

## Se a Cu mineralizace z Bílé Vody u Javorníka (Česká republika)

### Se and Cu mineralization from Bílá Voda near Javorník (Czech Republic)

JIŘÍ SEJKORA<sup>1)\*</sup>, PAVEL ŠKÁCHA<sup>1,2)</sup>, STANISLAV KOPECKÝ SEN.<sup>3)</sup>, STANISLAV KOPECKÝ JUN.<sup>3)</sup>,  
PETR PAULIŠ<sup>1,4)</sup>, RADANA MALÍKOVÁ<sup>1)</sup> A DALIBOR VELEBIL<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice;  
\*e-mail: jiri\_sejkora@nm.cz

<sup>2)</sup>Hornické muzeum Příbram, Náměstí Hynka Kličky 293, 261 01 Příbram VI

<sup>3)</sup>Žižkov II/1294, 580 01 Havlíčkův Brod

<sup>4)</sup>Smíškova 564, 284 01 Kutná Hora

SEJKORA J., ŠKÁCHA P., KOPECKÝ S. SEN., KOPECKÝ S. JUN., PAULIŠ P., MALÍKOVÁ R., VELEBIL D. (2016) Se a Cu mineralizace z Bílé Vody u Javorníka (Česká republika). *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha) 24, 2, 161-177. ISSN 1211-0329.*

#### Abstract

An interesting Se and Cu mineralization has been found in the dumps of the abandoned uranium occurrence Bílá Voda near Javorník, Rychlebské hory Mountains, Czech Republic. Uraninite forms abundant aggregates up to 1 - 2 mm in size formed by spherical to hemi-spherical aggregates up to 50 - 100  $\mu\text{m}$  across. Its chemical composition corresponds to the empirical formula  $[(\text{U}_{0.57}\text{Si}_{0.08}\Sigma_{0.65}(\text{REE}+\text{Y}))_{0.09}(\text{Ca}_{0.15}\text{Cu}_{0.05}\text{Pb}_{0.03}\text{Fe}_{0.02}\Sigma_{0.25})\text{I}_{0.68}]$ . Mineral phase close to coffinite was observed in association with uraninite and Cu minerals as collomorphic aggregates up to 1 mm in size. Beside dominant U (27 - 37 at. %) it contains a very unusual contents of Cu (18 - 25 at. %) and  $\Sigma\text{REE}+\text{Y}$  (11 - 13 at. %); Si varies in the range 12 - 29 at. %. Chalcopyrite forms crystalline grains up to 1 mm across, aggregates composed by prismatic crystals up to 100  $\mu\text{m}$  in length and altered relics up to 100  $\mu\text{m}$  in association with covellite, bornite, unnamed  $\text{Cu}_9\text{Fe}_7\text{S}_{16}$ , uraninite and Cu-rich coffinite. Its chemical composition can be expressed by the empirical formula  $\text{Cu}_{1.00}\text{Fe}_{0.98}(\text{S}_{2.00}\text{Se}_{0.02})\Sigma_{2.02}$ . Rammelsbergite was found as crystalline aggregates up to 100  $\mu\text{m}$ . For its chemical composition is characteristic  $\text{NiCo}_{-1}$  substitution with Co contents in the range 0.18 - 0.44 *apfu*. Löllingite and safflorite were observed more rarely as grains up to 50  $\mu\text{m}$  in association with rammelsbergite and nickeline. For löllingite, the  $\text{FeNi}_{-1}$  substitution with contents of Ni in the range 0.06 až 0.40 *apfu* is dominant. The chemical composition of safflorite varies especially in Co/Ni/Fe ratios. Nickeline occurs only rarely as aggregates up to 50  $\mu\text{m}$  across in association with löllingite group minerals and uraninite. Its chemical composition corresponds to the empirical formula  $(\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.03}\text{Fe}_{0.01}\text{Cu}_{0.01})\Sigma_{0.99}$ . Silver forms irregular grains up to 30  $\mu\text{m}$  in size in carbonate gangue in association with Ni-Co-Fe arsenides, its empirical formula is  $(\text{Ag}_{0.99}\text{Hg}_{0.01})\Sigma_{1.00}$ . Clausthalite occurs as abundant inclusions up to 15 - 20  $\mu\text{m}$  across in bornite, anomalous bornite, digenite, djurleite and covellite. Its chemical composition can be expressed by the empirical formula  $(\text{Pb}_{0.98}\text{Fe}_{0.01}\text{Cu}_{0.01})\Sigma_{1.00}(\text{Se}_{0.96}\text{S}_{0.04})\Sigma_{1.00}$ . Naumannite was found only rarely as irregular grains and aggregates up to 20  $\mu\text{m}$  in size in association with clausthalite and coffinite. Its empirical formula is  $(\text{Ag}_{1.97}\text{Cu}_{0.03}\text{Fe}_{0.01})\Sigma_{2.01}(\text{Se}_{0.98}\text{S}_{0.02})\Sigma_{1.00}$ . Bornite forms aggregates up to 500  $\mu\text{m}$  across with abundant tiny clausthalite inclusion; its aggregates are replaced by later digenite and djurleite. Bornite was also observed as pseudomorphoses after chalcopyrite up to 100  $\mu\text{m}$  in length. Its chemical composition corresponds to the empirical formula  $\text{Cu}_{4.83}\text{Fe}_{0.99}(\text{S}_{3.95}\text{Se}_{0.05})\Sigma_{4.00}$ . Chemically anomalous bornite was found as aggregates up to 200  $\mu\text{m}$  in size partly replaced by later covellite and unnamed  $\text{Cu}_9\text{Fe}_7\text{S}_{16}$ . Its empirical formula  $\text{Cu}_{3.92}\text{Fe}_{0.97}(\text{S}_{3.98}\text{Se}_{0.02})\Sigma_{4.00}$  is close to ideal composition  $\text{Cu}_4\text{FeS}_4$ . Digenite occurs as lath-like aggregates up to 100  $\mu\text{m}$  in length strongly altered by later djurleite. Aggregates of digenite and djurleite partly replaced earlier bornite. The chemical composition of digenite can be expressed by the empirical formula  $(\text{Cu}_{8.98}\text{Fe}_{0.02}\text{Pb}_{0.01})\Sigma_{9.01}(\text{S}_{4.90}\text{Se}_{0.09})\Sigma_{4.99}$ . Djurleite forms aggregates up to 200  $\mu\text{m}$  across with abundant relics of earlier digenite. Its chemical composition corresponds to the empirical formula  $(\text{Cu}_{30.68}\text{Fe}_{0.08}\text{Pb}_{0.01})\Sigma_{30.77}(\text{S}_{15.96}\text{S}_{0.27})\Sigma_{16.23}$ . Covellite was found in association with uraninite and coffinite as abundant aggregates up to 300  $\mu\text{m}$  in size replacing earlier chalcopyrite and chemically anomalous bornite. Its empirical formula is  $(\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{0.01})\Sigma_{1.05}(\text{S}_{0.94}\text{Se}_{0.01})\Sigma_{0.95}$ . Unnamed Cu sulfide with chemical composition close to  $\text{Cu}_9\text{Fe}_7\text{S}_{16}$  was observed as elongated or lens-shape crystals up to 20  $\mu\text{m}$  in length in aggregates of earlier covellite and anomalous bornite in association with uraninite and covellite. It also forms elongated crystals and aggregates up to 40  $\mu\text{m}$  in size replacing earlier chemically anomalous bornite. Its chemical composition can be to express by an ideal formula  $\text{Cu}_{9-x}\text{Fe}_{7+x}\text{S}_{16}$  ( $x \pm 0.5$ ) and by empirical formula  $\text{Cu}_{9.03}(\text{Fe}_{6.99}\text{Pb}_{0.02})\Sigma_{7.01}(\text{S}_{15.89}\text{Se}_{0.07})\Sigma_{15.96}$ .

**Key words:** selenides, Cu-sulfides, chemical composition, uraninite, coffinite, chalcopyrite, Ni-Fe-Co arsenides, silver, clausthalite, naumannite, bornite, digenite, djurleite, covellite, unnamed  $\text{Cu}_9\text{Fe}_7\text{S}_{16}$ , Bílá Voda, Rychlebské hory Mountains, Czech Republic

Obdrženo: 16. 11. 2015; přijato 30. 9. 2016

## Úvod

Opuštěný uranový rudní výskyt Bílá Voda (cca 10 km sz. od Javorníka, Rychlebské hory, Česká republika) je lokalizován na pravém břehu potoka Bílá Voda, 1 km j. od zámku Bílá Voda, 2,2 km jz. od městyse Bílá Voda v nadmořské výšce 425 - 430 m. Objeven byl emanační metodou v roce 1957 (Janata, Zachař 2007). Kutacími rýhami zde byla zjištěna tektonická struktura obsahující metatorbernit a následnými pracemi byly nalezeny čtyři grafitizované tektonické struktury BV<sub>1</sub> až BV<sub>4</sub> směru okolo 40° se strmým úklonem k SZ. Báňskými pracemi byl tento rudní výskyt ověřován od roku 1961 (Sejbal, Zálíš 1964), kdy byla vyražena průzkumná štola J-1 (souřadnice ústí 50°25'55.05''N, 16°53'33.94''E) o délce hlavního překopu 635 m a úhrnné délce sledných chodeb 785 m. Důlní práce byly ukončeny v 2. polovině roku 1962 (Janata, Zachař 2007). Štolou J-1 byla ověřena zóna BV<sub>5</sub> směru kolísajícího kolem 80° o mocnostech 0.6 - 1.2 m. Je vyplněna úlomky rul se žilkami karbonátu s hematitem, pyritem, chalkopyritem a uraninitem (Kolektiv 1989). V rámci průzkumných prací bylo získáno 200 kg U z hloubky do 75 m (Kolektiv 2003).

## Charakteristika lokality

Rudní mineralizace je na studované lokalitě koncentrována v ložní dislokační zóně svorových hornin bělovodského pásma při kontaktu s javornickým granodioritem. Dislokační pásmo obsahuje větší množství grafitu. Podle literárních údajů (Fojt et al. 1971) uraninit doprovázený uranovými černěmi a coffinitem tvoří černé žilky v karbonátové žilovině. Spolu s uranovou mineralizací byly zjištěny šedé, drobné agregáty clausthalitu (Kvaček 1969; Fojt et al. 1971), ocelově šedé vtroušeniny chalkozínu a mikroskopický rammelsbergit (Fojt et al. 1971). Primární mineralizace byla studována jen pomocí optických metod, chemické složení zjištěných minerálních fází nebylo ověřeno (B. Fojt, ústní sdělení).

V rámci revize haldového materiálu u ústí štoly byly v roce 2014 třetím a čtvrtým z autorů zjištěny vzorky s makroskopickou Cu sulfidickou mineralizací. Následně bylo v haldovém materiálu štoly pomocí podrobných terénních prací s využitím citlivého radiometru zjištěno větší množství úlomků aktivní žiloviny s výskytem pozoruhodné Se a Cu mineralizace, jejíž podrobný mineralogický výzkum je námětem této práce

## 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.

Chemické složení *prvků, sulfidů, selenidů a arsenidů* 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 (AgLα), Bi (BiMβ), CdTe (CdLα), Co (CoKα), CuFeS<sub>2</sub> (CuKα), FeS<sub>2</sub> (FeKα, SKα), HgTe (HgMa), Mn (MnKα), NaCl (ClKα), NiAs (AsLα), Ni (NiKα), PbS (PbMa), PbSe (SeLα), PbTe (TeLα), Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (SbLα) a ZnS (ZnKα).

Chemické složení *uraninitu/coffinitu* bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Masarykova univerzita, Brno, analytik J. Sejkora a R. Škoda) za podmínek: vlnově disperzní analýza, napětí 15 kV, proud 20 nA, průměr svazku 2 μm, použité standardy: albit (NaKα), almandin (FeKα), brabantit (ThMa), CePO<sub>4</sub> (Ce Lα), DyPO<sub>4</sub> (DyLα), ErPO<sub>4</sub> (ErLα), EuPO<sub>4</sub> (EuLβ), fluorapatit (PKα, CaKα), GdPO<sub>4</sub> (GdLβ), lammerit (CuKα, AsLα), LaPO<sub>4</sub> (LaLα), NdPO<sub>4</sub> (NdLβ), PrPO<sub>4</sub> (PrLβ), sanidin (SiKα), ScVO<sub>4</sub> (ScKα), SmPO<sub>4</sub> (SmLβ), SrSO<sub>4</sub> (SrLα, SKα), TiO (TiKα), U (UMβ), vanadinit (PbMa), YPO<sub>4</sub> (YLα) a zirkon (Zr Lα),

Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0.03 - 0.08 hm. % pro jednotlivé prvky; 0.10 - 0.20 hm. % pro REE). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985). Celkem bylo změřeno přes 200 bodových analýz.

## Charakteristika zjištěné mineralizace

Nově studovaná mineralizace je vázána na nepřilíš mocné (do 2 cm) karbonátové žilky pronikající alterovanými grafitizovanými svory a relativně často zrudnění vystupuje i jako impregnace v plochách foliace těchto detailně provrášněných hornin. Se a Cu mineralizace je vždy doprovázena hojným uraninitem a coffinitem.

## Uraninit

Uraninit je ve studovaném materiálu převažujícím minerálem uranu, vytváří hojně agregáty o velikosti do 1 - 2 mm, charakteristické nápadně kolomorfním vývojem. V mikroskopickém měřítku jsou tyto agregáty tvořeny kulovitými, polokulovitými nebo ledvinitými útvary s koncentrickou stavbou o velikosti do 50 - 100 μm. V důsledku následných mineralizačních procesů a průvodních tektonických jevů jsou agregáty uraninitu rozlámány, přemístěny a tmeleny mladšími minerály, zejména bornitem, digenitem/djurleitem a covellinem.

Při studiu chemického složení uraninitu (tab. 1) byly vedle dominantního UO<sub>2</sub> zjištěny zvýšené obsahy řady dalších chemických prvků; CaO (do 4.29 hm. %), PbO (do 4.01 hm. %) nebo FeO (do 1.25 hm. %). Stanovené obsahy Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (do 2.39 hm. %) a celé suity REE (v součtu přes 4 hm. %) odpovídají hodnotám popisovaným pro uraninit z nedalekého ložiska Zálesí (Fojt et al. 2005) a ve světovém měřítku (Alexandre et al. 2015) patří k nejvyšším. Pozoruhodné jsou i obsahy CuO pohybuující se v rozmezí 1.14 - 2.23 hm. %; obdobné obsahy jsou v uraninitu dosud velmi vzácné a popisovány jsou pouze z několika lokalit v Kanadě (Maurice Bay, Echo Bay, Great Bear Lake - Alexandre et al. 2015). Nižší sumy analýz (tab. 1) spolu se zjištěnými obsahy SiO<sub>2</sub> (do 2.34 hm. %) indikují jistý rozsah coffinitizace uraninitu. Pravděpodobná je přítomnost částí uranu ve formě U<sup>6+</sup>, bez přímého stanovení ale není možné podíl UO<sub>3</sub> jednoznačně kvantifikovat. Proto byl pro odvození empirického vzorce uraninitu uran předpokládán jen ve formě U<sup>4+</sup> a vzorec (podle teoretického složení navrženého Janeczkiem, Ewingem 1992) je možno uvést jako [(U<sub>0.57</sub>Si<sub>0.08</sub>)<sub>20.65</sub>(REE+Y)<sub>0.09</sub>(Ca<sub>0.15</sub>Cu<sub>0.05</sub>Pb<sub>0.03</sub>Fe<sub>0.02</sub>)<sub>20.25</sub>]O<sub>1.68</sub>.

