

Selenidová mineralizace z uranového rudního výskytu Velká (Česká republika)

Selenide mineralization from the uranium ore occurrence Velká (Czech Republic)

JIŘÍ SEJKORA^{1)*} A PAVEL ŠKÁCHA¹⁾²⁾

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

*e-mail: jiri_sejkora@nm.cz

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

SEJKORA J, ŠKÁCHA P (2017) Selenidová mineralizace z uranového rudního výskytu Velká (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 25(2): 141-148 ISSN 2570-7337

Abstract

An interesting occurrence of selenides, clausthalite and tiemannite, was determined at sample from mine dump material at the abandoned uranium ore occurrence Velká located near Milevsko, southern Bohemia (Czech Republic). Clausthalite forms abundant irregular aggregates up to 300 μm in size between the spherical aggregates of uraninite, which is intensively replaced by coffinite. It is cubic, space group $Fm\bar{3}m$, unit-cell parameter refined from PXRD is a 6.1252(2) Å and V 229.80(2) Å³. An irregular minority contents of Cu (up to 0.01 *apfu*), Tl (up to 0.004 *apfu*), Ag and Bi (up to 0.003 *apfu*) were found during study of its chemical composition; determined sulphur contents are very low, about 0.01 - 0.02 *apfu* S were found only at two point analyses. More rare tiemannite was found as aggregates up to 500 μm across in fractures of quartz gangue. It is cubic, space group $F4\bar{3}m$, unit-cell parameter refined from PXRD is a 6.0850(2) Å and V 225.31(3) Å³ and its empirical formula is $\text{Hg}_{0.99}(\text{Se}_{1.00}\text{S}_{0.01})_{\Sigma 1.01}$. In association with selenides, abundant chalcopyrite and more rare pyrite with minor selenium contents were determined.

Key words: selenide, tiemannite, clausthalite, unit-cell parameters, chemical composition, Velká, Czech Republic

Obdrženo: 2. 10. 2017; přijato: 17. 11. 2017

Úvod

Opuštěný uranový rudní výskyt Velká je lokalizován 760 m západně od části obce Velká v lesním oddílu vrchu Chlum (551.2 m n. m.) a severně od osady Sv. Jan; 7.5 km západně od Milevska v severní části jihočeského kraje (Česká republika).

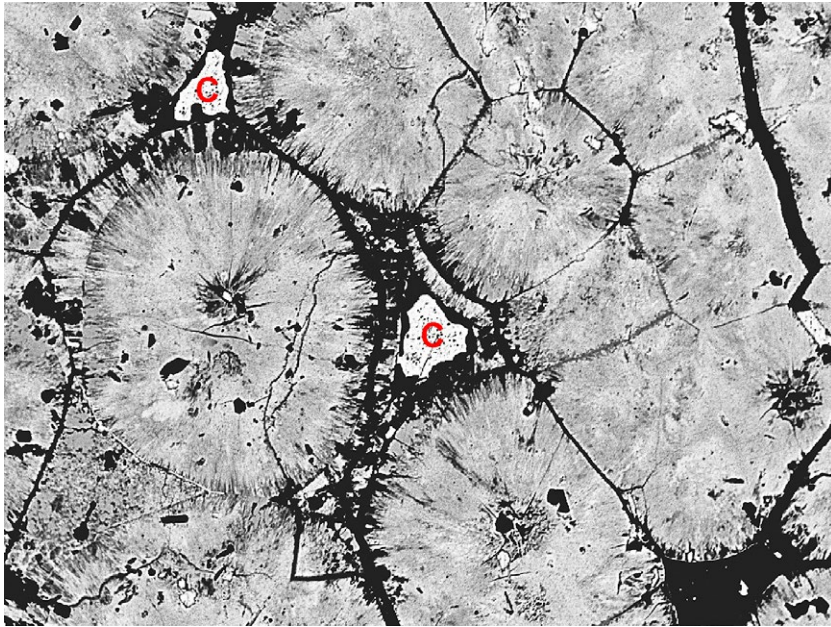
Lokalita byla objevena v roce 1961 při provádění automobilového gama průzkumu. V popisovaném území byly zjištěny čtyři anomálie, z nichž neaktivnější byla anomálie v lůmku na jižním úbočí vrchu Chlum. Následný detailní emanační průzkum ověřil další anomálie, které byly potvrzeny pomocí rýh, a celý žilný systém byl ověřen pomocí vrtů (Rus 1965). V roce 1964, po vyčerpání možností lehkého báňského průzkumu, bylo přikročeno k ražbě průzkumné jámy č. 60, avšak již v listopadu roku 1964 byla jáma daná do mokré konzervace. V květnu roku 1965, po schválení pouze části dříve uvažovaného detailního výzkumu oblasti, byla jáma vyhloubena do hloubky 140 m, přičemž v hloubce 130 m byl vyražen 1. horizont. Byl vyražen východní a západní překop, na západním překopu bylo přeraženo sedm žil, pouze po žíle Vk-7 byla provedena ražba většího rozsahu. Žíla Vk-7 odpovídá polohou povrchovému křemennému valu. Na křížení žíly Vk-7 s překopem byly zjištěny *uranové slidy*. Mocnost této žíly čočkovitého charakteru se pohybuje mezi 0.2 - 11 m. V podložní části žiloviny, v úseku dlouhém cca 50 m, byla ověřena na uran nejbohatší část. Z minerálů uranu je zastoupen vzácný uraninit a *uranové černě*. Průzkum zde byl již v roce 1965 zastaven. Celkem zde bylo vytěženo 218.7 kg uranu (Rus 1965).

