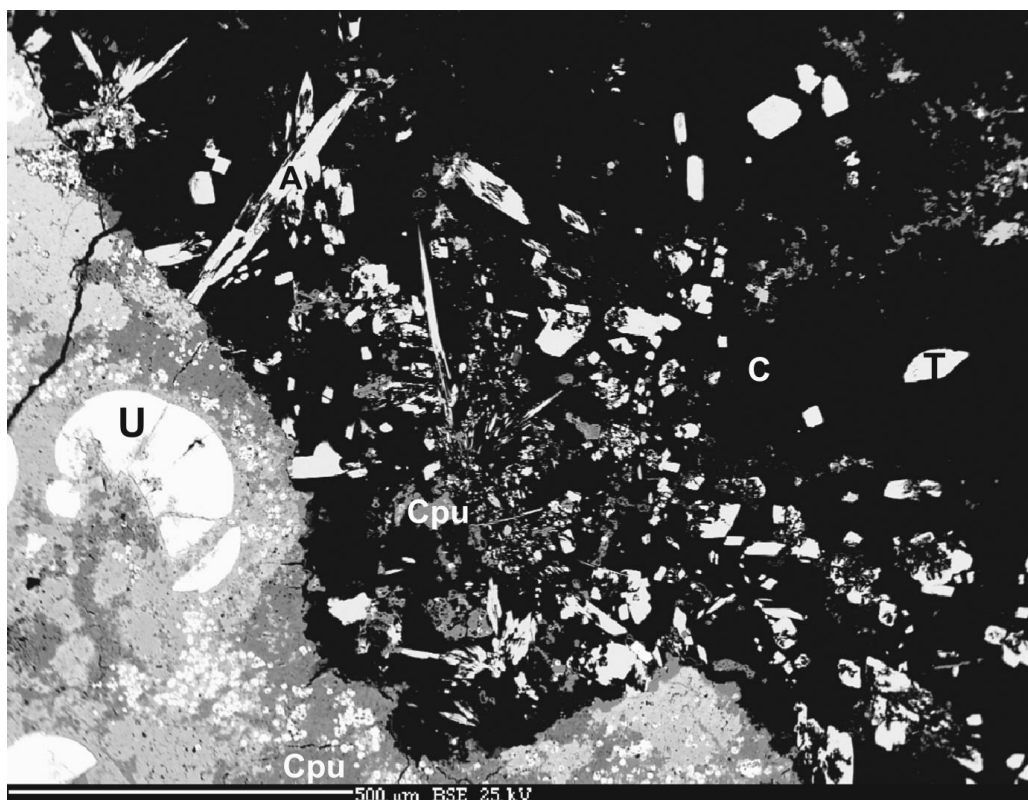
první nález uraninit-karbonátové žiloviny obsahující selenidy na haldě odvalu šachty č. 16, který byl při velmi časově náročném dalším terénním výzkumu následován řadou dalších vzorků. Hledání ztěžoval zejména fakt, že selenidy se v Příbrami vyskytují převážně v jemně zrnité formě a nevytvářejí často agregáty přesahující velikost 1 mm. Proto bylo nutné v některých stádiích výzkumu odebírat namátkou různé typy uraninit-karbonátových žilovin, které byly následně zkoumány na elektronové mikroskopě, a pouze v malé části případů zde byla následně potvrzena přítomnost selenidů.

## D. 2. Charakteristika jednotlivých minerálů selenidové asociace

**Antimonselit**,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , byl zjištěn v haldovém materiálu šachty č. 16 - Háje u Příbrami (Škácha et al. 2015). Vyskytuje se zde ve formě idiomorfne vyvinutých jehlicovitých krystalů o délce do 1,5 mm a průměru kolem 0,1 mm (obr. 5), které zarůstají do kalcitové žiloviny v asociaci s uraninitem, hakitem, clausthalitem, Se-bohatým chalkostibitem, tiemannitem, permingeatitem, luzonitem, tennantitem, dzharkenitem a selenovým analogem chalkostibitu (obr. 6). Antimonselit patří mezi nejmladší minerály na studovaných nábrusech. Krystaly antimonselitu jsou křehké, s výbornou štěpností podle (010). V odraženém světle je antimonselit bílý, bireflexní. Ve zkřížených nikolech je zřetelně anizotropní.

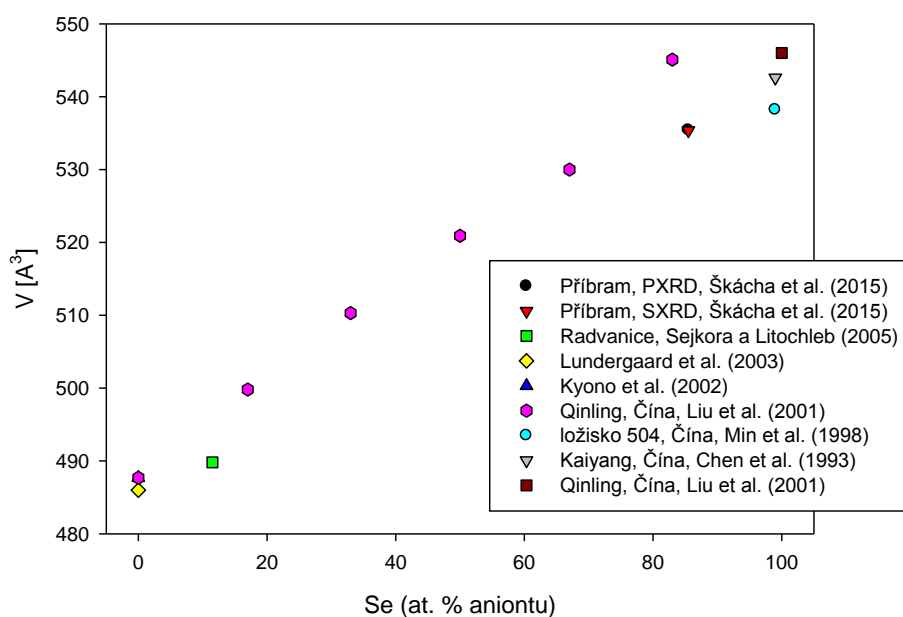


Obr. 5 Krystaly antimonselitu vyleptané z kalcitu. Příbram, halda š. č. 16. Šířka záběru 2,5 mm.



Obr. 6 Světlé jehlice antimonelitu (A) a jejich kosočtverečné průřezy zarůstají do tmavého karbonátu společně se středně tmavým chalkopyritem (Cpu). Nejstarší je světlý kulovitý uraninit (U). BSE foto. Příbram, halda š. č. 16.

Při studiu chemického složení antimonelitu (tab. 1) byly vedle dominantního Se zjištěny pravidelné obsahy S v rozmezí 0,30 – 0,56 *apfu*, obdobné obsahy jsou uváděny i pro některé vzorky z čínských lokalit La'erma and Qiongmo (Liu et al. 1999). Podle výsledků studia synteticky připravených členů v řadě antimonit - antimonelit (Liu et al. 2008) je v této řadě prikázána existence neomezené izomorfní míšivosti (obr. 7). V kationu byly vedle dominantního Sb zjištěny jen nepravidelné minoritní obsahy Cu nepřevyšující 0,02 *apfu*. Empirický vzorec studovaného antimonelitu počítaný na bázi  $Sb+Cu+Se+S=5$  *apfu* (průměr 7 blízkých bodových analýz) je  $(Sb_{2,06}Cu_{0,01})_{\Sigma 2,07}(Se_{2,47}S_{0,46})_{\Sigma 2,93}$ .



**Obr. 7 Obsahy Se (at. % anionu) vs. objem základní cely pro izomorfní řadu antimonit - antimonoselit.**

Rentgenová prášková data antimonoselitu (tab. 2) co do pozic difrakčních maxim odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi (Liu et al. 1999, 2008) i teoretickému záznamu vypočteného z krystalových strukturních dat. Významné rozdíly byly ale zjištěny v experimentálních intenzitách, kde intenzity některých difrakcí jsou sníženy 20 - 70x proti teoretickým hodnotám (tab. 2). Tento jev je pravděpodobně vyvolán výraznou přednostní orientací studovaného vzorku vyvolanou štěpností a jeho jehlicovitým charakterem (srov. Toraya a Marumo 1981). Zpřesněné parametry základní cely antimonoselitu z Příbrami jsou v tab. 3 porovnány s publikovanými údaji pro minerály v řadě antimonit - antimonoselit.

Mřížkové parametry antimonoselitu byly z monokrystalových dat zpřesněny metodou nejmenších čtverců programem CrysAlis Pro (Agilent technologies 2012) na základě pozic 3353 reflexí:  $a = 11,7156(3)$ ,  $b = 3,9514(11)$ ,  $c = 11,5645(3)$  Å, s objemem  $V = 535,36(15)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . Analýzou jednotlivých difrakčních framů bylo zjištěno, že krystal použitý pro získání dat je ve skutečnosti srostlice dvou krystalů (nekrystalografické dvojče s velmi podobně orientovanými doménami, popsatelnými rotační maticí). Pro snížení vlivu překryvů reflexí bylo pro získání dat použito 120 mm vzdálenosti detektoru od analyzovaného krystalu. Pro získání dat na pokrytí plné sféry bylo využito metody rotačních skenů v  $\omega$  (šířka snímku 0,8° a 55 s expozice na snímek), čímž byla získána informace celkem o 6404 difrakčních maximech. Po

sloučení symetricky ekvivalentních reflexí bylo získáno 677 jedinečných a 634 jedinečných pozorovaných reflexí (při využití kritéria pro pozorované intenzity: [ $I_{\text{obs}} > 3\sigma(I)$ ]). Data byla korigována na pozadí, Lorentzův efekt a polarizační faktor (CrysAlis Pro RED; Agilent Technologies 2012), a dále byla korigována na absorpci za použití kombinované korekce (tzv. multi-scan a analytická korekce na tvar krystalu podle Clarka a Reida 1995), čímž byl získán dataset s  $R_{\text{int}} = 2,37\%$ .

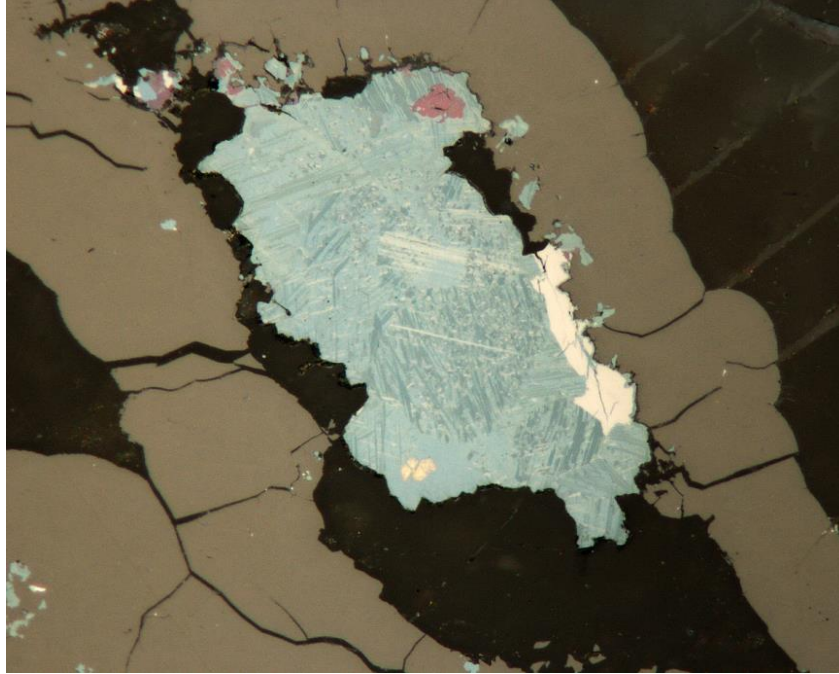
Krystalová struktura antimonselitu byla vyřešena pomocí metody převrácení náboje (tzv. charge-flipping) programem Superflip (Palatinus a Chapuis 2007) a zpřesněna pomocí metody nejmenších čtverců programem Jana2006 (Petříček et al. 2006, 2014). Prostorová grupa *Pnma* byla vybrána na základě systematického vyhasínání reflexí a také byla indikována programem Superflip. Je nutné zmínit, že původní publikovaný popis antimonselitu zahrnuje použitou prostorovou grupu v nestandardním postavení (Min et al. 1998).

Řešení fázového problému našlo všech 5 atomů v nezávislé jednotce základní buňky antimonselitu. Následné zpřesnění struktury zahrnovalo anizotropní popis termálních parametrů všech atomů a zpřesnění obsazovacích faktorů atomových pozic. Toto zpřesnění hladce konvergovalo k finálnímu faktoru shody  $R_1 = 0,0143$  pro 634 jedinečných pozorovaných reflexí a  $wR_2 = 0,0369$  pro všech 677 reflexí s  $\text{GOF}(\text{all}) = 1,20$  (tab. 4). Diferenční Fourierova mapa neukázala žádná významnější residua elektronové hustoty; nejvyšší pozitivní maximum bylo  $0,53 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ , lokalizované  $1,00 \text{ \AA}$  od Sb1 atomu. Krystalografické parametry pro antimonselit a zpřesnění jeho krystalové struktury jsou uvedeny v tab. 4. Zpřesněné atomové pozice a termální faktory jsou uvedeny v tab. 5. Strukturální vzorec antimonselitu získaný z upřesněného modelu krystalové struktury je  $\text{Sb}_2(\text{Se}_{2,577}\text{S}_{0,423})$ . Tento vzorec odpovídá výsledkům zjištěným elektronovou mikrosondou. Výsledky bond-valenční analýzy struktury antimonselitu z Příbrami jsou uvedeny v tab. 6, společně se zpřesněnými meziatomovými vzdálenostmi.

Výskyt antimonselitu v oblasti příbramského uran-polymetalického revíru je prvním výskytem tohoto vzácného Se-analogu antimonitu v ČR (Škácha et al. 2015); ve světě byl dosud antimonselit zjištěn jen na několika lokalitách v Číně: známý je z lokalit Laerma (Wen et al. 2006) a Qiongmo (Liu et al. 1998), které geneticky patří k stratiformním Au-Se ložiskům. Žíly jsou zde tvořeny křemen – barytovou žilovinou.

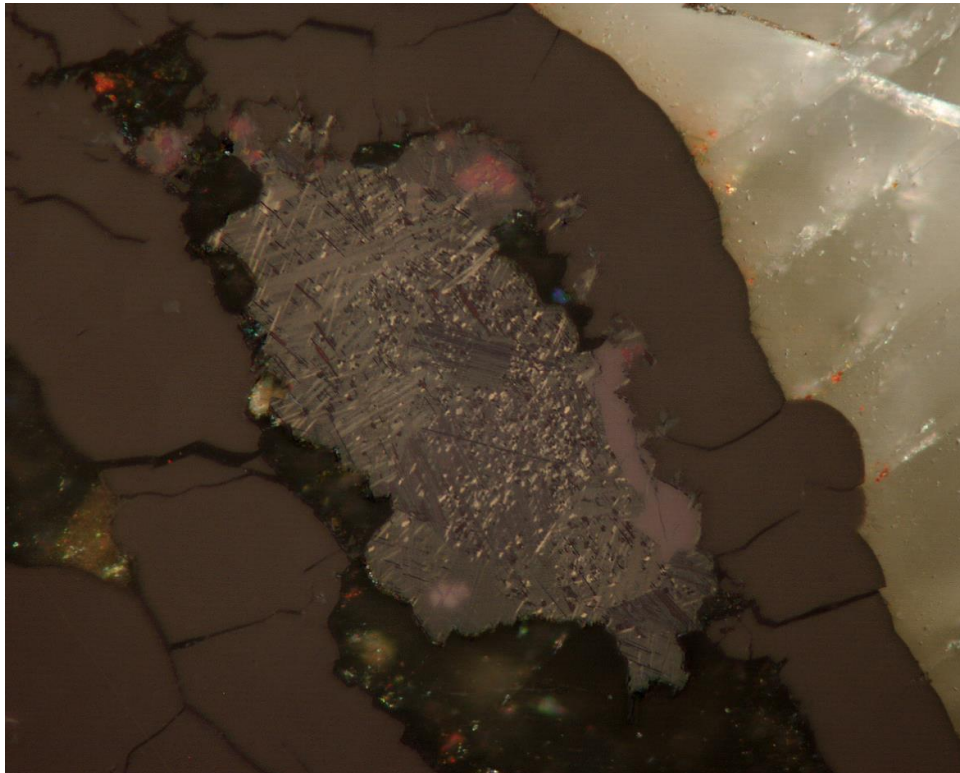
Další výskyty antimonselitu byly zjištěny na ložiskách uranu: Baimadong (Chen et al. 1993), Sanqilinyi a Sanbaqi (Min a Wu 1992) a Bentou (Min et al. 1995). Dále se vyskytl na U-Hg-Mo ložisku 504 u Kaiyangu v provincii Guizhou (Chen et al. 1993) a také na U-ložisku vázané na hydrotermálně přeměněný paleokras v provincii Hunan (Min a Wang 1994).

**Athabascit**,  $\text{Cu}_5\text{Se}_4$ , je na ložisku poměrně vzácným minerálem. Vytváří až 300  $\mu\text{m}$  velké alotriomorfní agregáty složené z velmi tenkých lamelárních krystalů (obr. 8). Minerál je svojí modrou barvou makroskopicky velmi podobný berzelianitu.



**Obr. 8** Lamelovité agregáty athabascaitu srůstají s krémově bílým eukairitem a tmavě fialovým umangitem do jádra uraninitu. RM foto. Šířka záběru 0,21 mm. Příbram, halda š. č. 16.

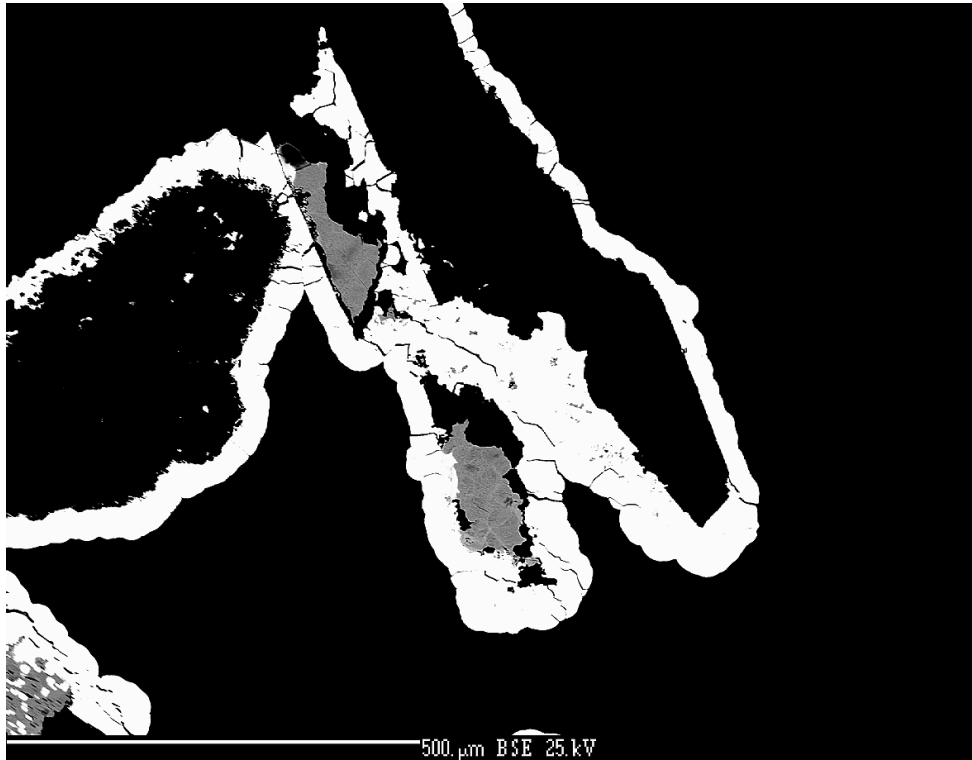
V odraženém světle je šedomodrý, zřetelně bireflexní s barvami kolísajícími mezi žlutošedou až modrošedou. Anizotropie je silná, barvy se mění od krémově bílé do tmavě modré.



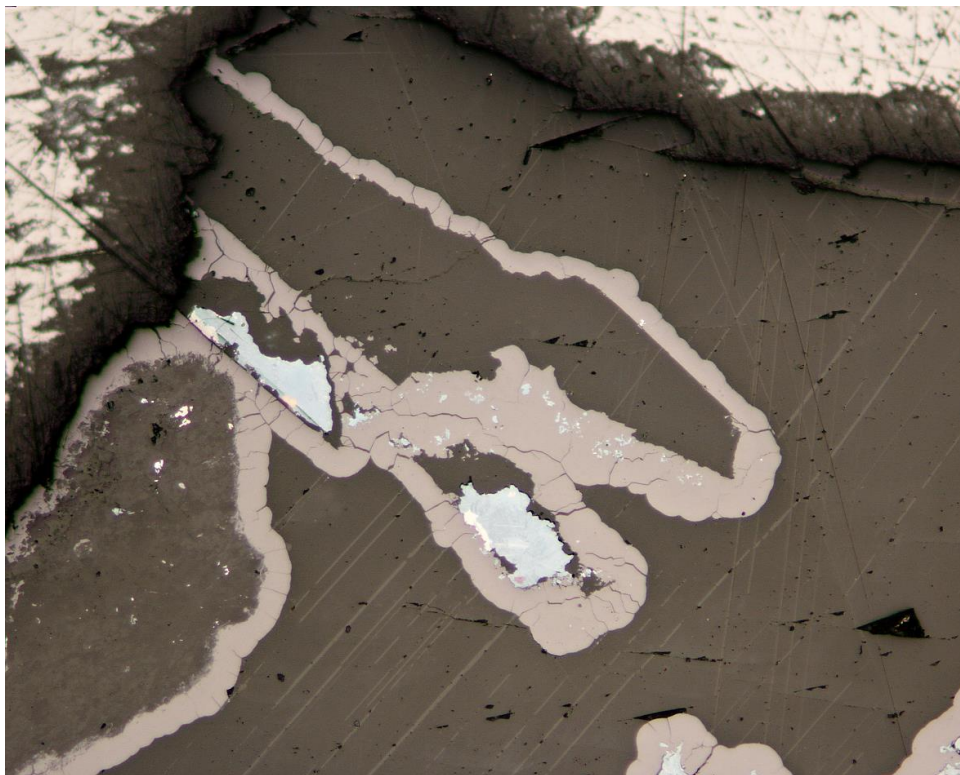
**Obr. 9** Lamelovité agregáty athabascaitu srůstají s krémově bílým eukairitem a tmavě fialovým umangitem do jádra uraninitu. RM foto. Šířka záběru 0,21 mm. Částečně zkřížené nikoly. Příbram, halda š. č. 16.

Typový athabascit v asociaci s umangitem je popisován jednak jako žilky v kalcitu a jednak jako jehlicovité krystalické agregáty, které se někdy vyskytují jako reliktly obsahující jádra umangitu (Harris et al. 1970a). Umangit v tomto případě mohl vzniknout zatlačováním athabascaitu, podobně jako v případě berzelianitu. Inkluze umangitu v athabascaitu byly také pozorovány na příbramském materiálu.

Do athabascaitu zarůstá umangit, a athabascit srůstá s eukairitem. Vyskytuje se dále v těsné asociaci s Hg-hakitem a uraninitem (obr. 9, 10, 11).

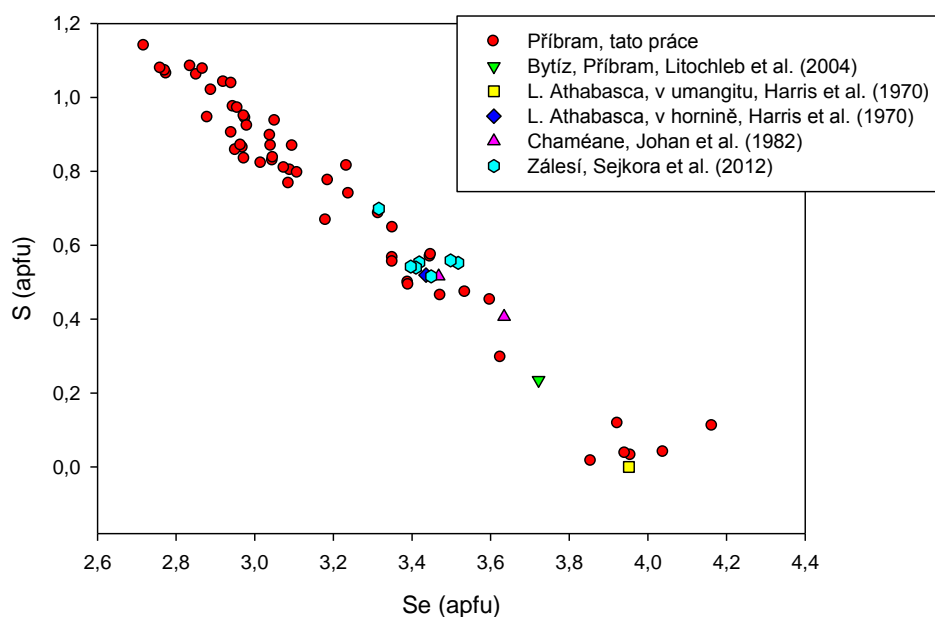


**Obr. 10** Tmavý atthascait zarůstá do středů agregátů světlého uraninitu vyplněných kalcitem. Šmouhovitá zonalita je způsobena kolísajícími obsahy S. BSE foto. Příbram, halda š. č. 16.



**Obr. 11** Modrý atthascait zarůstá do kalcitu a uraninitu. RM foto. Šířka záběru 0,525 mm. Příbram, halda š. č. 16.

Chemicky se athabascit z Příbrami vyznačuje kolísavým poměrem Cu/Se, který je jednak dán obsahy vedlejších prvků a jednak také možnými mikrosrůsty s dalšími Cu-selenidy či sulfidy (tab. 7). Pravidelně zvýšené jsou obsahy Ag (0,00 – 0,14 *apfu*) a S (0,04 – 1,14 *apfu*). Kromě těchto prvků byly zjištěny pouze lokálně zvýšené obsahy Fe (0,00 – 0,36 *apfu*), které mohou být částečně podmíněné inkluzemi chalkopyritu. Empirický vzorec studovaného athabascitu počítaný na bázi  $\text{Cu}+\text{Fe}+\text{Ag}+\text{Se}+\text{S}=9$  *apfu* (40 bodových analýz) je  $(\text{Cu}_{4,98}\text{Fe}_{0,07}\text{Ag}_{0,03})_{\Sigma 5,08}(\text{Se}_{3,12}\text{S}_{0,80})_{\Sigma 3,92}$ .

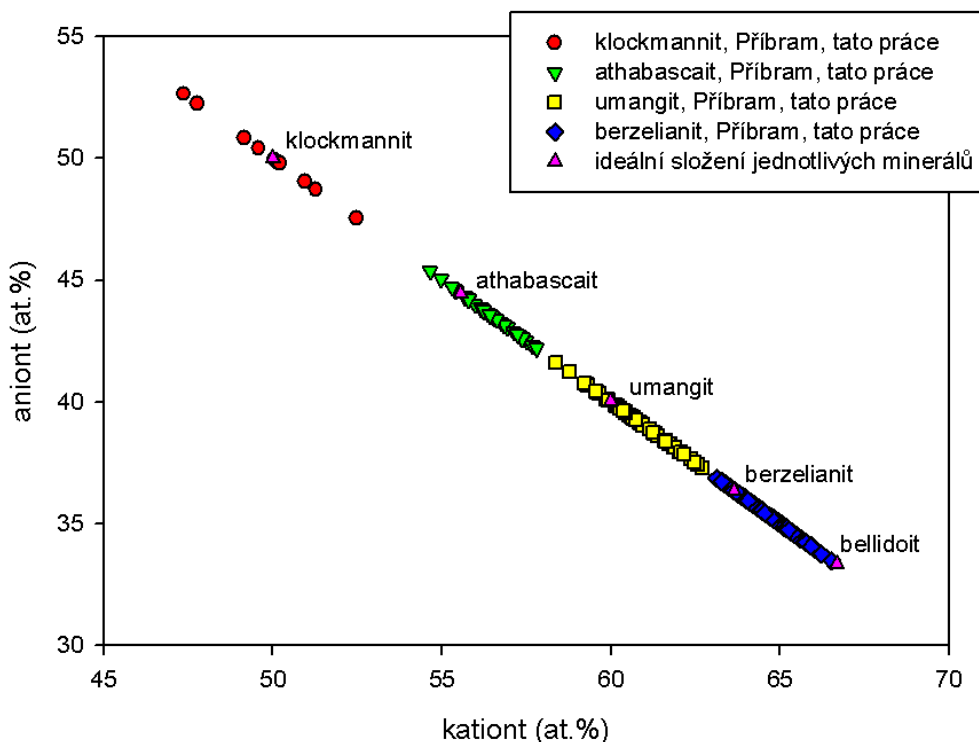


**Obr. 12** Graf obsahů Se vs. S (v *apfu*) pro athabascit.

Athabascit z Příbrami je chemicky podobný typovému athabascitu z lokality Lake Athabasca, včetně nízkých obsahů S (Harris et al. 1970a) (obr. 12). Obsahy S až do 2,33 *apfu* uvádí Litochleb et al. (2004) z archivního lokalizovaného vzorku z ložiska Bytíz. Zvýšené obsahy S byly zjištěny i na lokalitě Chaméane (Johan et al. 1982) a Zálesí (Sejkora et al. 2012). Graf závislosti obsahů anionů a kationů pro jednotlivé CuSe fáze je uveden na obr. 13.

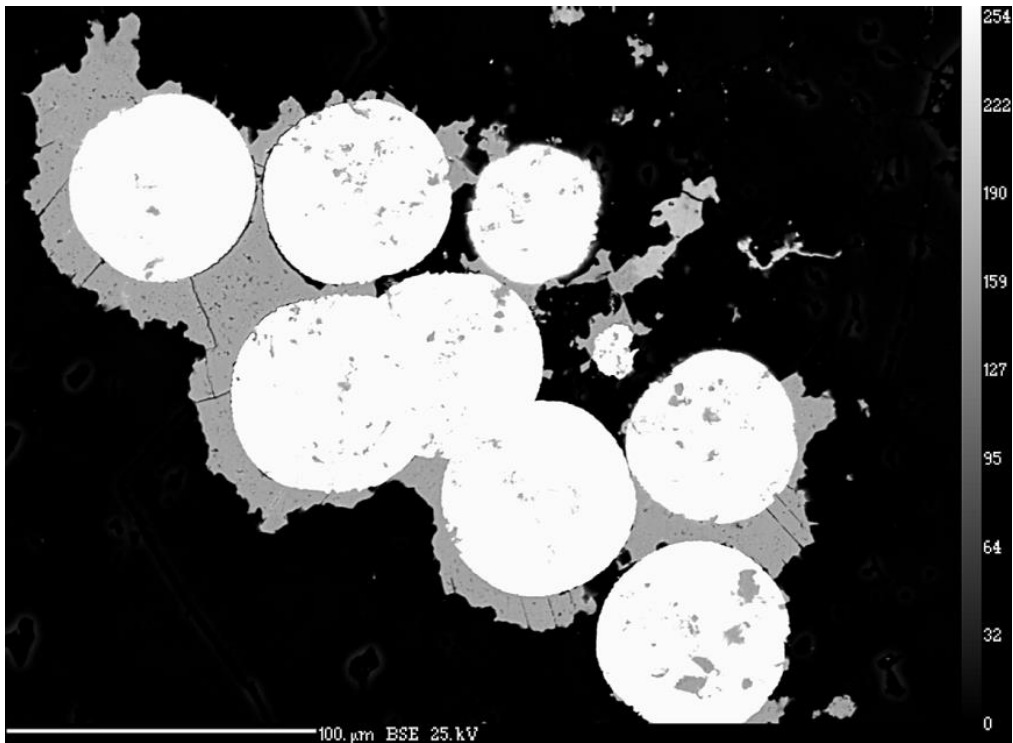
**Bellidoit**,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , je extrémně vzácným selenidem, který byl doposud zjištěn pouze na několika lokalitách na světě (Montreuil 1975, Paar et al. 2002). Díky své vzácnosti, malé velikosti agregátů a srůstů s dalšími selenidy je zřejmě špatně strukturně definován. Jeho výskyt v příbramském uranovém ložisku není možné spolehlivě doložit. V rámci tohoto výzkumu byly zjištěny dvě bodové analýzy odpovídající stechiometrii bellidoitu. Při studiu nábrusů obsahující četné akumulace Cu-selenidů, zejména berzelianitu a umangitu společně s eukairitem, byl pomocí práškové difrakce zjištěn minerál, který by bylo lze označit za bellidoit. V nábrusech připravených z tohoto vzorku se však opticky a následně chemicky bellidoit nepodařilo identifikovat. Situaci komplikovala zejména častá přítomnost v odraženém světle vzhledově podobného eukairitu, který je na těchto vzorcích velmi hojný. Výzkum této minerální fáze nicméně není ukončen.

**Berzelianit**,  $\text{Cu}_7\text{Se}_4$ , patří mezi nejhojnější selenidy na lokalitě. Vytváří typické alotriomorfní agregáty modré až modrozelené barvy. Velikost agregátů zřídka přesahuje 2 mm. Berzelianit byl zjištěn jednak jako inkluze v uraninitu, hojně se však také vyskytuje jako nepravidelné lemy ohraničující generace karbonátů. Nejčastěji byl identifikován v blízkosti masivních uraninitových žil, vrůstající ve formě tenkých žilek v okolním karbonátu nebo přímo v uraninitu (obr. 14). Přítomnost berzelianitu na karbonát-uraninitových žilovinách v haldovém prostředí prozrazují hojné povlaky malachitu vzniklého společným zvětráváním berzelianitu a karbonátů za dobu několika desítek let. Umangit od středu často zatlačuje berzelianit, navíc je berzelianit vzácně obrůstán chalkopyritem (obr. 15). Typická je asociace berzelianitu s Hg-hakitem (obr. 16).

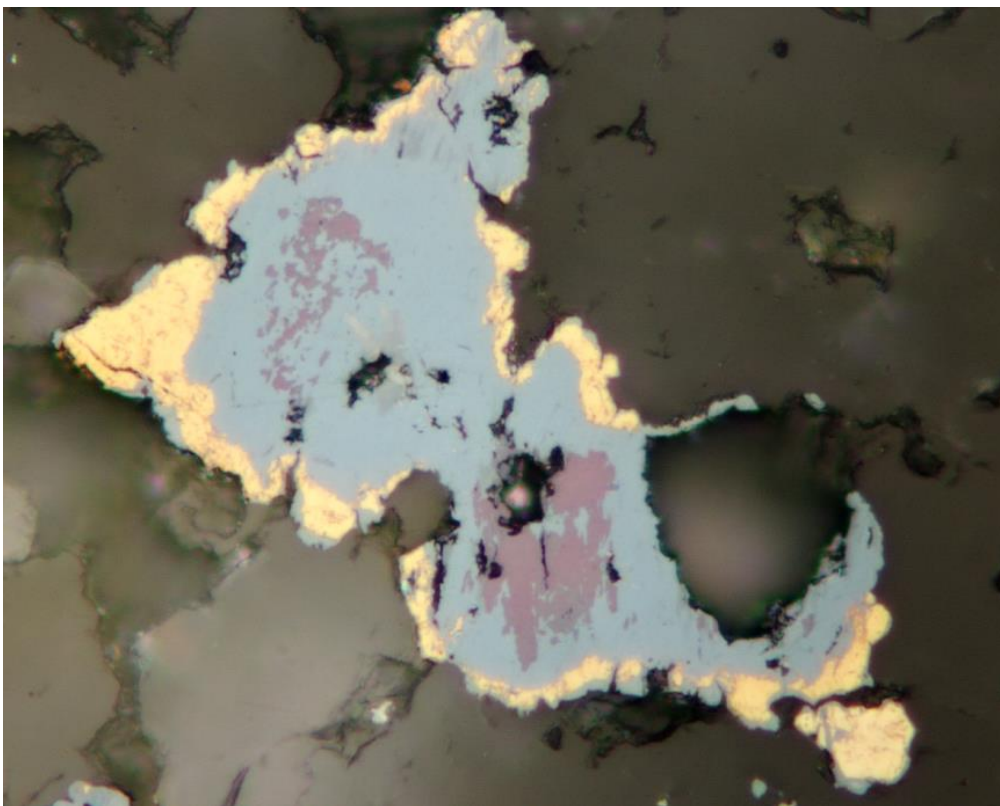


**Obr. 13** Graf obsahů kationy vs. aniony (at. %) pro studované Cu-selenidy z Příbrami.

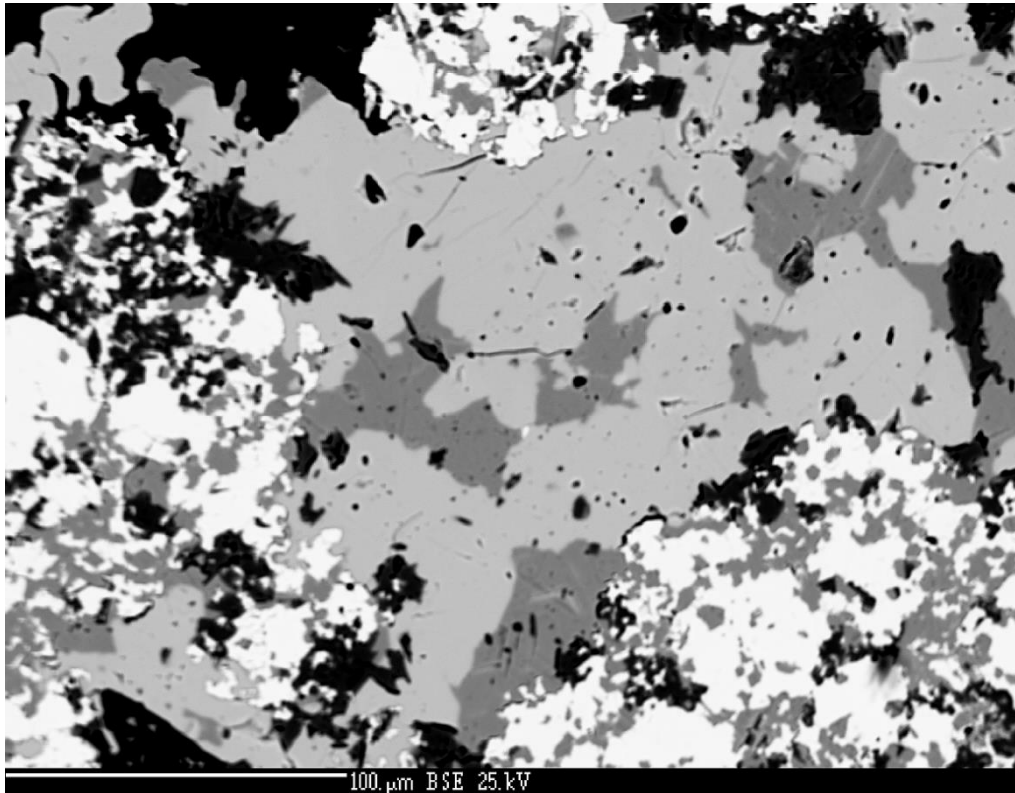
V odraženém světle je berzelianit ocelově šedomodrý, isotropní.



Obr. 14 Světlý kulovitý uraninit je obrůstán tmavěji šedým berzelianitem. BSE foto. Příbram, halda š. č. 16.

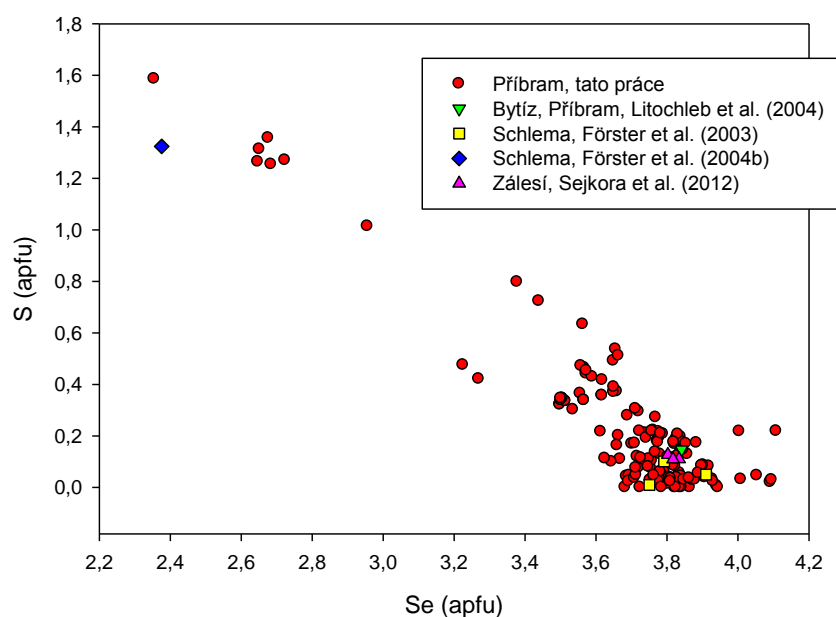


Obr. 15 Modrý berzelianit je od středu zatlačován nízkoteplotním umangitem. Nejmladší je lem žlutého chalkopyritu. RM foto. Šířka záběru 0,525 mm. Příbram, halda š. č. 16.



Obr. 16 Tmavé agregáty berzelianitu zarůstají do světlého Hg-hakitu. Nejsvětlejší jsou agregáty uraninitu. BSE foto. Příbram, halda š. č. 16.

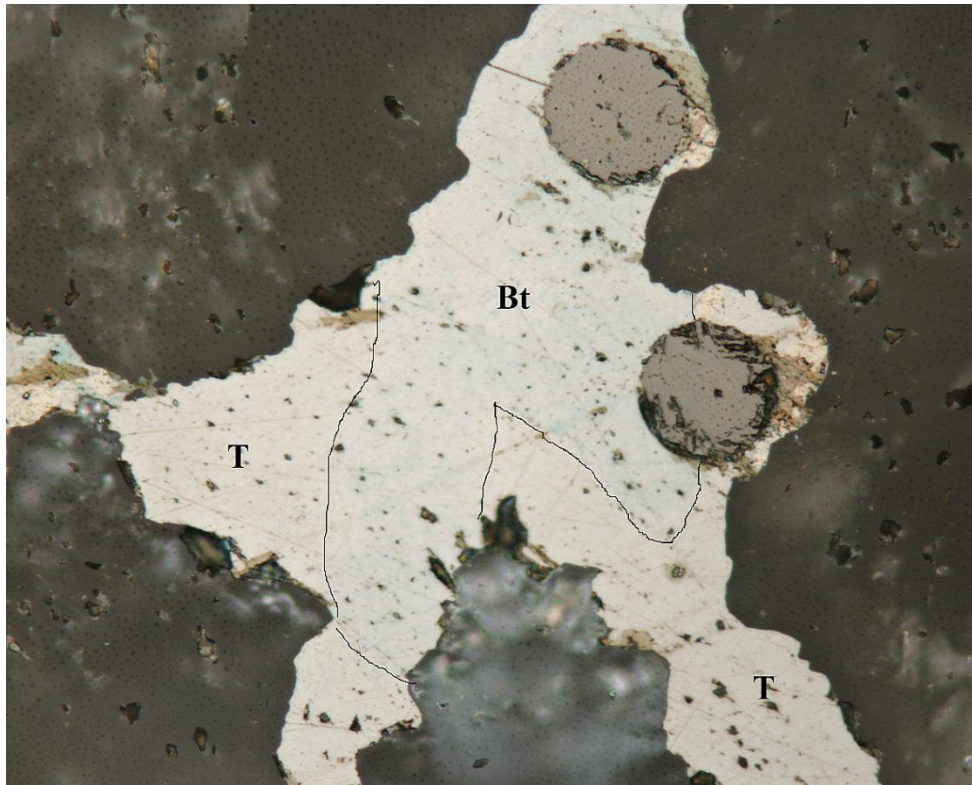
Berzelianit je chemicky značně nehomogenní, kdy kolísá poměr Cu/Se, což může být dáno mikrosrůsty s dalšími selenidy (tab. 8). Na kationové pozici se průběžně vyskytují nízké obsahy Ag, a to až do 0,09 *apfu* (na bázi 11 *apfu*), a dále byly zjištěny lokální obsahy Fe do 0,26 *apfu*; Se je vzácněji zastupován Te, až do 0,22 *apfu*, a častěji S až do 1,59 *apfu*. Empirický vzorec berzelianitu z Příbrami (průměr ze 144 analýz) je  $(\text{Cu}_{7,04}\text{Ag}_{0,02}\text{Fe}_{0,01})_{\Sigma 7,07}(\text{Se}_{3,69}\text{S}_{0,24}\text{Te}_{0,01})_{\Sigma 3,94}$ .