### Cu a REE-bohatý coffinit

Minerál blízký coffinitu vystupuje v asociaci s uraninitem, v některých partiích zrudnění je relativně častý a náleží mu cca jedna třetina kolomorfních agregátů o velikosti do 1 mm. Coffinit obvykle vytváří samostatné agregáty v blízkosti uraninitu a Cu minerálů; jevy postupné coffinitizace agregátů uraninitu pozorovány nebyly.

V BSE obraze je coffinit výrazně tmavší než uraninit a nehomogenní, jak v rámci skupin agregátů, tak i jednotlivých polokulovitých agregátů. Od ideálního složení coffinitu se minerál z Bílé Vody (tab. 2) výrazně odlišuje nižšími obsahy  $\text{SiO}_2$  (4.4 - 12.4 hm. %); obsahy  $\text{Y}_2\text{O}_3$  do 8.5 hm. % a v součtu  $\text{REE}_2\text{O}_3$  do 5.7 hm. %. Analogické

obsahy Si a Y/REE jsou uváděny i pro minerál blízký coffinitu z blízkého ložiska Zálesí v Rychlebských horách (Fojt et al. 2005). Na rozdíl od publikovaných analýz coffinitu ze Zálesí i dalších lokalit minerál z Bílé Vody obsahuje extrémně vysoké obsahy CuO v rozmezí 9.9 - 12.0 hm. % (obr. 1 a 2). Na základě poměru U/Si a obsahu Cu se studovaná fáze dokonce blíží kuprosklodovskitu (obr. 3); proti této interpretaci však svědčí tmavě černošedá barva agregátů, vysoké obsahy Y+REE a minoritní obsahy Ca a Pb, pro kuprosklodovskit neuváděné. Při porovnání chemického složení uraninitu (tab. 1) a coffinitu (tab. 2) z Bílé Vody je zřejmé, že vedle rozdílů v obsazích U, Si, Cu a REE/Y, má coffinit zřetelně nižší obsahy CaO (do 2.1 hm. %) a Pb (do 2.7 hm. %).

**Tabulka 1** Chemické složení uraninitu z Bílé Vody (hm. %)

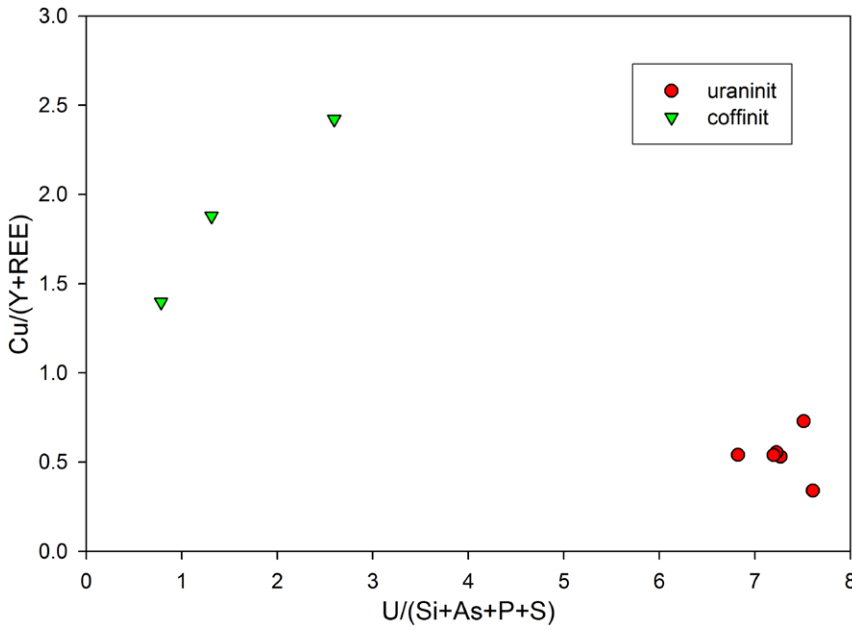
	mean	1	2	3	4	5	6
$\text{SO}_3$	0.03	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\text{As}_2\text{O}_5$	0.17	0.00	0.00	0.22	0.19	0.20	0.43
$\text{SiO}_2$	2.17	2.15	2.20	2.20	2.22	2.34	1.93
$\text{UO}_2$	74.46	73.99	75.06	75.09	74.93	74.95	72.75
$\text{Y}_2\text{O}_3$	2.25	2.32	2.22	2.30	2.26	2.39	2.02
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	0.08	0.23	0.00	0.12	0.16	0.00	0.00
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	1.29	1.55	1.29	1.33	1.28	1.24	1.08
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	0.27	0.30	0.20	0.31	0.25	0.29	0.27
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	0.46	0.52	0.52	0.44	0.43	0.45	0.41
$\text{La}_2\text{O}_3$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\text{Ce}_2\text{O}_3$	0.76	0.79	0.58	0.77	0.89	0.76	0.75
$\text{Pr}_2\text{O}_3$	0.32	0.28	0.31	0.32	0.41	0.34	0.27
$\text{Dy}_2\text{O}_3$	0.72	0.79	0.79	0.74	0.73	0.73	0.56
$\text{Er}_2\text{O}_3$	0.21	0.23	0.20	0.26	0.20	0.20	0.21
FeO	0.85	0.82	0.81	0.75	0.77	0.74	1.25
PbO	3.46	3.31	3.67	3.50	3.57	2.68	4.01
CaO	4.09	4.09	4.29	4.12	4.28	4.09	3.66
CuO	1.87	2.00	1.14	1.99	1.94	1.90	2.23
total	93.48	93.51	93.27	94.46	94.51	93.30	91.81
U	0.5730	0.5667	0.5852	0.5718	0.5677	0.5762	0.5704
Si	0.0751	0.0739	0.0769	0.0752	0.0755	0.0809	0.0681
$\Sigma$ U+Si	0.6481	0.6406	0.6622	0.6471	0.6432	0.6571	0.6386
Y	0.0414	0.0426	0.0413	0.0419	0.0410	0.0440	0.0378
Eu	0.0010	0.0026	0.0000	0.0014	0.0018	0.0000	0.0000
Nd	0.0160	0.0191	0.0161	0.0162	0.0156	0.0153	0.0136
Sm	0.0032	0.0035	0.0024	0.0037	0.0029	0.0035	0.0033
Gd	0.0053	0.0059	0.0061	0.0050	0.0049	0.0051	0.0048
Ce	0.0096	0.0099	0.0075	0.0096	0.0111	0.0096	0.0097
Pr	0.0041	0.0036	0.0040	0.0040	0.0051	0.0043	0.0034
Dy	0.0081	0.0087	0.0089	0.0082	0.0080	0.0081	0.0063
Er	0.0023	0.0025	0.0022	0.0028	0.0021	0.0021	0.0023
$\Sigma$ Y+REE	0.0909	0.0983	0.0885	0.0927	0.0925	0.0919	0.0812
Fe	0.0247	0.0235	0.0236	0.0214	0.0220	0.0213	0.0368
Pb	0.0322	0.0306	0.0346	0.0323	0.0327	0.0250	0.0381
Ca	0.1515	0.1507	0.1610	0.1512	0.1562	0.1515	0.1383
Cu	0.0487	0.0521	0.0301	0.0514	0.0499	0.0496	0.0592
$\Sigma$ M <sup>2+</sup>	0.2572	0.2570	0.2493	0.2563	0.2608	0.2474	0.2723
S	0.0007	0.0041	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
As	0.0031	0.0000	0.0000	0.0039	0.0035	0.0035	0.0078
O	1.6844	1.6816	1.7064	1.6836	1.6808	1.6943	1.6596
U/Si	7.2601	7.2671	7.6057	7.2237	7.1942	6.8210	7.5088
Cu/REE	0.54	0.53	0.34	0.55	0.54	0.54	0.73

Koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 1 *apfu*; obsah O dopočítán na základě vyrovnání nábojů.

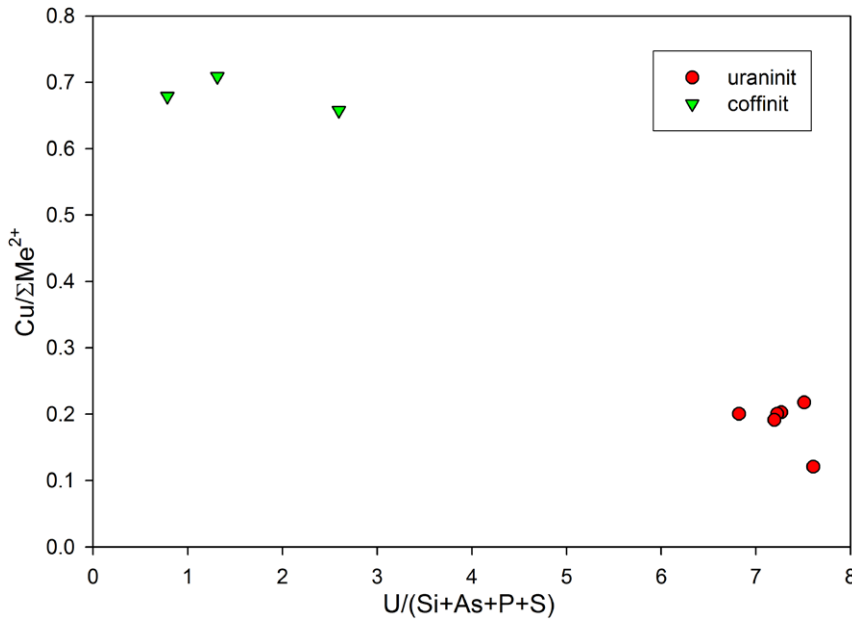
**Tabulka 2** Chemické složení coffinitu z Bílé Vody (hm. %)

	1	2	3
$\text{SO}_3$	1.35	0.11	0.10
$\text{As}_2\text{O}_5$	0.55	0.66	0.80
$\text{P}_2\text{O}_5$	0.87	0.47	0.20
$\text{SiO}_2$	12.39	8.65	4.39
$\text{UO}_2$	50.88	55.83	58.94
$\text{Y}_2\text{O}_3$	8.46	5.70	3.51
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	0.65	0.89	1.60
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	0.00	0.22	0.39
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	0.92	0.58	0.68
$\text{La}_2\text{O}_3$	0.00	0.27	0.31
$\text{Ce}_2\text{O}_3$	0.00	0.65	1.37
$\text{Pr}_2\text{O}_3$	0.11	0.18	0.25
$\text{Dy}_2\text{O}_3$	0.47	0.49	0.48
$\text{Er}_2\text{O}_3$	0.39	0.29	0.26
FeO	2.72	1.45	2.09
PbO	0.92	1.92	2.65
CaO	0.95	1.46	2.11
CuO	9.89	10.61	12.01
total	91.52	90.40	92.14
U	26.88	33.16	36.74
Fe	5.39	3.23	4.91
Pb	0.59	1.38	2.00
Ca	2.42	4.18	6.32
Cu	17.75	21.39	25.40
$\Sigma$	53.03	63.34	75.36
Y	10.69	8.10	5.23
Nd	0.55	0.84	1.60
Sm	0.00	0.20	0.37
Gd	0.72	0.51	0.64
La	0.00	0.27	0.32
Ce	0.00	0.63	1.41
Pr	0.10	0.17	0.26
Dy	0.36	0.42	0.44
Er	0.29	0.24	0.22
$\Sigma$	12.71	11.39	10.49
Si	29.42	23.08	12.30
As	0.69	0.92	1.17
P	1.74	1.06	0.47
S	2.41	0.22	0.21
$\Sigma$	34.26	25.27	14.15

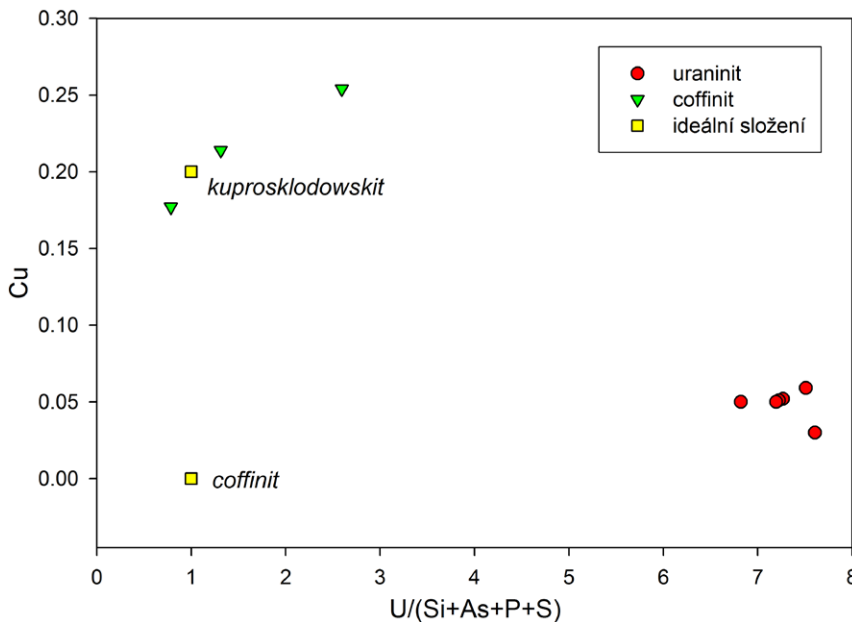
Vzhledem k vysoké chemické variabilitě byl proveden přepočtení na atomová % (ekvivalent báze 100 *apfu*).



Obr. 1 Graf poměru  $U/(Si+As+P+S)$  vs. poměru  $Cu/(Y+REE)$  pro uraninit a coffinit z Bílé Vody.



Obr. 2 Graf poměru  $U/(Si+As+P+S)$  vs. poměru  $Cu/\Sigma Me^{2+}$  kationtů pro uraninit a coffinit z Bílé Vody.