Charakteristika lokality

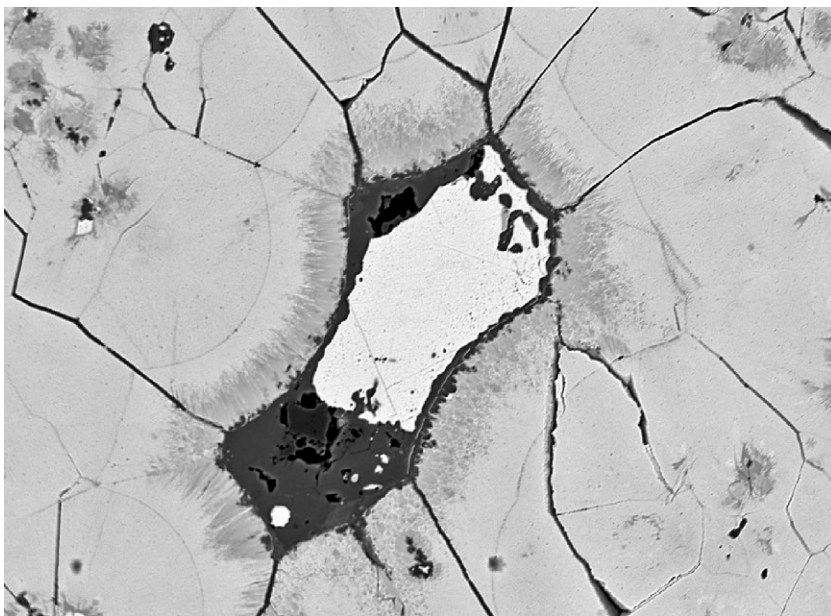
Oblast rudního výskytu Velká leží v horninách stře-dočeského plutonu reprezentovaných zde porfyrickým granitoidem typu Čertova břemene a střednězrným až drobnozrným biotitickým granitem typu Velká. Po tektonické stránce se výrazně uplatňují poruchová pásma, tvořená přetržitou mineralizací křemene s mohutnými hydrotermálními změnami v okolí (Rus 1965).

Rudní žíly, obsahující supergenní minerály uranu, *uranové černě*, uraninit a místy i polymetalickou mineralizaci, jsou vyvinuty v liniích směru SSZ - JJV. Na žilných strukturách je charakteristická převaha mladých silicifikačních procesů, které svým stářím náležejí k post-uranové mineralizaci (Rus 1965). Přítomnost uranového zrudnění v mladších stádiích mineralizace je stejným autorem vysvětlována jako projev regenerační fáze zrudnění, typický například pro blízké ložisko Předbořice. Jsou diskutovány dvě možnosti původu uranu v rudních žilách výskytu Velká. Mohl být obsažen v klasické uran-karbonátové mineralizaci, případně mohl být regeneračními procesy vyluhován z okolních hornin.

Zajímavostí je nedaleký výskyt polymetalické mineralizace vázaný na žílu křemene o mocnosti 5 - 30 cm s výskyty obecných sulfidů a tetraedritu. Tato lokalita byla naposledy ověřována v letech 1956 - 1959 dvěma kutacími šachticemi (Litochleb et al. 1994).



Obr. 1 Agregáty clausthalitu (C) v mezerách silně coffinitizovaného uraninitu (odstíny šedé) alterované mladším chalkopyritem (černý); Velká, šířka záběru 300 μm , BSE foto J. Sejkora.



Obr. 2 Zrno clausthalitu (bílé) alterované mladším chalkopyritem (tmavě šedý) mezi kulovitými agregáty coffinitizovaného uraninitu (odstíny šedé); Velká, šířka záběru 350 μm , BSE foto J. Sejkora.

Metodika výzkumu

Nábrusy studovaných vzorků byly pro výzkum v odraženém světle a následné chemické analýzy připraveny standardním leštěním pomocí diamantové suspenze. Optické vlastnosti v odraženém světle byly studovány pomocí mikroskopu Nikon Eclipse ME600 s digitální kamerou Nikon DXM1200F.

Rentgenová prášková difrakční data clausthalitu a tiemannitu byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití CuK α záření (40 kV, 40 mA). Práškové preparáty byly nanášeny v acetonové suspenzi na nosič zhotovený z monokrystalu křemíku a následně pak byla pořízena difrakční data ve step-scanning režimu (krok 0.01°, načítací čas 8 s/krok detektoru, celkový čas experimentu cca 15 hod.). Získaná data byla vyhodnocena pomocí software ZDS pro DOS (Ondruš 1993) za použití profilové funkce Pearson VII a indexována na základě teoretického záznamu vypočteného programem Lazy Pulverix (Yvon et al. 1977) z publikovaných krystalových strukturních dat. Parametry základní cely pak byly zpřesněny pomocí programu Burnhama (1962).

Chemické složení bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha, analytik J. Sejkora) za podmínek: vlnově disperzní analýza, napětí 25 kV, proud 20 nA, průměr svazku 2 μm , použité standardy: Ag (AgL α), Bi (BiM β), CdTe (CdL α), Co (CoK α), CuFeS $_2$ (CuK α), FeS $_2$ (FeK α , SK α), HgTe (HgM α), Mn (MnK α), NaCl (ClK α), NiAs (AsL α), Ni (NiK α), PbS (PbM α), PbSe (SeL α), PbTe (TeL α), Sb $_2$ S $_3$ (SbL α) a ZnS (ZnK α). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním

Tabulka 1 Rentgenová prášková data clausthalitu z Velké

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$d_{\text{obs.}}$	$l_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$
1	1	1	3.536	20	3.536
2	0	0	3.062	100	3.063
2	2	0	2.1651	43	2.1656
1	1	3	1.8467	8	1.8468
2	2	2	1.7681	6	1.7682
4	0	0	1.5313	7	1.5313
3	3	1	1.4054	1	1.4052
4	2	0	1.3697	9	1.3696

Tabulka 2 Parametry základní cely clausthalitu pro kubickou prostorovou grupu Fm3m