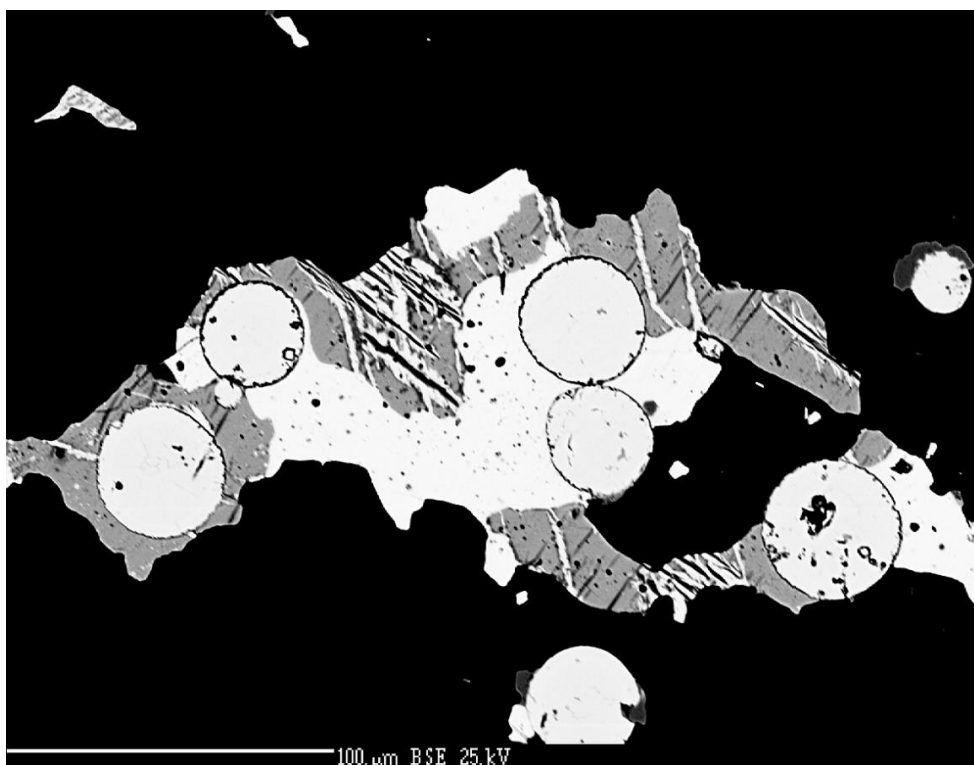
**Obr. 17** Graf obsahů závislosti Se a S (v *apfu*) pro berzelianit.

Zvýšené obsahy S v berzelianitech jsou udávány z různých lokalit (obr. 17). Poprvé jsou zmiňovány z lokality Martin Lake, Kanada (Harris et al. 1970b), odkud jsou popisovány obsahy až 1,24 S *apfu* (po přepočtu na bázi 11 *apfu*). Zvýšené obsahy S až do 0,90 *apfu* zmiňuje také Litochleb et al. (2004) v archivním vzorku z ložiska Bytíz. Zvýšené obsahy Te nebyly v dostupné literatuře zjištěny. Graf obsahů anionů vs. kationů pro jednotlivé CuSe fáze je uveden na obr. 13. Podle širokého rozptylu hodnot anionů vs. kationoty je zřejmá přítomnost četných mikrosrůstů s ostatními selenidy mědi.

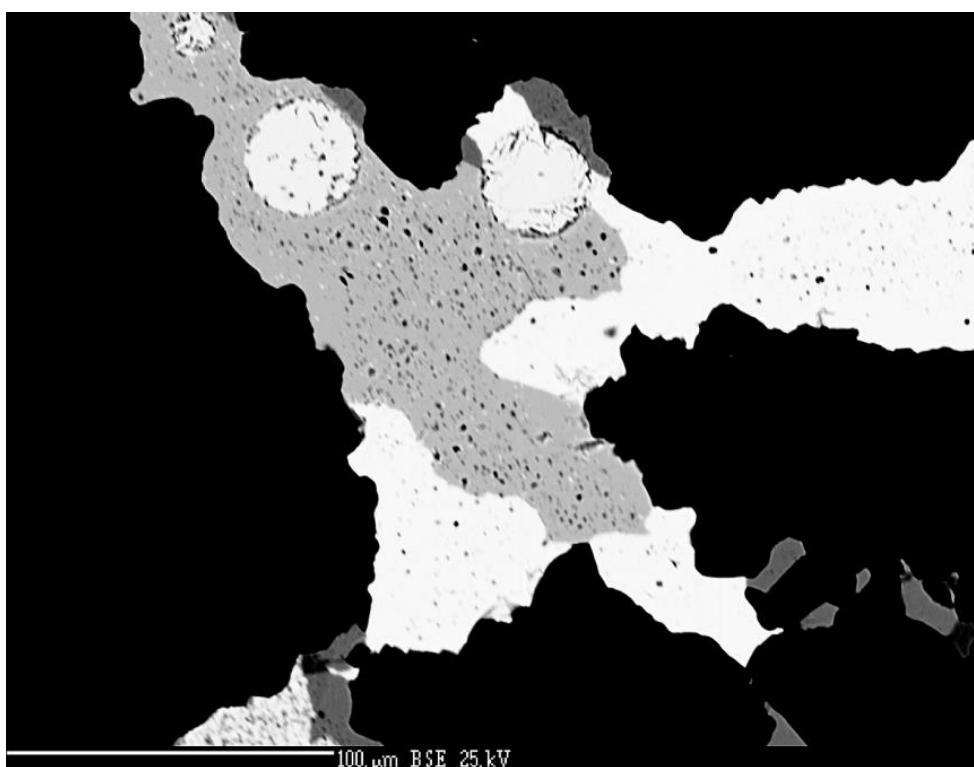
**Brodtkorbit**,  $\text{Cu}_2\text{HgSe}_2$ , je extrémně vzácný selenid, který byl doposud zjištěný pouze na lokalitě Tumiñico v Argentině (Paar et al. 2002). V Příbrami byl nalezen na odvalu šachty č. 16 na úlomku karbonátové žiloviny s hojným tiemannitem, berzelianitem a dalšími selenidy (obr. 18 a 19). Tvoří až 150  $\mu\text{m}$  velké alotriomorfní agregáty srůstající s tiemannitem a eukairitem. Obsahuje kulovité inkluze uraninitu (obr. 20).



Obr. 18 Jemně namodralý brodtkorbit (Bt) srůstající s šedým tiemannitem (T) v kalcitu. Kulovité agregáty jsou uraninit. RM foto. Šířka záběru 0,21 mm. Příbram, halda š. č. 16. Zrno brodtkorbitu bylo pro větší přehlednost obtaženo černou linkou.

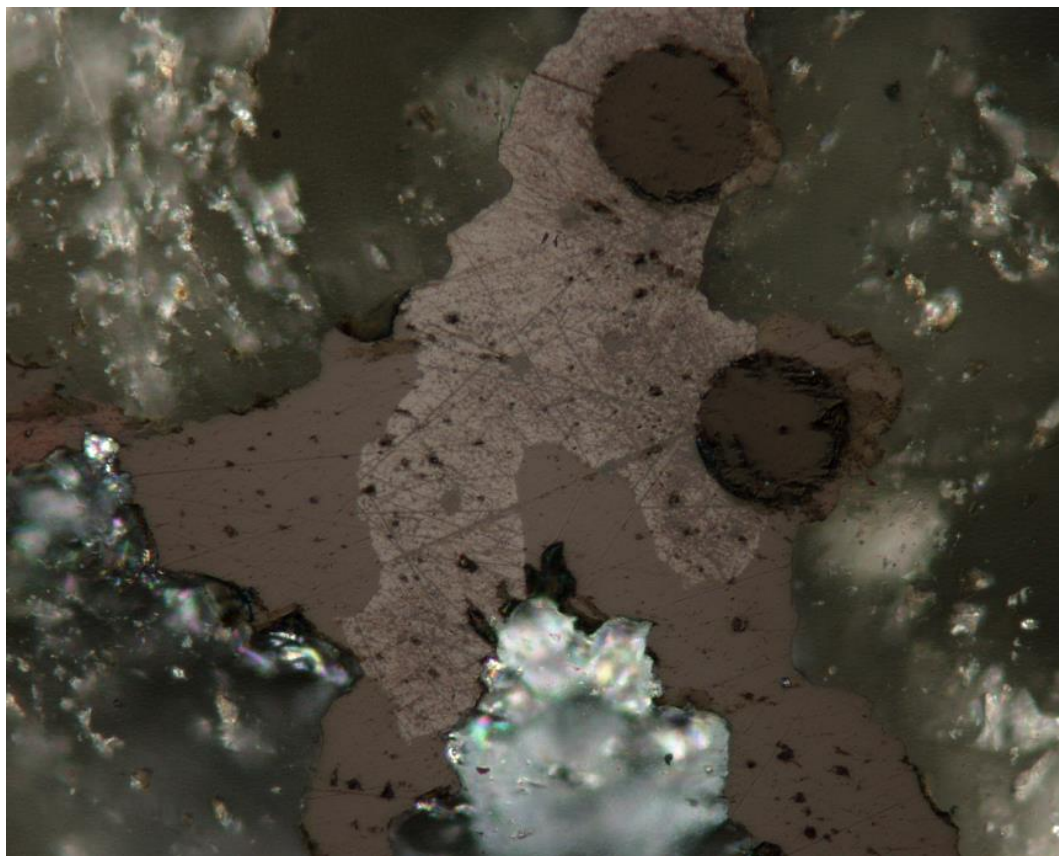


Obr. 19 Tmavý brodtkorbit srůstá se světlým tiemannitem. Brodtkorbit je tiemannitem částečně zatlačován. Kulovité agregáty náleží uraninitu. Příbram, halda š. č. 16.



Obr. 20 Nejsvětější tiemannit srůstá se středně šedým brodtkorbitem a nejtmaším eukairitem. BSE foto. Příbram, halda š. č. 16.

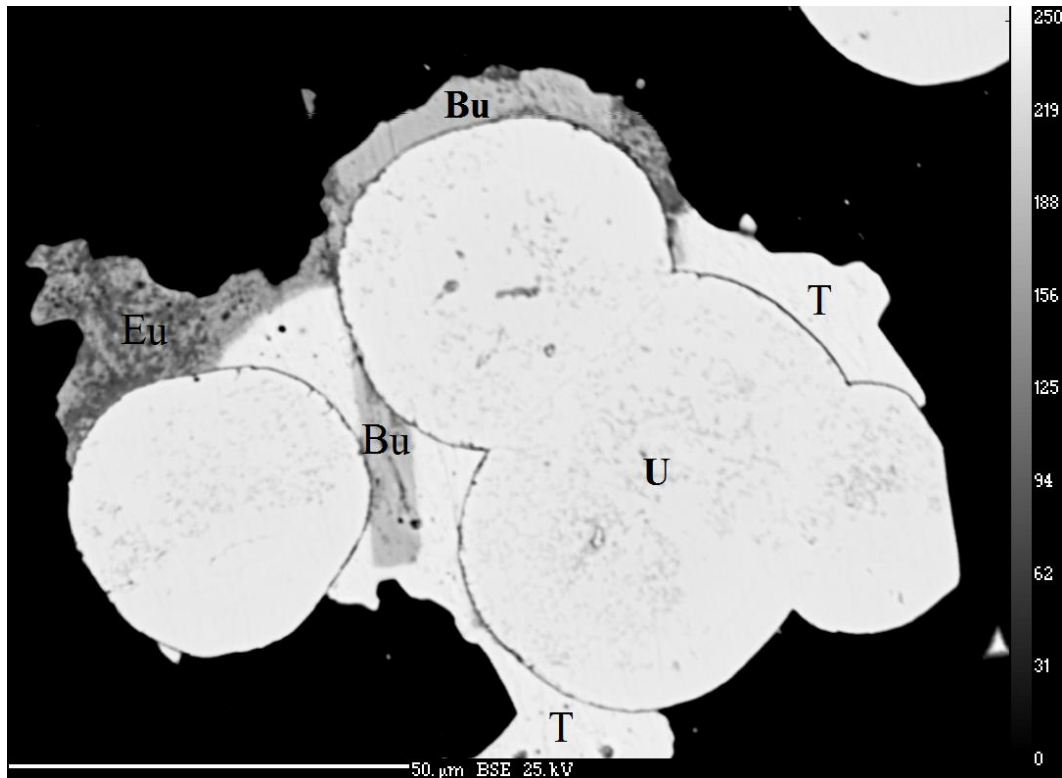
V odraženém světle má podobné optické vlastnosti jako typový materiál popisovaný Paarem et al. (2002). Je krémově bílý s lehce narůžovělým nebo namodralým odstínem, o něco tmavší než asociující tiemannit. Je silně anizotropní, barevné odstíny při zkřížených nikolech se mění od fialovošedé po žlutošedou (obr. 21). Brodtkorbit je starší než tiemannit, kterým je částečně po trhlinách zatlačován.



**Obr. 21** Světle hnědý brodtkorbit srůstající s tmavě hnědým tiemannitem v kalcitu. Kulovité agregáty jsou uraninit. RM foto. Šířka záběru 0,21 mm. Zkřížené nikoly. Příbram, halda š. č. 16.

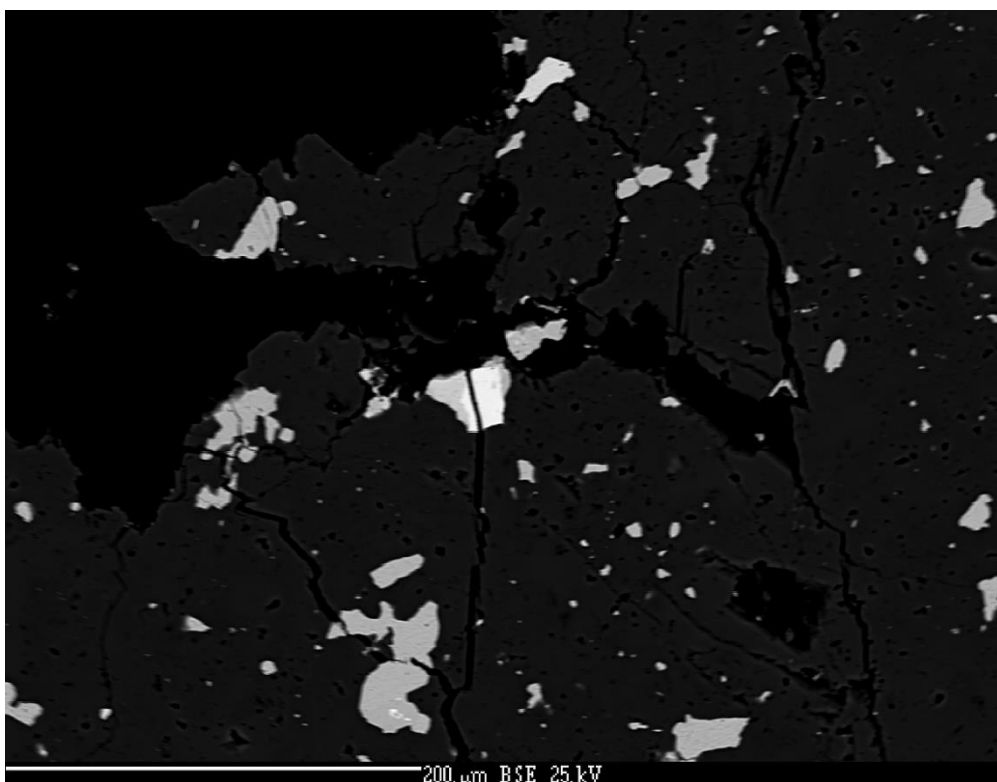
Chemické složení brodtkorbitu z Příbrami je poměrně stálé. Kromě hlavních prvků Hg, Cu a Se, byly zjištěny obsahy S v rozmezí 0 – 0,01 *apfu*, Te (0 – 0,01 *apfu*) a Ag v rozmezí 0,15 – 0,31 *apfu* (počítáno na bázi  $\text{Hg} + \text{Cu} + \text{Se} + \text{Te} + \text{Ag} + \text{S} = 5$ ) (tab. 9). Empirický vzorec brodtkorbitu z Příbrami (průměr ze 13 analýz) je  $(\text{Cu}_{1,79}\text{Ag}_{0,01})_{\Sigma 1,80}\text{Hg}_{1,11}(\text{Se}_{2,09}\text{S}_{0,01})_{\Sigma 2,10}$ . V typovém materiálu z lokality Tumiňico byly zjištěny kromě hlavních prvků zvýšené obsahy železa do 0,11 – 0,16 hm. % (Paar et al. 2002). Od typového materiálu se liší chemické složení Příbramského vzorku mírným přebytkem Hg i (Se + S) oproti nedostatku (Cu + Ag).

**Bukovit**,  $\text{Tl}_2(\text{Cu,Fe})_4\text{Se}_4$ , patří mezi vzácné selenidy na ložisku a spolu se sabatieritem také mezi jediné dva zástupce selenidů obsahujících Tl v krystalové struktuře. Byl zjištěn ve formě lištovitých krystalů o délce až 30  $\mu\text{m}$  srůstajících s uraninitem a tiemannitem v asociaci s eukairitem (obr. 22). Identifikován byl i jako idiomorfnní zrnó srůstající se sabatieritem o velikosti 20  $\mu\text{m}$  (obr. 79), případně s Zn-hakitem, eukairitem a umangitem (obr. 23 a 24).

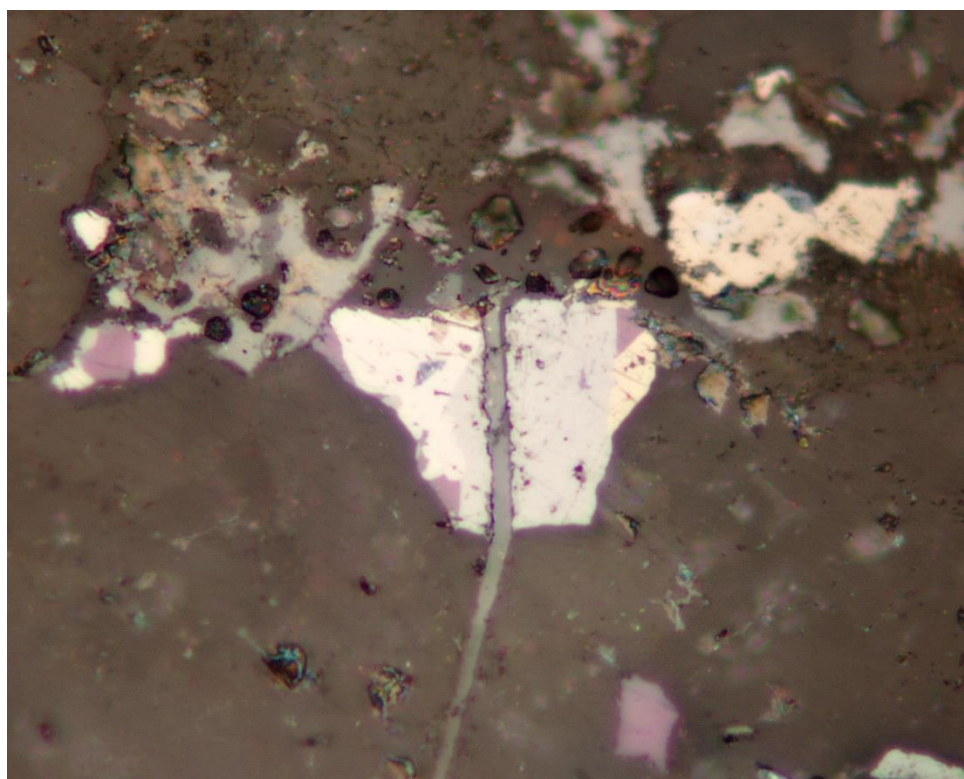


Obr. 22 Středně šedý bukovit ve formě lamel srůstá s eukairitem a uraninitem. Nejsvětější je tiemannit. BSE foto. Halda š. č. 16.

V odraženém světle má světle šedou barvu, ostatní vlastnosti nebylo možné díky malým rozměrům zrn pozorovat.



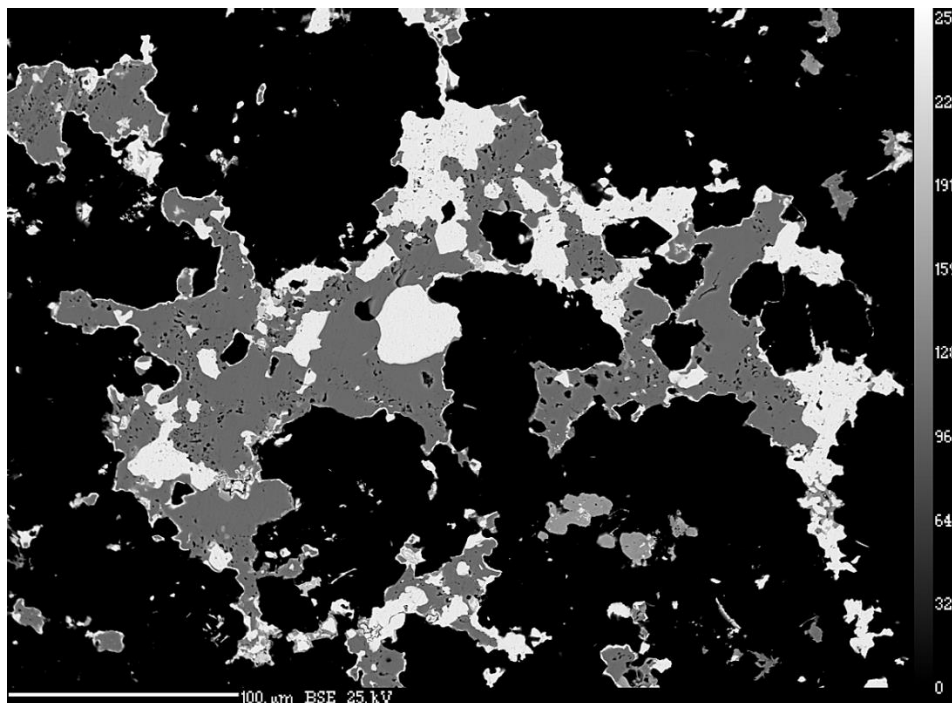
Obr. 23 Nejsvětlejší bukovit uprostřed obrázku srůstá s tmavějším Zn-hakitem, umangitem a eukairitem. BSE foto. Halda š. č. 16.



Obr. 24 Šedý bukovit srůstá s hnědožlutým eskebornitem, fialovým umangitem a šedým Zn-hakitem. RM foto. Šířka záběru 0,105 mm. Příbram, halda š. č. 16.

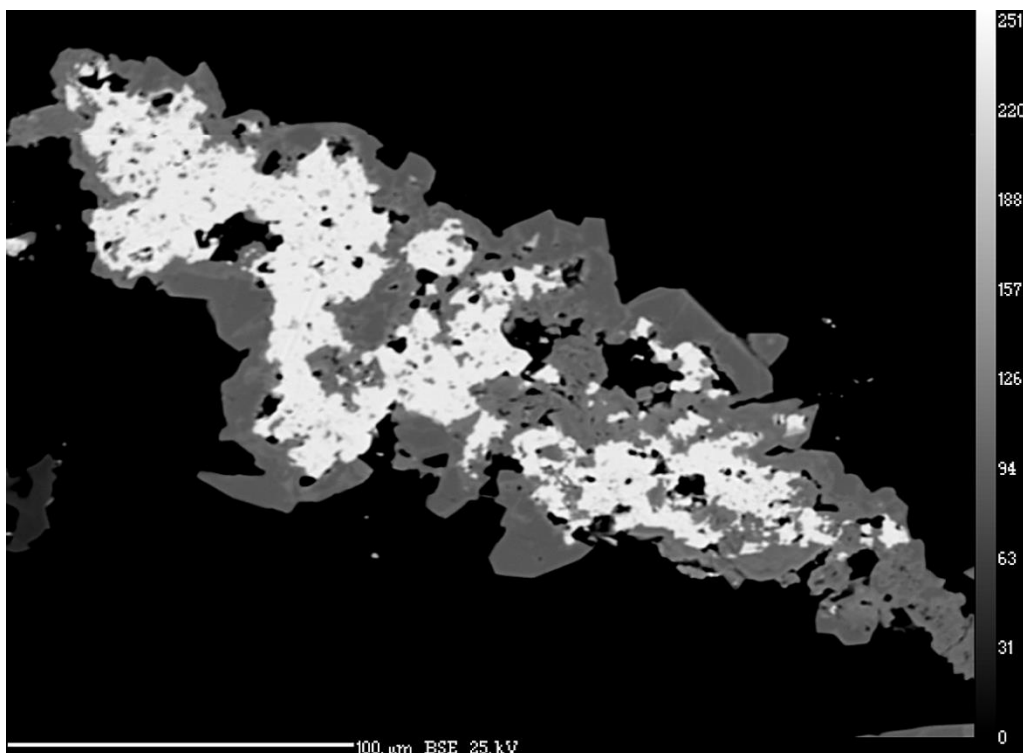
Chemicky je bukovit poměrně homogenní, průběžně se vyskytují minoritní obsahy Ag (0,00 – 0,01 *apfu*), Pb (0,00 – 0,01 *apfu*) a S (0,00 – 0,20 *apfu*). Analýzy bukovitu byly přepočítány na bázi Tl+Cu+Fe+Ag+Pb+S+Se=10 atomů (tab. 10). I pro vzorky z typové lokality (Makovický et al. 1980) jsou typické mírně zvýšené obsahy Ag a Pb. Empirický vzorec bukovitu (průměr z 8 analýz) je  $(\text{Tl}_{2,00}\text{Pb}_{0,01})_{\Sigma 2,01}(\text{Cu}_{3,02}\text{Ag}_{0,01})_{\Sigma 3,03}\text{Fe}_{0,97}(\text{Se}_{3,89}\text{S}_{0,11})_{\Sigma 4,00}$ .

**Clausthalit**, PbSe, je jedním z nejhojnějších selenidů zjištěných na ložisku. Je popisován jak Litochlebem et al. (2004) ze vzorku z Bytízu, tak byl i hojně zjištěn v materiálu pocházejícím ze šachet č. 16 a 11A (Škácha et al. 2007, 2009).



**Obr. 25 Světlý claudthallit zarůstá do tmavého chalkopyritu. BSE foto. Příbram, halda š. č. 16.**

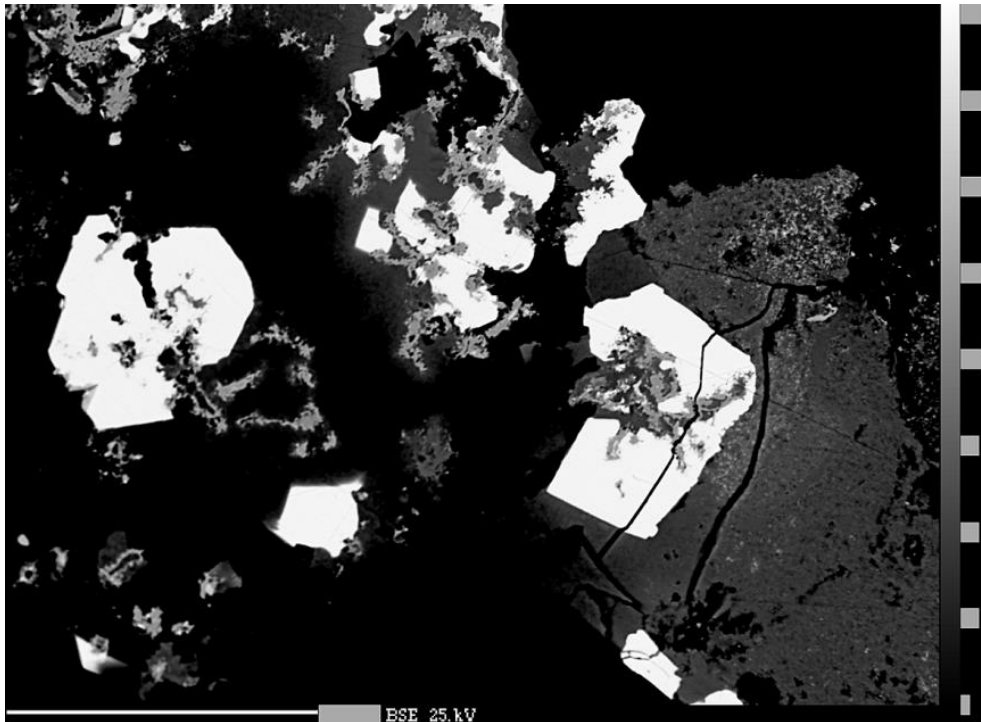
Clausthalit byl při novém studiu zjištěn na celé řadě nábrusů. Nejprve byl popsán v asociaci s arsenem a arsenolampritelem ve formě až několik desítek  $\mu\text{m}$  velkých nepravidelných zrn zarůstajících do arsenu (Škácha a Sejkora 2007). Dále je popisován v asociaci s cuprostibitem (Škácha et al. 2009) jako stříbrně šedé jemnozrné nepravidelné agregáty do velikosti 2 mm a impregnace v tmavém kalcitu. V tomto typu výskytu je měkký, bez patrné štěpnosti, v odraženém světle je bílý, obrůstá a zatlačuje zejména starší chalkozín.



**Obr. 26** Bílý clausenthalit zarůstá do tetradritu. Nevýrazná zonalita v tetradritu je vyvolaná obsahy Se. BSE foto. Příbram, halda š. č. 16.

Clausenthalit se na ložisku vyskytuje lokálně poměrně hojně jako jemnozrnné agregáty bez patrné štěpnosti, ale také jako výborně štěpné agregáty do velikosti maximálně kolem 0,5 cm v těsné asociaci s ledvinitým uraninitem, které se od makroskopicky velmi podobného galenitu liší absencí sfaleritu v asociaci. Clausenthalit zarůstá do většiny doprovodných selenidů a sulfidů (obr. 25, obr. 26). Velmi vzácně tvoří i idiomorfní, až 50  $\mu\text{m}$  velké krystaly v asociaci s tetradritem, chalkozínem a dalšími minerály (obr. 27). Na lokalitě patří mezi geneticky starší selenidy společně s tiemannitem. Vzájemný vztah obou těchto minerálů není možné posoudit, vzhledem k tomu, že tyto dva minerály spolu bezprostředně neasociují. Je pravděpodobné, že se clausenthalit na ložisku nevyskytl pouze v jedné generaci.

V odraženém světle je clausenthalit bílý, izotropní.

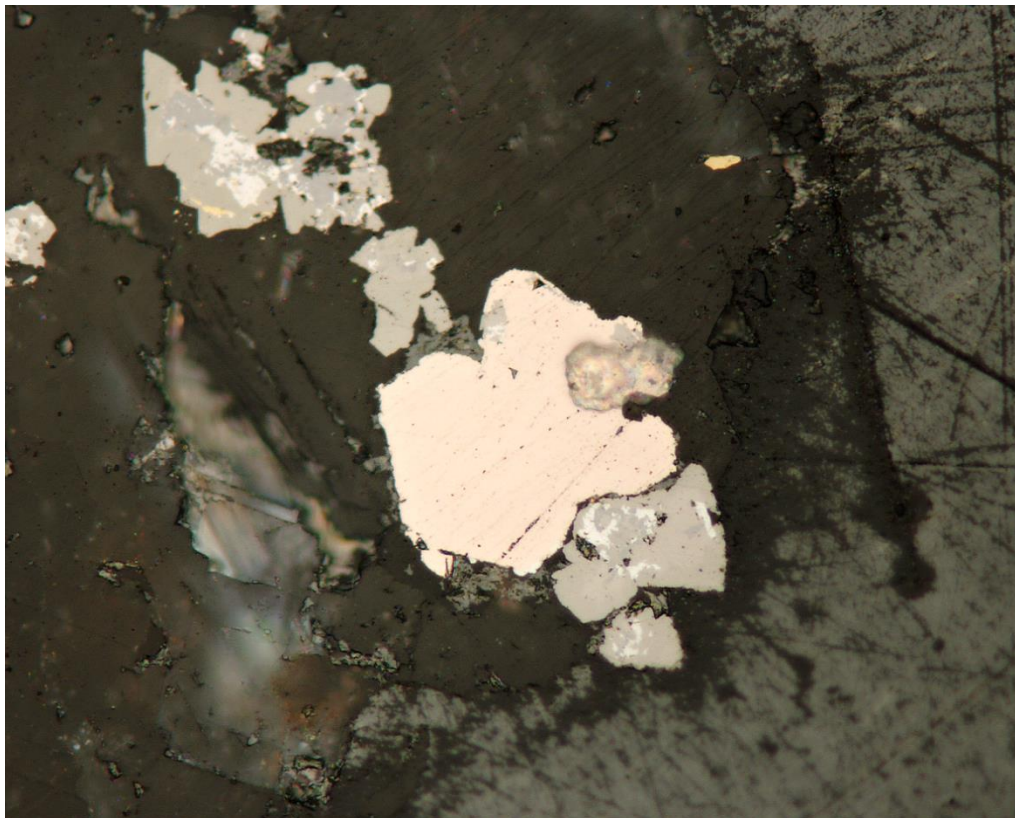


**Obr. 27** Idiomorfně vyvinuté agregáty clausthalitu srůstají s tmavou nehomogenní Cu-Sb oxidickou fází a tmavým eukairitem. BSE foto. Příbram, halda š. č. 16.

Při studiu chemického složení clausthalitu byly zjištěny nízké obsahy Ag, Tl, Zn, Sb, As a Te nepřesahující 0,05 *apfu* (tab. 11). Výrazněji zvýšené jsou obsahy Cu, kolísající mezi 0–0,12 *apfu*. Substitutece S-Se je vyvinuta ve většině případů poměrně slabě, ojediněle dosáhl obsah S 0,32 *apfu*. Analýzy clausthalitu byly počítány na bázi 2 atomů. Jeho empirický vzorec (44 analýz) je  $(\text{Pb}_{0,99}\text{Cu}_{0,02})_{\Sigma 1,01}(\text{Se}_{0,97}\text{S}_{0,01})_{\Sigma 0,98}$ .

Litochleb et al. (2014) jej popisují na vzorku ze žíly Bt 17 B22 jako poměrně vzácný, ve formě 10–20  $\mu\text{m}$  velkých bílých alotriomorfních zrn s vysokou odrazností, zarůstající do karbonátu nebo uraninitu. Clausthalit z této lokality měl zvýšené obsahy Cu v rozmezí 0,01 až 0,13 *apfu*, které korelují s obsahy Pb. Obsahy S na anionové pozici jsou nízké, do 0,03 *apfu*. Nulové obsahy S v clausthalitu ze Schlemy uvádí také Förster et al. (2003). Litochleb et al. (2014) zmiňují také rozpady pevného roztoku (Cu,Pb)Se na klockmannit a clausthalit.

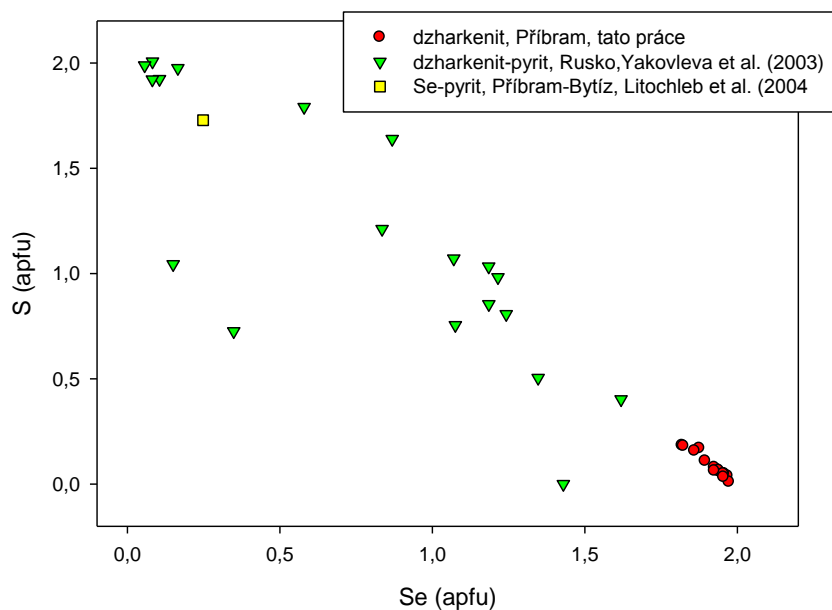
**Dzharkenit**,  $\text{FeSe}_2$ , selenový analog pyritu, byl velmi vzácně zjištěn jako produkt nejmladší etapy v asociaci s dalšími vzácnými minerály selenu. Jeho určení bylo provedeno na základě chemického složení a optických vlastností. Vytváří idiomorfnní až hypidiomorfnní zrna o velikosti až 60  $\mu\text{m}$  asociující s tetradritem – hakitem, antimonseletem a selenovým analogem chalkostibitu (obr. 28).



**Obr. 28** Narůžovělý idiomorfnní dzharkenit v asociaci s tmavě šedým tetradritem a světleji šedým tiemannitem. RM foto. Šířka záběru 0,21 mm. Příbram, halda š. č. 16.

V odraženém světle je dzharkenit růžový, izotropní.

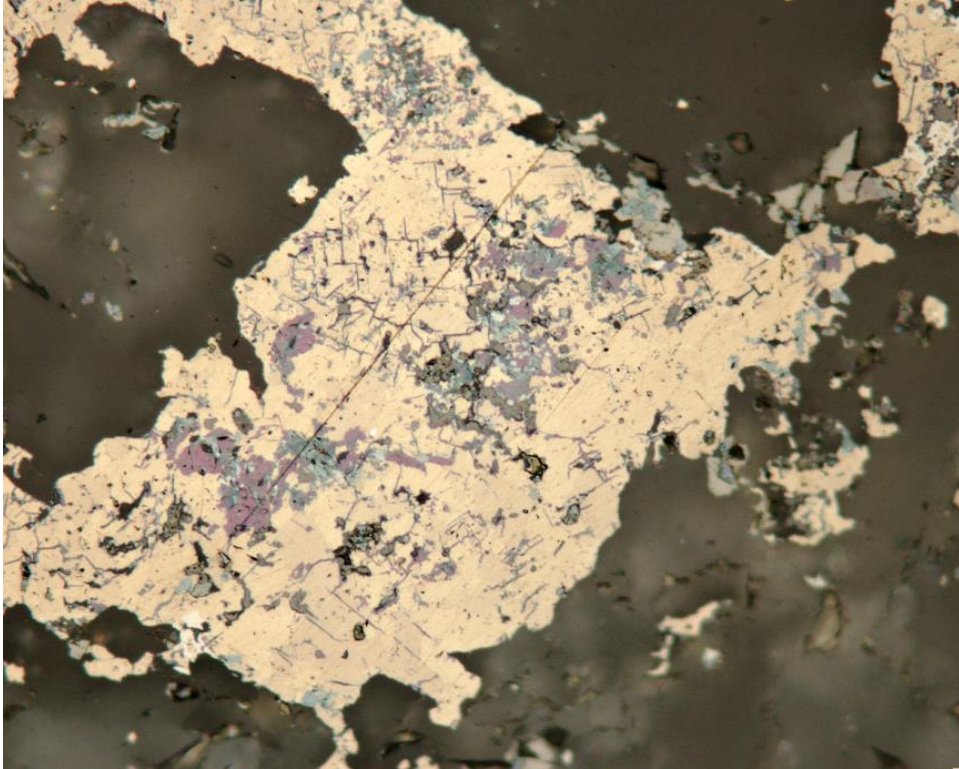
Chemické složení dzharkenitu z Příbrami je blízké ideálnímu vzorci  $\text{FeSe}_2$ , s obsahy Cu maximálně 0,02 *apfu* a obsahy S v rozmezí 0,04–0,11 *apfu*. Empirický vzorec dzharkenitu z Příbrami ( $\text{Se}+\text{Fe}+\text{S}+\text{Cu}=3$  *apfu*, průměr z 15-ti analýz) je  $(\text{Fe}_{0,98}\text{Cu}_{0,02})_{\Sigma 1,00}(\text{Se}_{1,92}\text{S}_{0,09})_{\Sigma 2,01}$  (tab. 12).



**Obr. 29** Obsahy S vs. Se (v *apfu*) v izomorfní řadě pyrit - dzharkenit.

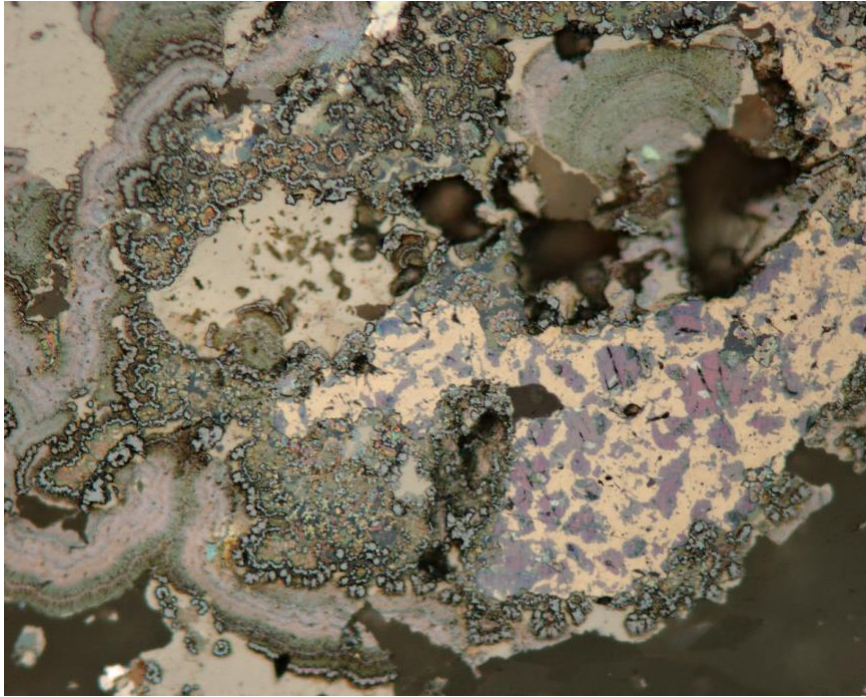
Dzharkenit je světově velmi vzácným minerálem. Častěji je z hydrotermálních uranových ložisek popisován selenový analog markazitu – feroselit. Dzharkenit byl původně popsán z Se-U ložiska Suluchekinskoye, Kazachstán (Yashunsky 1995). Další jeho výskyt je znám z ložiska masivních sulfidů Cu-Zn Zapadno-Ozernoe, Rusko (Yakovleva et al. 2003). Zde se vyskytly minerální fáze přechodné řady pyrit – dzharkenit, tyto minerály jsou supergenního původu. Ve formě drobných osmistěňů zarostlých do karbonátu byl nalezen v Utahu na lokalitě Cisco ([www.mindat.org](http://www.mindat.org)). Porovnání závislosti obsahů Se a S pro izomorfní řadu dzharkenit – pyrit z různých lokalit je na obr. 29.

**Eskebornit**,  $\text{CuFeSe}_2$ , selenový analog chalkopyritu, se na lokalitě vyskytuje pouze lokálně, sice hojně, ale pouze na malém množství studovaných nábrusů tvořil výraznější akumulace. Tvoří maximálně 1 mm velká alotriomorfní hnědá zrna asociující s Cu-selenidy a hakitem (obr. 30). Zarůstá do něj berzelianit a umangit (obr. 31), naopak sám zarůstá do hakitu (obr. 32) a zatlačuje uraninit (obr. 33).

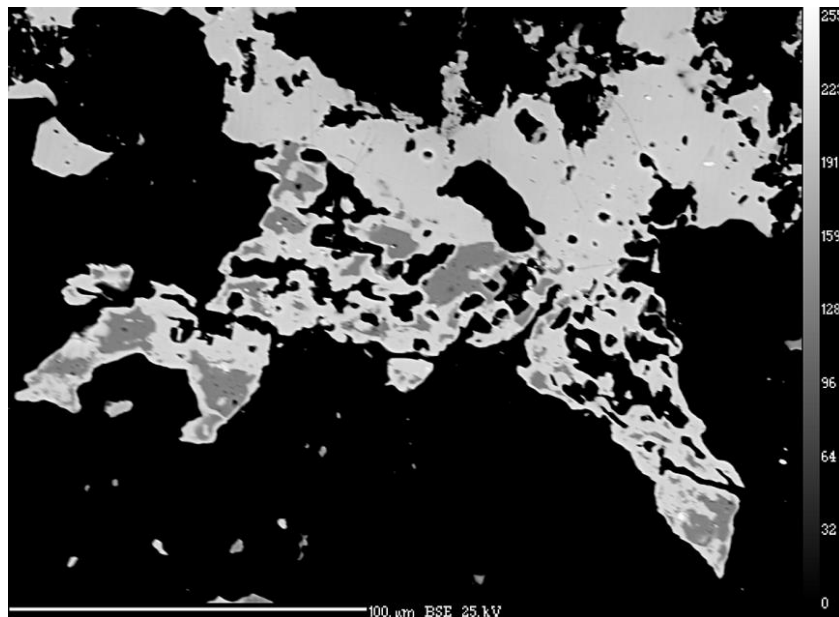


**Obr. 30** Světle hnědý eskebornit s inkluzemi fialového umangitu a modrého berzelianitu. RM foto. Šířka záběru 0,21 mm. Příbram, halda š. č. 16.