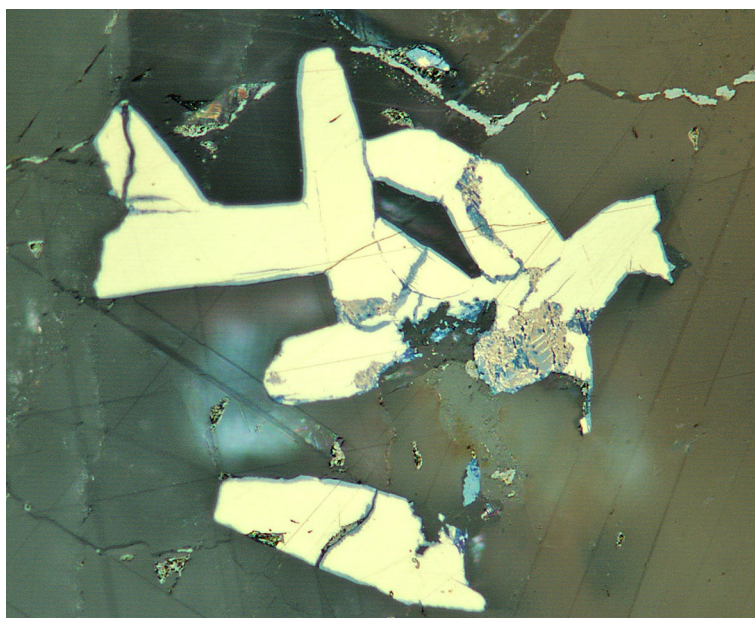
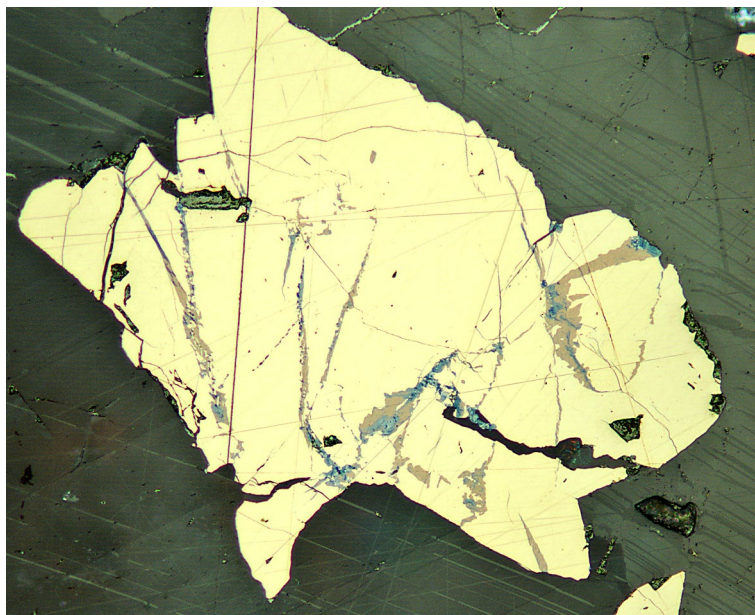
Obr. 3 Graf poměru  $U/(Si+As+P+S)$  vs. obsahu  $Cu$  (při přepočtu na sumu 1 apfu) pro uraninit a coffinit z Bílé Vody.



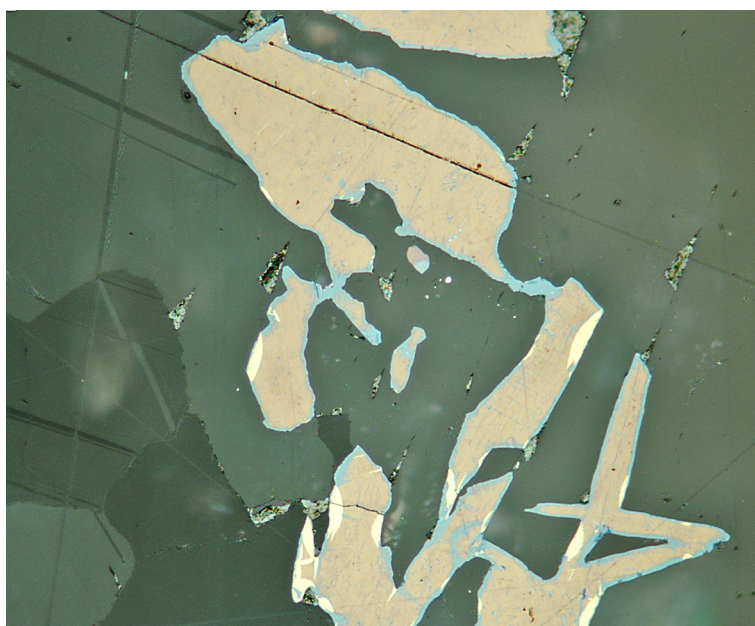
## Chalkopyrit

Chalkopyrit je ve studované asociaci jedním z častých rudních minerálů, vystupuje jako hojná krystalická zrna o velikosti do 1 mm (obr. 4) nebo shluky prizmatických krystalů o délce do 100  $\mu\text{m}$  (obr. 5), od okrajů a trhlin zatlačované mladším bornitem a digenitem. Pozorovány byly i prizmatické krystaly chalkopyritu prakticky úplně zatlačené mladším bornitem (obr. 6). V asociaci s uraninitem, Cu-bohatým coffinitem, covellínem, anomálním bornitem a nepojmenovanou fází  $\text{Cu}_9\text{Fe}_7\text{S}_{16}$  chalkopyrit vytváří jen nepravidelné silně alterované reliktly o velikosti do 100  $\mu\text{m}$ . V odraženém světle vykazuje jasně žlutou barvu a jen nevýrazný pleochroismus a anizotropii.

Při studiu chemického složení chalkopyritu (tab. 3) byly vedle dominantních Cu, Fe a S zjištěny minoritní obsahy Pb (do 0.002 *apfu*) a Se (do 0.04 *apfu*); jeho empirický vzorec (průměr 24 bodových analýz) je možno na bázi 4 *apfu* vyjádřit jako  $\text{Cu}_{1,00}\text{Fe}_{0,98}(\text{S}_{2,00}\text{Se}_{0,02})_{22,02}$ .



**Obr. 4** Krystalický agregát chalkopyritu (žlutý) částečně zatlačovaný bornitem (hnědavý) a digenitem (modrý); Bílá Voda. Šířka záběru 520  $\mu\text{m}$ , fotografie v odraženém světle (1 nikol) J. Sejkora.



**Obr. 5** Skupina prizmatických krystalů chalkopyritu (žlutý) částečně zatlačovaných bornitem (hnědavý) a digenitem (modrý); Bílá Voda. Šířka záběru 200  $\mu\text{m}$ , fotografie v odraženém světle (1 nikol) J. Sejkora.

**Obr. 6** Pseudomorfozy hnědavého bornitu po krystalech chalkopyritu (žluté reliktly), od krajů nevýrazně zatlačované mladším digenitem; Bílá Voda. Šířka záběru 200  $\mu\text{m}$ , fotografie v odraženém světle (1 nikol) J. Sejkora.

**Tabulka 3** Chemické složení chalkopyritu z Bílé Vody (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fe	29.42	30.05	29.81	30.02	29.83	29.09	28.62	29.34	29.48	29.34	29.44	29.32	29.52	29.43	29.17
Pb	0.08	0.07	0.06	0.11	0.11	0.23	0.15	0.08	0.07	0.00	0.06	0.08	0.08	0.09	0.06
Cu	34.38	34.86	34.55	34.60	34.37	34.80	35.30	34.22	34.38	34.33	34.38	34.38	34.17	33.85	33.98
Se	0.82	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.19	1.13	1.19	1.20	1.25	1.36	1.37	1.42	1.59
S	34.66	35.51	35.41	35.69	35.63	35.18	35.52	34.29	34.25	34.33	34.17	34.03	34.08	34.26	34.18
total	99.36	100.49	99.84	100.41	99.94	99.35	99.78	99.06	99.37	99.20	99.30	99.17	99.22	99.05	98.98
Fe	0.976	0.981	0.979	0.979	0.977	0.961	0.941	0.978	0.981	0.977	0.981	0.979	0.985	0.982	0.975
Pb	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Cu	1.002	1.000	0.997	0.992	0.989	1.011	1.020	1.003	1.005	1.004	1.007	1.009	1.002	0.993	0.998
Σ	1.979	1.981	1.976	1.972	1.967	1.974	1.962	1.982	1.987	1.981	1.988	1.989	1.987	1.975	1.973
Se	0.019	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.004	0.027	0.028	0.028	0.029	0.032	0.032	0.034	0.038
S	2.002	2.019	2.024	2.028	2.033	2.025	2.034	1.991	1.985	1.991	1.983	1.979	1.980	1.991	1.989
Σ	2.021	2.019	2.024	2.028	2.033	2.026	2.038	2.018	2.013	2.019	2.012	2.011	2.013	2.025	2.027

Mean: průměr 24 bodových analýz; 1 - 14: reprezentativní bodové analýzy; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 4 *apfu*.

**Tabulka 4** Chemické složení rammelsbergitu z Bílé Vody (hm. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Fe	1.01	0.79	0.51	0.43	1.18	1.84	2.68	0.75	0.93	0.71	0.69	0.41	0.72	0.71	0.46
Ni	16.17	16.25	17.35	17.79	17.85	17.91	17.99	18.26	19.78	19.94	20.97	21.29	21.54	21.75	22.91
Co	11.37	12.17	10.08	9.52	9.97	8.55	8.34	10.00	8.26	8.20	7.29	7.14	6.45	6.29	5.46
Cu	0.14	0.07	0.15	0.18	0.14	0.12	0.19	0.09	0.09	0.08	0.05	0.08	0.06	0.05	0.08
Bi	0.74	0.77	0.84	0.79	0.62	0.61	0.55	0.72	0.50	0.51	0.93	0.00	0.79	0.80	0.67
As	69.15	68.73	69.76	69.17	69.94	68.40	69.76	69.28	69.45	69.39	70.08	68.81	70.29	70.44	69.75
S	1.88	2.39	1.86	1.93	1.62	1.59	1.42	1.86	1.84	1.99	1.34	1.40	1.12	1.09	1.54
total	100.46	101.17	100.55	99.81	101.32	99.02	100.93	100.96	100.85	100.82	101.35	99.12	100.97	101.13	100.87
Fe	0.037	0.029	0.019	0.016	0.043	0.069	0.098	0.027	0.034	0.026	0.025	0.015	0.027	0.026	0.017
Ni	0.566	0.561	0.608	0.627	0.620	0.636	0.627	0.635	0.687	0.692	0.731	0.753	0.754	0.761	0.798
Co	0.368	0.388	0.326	0.310	0.320	0.280	0.268	0.321	0.265	0.263	0.235	0.233	0.209	0.203	0.176
Cu	0.005	0.002	0.005	0.006	0.004	0.004	0.006	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003	0.002	0.002	0.003
Σ	0.975	0.981	0.958	0.958	0.987	0.988	0.999	0.987	0.989	0.983	0.992	1.004	0.991	0.992	0.993
Bi	0.007	0.007	0.008	0.008	0.006	0.006	0.005	0.007	0.005	0.005	0.009	0.000	0.008	0.008	0.007
As	1.897	1.861	1.915	1.909	1.903	1.902	1.905	1.888	1.890	1.886	1.913	1.906	1.929	1.931	1.903
S	0.120	0.151	0.119	0.124	0.103	0.103	0.091	0.118	0.117	0.126	0.085	0.090	0.072	0.070	0.098
Σ	2.025	2.019	2.042	2.042	2.013	2.012	2.001	2.013	2.011	2.017	2.008	1.996	2.009	2.008	2.007

Reprezentativní bodové analýzy rammelsbergitu (1 - 15); koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 3 *apfu*.

**Tabulka 5** Chemické složení saffloritu a löllingitu z Bílé Vody (hm. %)

	safflorit									löllingit					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Fe	0.96	0.78	1.43	3.03	4.76	3.09	3.7	3.88	3.46	12.46	16.34	17.12	20.43	22.12	24.5
Ni	12.64	12.53	11.51	5.44	2.4	4.66	3.55	3.47	3.17	1.68	11.54	6.52	7.07	4.53	2.53
Co	14.2	15.03	16.04	19.65	19.67	19.8	20.04	20.08	20.9	13.52	0.19	0.27	0.37	0.45	0.18
Cu	0.13	0.11	0.2	0.47	0.42	0.35	0.43	0.38	0.42	0.96	0.22	0.2	0.26	1.18	0.63
Bi	0.86	0.83	0.76	0.86	0.6	0.7	0.63	0.64	0.68	0.31	0.58	0.76	0.63	0.64	0.83
As	68.9	67	67.96	69.01	70.53	68.72	69.18	69.49	68.92	70.09	72.9	73.26	73.01	72.95	72.86
S	2.02	3.14	2.74	2.31	1.69	2.22	2.01	1.99	2.62	0.91	0.1	0.15	0.21	0.11	0.24
total	99.71	99.42	100.64	100.77	100.07	99.54	99.54	99.93	100.17	99.93	101.87	98.28	101.98	101.98	101.77
Fe	0.036	0.029	0.052	0.111	0.178	0.115	0.138	0.144	0.128	0.463	0.595	0.652	0.741	0.803	0.890
Ni	0.447	0.438	0.399	0.190	0.085	0.165	0.126	0.123	0.111	0.059	0.400	0.236	0.244	0.157	0.087
Co	0.464	0.485	0.514	0.635	0.645	0.648	0.658	0.657	0.678	0.442	0.006	0.009	0.012	0.014	0.006
Cu	0.004	0.004	0.006	0.015	0.014	0.011	0.014	0.012	0.014	0.031	0.007	0.007	0.008	0.038	0.020
Σ	0.951	0.956	0.972	0.952	0.922	0.940	0.936	0.936	0.930	0.996	1.008	0.904	1.006	1.012	1.003
Bi	0.009	0.008	0.007	0.008	0.006	0.007	0.006	0.006	0.007	0.003	0.006	0.008	0.006	0.006	0.008
As	1.909	1.835	1.847	1.891	1.962	1.908	1.926	1.928	1.895	1.942	1.980	2.079	1.975	1.975	1.973
S	0.131	0.201	0.174	0.148	0.110	0.144	0.131	0.129	0.168	0.059	0.006	0.010	0.013	0.007	0.015
Σ	2.049	2.044	2.028	2.048	2.078	2.059	2.063	2.063	2.070	2.004	1.992	2.096	1.994	1.988	1.997

Reprezentativní bodové analýzy saffloritu (1 - 9) a löllingitu (10 - 15); koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 3 *apfu*.