		<i>a</i> [Å]	<i>V</i> [Å 3]
Velká	tato práce	6.1252(2)	229.80(2)
synt.	Noda et al. (1987)	6.1213(8)	229.36
synt.	Wyckoff (1963)	6.1243	229.70
Corvusite mine	Coleman (1959)	6.127(3)	230.00

limitem (cca 0.03 - 0.08 hm. % pro jednotlivé prvky). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

Charakteristika zjištěné mineralizace

Vzorek o původní velikosti cca 30 cm byl nalezen na haldě průzkumné šachty č. 60 (lokalizované jižně od silnice Velká - Zvíkovské Pohradí, jiv. od kóty Chlum) v roce 2007 pomocí scintilačního detektoru. Je tvořen hematizovaným prokřemeněným granitem, kterým proniká až přes 5 mm mocná žilka uraninitu. Uraninit má zrnitost kolem 1 mm, místy je patrná kulovitá stavba agregátů. S uraninitem hojně srůstá chalkopyrit, jehož žilky dosahují mocnosti až 1 mm. S chalkopyritem i uraninitem srůstají selenidy, které vytvářejí kovově šedé až stříbrné agregáty vzhledově podobné galenitu s jen lokálně pozorovatelnou štěpností.

Clausthalit

Clausthalit byl zjištěn jako hojně nepravidelné agregáty o velikosti do 300 μm vystupující v prostorách mezi kulovitými agregáty coffinitizovaného uraninitu (obr. 1), které jsou zřetelně zatlačované mladším chalkopyritem (obr. 2). V odraženém světle je světle šedý, izotropní.

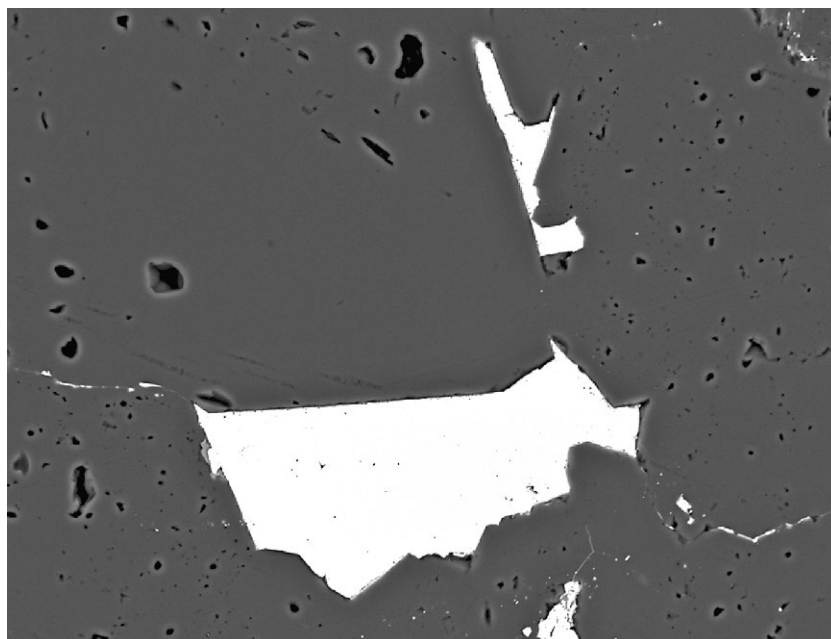
Rentgenová prášková data clausthalitu z Velké (tab. 1) velmi dobře odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi i teoretickým hodnotám vypočteným ze strukturních dat (Noda et al. 1987). Zpřesněný parametr jeho základní cely je v tabulce 2 porovnán s publikovanými daty pro tento minerál.

Pro chemické složení clausthalitu jsou charakteristické nepravidelné minoritní obsahy Cu (do 0.01 *apfu*), Tl (do 0.004 *apfu*), Ag a Bi (do 0.003 *apfu*). V aniontu je zcela dominantní selen, nevelké izomorfní obsahy S (0.01 - 0.02 *apfu*) byly zjištěny jen v případě dvou bodových analýz (tab. 3).

Tabulka 3 Chemické složení clausthalitu z Velké (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ag	0.02	0.10	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.10	0.00	0.11
Pb	72.12	73.86	73.37	72.29	71.51	72.25	71.69	72.06	71.96	72.23	72.67	72.00	70.88	72.14	72.85
Tl	0.08	0.11	0.00	0.16	0.00	0.00	0.27	0.17	0.10	0.12	0.00	0.00	0.17	0.18	0.21
Cu	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	0.04	0.05	0.07	0.07	0.12	0.18	0.25	0.27
Bi	0.08	0.21	0.14	0.00	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.14	0.09	0.24	0.00	0.16
Se	27.86	26.35	26.87	28.41	28.44	28.50	28.28	28.30	27.95	28.03	28.10	27.37	27.35	27.72	27.65
S	0.02	0.00	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12
total	100.29	100.63	100.63	100.86	100.17	100.77	100.27	100.57	100.06	100.67	100.98	99.62	98.92	100.29	101.37
Ag	0.001	0.003	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.003	0.000	0.003
Pb	0.989	1.029	1.010	0.984	0.977	0.982	0.980	0.983	0.989	0.987	0.990	0.997	0.986	0.989	0.987
Tl	0.001	0.002	0.000	0.002	0.000	0.000	0.004	0.002	0.001	0.002	0.000	0.000	0.002	0.003	0.003
Cu	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.002	0.002	0.003	0.003	0.005	0.008	0.011	0.012
Bi	0.001	0.003	0.002	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.002	0.001	0.003	0.000	0.002
Σ	0.996	1.036	1.014	0.986	0.980	0.983	0.985	0.987	0.992	0.995	0.995	1.005	1.002	1.003	1.007
Se	1.002	0.964	0.970	1.014	1.020	1.017	1.015	1.013	1.008	1.005	1.005	0.995	0.998	0.997	0.983
S	0.001	0.000	0.016	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.011
Σ	1.004	0.964	0.986	1.014	1.020	1.017	1.015	1.013	1.008	1.005	1.005	0.995	0.998	0.997	0.993

mean - průměr 19 bodových analýz; 1-14 reprezentativní bodové analýzy; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 2 *apfu*.