V odraženém světle je eskebornit světle hnědý s narůžovělým odstínem. Ve zkřížených nikolech je silně anizotropní.



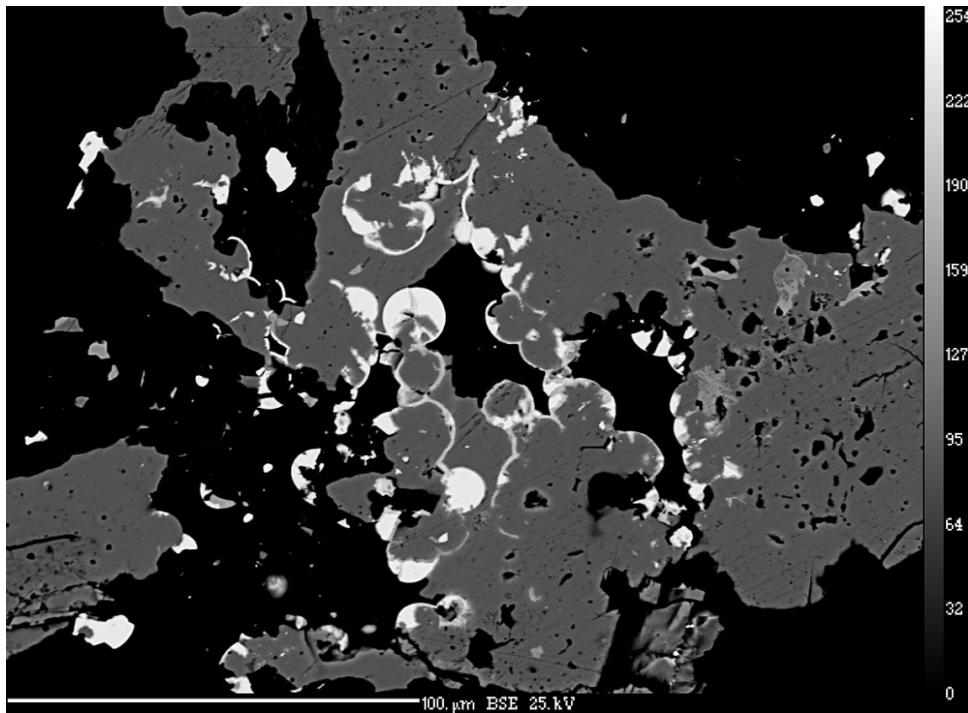
Obr. 31 Světle hnědý eskebornit s inkluzemi fialového umangitu a modrého berzelianitu. Pestře zbarvené kulovité zonální agregáty jsou tvořeny blíž neurčeným organickým minerálem. RM foto. Šířka záběru 0,21 mm. Příbram, halda š. č. 16.



Obr. 32 Tmavý eskebornit zarůstá do světlejšího hakitů. BSE foto. Příbram, halda š. č. 16.

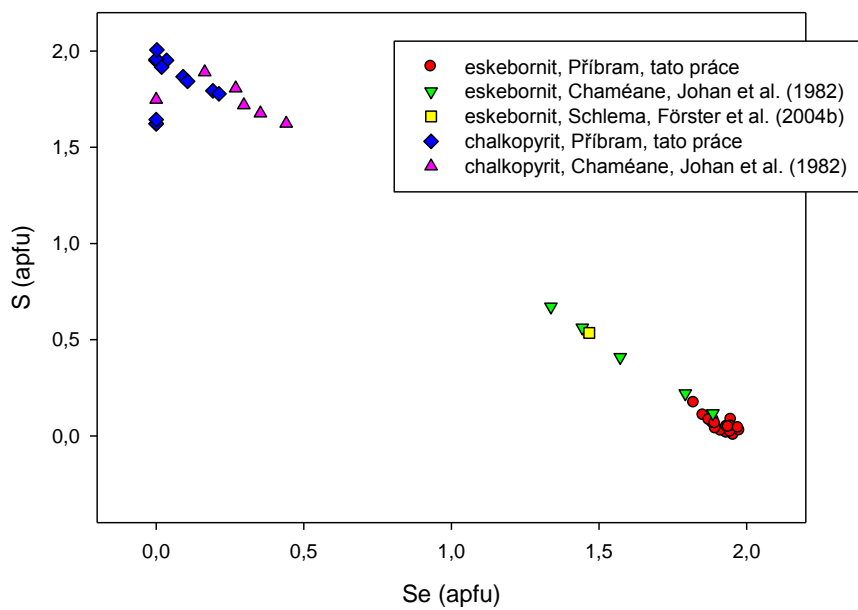
Při studiu chemického složení eskebornitu (tab. 13) byly vedle dominantního Se zjištěny také nízké obsahy Te (do 0,003 *apfu*) a S (0,00 – 0,17 *apfu*). Empirický vzorec eskebornitu z Příbrami (průměr z 19 analýz) vypočtený na bázi 4 *apfu* je

$\text{Cu}_{1,04}\text{Fe}_{0,98}(\text{Se}_{1,92}\text{S}_{0,05})_{\Sigma 1,97}$ . Porovnání obsahů Se a S pro izomorfní řadu chalkopyrit - eskebornit z různých lokalit je na obr. 34. Z grafu je zřejmé, že v Příbrami nebyl zjištěn výrazný rozvoj substituce Se-S.



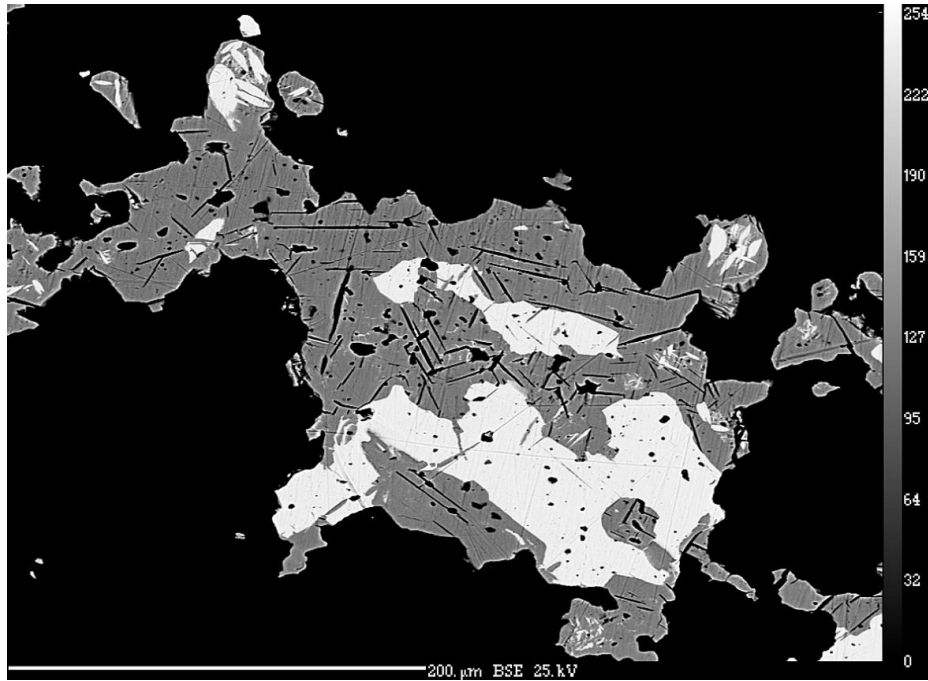
**Obr. 33** Tmavý eskebornit zatlačuje uraninit. BSE foto. Příbram, halda š. č. 16.

Eskebornit je poměrně hojným selenidem vyskytujícím se relativně často na hydrotermálních uranových ložiskách. V ČR byl zjištěn např. na ložiskách Slavkovice (Kvaček et al. 1965), Habří (Kvaček 1965) a Petrovice (Johan 1988).

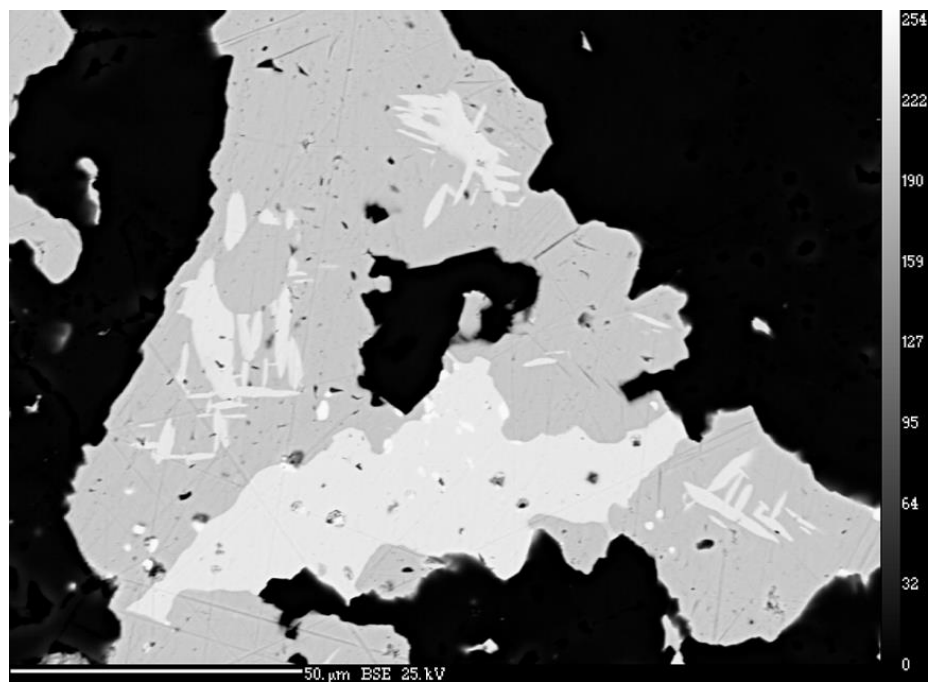


Obr. 34 Graf obsahů Se vs. S (*apfu*) pro chalkopyrit a eskebornit z různých lokalit.

**Eukairit**,  $\text{AgCuSe}$ , se vyskytuje velmi hojně ve formě alotriomorfních agregátů do velikosti až 0,5 mm, které nejčastěji asociují s berzelianitem a umangitem (obr. 35). Je starší než Cu-selenidy, které ho zatlačují (obr. 36).

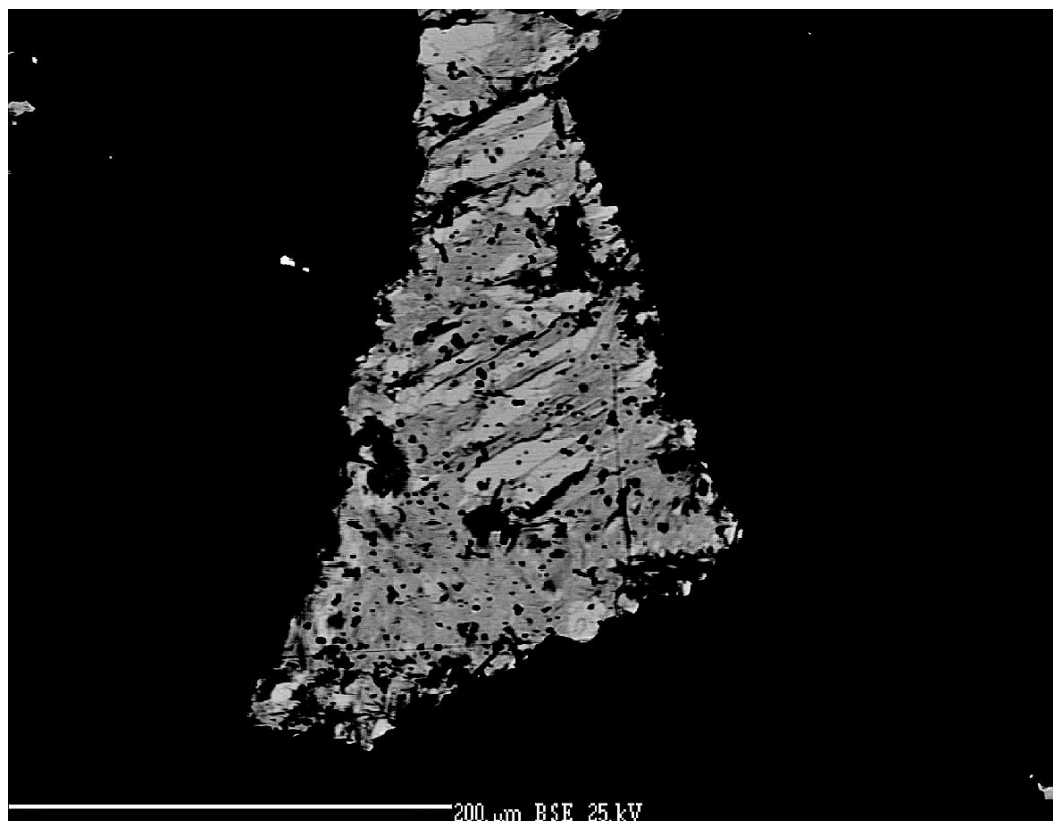


Obr. 35 Světle šedý eukairit zarůstá do umangitu. BSE foto. Příbram, halda š. č. 16.



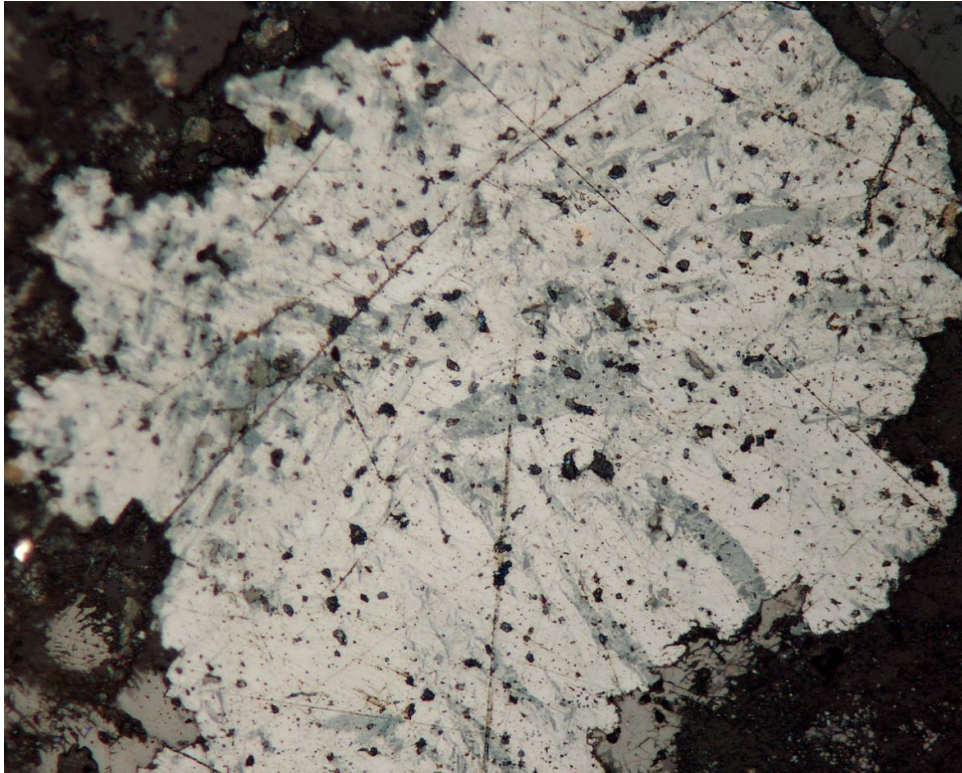
Obr. 36 Světle šedé lamely eukairitu zarůstají do berzelianitu. BSE foto. Příbram, halda š. č. 16.

V odraženém světle je krémově žlutý s růžovým odstínem. Má silnou anizotropii od tmavě modrozelené po modrošedou.



Obr. 37 Světlejší lamelovité agregáty naumannitu těsně srůstají se silně nehomogenní AgCuSe fází blízké eukairitu. Obě fáze zřejmě představují produkt rozpadu neznámé AgCuSe fáze. BSE foto. Příbram, halda š. č. 16.

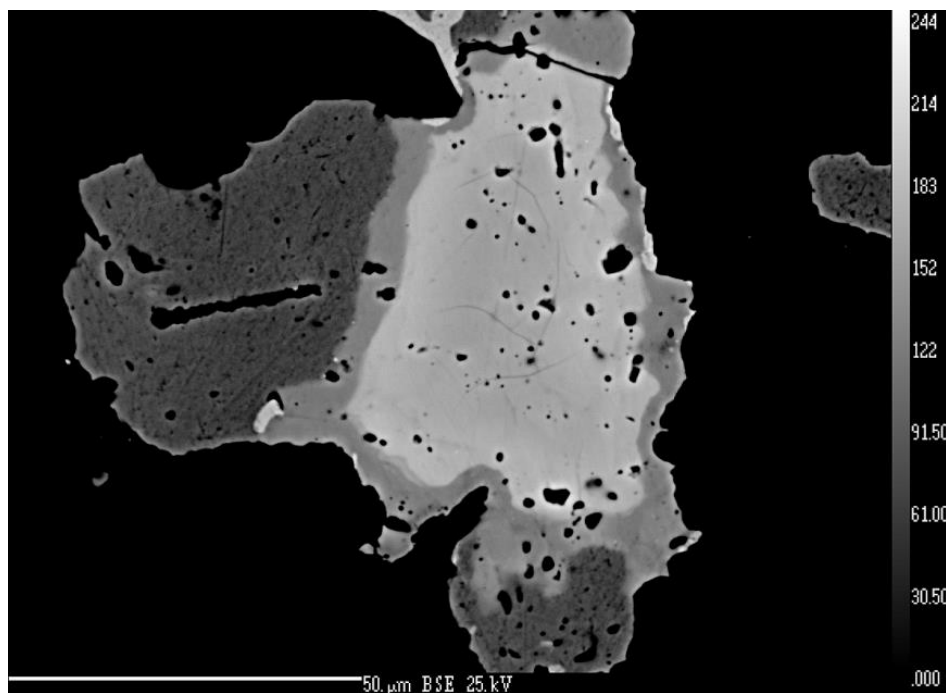
Chemické studium eukairitu z Příbrami ukázalo, že kromě hlavních prvků obsahují studované vzorky také ojedinělé obsahy Tl a S (tab. 14). Zajímavé jsou též zvýšené obsahy Te (do 0,04 *apfu*). Empirický vzorec eukairitu z Příbrami (průměr z 29 analýz) na bázi  $\text{Ag}+\text{Cu}+\text{Tl}+\text{Se}+\text{S}+\text{Te}=3$  *apfu* je  $\text{Ag}_{1,00}\text{Cu}_{1,03}(\text{Se}_{0,95}\text{Te}_{0,01})_{\Sigma 0,96}$ .



**Obr. 38 Světlejší lamelovité agregáty naumannitu těsně srůstají se silně nehomogenní tmavší AgCuSe fází blízké eukairitu. Obě fáze zřejmě představují produkt rozpadu neznámé AgCuSe fáze. Společně s nimi se vyskytuje ještě blíže neurčený šedomodrý Cu selenid. RM foto. Šířka záběru 0,21 mm. Příbram, halda š. č. 16.**

Zajímavá fáze blízká eukairitu byla pozorována v jediném nábrusu, kde tvoří velmi nehomogenní agregáty o velikosti až 200  $\mu\text{m}$ , do kterých často zarůstají lamely naumannitu (obr. 37 a 38). Obě fáze zřejmě představují produkt rozpadu neznámé AgCuSe fáze, která byla stabilní za vyšší teploty, kdy po jejím poklesu došlo k rozpadu a následné krystalizaci obou výše zmíněných fází.

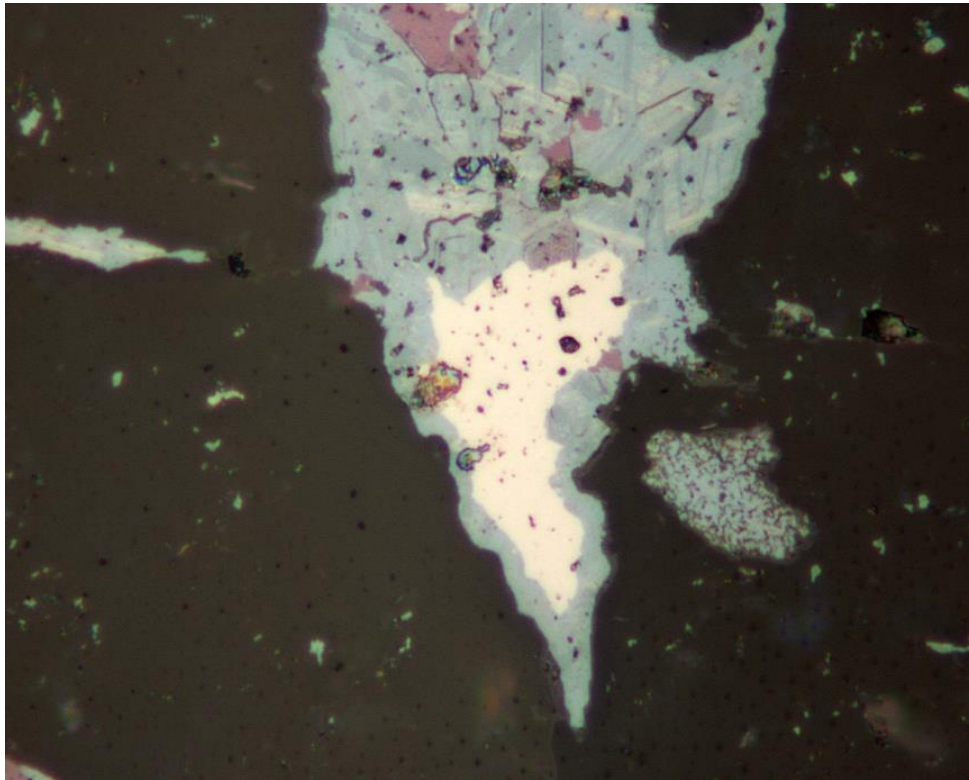
**Giraudit**,  $\text{Cu}_6[\text{Cu}_4(\text{Fe},\text{Zn})_2]\text{As}_4\text{Se}_{13}$ , arsenový analog hakitu, je na ložisku velmi vzácným minerálem. Zjištěn byl pouze ve dvou nábrusech. Na prvním vzorku tvoří 10  $\mu\text{m}$  silný lem okolo hakitu, navíc ještě srůstá s berzelianitem (obr. 39). Odlišný charakter má agregát girauditu z druhého vzorku, kde jeho alotriomorfní zrno o velikosti cca 30  $\mu\text{m}$  zarůstá do lamelárního Cu-selenidu (obr. 40). Jde o ojedinělý případ pozorovaný v Příbrami, kdy je minerál z tetraedritové skupiny starší než Cu-selenidy.



**Obr. 39** Nejsvětlejší hakit je lemován tenkým lemem středně šedého girauditu. Nejtmaší fáze je berzelianit. BSE foto. Halda š. č. 16.

V odraženém světle je světle hnědý, izotropní.

Chemicky vykazuje giraudit typické substituční znaky pro minerály tetraedritové skupiny. Byly zjištěny dva jeho typy, Cu-giraudit a Hg-giraudit (tab. 15).

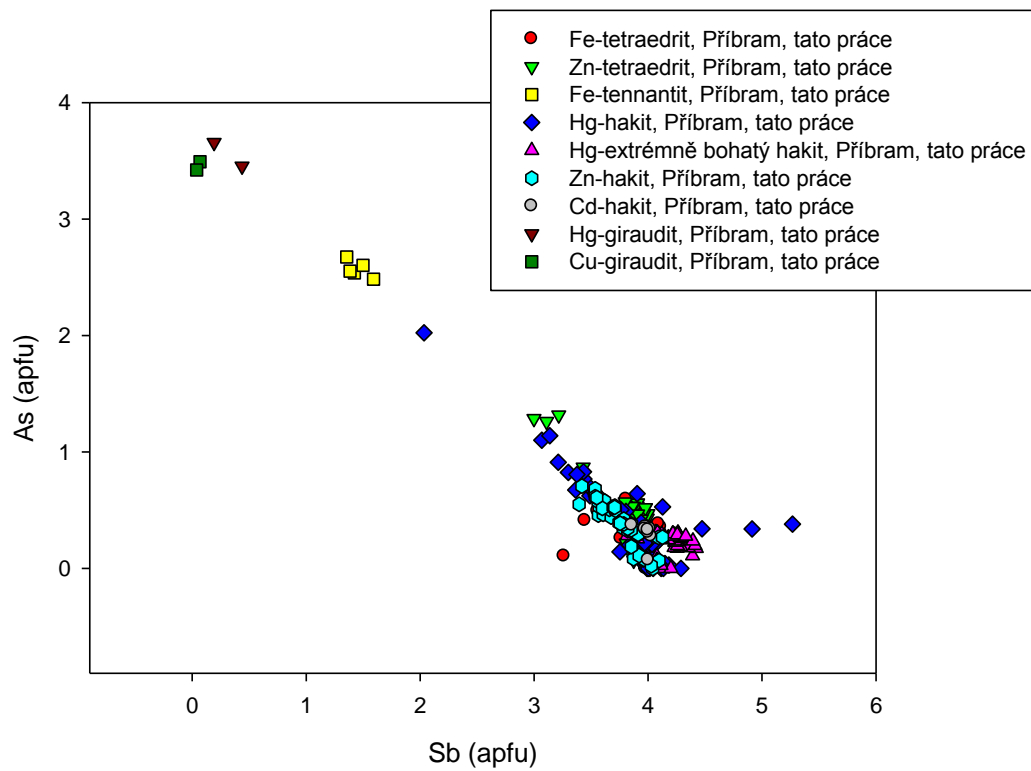


**Obr. 40** Světle hnědý giraudit zarůstá do modrozeleného berzelianitu, který je částečně zatlačován umangitem. RM foto. Šířka záběru 0,21 mm. Příbram, halda š. č. 16.

Hg-giraudit (2 analýzy) obsahuje na pozici A kromě Cu také obsahy Ag (0,22-0,23 *apfu*), pozice B je plně obsazena Cu. Pozice C je reprezentována především Hg (1,3 *apfu*), Cd (0,2 *apfu*) a Zn (0,12 *apfu*). Na pozici X se kromě arsenu vyskytují minoritní obsahy Sb (0,19 a 0,44 *apfu*). Obsahy S kolísají kolem 1,6 *apfu*.

Cu-giraudit (2 analýzy) je na pozici A kromě Cu zastoupen také Ag (0,13 a 0,15 *apfu*), pozice B je plně obsazena Cu. Pozice C je dominantně obsazena Cu (1,8-1,9 *apfu*), Hg (0,78 a 0,83 *apfu*) a Cd (0,01 a 0,03). Na pozici X se vyskytují kromě As nízké obsahy Sb (0,04 a 0,07 *apfu*) a zvýšené obsahy Te (0,41 a 0,43 *apfu*). Obsahy S byly naměřeny 1,13 a 1,38 *apfu*.

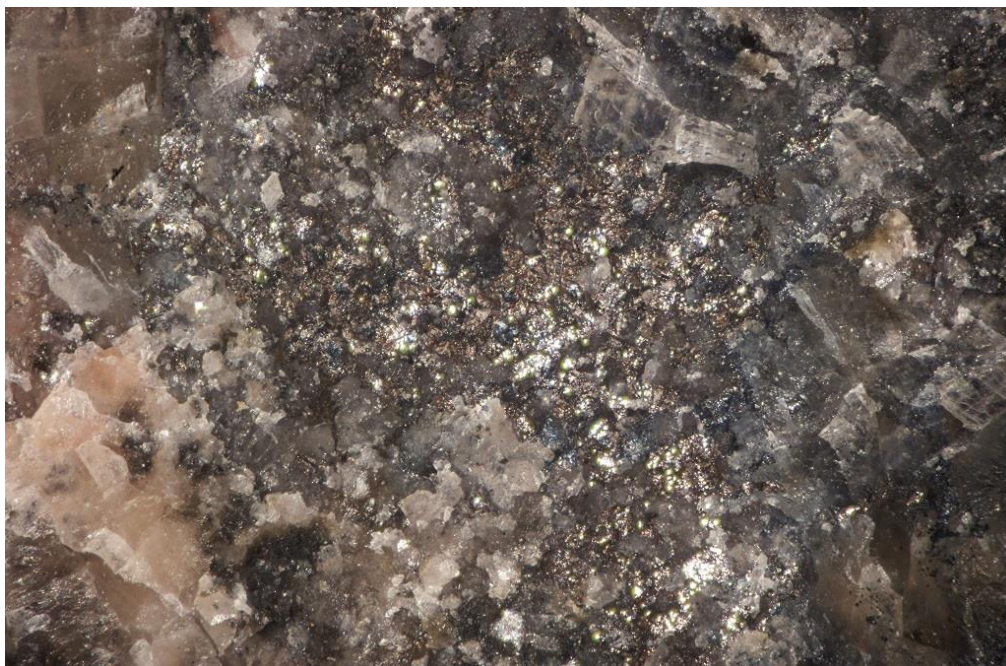
Giraudit je velmi vzácným členem tetraedritové skupiny. Doposud byl zjištěn na hydrotermálních uranových ložiskách Chaméane (Johan et al. 1982) a Alberoda (Förster et al. 2004a). Dále je zmiňován z některých epitermálních ložisek v Mexiku a USA ([www.mindat.org](http://www.mindat.org)). Z obr. 41 je zřejmá negativní korelace As vs. Sb pro různé minerály tetraedritové skupiny včetně girauditu z Příbrami.



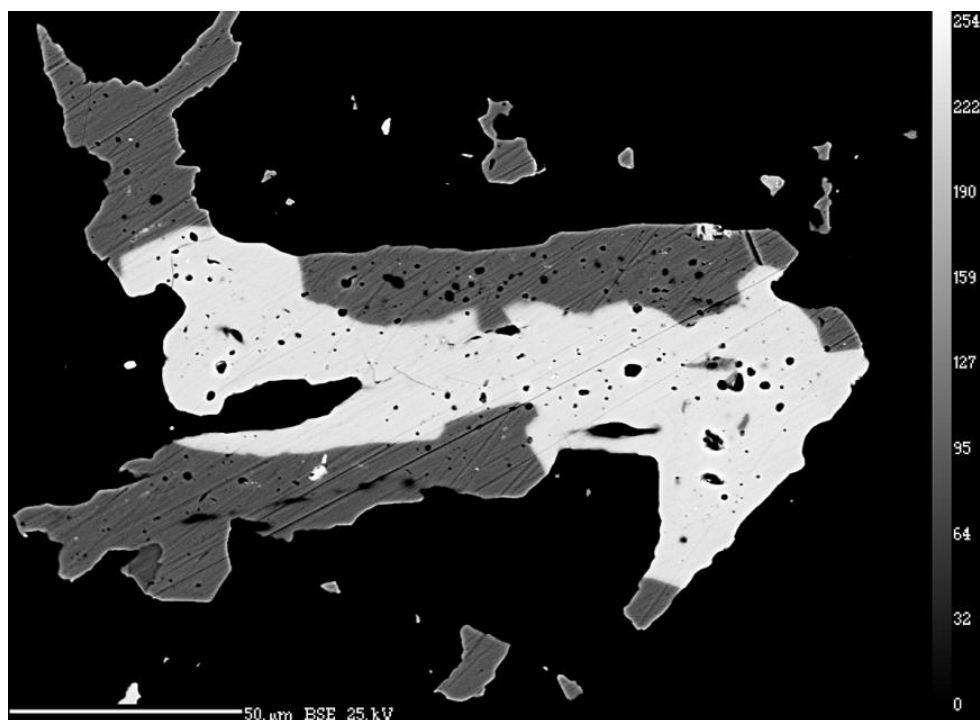
Obr. 41 Graf obsahů Sb vs. As (apfu) pro studované minerály skupiny tetraedritu.

## Hakit

Obečný empirický vzorec pro minerály tetraedritové skupiny lze podle Moëla *et al.* (2008) vyjádřit jako  $^{[III]}A_6^{[IV]}(B,C)_6^{[III]}X_4^{[IV]}Y_{12}^{[VI]}Z_1$ , kde A = Cu, Ag, Tl; B =  $Cu^{1+}$ , Ag a C je dvojmocný kov (typicky Fe, Zn, ale také Hg, Mn, Cd,  $Cu^{2+}$  etc.) ve stejné koordinaci jako B; X = Sb, As, Bi, Te; Y a Z = S a Se. Vzorky hakitu z Příbrami je možné rozdělit na základě okupance pozice C na Hg-hakit, Zn-hakit a Cd-hakit. Samostatně bude komentován Hg-extrémně bohatý hakit, kde pravděpodobně vstupuje Hg ve formě jednomocného ionu do pozice B místo  $Cu^{1+}$ .

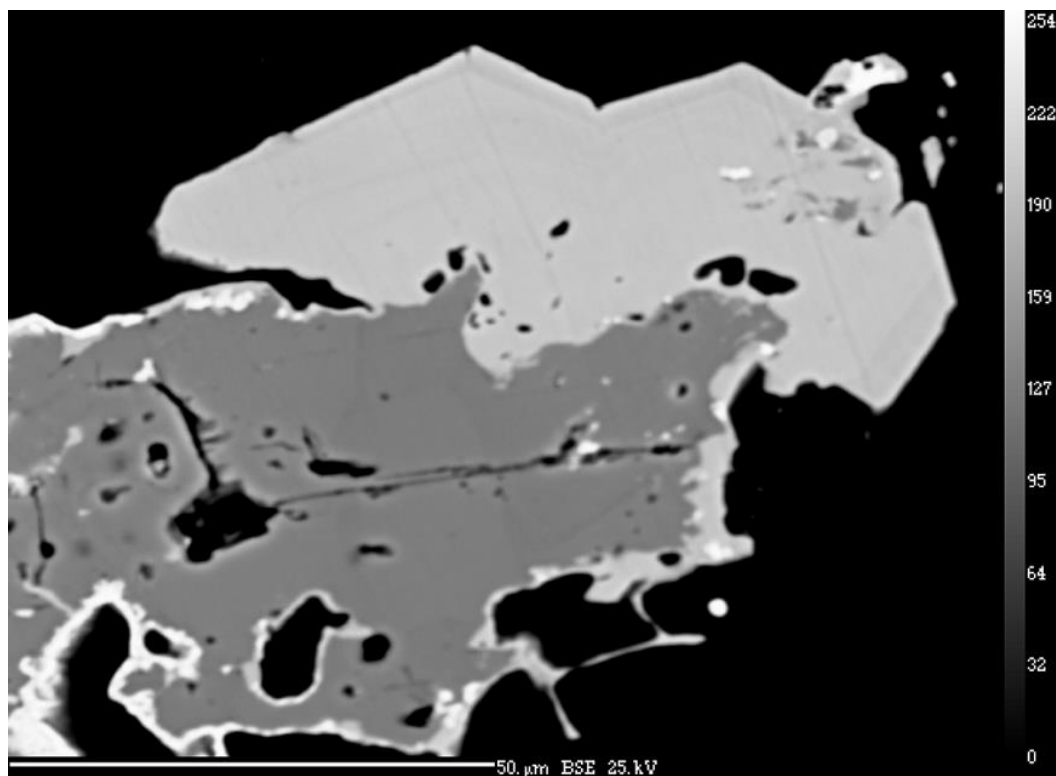


Obr. 42 Tombakově naběhlé zrnité agregáty hakitu spolu s nevýrazným modrým berzelianitem zarůstají do kalcitu. Šířka záběru 2,5 mm. Halda š. č. 16.



Obr. 43 Nejsvětlejší hakit srůstá s tmavým berzelianitem a umangitem. BSE foto. Příbram, halda š. č. 16.

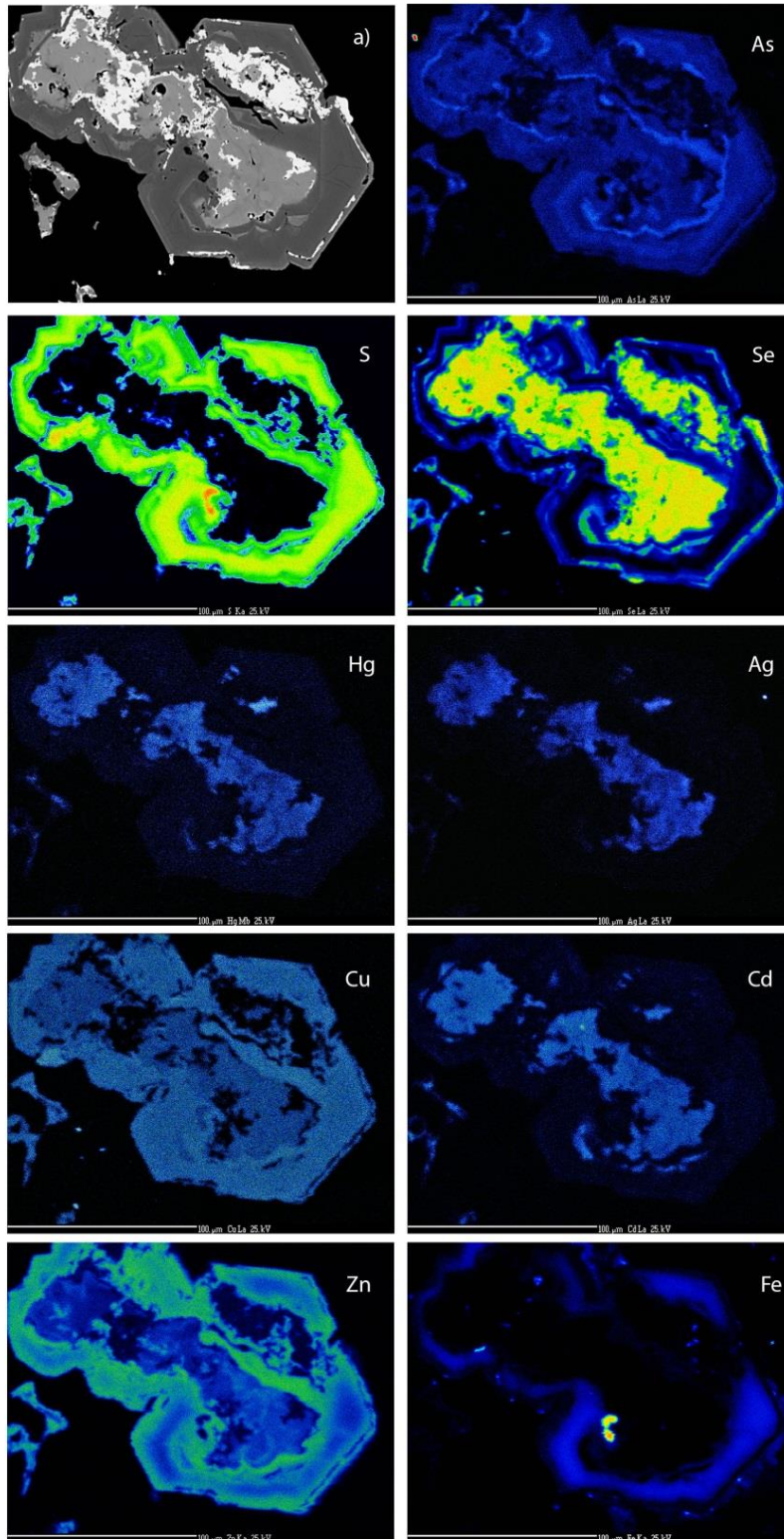
Hakit je v Příbrami relativně hojným minerálem, nejčastěji se však vyskytuje v mikroskopických agregátech. Často vystupuje ve formě zrnitých agregátů doprovázených nejčastěji berzelianitem (obr. 42, 43), vzácněji umangitem. Velmi vzácně tvořil idiomorfne omezená zrna o velikosti až 60 x 20 μm, které jsou zřejmě produktem nejmladších regeneračních procesů (obr. 44). V některých případech spolu asociovaly hakity s různými poměry S/Se, které jsou dobře odlišitelné v BSE (obr. 45). Vzácně byly zjištěny lištovité krystaly kadmoselitu zatlačující Cd-hakit (obr. 46).



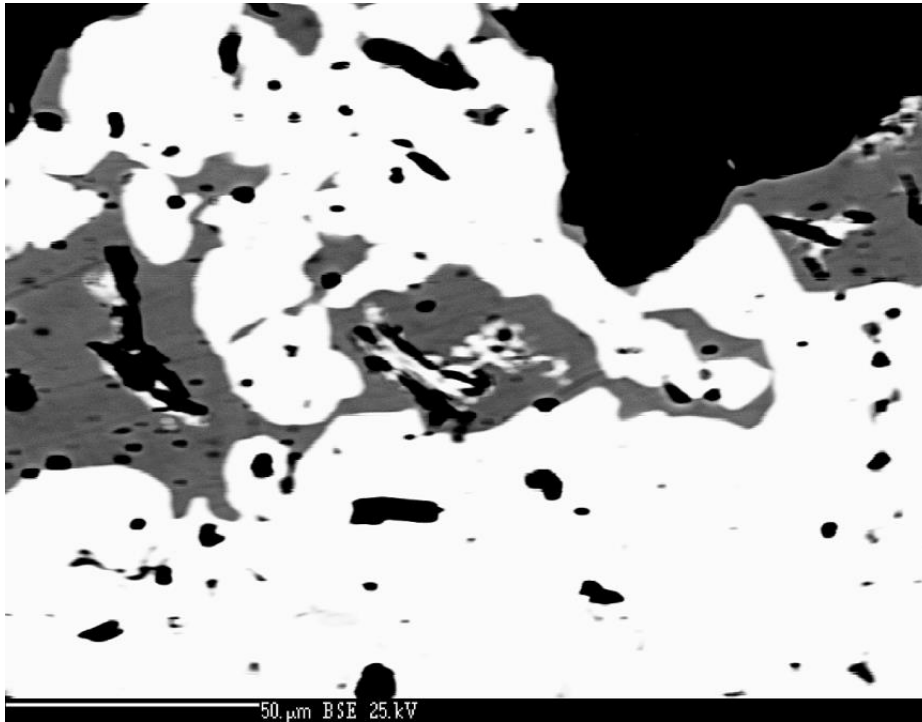
**Obr. 44** Idiomorfně vyvinutý krystal hakitu narůstá na tmavý tetradrit. BSE foto. Příbram, halda š. č. 16.

V odraženém světle je hnědý, místy s narůžovělým odstínem, izotropní. Je křehký.

Tetradrit-hakitový kompositní krystalový agregát (obr. 45) nalezený v jednom ze vzorků vykazuje zajímavou zonalitu chemického složení. V tomto agregátu byl zjištěn výskyt Hg-hakitu, Zn-hakitu a Zn-tetradritu.

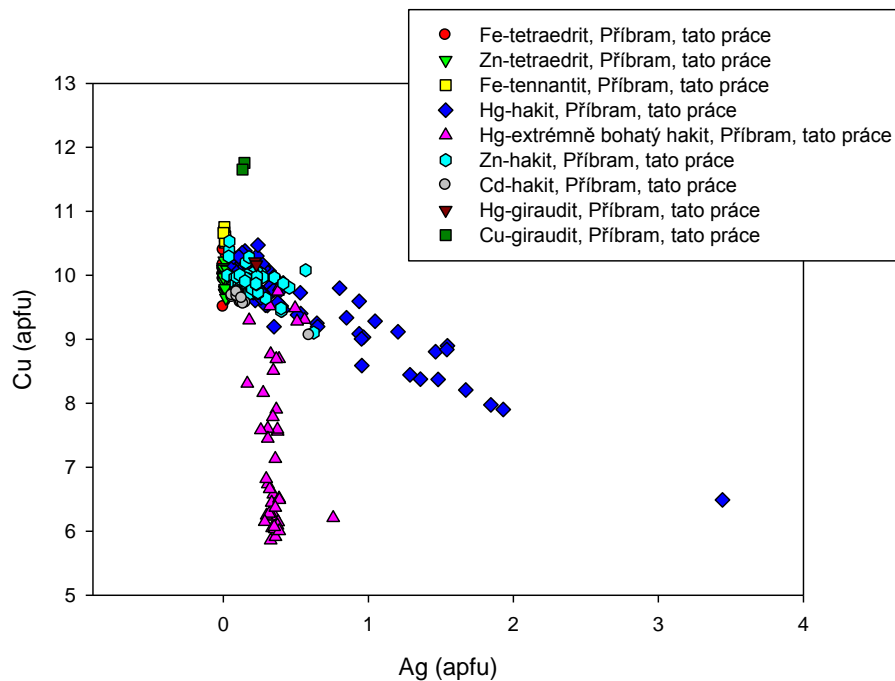


Obr. 45 BSE foto a) a mapy distribucí prvků pro As, S, Hg, Ag, Cu, Cd, Zn a Fe ukazující vnitřní zonaci v kompozitním krystalovém agregátu tetradritu-Se (tmavě šedý) – hakit (světle šedý) s inkluzemi clausthalitu (bílý). Anomální obsahy Fe a S v tetradritu-Se náleží pravděpodobně pyritu. As anomálie vně hakit-tetradritového agregátu náleží blíže nespécifikovanému recentnímu As-minerálu. Halda š. č. 16.