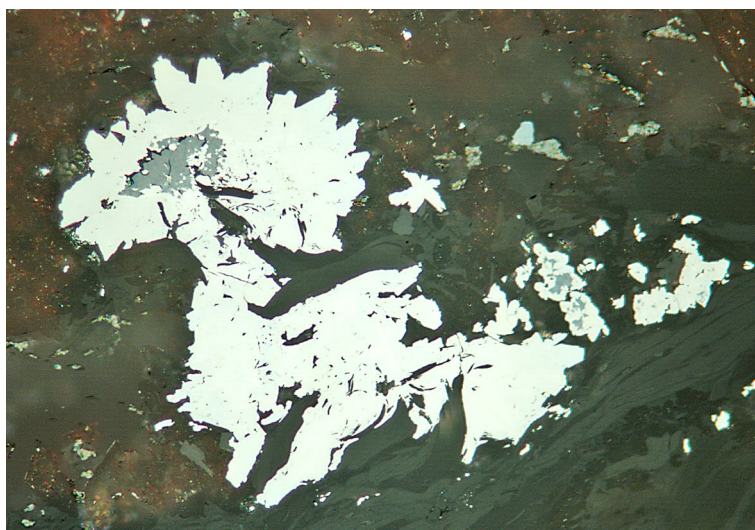


### Minerály skupiny löllingitu (rammelsbergit - safflorit - löllingit)

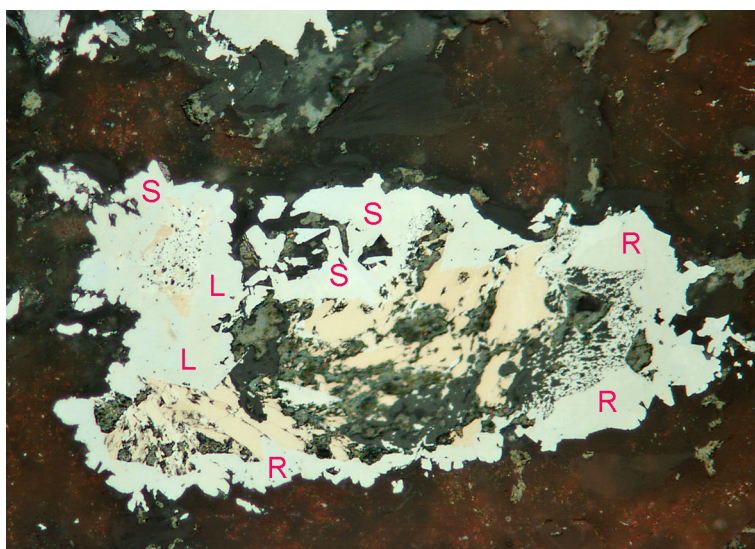
Z minerálů skupiny löllingitu je ve studovaném materiálu nejhojnější rammelsbergit, který vytváří v karbonátové žilovině agregáty o velikosti do 100  $\mu\text{m}$  složené z idiomorfických krystalů (obr. 7). Zjištěn byl i spolu s löllingitem a saffloritem (nepravidelná zrna do 50  $\mu\text{m}$ ) jako součást krystalických agregátů obrůstajících starší nikelin a uraninit (obr. 8). V odraženém světle jsou minerály této skupiny navzájem nerozlišitelné, jsou bílé s nevýrazným pleochroismem a zřetelnou až silnou anizotropií.

Jednoznačné rozlišení minerálů skupiny löllingitu je možné pouze na základě určení kvantitativního chemického složení (obr. 9). V převládajícím rammelsbergitu (tab. 4) je dominantní  $\text{NiCo}_1$  izomorfie s obsahy Co v rozmezí 0.18 - 0.44 *apfu*, obsahy Fe nepřevyšují 0.10 *apfu*. Kationtová izomorfie v saffloritu (tab. 5) je výrazně pestřejší s obsahy Ni v rozmezí 0.09 - 0.45 *apfu* a Fe 0.03 - 0.35 *apfu*. V případě löllingitu (tab. 5) je (vyjma jednoho bodu s 0.44 *apfu* Co) zcela převažující  $\text{FeNi}_1$  izomorfie se zastoupením Ni v rozmezí 0.06 až 0.40 *apfu*. Obsahy S substitující As v aniontu (obr. 10) jsou v rammelsbergitu a saffloritu do 0.15, respektive 0.20 *apfu* a jsou tak výrazně nižší než jaké byly zjištěny pro vzorky ze Zálesí (Fojt et al. 2005), Michalových Hor (Sejkora et al. 2015) nebo Jáchymova (Ondruš et al. 2003). V löllingitu je zastoupení S nižší a nepřevyšuje 0.06 *apfu*.

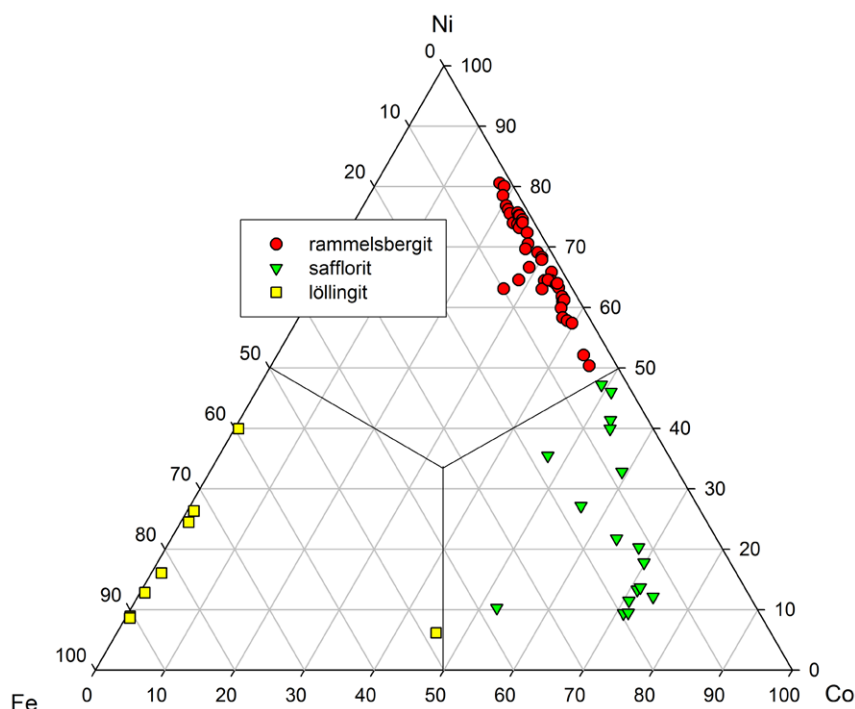
**Obr. 8** Žlutavě hnědavé agregáty nikelinu srůstající s uraninitem (tmavě šedý) jsou obrůstány mladšími minerály skupiny löllingitu (R - rammelsbergit, S - safflorit, L - löllingit); Bílá Voda. Šířka záběru 200  $\mu\text{m}$ , fotografie v odraženém světle (1 nikol) J. Sejkora.

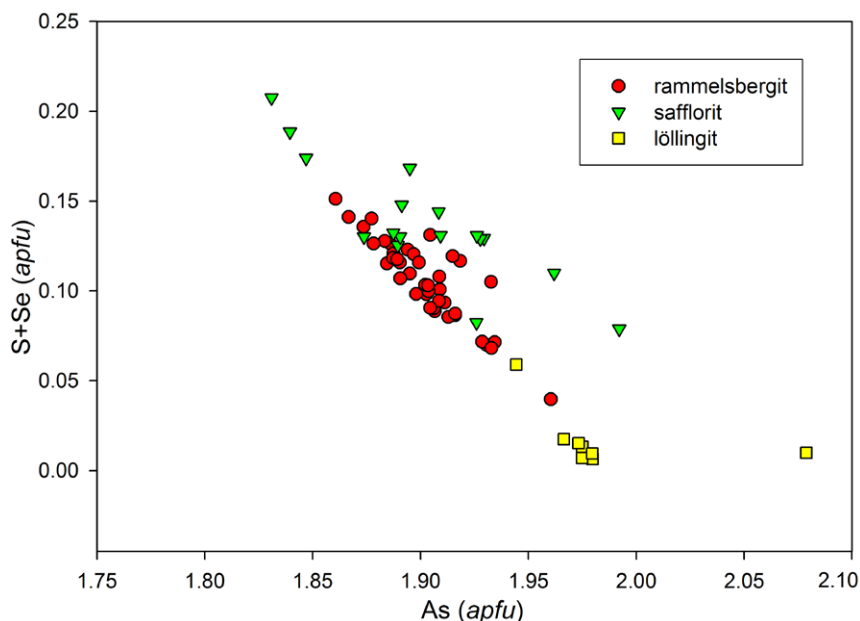


**Obr. 7** Krystalické agregáty rammelsbergitu (bílý) uzavírající starší uraninit (tmavě šedý); Bílá Voda. Šířka záběru 200  $\mu\text{m}$ , fotografie v odraženém světle (1 nikol) J. Sejkora.



**Obr. 9** Ternární graf obsahů Ni-Fe-Co (apfu) pro rammelsbergit - safflorit - löllingit z Bílé Vody.





Obr. 10 Ternární graf As vs. (S+Se) (apfu) pro rammelsbergit - safflorit - löllingit z Bílé Vody.

### Nikelin

Nikelin byl zjištěn jen velmi vzácně jako lišovitě až nepravidelné agregáty o velikosti do 50  $\mu\text{m}$  srůstající s uranitem, které jsou obrůstány mladšími minerály skupiny löllingitu (obr. 8). V odraženém světle je žlutavě hnědavý s intenzivním pleochroismem a anizotropií. Při studiu

jeho chemického složení (tab. 6) byly vedle dominantního Ni a As zjištěny minoritní obsahy Co (do 0.04 apfu) a Fe, Cu (do 0.01 apfu). V aniontové části vzorce se vedle zcela minoritních obsahů Bi (do 0.005 apfu) a Sb (do 0.002 apfu) uplatňuje i S v rozmezí 0.03 - 0.05 apfu (0.64 - 1.14 hm. %). Obdobné obsahy S jsou uváděny i v nikelinu z

Tabulka 6 Chemické složení nikelinu z Bílé Vody (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Fe	0.25	0.12	0.19	0.17	0.11	0.10	0.15	0.52	0.12	0.33	0.41	0.57
Ni	41.68	40.58	40.98	41.84	41.54	41.63	41.60	41.68	41.81	42.41	42.19	42.26
Co	1.33	1.94	1.37	1.52	1.35	1.26	1.54	1.16	1.11	1.14	1.25	1.02
Cu	0.30	0.32	0.55	0.21	0.34	0.47	0.36	0.33	0.41	0.10	0.12	0.10
Sb	0.14	0.09	0.16	0.12	0.12	0.09	0.11	0.19	0.11	0.16	0.18	0.18
Bi	0.57	0.49	0.57	0.61	0.55	0.68	0.71	0.48	0.54	0.55	0.50	0.54
As	55.25	56.46	55.48	56.00	55.28	55.35	55.06	54.67	55.10	55.19	54.50	54.65
S	0.85	1.06	0.74	0.64	0.69	0.69	0.86	1.03	0.67	0.92	1.14	0.92
total	100.37	101.06	100.04	101.11	99.98	100.27	100.39	100.06	99.87	100.80	100.29	100.24
Fe	0.006	0.003	0.005	0.004	0.003	0.002	0.004	0.012	0.003	0.008	0.010	0.014
Ni	0.942	0.910	0.931	0.941	0.944	0.944	0.940	0.941	0.951	0.952	0.949	0.954
Co	0.028	0.040	0.029	0.032	0.028	0.026	0.032	0.024	0.023	0.024	0.026	0.021
Cu	0.006	0.007	0.012	0.004	0.007	0.010	0.008	0.007	0.009	0.002	0.002	0.002
$\Sigma$	0.982	0.960	0.976	0.981	0.982	0.983	0.983	0.985	0.986	0.986	0.987	0.990
Sb	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002
Bi	0.004	0.003	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
As	0.978	0.992	0.988	0.987	0.984	0.983	0.975	0.968	0.982	0.971	0.961	0.966
S	0.035	0.044	0.031	0.026	0.029	0.029	0.036	0.043	0.028	0.038	0.047	0.038
$\Sigma$	1.018	1.040	1.024	1.019	1.018	1.017	1.017	1.015	1.014	1.014	1.013	1.010

Koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 2 apfu.

Tabulka 7 Chemické složení stříbra z Bílé Vody (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6
Ag	97.04	96.02	96.69	97.30	97.28	97.17	97.80
Cd	0.16	0.19	0.19	0.18	0.11	0.14	0.18
Hg	2.31	3.36	2.50	2.09	1.81	2.82	1.29
total	99.52	99.57	99.37	99.56	99.20	100.13	99.27
Ag	0.9858	0.9797	0.9845	0.9869	0.9890	0.9833	0.9912
Cd	0.0016	0.0018	0.0018	0.0018	0.0011	0.0014	0.0018
Hg	0.0126	0.0184	0.0137	0.0114	0.0099	0.0154	0.0070

Mean: průměr šesti bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 1 apfu.



jiných lokalit - Michalovy Hory (do 1.24 hm. %, Sejkora et al. 2015), Jáchymov (do 1.59 hm. %, Ondruš et al. 2003) nebo Norilsk (do 2.19 hm. %; Gritsenko, Spiridonov 2005); vyšší obsahy jsou vzácné - 5.53 hm. % ve vzorcích z Dobšíně (Števko et al. 2013) nebo 7.95 hm. % z lokality Artevida ve Španělsku (Parviainen et al. 2008). Empirický vzorec nikelinu z Bílé Vody (průměr 11 bodových analýz) je možno na bázi 2 *apfu* vyjádřit jako  $(\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.03}\text{Fe}_{0.01}\text{Cu}_{0.01})_{\Sigma 0.99}(\text{As}_{0.98}\text{S}_{0.04})_{\Sigma 1.02}$ .

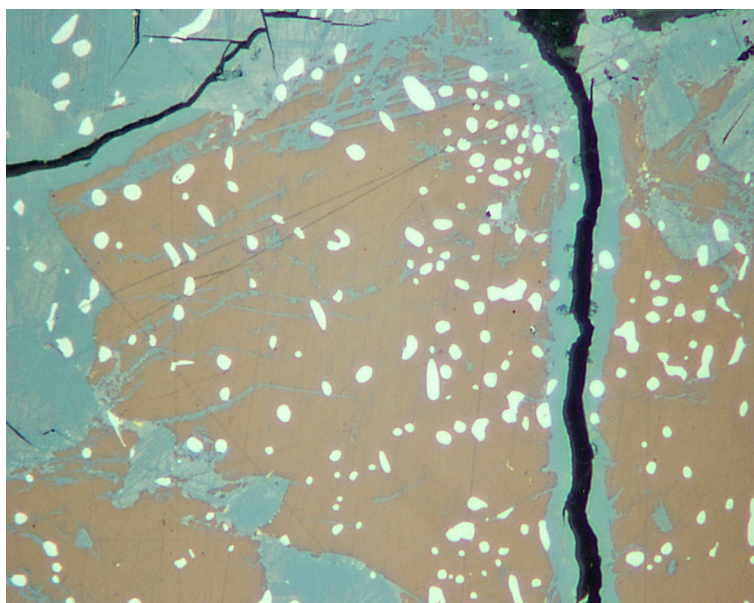
### Stříbro

Stříbro bylo zjištěno jen jako ojedinělá nepravidelná zrna o velikosti do 30  $\mu\text{m}$  v karbonátové žilovině v asociaci s Ni-Co-Fe arsenidy. Při studiu jeho chemického složení (tab. 7) byly zjištěny jen minoritní obsahy Hg do 0.02 *apfu* (3.36 hm. %) a Cd do 0.002 *apfu* (0.19 hm. %). Empirický vzorec stříbra z Bílé Vody (průměr šesti bodových analýz) je možno na bázi 1 *apfu* vyjádřit jako  $(\text{Ag}_{0.99}\text{Hg}_{0.01})_{\Sigma 1.00}$ .