Obr. 3 Agregáty tiemannitu (bílé) vyplňující trhliny v křemenné žilovině (šedá); Velká, šířka záběru 450 μm , BSE foto J. Sejkora.

Tabulka 4 Rentgenová prášková data tiemannitu z Velké

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs.}	<i>l</i> _{obs.}	<i>d</i> _{calc.}
1	1	1	3.512	100	3.513
2	0	0	3.042	15	3.043
2	2	0	2.1512	47	2.1514
1	1	3	1.8348	29	1.8347
2	2	2	1.7566	2	1.7566
4	0	0	1.5214	7	1.5213
3	3	1	1.3961	8	1.3960
4	2	0	1.3606	2	1.3607

Tabulka 5 Parametry základní cely tiemannitu pro kubickou prostorovou grupu F4-3m

		<i>a</i> [Å]	<i>V</i> [Å ³]
Velká	tato práce	6.0850(2)	225.31(3)
Clausthal	Earley (1950)	6.084	225.2
synt.	Boctor, Kullerud (1986)	6.080(1)	224.76
synt.	Wyckoff (1963)	6.084	225.2

Tabulka 6 Chemické složení tiemannitu z Velké (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ag	0.05	0.06	0.05	0.08	0.08	0.07	0.09	0.00	0.00	0.00	0.09	0.06	0.05	0.07	0.05
Hg	72.74	73.72	72.35	73.23	72.25	72.40	72.19	72.94	72.58	73.07	72.18	73.11	73.09	72.54	72.69
Bi	0.05	0.09	0.00	0.00	0.19	0.00	0.12	0.13	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Se	28.90	28.61	28.93	28.67	29.11	29.14	28.62	28.70	28.74	28.85	28.86	29.19	29.32	28.89	28.95
S	0.09	0.07	0.07	0.08	0.08	0.08	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.10	0.11
total	101.83	102.55	101.40	102.06	101.71	101.69	101.11	101.86	101.41	102.16	101.22	102.45	102.55	101.60	101.80
Ag	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.000	0.000	0.000	0.002	0.002	0.001	0.002	0.001
Hg	0.991	1.003	0.989	0.998	0.983	0.985	0.991	0.996	0.993	0.994	0.987	0.988	0.986	0.989	0.989
Bi	0.001	0.001	0.000	0.000	0.002	0.000	0.002	0.002	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Σ	0.993	1.005	0.990	1.000	0.987	0.986	0.995	0.997	0.993	0.996	0.990	0.990	0.987	0.991	0.990
Se	1.000	0.989	1.004	0.993	1.006	1.007	0.998	0.995	0.999	0.997	1.003	1.002	1.005	1.001	1.000
S	0.007	0.006	0.006	0.007	0.007	0.007	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.009	0.009
Σ	1.007	0.995	1.010	1.000	1.013	1.014	1.005	1.003	1.007	1.004	1.010	1.010	1.013	1.009	1.010

mean - průměr 14 bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 2 apfu.

Tabulka 7 Chemické složení chalkopyritu z Velké (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ag	0.09	0.00	0.00	0.12	0.00	0.06	0.00	0.15	0.00	0.16	0.29	0.10	0.51	0.00	0.05
Fe	29.91	30.70	30.02	29.43	30.16	29.64	29.73	29.49	30.30	29.28	29.09	29.08	28.89	29.64	29.63
Pb	0.04	0.00	0.08	0.27	0.00	0.09	0.10	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.06
Hg	0.07	0.00	0.06	0.19	0.00	0.08	0.00	0.00	0.09	0.09	0.09	0.21	0.15	0.15	0.00
Cu	34.26	34.96	34.53	34.21	34.55	34.03	33.96	34.05	34.41	33.61	33.28	33.30	33.45	33.88	33.81
Sb	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.26	0.00	0.29	0.24	0.00	0.58	0.00	0.00
As	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00
Se	2.38	0.00	0.50	0.67	0.99	1.96	2.08	3.17	3.60	4.04	4.05	4.79	4.97	5.19	6.19
S	34.38	36.12	35.22	34.95	35.07	34.39	34.61	33.34	33.97	33.37	32.67	32.11	32.63	32.41	32.14
total	101.24	101.78	100.41	99.84	100.77	100.25	100.48	100.55	102.37	100.84	99.71	99.59	101.33	101.33	101.88
Ag	0.002	0.000	0.000	0.002	0.000	0.001	0.000	0.003	0.000	0.003	0.005	0.002	0.009	0.000	0.001
Fe	0.983	0.988	0.983	0.973	0.986	0.981	0.980	0.983	0.991	0.976	0.983	0.988	0.968	0.991	0.990
Pb	0.000	0.000	0.001	0.002	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001
Hg	0.001	0.000	0.001	0.002	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.000
Cu	0.989	0.988	0.994	0.994	0.993	0.989	0.984	0.998	0.989	0.984	0.988	0.994	0.986	0.996	0.993
Sb	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.004	0.004	0.000	0.009	0.000	0.000
As	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000
Σ	1.977	1.976	1.979	1.972	1.979	1.973	1.965	1.989	1.981	1.968	1.981	1.985	1.977	1.989	1.984
Se	0.055	0.000	0.012	0.016	0.023	0.046	0.048	0.075	0.083	0.095	0.097	0.115	0.118	0.123	0.146
S	1.968	2.024	2.010	2.012	1.998	1.982	1.987	1.936	1.935	1.937	1.923	1.900	1.905	1.888	1.870
Σ	2.023	2.024	2.021	2.028	2.021	2.027	2.035	2.011	2.019	2.032	2.019	2.015	2.023	2.011	2.016

mean - průměr 39 bodových analýz; 1-14 reprezentativní bodové analýzy; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 4 apfu.