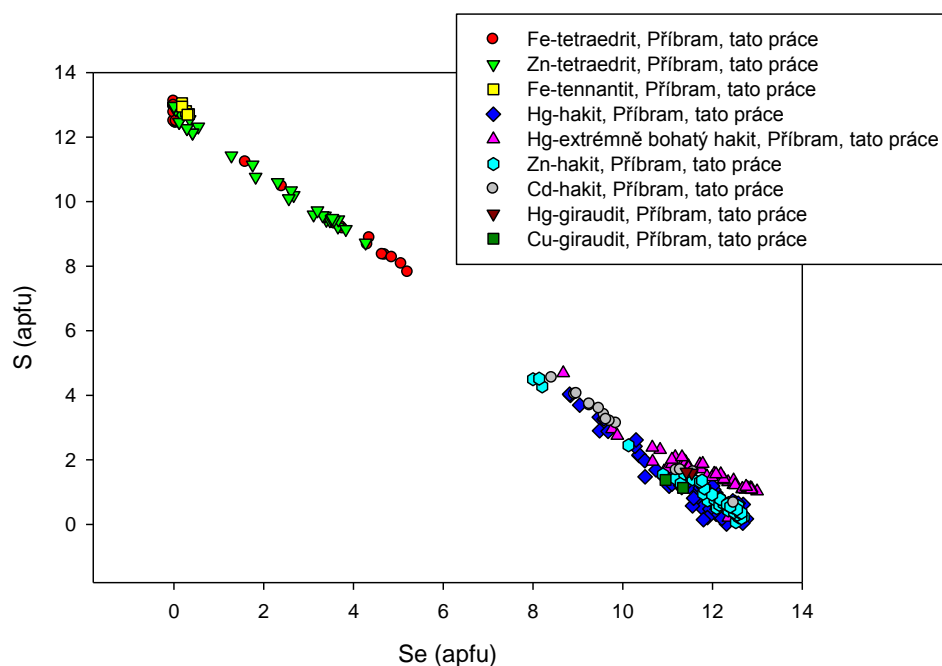
Obr. 46 Světlý clausenthalit srůstá s nejtmašším Cd-hakitem, který je zatlačován světlým idiomorfním lištovitým kadmoselitem. BSE foto. Příbram, halda š. č 16.

Vybrané výsledky WDS analýz Hg, Zn a Cd-hakitu z různých vzorků z Příbrami jsou uvedeny v tab. 16., tab. 17 a tab. 18. Veškeré analýzy minerálů tetraedritové skupiny byly přepočítány na bázi 29 *apfu*.



Obr. 47 Graf obsahů Ag vs. Cu (*apfu*) pro studované minerály skupiny tetraedritu.

V analyzovaných vzorcích převládá Cu na pozici A, pouze relativně vzácně byly zjištěny významnější obsahy Ag až do 3,4 *apfu*. Hg-hakit přitom obsahuje více Ag než Zn a Cd-hakit (obr. 47) a navíc v tomto výskytu Ag vstupuje spíše do Se-bohatších minerálů tetraedritové skupiny (obr. 49). Průměrný obsah stříbra v Hg-hakitu je 0,50 *apfu* (82 analýz) v Cd-hakitu je 0,14 *apfu* (14 analýz) a v Zn-hakitu je 0,16 *apfu* (61 analýz). Pozice B je plně obsazena Cu ve všech studovaných vzorcích kromě Hg-extremně bohatého hakitu.



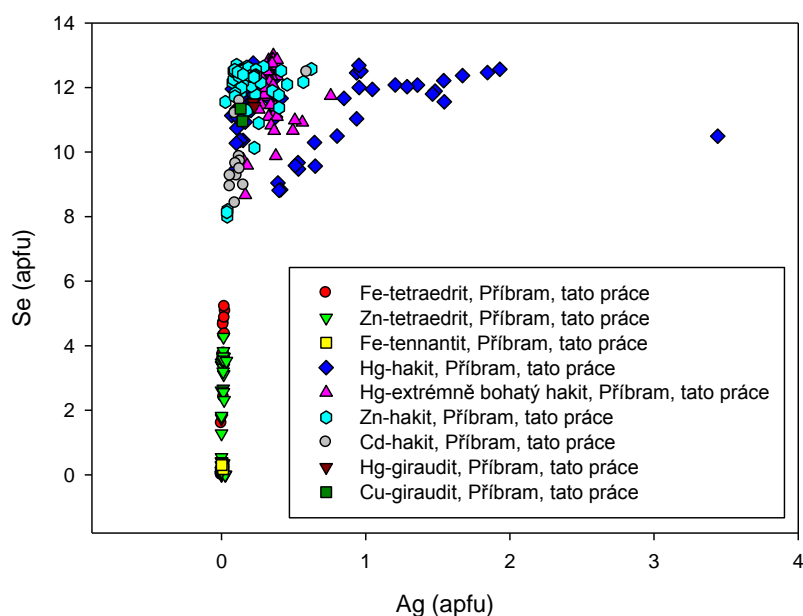
**Obr. 48** Graf obsahů Se vs. S (*apfu*) pro studované minerály skupiny tetraedritu z Příbrami.

Pozice C je u studovaných vzorků dominantně obsazená Hg, méně často Zn a Cd. Na rozdíl od těchto prvků nebyly zjištěny hakity, kde by v pozici C převládalo Fe, v kontrastu s tetraedritem, kde Fe na pozici C dominantně vystupuje poměrně často. Na pozici X převládá u hakitu Sb nad As, místy však byly zjištěny vyšší obsahy As zvláště v mladších hakitových zónách (obr. 45). Dokonalá izomorfie mezi hakitem a jeho As-analogem girauditem byla již dříve prokázána (Förster et al. 2002). Analýzami minerálů tetraedritové skupiny z Příbrami byla zjištěna rozsáhlá izomorfie v obsazích Se-S (obr. 48).

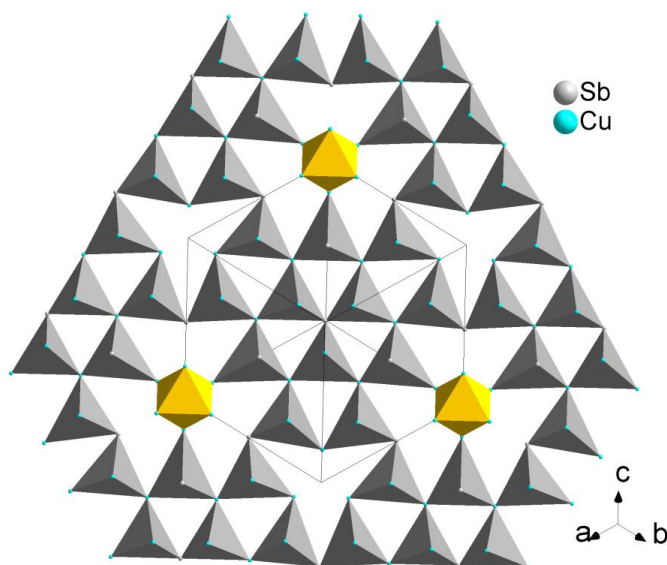
Rentgenová prášková data Hg-hakitu z Příbrami jsou v tab. 19, mřížkové parametry v tab. 20, včetně jejich porovnání s daty Hg-hakitu z Předbořic (Johan a Kvaček 1971, Brodin 1981). Jde o typ hakitu se slabou S-Se substitucí. Prášková data

z Předbořic obsahují v porovnání s příbramskými méně difrakcí. Přítomnost slabých difrakcí s nízkými relativními intenzitami (např. 7,695 s  $I_{\text{calc.}}$  0,4 nebo 5,438 s  $I_{\text{calc.}}$  0,3) byla důvodem pro předpoklad o určitém nesouladu s ideální tetraeditovou strukturou (Škácha et al. 2010). Tento předpoklad však nebyl potvrzen strukturální studii (Škácha et al. v tisku).

Zpřesněné mřížkové parametry Hg-hakitu (S-bohatý typ) (prostorová grupa  $I-43m$ ) jsou  $a = 10,8783(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 1287,3(1) \text{ \AA}^3$  a jsou v souladu s publikovanými daty pro Hg-hakit z Předbořic (tab. 20). Parametry sběru dat a vypřesnění struktury Hg-hakitu z Příbrami jsou v tab. 21, vypřesněné pozice atomů ve struktuře Hg-hakitu z Příbrami jsou v tab. 22 (Škácha et al. v tisku).

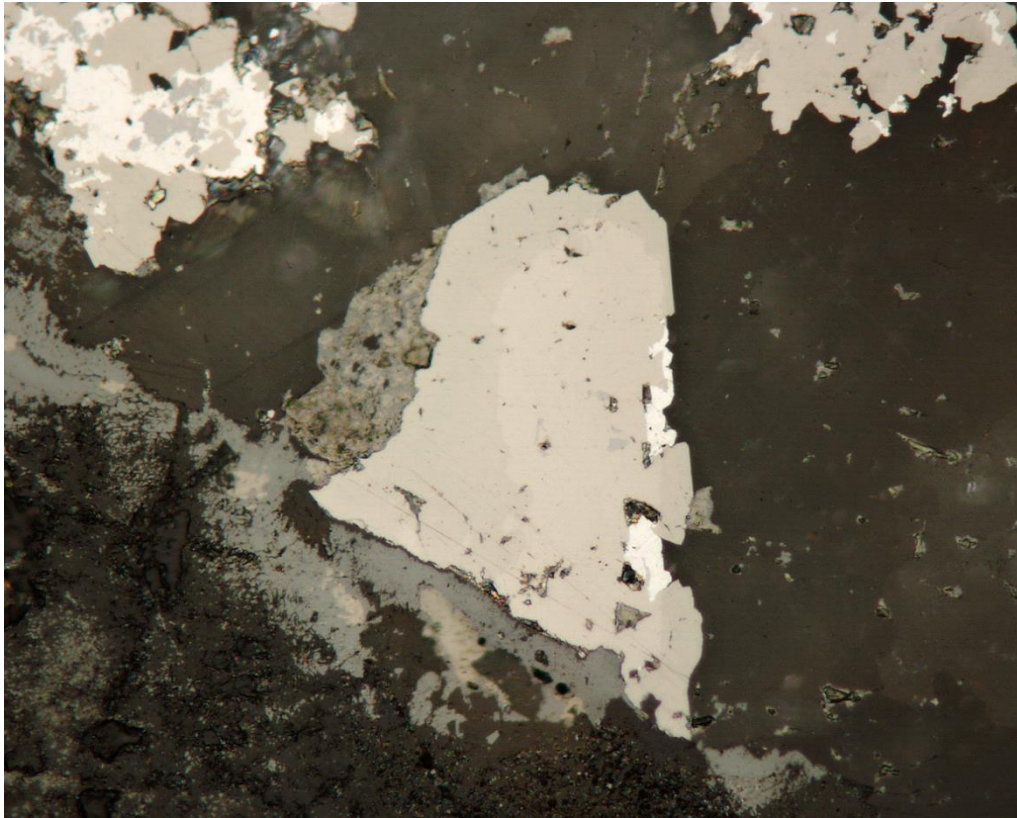


Obr. 49 Graf obsahů Ag vs. Se (apfu) pro studované minerály skupiny tetraeditu.



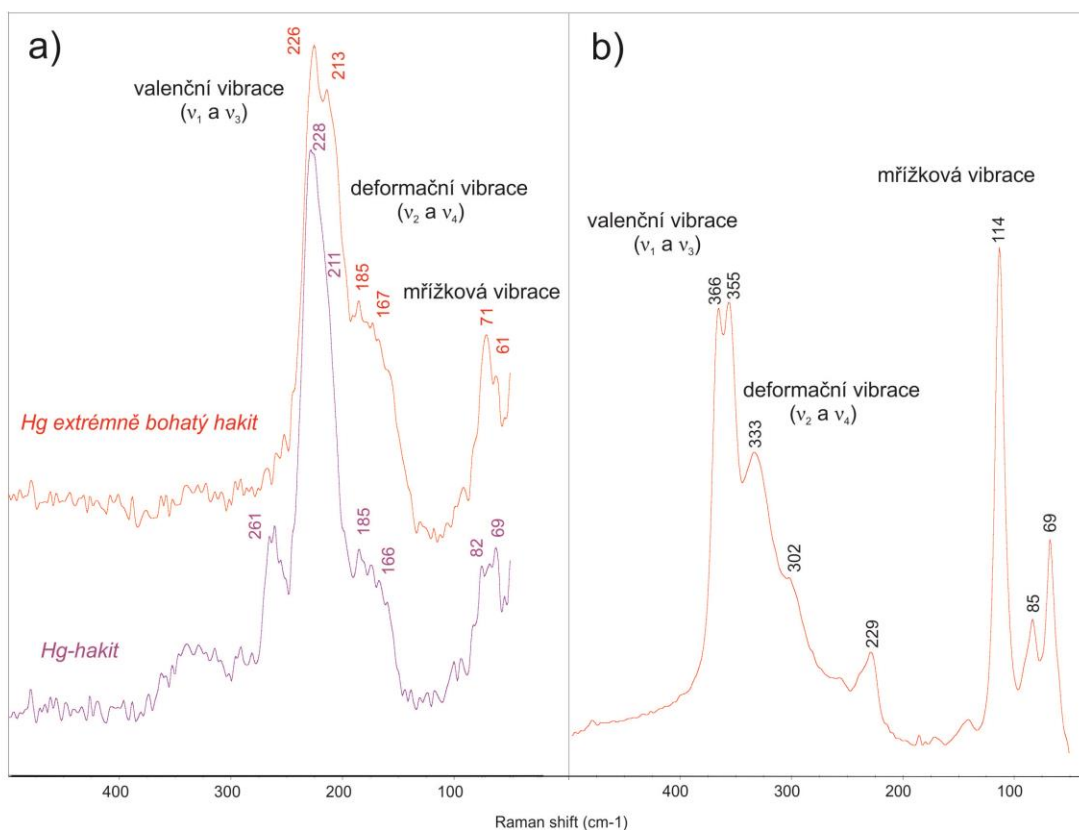
**Obr. 50. Jedna vrstva struktury hakitu. Šedé tetraedry:  $\text{SeCu}_3\text{Sb}$ ; žluté oktaedry;  $\text{SeCu}_6$ . Projekce základní buňky je vyznačena černými linkami.**

Struktura hakitu (Hg typ) je jednoznačně isotypická se strukturou tetraeditu (Friese et al. 2008). Struktura může být popsána jako sled vrstev Se-centrovaných polyedrů. Pravidelná planární síť rohy sdílenými  $\text{SeCu}_3\text{Sb}$  tetraedry, všechny orientovány vrcholovým atomem na jedné straně vrstvy je modifikována vakantní tetraedrickou pozicí, nebo nahrazením třemi tetraedry jedním  $\text{SeCu}_6$  oktaedrem (obr. 50). Vrstvy jsou složeny podél (111), takže oktaedr je v jedné vrstvě uložen pod vakantní tetraedrickou pozicí jiné vrstvy a vrcholový atom jedné vrstvy se stává bazálním atomem sousední vrstvy. Atomy Cu velmi pravděpodobně obsazují Cu1 pozici, která má mnohem větší vzdálenosti k nejbližším Se atomům než pozice Cu2. Zpřesnění je v souladu s tímto předpokladem, vedoucí k okupanci Hg na pozici Cu1 s pravděpodobností 20 %, zatímco okupance Hg v pozici Cu2 byla zpřesněna téměř k nule. Výsledek vypřesnění odpovídá zastoupení 1,21 *apfu* Hg. Vzhledem k limitované přesnosti zpřesnění z elektronových difrakčních dat je tento výsledek v dobrém souladu s výsledky chemických analýz studovaného vzorku, které na základě 4 analýz poskytly výsledek 1,54 *apfu* Hg. Zpřesnění neindikuje přítomnost S, která může vstupovat do Se pozic. Možnost detekce malého množství S v těchto pozicích je pravděpodobně za možnostmi této metody se stávajícími daty.



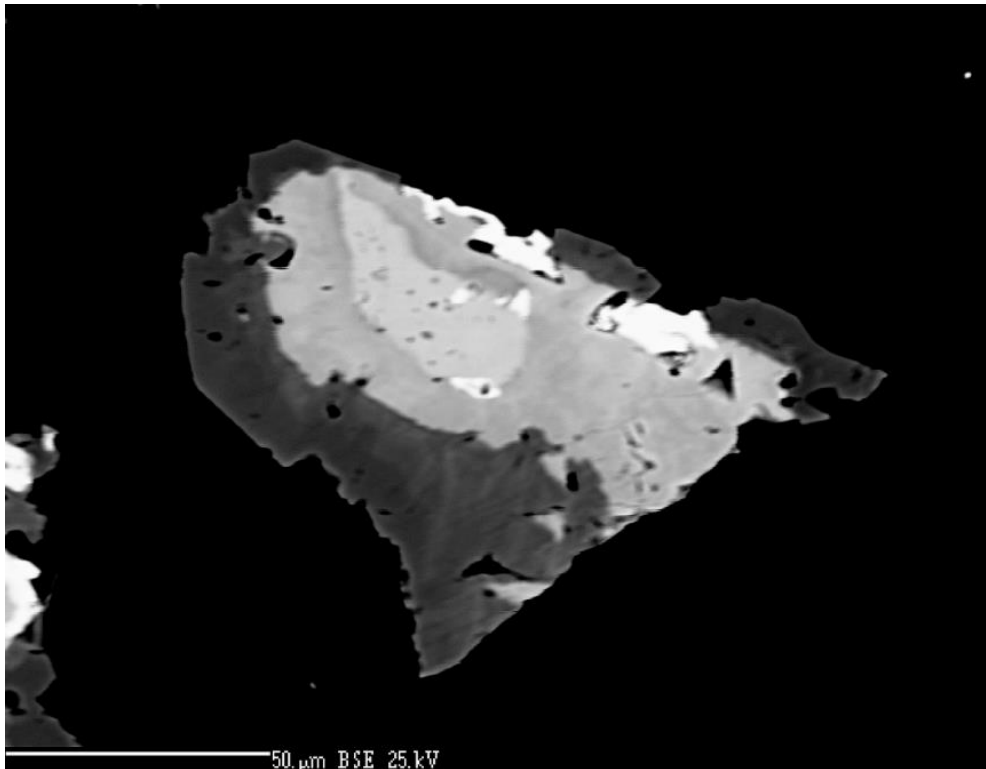
Obr. 51 V zonálním agregátu tvoří střed nejsvětější hakit s 30 - 18 % Hg, obrůstáný šedým tetradritem. Nejsvětější agregáty na vzorku náleží tiemannitu. RM foto. Šířka záběru 0,21 mm. Příbram, halda š. č. 16.

Samostatnou kapitolou je výskyt **Hg-extrémně bohatého hakitu**, který byl nalezen na jednom vzorku v asociaci s dzharkenitem, Se-analogem chalkostibitu, antimonelitem a Hg-hakitem (obr. 51). Tato fáze obsahuje až 30,73 hm. % Hg (tab. 23). Podobná fáze byla již v minulosti popsána jako neznámá fáze s empirickým vzorcem  $(\text{Cu}, \text{Hg})_{1-x}\text{Sb}_x(\text{Se},\text{S})$  z provincie Guizhou, Čína (Chen et al. 1995). Tento vzorec je možné aplikovat s podobným výsledkem také na Hg-extrémně bohatý hakit z Příbrami. V původní práci je popisován jako bílý s nažloutlým odstínem, anizotropie nebyla zjištěna. Charakteristiky odraznosti původního materiálu z Číny (Chen et al. 1995) v porovnání s typovým hakitem z Předbořic (Johan a Kvaček 1971) ukazují na soulad v případě obou fází. Při studiu příbramského materiálu v rudním mikroskopu nebyly zjištěny žádné rozdíly mezi Hg-hakitem a Hg-extrémně bohatým hakitem, je izotropní a barva je světle hnědá.



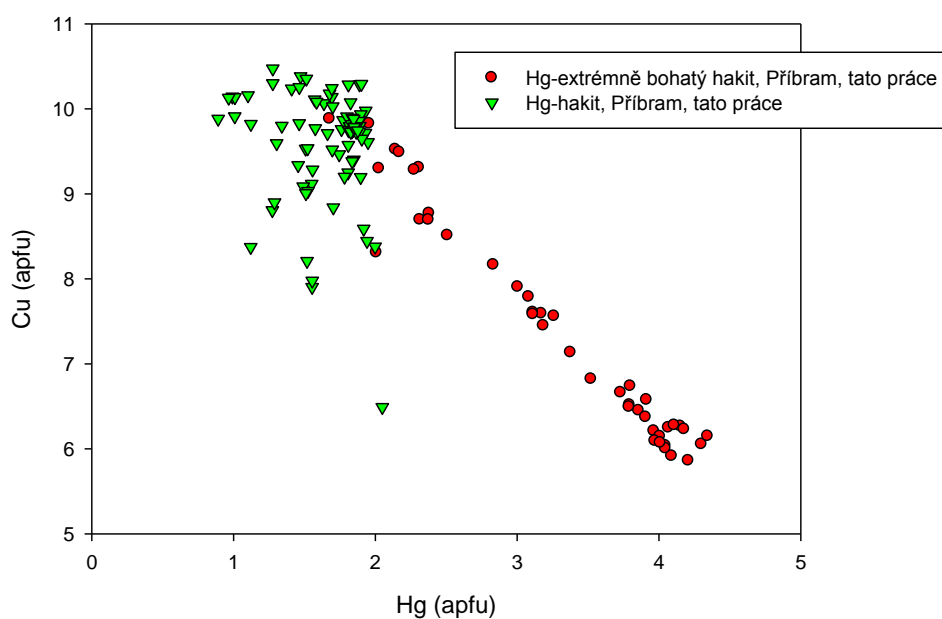
**Obr. 52 Ramanova spektra Hg-extrémně bohatého hakitu a Hg-hakitu (a) a koexistujícího tetradritu (b). Spektra byla pro přehlednost vertikálně posunuta.**

Pro ověření strukturního vztahu Hg-extrémně bohatého hakitu, Hg-hakitu a koexistujícího tetradritu (obr. 53) byla využita Ramanova spektroskopie. Získaná spektra Hg-extrémně bohatého hakitu a Hg-hakitu (obr. 52a) jsou velmi blízká, hlavní rozdíly jsou v přítomnosti pásu u  $261\text{ cm}^{-1}$ , který byl zjištěn jen u Hg-hakitu, zřetelnějším rozlišení pásů  $v_1$  a  $v_3$  u Hg-extrémně bohatého hakitu a charakteru pásu u  $70\text{ cm}^{-1}$  (mřížková vibrace) u obou studovaných fází. Pro identifikaci jednotlivých pásů byla využita práce Kharbishe et al. (2007); rozdíly mezi spektry izostrukturního tetradritu (obr. 52b), Hg-hakitu a Hg-extrémně bohatého hakitu (obr. 52a) jsou zejména v pozicích pásů, protože se podle Hookova zákona (Nakamoto 1986) energie Sb-S/Se vibrací výrazně liší. Pozorované posuny pozic jednotlivých pásů k nižším vlnovým číslům (cca  $135\text{--}145\text{ cm}^{-1}$ ) vyvolané S-Se izomorfií u studovaných minerálů skupiny tetradritu dobře odpovídají hodnotám kolem  $140\text{ cm}^{-1}$  zjištěným pro S-Se analogy permingeatit - famatinit/luzonit (Škácha et al. 2014).



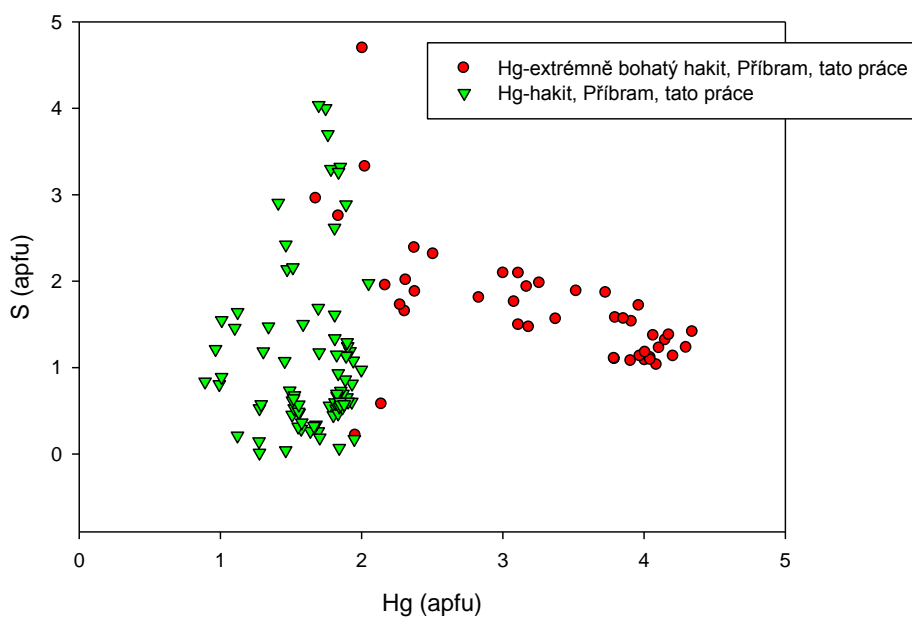
**Obr. 53** V zonálním agregátu tvoří střed nejsvětlejší Hg-extrémně bohatý hakit s až 30% Hg (až přes 4 *apfu*), obrůstáný středně šedým Hg-hakitem s 18% Hg. Nejmladší je tmavý Zn-tetraedrit prakticky bez obsahů Hg. Nejsvětlejší agregáty na vzorku náleží nejstaršímu tiemannitu. BSE foto. Příbram, halda š. č 16.

Hg-extrémně bohatý hakit tvoří idiomorfnní až hypidiomorfnní zrna o velikosti až 40 x 20  $\mu\text{m}$ . V BSE je světlejší než koexistující hakit. Sekvence krystalizace v pořadí tiemannit  $\rightarrow$  Hg-extrémně bohatý hakit  $\rightarrow$  Hg-hakit  $\rightarrow$  tetraedrit je na některých zrnech dobře patrná (obr. 53).



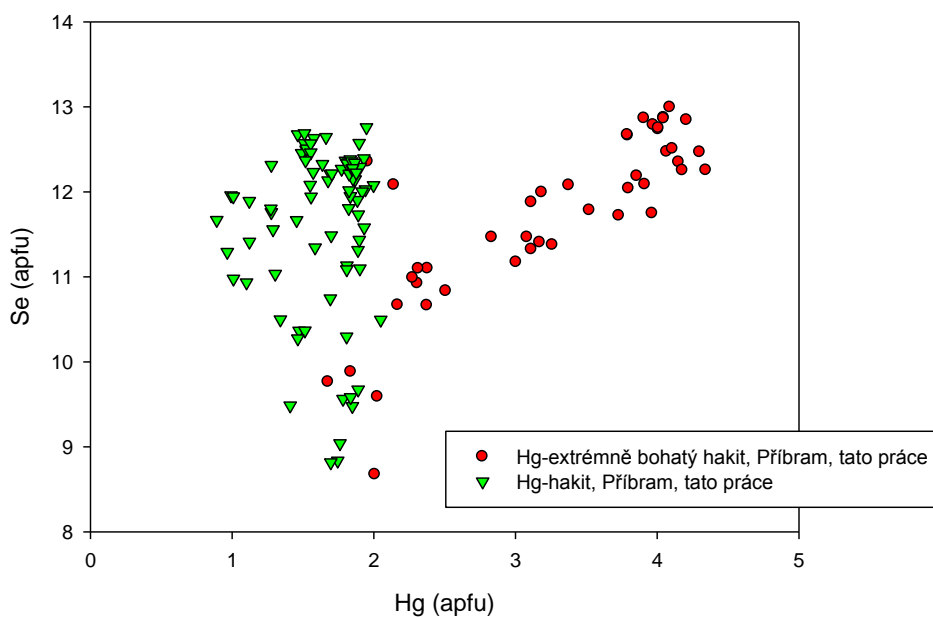
**Obr. 54** Graf obsahů Hg vs. Cu (*apfu*) pro Hg-extrémně bohatý hakit a Hg-hakit z Příbrami.

Chemické složení extrémně Hg-bohatého hakitu je reprezentováno zvýšenými obsahy Ag na pozici A (0,16 – 0,76 *apfu*) a mírně zvýšenými obsahy Tl (0,00-0,05 *apfu*). Na pozici A a B je zastoupená měď (5,86-9,88 Cu *apfu*), která je významně substituovaná pravděpodobně Hg<sup>1+</sup> v rozmezí 0,01-2,44 *apfu*. Rtuť a měď v těchto hakitech spolu výrazně negativně korelují (obr. 54). V dostupné literatuře zabývající se minerály skupiny tetraedritu včetně synteticky vyrobených (např. Nováček 1943, Karanović et al. 2003, Arlt a Diamond 1998, Foit a Ulbricht 2001, Karup-Møller a Makovický 1999, Karup-Møller a Makovický 2003), nebyla substituce Hg<sup>1+</sup> - Cu<sup>1+</sup> zjištěna, včetně tetraedritů z Hg-ložisek (Velebil 2014). Důvodem může být fakt, že výzkumy, které se soustředily na Hg-bohaté tetraedrity, nebyly stejnou měrou aplikovány na jejich selenové analogy. Na pozici C dominuje opět Hg (0,94 – 2,00 *apfu*), v menší míře vystupuje také Zn (0,00-0,38 *apfu*), Fe (0,00-0,56) a Cd (0,00-0,06 *apfu*).



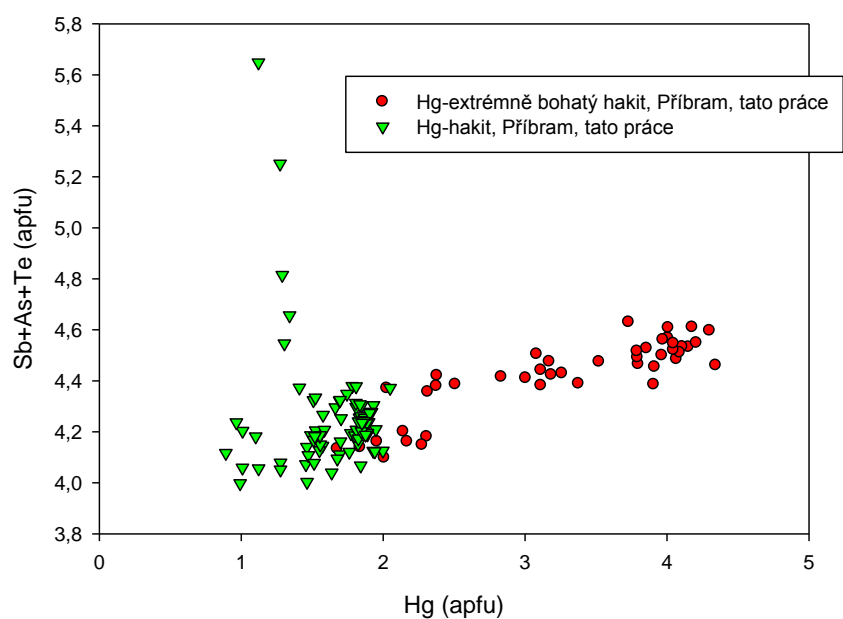
**Obr. 55 Graf obsahů Hg vs. S (apfu) pro Hg-extrémně bohatý hakit a Hg-hakit z Příbrami.**

Míru substituce  $\text{Hg}^{1+} - \text{Cu}^{1+}$  může kontrolovat do značné míry obsah S v Hg-extrémně bohatých hakitech, jak vyplývá z obr. 55. Hodnoty Hg přes 4 apfu byly zjištěny při obsazích S mezi 1-1,5 apfu, naopak nižší hodnoty Hg mezi 2-2,5 apfu odpovídají obsahům S 1,5-2,5 apfu. Při hodnotách Hg kolem „standardních“ 2 apfu jsou již obsahy S nahodilé mezi 0,21-4,69 apfu. Naopak hodnoty Hg pozitivně korelují s obsahy Se obr. 56. S obsahy Hg pozitivně korelují také obsahy na pozici  $\text{X}^{3+}$ , kde obsazenost této pozice dosahuje průměrných 4,41 apfu (obr. 57). Podobnou pozitivní korelaci vykazuje také Hg a pozice  $(\text{Y}+\text{Z})^{2-}$  u které je průměrná obsazenost 13,39 apfu a která je analogická s korelací s dominantním Se vs. Hg na obr. 56.



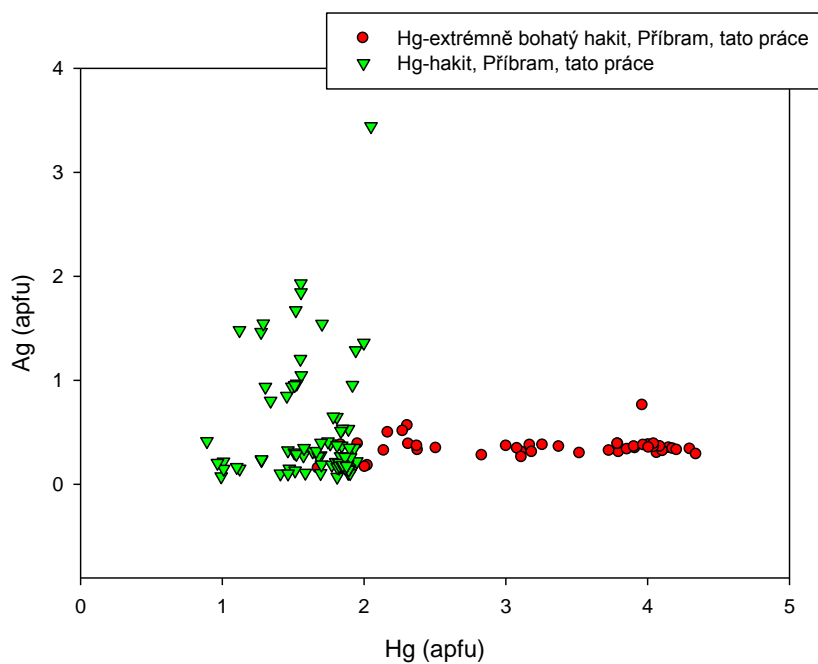
**Obr. 56** Graf obsahů Hg vs. Se (*apfu*) pro Hg-extrémně bohatý hakit a Hg-hakit z Příbrami.

Ionový poloměr pro  $\text{Hg}^{1+}$  je 0,97 Å při trojúhelníkové koordinaci a 1,19 Å při oktaedrické koordinaci (Shannon 1976). Poloměr ionu  $\text{Hg}^{2+}$  pro oktaedrickou koordinaci, která se v tetraedritech vyskytuje na pozici C je 1,02 Å. Atomový poloměr  $\text{Cu}^{1+}$  pro pozici A, kde je měď v neobvyklé, téměř planární trojúhelníkové koordinaci Wuensch (1964), Shannon (1976) neuvádí. Pro tetraedrickou koordinaci na pozici B je hodnota 0,6 Å, lze tedy hodnotu pro trojúhelníkovou koordinaci odhadnout okolo 0,50 Å. I když není jasné zda  $\text{Hg}^{1+}$  substituují  $\text{Cu}^{1+}$  na pozici A s trojúhelníkovou koordinací či na pozici B s oktaedrickou koordinací,  $\text{Hg}^{1+}$  má výrazně větší velikosti ionů v obou případech. Podle toho, že obsahy Hg v Hg-extrémně bohatých hakitech neovlivňují obsahy Ag v pozici A (obr. 58), je možné předpokládat, že  $\text{Hg}^{1+}$  bude vstupovat do struktury hakitu na pozici B.



**Obr. 57** Graf obsahů závislosti Hg na Sb+As+Te (*apfu*) pro Hg-extrémně bohatý hakit a Hg-hakit z Příbrami.

Výrazně vyšší velikosti  $\text{Hg}^{1+}$  ionu oproti  $\text{Cu}^{1+}$  velmi pravděpodobně ovlivňují celkové chování struktury a mohou způsobovat i její deformace vedoucí k nadbytku  $\text{X}^{3+}$  a anionů oproti ideální struktuře.



**Obr. 58** Graf obsahů závislosti Hg vs. Ag (*apfu*) pro Hg-extrémně bohatý hakit a Hg-hakit z Příbrami.

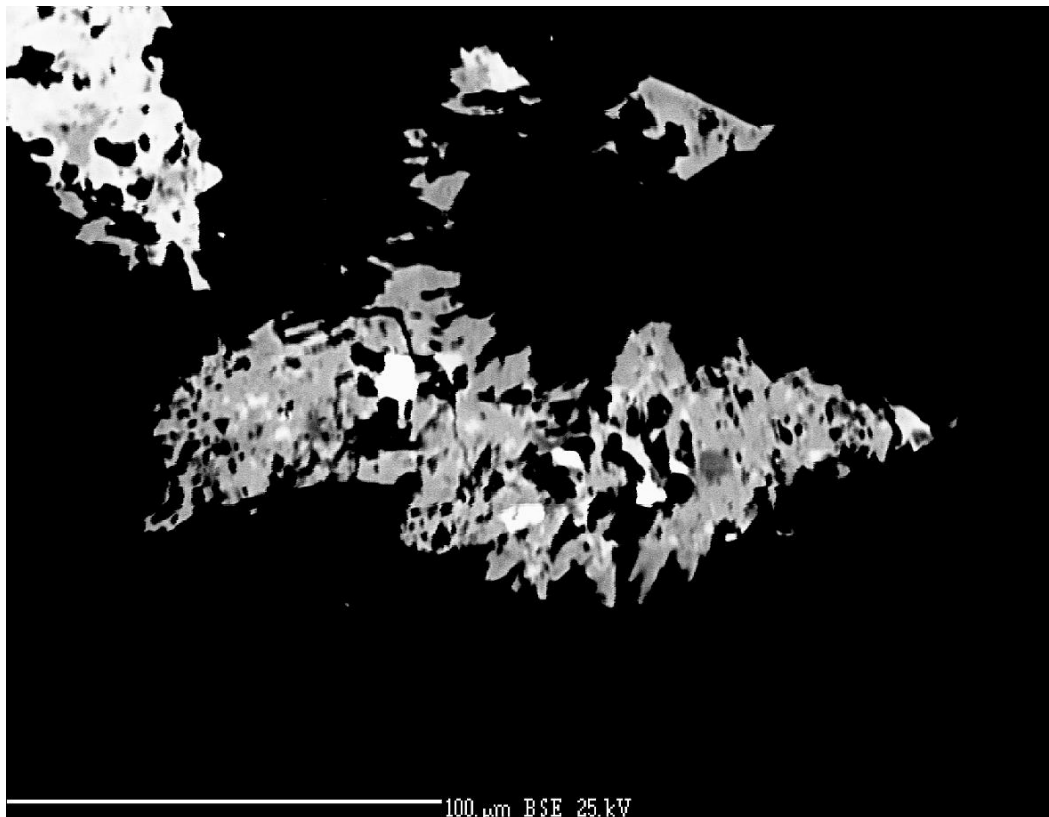
**Se – analog chalkostibitu**,  $\text{CuSbSe}_2$ , se vyskytl pouze velmi vzácně v jediném úlomku žiloviny v asociaci s antimonseletem, dzharkenitem, hakitem a dalšími minerály. Vytváří polykrystalické agregáty o velikosti výjimečně až 100  $\mu\text{m}$  tvořené drobnými čočkovitými krystaly (obr. 59). Zarůstá do něj tiemannit (obr. 60).



Obr. 59 Zonální agregáty světle hnědých čočkovitých krystalů selenového analogu chalkostibitu se zarostlými agregáty bílého tiemannitu. RM foto. Šířka záběru 0,525 mm. Příbram, halda š. č. 16.

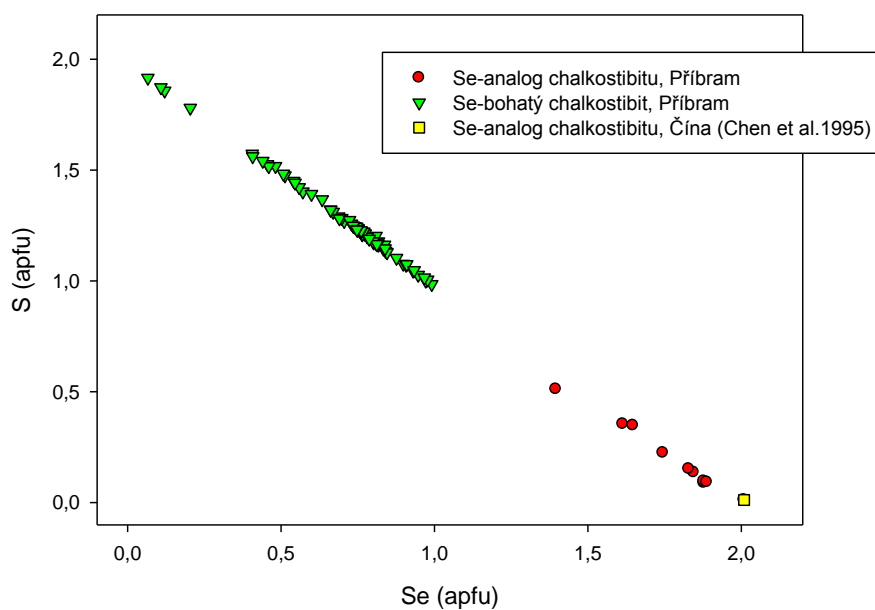
V odraženém světle je šedý s nažloutlým odstínem, nepatrně světlejší než koexistující Hg-hakit. Je zřetelně anizotropní.

Vzhledem k minimálním rozměrům byla identita Se-analogu chalkostibitu z Příbrami se synteticky připraveným ortorombickým  $\text{CuSbSe}_2$  (Zhou et al. 2009) ověřována pomocí EBSD. Získané záznamy difrakce zpětně odražených elektronů (Kikuchiho pásy) pro některé body studované fáze v základních rysech odpovídaly strukturnímu modelu chalkostibitu, nicméně velmi nízká intenzita Kikuchiho pásů však neumožnila jednoznačnou identifikaci studované fáze. Ani opakované chemické přeleštění v zásaditém prostředí a vyzkoušení přeleštění v kyselém prostředí nezvýšily kvalitu získaných dat, lze předpokládat, že studovaný Se-analog chalkostibitu je mimořádně odolný proti činidlům využívaným při obou typech chemického leštění.



Obr. 60 Zonální agregáty čočkovitých krystalů chalkostibitu-Se se zarostlými agregáty světlého tiemannitu. BSE foto. Příbram, halda š. č. 16.

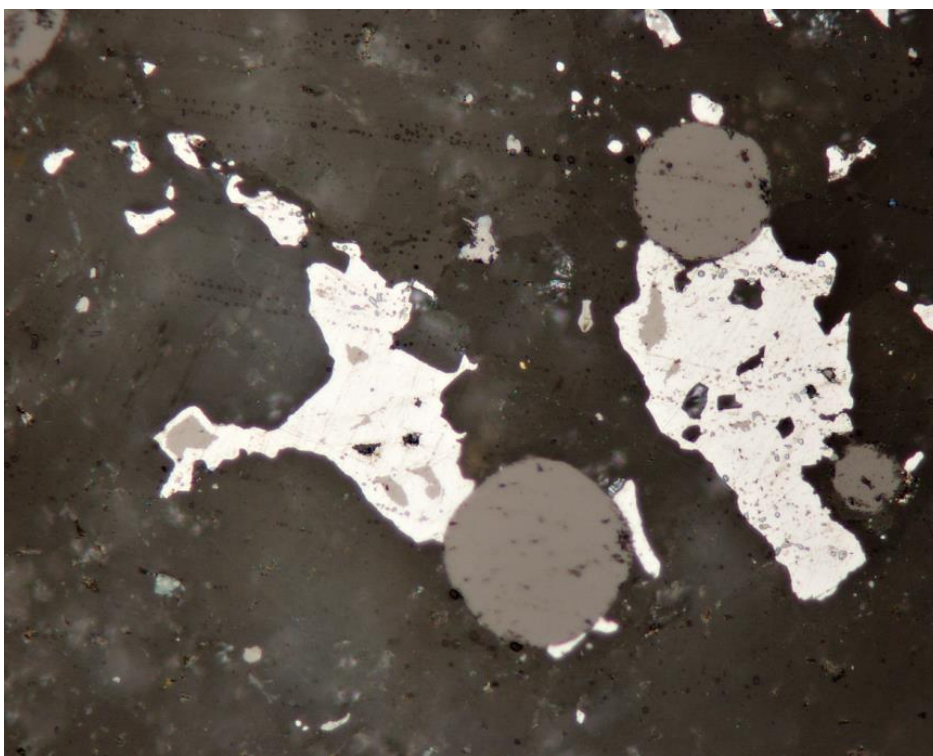
Chemicky je Se-analog chalkostibitu nehomogenní, kolísají zejména obsahy Sb-As a Se-S. Obsahy arsenu dosahují až 0,07 *apfu* (tab. 24). Obsahy síry v anionové pozici kolísají mezi 0,09-0,51 *apfu*. Dále se vyskytují nízké obsahy Ag, Fe, Pb, Ni, Tl a Hg. Empirický vzorec Se-analogu chalkostibitu na bázi  $\text{Cu}+\text{Hg}+\text{Fe}+\text{Sb}+\text{As}+\text{Se}+\text{S}=4\text{apfu}$  (průměr z 8 analýz) je  $(\text{Cu}_{1,01}\text{Hg}_{0,02}\text{Fe}_{0,01})_{\Sigma 1,04}(\text{Sb}_{0,96}\text{As}_{0,03})_{\Sigma 0,99}(\text{Se}_{1,75}\text{S}_{0,22})_{\Sigma 1,97}$ . Jeho chemické složení je velmi blízké původnímu popisu této minerální fáze (Chen et al. 1995). Graf obsahů závislosti Se a S pro izomorfní řadu chalkostibit – Se-analog chalkostibitu je zobrazena na obr. 61.