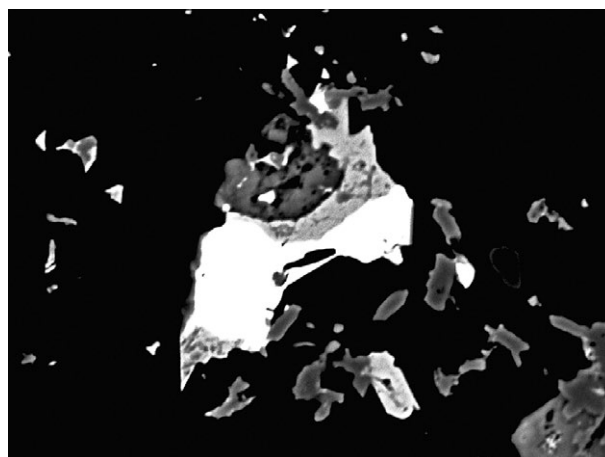
### Clausthalit

Clausthalit byl zjištěn v podobě hojných kruhových, oválných až protáhlých inkluzí o velikosti do 15 - 20  $\mu\text{m}$  (obr. 11) v bornitu, digenitu, djurleitu, anomálním bornitu i covellinu. Ojediněle byl zjištěn i jako nepravidelná zrna o velikosti do 20  $\mu\text{m}$  srůstající s naumannitem a coffinitem (obr. 12). V odraženém světle vykazuje nápadně vysokou odraznost a bílou barvu bez pleochroismu a anizotropie.

Při studiu jeho chemického složení (tab. 8) byly vedle dominantního Pb a Se zjištěny minoritní obsahy Fe (do 0.02 *apfu*) a Ag, Cu, Bi (do 0.01 *apfu*). Zjištěný rozsah  $\text{SSe}_1$  izomorfie je minimální, obsahy S se pohybují v rozmezí jen 0.01 - 0.06 *apfu*. Empirický vzorec clausthalitu z Bílé Vody (průměr 12 bodových analýz) je možno na bázi 2 *apfu* vyjádřit následovně:  $(\text{Pb}_{0.98}\text{Fe}_{0.01}\text{Cu}_{0.01})_{\Sigma 1.00}(\text{Se}_{0.96}\text{S}_{0.04})_{\Sigma 1.00}$ .



Obr. 11 Bělavé inkluze clausthalitu v bornitu (hnědý) a digenitu (moderý); Bílá Voda. Šířka záběru 100  $\mu\text{m}$ , fotografie v odraženém světle (1 nikol) J. Sejkora.



Obr. 12 Nepravidelné agregáty naumannitu (šedý) srůstající s clausthalitem (bílý) a coffinitem (tmavě šedý); Bílá Voda. Šířka záběru 80  $\mu\text{m}$ , BSE foto J. Sejkora.

Tabulka 8 Chemické složení clausthalitu z Bílé Vody (hm. %)

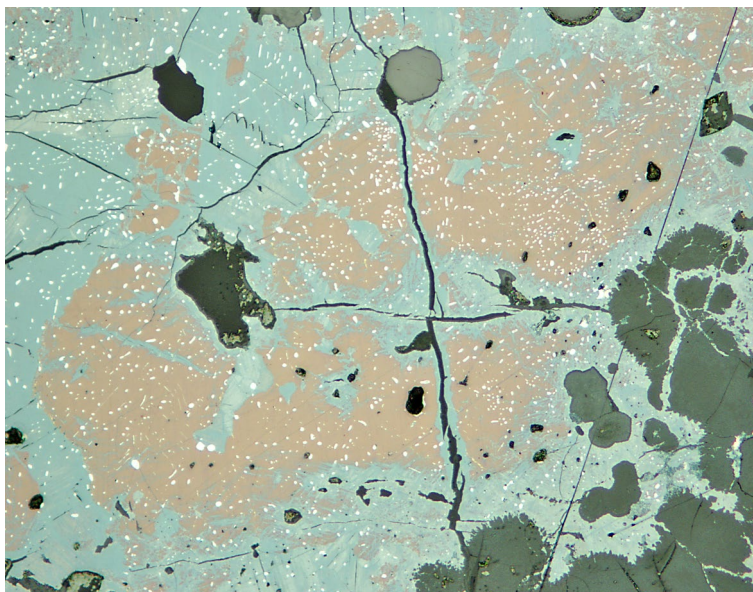
	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ag	0.15	0.05	0.06	0.08	0.09	0.09	0.12	0.13	0.15	0.17	0.19	0.23	0.46
Fe	0.23	0.22	0.24	0.25	0.23	0.22	0.35	0.21	0.25	0.22	0.24	0.21	0.18
Pb	71.75	72.61	72.18	72.02	72.08	72.22	72.45	71.71	72.13	71.75	71.88	71.45	68.51
Cu	0.15	0.13	0.13	0.15	0.10	0.14	0.22	0.13	0.21	0.15	0.19	0.13	0.07
Bi	0.28	0.34	0.32	0.17	0.20	0.31	0.24	0.29	0.26	0.23	0.42	0.32	0.25
Se	26.64	26.62	26.65	26.83	26.84	26.62	27.13	26.12	25.96	26.27	25.89	26.51	28.20
S	0.42	0.49	0.34	0.26	0.31	0.37	0.33	0.46	0.67	0.52	0.65	0.43	0.16
total	99.62	100.46	99.92	99.76	99.85	99.97	100.84	99.06	99.64	99.32	99.46	99.28	97.83
Ag	0.004	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.004	0.004	0.005	0.005	0.006	0.012
Fe	0.012	0.011	0.012	0.013	0.012	0.011	0.018	0.011	0.013	0.011	0.012	0.011	0.009
Pb	0.981	0.986	0.988	0.988	0.987	0.988	0.977	0.989	0.983	0.983	0.983	0.981	0.941
Cu	0.007	0.006	0.006	0.007	0.004	0.006	0.010	0.006	0.009	0.007	0.009	0.006	0.003
Bi	0.004	0.005	0.004	0.002	0.003	0.004	0.003	0.004	0.004	0.003	0.006	0.004	0.003
$\Sigma$	1.007	1.009	1.012	1.011	1.008	1.012	1.011	1.013	1.012	1.009	1.014	1.007	0.969
Se	0.956	0.948	0.958	0.965	0.964	0.955	0.960	0.945	0.928	0.945	0.929	0.955	1.017
S	0.037	0.043	0.030	0.023	0.027	0.033	0.029	0.041	0.059	0.046	0.058	0.038	0.014
$\Sigma$	0.993	0.991	0.988	0.989	0.992	0.988	0.989	0.987	0.988	0.991	0.986	0.993	1.031

Mean: průměr 12 bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 2 *apfu*.

**Tabulka 9** Chemické složení naumannitu z Bílé Vody (hm. %)

	mean	1	2	3
Ag	72.27	72.19	71.56	73.07
Fe	0.20	0.15	0.15	0.31
Cu	0.66	0.68	1.03	0.27
Se	26.24	26.11	26.33	26.27
S	0.17	0.25	0.14	0.12
total	99.54	99.38	99.21	100.04
Ag	1.968	1.966	1.951	1.985
Fe	0.011	0.008	0.008	0.016
Cu	0.030	0.031	0.048	0.012
Σ	2.009	2.006	2.007	2.014
Se	0.976	0.972	0.981	0.975
S	0.016	0.023	0.013	0.011
Σ	0.991	0.994	0.993	0.986

Mean: průměr tří bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 3 apfu.



**Obř. 13** Nepravidelné hnědavé agregáty bornitu s hojnými inkluzemi clausthalitu (bílý) zatlačované agregáty digenitu (tmavěji modré relikt) a djurleitu (světleji modrý), tmavě šedý je uraninit; Bílá Voda. Šířka záběru 500 μm, fotografie v odraženém světle (1 nikol) J. Sejkora.

**Tabulka 10** Chemické složení bornitu z Bílé Vody (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Fe	11.10	12.56	11.53	11.62	11.46	11.53	11.38	11.10	11.05	10.71	10.78	10.35	10.53
Pb	0.07	0.07	0.07	0.00	0.08	0.08	0.00	0.06	0.07	0.10	0.00	0.09	0.23
Cu	61.65	59.78	60.59	60.62	60.92	61.01	60.96	61.08	61.38	62.32	62.61	63.51	63.08
Bi	0.06	0.14	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.24	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00
Se	0.75	0.16	0.96	0.90	0.90	0.89	0.91	0.74	0.88	0.90	0.64	0.71	0.48
S	25.45	26.34	26.02	26.02	25.97	25.88	25.85	25.92	25.87	25.45	25.08	24.84	24.59
total	99.08	99.05	99.34	99.16	99.33	99.39	99.10	99.14	99.25	99.48	99.18	99.50	98.90
Fe	0.989	1.092	1.003	1.011	0.999	1.009	0.997	0.972	0.968	0.953	0.977	0.946	0.975
Pb	0.002	0.002	0.002	0.000	0.002	0.002	0.000	0.001	0.002	0.002	0.000	0.002	0.006
Cu	4.830	4.569	4.630	4.637	4.669	4.692	4.693	4.702	4.723	4.872	4.987	5.101	5.138
Bi	0.001	0.003	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000
Se	0.047	0.010	0.059	0.055	0.056	0.055	0.056	0.046	0.055	0.057	0.041	0.046	0.031
S	3.953	3.990	3.941	3.945	3.944	3.945	3.944	3.954	3.945	3.943	3.959	3.954	3.969

Mean - průměr 35 bodových analýz, 1-12 reprezentativní bodové analýzy; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi S+Se = 4 apfu.

**Tabulka 11** Chemické složení anomálního bornitu z Bílé Vody (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ag	0.10	0.17	0.19	0.12	0.07	0.17	0.18	0.00	0.11	0.16	0.00	0.09	0.00
Fe	12.50	12.36	12.81	12.22	12.71	11.93	11.71	14.06	11.72	11.91	14.17	11.28	12.10
Pb	0.13	0.26	0.16	0.08	0.15	0.15	0.00	0.09	0.00	0.06	0.00	0.58	0.00
Cu	57.44	55.51	56.07	57.71	57.52	57.21	57.60	56.68	57.83	57.79	56.52	59.73	59.02
Bi	0.07	0.00	0.00	0.19	0.04	0.11	0.13	0.09	0.18	0.17	0.00	0.00	0.06
Se	0.32	0.29	0.35	0.27	0.31	0.22	0.24	0.31	0.30	0.28	0.37	0.56	0.36
S	29.42	31.89	30.32	30.09	29.66	29.44	29.43	28.61	29.19	29.13	28.32	28.76	28.17
total	99.98	100.48	99.90	100.69	100.46	99.23	99.29	99.84	99.33	99.50	99.38	101.00	99.71
Ag	0.004	0.006	0.007	0.005	0.003	0.007	0.007	0.000	0.004	0.007	0.000	0.004	0.000
Fe	0.971	0.887	0.966	0.929	0.980	0.928	0.911	1.124	0.918	0.935	1.143	0.894	0.981
Pb	0.003	0.005	0.003	0.002	0.003	0.003	0.000	0.002	0.000	0.001	0.000	0.012	0.000
Cu	3.923	3.500	3.715	3.857	3.898	3.910	3.937	3.981	3.982	3.989	4.007	4.160	4.207
Bi	0.001	0.000	0.000	0.004	0.001	0.002	0.003	0.002	0.004	0.004	0.000	0.000	0.001
Se	0.018	0.015	0.019	0.015	0.017	0.012	0.013	0.018	0.017	0.016	0.021	0.031	0.021
S	3.982	3.985	3.981	3.985	3.983	3.988	3.987	3.982	3.983	3.984	3.979	3.969	3.979

Mean - průměr 20 bodových analýz, 1-12 reprezentativní bodové analýzy; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi S+Se = 4 apfu.



## Naumannit

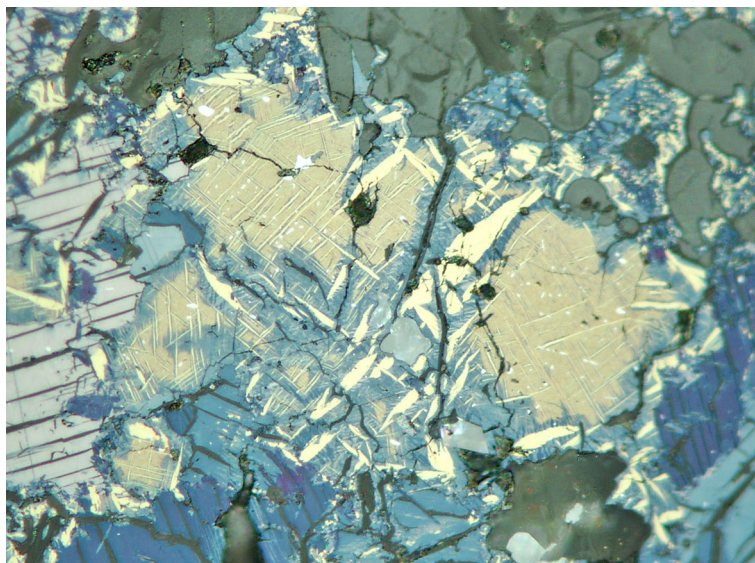
Naumannit byl pozorován jen velmi vzácně jako nepravidelná zrna a agregáty o velikosti do 20  $\mu\text{m}$  (obr. 12) srůstající s claushtalitem a coffinitem. V odraženém světle je bělošedý s nevýraznou anizotropií.

Chemické složení naumannitu (tab. 9) je relativně jednoduché, zjištěny byly jen minoritní obsahy Cu (do 0.05 *apfu*) a Fe (do 0.02 *apfu*); uplatnění S v aniontu nepřevyšuje 0.02 *apfu*. Jeho empirický vzorec (průměr tří bodových analýz) na bázi 3 *apfu* je  $(\text{Ag}_{1.97}\text{Cu}_{0.03}\text{Fe}_{0.01})_{\Sigma 2.01}(\text{Se}_{0.98}\text{S}_{0.02})_{\Sigma 1.00}$ .

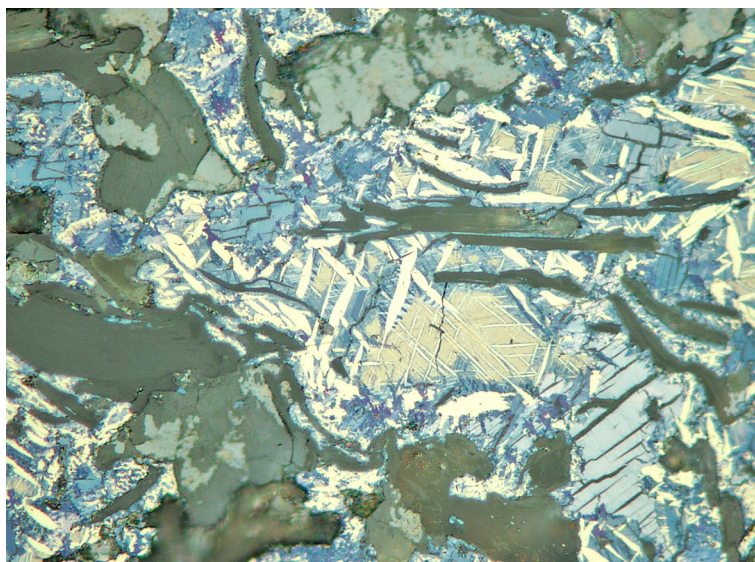
## Bornit

Bornit vytváří nepravidelné agregáty o velikosti do 500  $\mu\text{m}$  s hojnými drobnými inkluzemi claushtalitu (obr. 13), které jsou intenzivně zatlačovány mladším digenitem a djurleitem nebo protáhlé pseudomorfézy o délce do 100  $\mu\text{m}$  po krystalech chalkopyritu, od krajů zatlačované digenitem (obr. 6). Vzácněji byl zjištěn i chemicky anomální bornit, který vytváří agregáty o velikosti do 100  $\mu\text{m}$ , místy s inkluzemi claushtalitu. Tyto agregáty jsou od okrajů zatlačovány mladším covellinem (obr. 14) a podle trhlin štěpnosti protáhlými krystaly nepojmenované fáze  $\text{Cu}_9\text{Fe}_7\text{S}_{16}$  (obr. 15). Ve foliačních trhlinách alterovaných svorů byly pozorovány i jeho protáhlé agregáty o velikosti do 200  $\mu\text{m}$  od krajů a trhlin také zatlačované nepojmenovanou fází  $\text{Cu}_9\text{Fe}_7\text{S}_{16}$  (obr. 16). V odraženém světle jsou optické vlastnosti (hnědá barva, jen velmi slabý pleochroismus a anizotropie) obou popisovaných typů bornitu prakticky identické.