Tiemannit

Tiemannit vytváří agregáty o velikosti do 500 μm vyplňující trhliny v křemenné žilovině (obr. 3). Vzhledem k tomu, že nebyl pozorován ve srůstech s dalšími rudními fázemi, nelze o jeho paragenetické pozici říci nic bližšího. V odraženém světle je světle šedý (nepatrně tmavší než claushtalit), izotropní.

Rentgenová prášková data tiemannitu z Velké (tab. 4) velmi dobře odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi i teoretickým hodnotám vypočteným ze strukturních dat (Earley 1950). Zpřesněný parametr jeho základní cely je v tabulce 5 porovnán s publikovanými daty pro tento minerál.

Při studiu chemického složení tiemannitu (tab. 6) byly vedle podstatných obsahů Hg a Se zjištěny jen zcela minoritní obsahy Ag a Bi (do 0.002 *apfu*); v aniontu je selen izomorfně zastupován sírou pouze v rozsahu 0.006 - 0.009 *apfu*. Jeho průměrné složení (14 bodových analýz) lze na bázi 2 *apfu* vyjádřit empirickým vzorcem $\text{Hg}_{0.99}(\text{Se}_{1.00}\text{S}_{0.01})_{21.01}$.

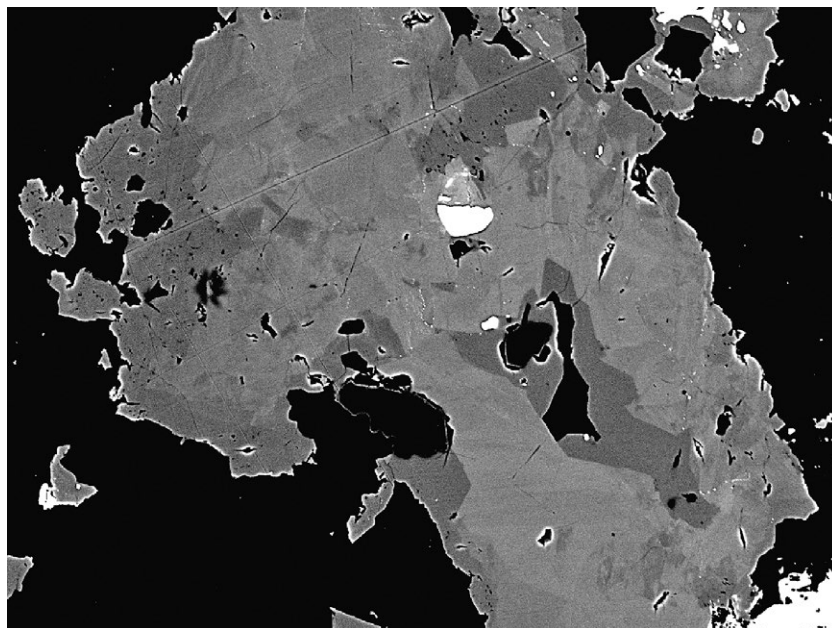
Chalkopyrit

Chalkopyrit patří ve studované asociaci k relativně hojným minerálům, vytváří agregáty o velikosti až několik mm v křemenné žilovině nebo mezi kulovitými agregáty uraninitu a coffinitu. Je mladší než claushtalit, který místy zatlačuje (obr. 2), a starší než vzácný nejmladší pyrit. V odraženém světle je nápadně zlatavě žlutý a slabě anizotropní.

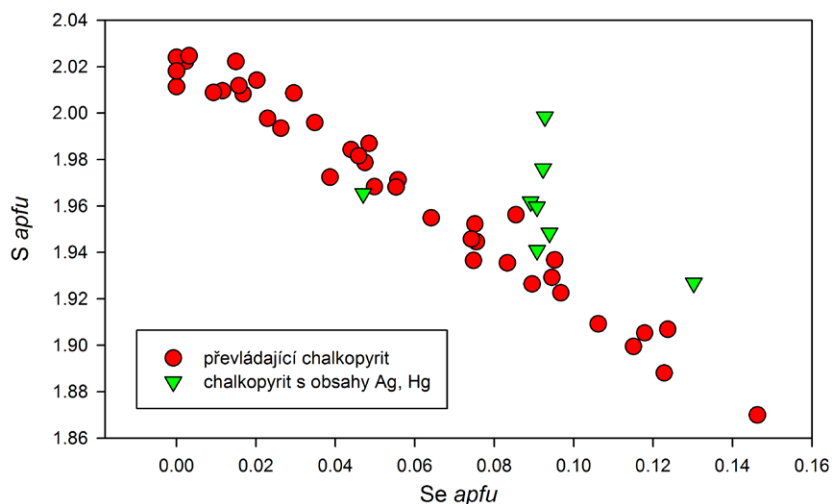
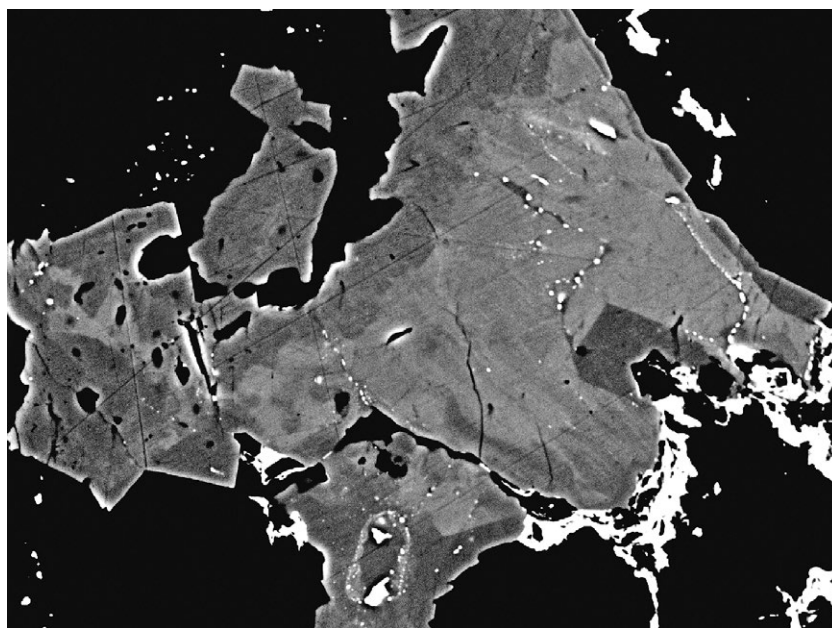
Při studiu chemického složení byly zjištěny dva typy chalkopyritu. První, převládající typ (tab. 7), je chalkopyrit jen s minoritními obsahy Ag a Bi (do 0.01 *apfu*) a obsahem Hg nepřevyšujícím 0.002 *apfu*. V BSE obraze jsou agregáty chalkopyritu výrazně zónální s jasně ohraničenými zónami i postupnými přechody (obr. 4 a 5). Pozorovaná zonalita je vyvolána obsahy selenu (do 0.15 *apfu* - obr. 6), který izomorfně zastupuje síru v aniontu. Obdobný rozsah SeS_{-1} izomorfie je