**Obr. 61** Graf obsahů Se vs. S (*apfu*) pro Se-analog chalkostibitu a Se-bohatý chalkostibit.

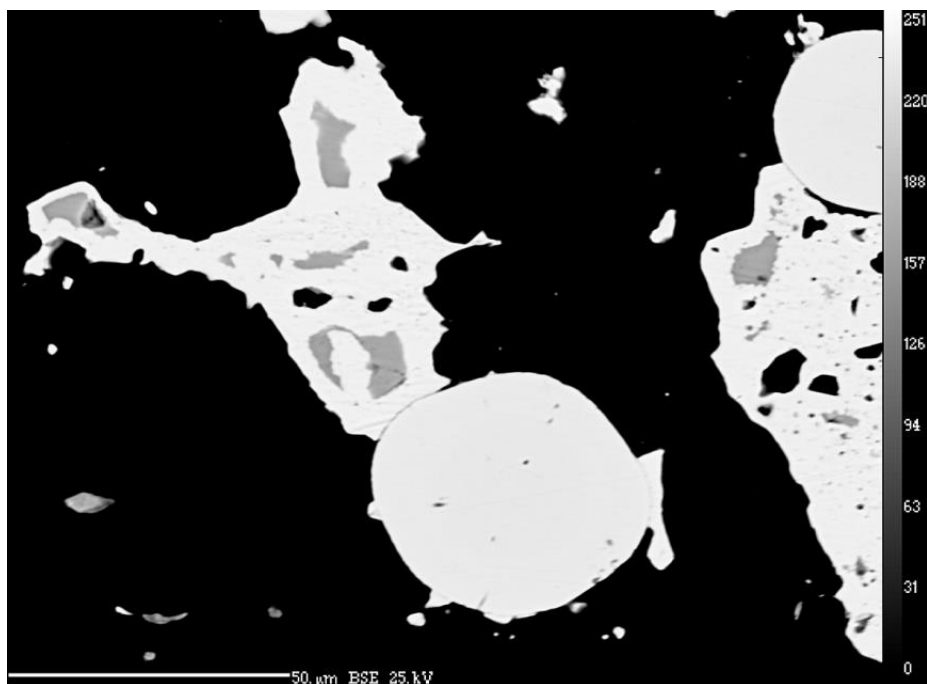
Tato fáze byla doposud známá pouze z oblasti Guizhou, z ložiska U-Hg-Mo ložiska na karbonátových žilách obsahující U-Se zrudnění (Chen et al. 1995, Jambor et al. 1996), kde byla popsána společně s Hg-extrémně bohatým hakitem, označeném v této práci jako neznámá Hg-Cu-Se fáze. V odraženém světle je fáze z Číny bílá s nažloutlým odstínem. Je zřetelně anizotropní, stejně jako v případě jako příbramského výskytu.

**Kadmoselit**, CdSe, se vyskytl pouze velmi vzácně, nalezen byl na dvou nábrusech pocházejících z jediného vzorku. V prvním nábrusu byl zjištěn jako několik alotriomorfních až idiomorfních nepravidelných zrn o velikosti maximálně 10  $\mu\text{m}$ . Je starší než tiemannit, do kterého zarůstá (obr. 62, obr. 63). V okolí byly zjištěny kulovité agregáty uraninitu. Ve druhém nábrusu kadmoselit tvoří srůsty s Cd-hakitem a tiemannitem (obr. 64, 65). Vytváří zde alotriomorfní zrna o velikosti do 40  $\mu\text{m}$ . Také zde byl zjištěn ve formě tenké tabulkovitých zrn v centrech agregátů Cd-hakitu. Vzhledem k idiomorfnímu charakteru kadmoselitu v tomto případě je zřejmé, že zatlačuje Cd-hakit a je tedy mladší (obr. 66).

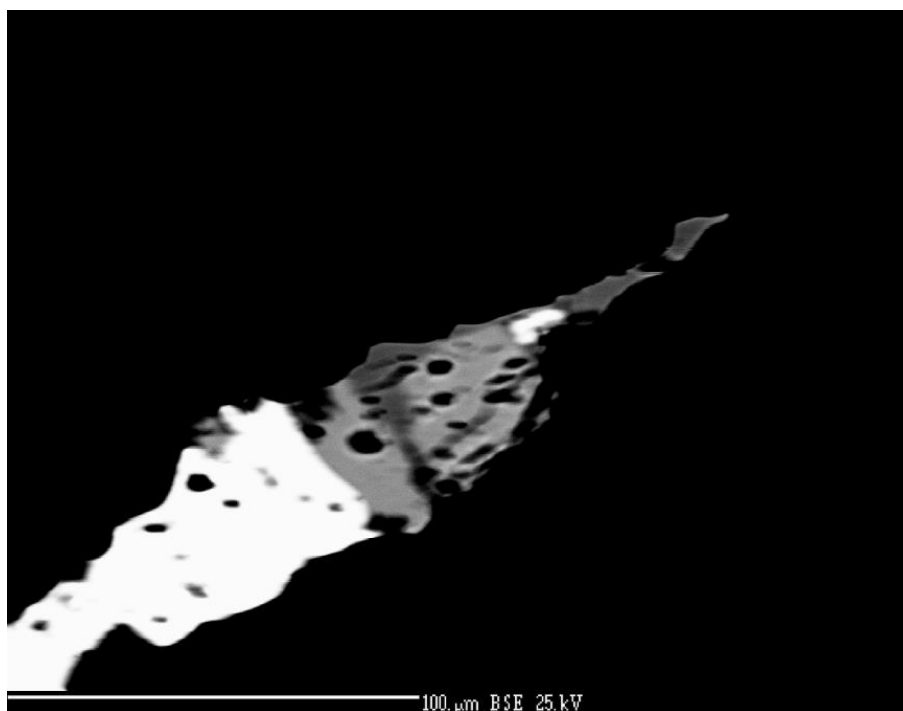


**Obr. 62** Tmavě hnědý kadmoselit zarůstající do bílého clausthalitu. V okolí jsou kulovité agregáty uraninitu, středně šedá masa náleží kalcitu. RM foto. Šířka záběru 0,21 mm. Příbram, halda š. č. 16.

V odraženém světle má kadmoselit tmavě šedou barvu (obr. 65). Má velmi slabou anizotropii.



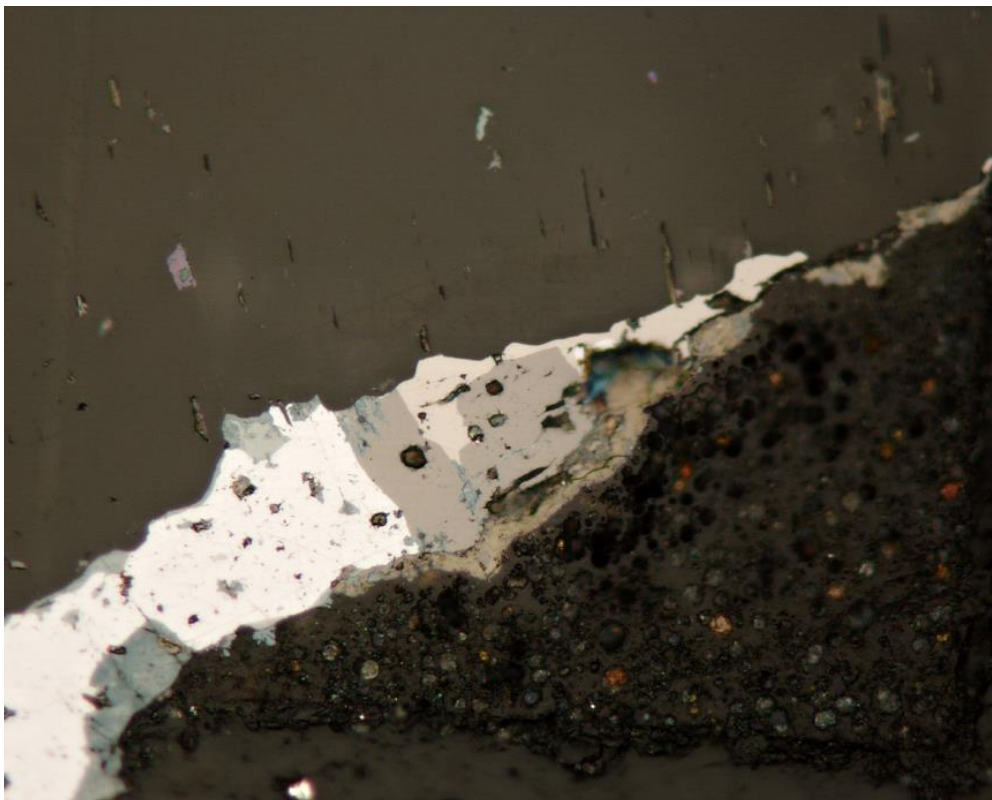
Obr. 63 Tmavě šedý kadmoselit zarůstající do bílého clausthalitu. V okolí jsou kulovité agregáty uraninitu. BSE foto. Příbram, halda š. č. 16.



Obr. 64 Středně šedý kadmoselit srůstá s tmavým Cd-hakitem a se světlým clausthalitem. BSE foto. Příbram, halda š. č. 16.

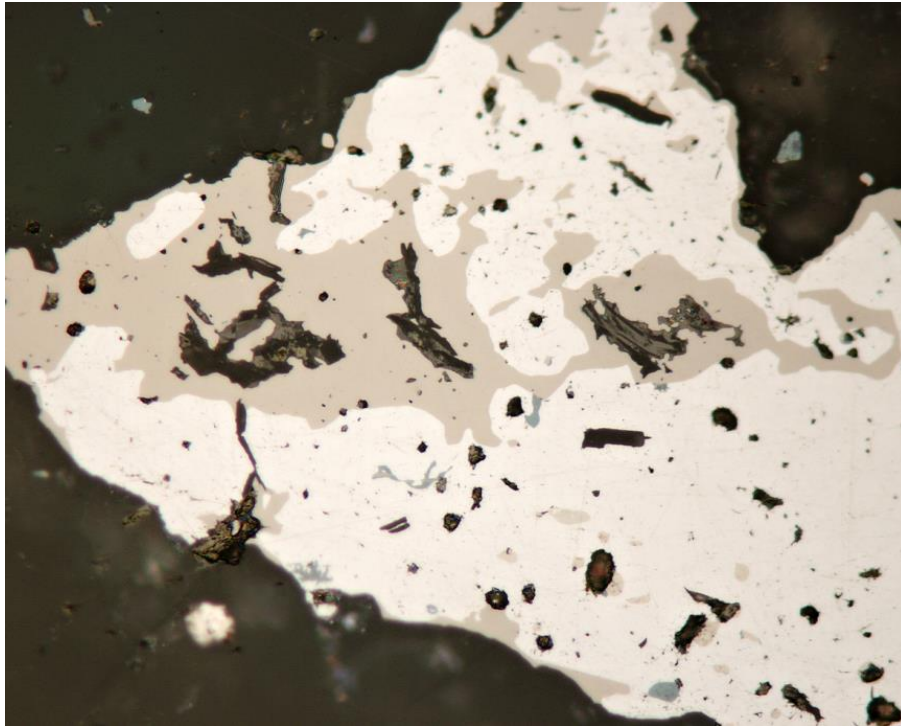
V kationové pozici se ve studovaném kadmoselitu slabě uplatňuje substituce Cd za Hg (0,01 *apfu*) a Cu (0,01–0,02 *apfu*) (tab. 25). Obsahy S v anionu jsou maximálně 0,01 *apfu*. Chemické složení je velmi podobné složení udávaném pro typový materiál z ložiska Ust' Uyok, Rusko (Bur'yanova et al. 1957). Empirický

vzorec (průměr 4 bodových analýz na bázi 2 *apfu*) je  $(\text{Cd}_{0,99}\text{Hg}_{0,01}\text{Cu}_{0,01})_{\Sigma 1,01}(\text{Se}_{0,98}\text{S}_{0,01})_{\Sigma 0,99}$ . Zvýšené obsahy Hg až 0,05 *apfu* jsou uváděny také v kadmoselitu z ložiska Tumiňico (Paar et al. 2002), kde byly navíc zjištěny Cd-Hg-Se fáze o proměnlivém chemickém složení, které mohou představovat teoretické přechodné členy v hypotetické izomorfní řadě CdSe-HgSe. Zde je však nutné zmínit, že kadmoselit a tiemannit nejsou izostrukturální. Graf obsahů Hg a Cd pro kadmoselit, tiemannit a greenockit je v grafu na obr. 67.

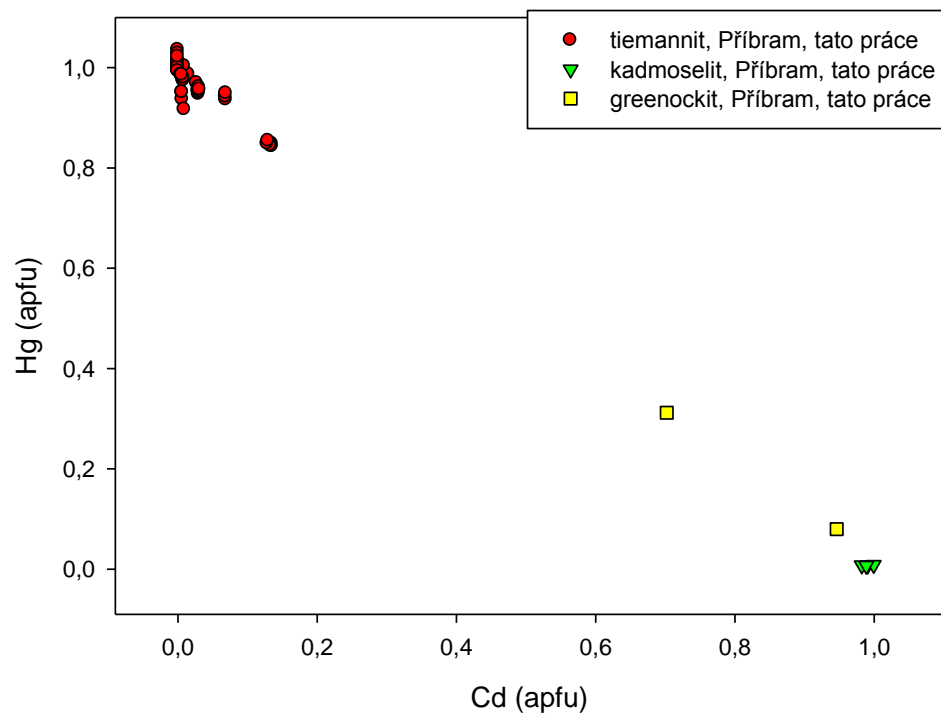


**Obr. 65** Tmavě šedý kadmoselit srůstá s bílým clausthalitem a narůžovělým Cd-hakitem. RM foto. Šířka záběru 0,21 mm. Příbram, halda š. č. 16.

Kadmoselit je obecně velmi vzácný minerál. Kromě typové lokality, vanaduran-selenového ložiska Ust' Uyok, Sibiř, Rusko (Bur'yanova et al. 1957), je znám pouze jeho výskyt v žilném hydrotermálním ložisku Tumiňico (Paar et al. 2002).

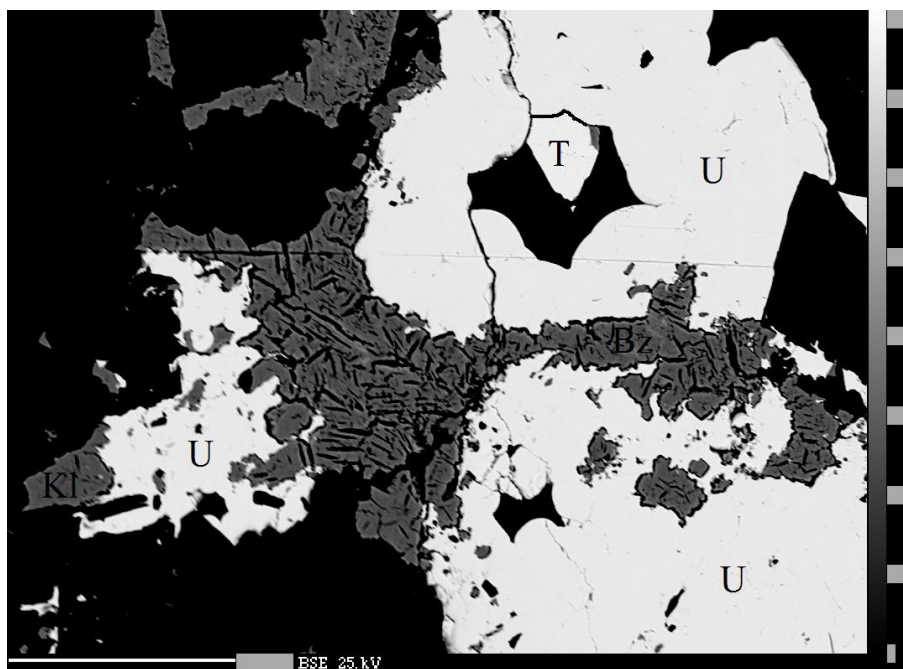


Obr. 66 Tmavě šedý kadmoselit zarůstá do center Cd-hakitových světleji hnědých agregátů srůstajících s clausthalitem. RM foto. Šířka záběru 0,21 mm. Příbram, halda š. č. 16.



Obr. 67 Graf obsahů Cd a Hg (apfu) pro tiemannit, greenockit a kadmoselit.

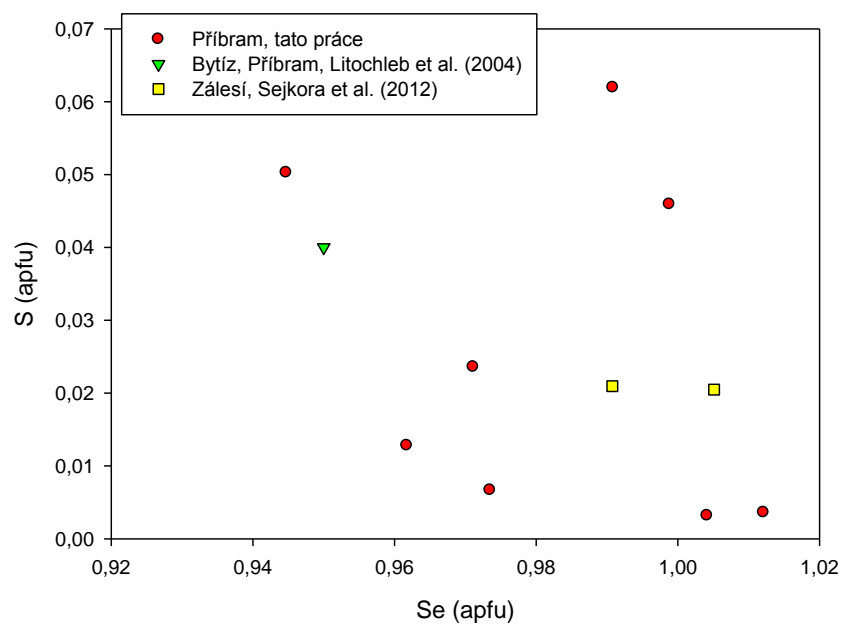
**Klockmannit**, CuSe, se vyskytuje na příbramském ložisku velmi vzácně. Byl zde zjištěn pouze na několika vzorcích ve formě alotriomorfních zrn složených z velmi tenkých lamelárních krystalů, které může tvořit více druhů Cu-selenidů. Tvoří vzácná alotriomorfní zrna o velikosti až 30 μm srůstající s uraninitem v asociaci s tiemannitem a berzelianitem (obr. 68).



Obr. 68 Tmavé Cu-selenidy reprezentují klockmannit (Kl) a berzelianit (Bz). Idiomorfne vyvinutý krystal tiemannitu (T) narůstá v dutině uraninitu (U). BSE foto. Příbram halda š. č. 16.

V odraženém světle je modrý. Je anizotropní a silně bireflexní.

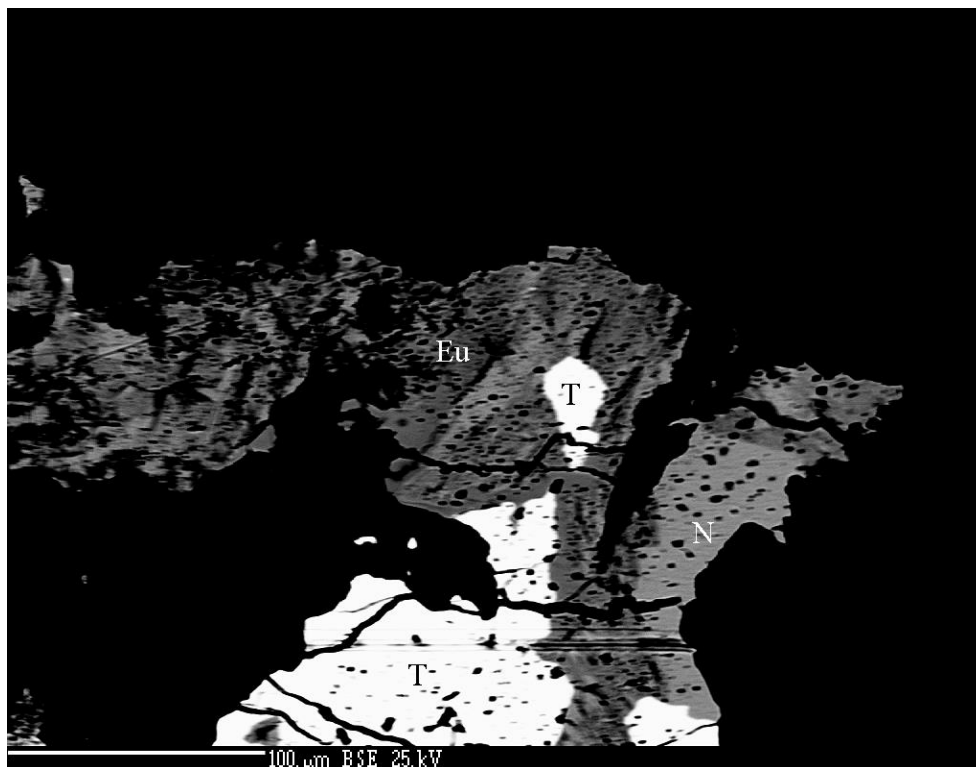
Chemicky je klockmannit z Příbrami nehomogenní, na kationové pozici se často objevují zvýšené obsahy Ag (0,00 – 0,03 *apfu*) (Tab. 26). Kolísá ale také poměr Cu/Se, což je zřejmě dáno vzájemně neodlišitelnými mikrosrůsty s dalšími Cu-selenidy. V anionové pozici se kromě velmi mírně zvýšených obsahů Te a dominantního Se vyskytují průběžně zvýšené obsahy S (0,00–0,06 *apfu*). Empirický vzorec klockmannitu na bázi 2 *apfu* (průměr z 9 analýz) je  $(\text{Cu}_{0,98}\text{Ag}_{0,01})_{\Sigma 0,99}(\text{Se}_{0,98}\text{S}_{0,03})_{\Sigma 1,01}$ . Graf obsahů Se vs. S klockmannitu z různých lokalit ČR je na obr. 69. Graf závislosti anionů a kationů pro jednotlivé CuSe fáze je uveden na obr. 13.



**Obr. 69** Graf obsahů Se a S (v *apfu*) pro klockmannit.

Na vzorku popisovaném z Příbrami Litochlebem et al. (2004) tvoří klockmannit 90 % zrn a agregátů selenidů. Jeho alotriomorfní zrna mají velikost do 70 x 150  $\mu\text{m}$ , někdy až do 1 mm a místy uzavírají drobné útvary staršího umangitu a athabascaitu. Nejvyšší obsahy S z tohoto výskytu uvádí Litochleb et al. (2004) až 0,07 *apfu*.

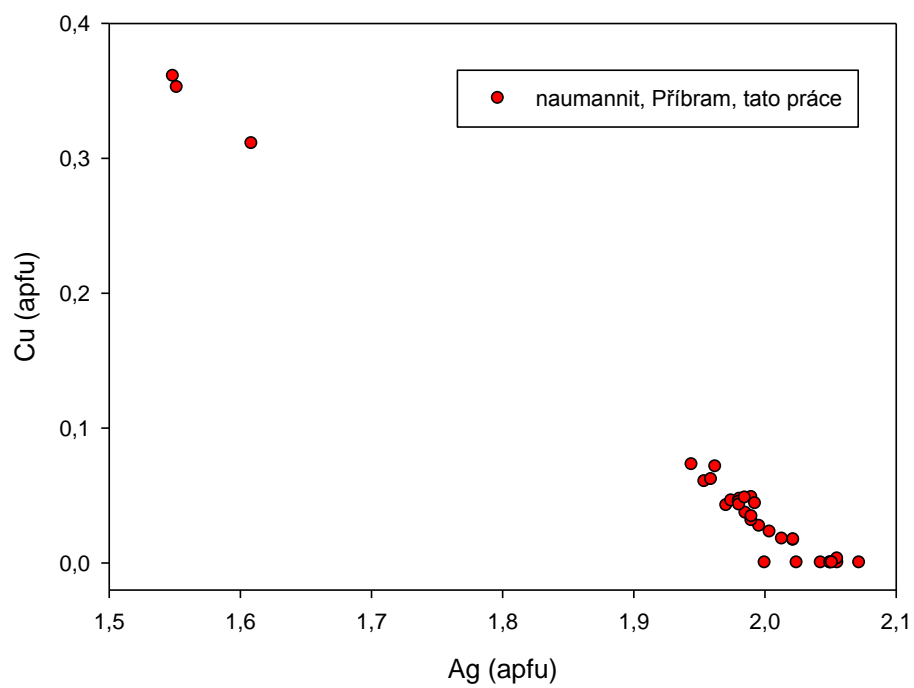
**Naumannit**  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , byl zjištěn pouze v omezeném počtu nábrusů, lokálně se však vyskytl relativně hojně. Nejzajímavější je výskyt naumannitu v až 40  $\mu\text{m}$  velkých alotriomorfních zrnech (obr. 70). V asociaci s nimi se vyskytují lamelární nehomogenní srůsty Ag-Cu-Se fáze.



Obr. 70 Nejsvětlejší tiemannit (T) srůstá s tmavou silně zonální AgCuSe fází (Eu) blízko eukairitu. Středně světlá zrna náleží naumannitu (N). Naumannit a AgCuSe fáze jsou produktem rozpadu neznámé AgCuSe fáze. BSE foto. Příbram, halda š. č 16.

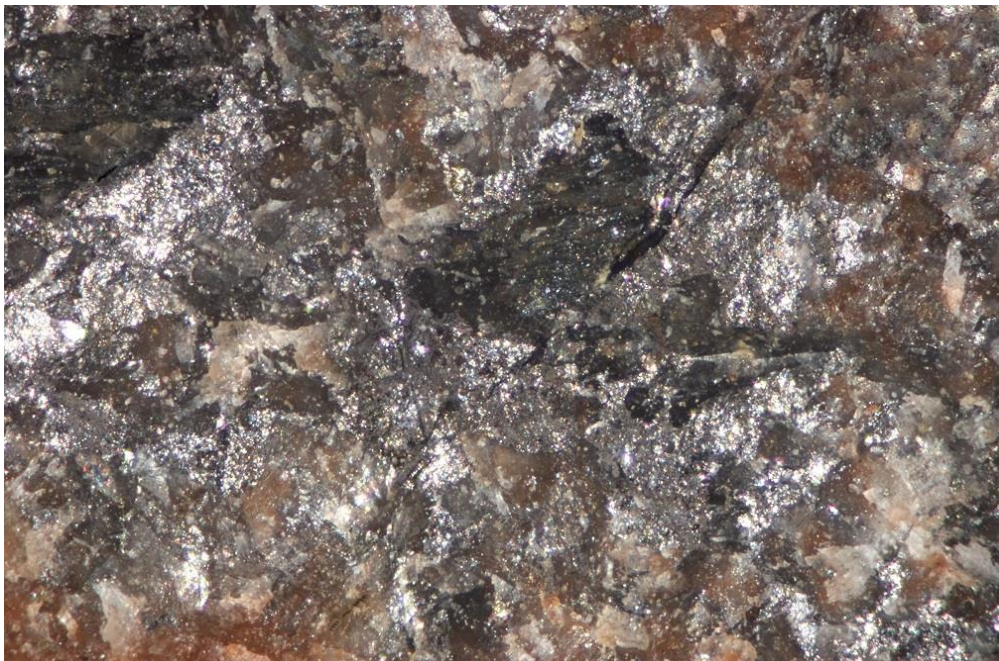
V odraženém světle je naumannit šedý, slabě anizotropní.

Chemicky jsou naumannity z Příbrami většinou poměrně homogenní, pouze mírně zvýšené obsahy vykazují Cd, Hg, As a Te (tab. 27). Výjimečně byly zjištěny poměrně vysoké obsahy Cu, a to až do 8,33 hm. % (0,36 at. %). Empirický vzorec naumannitu (průměr z 30 analýz) přepočítaný na bázi 3 *apfu* je  $(\text{Ag}_{1,96}\text{Cu}_{0,06})_{\Sigma 2,02}\text{Se}_{0,97}$ . Graf obsahů Ag a Cu je zobrazen na obr. 71. Negativní korelace obou prvků je z grafu zřetelně patrná.



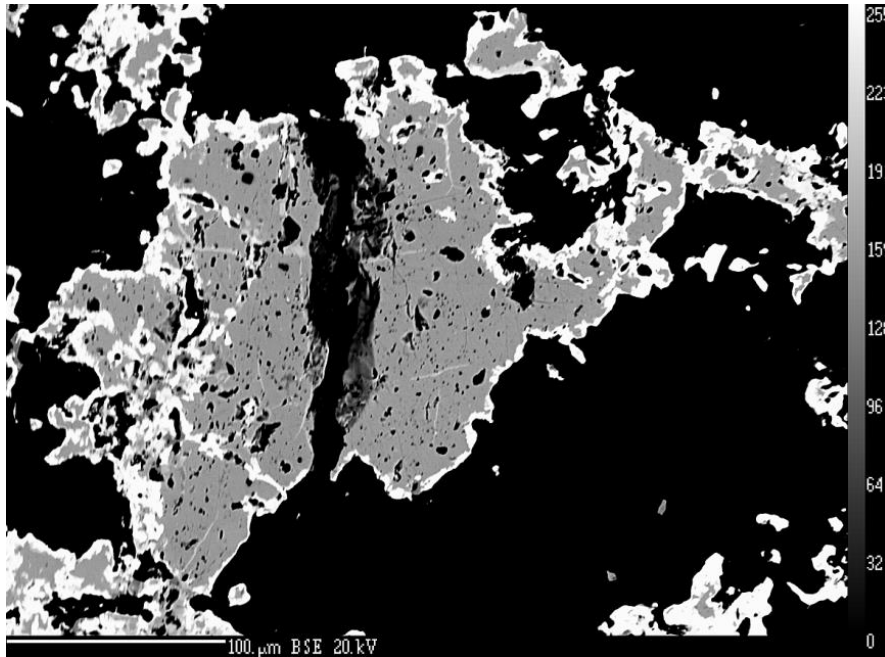
Obr. 71 Graf obsahů Ag vs. Cu (*apfu*) pro naumannit

**Permingeatit**,  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ , byl vzácně nalezen jako alotriomorfní zrna o velikosti až 1 mm, které tvoří srůsty v nahnědlém nebo černém mladším kalcitu v asociaci s chalkopyritem, hematitem, uraninitem, löllingitem, clausthalitem, hakitem, berzelianitem, umangitem a eskebornitem (Škácha et al. 2014) (obr. 72). Permingeatitová zrna mají často tenký lem clausthalitu (obr. 73). Agregáty permingeatitu mají makroskopicky bronzově hnědou barvu s nažloutlým odstínem vykazující silný kovový lesk. Uraninit se na vzorku vyskytuje lokálně velmi hojně jako typické kolomorfní agregáty se silným polokovovým leskem.



**Obr. 72** Nažloutlý čerstvý permingeatit srůstá se stříbrným clausthalitem a zarůstá do hnědočerveného karbonátu. Šířka záběru 2,5 mm. Halda šachty č. 11A.

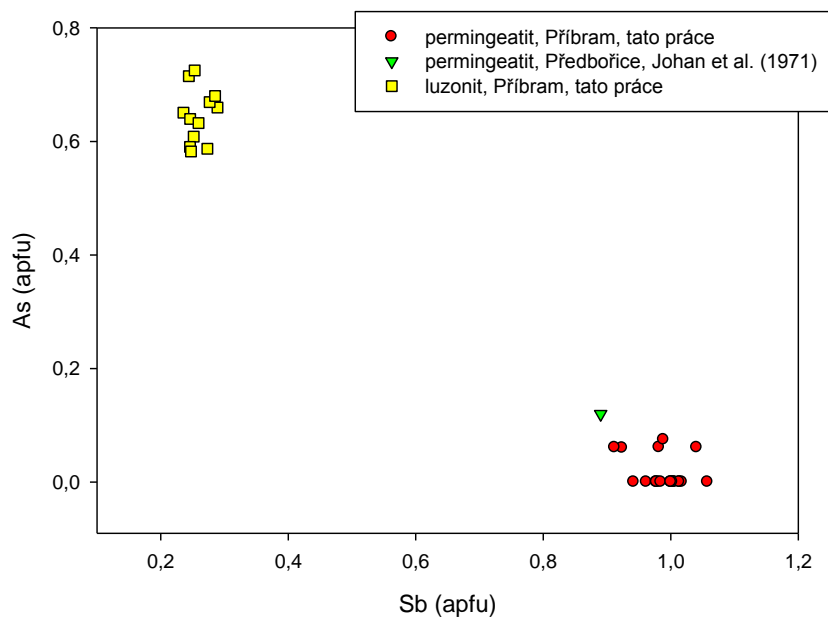
Škáchou et al. (2014) publikovaná mikrosondová data permingeatitu z Příbrami indikují částečnou Se - S substituci odpovídající pevnému roztoku permingeatit – famatinit,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ . Kromě obsahů Cu, Sb, Se a S, byly zjištěny pouze minoritní obsahy Fe, které nevýrazně koreluje s Cu. Spíše je však pravděpodobná substituce  $\text{CuFe}$ , podobně jako ve stanninu. Empirický vzorec S-bohatého permingeatitu (průměr z 10-ti bodových analýz na bázi  $\text{Sb}+\text{Cu}+\text{Fe}+\text{Se}+\text{S} = 8 \text{ apfu}$ ) je  $(\text{Cu}_{3,00}\text{Fe}_{0,04})_{\Sigma 3,04}\text{Sb}_{0,99}(\text{Se}_{3,74}\text{S}_{0,23})_{\Sigma 3,97}$ . Z grafu *apfu* Sb vs. As (obr. 74) a grafu *apfu* Se vs. S (obr. 75) je zřejmá negativní korelace porovnávaných prvků. Pozorovaná zrna permingeatitu nevykazují žádnou zonalitu.



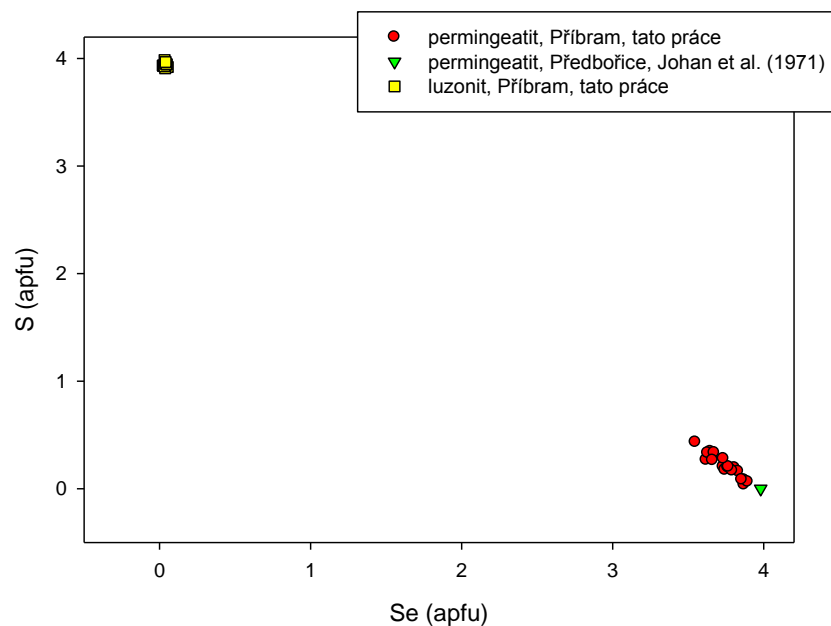
Obr. 73 Tmavě šedé alotriomorfní agregáty permingeatitu zatlačované clausthalitem zarůstající do kalcitu. BSE foto. Příbram, halda š. č. 11A.

Při studiu dalších vzorků měřených po publikování práci Škáchy et al. (2014) byly dále zjištěny permingeatity obsahující kromě S ještě malé množství As (až 0,08 *apfu*). Empirický vzorec ze všech analýz permingeatitu (průměr z 20-ti analýz na bázi  $\text{Sb}+\text{Cu}+\text{Fe}+\text{Ag}+\text{Se}+\text{S} = 8 \text{ apfu}$ ) je  $(\text{Cu}_{2,99}\text{Fe}_{0,04})_{\Sigma 3,03}(\text{Sb}_{0,99}\text{As}_{0,02})_{\Sigma 1,01}(\text{Se}_{3,74}\text{S}_{0,22})_{\Sigma 3,96}$  (tab. 28).

Difrakční prášková data (Škácha et al. 2014) jsou uvedena v tab. 29. Zpřesněné mřížkové parametry  $a = 5,6323(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,2354(7) \text{ \AA}$ ,  $V = 356,41(2) \text{ \AA}^3$  (pro prostorovou grupu  $I42m$ ) permingeatitu z Příbrami jsou podobné datům uváděným Johanem et al. (1971) pro permingeatit z typové lokality Předbořice (tab. 30) a jsou nižší ve srovnání se syntetickým analogem permingeatitu publikovaným Pfitznerem (1994). Z publikovaných dat vyplývá, že zvýšené obsahy As a S vedou ke snižování objemu základní buňky.



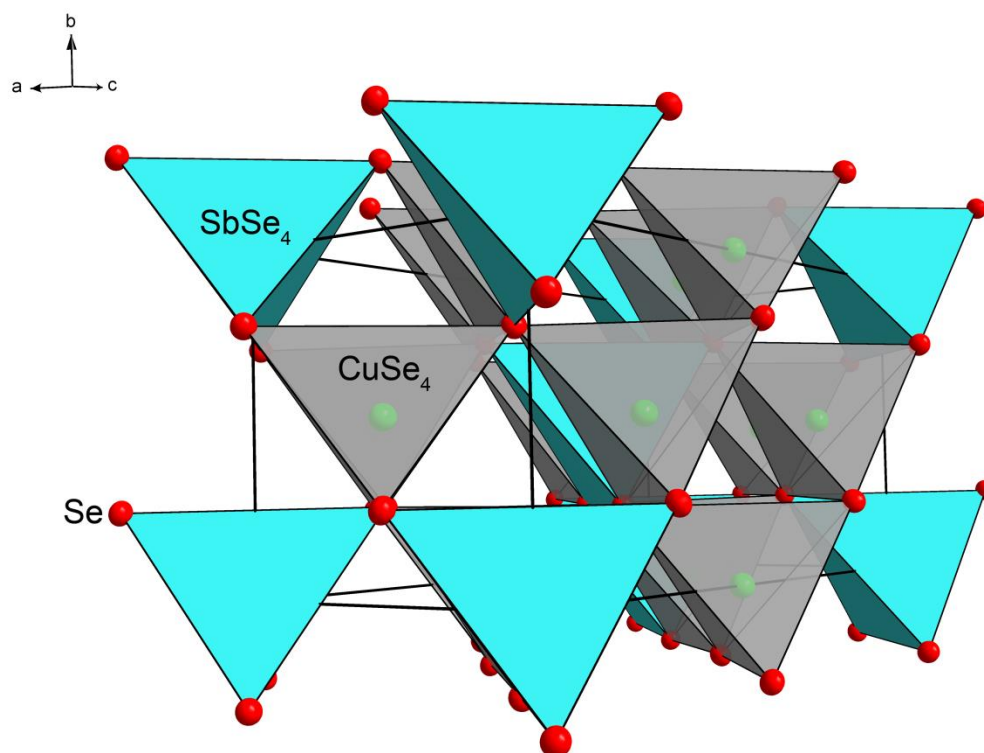
Obr. 74 Graf obsahů Sb a As (apfu) pro permingeatit a luzonit z Příbrami.



Obr. 75 Graf obsahů Se vs. S (apfu) pro permingeatit a luzonit z Příbrami.

Ve struktuře permingeatitu (Pfitzner 1994) jsou tetraedry  $\text{SbSe}_4$  a  $\text{CuSe}_4$  vázány sdílením vrcholů polyedrů (obr. 76). Primitivní spektroskopická buňka obsahuje tři atomy Cu, jeden atom Sb a 4 atomy Se. Neredukovatelné reprezentace, odpovídající celkovému počtu normálních vibračních módů (na Brillounově zóně,  $k = 0$ ) jsou  $\Gamma_{\text{red}} = 2A_1(\text{R}) + A_2(-) + 2B_1(\text{R}) + 5B_2(\text{IR},\text{R}) + 7E(\text{IR},\text{R})$ , přičemž IČ a Ramanova aktivita je vyjádřena zkratkami v závorkách. Celkový počet stupňů

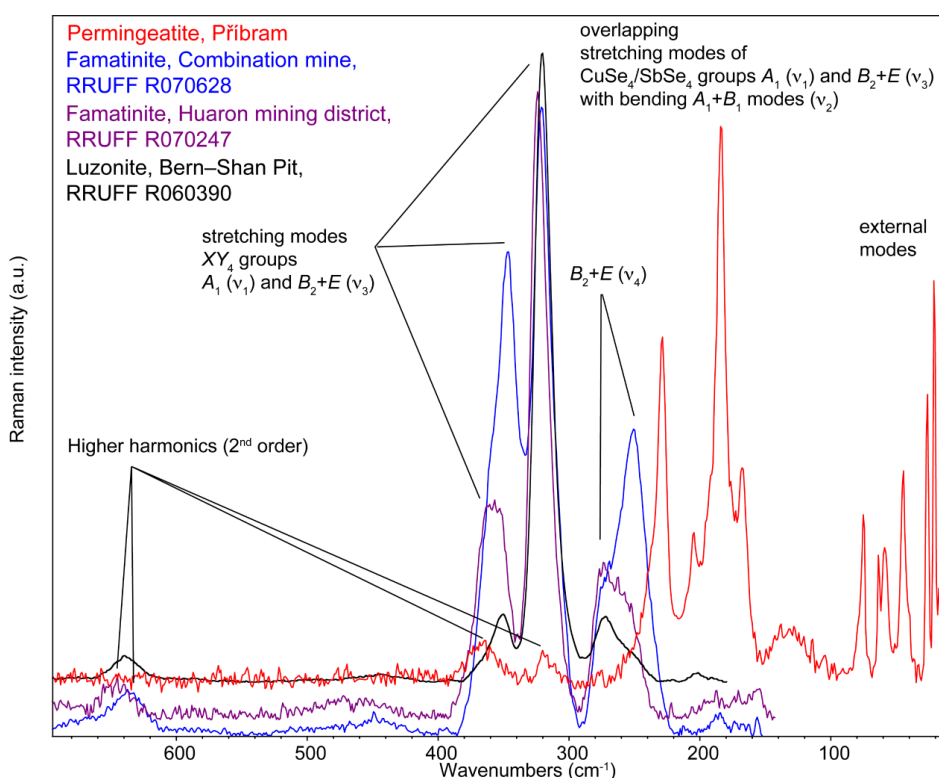
volnosti je poloviční (24 z 48), díky tomu že v prostorově centrované buňce tetragonální grupy  $I42m$  je počet atomů poloviční.