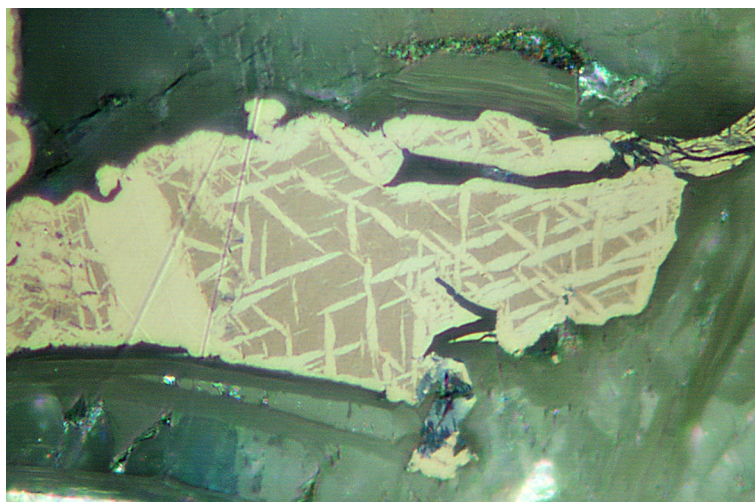
Při studiu chemického složení byly odlišeny dva typy bornitu - obvyklý bornit odpovídající stechiometrii tohoto minerálního druhu (tab. 10) a chemicky anomální bornit (tab. 11). První typ bornitu obsahuje jen nepravidelné minoritní obsahy Pb a Bi do 0.01 *apfu* a jeho obsahy Se se pohybují v rozmezí 0.01 - 0.06 *apfu*. Empirický vzorec tohoto typu bornitu (průměr 35 bodových analýz) je možno na bázi  $\text{S}+\text{Se} = 4$  *apfu* vyjádřit jako  $\text{Cu}_{4.83}\text{Fe}_{0.99}(\text{S}_{3.95}\text{Se}_{0.05})_{\Sigma 4.00}$ . Pro chemicky anomální bornit jsou charakteristické zřetelně nižší obsahy Cu (obr. 17) doprovázené snížením poměru sum kationtů/aniontů (obr. 18).



**Obr. 14** Anomální bornit (hnědavý) s inkluzemi claushtalitu (bílý) zatlačovaný mladším covellinem (modrý - šedý) a protáhlými krystaly nepojmenované fáze  $\text{Cu}_9\text{Fe}_7\text{S}_{16}$  (žlutá); Bílá Voda. Šířka záběru 200  $\mu\text{m}$ , fotografie v odraženém světle (1 nikol) J. Sejkora.



**Obr. 15** Anomální bornit (hnědavý) zatlačovaný mladším covellinem (modrý - šedý) a podle ploch štěpnosti protáhlými krystaly nepojmenované fáze  $\text{Cu}_9\text{Fe}_7\text{S}_{16}$  (žlutá); Bílá Voda. Šířka záběru 200  $\mu\text{m}$ , fotografie v odraženém světle (1 nikol) J. Sejkora.



**Obr. 16** Agregáty anomálního bornitu (hnědavý) intenzivně zatlačované nepojmenovanou fází  $\text{Cu}_9\text{Fe}_7\text{S}_{16}$  (žlutá) podle ploch štěpnosti a od krajů agregátů; Bílá Voda. Šířka záběru 100  $\mu\text{m}$ , fotografie v odraženém světle (1 nikol) J. Sejkora.

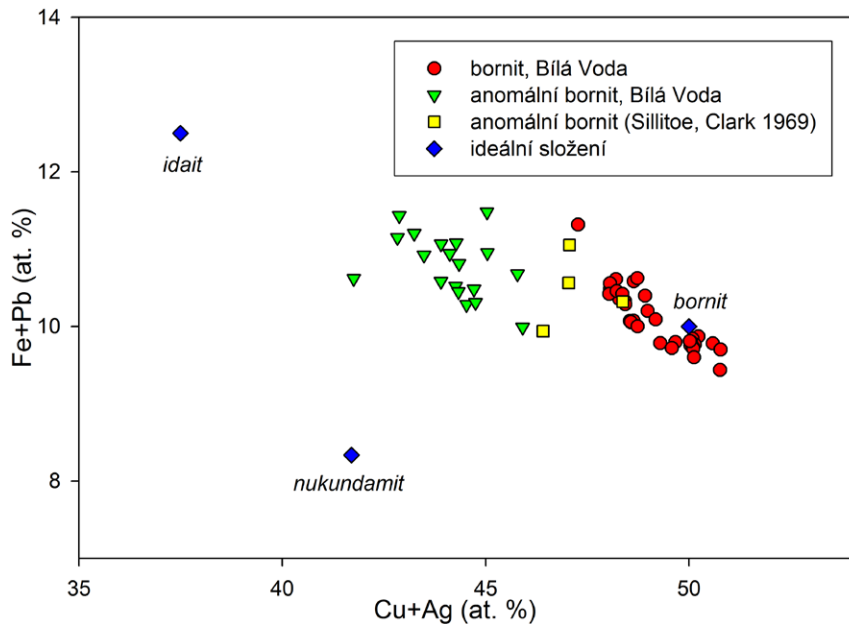


Částečně chemicky obdobný anomální bornit popisují z oblasti Copiapó v Chile Sillitoe, Clark (1969) a jeho existenci zmiňuje i ze supergenně postižených žil v masívu Stavelot v Belgii Hatert (2003). Od těchto anomálních bornitů (Copiapó, Stavelot) se však studovaný minerál z Bílé Vody odlišuje nepřítomností výraznější anizotropie. Hatert (2003) uvádí pravděpodobnou existenci přechodných členů v alterační sekvenci bornit → anomální bornit → idait, tomuto závěru nasvědčují i výsledky našeho studia (obr. 17 a 18). Alternativnímu vysvětlení, že by se mohlo jednat o mikrorůsty bornitu a idaitu, nenasvědčuje homogenita studovaných fází v BSE obraze (rozlíšení cca 1 - 2  $\mu\text{m}$ ) ani v odraženém světle (rozlíšení cca 0.1 - 0.2  $\mu\text{m}$ ); zejména přítomnost extrémně anizotropního idaitu (Sillitoe, Clark 1969; Constantinou 1975) by byla při pozorování v odraženém světle velmi nápadná. Anomální bornit z Bílé Vody vykazuje nepravidelné minoritní obsahy Ag a Pb do 0.01 *apfu* a obsahy Se nepřevyšují 0.03 *apfu*. Jeho průměrné chemické složení (20 bodových analýz) je možno na bázi  $\text{S} + \text{Se} = 4$  *apfu* vyjádřit empirickým vzorcem  $\text{Cu}_{3.92}\text{Fe}_{0.97}(\text{S}_{3.98}\text{Se}_{0.02})_{\Sigma 4.00}$ , který se blíží ideálnímu vzorci  $\text{Cu}_4\text{FeS}_4$ .

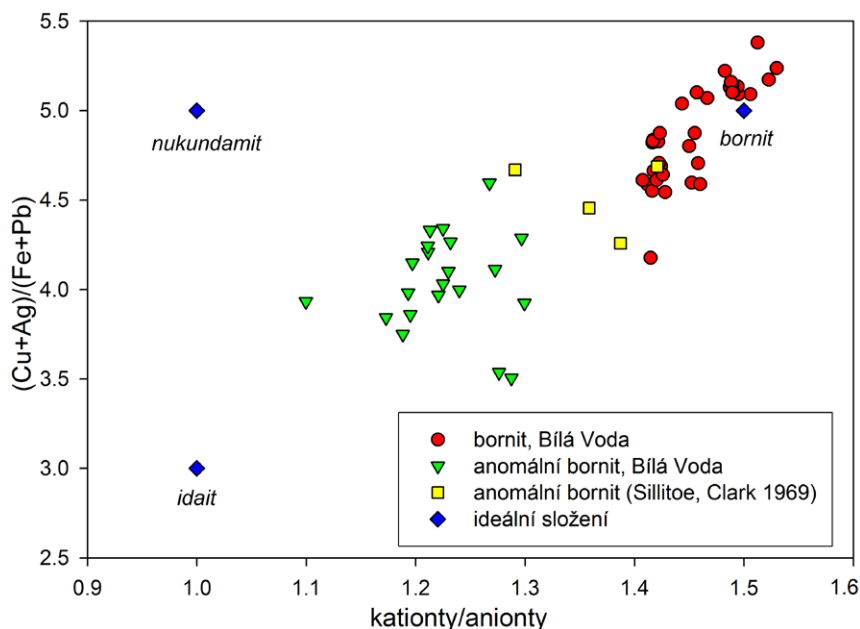
## Digenit

Digenit byl zjištěn jako lištovité agregáty o délce do 100  $\mu\text{m}$  intenzivně alterované mladším djurleitem (obr. 19). Agregáty digenitu a djurleitu zatlačují starší bornit (obr. 13) a lokálně obsahují hojně drobné inkluze clausthalitu. Digenit byl pozorován i v podobě lemů zatlačujících od okrajů pseudomorfozy bornitu po krystalech chalkopyritu (obr. 6). V odraženém světle je modrý (výrazně tmavěji modrý než djurleit) bez pozorovatelného pleochoisumu a anizotropie.

Chemické složení digenitu (tab. 12) s 64.4 (63.8 - 64.8) at. % kovů odpovídá hodnotám uváděným pro přírodní digenit a roxbyit (tab. 13); od roxbyitu (Mumme et al. 1988) se studovaný minerál zřetelně odlišuje optickými vlastnostmi. Z minoritních prvků byly ve studovaném digenitu zjištěny obsahy Fe (do 0.09 *apfu*) a Pb (do 0.05 *apfu*), v aniontu je S izomorfně zastupována Se v rozmezí 0.01 - 0.11 *apfu*. Jeho empirický vzorec (průměr 26 analýz) je možno na bázi 14 *apfu* vyjádřit jako  $(\text{Cu}_{8.98}\text{Fe}_{0.02}\text{Pb}_{0.01})_{\Sigma 9.01}(\text{S}_{4.90}\text{Se}_{0.09})_{\Sigma 4.99}$ .



Obr. 17 Graf  $(\text{Cu}+\text{Ag})$  vs.  $(\text{Fe}+\text{Pb})$  (at. %) pro bornit a anomální bornit z Bílé Vody.

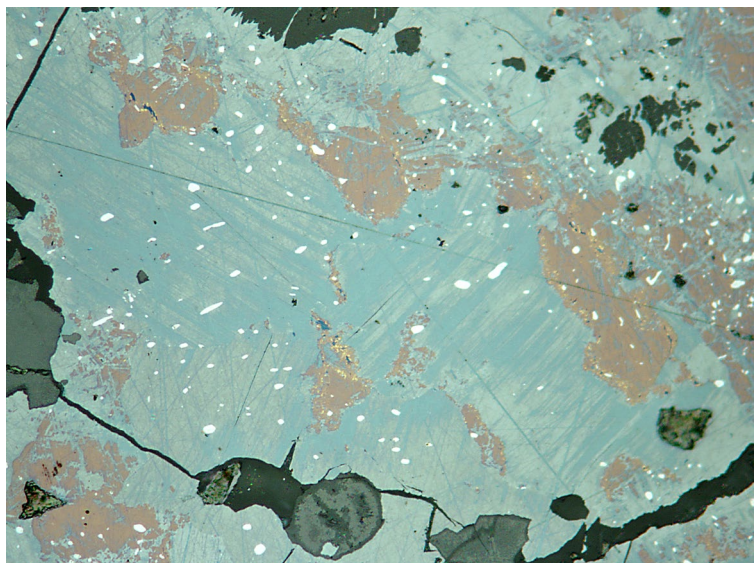


Obr. 18 Graf poměrů sum kationtů/aniontů vs.  $(\text{Cu}+\text{Ag})/(\text{Fe}+\text{Pb})$  (at. %) pro bornit a anomální bornit z Bílé Vody.

## Djurleit

Djurleit vytváří hojné agregáty o velikosti do 200 µm s početnými relikty staršího digenitu (obr. 19); agregáty digenitu a djurleitu alterují starší bornit a obsahují drobné inkluze clauthalitu (obr. 13). V odraženém světle je djurleit bělošedý s modrým odstínem, zřetelně světlejším než u digenitu, bez pozorovatelného pleochroismu a jen s velmi slabou anizotropií.

Pro chemické složení djurleitu (tab. 14) je charakteristický obsah kovů v rozmezí 65.2 až 66.0 (průměr 65.5) at. %, který je v souladu s daty publikovanými pro tento minerální druh (tab. 13). Vedle převažujícího Cu a S byly zjištěny minoritní nepravidelné obsahy Fe do 0.33 *apfu* a Pb do 0.03 *apfu*; síra je v aniontu v nevelké míře (0.08 - 0.45 *apfu*) izomorfně zastupována selenem. Průměrné složení (25 bodových analýz) djurleitu z Bílé Vody je možno na bázi 47 *apfu* vyjádřit následujícím empirickým vzorcem:  $(\text{Cu}_{30.68}\text{Fe}_{0.08}\text{Pb}_{0.01})_{\Sigma 30.77}(\text{S}_{15.96}\text{Se}_{0.27})_{\Sigma 16.23}$ .



**Ob. 19** Lištovité agregáty digenitu (tmavěji modrý) alterované mladším djurleitem (světleji modrý), v asociaci vystupují inkluze clauthalitu (bílý) a relikty agregátů bornitu (hnědavý); Bílá Voda. Šířka záběru 200 µm, fotografie v odraženém světle (částečně zkřížené nikoly) J. Sejkora.