Obr. 5 Zónální agregáty chalkopyritu (s obsahy 0.5 - 5 hm. % Se) v křemenné žilovině (černá) s uraninitem (bílý); Velká, šířka záběru 200 μm , BSE foto J. Sejkora.

Obr. 6 Graf obsahů Se a S (*apfu*) pro oba typy chalkopyritu z Velké.



Obr. 4 Zónální agregáty chalkopyritu (s obsahy 0 - 6 hm. % Se) v křemenné žilovině (černá) a inkluzí uraninitu (bílý); Velká, šířka záběru 420 μm , BSE foto J. Sejkora.



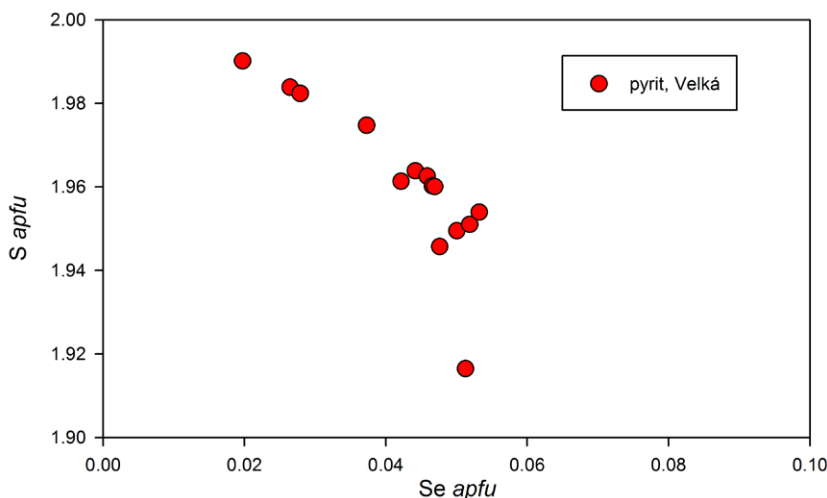
uváděn i pro chalkopyrit v asociaci se selenidy z příbramského uran - polymetalického revíru (do 0.21 *apfu* - Škácha et al. 2017) a ložiska Chámeane ve Francii (do 0.5 *apfu* - Johan et al. 1982). Chemické složení chalkopyritu (průměr 39 bodových analýz) lze na bázi 4 *apfu* vyjádřit empirickým vzorcem $\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{0.98}(\text{S}_{1.97}\text{Se}_{0.06})_{\Sigma 2.03}$.

Pro druhý typ chalkopyritu (tab. 8) identifikovaný jako ojedinělé nepravidelné agregáty o velikosti do 100 μm mezi kulovitými agregáty uraninitu bez přímých srůstů s clausthalitem, jsou charakteristické zvýšené obsahy Ag v rozmezí 0.03 - 0.08 *apfu*, Hg do 0.02 *apfu*, Ni a Co (do 0.01 *apfu*), které jsou pro chalkopyrit nepřilíš obvyklé.

Tabulka 8 Chemické složení Ag a Hg bohatého chalkopyritu z Velké (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7
Ag	2.77	1.56	1.70	1.95	2.94	3.31	3.76	4.20
Fe	27.57	27.31	28.81	27.22	28.53	26.91	27.50	26.74
Pb	0.12	0.24	0.00	0.21	0.08	0.00	0.00	0.33
Ni	0.08	0.13	0.07	0.00	0.00	0.25	0.00	0.10
Co	0.16	0.11	0.10	0.14	0.00	0.23	0.18	0.34
Hg	1.31	1.18	0.48	1.97	0.24	1.29	1.64	2.38
Cu	30.94	30.53	32.56	30.92	32.39	30.17	30.91	29.13
Sb	0.02	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Se	3.74	3.82	3.82	3.63	1.96	5.30	3.88	3.76
S	32.79	33.43	33.17	32.44	33.27	31.85	32.70	32.69
total	99.51	98.43	100.71	98.48	99.41	99.31	100.57	99.67
Ag	0.049	0.028	0.030	0.035	0.052	0.060	0.067	0.075
Fe	0.946	0.937	0.968	0.945	0.968	0.935	0.941	0.928
Pb	0.001	0.002	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.003
Ni	0.003	0.004	0.002	0.000	0.000	0.008	0.000	0.003
Co	0.005	0.003	0.003	0.004	0.000	0.007	0.005	0.010
Hg	0.013	0.011	0.004	0.019	0.002	0.012	0.016	0.023
Cu	0.933	0.921	0.961	0.944	0.965	0.921	0.929	0.888
Sb	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Σ	1.950	1.909	1.968	1.949	1.988	1.943	1.958	1.932
Se	0.091	0.093	0.091	0.089	0.047	0.130	0.094	0.092
S	1.960	1.998	1.941	1.962	1.965	1.927	1.948	1.976
Σ	2.050	2.091	2.032	2.051	2.012	2.057	2.042	2.068

mean - průměr 7 bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 4 *apfu*.