**Obr. 76** Krystalová struktura permingeatitu (podle Pfitznera 1994) v generální projekci, ukazující vzájemně pospojované tetraedry  $\text{CuSe}_4$  (šedé) a  $\text{SbSe}_4$  (modré). Cu atomy jsou zelené, Se atomy červené. Hrany základní buňky jsou vyznačeny černou čarou.

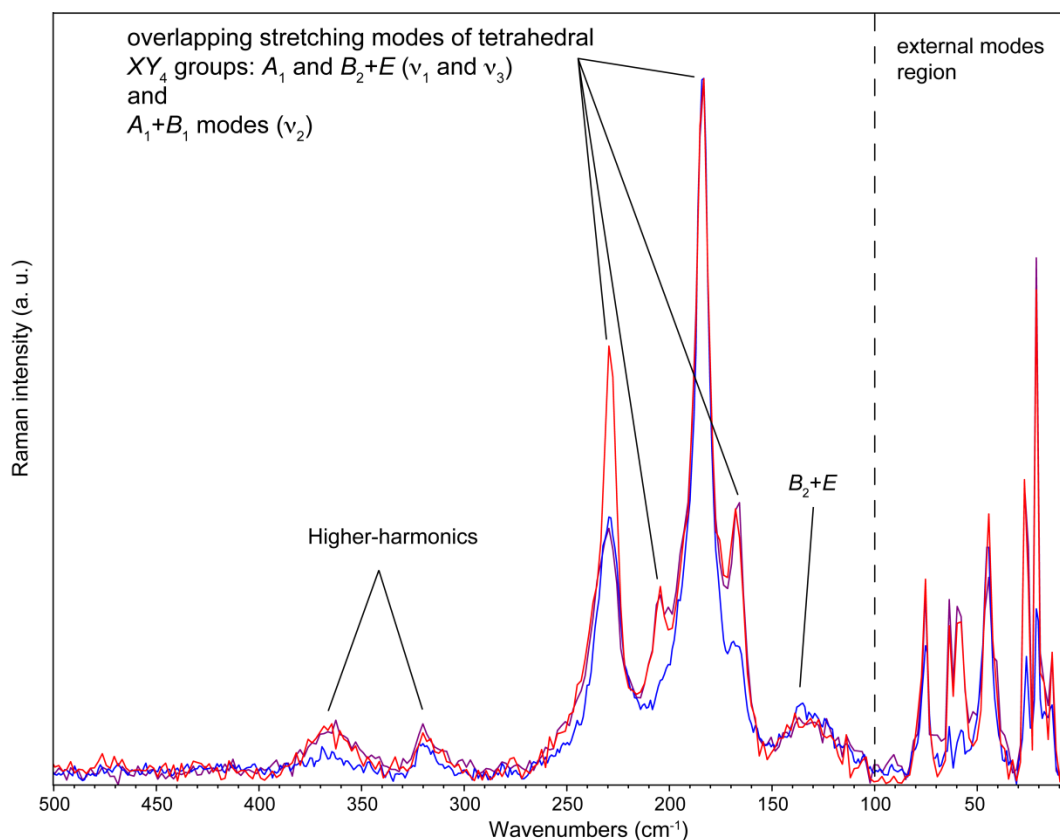
Jeden B2 a jeden E mód odpovídá translacím (odpovídajícím třem akustickým módům) a mód A2 (neaktivní) a E odpovídají rotacím. Proto tedy počet opticky aktivních vibračních módů odpovídá  $\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1 + A_2 + 2B_1 + 4B_2 + 6E$ , kde E módy jsou dvojnásobně degenerované, a celkový počet stupňů volnosti je 21. Celkově tedy až 14 aktivních módů lze očekávat v Ramanově spektru permingeatitu, odpovídající vibracím jednoho tetraedru  $\text{SbSe}_4$  a jednoho tetraedru  $\text{CuSe}_4$ . Orientace odpovídajících tensorů Ramanovsky aktivních módů lze nalézt v tab. 31. Výsledky dekompozice (band-component analysis) experimentálně získaných spekter permingeatitu, ve srovnání s famatinitem a luzonitem (obr. 77), jsou uvedeny v tab. 32. Dominantními znaky ve spektrech permingeatitu je přítomnost silných vibračních pásů v rozmezí  $250\text{--}150\text{ cm}^{-1}$ . Vibrace ležící pod  $100\text{ cm}^{-1}$  lze pokládat již za externí, mřížkové módy, translace Cu a Sb atomů, vibrace nad  $100\text{ cm}^{-1}$  pak za interní módy

tetraedrů Se (obr. 78). Podle Nakamota (1986) lze přiřadit tyto vibrační pásy valenčním vibracím tetraedru  $(\text{Sb/Cu})\text{Se}_4$ .



**Obr. 77 Ramanovské spektrum permingeatitu v porovnání s famatinitem a luzonitem. Spektra byla pro přehlednost vertikálně posunuta.**

Atomy Cu obsazují dvě symetricky neekvivalentní pozice v krystalové struktuře a tvoří dva typy tetraedrů s odlišnými délkami vazeb v těchto polyedrech. Tyto dvě neekvivalentní pozice také ovlivňují počet externích vibračních módů. Vnitřním vibračním módům „volných“ (idealizovaných, nezapojených ve vazebných interakcích krystalového pole) molekul/polyedrů odpovídají dle Nakamota (1986):  $\nu_1$  ( $A_1$ , symetrická valenční vibrace), dublet  $\nu_2$  ( $E$ , dvojnásobně degenerovaná deformační vibrace), triplet  $\nu_3$  ( $F_2$ , trojnásobně degenerovaná antisymetrická valenční vibrace) a  $\nu_4$  ( $F_2$ , trojnásobně degenerovaná antisymetrická deformační vibrace). V případě tetragonální symetrie dochází k rozštěpení dubletu  $E$  na komponenty  $A_1+B_1$  a triplet  $F_2$  na  $B_2 + E$ . Nicméně v případě struktury permingeatitu tetraedry nejsou izolovány, přesto však takovýto idealizovaný případ vhodně poslouží k přiřazení jednotlivých typů vibrací ve spektru.

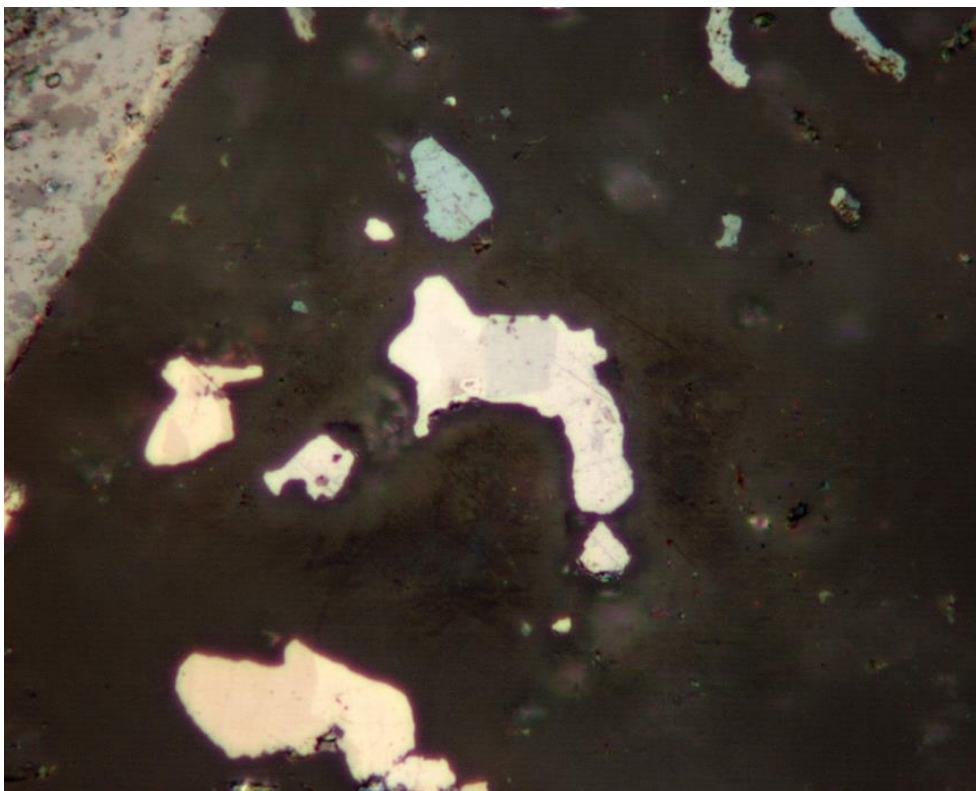


**Obr. 78 Ramanovská spektra permingeritu z Příbrami z 3 různých míst na analyzovaném zrně (indikované různými barvami čar). Důležité prvky spektra jsou komentované přímo v obrázku.**

Z literárních údajů je známo, že spektra famatinitu obsahují vibrační módy  $\nu_1$  ( $A_1$ ),  $\nu_3$  ( $B_2+E$ ) s frekvencemi okolo  $366$  a  $380\text{ cm}^{-1}$ , odpovídající právě vibracím tetraedrů  $(\text{Sb/Cu})\text{Se}_4$  (Nakamoto 1986). Substituce atomů S za Se ve struktuře permingeritu vede k podstatnému snížení frekvencí odpovídajících vibrací (více než o  $100\text{ cm}^{-1}$ , pozorovaných v tetraedrech  $\text{Nb}(\text{S/Se})_4$  a  $\text{Mo}(\text{S/Se})_4$ ; Nakamoto 1986). Tento jev byl obdobně potvrzen a pozorován v experimentálních spektrech permingeritu:  $\nu_1$  ( $A_1$ )  $\sim 180\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3$  ( $B_2+E$ )  $\sim 220\text{ cm}^{-1}$ . Vibrační mód symetrie  $A_1$  by neměl být citlivý s ohledem na typ centrálního atomu daného tetraedru, nicméně antisymetrické módy ( $B_2+E$ ) ano (měly by být výrazně odlišeny díky přítomnosti Cu a Sb). Vzhledem k tomu, že atom Cu je téměř dvakrát tak lehčí (atomová váha) než Sb, můžeme v tomto případě očekávat přítomnost vyšších vibračních frekvencí v případě, že jsou přítomné atomy Cu. Další závěry nelze příliš činit, jde spíše o spekulace, a to díky tomu, že se zde nejedná o izolované tetraedry, nýbrž o jednotky zapojené do systému vazeb, kde se jednotlivé, jinak diskrétní energie vibrací (v plynné fázi) navzájem překrývají a kombinují. Plně symetrické módy  $A_1$  náleží valenčním vibracím atomů Se. Ve spektrech famatinitu a luzonitu (obr. 77) vykazují nejvyšší

Ramanovské intenzity, tedy pás s nejvyšší intenzitou,  $\sim 185 \text{ cm}^{-1}$ , je přiřaditelný symetrické valenční vibraci  $\nu_1 (A_1)$   $(\text{Cu/Sb})\text{Se}_4$ . Pás okolo  $\sim 130 \text{ cm}^{-1}$  byl přiřazen deformační vibraci  $\nu_4$ , neboť je nízké intenzity a leží v oblasti nižších vlnočtů. Vzhledem k tomu, že nebylo možné určit krystalografickou orientaci zrn permingeatitu ve studovaném nábrusu, nebylo ani možné přesně určit charakter (symetrii) jednotlivých vibrací. Proto je přiřazení vibrací ležících v nízkých vlnočtech pouze orientační. Externí (vnější) módy zahrnují translace,  $B_2+E$  (RA aktivní) a librace,  $A_2 + E$  (kde  $A_2$  je aktivní pouze v IČ). Je možné spekulovat, že librace pocházejí od pohybu Se atomů koordinovaných k Cu a/nebo k Sb. Na obr. 78 je patrné, že v této oblasti nízkých vlnočtů (energií), je rozlišeno několik vibračních pásů, přičemž pásy na  $\sim 60 \text{ cm}^{-1}$  a  $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$  odpovídají emisním liniím laseru použitého pro buzení Ramanovského signálu. Pásy v nejnižší oblasti nelze věrohodně přiřadit díky absorpční hraně použitého NEXT filtru a snížené schopnosti filtrace pod  $20 \text{ cm}^{-1}$ , blízko Rayleighova rozptylu. Ramanovské pásy na 78, 75, 45 a  $40 \text{ cm}^{-1}$  mohou být přiřazeny k vnějším módům – translacím a libracím. Přiřazení pásu nízké intenzity na  $51 \text{ cm}^{-1}$  je diskutabilní, nicméně může být přiřazen k translačnímu módu symetrie  $B_2$ .

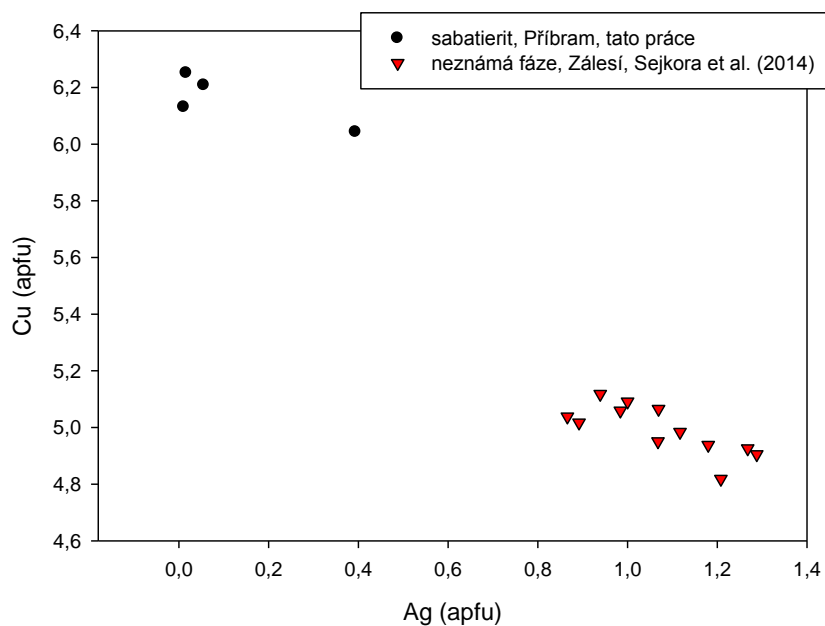
**Sabatierit**,  $\text{Cu}_6\text{TlSe}_4$ , byl poprvé popsán Johanem et al. (1978) z ložiska Bukov, přičemž charakterizuje fázi s idealizovaným vzorcem  $\text{Cu}_6\text{TlSe}_4$ . Nové výzkumy ukázaly na nesrovnalosti mezi chemickým složením této fáze a práškovým difrakčním záznamem (Berger 1987). V Příbrami byl zjištěn jako jediné alotriomorfni zrna o velikosti cca 30  $\mu\text{m}$  srůstající s bukovitem (obr. 79).



**Obr. 79** Hnědošedý sabatierit srůstá s tmavě šedým bukovitem. RM foto. Šířka záběru 0,105 mm. Příbram, halda š. č. 16.

V odraženém světle je krémově bílý s narůžovělým odstínem, ostatní vlastnosti nebylo možné pro malé rozměry zrna pozorovat.

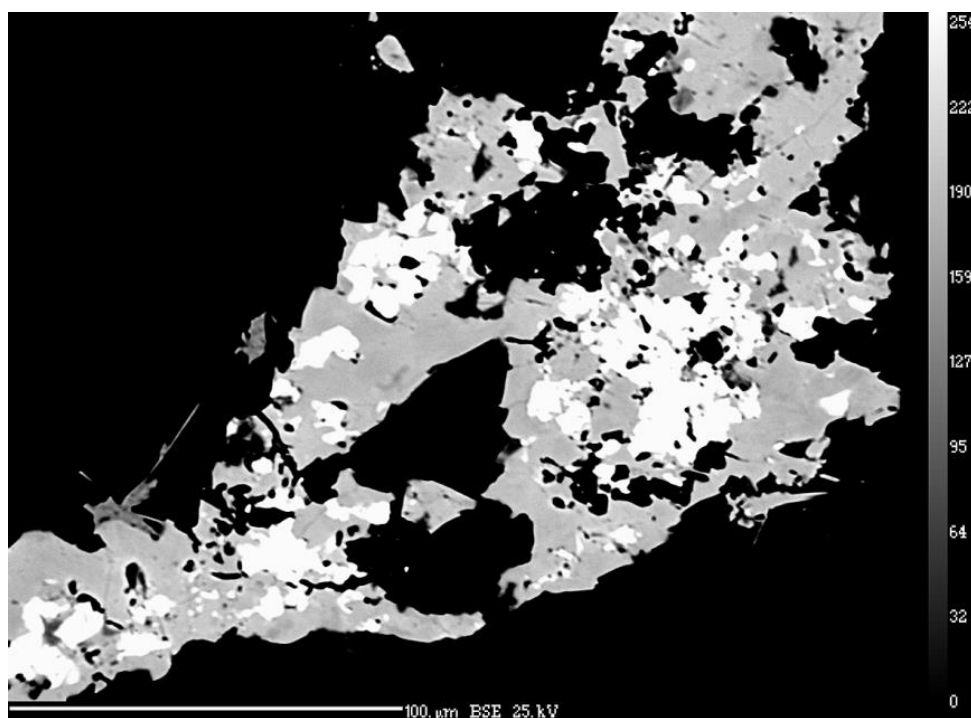
Při studiu chemického složení byly vedle dominantních Tl, Cu Se zjištěny zejména Ag (0,01 – 0,39 *apfu*), Fe (0,01-0,03 *apfu*) a S (0,01 – 0,03 *apfu*) (tab. 33). Empirický vzorec sabatieritu na bázi 11 *apfu* (průměr ze 4 analýz) je  $\text{Cu}_{6,16}(\text{Tl}_{0,92}\text{Ag}_{0,12}\text{Fe}_{0,02})_{\Sigma 1,06}(\text{Se}_{3,67}\text{S}_{0,12})_{\Sigma 3,79}$  a odpovídá původní fázi popisované Johanem et al. (1978).



**Obr. 80** Graf obsahů závislosti Ag a Cu (*apfu*) pro sabatierit a nepojmenovanou Ag-Cu-Tl-Se fázi ze Zálesí.

Nezvyklý je vysoký obsah Ag zjištěný zvláště v případě jedné bodové analýzy sabatieritu (tab. 33). Tato analýza se blíží svým složením nepojmenovanému Ag-Cu-Tl selenidu popsaném Sejkorou et al. (2004) ze Zálesí. Z grafu Ag vs. Cu (obr. 80) pro fáze z Příbrami a Zálesí je zřejmá negativní korelace mezi těmito prvky.

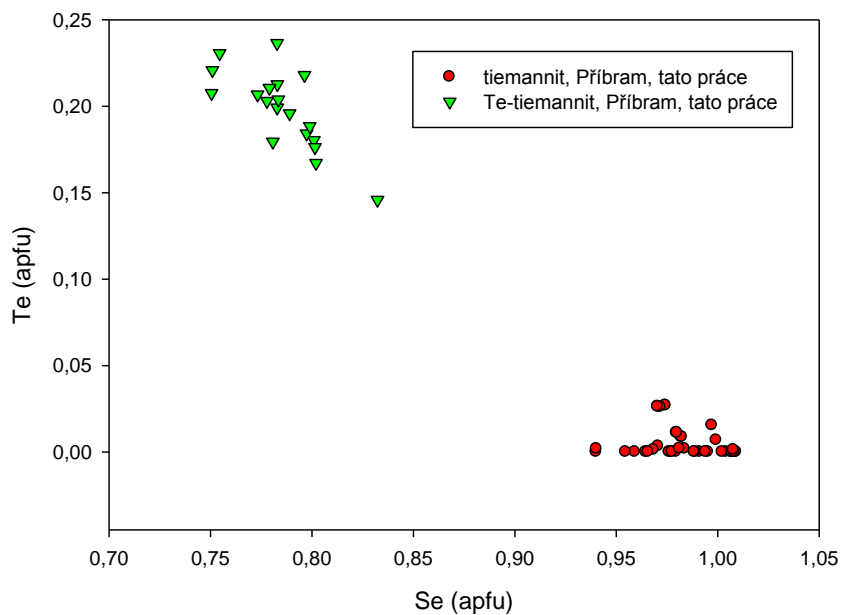
**Tiemannit**, HgSe, je v Příbrami jedním z hojnějších minerálů obsahujících selen. Vytváří až 500 μm velká šedá alotriomorfní zrna zarůstající do kalcitu a těsně asociující s dalšími selenidy. Vyskytl se například ve srůstech s brodtkorbitem, eukairitem, zarůstá do minerálů tetraedritové skupiny (obr. 81), selenového analogu chalkostibitu, a AgCuSe rozpadových produktů blízkých eukairitu. Je mladší než brodtkorbit, který zatlačuje (obr. 19).



Obr. 81 Nejstarší světlý tiemannit vrůstá do šedého hakitu, vlevo dole jehlice nejmladšího antimonselitu. BSE foto. Příbram, halda š. č. 16.

V odraženém světle je šedý, izotropní.

Chemické složení studovaného tiemannitu vykazuje kromě dominantního Hg, časté obsahy Ag (0,00-0,03 *apfu*), Cd (0,00-0,14 *apfu*), As (0,00-0,01 *apfu*) a Cu (0,00-0,05 *apfu*) (tab. 34). V anionové pozici vystupuje kromě dominantního Se také S v rozmezí 0,00-0,02 *apfu*. Empirický vzorec studovaného tiemannitu (na bázi 2 *apfu*, průměr ze 41 analýz) je  $(\text{Hg}_{0,96}\text{Cd}_{0,04}\text{Cu}_{0,01})_{\Sigma 1,01}(\text{Se}_{0,98}\text{S}_{0,01}\text{Te}_{0,01})_{\Sigma 1,00}$ .

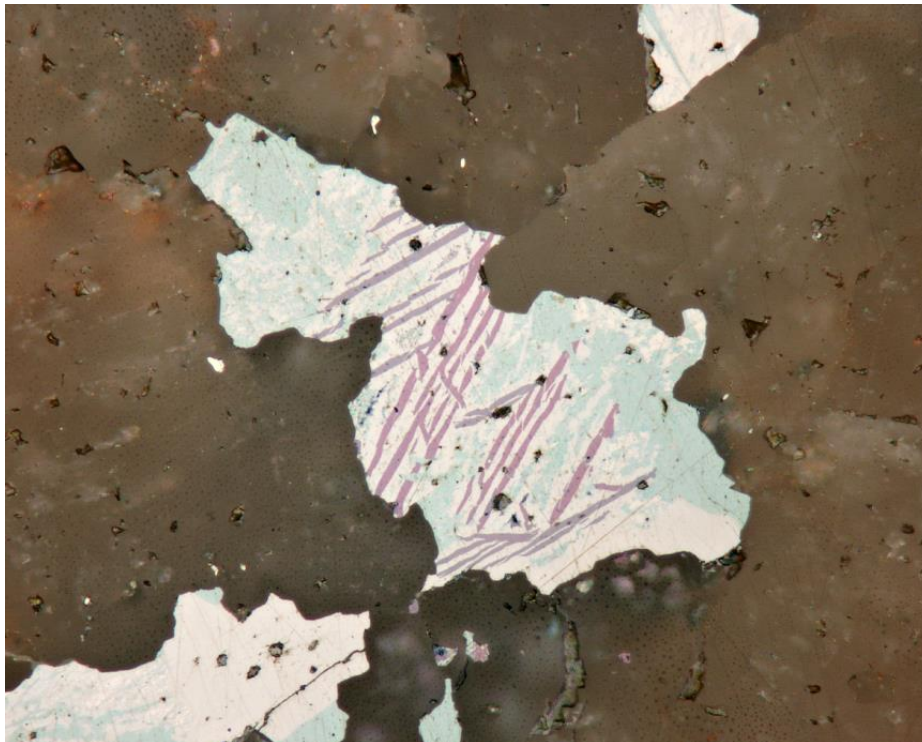


**Obr. 82** Graf obsahů Se a S (v *apfu*) pro tiemannit a Te-bohatý tiemannit z Příbrami.

Na jediném vzorku byl nalezen i anomální, Te-bohatý tiemannit. Kromě výrazně zvýšených obsahů Te (0,15-0,24 *apfu*) byly zjištěny také zvýšené obsahy Cu (0,03-0,12 *apfu*) (tab. 35). Tellur v tiemannitu substituuje Se (obr. 82). Empirický vzorec studovaného Te-tiemannitu (na bázi 2 *apfu*, průměr z 19 analýz) je  $(\text{Hg}_{0,93}\text{Cd}_{0,01}\text{Cu}_{0,07})_{\Sigma 1,01}(\text{Se}_{0,79}\text{Te}_{0,20})_{\Sigma 0,99}$ .

Zvýšené obsahy Cu až 0,17 hm. % a Cd až 0,15 hm. % jsou uváděny v tiemannitu z ložiska Tumiñico, Argentina (Paar et al. 2002). Te-bohatý tiemannit zřejmě představuje přechodový člen minerálů sfaleritové skupiny: tiemannitu – coloradoitu. Vysoké obsahy Te v tiemannitu nejsou v dostupné literatuře zmiňovány.

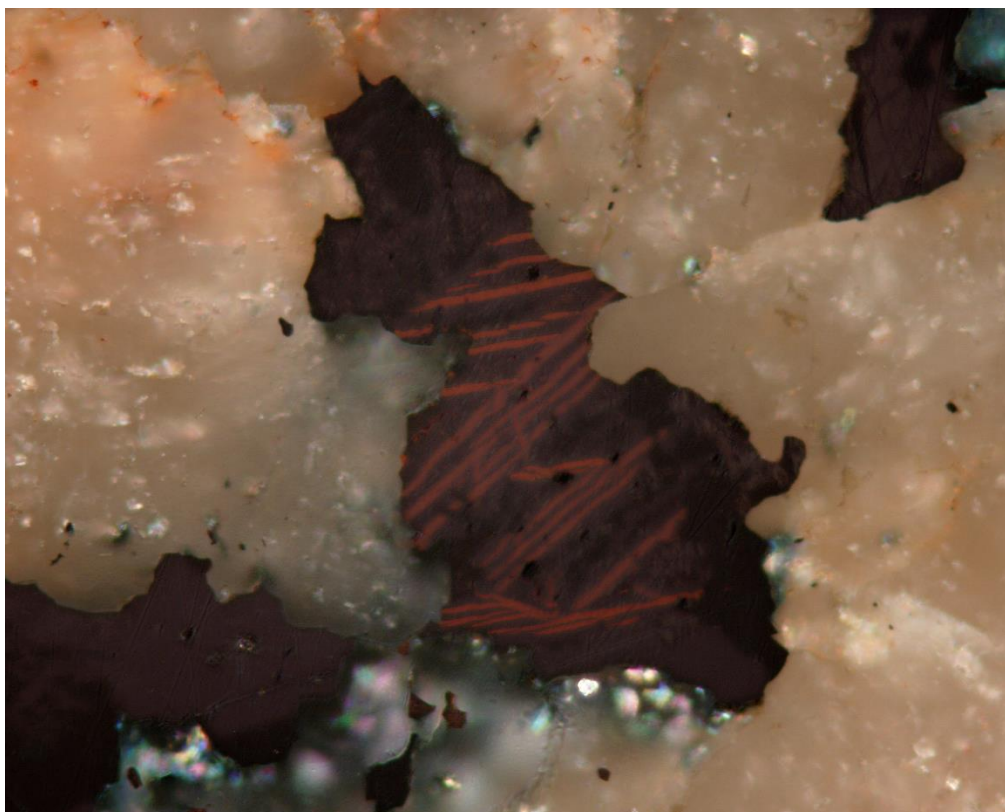
**Umangit**,  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ , se vyskytuje relativně hojně v asociaci s berzelianitem jako drobné typicky fialové alotriomorfny agregáty. Jako jeden z mála selenidů na příbramsku vytváří agregáty o velikosti až 3 mm. Často asociuje s berzelianitem, eukairitem, vzácněji také s hakitem.



**Obr. 83** Lamely fialového umangitu zarůstající do béžového eukairitu společně s berzelianitem. RM foto. Šířka záběru 0,21 mm. Příbram, halda š. č. 16.

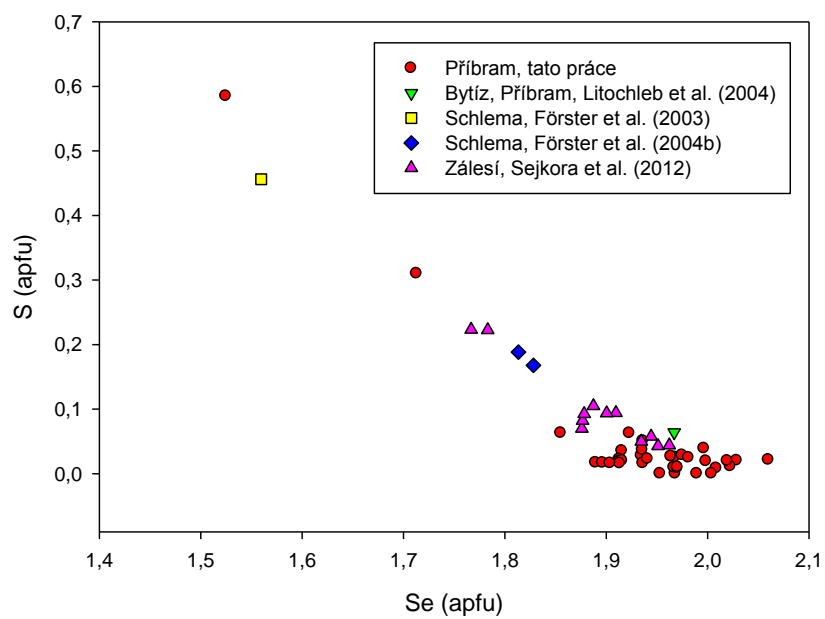
V odraženém světle má červenorůžovou barvu, místy je patrný pleochroismus (šedomodrá až červenorůžová barva) (obr. 83, obr. 84), je silně anizotropní (červenooranžová až žlutá barva).

V kationové pozici se kromě dominantního Cu vyskytují ještě v minoritních obsazích Ag (0,00–0,07 *apfu*) a Fe (0,00–0,11 *apfu*) (tab. 36). V anionové pozici kromě dominantního Se vystupuje také S (0,00–0,58 *apfu*) a výjimečně Te (0,00–0,10 *apfu*). Analýzy umangitu byly počítány na bázi 5 *apfu*. Empirický vzorec studovaného umangitu (průměr z 35 analýz) z Příbrami je  $(\text{Cu}_{2,99}\text{Ag}_{0,02}\text{Fe}_{0,01})_{\Sigma 3,02}(\text{Se}_{1,94}\text{S}_{0,05})_{\Sigma 1,99}$ . Graf obsahů anionů a kationů pro jednotlivé CuSe fáze je uveden na obr. 13. Graf obsahů Se vs. S pro umangity z různých lokalit je zobrazen na obr. 85.



**Obr. 84** Lamely fialového umangitu zarůstající do světlejšího eukairitu společně s tmavým berzelianitem. RM foto. Šířka záběru 0,21 mm, zkrřížené nikoly. Příbram, halda š. č. 16.

Umangit je poměrně hojným selenidem vyskytujícím se často na hydrotermálních uranových ložiskách společně s dalšími selenidy Cu. Často vzniká rozpadem výše teplotního berzelianitu, který se přeměňuje na umangit za teplot krystalizace pod 112 °C (Chakrabarti a Laughlin 1981). Umangit byl také zjištěn na historickém vzorku z Bytízu Litochlebem et al. (2004). Kromě výše zmíněných prvků na kationové pozici obsahuje ještě nízké obsahy Pb a Hg. Zvýšené obsahy síry v umangitu byly zjištěny například na uranovém ložisku Tilkerode. Dosahují až 2 hm. %, zcela výjimečně až 13,5 hm. % S (Wallis 1994).



Obr. 85 Graf obsahů Se vs. S (v apfu) pro umangit.

### D. 3. Charakteristika doprovodných fází obsahující zvýšené obsahy selenu

**Sírou bohatý analog geffroyitu**,  $(\text{Cu,Fe,Ag})_9(\text{Se,S})_8$ , byl popsán z bytízského ložiska Litochlebem et al. (2004), autorem této práce nebyl znovu na jiných vzorcích nalezen. Tento minerál lze podle svých optických vlastností a chemického složení zařadit do skupiny pentlanditu. Vytváří v nábrusech spolu s tetraedritem a Sb-chalkopyritem polyminerální agregáty do velikosti 0,4 až 0,6 x 0,1 mm nebo žilky 1,3 až 2,5 mm dlouhé a 50 – 200  $\mu\text{m}$  mocné. Je částečně obrůstán agregátem rozpadových struktur  $(\text{Cu,Pb})\text{Se}$ .

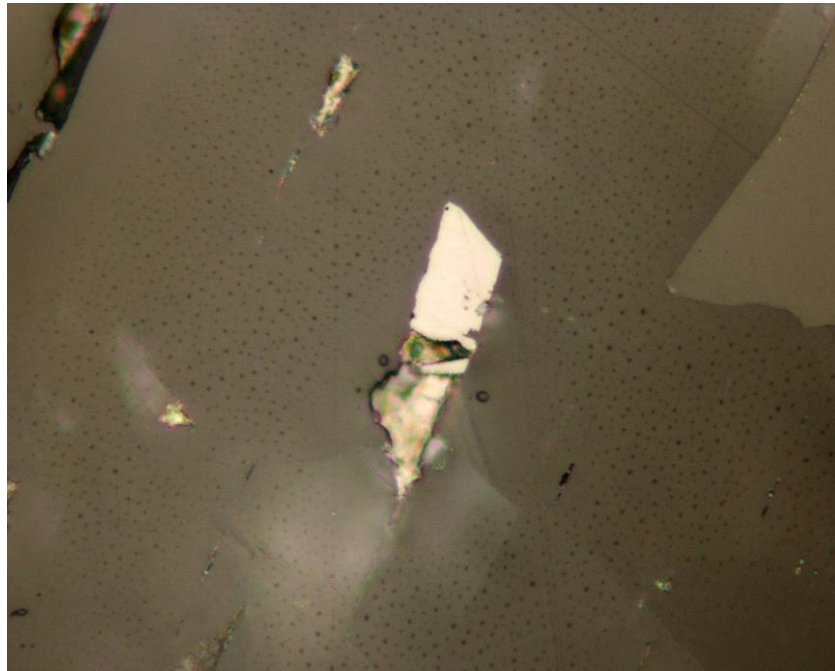
**Greenockit**  $\text{CdS}$ , byl zjištěn velmi vzácně ve formě idiomorfních až hypidiomorfních zrn o velikosti až 20 x 8  $\mu\text{m}$  v asociaci s idiomorfními zrny chalkopyritu, kadmoselitem a uraninitem (obr. 86 a 87).

V odraženém světle je greenockit šedý a slabě anizotropní.

Vzhledem k malému počtu měřitelných zrn byly získány dvě chemické analýzy greenockitu. Chemicky byly v greenockitu vedle převažujícího Cd a S zjištěny zvýšené obsahy Hg (0,08 a 0,31 *apfu*) a minoritní obsahy Zn, Ag a Tl. Na anionové pozici dochází k částečné S-Se substituci s obsahy Se až 0,06 *apfu*. Analýzy byly počítány na bázi 2 *apfu* (tab. 37). Graf obsahů Hg. vs. Cd pro kadmoselit, tiemannit a greenockit je v grafu na obr. 67.

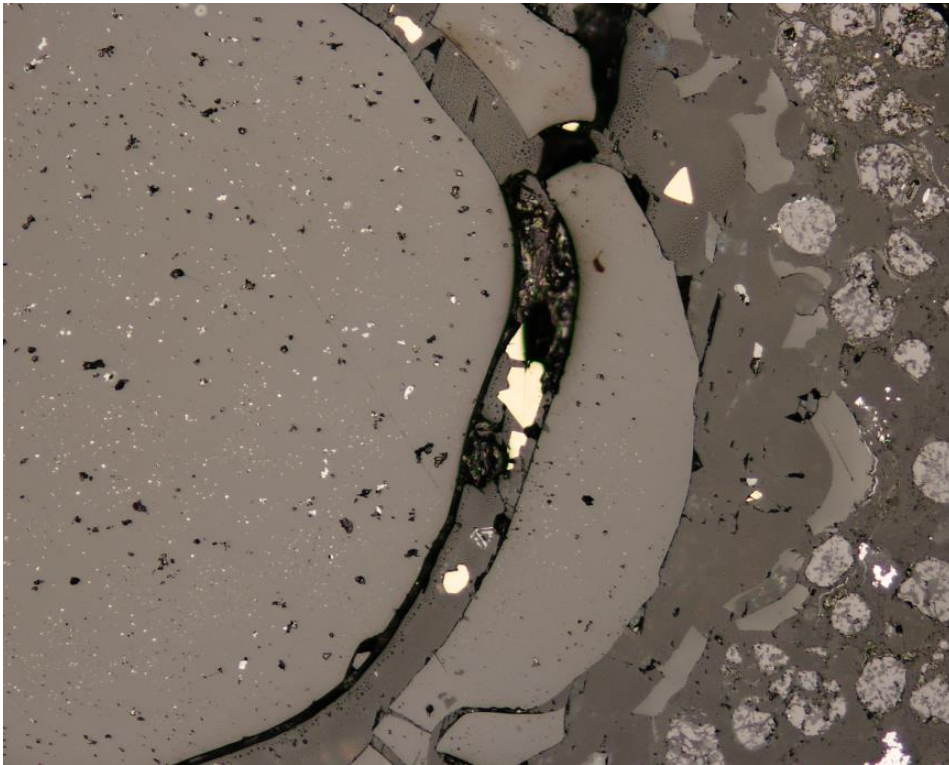


Obr. 86 Drobné světlé sloupcovité krystaly greenockitu (G) ve střední a pravé části asociují se středně tmavými idiomorfními krystaly chalkopyritu (Cpy). Karbonát (tmavý) zatlačuje ledvinité agregáty uraninitu. Mladší generace uraninitu (U) místy zarůstá do kalcitu. Velmi drobné světlé alotriomorfní agregáty jsou neměřitelné selenidy Sb. BSE foto. Příbram, halda š. č. 16.

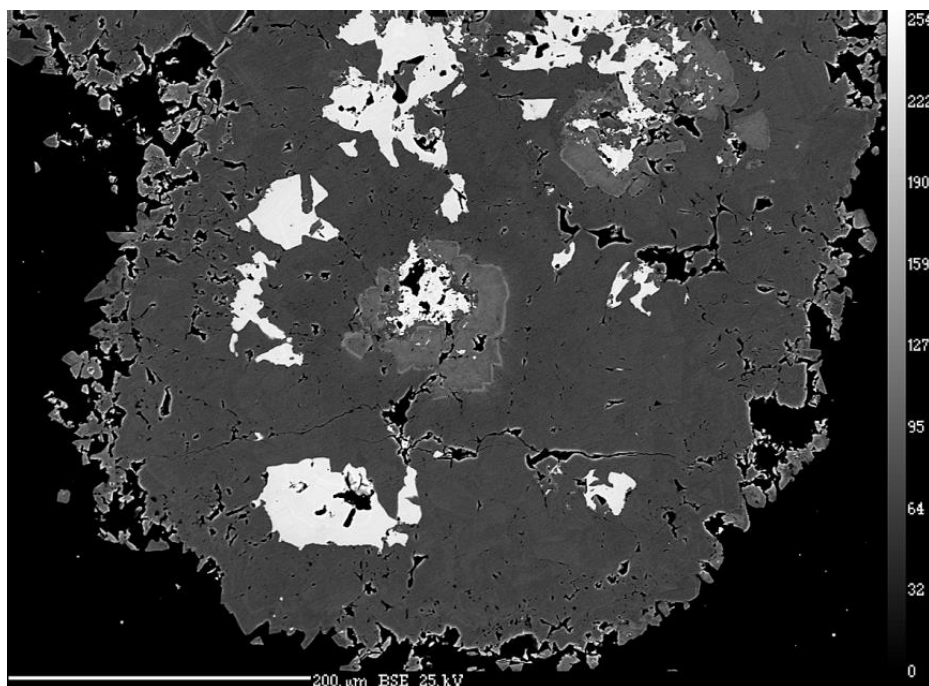


Obr. 87 Hnědý greenockit zarůstající do kalcitu. RM foto. Šířka záběru 0,105 mm. Příbram, halda š. č. 16.

**Chalkopyrit**,  $\text{CuFeS}_2$ , je jedním z nejhojnějších sulfidů vyskytujících se v karbonát – uraninitovém stádiu v asociaci s uraninitem a selenidy (obr. 88). Vytváří typické zlatožluté výjimečně až několik cm velké podlouhlé agregáty. Jeho agregáty jsou alotriomorfní, hypidiomorfní i idiomorfní. Makroskopicky se nepodařilo zjistit jeho relativní stáří v asociaci, nicméně studiem nábrusů bylo zjištěno, že je mladší než tetraedrit a patří mezi nejmladší minerály celé selenidové asociace (obr. 89).



**Obr. 88** Idiomorfně vyvinuté krystaly žlutého chalkopyritu zarůstající do kalcitu nahrazující uraninit. RM foto. Šířka záběru 0,525 mm. Příbram, halda š. č. 16.

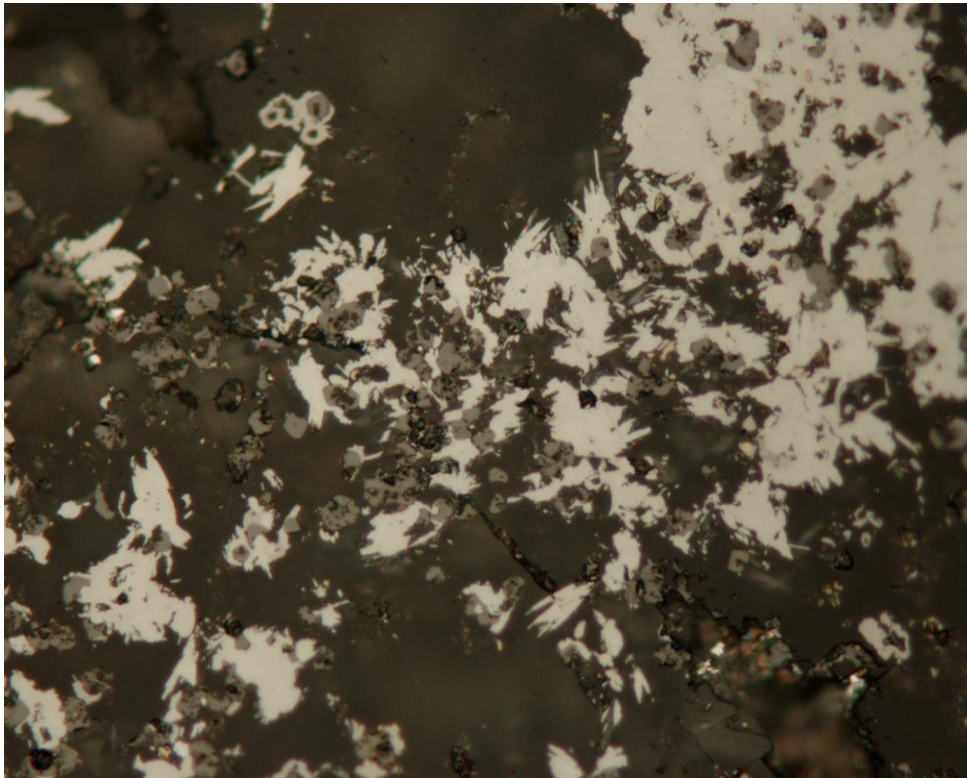


Obr. 89 Nejsvětlejší fází je nejstarší tetraedrit, který je obrůstán světlým Se – bohatým chalkopyritem a nejmladším tmavým chalkopyritem. BSE foto. Příbram, halda š. č. 16.

V odraženém světle je zelený a slabě anizotropní.

Chemicky je v chalkopyritu zastoupeno hlavně Ag, Pb, Tl a Sb, obsahy těchto prvků však jednotlivě nepřekračují 0,019 *apfu* (tab. 38). Výrazná oscilační zonalita byla zjištěna u Se, který nahrazuje síru, a to až do 0,213 *apfu*. Obecně jsou starší chalkopyrity bohatší selenem. V příbramském materiálu nebyl zjištěn výraznější vývoj izomorfie eskebornit-chalkopyrit (obr. 34) a to ani v materiálu studovaném Litochlebem et al. (2004).