**Tabulka 12** Chemické složení digenitu z Bílé Vody (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fe	0.15	0.07	0.00	0.07	0.00	0.08	0.36	0.63	0.65	0.00	0.10	0.00	0.07	0.00	0.00
Pb	0.24	0.05	0.08	0.18	0.08	0.19	0.26	1.14	0.15	0.11	0.45	0.09	0.00	0.12	0.20
Cu	77.21	77.42	76.99	77.33	77.61	77.30	76.55	76.09	76.69	77.87	77.43	77.16	77.35	77.69	77.63
Se	0.98	0.91	0.84	0.90	1.10	1.21	1.09	1.21	0.75	1.05	0.99	0.63	1.13	1.20	0.96
S	21.23	21.81	21.62	21.59	21.38	21.27	21.07	20.98	21.22	21.13	21.08	21.08	20.86	20.90	20.94
total	99.80	100.26	99.53	100.07	100.17	100.05	99.33	100.05	99.46	100.16	100.05	98.95	99.41	99.91	99.73
Fe	0.020	0.009	0.000	0.009	0.000	0.011	0.048	0.084	0.086	0.000	0.013	0.000	0.009	0.000	0.000
Pb	0.008	0.002	0.003	0.006	0.003	0.007	0.009	0.041	0.005	0.004	0.016	0.003	0.000	0.004	0.007
Cu	8.984	8.923	8.942	8.949	8.988	8.975	8.955	8.899	8.937	9.038	9.014	9.041	9.048	9.055	9.060
Se	0.091	0.084	0.079	0.084	0.103	0.113	0.103	0.114	0.070	0.098	0.093	0.059	0.106	0.113	0.090
S	4.897	4.982	4.977	4.952	4.907	4.894	4.885	4.863	4.901	4.860	4.864	4.896	4.836	4.828	4.843
kat/an	1.81	1.76	1.77	1.78	1.79	1.80	1.81	1.81	1.82	1.82	1.82	1.83	1.83	1.83	1.84
Σ Me	9.01	8.93	8.94	8.96	8.99	8.99	9.01	9.02	9.03	9.04	9.04	9.04	9.06	9.06	9.07
S+Se	4.99	5.07	5.06	5.04	5.01	5.01	4.99	4.98	4.97	4.96	4.96	4.96	4.94	4.94	4.93

Mean: průměr 26 bodových analýz; 1 - 14: reprezentativní bodové analýzy; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 14 *apfu*.

**Tabulka 13** Chemické složení minerálů známých v systému Cu-S

	vzorec	poměr Me/S			at. % kovu		
		ideal	rozmezí*		ideal	rozmezí*	
chalkozín	Cu <sub>2</sub> S	2.00	1.96	- 2.04	66.67	66.22	- 67.11
djurleit	Cu <sub>31</sub> S <sub>16</sub>	1.94	1.87	- 1.97	65.99	65.16	- 66.33
digenit/roxbyit	Cu <sub>9</sub> S <sub>5</sub>	1.80	1.75	- 1.83	64.29	63.64	- 64.66
anilit	Cu <sub>7</sub> S <sub>4</sub>	1.75	1.69	- 1.77	63.64	62.83	- 63.90
geerit	Cu <sub>8</sub> S <sub>5</sub>	1.60	1.44	- 1.62	61.54	59.02	- 61.83
spionkopit	Cu <sub>39</sub> S <sub>28</sub>	1.39	1.21	- 1.44	58.16	54.75	- 58.68
yarrowit	Cu <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	1.13	1.06	- 1.19	53.05	51.51	- 54.34
covellín	CuS	1.00	0.97	- 1.19	50.00	49.24	- 54.34

rozmezí\* - rozmezí hodnot pozorovaných v přírodních vzorcích podle prací Morimoto, Kato (1970); Goble, Robinson (1980); Grønvold, Westrum (1980); Goble (1980 a 1981); Anthony et al. (1990); Gablina et al. (2000); Hatert (2005); Okrusch et al. (2007), Litochleb et al. (2009) a Škácha, Sejkora (2013).

**Tabulka 14** Chemické složení djurleitu z Bílé Vody (hm. %)

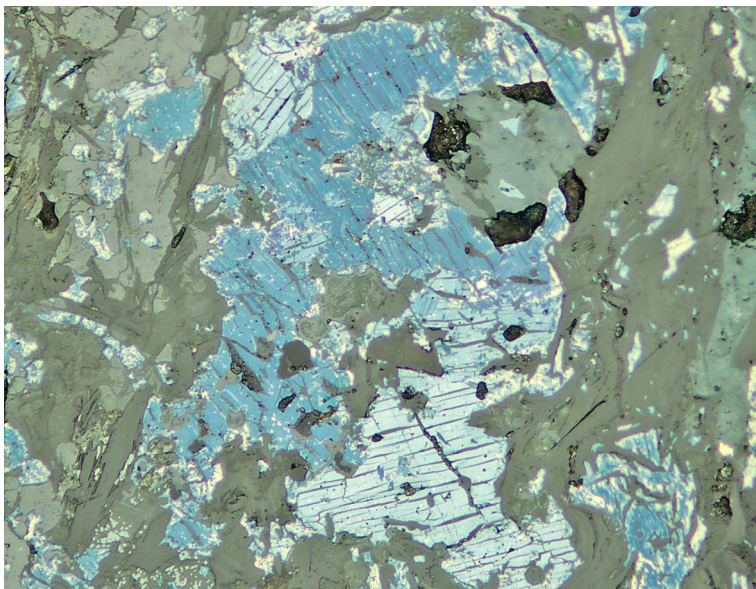
	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fe	0.17	0.32	0.00	0.09	0.20	0.00	0.43	0.00	0.73	0.00	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb	0.11	0.15	0.14	0.06	0.27	0.13	0.00	0.22	0.13	0.10	0.16	0.09	0.00	0.20	0.24
Cu	77.98	77.70	77.71	77.05	77.70	78.40	78.20	77.70	77.68	77.71	77.53	78.38	78.03	78.30	78.05
Se	0.85	1.44	1.00	1.23	1.08	1.00	1.10	0.67	1.30	0.24	0.55	0.52	0.37	0.62	0.54
S	20.47	20.45	20.53	20.28	20.53	20.63	20.60	20.49	20.44	20.50	20.33	20.34	20.17	20.13	20.08
total	99.59	100.06	99.38	98.71	99.78	100.16	100.33	99.08	100.28	98.54	98.86	99.33	98.57	99.24	98.91
Fe	0.076	0.143	0.000	0.041	0.089	0.000	0.191	0.000	0.325	0.000	0.133	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.013	0.018	0.017	0.008	0.033	0.016	0.000	0.027	0.016	0.012	0.020	0.011	0.000	0.024	0.029
Cu	30.679	30.484	30.629	30.601	30.543	30.673	30.526	30.709	30.398	30.807	30.714	30.922	31.002	30.989	30.993
Se	0.270	0.455	0.317	0.392	0.342	0.315	0.346	0.212	0.409	0.077	0.174	0.165	0.118	0.196	0.174
S	15.962	15.901	16.037	15.958	15.994	15.996	15.937	16.052	15.852	16.103	15.959	15.902	15.880	15.792	15.804
kat/an	1.90	1.87	1.87	1.87	1.88	1.88	1.89	1.89	1.89	1.90	1.91	1.93	1.94	1.94	1.94
Σ Me	30.77	30.64	30.65	30.65	30.66	30.69	30.72	30.74	30.74	30.82	30.87	30.93	31.00	31.01	31.02
S+Se	16.23	16.36	16.35	16.35	16.34	16.31	16.28	16.26	16.26	16.18	16.13	16.07	16.00	15.99	15.98

Mean: průměr 25 bodových analýz; 1 - 14: reprezentativní bodové analýzy; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 47 apfu.

**Tabulka 15** Chemické složení covellinu z Bílé Vody (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ag	0.07	0.11	0.10	0.07	0.25	0.00	0.07	0.08	0.00	0.00	0.00	0.13	0.11	0.10	0.11
Fe	0.36	0.61	0.55	0.86	0.85	0.16	0.14	0.17	0.33	0.07	0.09	0.09	0.08	0.34	0.33
Pb	0.26	0.25	0.12	0.00	0.31	0.25	0.06	0.13	0.09	0.09	1.47	0.11	0.49	0.30	0.55
Cu	67.69	65.15	66.93	67.37	66.17	68.61	68.25	68.43	67.94	68.16	67.26	68.77	68.06	68.71	68.96
Se	0.69	0.83	0.55	0.42	0.65	0.92	0.70	0.80	0.84	0.58	0.81	0.60	0.96	0.74	0.79
S	30.70	32.68	31.70	31.38	30.70	31.25	30.98	31.01	30.76	30.81	30.24	30.72	29.97	29.83	29.39
total	99.77	99.63	99.95	100.10	98.93	101.19	100.20	100.62	99.96	99.71	99.87	100.42	99.67	100.03	100.13
Ag	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001
Fe	0.006	0.011	0.010	0.015	0.015	0.003	0.002	0.003	0.006	0.001	0.002	0.002	0.001	0.006	0.006
Pb	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.007	0.001	0.002	0.001	0.003
Cu	1.044	0.991	1.022	1.029	1.028	1.043	1.047	1.046	1.045	1.050	1.048	1.055	1.059	1.066	1.074
Se	0.009	0.010	0.007	0.005	0.008	0.011	0.009	0.010	0.010	0.007	0.010	0.007	0.012	0.009	0.010
S	0.939	0.986	0.960	0.950	0.945	0.942	0.941	0.940	0.938	0.941	0.934	0.934	0.924	0.917	0.907
kat/an	1.11	1.01	1.07	1.09	1.10	1.10	1.11	1.11	1.11	1.11	1.12	1.12	1.14	1.16	1.18
Σ Me	1.05	1.00	1.03	1.04	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.06	1.06	1.06	1.07	1.08
S+Se	0.95	1.00	0.97	0.96	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.94	0.94	0.94	0.93	0.92

Mean: průměr 38 bodových analýz; 1 - 14: reprezentativní bodové analýzy; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 2 apfu.



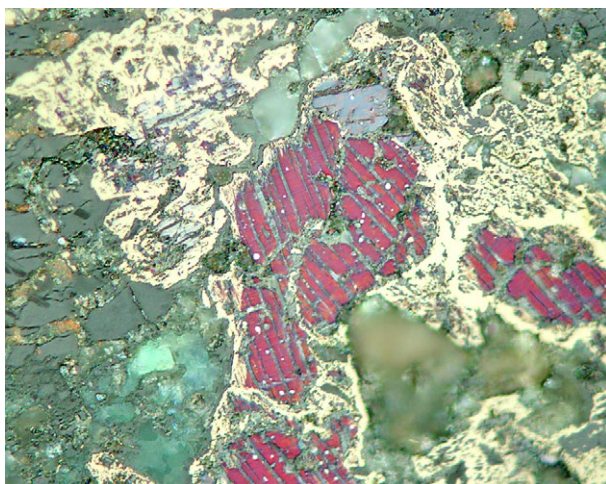
**Obr. 20** Výrazně pleochroické štěpné agregáty covellinu (šedomodrý - modrý) zatlačující chalkopyrit (žluté relikt) v asociaci s uraninitem (tmavě šedý); Bílá Voda. Šířka záběru 500  $\mu$ m, fotografie v odraženém světle (1 nikol) J. Sejkora.



## Covellin

Covellin se v některých partiích žiloviny vyskytuje velmi hojně v asociaci s uraninitem a coffinitem; vytváří až 300  $\mu\text{m}$  velké agregáty s velmi zřetelnou štěpností zatlačující chalkopyrit (obr. 20) a anomální bornit (obr. 14); místy jeho agregáty pronikají protáhlé až čočkovité krystaly nepojmenované fáze  $\text{Cu}_9\text{Fe}_7\text{S}_{16}$  (obr. 15). V odraženém světle je velmi výrazně pleochroický (obr. 20) a vykazuje velmi silnou anizotropii mezi oranžovou a nápadně červenavě fialovou barvou (obr. 21).

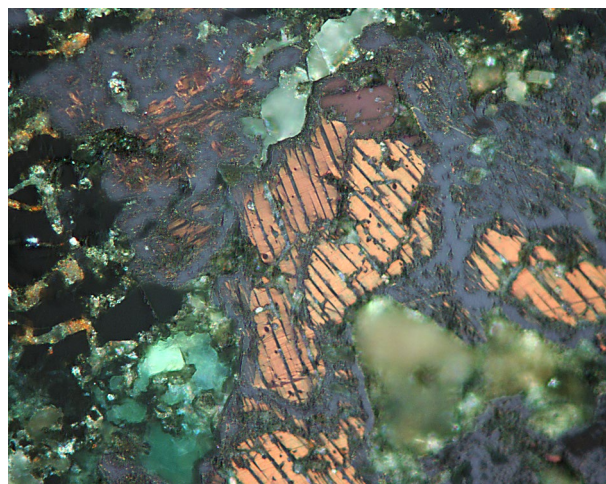
Chemické složení studovaného Cu sulfidu (tab. 15) s 50.2 - 54.2 (průměr 52.6) at. % kovů odpovídá hodnotám covellinu nebo yarrowitu (tab. 13); zjištěné rozmezí a zejména optické vlastnosti ale nasvědčují spíše přítomnosti covellinu (Goble 1980). Vedle dominantních Cu a S bylo ve studovaném covellinu zjištěno minoritní zastoupení Pb (do 0.01 *apfu*) a Fe (do 0.02 *apfu*); obsahy Se izomorfně zastupujícího S v aniontu se pohybují kolem 0.01 *apfu*. Průměrný empirický vzorec covellinu (průměr 38 analýz) je možno na bázi 2 *apfu* vyjádřit jako  $(\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{0.01})_{\Sigma 1.05}(\text{S}_{0.94}\text{Se}_{0.01})_{\Sigma 0.95}$ .



## Nepojmenovaný $\text{Cu}_9\text{Fe}_7\text{S}_{16}$

Nepojmenovaná minerální fáze s chemickým složením blízkým  $\text{Cu}_9\text{Fe}_7\text{S}_{16}$  byla zjištěna jako protáhlé až čočkovité krystaly o délce do 20  $\mu\text{m}$  zarůstající do agregátů covellinu a anomálního bornitu (obr. 15) v asociaci s uraninitem a coffinitem nebo jako protáhlé krystaly a agregáty o velikosti do 40  $\mu\text{m}$  zatlačující od krajů a trhlin starší anomální bornit (obr. 16) v trhlínách alterovaných svorů. V odraženém světle vykazuje žlutou barvu světlejší než chalkopyrit a pozorován byl jen nevýrazný pleochroismus a anizotropie.

Podle chemického složení (tab. 16) se tato minerální fáze poměrem Cu/Fe zřetelně odlišuje od chalkopyritu (obr. 22) a její složení se blíží vzorci  $\text{Cu}_{9-x}\text{Fe}_{7+x}\text{S}_{16}$  s hodnotami x v rozmezí  $\pm 0.5$ . Od talnachitu (ideálně  $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ ) se odlišuje poměrem sumy kationtů/aniontů (obr. 23). Možnosti, že by se mohlo jednat o kubický Ni-neobsahující villamaninit s ideálním vzorcem  $(\text{Cu},\text{Fe})\text{S}_2$  (Shimazaki, Clark 1970) nenasvědčuje morfologický charakter jejich agregátů a chování v odraženém světle. Vedle hlavních prvků byly ve studované fázi zjištěny i minoritní obsahy Pb (do 0.07 *apfu*), Bi (do 0.02 *apfu*) a Se (do 0.15 *apfu*); její složení (průměr 14 bodových analýz) lze na bázi 32 *apfu* vyjádřit empirickým vzorcem  $\text{Cu}_{9.03}(\text{Fe}_{6.99}\text{Pb}_{0.02})_{\Sigma 7.01}(\text{S}_{15.89}\text{Se}_{0.07})_{\Sigma 15.96}$ .