Obr. 7 Graf obsahů Se a S (*apfu*) pro pyrit z Velké.

Obsahy selenu se pohybují v rozmezí 0.05 - 0.13 *apfu* (obr. 6). Jeho průměrné chemické složení (sedm bodových analýz) lze na bázi 4 *apfu* vyjádřit empirickým vzorcem $(\text{Cu}_{0.93}\text{Ag}_{0.05})_{\Sigma 0.98}(\text{Fe}_{0.95}\text{Hg}_{0.01})_{\Sigma 0.96}(\text{S}_{1.96}\text{Se}_{0.09})_{\Sigma 2.05}$.

Pyrit

Pyrit byl zjištěn ve studované asociaci jen vzácně jako nepravidelná až idiomorfnní zrna o velikosti do 150 μm zatlačující starší chalkopyrit a clausthalit. V odraženém světle je světle žlutý, izotropní.

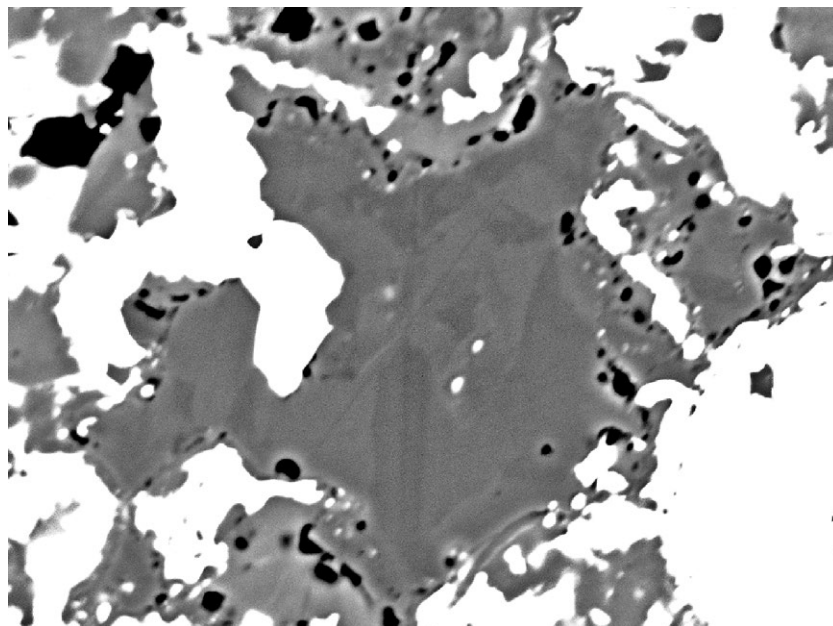
Při studiu jeho chemického složení (tab. 9) byly zjištěny minoritní obsahy Cu (0.01 - 0.03 *apfu*) a As (do 0.01 *apfu*) a pravidelné obsahy selenu (0.02 - 0.05 *apfu*) izomorfnně zastupujícího síru v aniontu (obr. 7). Zonalita některých agregátů pyritu v BSE obráze (obr. 8) je vyvolána především kolísáním minoritních obsahů Cu a As. Empirický vzorec pyritu (průměr 13 bodových analýz) je možno vyjádřit jako $(\text{Fe}_{0.98}\text{Cu}_{0.02})_{\Sigma 1.00}(\text{S}_{1.96}\text{Se}_{0.04})_{\Sigma 2.00}$ na bázi 3 *apfu*.

Diskuse a závěr

Zjištění selenidů (clausthalit, tiemannit) v uranové mineralizaci na uranovém rudním výskytu Velká významně rozšiřuje informace o selenidové mineralizaci v oblasti středočeského plutonu. Studované selenidy jsou zřetelně mladší než výrazně coffinitizované kulovité agregáty původního uraninitu a po krystalizaci selenidů následuje vznik mladších sulfidů (chalkopyrit, pyrit) s minoritními obsahy Se. Praktická nepřítomnost síry v clausthalitu (i tiemannitu) studovaný výskyt zřetelně odlišuje od jiných v poslední době studovaných drobných výskytu selenidů na lokalitách Boučí (Sejkora et al. 2016), Moldava (Sejkora, Škácha 2015a) nebo Běstvína (Sejkora, Škácha 2015b) a indikuje (Simon, Essene 1996; Simon et al. 1997; Förster 2005) jejich vznik z fluid z vyšší fugacitou selenu ($\log f\text{Se}_2$ v rozmezí -12 až -18) a nižšími fugacitami síry ($\log f\text{S}_2$ v rozmezí -17 až -24). Relativně vyšší hodnoty fugacity $f\text{Se}_2$ se pak odrážejí i v minoritních obsazích Se v mladších sulfidech (chalkopyrit, pyrit).

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat za spolupráci při laboratorním studiu Z. Dolníčkovi (Národní muzeum, Praha), stejně tak recenzentům za kritické připomínky, které pomohly zvýšit odbornou úroveň rukopisu. Předložená práce vznikla za finanční podpory Grantové agentury ČR v rámci projektu 14-27006S a Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2017/02, 00023272).



Obr. 8 Zonální agregáty pyritu (odstíny tmavě šedé) zatlačující starší chalkopyrit (světle šedý) a uraninit (bílý); Velká, šířka záběru 120 μm , BSE foto J. Sejkora.