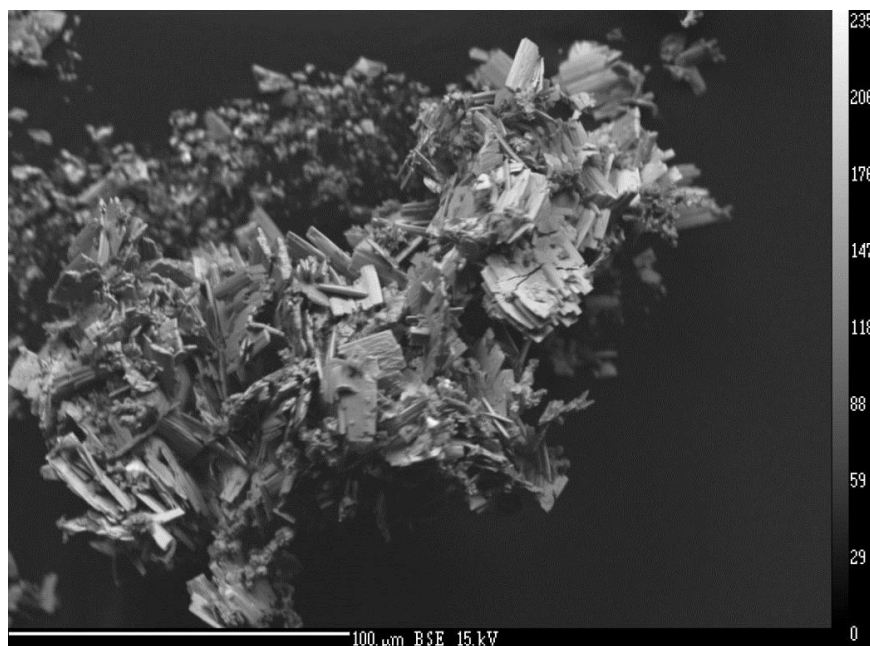
**Se – bohatý chalkostibit**,  $\text{CuSbS}_2$ , tvoří hojné čočkovité až tabulkovité agregáty o velikosti až 10  $\mu\text{m}$  a jejich srůsty o velikosti až několik mm (obr. 90, obr. 91). Vyskytl se v asociaci s antimonselitem, luzonitem, tennantitem a dalšími minerály. Agregáty jsou makroskopicky narůžovělé a křehké. Zarůstají do černého kalcitu obarveného mikroskopickými vrstvicemi sulfidů.



**Obr. 90** Čočkovité krystaly světlého selenem bohatého chalkostibitu zarůstající do kalcitu společně s tmavým uraninitem. RM foto. Šířka záběru 0,21 mm. Příbram, halda š. č. 16.

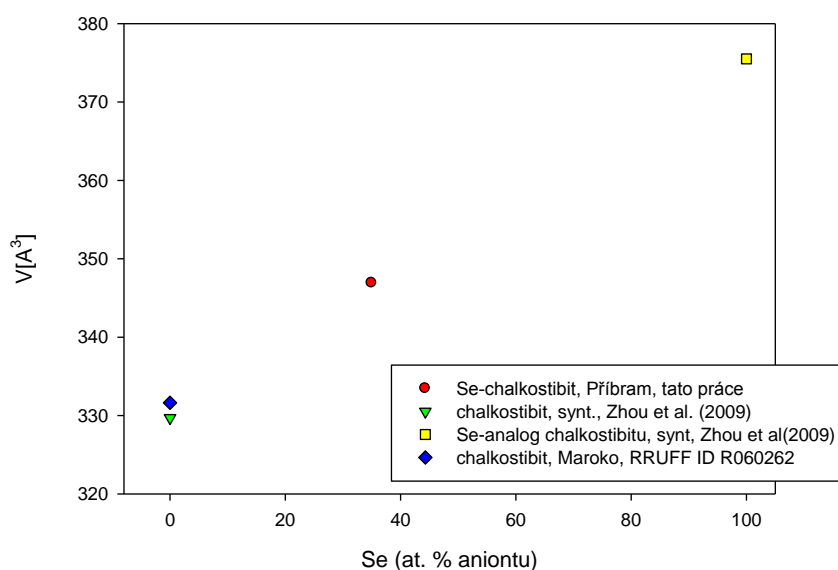
V odraženém světle je šedý a silně anizotropní.

Chemicky je Se-bohatý chalkostibit velmi nehomogenní díky kolísání poměru Se/S (tab. 39). Kromě Cu a Sb byly v kationové pozici zjištěny minoritní obsahy Ag, Fe a Pb. Sb je navíc částečně substituován As v rozmezí 0,00-0,01 *apfu*. Charakteristická je rozsáhlá substituce S-Se (obr. 61), obsahy S kolísají v rozmezí 0,99-1,92 *apfu* a obsahy Se se pohybují mezi 0,07-0,99. Substituce S-Se způsobuje zonalitu v BSE.



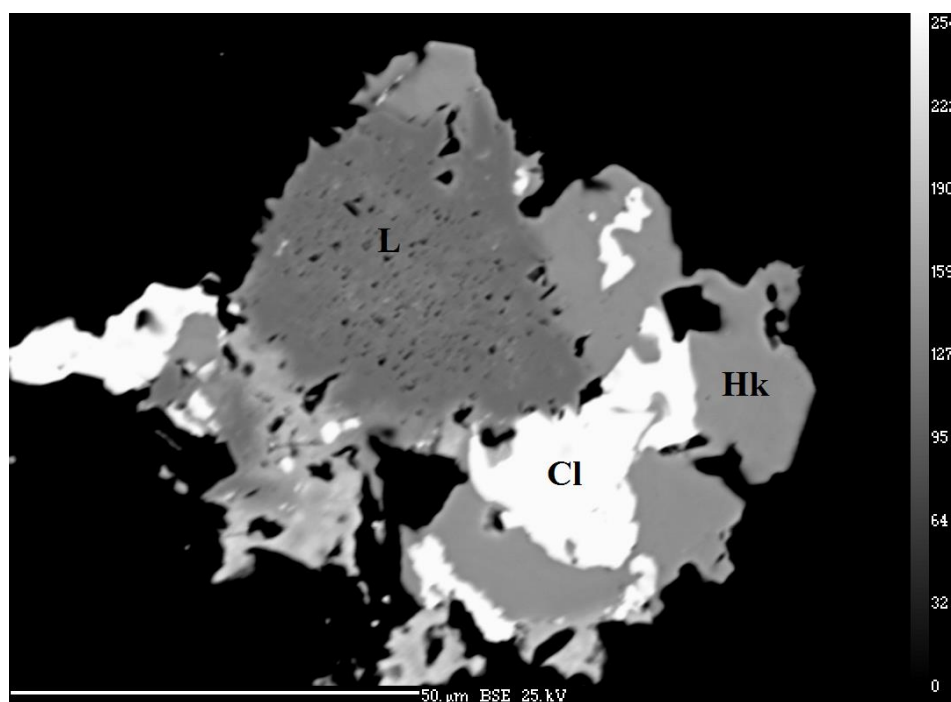
Obr. 91 Idiomorfně vyvinuté tabulkovité krystaly selenem bohatého chalkostibitu. Vyleptáno z kalcitu HCl. BSE foto. Příbram, halda š. č. 16.

Difrakční prášková data jsou uvedena v tab. 40. zpřesněné mřížkové parametry  $a = 6,082(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,863(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,77(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 346,9(4) \text{ \AA}^3$  (pro prostorovou grupu  $I42m$ ) jsou v tab. 41 porovnávány s přírodním chalkostibitem a syntetickými Se a S analogy. Na obr. 92 je porovnáván objem základní buňky s at. % Se v anionu. Je zřejmé, že objem základní buňky chalkostibitu roste s rostoucí hodnotou poměru Se/S.



Obr. 92 Závislost objemu základní buňky na obsahu Se (at. % anionu) pro členy izomorfni řady chalkostibit – Se-analog chalkostibitu.

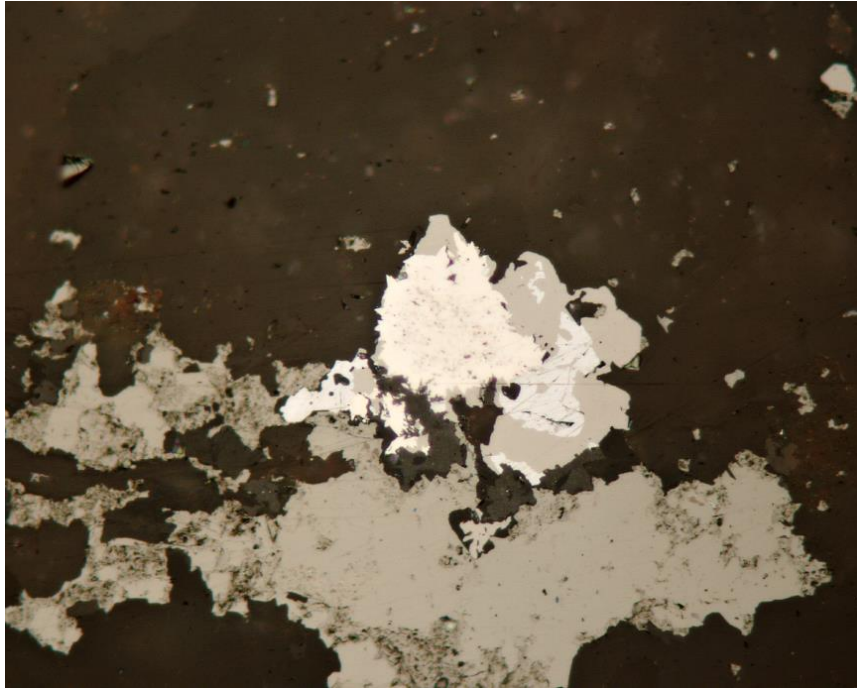
**Löllingit**,  $\text{FeAs}_2$ , se vyskytuje na vzorcích velmi vzácně. Zjištěn byl ve formě alotriomorfních zrn o velikosti až 30  $\mu\text{m}$  společně s clausthalitem, Cu-selenidy a hakitem (obr. 93, obr. 94).



**Obr. 93** Tmavý pórovitý löllingit srůstá se světlejším hakitem a nejsvětlejším clausthalitem. BSE foto. Příbram, halda š. č. 16.

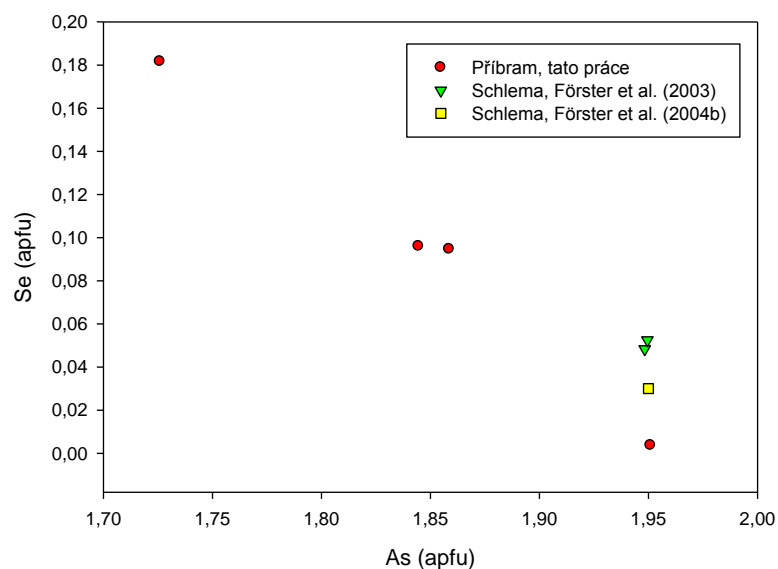
V odraženém světle má löllingit krémově žlutý odstín. Löllingit je podle Ryschowa (1972) mladší než selenidová mineralizace, pokud se vyskytují společně. Avšak podle zjištění Förstera a Tischendorfa (2001) je na lokalitě Schlema – Alberoda löllingit starší než clausitalit a naumannit, se kterými srůstá.

Chemicky je studovaný löllingit velmi nehomogenní (tab. 42). V kationové pozici je Fe substituováno zejména Cu (0,13-0,20 *apfu*). Z dalších prvků vystupuje již minoritně Ag, Pb a Cd. As je částečně substituován Sb (0,01-0,05 *apfu*). Zajímavé jsou lokálně velmi vysoké obsahy Se (obr. 95). Pohybují se v rozmezí 0,00 – 0,18 *apfu* což odpovídá 0,14 – 6,80 hm. %. Všechny analýzy löllingitu jsou počítány na bázi 3 *apfu*.



Obr. 94 Löllingit s krémově žlutým odstínem srůstá s šedým clausthalitem a hnědým hakitem. RM foto. Šířka záběru 0,21 mm. Příbram, halda š. č. 16.

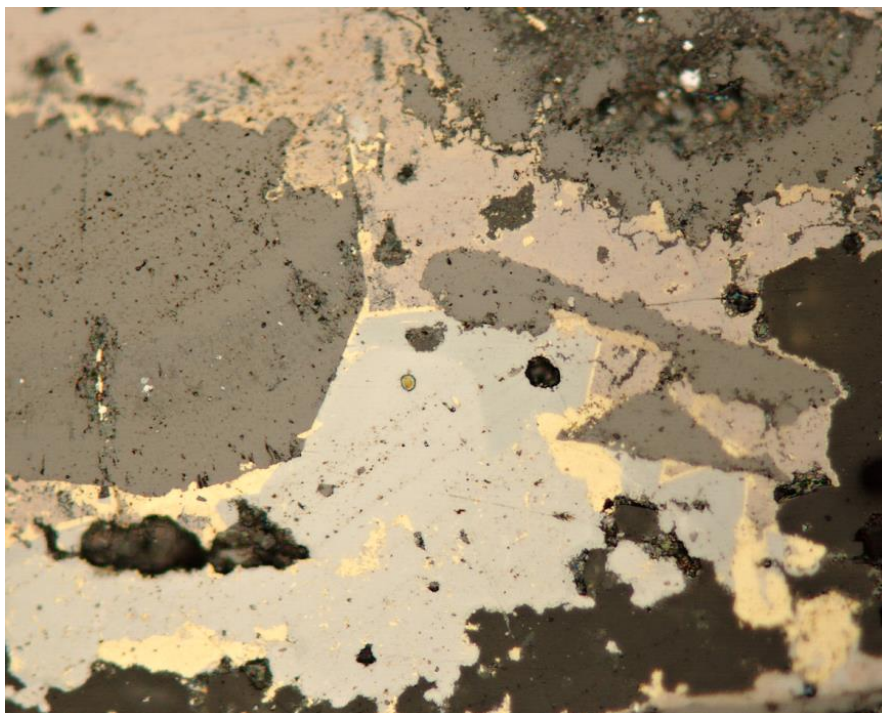
Za ne zcela běžné lze považovat poměrně vysoké obsahy Se v příbramských löllingitech. Koski et al. (1988) publikoval výskyt löllingitu s obsahy S až kolem 7 hm. %, vysoký obsah S byl interpretován jako možný vliv inkluzí arsenopyritu. Obsahy Se 1,16, 1,83 a 1,97 hm. % v löllingitu ze Schlemy zmiňuje Förster et al. (2003) a Förster et al. (2004b). Tyto obsahy jsou podle těchto autorů způsobeny substitucí Se za As, podobně jako v případě příbramských vzorků (obr. 95).



Obr. 95 Graf obsahů závislosti As a Se (v apfu) pro löllingit.

**Pyrit bohatý Se** je popisován Litochlebem et al. (2004) z ložiska Bytíz jako drobná zonální hypidiomorfní zrna do velikosti 40 x 80  $\mu\text{m}$  zarostlá v kalcitu, částečně lemovaná coffinitem. Zonalita pyritu souvisí s kolísajícími obsahy Se, které v anionu činí 0,206 až 0,291 *apfu* (10–15 mol %) (obr. 29). Jen ojediněle byly zjištěny nízké obsahy Ag, Zn, Hg, Cu, Sb a As. Autorem této práce nebyl Se-bohatý pyrit ve studovaných nábrusech zjištěn.

**Tennantit**,  $\text{Cu}_6[\text{Cu}_4(\text{Fe,Zn})_2]\text{As}_4\text{S}_{13}$ , byl ve studovaném materiálu zjištěn velmi vzácně, vyskytl se ve formě tenkého alotriomorfního lemu o velikosti cca 30 x 10  $\mu\text{m}$  kolem agregátu tetraedritu (obr. 96). Je mladší než tetraedrit, v BSE má výrazně tmavší barvu. Vyskytl se dále v asociaci s luzonitem, antimonselitem a Se-bohatým chalkostibitem.



**Obr. 96** Šedé idiomorfně vyvinuté agregáty tennantitu srůstající se žlutým chalkopyritem a růžovým luzonitem. Zonalita v tennantitu je způsobena rozdílnými obsahy selenu, selenem bohatší je světlejší část krystalu. RM foto. Šířka záběru 0,21 mm. Příbram, halda š. č. 16.

V odraženém světle má vlastnosti podobné tetraedritu, je šedý a bez pozorované anizotropie.

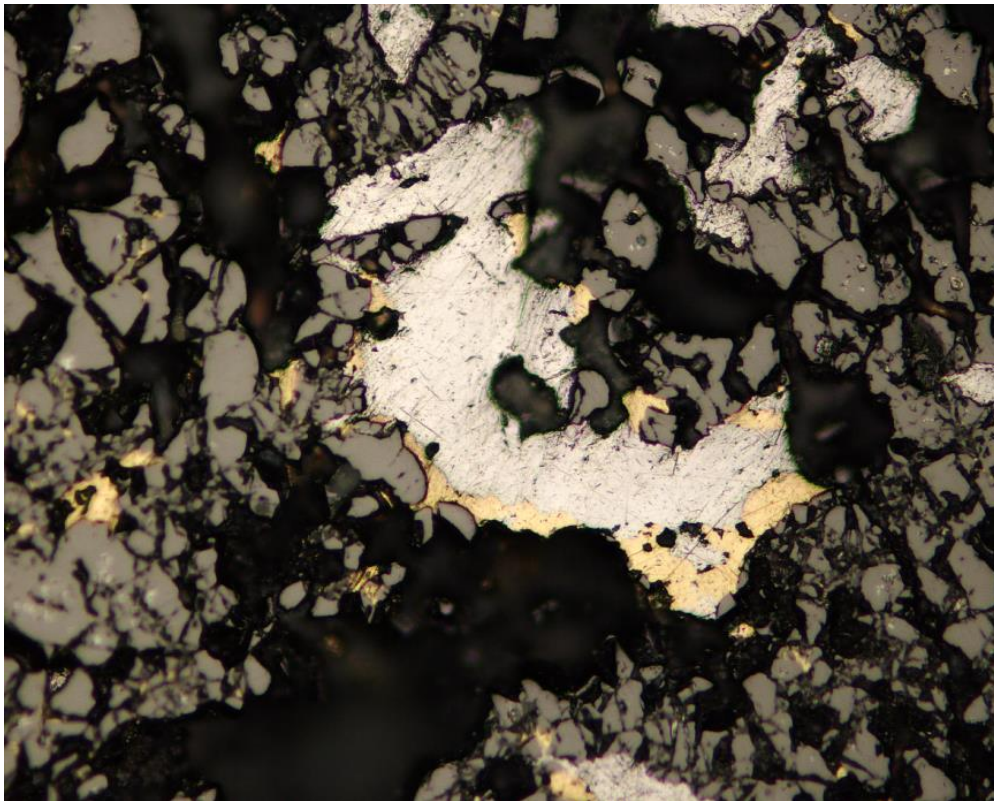
Chemicky je tennantit poměrně homogenní; jde o Fe-tennantit (tab. 43). Vykazuje typické substituce pro tetraedritovou skupinu. Průběžně se vyskytují nízké obsahy Ag (0,00-0,01 *apfu*) kromě dominantní Cu na pozici A. Pozice B je plně

obsazena Cu. Na pozici C převládá Fe (1,16-1,39 *apfu*), dále se vyskytují pouze velmi nízké obsahy Pb (0,00-0,006 *apfu*). Pozice X je obsazena dominantně As (2,48-2,67 *apfu*) a značně je také zastoupen Sb (1,35-1,59 *apfu*). Dominantní S je částečně substituována Se (0,18-0,33 *apfu*). Na obr. 41 lze pozorovat negativní korelaci As vs. Sb pro tennantit a ostatní minerály tetraedritové skupiny z Příbrami.

Empirický vzorec tennantitu na bázi 29 *apfu* (průměr z 5 analýz) je  $(\text{Cu}_{5,99}\text{Ag}_{0,01})_{\Sigma 6,00}\text{Cu}_{4,00}(\text{Fe}_{1,26}\text{Cu}_{0,62})_{\Sigma 1,88}(\text{As}_{2,57}\text{Sb}_{1,45})_{\Sigma 4,02}(\text{S}_{12,84}\text{Se}_{0,25})_{\Sigma 13,09}$ .

Litochlebem et al. (2004) byly popsány z Bytízu alotriomorfní až hypidiomorfní agregáty tetraedrit-tennantitu, které jsou zatlačovány Sb-chalkopyritem. Podobně jako v případě studovaných vzorků se jedná o Fe-tennantit, byla také zjištěna rozsáhlé izomorfní zastupování Se-S.

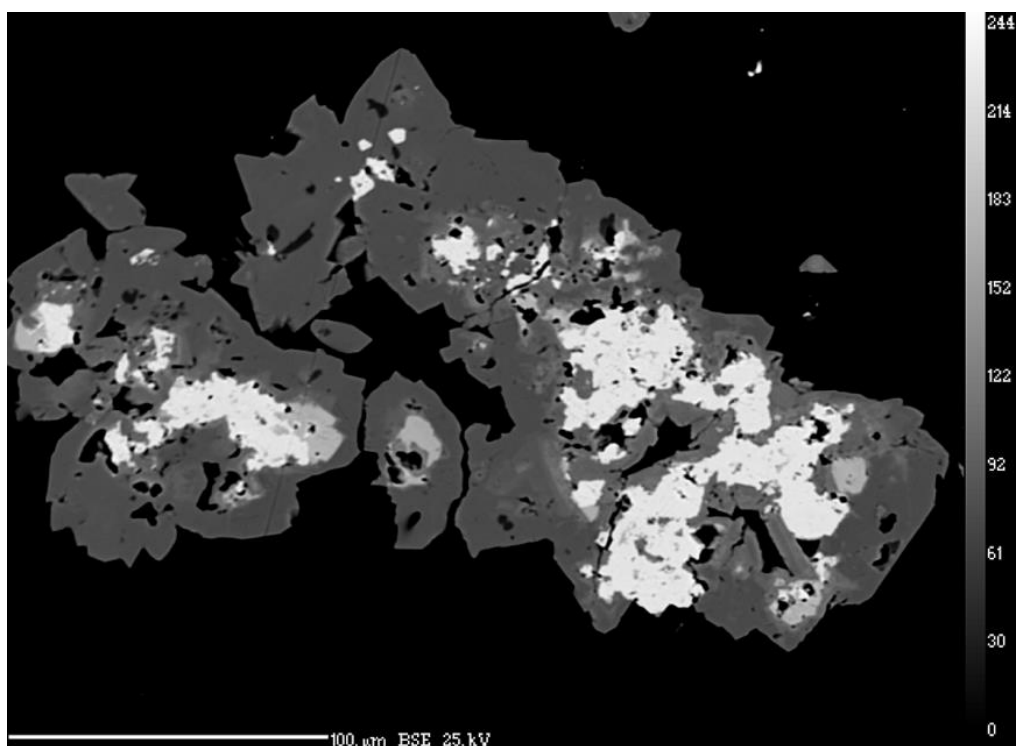
**Tetraedrit**,  $\text{Cu}_6[\text{Cu}_4(\text{Fe,Zn})_2]\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , se vyskytuje velmi hojně. Je často součástí selenem chudých hypidiomorfních až idiomorfních agregátů často ve srůstech s chalkopyritem do velikosti až 80  $\mu\text{m}$  (obr. 97). Tetraedrit je většinou starší než chalkopyrit. Dále byl tetraedrit často zjištěn ve formě zonálních agregátů společně se selenovým analogem hakitem (obr. 98). V těchto agregátech tvoří tetraedrit většinou spíše vnější části těchto zrn. Zrna jsou často krystalově omezena.



**Obr. 97** Světleji šedý tetraedrit je obrůstán mladším chalkopyritem. Ledvinité tmavě šedé agregáty náleží uraninitu. BSE foto. Příbram, halda š. č 16.

V odraženém světle je šedý, izotropní.

Při studiu chemického složení byly zjištěny dva typy tetraedritu: Zn-tetraedrit a Fe-tetraedrit.



**Obr. 98** Nejmladší idiomorfne vyvinuté krystaly tetradritu se světlejšími hakitovými partiemi uzavírají bílý tiemannit. BSE foto. Příbram, halda š. č. 16.

Na pozici je v případě A i C je v případě Zn-tetradritu dominantně obsazena Cu, velmi malé jsou na pozici A obsahy Ag (0,00-0,03 *apfu*) (tab. 44). Pozice B je obsazena Zn (0,97-1,81 *apfu*), Fe (0,06-0,99 *apfu*), Cu (0,00-0,24 *apfu*), Hg (0,00-0,32 *apfu*), Cd (0,00-0,32 *apfu*) a Pb (0,00-0,17 *apfu*). X pozice je kromě dominantního Sb obsazena As (0,02-1,32 *apfu*). Síra je částečně substituována selenem, a to v rozmezí 0,00-4,27 Se *apfu*. Empirický vzorec Zn-tetradritu na bázi 29 *apfu* (průměr z 34 analýz) je  $(\text{Cu}_{5,96}\text{Ag}_{0,01})_{\Sigma 5,97}\text{Cu}_{4,00}(\text{Zn}_{1,42}\text{Fe}_{0,40}\text{Cd}_{0,09}\text{Hg}_{0,05}\text{Pb}_{0,01})_{\Sigma 1,97}(\text{Sb}_{3,83}\text{As}_{0,40})_{\Sigma 4,23}(\text{S}_{11,03}\text{Se}_{1,81})_{\Sigma 12,84}$ .

Fe-tetradrit je na pozici A a C podobně jako Zn-tetradrit obsazen dominantně Cu (tab. 45), obsahy Ag na pozici A se pohybují mezi 0,00-0,03 *apfu*. B pozice je obsazena Fe (0,00-2,35 *apfu*), Zn (0,01-1,12 *apfu*), Pb (0,00-0,16 *apfu*), Cd (0,00-0,10 *apfu*), Cu (0,00-0,73 *apfu*) a Hg (0,00-0,14 *apfu*). Sb je mírně substituován As v rozmezí 0,00-0,59 *apfu* a S je nahrazován Se v rozmezí 0,00-5,21 *apfu*. Empirický vzorec Fe-tetradritu na bázi 29 *apfu* (průměr z 25 analýz) je  $(\text{Cu}_{5,99}\text{Ag}_{0,01})_{\Sigma 6,00}\text{Cu}_{4,00}(\text{Fe}_{1,33}\text{Zn}_{0,27}\text{Cu}_{0,36}\text{Pb}_{0,02}\text{Hg}_{0,01})$

$\Sigma_{1,99}(\text{Sb}_{3,88}\text{As}_{0,24})\Sigma_{4,12}(\text{S}_{10,64}\text{Se}_{2,25})\Sigma_{12,89}$ . Analýzami minerálů tetraedritové skupiny z Příbrami byla zjištěna rozsáhlá izomorfie v obsazích Se-S (obr. 48).

Tetraedrit je velmi hojným a typickým minerálem zvláště pro sousední polymetalický březohorský rudní revír. Jeho výskyty v uranovém revíru jsou nejčastěji vázány na polymetalickou mineralizaci siderit-sulfidického stádia. V kalcit-sulfidickém stadiu patří mezi poměrně běžné minerály, často v asociaci s chalkopyritem. Na pozici C preferuje tetraedrit Zn a Fe, na rozdíl od těsně asociujícího hakitu s preferencí Hg, Zn a Cd.

#### **D. 4. Charakteristika ostatních rudních minerálů**

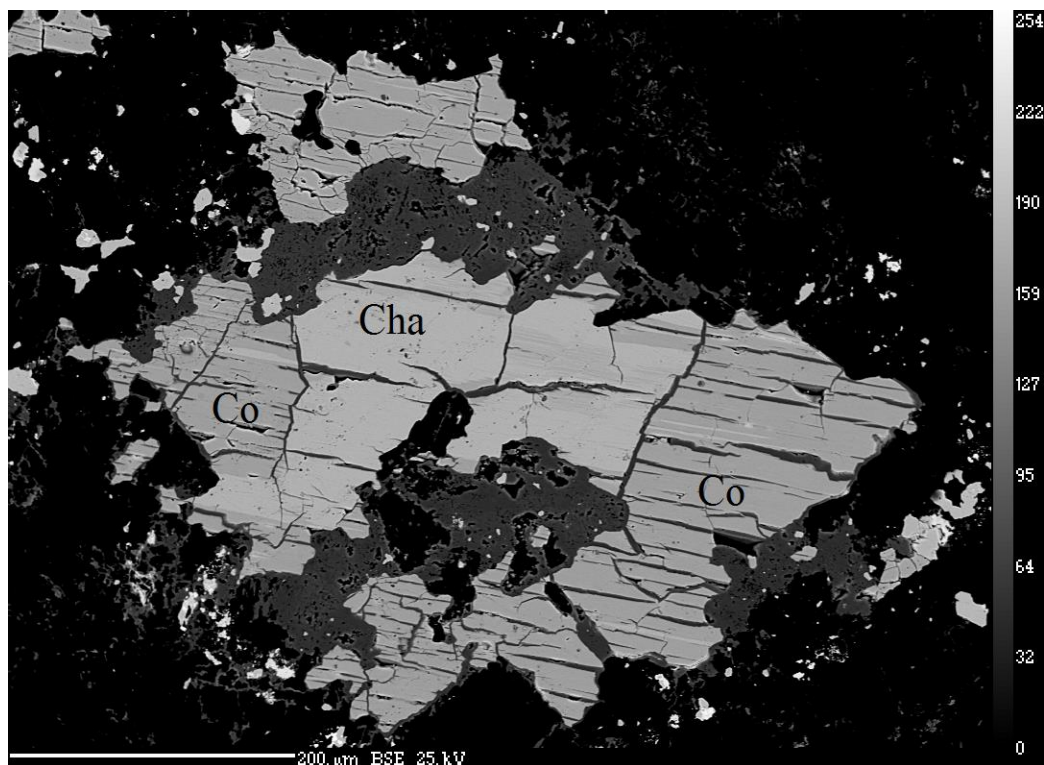
**Arsen** je poměrně hojným minerálem v nejstarší fázi mineralizace obsahující selenidy. Vyskytuje se formě stříbrných kulovitých agregátů omezených krystalovými plochami, které rychle nabíhají do hněda. Do arsenu zarůstá claushtalit jako až několik desítek  $\mu\text{m}$  velká nepravidelná zrna. Tyto agregáty se vyskytují jak v kalcitu tak v okolní hematitizované hornině (Škácha a Sejkora 2007). Společným zvětráváním arsenu a uraninitu recentně vzniká poměrně hojný uranospinit (Sejkora et al. 2002).

Zonální agregáty arsenu na rozdíl od koexistujícího arsenolampritu neobsahují Cu, jejich chemická zonalita je vyvolána nevýraznou As – Sb izomorfií s obsahy Sb v rozmezí 0,01 až 0,03 *apfu*.

**Arsenolamprit** je vzácný ortorombický dimorf As. Arsenolamprit byl zjištěn v asociaci s arsenem ve formě až 0,3 mm velkých tence tabulkovitých krystalů, které narůstají na kulovité agregáty arsenu, místy přímo i na horninový podklad. Je tmavě ocelově šedý a má silný kovový lesk. Ve studované minerální asociaci vystupuje po claushtalitu a arsenu jako nejmladší rudní minerál (Škácha a Sejkora 2007).

Pro chemické složení tence tabulkovitého arsenolampritu jsou charakteristické homogenní minoritní obsahy Sb (0,001 – 0,002 *apfu*) a zejména Cu v rozmezí od 0,002 do 0,006 *apfu*.

**Covellín**, CuS, byl zjištěn pouze velmi vzácně ve formě alotriomorfních zrn o velikosti až 200  $\mu\text{m}$  srůstajících s chalkozinem a hematitem (obr. 99). Na agregátech covellínu je patrná jeho výborná štěpnost.

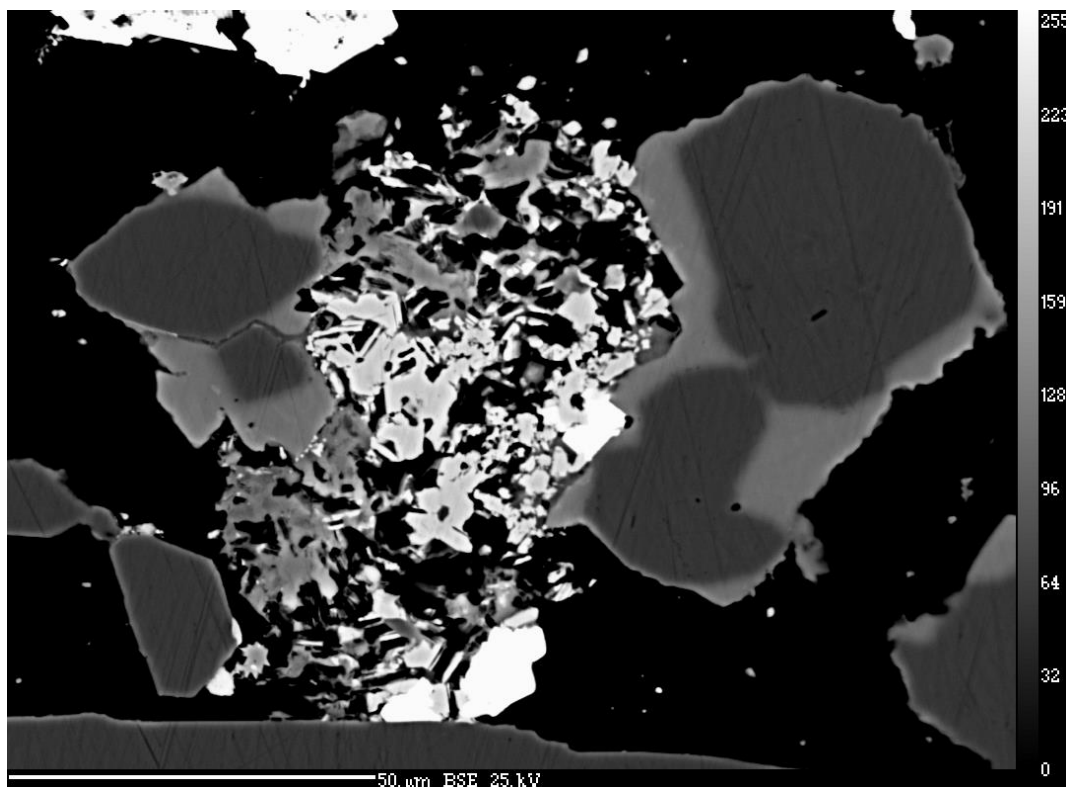


Obr. 99 Středně tmavý zřetelně rozpukaný covellín (Co) srůstá se světlejším chalkozínem (Cha), nejtmaší je hematit. BSE foto. Příbram, halda š. č. 16.

Chemicky je covellín z Příbrami homogenní, neobsahuje žádné zvláštní zvýšené obsahy kromě převažující Cu a S (tab. 46).

**Cuprostibit**,  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ , je poměrně vzácný minerál, který je typicky známý z grónských nalezišť jako akcesorický minerál v žilách magmatických hornin (Karup-Møller 1978). Dále byl popsán v asociaci se sulfidy z lokalit ve Švédsku (Burke 1980) a známý je také jeho výskyt na ložisku Franklin (USA). V roce 2007 byla autorem nalezena karbonátová žilovina s hojným uraninitem, která při dalším výzkumu poskytla také vzorky vzácného cuprostibitu (Škácha et al. 2009).

Cuprostibit byl nalezen v podobě nehojných kulovitých až nepravidelných agregátů o velikosti do 0,5 mm zarůstajících do kalcitové žiloviny (obr. 100). Agregáty jsou jemnozrné a velmi měkké, na čerstvém lomu vykazují typickou růžovofialovou barvu, ale velmi rychle černají. V nábrusech byl cuprostibit pozorován jako nepravidelná zrna o velikosti 5 – 10  $\mu\text{m}$  srůstající do nepravidelných agregátů o velikosti do 50 – 100  $\mu\text{m}$ .

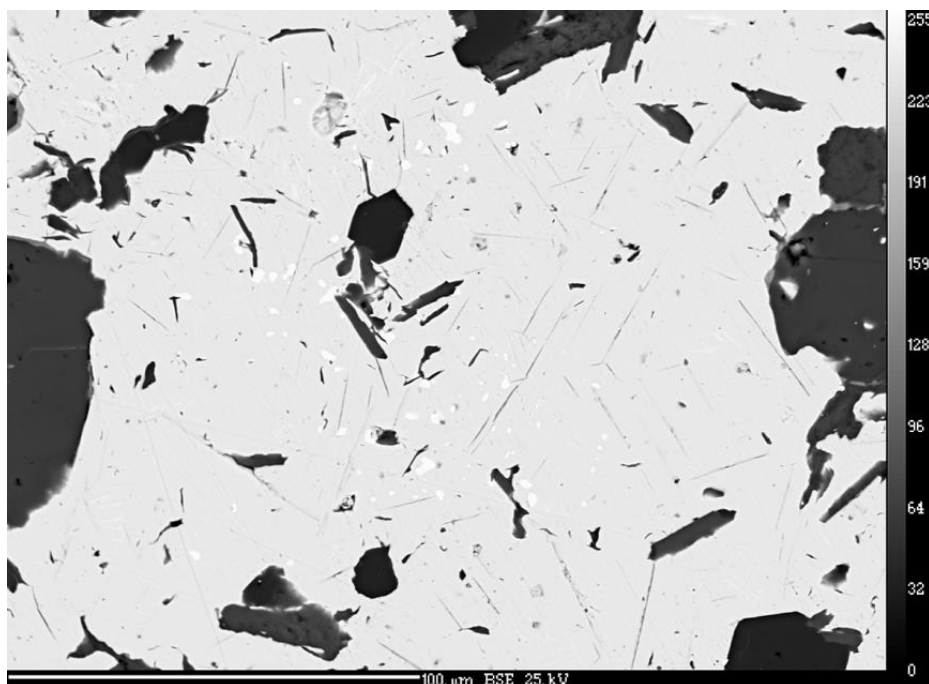


Obr. 100 BSE fotografie cuprostibitu a asociujících minerálů. Nepravidelné šedé agregáty cuprostibitu srůstající se světlejším clausthalitem a zatlačované supergenním chemicky nehomogenním tmavým partzitem. Příbram, halda š. č. 16.

Cuprostibit je v odraženém světle krémový s nafialovělým (nachovým) odstínem, anizotropní (tmavě červené až šedé efekty). V asociaci s cuprostibitem byly zjištěny chalkozín, tetraedrit, stříbro a clausthalit, vytvářející často s cuprostibitem velmi těsné mikrosrůsty. Agregáty cuprostibitu jsou místy zatlačovány supergenní fází blízkou partzitu.

Chemické složení studovaného cuprostibitu se blíží ideální stechiometrii  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ , zjištěny byly jen nepravidelné malé obsahy Ag (do 0,008 *apfu*) a As (do 0.013 *apfu*).

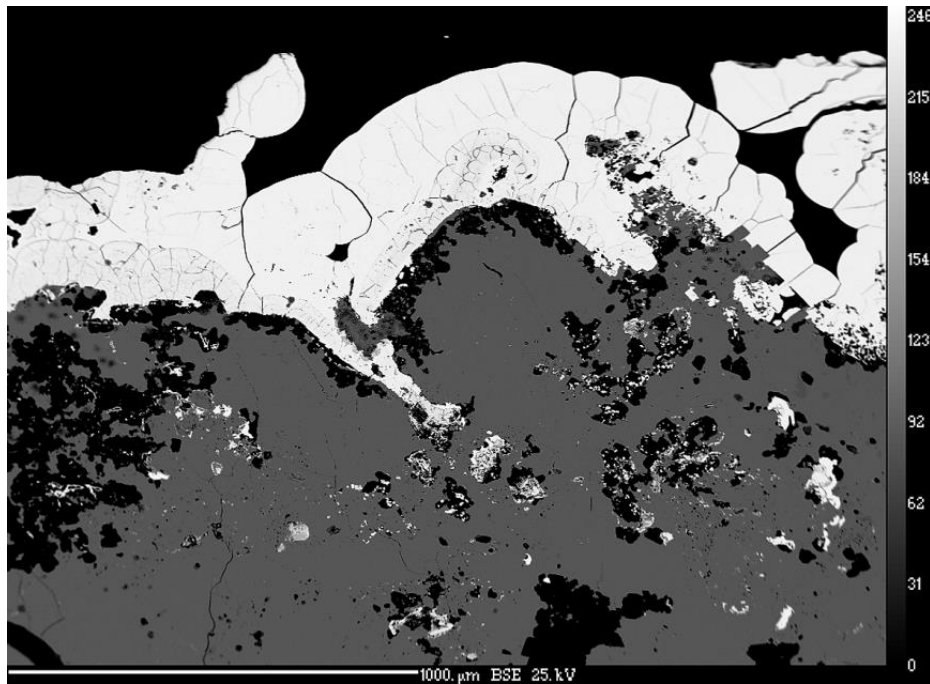
**Hessit**,  $\text{Ag}_2\text{Te}$ , byl zjištěn pouze velmi vzácně jako alotriomorfní, oválná zrna o velikosti pod 10  $\mu\text{m}$  zarůstající do umangitu (obr. 101). Výskyt hessitu na uranových ložiscích společně se selenidy jsou velmi vzácné, Příbram je druhým takovým známým ložiskem. V asociaci se selenidy je poprvé zmiňován z německého uranového ložiska Niederschlema (Förster 2004).



**Obr. 101** Velmi drobné světlé inkluze hessitu zarůstají do šedého umangitu. BSE foto. Příbram, halda š. č. 16.

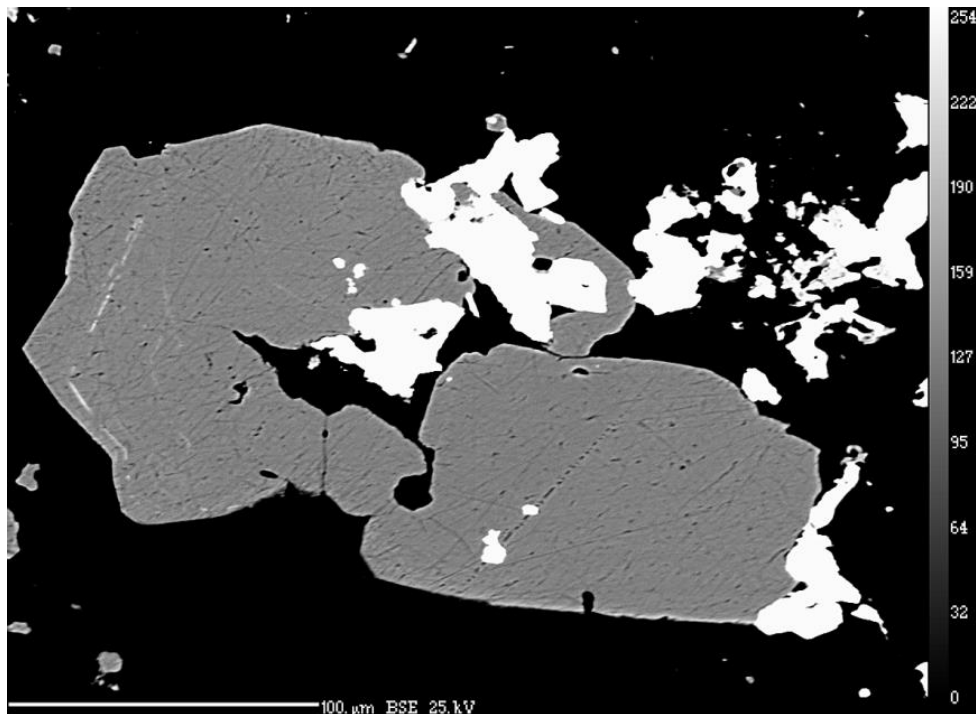
Chemické složení bylo potvrzeno analýzami WDS, avšak pro malé velikosti hessitových zrn byly analýzy silně ovlivněny okolním umangitem.

**Chalkozín**,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , se vyskytuje pouze velmi vzácně. Starší typ chalkozínu reprezentuje masivní agregát o velikosti až 0,5 cm srůstající s mladším uraninitem (obr. 102). Chalkozín byl také zjištěn v asociaci se starším clausthalitem který uzavírá, ve formě až 100  $\mu\text{m}$  velkých alotriomorfních až hypidiomorfních agregátů (obr. 103 a 104).