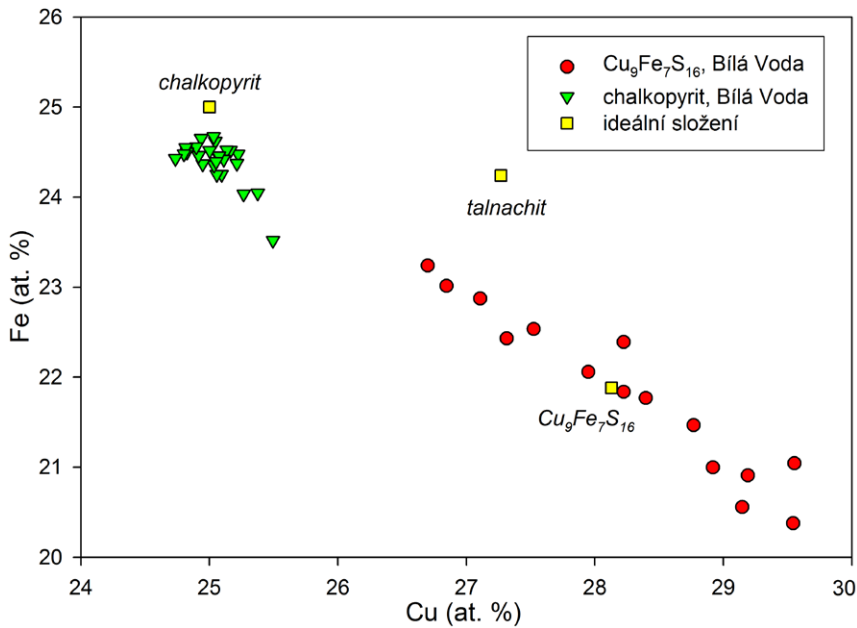


**Obr. 21a, b** Velmi výrazná anizotropie (a - červenavě hnědý, b - oranžový) štěpných agregátů covellinu; Bílá Voda. Šířka záběru 200  $\mu\text{m}$ , fotografie v odraženém světle (zkřížené nikoly) J. Sejkora.

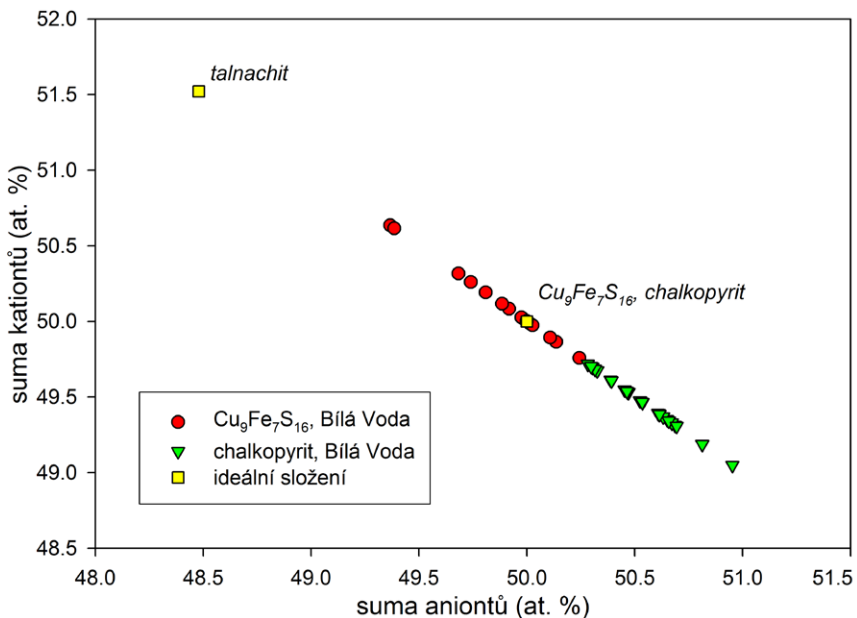
**Tabulka 16** Chemické složení nepojmenované fáze  $\text{Cu}_9\text{Fe}_7\text{S}_{16}$  z Bílé Vody (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fe	26.07	24.21	24.49	24.76	24.88	25.13	25.57	26.02	26.38	26.68	26.84	27.04	27.47	27.71	27.76
Pb	0.25	0.23	0.23	0.96	0.47	0.08	0.11	0.12	0.08	0.10	0.53	0.11	0.09	0.15	0.20
Cu	38.34	39.94	39.51	39.33	38.99	40.16	38.99	38.62	38.03	38.27	37.19	37.58	37.04	36.78	36.29
Bi	0.06	0.00	0.16	0.13	0.00	0.05	0.22	0.00	0.08	0.10	0.00	0.07	0.09	0.00	0.00
Se	0.37	0.34	0.44	0.81	0.37	0.43	0.40	0.35	0.59	0.10	0.38	0.54	0.15	0.05	0.20
S	34.03	33.99	34.16	33.43	33.85	33.68	33.82	34.04	34.06	33.72	34.29	34.16	34.40	34.62	34.22
total	99.11	98.70	98.99	99.42	98.56	99.53	99.11	99.15	99.22	98.97	99.23	99.50	99.24	99.31	98.67
Fe	6.988	6.521	6.579	6.691	6.719	6.734	6.869	6.966	7.059	7.164	7.178	7.211	7.320	7.364	7.437
Pb	0.018	0.016	0.017	0.070	0.034	0.006	0.008	0.009	0.006	0.007	0.038	0.008	0.006	0.011	0.014
Cu	9.031	9.454	9.327	9.340	9.254	9.457	9.206	9.087	8.943	9.031	8.741	8.808	8.674	8.590	8.544
Bi	0.005	0.000	0.011	0.009	0.000	0.004	0.016	0.000	0.006	0.007	0.000	0.005	0.006	0.000	0.000
Se	0.070	0.065	0.084	0.155	0.071	0.081	0.076	0.066	0.112	0.019	0.072	0.102	0.028	0.009	0.038
S	15.889	15.944	15.983	15.734	15.922	15.718	15.825	15.873	15.874	15.771	15.972	15.867	15.965	16.025	15.967
S+Se	15.959	16.008	16.067	15.889	15.993	15.800	15.901	15.939	15.986	15.790	16.044	15.969	15.993	16.035	16.005

Koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 32 *apfu*.



Obr. 22 Graf obsahů Cu vs Fe (at. %) pro chalkopyrit a nepojmenovanou fázi blízkou  $\text{Cu}_9\text{Fe}_7\text{S}_{16}$  z Bílé Vody.



Obr. 23 Graf sum aniontů vs. kationtů (at. %) pro chalkopyrit a nepojmenovanou fázi blízkou  $\text{Cu}_9\text{Fe}_7\text{S}_{16}$  z Bílé Vody.

## Diskuse a závěr

Vznik nově studované Se a Cu mineralizace na lokalitě Bílá Voda probíhal zřetelně v několika odlišných etapách. Nejstarší mineralizace, představovaná zejména chalkopyritem, uraninitem a v menší míře stříbrem a arsenidy (nikelín, rammelsbergit/safflorit/löllingit), vznikala pravděpodobně za podmínek blízkých nedalekému ložisku Zálesí (Fojt et al. 2005; Dolníček et al. 2009). V další etapě došlo k intenzivnímu pozdně hydrotermálnímu přepracování původní mineralizace za vzniku coffinitu, bornitu, clausthalitu a naumannitu. Selenidy jsou přítomny mladší než koexistující sulfidy. Lze předpokládat, že tato etapa odpovídá cenozoické etapě coffinitizace uraninitu popisované z ložiska Zálesí (Dolníček et al. 2009). Fluida této etapy byly zřetelně nízkoteplotní, více oxidačního charakteru se zvýšeným zastoupením Si, Cu, Se, Y a REE prvků. V poslední etapě pak dochází v rámci supergenních přeměn *in-situ* v podmínkách cementační zóny ke vzniku agregátů hojného digenitu, djurleitu, covellinu a nepojmenované fáze  $\text{Cu}_9\text{Fe}_7\text{S}_{16}$ .

## Poděkování

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

## Literatura

- Alexandre P., Kyser K., Layton-Matthews D., Joy B. (2015) Chemical composition of natural uraninite. *Can. Mineral.* 53, 595-622.
- Anthony J. W., Bideaux R. A., Bladh K. W., Nichols M. C. (1990) Handbook of Mineralogy. Volume I Elements, Sulfides, Sulfosalts. 588 s., *Mineral Data Publishing Tuscon.*
- Constantinou G. (1975) Idaite from the Skouriotissa massive sulfide orebody, Cyprus: its composition and conditions of formation. *Am. Mineral.* 60, 1013-1018.
- Dolníček Z., Fojt B., Prochaska W., Kučera J., Sulovský P. (2009) Origin of the Zálesí U-Ni-Co-As-Ag/Bi deposit, Bohemian Massif, Czech Republic: fluid inclusion and stable isotope constraints. *Miner. Deposita* 44, 81-97.
- Fojt B., Dolníček Z., Kopa D., Sulovský P., Škoda R. (2005) Paragenetická charakteristika hypogenních minerálních asociací uranového ložiska Zálesí u Javorníku ve Slezsku. *Čas. Slez. Muz. Opava (A)*, 54, 223-280.
- Fojt B., Tenčík I., Panovský K. (1971) Mineralogický a geochemický výzkum rudních ložisek a drobných výskytů kyzů a rud barevných kovů v oblasti východních a středních Sudet. Ložisko Zálesí u Javorníka - Horní Hoštice - Bílá Voda - Lesní Čtvrť. *MS, Závěrečná zpráva dílčího výzkumného úkolu III-2-5/5, Brno.*
- Gablina I. F., Mozgova N. N., Borodaev Y. S., Stepanova T. V., Cherkashev G. A., Il'in M. I. (2000) Copper sulfide association in recent oceanic ores of the Logachev hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge, 14 degrees 45' N). *Geol. Ore Deposits* 42, 296-316.
- Goble R. J. (1980) Copper sulfides from Alberta: yarrowite  $Cu_9S_8$  and spionkopite  $Cu_{39}S_{28}$ . *Can. Mineral.* 18, 511-518.
- Goble R. J. (1981) The leaching of copper from anilite and the production of metastable copper sulfide structure. *Can. Mineral.* 19, 583-592.
- Goble R. J., Robinson G. (1980) Geerite,  $Cu_{160}S$ , a new copper sulfide from Dekalb township, New York. *Can. Mineral.* 18, 519-523.
- Gritsenko Y. D., Spiridonov E. M. (2005) Minerals of the nickeline-breithauptite series from metamorphogenic hydrothermal veins of the Norilsk ore field. *New data on minerals* 40, 51-65.
- Grønvold F., Westrum E. F. (1980) The anilite/low digenite transition. *Am. Mineral.* 65, 574-575.
- Hatert F. (2003) Occurrence of sulphides on the bornite-idaite join from Vielsalm, Stavelot Massif, Belgium. *Eur. J. Mineral.* 15, 1063-1068.
- Hatert F. (2005) Transformation sequences of copper sulfides at Vielsalm, Stavelot Massif, Belgium. *Can. Mineral.* 43, 623-635.
- Janata M., Zachař Z. (2007): Javornický uran. Historie průzkumu a těžby uranu v Rychlebských horách 1957-1968. *Dvůr Králové n. Labem*. 95 s.
- Janeczek J., Ewing R. C. (1992) Structural formula of uraninite. *J. Nucl. Mater.* 190, 128-132.
- Kolektiv (1989) Prognózní ocenění ČSSR na uran. Strukturální patro krystalinikum. *MS, ČSÚP, Liberec.*
- Kolektiv (2003) Rudné a uranové hornictví České republiky. 1-648, *Anagram, Ostrava.*
- Kvaček M. (1969) Selenidy uranových ložisek Českomoravské vrchoviny. *MS, kandidátská disertační práce, Kutná Hora.*
- Litochleb J., Sejkora J., Šrein V., Malec J. (2009) Kašperskohorské zlato (Šumava, Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. odd. Nár. Muz. (Praha)* 17, 1, 1-13.
- Morimoto N., Kato K. (1970) Phase relations of the Cu-S system at low temperatures: stability of anilite. *Am. Mineral.* 55, 106-117.
- Mumme W. G., Sparrow G. J., Walker G. S. (1988) Roxbyite, a new copper sulphide mineral from the Olympic Dam deposit, Roxby Downs, South Australia. *Mineral. Mag.* 52, 323-330.
- Okrusch M., Lorenz J. A., Weyer S. (2007) The genesis of sulfide assemblages in the former Wilhemine mine, Spessart, Bavaria, Germany. *Can. Mineral.* 45, 723-750.
- Ondruš P., Veselovský F., Gabašová A., Hloušek J., Šrein V., Vavřín I., Skála R., Sejkora J., Drábek M. (2003) Primary minerals of the Jáchymov ore district. *J. Czech Geol. Soc.* 48, 3-4, 19-147.
- Parviainen A., Gervilla F., Melgarejo J. C., Johanson B. (2008) Low-temperature, platinum-groups-bearing Ni arsenide assemblage from the Atrevida mine (Catalonian Coastal Ranges, NE Spain). *N. Jb. Mineral. Abh.* 181, 1, 33-49.
- Pouchou J. L., Pichoir F. (1985) "PAP" ( $\rho\rho Z$ ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.)*. San Francisco Press, San Francisco, 104-106.
- Sejbal J., Zálíž Z. (1964) Zpráva o ukončení průzkumných prací na úseku Bílá Voda. *MS, GP Příbram.*
- Sejkora J., Kopecký S., Pauliš P., Kopecký S. jun. (2015) Ni-Sb mineralizace z rudního revíru Michalovy Hory (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. odd. Nár. Muz. (Praha)* 23, 2, 129-146.
- Shimazaki H., Clark L. A. (1970) Synthetic  $FeS_2$ - $CuS_2$  solid solution and fukuchilite-like minerals. *Can. Mineral.* 10, 648-664.
- Sillitoe R. H., Clark A. H. (1969) Copper and copper-iron sulfides as the initial products of supergene oxidation, Copiapó mining district, northern Chile. *Am. Mineral.* 54, 1684-1710.
- Škácha P., Sejkora J. (2013) Výskyt cinnabaritu s mikroskopickým gortdrumitem na ložisku Vrančice u Příbrami (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. odd. Nár. Muz. (Praha)* 21, 1, 57-61.
- Števko M., Sejkora J., Litochleb J., Macek I., Bačík P. (2013) Krutovit a sprievodné minerály z lokality Dobšiná-Teliatko (Slovenská republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 21, 1, 1-14.