Tabulka 9 Chemické složení pyritu z Velké (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ag	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00	0.17	0.60	0.00	0.00	0.00
Fe	44.93	45.29	44.47	45.13	44.91	44.86	45.08	44.95	45.48	45.33	43.92	44.97	45.22	44.50
Ni	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Co	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.06	0.14	0.00	0.00	0.05
Cu	0.82	1.22	1.22	1.09	0.96	0.56	0.83	0.94	0.44	0.49	1.55	0.42	0.46	0.45
As	0.18	0.00	0.00	0.00	0.11	0.39	0.03	0.00	0.23	0.39	0.00	0.65	0.27	0.25
Se	2.74	1.31	1.72	1.84	2.45	2.88	3.00	3.05	3.07	3.09	3.21	3.24	3.37	3.42
S	51.81	53.51	52.41	53.00	52.60	51.96	52.07	52.08	52.17	51.26	48.73	51.27	51.47	50.99
total	100.58	101.33	99.82	101.05	101.03	100.80	101.00	101.22	101.39	100.79	98.15	100.55	100.79	99.66
Ag	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.002	0.007	0.000	0.000	0.000
Fe	0.977	0.967	0.966	0.969	0.968	0.973	0.975	0.971	0.981	0.988	0.992	0.982	0.984	0.979
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Co	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.001	0.003	0.000	0.000	0.001
Cu	0.016	0.023	0.023	0.021	0.018	0.011	0.016	0.018	0.008	0.009	0.031	0.008	0.009	0.009
Σ	0.994	0.990	0.990	0.990	0.986	0.986	0.991	0.993	0.989	1.000	1.032	0.990	0.993	0.989
As	0.003	0.000	0.000	0.000	0.002	0.006	0.000	0.000	0.004	0.006	0.000	0.011	0.004	0.004
Se	0.042	0.020	0.026	0.028	0.037	0.044	0.046	0.047	0.047	0.048	0.051	0.050	0.052	0.053
S	1.961	1.990	1.984	1.982	1.975	1.964	1.963	1.960	1.960	1.946	1.916	1.949	1.951	1.954
Σ	2.006	2.010	2.010	2.010	2.014	2.014	2.009	2.007	2.011	2.000	1.968	2.010	2.007	2.011

mean - průměr 13 bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 3 *apfu*.

Literatura

- BOCTOR NZ, KULLERUD G (1986) Mercury selenide stoichiometry and phase relations in the mercury-selenium system. *J Solid State Chem* 62: 177-183
- BURNHAM CH W (1962) Lattice constant refinement. *Carnegie Inst Washington Year Book* 61: 132-135
- COLEMAN RG (1959) The natural occurrence of galena - clausenthalite solid solution. *Am Mineral* 44: 166-174
- EARLEY JW (1950) Description and synthesis of the selenide minerals. *Am Mineral* 35: 337-364
- FÖRSTER HJ (2005) Mineralogy of the U-Se-polymetallic deposit Niederschlema-Alberoda, Erzgebirge, Germany. IV. The continuous clausenthalite-galena solid-solution series. *N Jb Mineral, Abh* 181(2): 125-134
- JOHAN Z, PICOT P, RUHLMANN F (1982) Evolution paragénetique de la minéralisation uranifère de Chaméane (Puy-de-Dôme), France: chaméanite, geffroyite et girdaudite, trois sélénures nouveaux de Cu, Fe, Ag et As. *Tschermaks Mineral Petrogr Mitt* 29: 151-167
- LITOCHEB J, ČERNÝ P, ŠREIN V. (1994) Charakteristika polymetalické a fluoritové mineralizace z Velké u Milevska. *Sbor Jihočes Muz, přír Vědy* 34(1-2): 19-32
- NODA Y, MASUMOTO K, OHBA S, SAITO Y, TORIUMI K, IWATA Y, SHIBUYA I (1987) Temperature dependence of atomic thermal parameters of lead chalcogenides, PbS, PbSe and PbTe. *Acta Cryst C* 43: 1443-1445

- ONDROUŠ P (1993) ZDS - A computer program for analysis of X-ray powder diffraction patterns. *Materials Science Forum*, 133-136, 297-300, EPDIC-2. Enchede.
- POUCHOU JL, PICOIR 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.
- RUS V (1965) Závěrečná zpráva o geologicko-průzkumných pracech na úseku Velká ve Středočeském plutonu. MS DIAMO SUL. Příbram
- SEJKORA J, ŠKÁCHA P (2015a) Selenidy z fluoritového ložiska Moldava v Krušných horách (Česká republika). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 23(2): 229-241
- SEJKORA J, ŠKÁCHA P (2015b) Výskyt selenidů na ložisku Běstvína v Železných horách (Česká republika). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 23(2): 255-260
- SEJKORA J, ŠREIN V, ŠREINOVÁ B, KOPECKÝ S SEN, KOPECKÝ S JUN (2016) Výskyt clauthalitu na uranovém rudním výskytu Boučí u Oloví, Krušné hory (Česká republika). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 24(2): 238-242
- SIMON G, ESSENE EJ (1996) Phase relations among selenides, sulfides, tellurides, and oxides. I. Thermodynamic properties and calculated equilibria. *Econ Geol* 91: 1183-1208
- SIMON G, KESSLER S E, ESSENE EJ (1997) Phase relations among selenides, sulfides, tellurides, and oxides. II. Application to selenide-bearing ore deposits. *Econ Geol* 92: 468-484
- ŠKÁCHA P, SEJKORA J, PLÁŠIL J (2017) Selenide mineralization in the Příbram uranium and base-metal district (Czech Republic). *Minerals* 7: 91.
- WYCKOFF RWG (1963) *Crystal structures* 1. Second edition. Interscience Publishers, New York
- YVON K, JEITSCHKO W, PARTHÉ E (1977) Lazy Pulverix, a computer program for calculation X-ray and neutron diffraction powder patterns. *J Appl Cryst* 10: 73-74