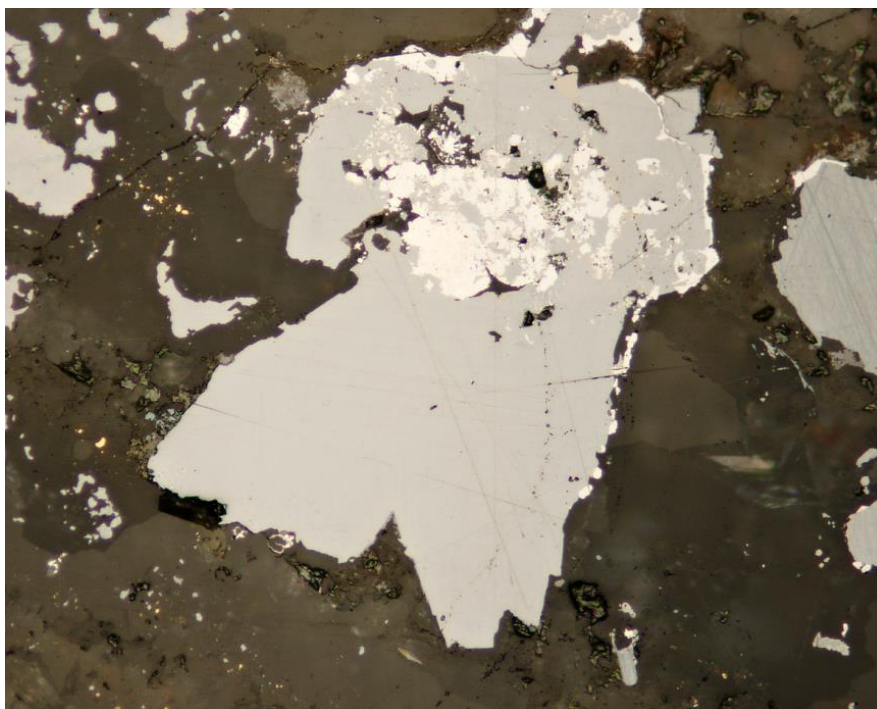


Obr. 102 Tmavý chalkozín srůstá se světlým uraninitem. BSE foto. Příbram, halda š. č. 16.

Chemicky je chalkozín poměrně homogenní, obsahuje pouze malé obsahy Ag (do 0,015 *apfu*), Hg (do 0,002 *apfu*) a Se (do 0,008 *apfu*) (tab. 47).



Obr. 103 Tmavý chalkozín srůstá se starším světlým clausthalitem. BSE foto. Příbram, halda š. č. 16.

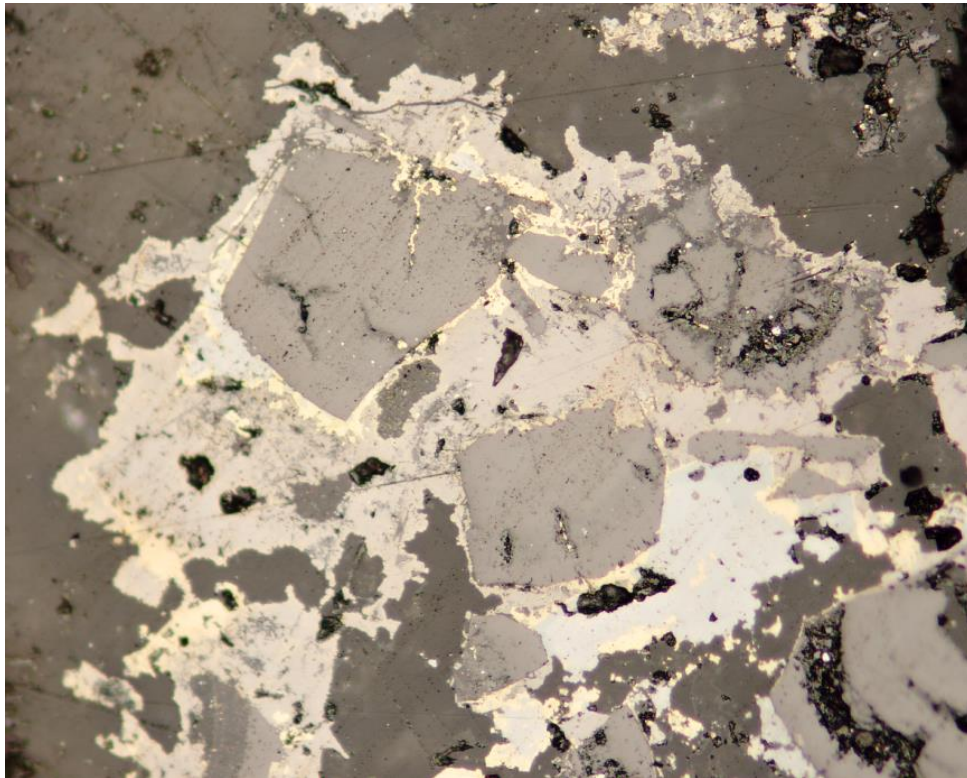


Obr. 104 Šedomodrý chalkozín uzavírá agregáty clausthalitu. RM foto. Šířka záběru 0,525 mm. Příbram, halda š. č. 16.

**Luzonit**,  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ , byl zjištěn pouze v jednom nábrusu v asociaci s antimonselitem, tennantitem, Se-bohatým chalkostibitem a dalšími minerály. Byl zjištěn jako lokálně hojná velmi mladá fáze o velikosti agregátů až  $150 \times 150 \mu\text{m}$ , která vyplňuje prostor mezi agregáty uraninitu (obr. 105). Luzonit je mladší než chalkopyrit, který obrůstá.

V odraženém světle má růžovou barvu.

Cu je částečně substituována Fe v rozmezí 0,03-0,36 *apfu* (tab. 48). Dále vyskytují nízké obsahy Ag a Pb do 0,004 *apfu*. Výrazná je substituce luzonit-famatinit, obsah Sb (famatinitové složky) kolísá mezi 0,24-0,29 *apfu*. Nízké jsou průběžné obsahy Se v hodnotách mezi 0,02-0,05 *apfu*.



Obr. 105 Růžový luzonit jako jeden z nejmladších minerálů v asociaci s uraninitem (tmavě hnědý), tennantitem a tetraedritem (šedý) a chalkopyritem (žlutý). RM foto. Šířka záběru 0,525 mm, Příbram, halda š. č. 16.

#### **D. 5. Charakteristika supergenních fází obsahujících selen**

**Molybdomenit**,  $\text{PbSeO}_3$ , byl zjištěn pouze při mikroskopickém studiu na vzorku obsahující hojný hakit, clausthalit a tiemannit. Minerál byl následně ověřen díky velmi malým rozměrům pouze pomocí semikvantitativní EDS analýzy.

**Munakatait**,  $\text{Pb}_2\text{Cu}_2(\text{SeO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ , byl zjištěn na jediném vzorku pocházejícím z haldy šachty č. 16. Vytváří velmi drobné světle modré jehlicovité agregáty, seskupené do radiálně paprscitých agregátů. Byl zjištěn v asociaci s linaritem a brochantitem v puklině karbonátové žiloviny obsahující primární selenidové a uranové zrudnění. Agregáty dosahují velikosti až 0,5 mm.

Minerál byl ověřen díky velmi malým rozměrům pouze pomocí semikvantitativní EDS analýzy.

**Piretit**,  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , je poměrně vzácný supergenní minerál popsaný doposud pouze z lokality Shinkolobwe, Zair (Vochten 1996). Nově byl také zjištěn lokálně hojně ve formě až 2 mm velkých štěpných agregátů, zcela výjimečně i krystalů v dutinách alterované žiloviny na uranovém ložisku Zálesí (P. Škácha, nepublikovaná data). V Příbrami se velmi vzácně vyskytl ve formě jehlicovitých, radiálně paprscitých agregátů kanárkově žluté barvy (obr. 106). Tyto agregáty narůstají na několika vzorcích pocházejících z hald šachet č. 16 a 11A na puklinách karbonát – uraninitové žiloviny obsahující četné inkluze selenidů. Vznik tohoto minerálu je možné vztáhnout k recentním alteračním procesům v haldovém materiálu.



**Obr. 106** Žluté jehlicovité agregáty piritu narůstající na puklině žiloviny obsahující uraninit a selenidy. Šířka záběru 2,5 mm. Příbram, halda šachty č. 11A.

Pirit byl ověřen vzhledem k nedostatku materiálu pomocí semikvantitativní EDS analýzy.

Všechny nalezené supergenní fáze obsahující selen vznikly recentně v haldovém prostředí za dobu několika desítek let.

## E. Diskuse

### E. 1. Role selenu v pozdně hydrotermální fázi příbramského uranového revíru

Hlavní část uraninitu na ložisku vznikla v průběhu III. kalcit - uraninitového mineralizačního stadia (5. - 6. přínosová perioda) (Komínek 1995). Podle stejného autora patří selenidy do mladšího kalcit-sulfidického vývojového stadia, 7. a nebo 8. přínosové periody. Z ostatních mineralizačních stádií uranového revíru ani z březohorského revíru nejsou známy žádné výskyty selenidů, ani sulfidů se zvýšeným obsahem selenu (Litochleb a Šrein 1994, Litochleb et al. 1995, Litochlebová et al. 1995, Litochleb et al. 1997 a další). Je to dané rozdílnými vlastnostmi Se a S a specifickými podmínkami vzniku selenidové mineralizace. Selenidová mineralizace na příbramsku vznikala pravděpodobně podobně jako na jiných českých ložiskách za teplot okolo 100 °C, velké množství kalcitu naznačuje neutrální až slabě zásadité prostředí (Dymkov 1985, Kvaček 1987). Teploty vzniku této asociace potvrzuje měření fluidních inkluzí v karbonátech uraninit-antraxolitové mineralizace, které krystalizovaly v rozmezí 140-80 °C (Žák a Dobeš 1991). Poměrně nízké teploty vzniku potvrzují i samotné selenidové termometry. Berzelianit, který je jeden z nejhojnějších selenidů na příbramsku, může vznikat od teplot 112 °C výše. Za nižších teplot se přemění na umangit. Oba tyto minerály se na ložisku Bytíz vyskytují relativně hojně. Podobná data na základě studia selenové mineralizace a studia fluidních inkluzí vykazuje také selenové ložisko Tumiñico, Argentina (Paar et al. 2002). Z tohoto ložiska byl také zatím jako na jediné světové lokalitě zjištěn vzácný brodtkorbit, který patří i na Bytízi mezi nízkoteplotní minerály. Roztoky, ze kterých vznikaly v Příbrami selenidy, byly nízkosalinní a jsou částečně meteorického původu (Litochleb et al. 2004, Žák a Dobeš 1991). Charakteristická je silně vyvinutá okoložilná hematitizace, která se však nevyskytuje na analyzovaných vzorcích ve všech případech. Na rozdíl od pozorování Litochleba et al. (2004) vznikaly na autorem studovaných vzorcích selenidy dříve než podstatná část sulfidů ve stejném mineralizačním stadiu.

Selenidy na žilných hydrotermálních ložiskách vznikaly ve stabilitním poli hematitu, mezi 5,8 a 7 log jednotek  $f_{O_2}$ . Tyto vysoké fugacity kyslíku zlepšují separaci selenu od síry a vedou k vysokému poměru fugacit  $Se_2/S_2$  a ke krystalizaci široké

škály selenidů. Množství a pestrost selenidové asociace, která se tvořila v oxidačním hydrotermálním prostředí, je funkcí fugacity  $\text{Se}_2$  a odráží koncentraci Se v roztocích (Simon et al. 1997).

Složení asociace selenidů se mění s posloupností jejich krystalizace, případně se specifickým lokálním prostředím. Nejstarší v asociaci je starší generace chalkozínu, která je starší než uraninit (obr. 102), pravděpodobně i s méně častým bornitem. Poté se vysrážel kolomorfní uraninit v kulovitých agregátech a žilných výplních. Po uraninitu následuje krystalizace selenidů, které uraninit často zatlačují. Samostatnou asociaci tvoří clauthalit a berzelianit s arsenem a arsenolamprite. Dominantní postavení arsenu v nejstarších fázích Ag-bohatých asociací je známé například ze sousední šachty č. 21 (Příbram - Háje) (Škácha et al. 2012). Arsen ve formě světle šedých kulovitých štěpných krystalických agregátů zarůstajících do alterované horniny a karbonátových žilných výplní je lokálně poměrně hojný, mladší arsenolamprit je podstatně vzácnější. Přítomnost arsenu v haldovém prostředí ukazují četné výskyty sekundárního arseničnanu uranospinitu (arsenolamprit zvětrává mnohem obtížněji). As-dominantní selenidy se na rozdíl od ryzího arsenu vyskytují velmi vzácně, výjimečně byl zjištěn giraudit ve formě tenkých lemů a inkluzí různého stáří. Nízké obsahy As se vyskytují poměrně často v minerálech tetraedritové skupiny, vzácně byl zjištěn selenem bohatý löllingit. Část krystalizace selenidů je tedy možné vztáhnout ke krystalizaci As bohatých fluid, které však vedly k oddělené krystalizaci ryzího arsenu a arsenolampritu a clauthalitu s berzelianitem. Lokální krystalizace obou modifikací arsenu vedla ke snížení poměru fugacit As/Sb, pouze omezené množství arsenu vstupovalo do struktur selenidů v hlavní periodě jejich krystalizace. Vzhledem k velmi omezené asociaci obou modifikací ryzího arsenu se selenidy, bohužel nelze stanovit jejich relativní stáří vzhledem k hlavní etapě krystalizace selenidů. Hlavní přínos selenu spojený s krystalizací největšího objemu selenidů je charakterizován vysokým poměrem fugacit  $\text{Se}_2/\text{S}_2$ . V této fázi krystalizace vznikaly hlavně Cu, Sb, Pb, Hg a Ag selenidy. Z těchto minerálů jsou spíše starší fáze jako je tiemannit, clauthalit a Cu-selenidy, mezi mladší fáze patří většinou naopak minerály tetraedritové skupiny. Krystalizace Se-dominantních fází vedla ke snížení fugacity Se v hydrotermálních roztocích v závěru krystalizace selenidů v kalcit-sulfidickém stadiu a ke krystalizaci sulfidů jako tetraedritu a chalkopyritu. Podobné poměry panují například na lokalitě Tumiňico (Paar et al. 2002). Při některých nejmladších fázích

krystalizace byla však rozpuštěna starší selenem bohatá mineralizace a tyto procesy vedly k opakované krystalizaci nejmladších fází obsahujících selen. Tato fáze je mineralogicky velmi pestrá, i když na ložisku je zastoupená poměrně vzácně. Střídání obsahů S a Se případně jiných prvků i v řádu  $\mu\text{m}$  měřítek je známkou vysoce proměnlivých fugacit Se a S v čase a prostoru při těchto nízkoteplotních procesech. Z minerálů zastoupených v regenerační fázi mineralizace můžeme jmenovat zejména antimonelit, selenový analog chalkostibitu a Se-bohatý chalkostibit a rtuť extrémně bohatý hakit. Zajímavá je ojedinělá přítomnost arsenem bohatých sulfidů v této fázi mineralizace jako je tennantit místy s významnými obsahy selenu. Zdroj arsenu je zde možné spatřovat v hydrotermálně přeměněných starších složkách žilné výplně, zřejmě minerálů tetraedritové skupiny, případně ryzího arsenu.

Při posuzování sukcese selenové mineralizace na příbramsku je nezbytné si uvědomit, že veškerá získaná sukcesní data pocházejí pouze z pozorování nábrusů pod rudním mikroskopem a v elektronovém mikroanalyzátoru, nebyla možnost studovat žilné výplně v celé mocnosti in-situ. Problémem pro stanovení komplexnější sukcesní řady je omezenost společných výskytů některých minerálů a jejich vzájemného prorůstání. Navíc je problematické vyloučit, v případě některých hojnějších minerálů, např. clausthalitu, možnost výskytu více generací různého stáří. Dalším faktem stěžujícím sukcesní vyhodnocení zkoumaných minerálů je haldový původ většiny vzorků. Je totiž složité konstatovat, zda neobvyklá asociace (například ryzí arsen, arsenolampirit, clausthalit, berzelianit) reprezentuje časově vyhraněné určité vývojové stádium selenidové mineralizace, či zda se jedná pouze o výskyt v rámci například jedné žíly, která mohla být ovlivněna například litologickými poměry v dané lokalitě.

Variabilita minerálů selenu kalcit-sulfidického stadia je zřejmě primárně podmíněna variabilitou chemického složení hydrotermálních fluid, ze kterých docházelo ke krystalizaci minerálů selenu. Částečně k tomu také dopomohlo kolísání fugacit Se/S, které způsobilo výskyt párů sulfidů a selenidů jako je například Se-chalkostibit – Se analog chalkostibitu, chalkopyrit – eskebornit, hakit – tetraedrit, giraudit - tennantit a další.

Velmi vzácně se vyskytly selenidy obsahující Cd a Tl. V příbramském revíru se obecně minerály obsahující ve větší míře tyto prvky nevyskytují, výjimkou jsou

zvýšené izomorfní příměsi Cd ve sfaleritech vedoucí k častému supergennímu vzniku greenockitu zvláště v březohorském rudním revíru.

Charakteristickým rysem selenidové asociace příbramského uranového ložiska je vtroušený charakter této mineralizace. Jednotlivá selenidová zrna málokdy přesahují hranici velikosti 2 mm. Byly zde zjištěny četné výskyty zvláště selenidů Cu, Sb a Hg. Naopak nebyly doposud zjištěny selenidy Co, Ni, Bi, Au a dalších prvků, zjištěné například na nedalekém ložisku Předbořice. Překvapivá je přítomnost drobných vzácných inkluzí hessitu. Původ telluru obsaženého v této minerální fázi zřejmě nelze přičítat hydrotermální alteraci nejstarší zlatonosné křemenné žiloviny, pro kterou je přítomnost telluridů typická. Přítomnost poměrně dost charakteristické křemenné mineralizace nebyla zjištěna v žilovinách obsahující selenidovou mineralizaci. Hessit v asociaci se selenidy je známý z Cu dolu Frederik VII v jižním Grónsku (Schönwandt 1983). Na uranových ložiskách byl zjištěn doposud pouze na lokalitě Niederschlema (Förster 2004). Doprovodné selenidy nevykazují výrazně zvýšené obsahy Te jak v případě příbramského výskytu, tak i v případě výskytu v Niederschlemě.

## **E. 2. Sukcese krystalizace**

Na základě pozorování vzájemných vztahů minerálů na 138 nábrusech pocházejících z příbramského uranového revíru bylo vypracováno několik orientačních sukcesních schémat selenidové a sulfidické mineralizace. Schémata nemusí být v některých případech zcela přesná vzhledem k možnému a pravděpodobnému výskytu některých selenidů a sulfidů ve více generacích, které mohou být časově odlišného relativního stáří (např. clausthalit, hakit, chalkozín). Z některých dílších schémat byla sestavena generelní sukcese, kde však některé význačné fáze pro nevyjasněnost jejich paragenetických pozic chybí.

Chalkozín I → eukairit, brodtkorbit, hessit → berzelianit → umangit → eskebornit → hakit, löllingit → giraudit, Se – tetraedrit → tetraedrit → Se – chalkopyrit → antimonelit, Se – chalkostibit, Se-analog chalcostibitu, luzonit

Dílčí sukcesní schémata:

1. Kadmoselit, permingeatit → clausthalit
2. Kadmoselit XX → Cd-hakit
3. Clausthalit → arsen → arsenolamprit → berzelianit
4. Clausthalit → eskebornit
5. Brodtkorbit → tiemannit → Hg-extrémně bohatý hakit → Hg-hakit → tetraedrit XX → antimonselit XX
6. Chalkozín II → clausthalit XX
7. Tetraedrit → hakit XX

Při alteračních procesech v podmínkách haldy dochází k paralelnímu zvětrávání selenidů společně s uraninitem a nejčastěji s okoložilným karbonátem. Přitom velmi vzácně vznikl molybdomenit jako mikroskopické povlaky okolo zrn clausthalitu, munakatait a zejména pak piretit.

## **F. Závěr**

V příbramském uran-polymetalickém revíru byly zjištěny významné výskyty selenidové mineralizace. Bylo zde zjištěno a podloženo analýzami 19 selenidů, z toho jeden je dosud nepojmenovaná fáze, Se-analog chalcostibitu, nejistý je zatím výskyt bellidoitu. Minerály byly charakterizovány chemicky a opticky, v některých případech pomocí práškové, nebo monokrystalové difrakce. Podrobným výzkumem zde bylo zjištěno několik fází, které patří k velmi vzácným i ve světovém měřítku např. antimonselit, brodtkorbit, Se-analog chalcostibitu, kadmoselit a permingeatit.

Samostatnou asociaci tvoří část výskytu clausthalitu a berzelianitu, společně s arsenem a arsenolampritem. Hlavní přínos selenu spojený s krystalizací největšího objemu selenidů je charakterizován vysokým poměrem fugacit  $Se_2/S_2$ . V této fázi krystalizace vznikaly hlavně Cu, Sb, Pb, Hg a Ag selenidy. Z těchto minerálů jsou spíše starší fáze jako tiemannit, clausthalit, Cu-selenidy, mezi mladší fáze patří většinou naopak minerály tetraedritové skupiny. Při některých nejmladších fázích

krystalizace byla však rozpuštěna starší selenem bohatá mineralizace a tyto procesy vedly k opakované krystalizaci nejmladších fází obsahujících selen. Střídání obsahů S a Se případně jiných prvků i v řádu  $\mu\text{m}$  měřítek je známkou vysoce proměnlivých fugacit Se a S v čase a prostoru při nízkoteplotních procesech.

Tato práce přispěla k poznání charakteristiky některých selenidových fází. Nejzajímavější výsledky byly získány studiem tetraedritové skupiny, která vykazuje široké spektrum substitucí. Kromě tetraedritu byl v Příbrami zjištěn také tennantit a jejich Se variety - hakit a giraudit. Byl zde také zjištěn výskyt Hg-extrémně bohatého hakitu v literatuře dosud nepublikovaný. Obsahy Hg přesahují možnosti substitucí v pozici C. Je zřejmé, že Hg nahrazuje, pravděpodobně na pozici B,  $\text{Cu}^{1+}$ . V rámci této práce byla také poprvé ověřena a potvrzena příslušnost hakitu k tetraedritové skupině pomocí TEM.

Selenové minerály v příbramském uranovém revíru byly zjištěny jako jedny z nejmladších minerálů karbonát-sulfidického stádia, navazujícího na kalcit-uraninitové stádium, vznikající za teplot okolo  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  v neutrálním až slabě zásaditém prostředí.

## G. Literatura

Agilent Technologies (2012): CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, Oxfordshire, UK.

Arlt T. a Diamond L. W. (1998): Composition of tetrahedrite-tennantite and "schwazite" in the Schwaz silver mines, North Tyrol, Austria. *Miner. Mag.* 62, 801-820.

Berger R. A. (1987): Crookesite and sabatierite in a new light. A crystallographer's comment. *Zeit. f. Krist.*, 181, 241 – 249.

Bernard J.H. (1991): Empirical types of ore mineralizations in the Bohemian Massif. – *Čes. geol. úst. Praha.*

Bernard J.H. (2000): Minerály České republiky. Stručný přehled. Academia Praha.

Blüml A., Tacl A. a Rus V. (1966): Selenidy z jihozápadní části sedlčansko-krásnohorského metamorfovaného ostrova. *Čas. Miner. Geol.* 11(1), 37-45.

Brodin B.V. (1981): Silver - bearing hakite, *Int. Geol. Rev.*, 23, 1, 71-73.

Burke E.A.J. (1980): Cuprostibite, cuprian galena, altaite, cuprian massicot, wittichenite, and bismuthinite from Långban, Sweden. – *N. Jb. Mineral. Mh.*, 241-246.

Burnham Ch. W. (1962): Lattice constant refinement. *Carnegie Inst. Washington Year Book* 61, 132-135.

Bur'yanova E. Z., Kovalev G. A., Komkov A. I. (1957): The new mineral cadmoselite. *Zap. Vses. Miner. Obsh.*, 86, issue 5, 626-628.

Clark R.C. a Reid J.S. (1995): The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals. *Acta Cryst.*, A51, 887–897.

Deng Z., Mansuripur M. a Muscat A.J. (2009): Synthesis of two-dimensional single-crystal berzelianite nanosheets and nanoplates with near-infrared optical absorption. *J. Mater. Chem.*, 2009,19, 6201-6206.

Dymkov Ju. M. (1985): Selenidy nasturan-karbonatnych žil. – In: Paragenesis mineralog uranonosnych žil, 152-163. Izd. Nedra, Moskva.

Filip M. R., Patrick Ch. E a Giustino F. (2013): GW quasiparticle band structures of stibnite, antimonelite, bismuthinite, and guanajuatite. *Phys. Rev. B* 87, 20, 205125.

Foit F. F. a Ulbricht M. E. (2001): Compositional variation in mercurian tetrahedrite-tennantite from the epithermal deposits of the Steens and Pueblo Mountains, Harney County, Oregon. *Can. Miner.* 39, 819-830.

Förster H.J. (2004): Mineralogy of the Niederschlema-Alberoda U–Se-polymetallic deposit, Erzgebirge, Germany. II: Hessite, Ag<sub>2</sub>Te, and native Te (?), the first tellurium minerals. *N. Jb. Miner. Abh.* 180, 2, 101-113.

Förster H.J., Cooper M.A., Roberts A.C., Stanley C.J., Alan J.C., Hawthorne F.C., Laflamme J.H.G. a Tischendorf, G. (2003): Schlemaite, (Cu,<sub>□</sub>)<sub>6</sub>(Pb,Bi)Se<sub>4</sub>, a new mineral species from Niederschlema-Alberoda, Erzgebirge, Germany: description and crystal structure. *Can. Miner.*, 41, 1433–1444.

Förster H.J. a Rhede D. (2004a): Mineralogy of the Niederschlema - Alberoda U-Se-polymetallic deposit, Erzgebirge, Germany. III. First indication for complete miscibility between tennantite and giraudite. *Can. Miner.*, 42, 6, 1719–1732.

Förster H.J., Rhede D. a Tischendorf G. (2002): Continuous solid solution between mercurian giraudite and hakite. *Can. Miner.*, 40, 4, 1161–1170.

Förste, H.J., Rhede D. a Tischendorf G. (2004b): Mineralogy of the Niederschlema - Alberoda U-Se-polymetallic deposit, Erzgebirge, Germany. I. Lolliffeite, NiAsSe, the rare Se-dominant analogue of gersdorffite. *Can. Miner.*, 42, 841–849.

Förster H.J. a Tischendorf G. (2001): Se-rich tennantite and constraints on p-T-X conditions of selenide mineral formation in the Schlema-Alberoda uranium ore district (western Erzgebirge, Germany). *N. Jb. Miner. Abh.*, 176, 2, 109-126.

Friese K., Grzechnik A., Makovicky E., Balić-Žunić T., Karup-Møller S. (2008): Crystal structures of iron bearing tetrahedrite and tennantite at 25 and 250°C by means of Rietveld refinement of synchrotron data. *Phys. Chem. of Miner.*, 35, 447-454.

Harris D.C., Cabri L.J., Kaiman S. (1970a): Athabascaite: A new copper selenide mineral from Martin Lake, Saskatchewan. *Can. Miner.*, 10, 207-215.

Harris D.C., Cabri L. J., Murray E.J. (1970b): An occurrence of a sulphur-bearing berzelianite. *Can. Miner.*, 10, 737-740.

Chakrabarti D.J. a Laughlin D.E. (1981): The Cu–Se (copper-selenium) system. *Bull. Alloy Phase Diagrams* 2, 305-315.

Chen L., Li D., Wang G. a Zhang Q. (1995): A study of two unnamed selenide minerals. *Acta Miner. Sinica* 15(4), 418-421 (Čínsky s anglickým abstraktem).

Chen L., Zhang Q., Li D. a Wang G. (1993): Antimonselite, a new mineral. *Acta Miner. Sinica*, 13, 7–11.

Choi H.M., Ji I.A. a Bang J.H. (2014): Metal selenides as a new class of electrocatalysts for quantum dot-sensitized solar cells: a tale of Cu(1.8)Se and PbSe. *ACS Appl. Mater Interfaces*. Feb 26;6(4):2335-43.

Jambor J.L., Grew E.S. a Roberts C.A. (1996): New mineral names. *Am. Miner.*, 81, 1513-1518.

Johan Z. (1988): Crystal symmetry of eskebornite, CuFeSe<sub>2</sub>. *N. Jb. Miner. Mon.*, 337-343.

Johan Z. (1989): Merenskyite, Pd(Te,Se)<sub>2</sub>, and the low-temperature selenide association from Předbořice uranium deposit, Czechoslovakia. *N. Jb. Miner., Mh.* 4, 179-191.

Johan Z. a Kvaček M. (1971): La hakite, un nouveau minéral du groupe de la tetraédrite. Bull. Soc. France. Minéral. Crist., 94, 381–384.

Johan Z., Kvaček M. a Picot, P. (1978): La sabatierite, un nouveau séléniure de cuivre et du thallium. Bull. Minéral. 101. 557-560.

Johan Z., Picot P., Pierrot R. a Kvaček M. (1971): La permingeatite  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ , un nouveau minéral du groupe de la luzonite. Bull. Soc. France. Minéral. Crist., 94, 162-165

Johan Z., Picot R. a Ruhlmann F. (1982): Evolution paragénetique de la minéralisation uranifère de Chaméane (Puy-de Dôme), France: chaméanite, geffroyite et giraudite, trois séléniures nouveaux de Cu, Fe, Ag et As. Tschermaks min. petr. Mitt. 29, 151-197.

Karanović L., Cvetković L., Poleti D., Balić-Žunić T. a Makovicky E. (2003): Structural and optical properties of schwazite from Dragodol (Serbia). N. Jb. Miner., Mh. 11, 503-520.

Karup-Møller S. (1978): Primary and secondary ore minerals associated with cuprostibite. – In: Karup-Møller S., Løkkegaard L., Semenov I.E., Sørensen H.: Cuprostibite and associated minerals from the Ilímaussag intrusion, South Greenland. – Bull. Grønlands Geol. Unders. 126, 23-47.

Karup-Møller S. a Makovicky E. (1999): Exploratory studies of element substitutions in synthetic tetrahedrite. Part II. Selenium and tellurium as anions in Zn-Fe tetrahedrites. N. Jb. Miner., 273, 9, 385-399.

Karup-Møller S. a Makovicky E. (2003): Exploratory studies of element substitutions in synthetic tetrahedrite. Part V. Mercurian tetrahedrite. N. Jb. Miner., Abh. 179, 1, 73-83.

Kharbish S., Libowitzky E., Beran A. (2007): The effect of As-Sb substitution in the Raman spectra of tetrahedrite-tennantite and pyrargyrite-proustite solid solution. Eur. J. Miner. 19, 567-574.

Kolb U., Gorelik T., Kuebel C., Otten M.T. a Hubert D. (2007): Towards automated diffraction tomography: Part I—Data acq. in *Ultramicrosc.*, 107, 507-513.

Kolektiv autorů (1967): Generální výpočet zásob příbramského uranového ložiska k 1. lednu 1967. MS DIAMO SUL. Příbram

Kolektiv autorů (1990): Rudné a uranové hornictví České republiky. *Diamo*. 648 s.

Komínek J. (1995): Geologie širšího okolí a vlastního ložiska, díl I a II. Závěrečná zpráva Uranového ložiska Příbram. 418 s.

Kopecký S., Pauliš P. and Škoda R. (2010): Selenidy z uranového ložiska Ústaleč (jz. Čechy). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)*, 18, 2, 43–49.

Koski R.A., Shanks W.C., Bohrsen W.A. a Oscarson R.L. (1988): The composition of massive sulphide deposits from the sediments-covered floor of Escanaba Trough, Gorda Ridge: Implications for depositional processes. *Can. Miner.*, 26, 655-673.

Kvaček M. (1965): Beitrag zur Geochemie der Selenidvererzung im Českomoravská vrchovina-Gebiet-CSSR. – Sbor. 1. Geoch. Konf. Ostrava, 393-402.

Kvaček M. (1973): Selenides from the uranium deposits of western Moravia, Czechoslovakia – part 1. – *Acta Univ. Carol.: Geol.*, 1-2, 23-36.

Kvaček M. (1976): Selenidy. – *Nár. Muz. a Společ. Nár. Muz.*, 2, 1-21 (tištěná přednáška).

Kvaček M. (1979): Selenides from the uranium deposits of western Moravia, Czechoslovakia – part 2. – *Acta Univ. Carol.: Geol.*, 1-2, 15-38.

Kvaček M. (1987): Mineralogicko-geochemická charakteristika selenidového zrudnění na uranových ložiskách Českého masivu. In: Sbor. celoštát. mineral. semin. Mineralógia uránových a s nimi súvisiacích nerastných surovin, Spišská Nová Ves – Čingov, 89-95.

Kvaček M., Šuráň J. a Ambrož F. (1965): Eskebornit, nový minerál pro Československo. *Čas. Miner. Geol.*, 10, 441.

Kyono A., Kimata M., Matsuhisa M., Miyashita Y. a Okamoto K. (2002): Low-temperature crystal structures of stibnite implying orbital overlap of Sb 5s<sup>2</sup> inert pair electrons. – *Phys. Chem. Miner.*, 29, 254-260.

Litochleb J., Černý P., Litochlebová E., Sejkora J. a Šreinová B. (2003): Ložiska a výskyty nerostných sutorin v oblasti středních brd a Podbrdská. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)*, 11, 57-86.

Litochleb J., Sejkora J. a Šrein V. (1997): Sulfoantimonidy olova z polymetalické žíly H 32 a uranového ložiska Příbram (žilný uzel Háje). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)*, 4-5, 163-169.

Litochleb J., Sejkora J. a Šrein V. (2004): Selenidy z ložiska Bytíz (Příbramský uranopolymetalický revír). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)*, 12, 113-123.

Litochleb J., Šrein V. a Langrová A. (1990): Nové výskyty selenidů na některých uranových ložiskách západních a jihozápadních Čech. – *MEGA (Stráž pod Ralskem)*, Zippe Vol. 14 (3), 37-57.

Litochleb J. a Šrein V. (1994): Minerály stříbra příbramského uranového ložiska. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 2, 76-81.

Litochleb J., Šrein V., Knížek F. a Sejkora J. (1995): Mineralogická charakteristika výskytů bournonitu na bytízských polymetalických žilách (uranové ložisko Příbram). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 3, 219-221.

Litochleb J., Šrein V., Novická Z. a Šreinová B. (1999): Selenidy z uranového ložiska Ústaleč (jz. Čechy). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)*, 7, 99-108.

Litochlebová E., Litochleb J., Sejkora J. a Šrein V. (1995): Cementační Ag(+Hg)-Ni asociace stříbrnosných polymetalických žil březohorského ložiska. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)*, 3, 221-224.

Liu J., Liu J., Li J., Xie H., Wang J., Deng J., Feng C., Qi F. a Zhang N. (2008): Experimental synthesis of the stibnite–antimonoselite solid solution series. *Int. Geol. Rev.*, 50, 163–176.

Liu J., Liu J., Liu C., Lu W., Liu S. a Su W. (1999): Mineralogy of the stibnite–antimonoselite series. *Int. Geol. Rev.*, 41, 1042–1050.

Liu J., Liu J., Liu C., Qi C., Liu Y. a Li J. (2001): Some new data on mineralogy of the stibnite-antimonoselite series. – Abstrakt, 11th Annual V.M. Goldschmidt Conference.

Liu J., Liu J., Lu W., Zheng M., Zhou Y., Gu X. a Zhang B. (1998): Se-stibnite from Qionqmo gold deposit in Western Qinling, China. *Acta Miner. Sinica*, 18, 445–451.

Lundegaard L.F., Miletich R., Balic-Zunic T. a Makovicky E. (2003): Equation of state and crystal structure of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> between 0 and 10 GPa. *Phys. Chem. Miner.*, 30, 463-468.

Makovicky E., Johan Z., Karup-Møller S. (1980): New data on bukovite, thalcosite, chalcocallite and rohaite. *N. Jb. f. Miner. Abh.* 138, 122-146.

Min M., Li D., Shi N., Liu Q. a Cao Y. (1995): Some new data on antimonoselite. *Acta Miner. Sinica*, 15, 303–304.

Min M. a Wang X. (1992): Geological and geochemical environment of forming antimonoselite, a new mineral. *Journ. of Miner. and Petr.*, 15(2).

Min M. a Wu J. (1992): Stable isotopes studies of paleokarsthosted uranium deposits in China. *Geoch. J.* 32, 103–115.

Min M., Zhai J., Wang X., Shen B., Wen G. a Fan T. (1998): Refinement of the crystal structure for a new mineral – antimonoselite. *Chinese Sci. Bull.*, 43, 413–416.

Mořlo Y., Makovicky E., Mozgova N.N., Jambor J.J., Cook N., Pring A., Paar W., Nickel E.H., Graeser S., Karup-Møller S., Balic-Žunic T., Mumme W.G., Vurro F., Topa D., Bindi L., Bente K. a Shimizu M. (2008): Sulfosalts systematics: a review.

Report of the sulfosalt sub-committee of the IMA Commission on Ore Mineralogy. *Europ. J. of Miner.*, 20, 7–46.

Montreuil L. A. (1975): Bellidoite: A new copper selenide. *Econ. Geol.*, 70, 384-387.

Nakamoto K. (1986): Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. J. Wiley and Sons, New York.

Nováček R. (1943): Slovenské rtuťnaté tetraedrity. *Zpr. geol. výzk. pro Čechy a Moravu.*, 18, 107-110.

Ondruš P. (1993): ZDS - A computer program for analysis of X-ray powder diffraction patterns. *Mater. Sci. Forum*, 133-136, 297-300, EPDIC-2. Enchede.

Paar W.H., Topa D., Roberts A.C., Criddle A.J., Amann G. a Sureda R.J. (2002): The new mineral species brodtkorbite,  $\text{Cu}_2\text{HgSe}_2$ , and the associated selenide assemblage from Tuminico, Sierra de Cacho, La Rioja, Argentina. *Can. Miner.*, 40, 225-237.

Paar W.H., Topa D., Makovický E., Culetto F.J. (2005): Milotaite,  $\text{PdSbSe}$ , a new palladium mineral, from Předbořice, Czech Republic, *Can. Min.*, 43, 689-694.

Palatinus L. (2011): PETS – program for analysis of electron diffraction data, Institute of Physics of the ASCR, Prague.

Palatinus L. a Chapuis G. (2007): Superflip – a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions. *J. Appl. Crystallogr.*, 40, 451–456.

Pauliš P., Babka K., Sejkora J., Škácha P. (v tisku): Uranové minerály a jejich nejvýznamnější naleziště v České republice.

Petříček V., Dušek M. a Palatinus L. (2006): Jana2006. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Prague, Czech Republic (<http://jana.fzu.cz>).

Petříček V., Dušek M. a Palatinus L. (2014): Crystallographic Computing System JANA2006: General features. *Zeitschrift f. Krist.*, 229, 345-352.

Pfützner A. (1994): Crystal structure of tricopper tetraselenoantimonate (V),  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ . Z. Kristallogr. 209, 685.

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.

Růžička J. (1986): Minerály příbramského uranového revíru. Komitét symp. Horn. Příbram ve vědě a techn., Příbram, 1-244.

Ryschow B.I. (1972): Die "Braunspat"-Gänge des Sächsischen Erzgebirges (DDR) und die Stellung der in ihnen befindlichen Selenmineralisation. Z. angew. Geol. 18, 149-157.

Shannon R.D. (1976): Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. Acta Cryst., A32, 751-767.

Scharmová M. (1998): Nové nálezy selenidů a telluridů na uranových ložiscích Zadní Chodov a Vítkov II (z. Čechy). Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 6, 212-216.

Scharmová M. a Scharm B. (1995): Minerály selenu na uranovém ložisku Zadní Chodov. Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha), 3, 43-47.

Schönwandt H. K. (1983): Interpretation of ore microstructures from a seleneous Cu-mineralization in South Greenland. N. Jb. Miner. Abh. 146, 302-332.

Sejkora J., Čejka J., Gabašová A. a Jindra J. (2002): Výskyt uranospinitu na rozvážené haldě šachty č. 16 (Příbram – Háje). Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha), 10, 273-278.

Sejkora J., Černý P., a Černý P. (2010): Výskyt vzácného seleničitanu, munakataitu, na haldě dolu Lill v Příbrami (Česká republika). Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha), 18, 2, 87-90.

Sejkora J. a Litochleb J. (2005): Selenem bohatý antimonit z hořícího odvalu dolu Kateřina v Radvanicích u Trutnova. Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha), 13, 204-207.

Sejkora J., Macek I., Škácha P., Pauliš P., Plášil J. and 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.

Sejkora J., Plášil J., Litochleb J., Škácha P. a 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.

Simon G., Kesler S.E. a Essene E.J. (1997): Phase Relations among Selenides, Sulfides, Tellurides, and Oxides: II. Applications to Selenide-Bearing Ore Deposits. Econ. Geol. 92, 468-484.

Škácha P., Buixaderas E., Plášil J., Sejkora J., Goliáš V., Vlček V. (2014): Permingeatite,  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ , from Příbram (Czech Republic): description and raman spectroscopy investigations of the luzonite-subgroup of minerals. Can. Miner., 52, 501-511.

Škácha P., Palatinus L., Sejkora J., Plášil J., Macek I. a Goliáš V. (v tisku): Hakite from Příbram, Czech Republic: Compositional variability, crystal structure and the role within the Se – mineralization. Miner. Mag.

Škácha P., Plášil J., Sejkora J. a Goliáš V. (2015): Sulphur-rich antimonelite,  $\text{Sb}_2(\text{Se,S})_3$  in the Se-bearing mineral association from the uranium and base metal ore district Příbram, Czech Republic. J. Geosci., 60, 1, 23-29.

Škácha P. a Sejkora J. (2007): Výskyt arsenolampritu v příbramském uran – polymetalickém revíru. Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 14–15, 131–133.

Škácha P., Sejkora J., Litochleb J. a Hofman P. (2009): Výskyt cuprostibitu v příbramském uran – polymetalickém revíru (šachta 16, Příbram - Háje), Česká republika. Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 17, 1, 73-78.

Škácha P., Sejkora J., Knížek F., Slepíčka V., Litochleb J. a Jebavá I. (2012): Výskyty unikátního monometalického stříbrného zrudnění na žíle H14F3 mezi 7. a 9. patrem šachty č. 21 Háje, příbramský uran-polymetalický revír (Česká republika). Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 20, 2, 230-254.

Škácha P., Vlček V., Sejkora J., Plášil J. and Goliáš V. (2010): Compositional trends in hakite, possible discrepancies from ideal structure. Acta Miner.-Petro., Abstract Series 6, 725.

Toraya H. a Marumo F. (1981): Preferred orientation correction in powder diffraction fitting. Miner. J., 10, 211-221.

Vavřín I. (1994): Nové poznatky o selenidech českého masivu. Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 2, 82-89.

Velebil D. (2014): Příspěvek k poznání chemismu rtuťových tetraedritů: lokality Jedová hora (Česko), Rudňany, Rožňava, Nižná Slaná, Slovinky (Slovensko) a Maškara (Bosna a Hercegovina). Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 22, 1, 131-143.

Vochten R., Blaton N., Peeters O. a Deliens M. (1996): Piretite,  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , a new calcium uranyl selenite from Shinkolobwe, Shaba, Zaire. Can. Miner., 34, 1317-1322.

Wallis W. (1994): Erzparagenetische und mineralchemische Untersuchung der Selenide in Harz. Dipl. Práce, Universität Hamburg, Germany. 195 s.

Wen H., Carignan J., Qiu Y. a Liu S. (2006): Selenium speciation in Kerogen from two Chinese selenium deposits: environmental implications. Environ. Sci. Technol., 40, 1126–132.

Wuensch B.J. (1964): The crystal structure of tetrahedrite,  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . *Zeit. Krist.*, 119, 5/6, 437-453.

Yakovleva V.A., Belogub E.V. a Novoselov K.A. (2003): Supergene iron sulphoselenides from the Zapadno-Ozernoe copper-zinc massive sulphide deposit, South Urals, Russia: a new solid-solution series between pyrite  $\text{FeS}_2$  and dzharkenite  $\text{FeSe}_2$ , *Miner. Mag.*, 67, 2, 355-361.

Yashunsky Y. V., Ryabeva E. G., Abramov M.V. a Rasulova S. D. (1995): Dzharkenite  $\text{FeSe}_2$  — nový minerál. *Zap. Vses. Miner. Obsh.*, 124, 1, 85-90 (v ruštině).

Yvon K., Jeitschko W. a Parthé E. (1977): Lazy Pulverix, a computer program for calculation X-ray and neutron diffraction powder patterns. *J. Appl. Cryst.* 10, 73-74.

Zhou J., Bian G.-Q., Zhu Q.-Y., Zhang Y., Li Ch.-Y. a Dai J. (2009): Solvothermal crystal growth of  $\text{CuSbQ}_2$  (Q=S, Se) and the correlation between macroscopic morphology and microscopic structure. *J. of Sol. St. Chem.*, 182, 259-264.

Žák K. a Dobeš P. (1991): Stable isotopes and fluid inclusions in hydrothermal deposits: the Příbram ore region. *Rozpr. Čs. Akad. věd, Ř. mat. přír. Věd, Academia, Prague*, 1-109.

## **H. Přílohy**