

Bi - Se - Au mineralizace z uranového rudního výskytu Smrkovec u Lázní Kynžvart (Česká republika)

Bi - Se - Au mineralization from the uranium ore occurrence Smrkovec near Lázně Kynžvart (Czech Republic)

JIŘÍ SEJKORA^{1)*}, PETR PAULIŠ^{1,2)}, VLASTIMIL TOEGEL³⁾ A ONDŘEJ POUR⁴⁾

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

*e-mail: jiri_sejkora@nm.cz

²⁾Smišková 564, 284 01 Kutná Hora

³⁾Medlov 251, 783 91 Uničov

⁴⁾Česká geologická služba, Geologická 6, 152 00 Praha 5

SEJKORA J., PAULIŠ P., TOEGEL V., POUR O. (2016) Bi - Se - Au mineralizace z uranového rudního výskytu Smrkovec u Lázní Kynžvart (Česká republika). Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha) 24, 2, 269-277. ISSN 1211-0329.

Abstract

A mineral association of unnamed Bi-selenide, Bi_4Se_3 , and native gold in quartz gangue was found in samples from the abandoned uranium ore occurrence Smrkovec near Lázně Kynžvart, Slavkovský les Mountains (western Bohemia, Czech Republic). The unnamed Bi-selenide forms tabular grains and aggregates up to 250 μm in size replaced by atelestite (partly or to relics) and hemispherical pseudomorphoses after uraninite. Two types of unnamed Bi-selenide were determined on the base of chemical composition. The first, more abundant, is S-poor with empirical formula (mean of 71 analyses) $(\text{Bi}_{3.98}\text{Cd}_{0.01}\text{Sb}_{0.01})_{\Sigma 4.00}(\text{Se}_{2.83}\text{S}_{0.17})_{\Sigma 3.00}$; the second is slightly S-rich with empirical formula (mean of 16 analyses) $(\text{Bi}_{4.01}\text{Cd}_{0.01}\text{Sb}_{0.01})_{\Sigma 4.03}(\text{Se}_{2.59}\text{S}_{0.37})_{\Sigma 2.96}$. Gold occurs as irregular elongated grains up to 10 μm in length enclosed in aggregates of unnamed Bi-selenide or atelestite. The primary mineralization (gold, Bi-selenide and uraninite) is strongly altered by supergene processes *in-situ* (origin of (meta)torbernite/(meta)zeunerite, atelestite and heterogenous hemispherical pseudomorphoses after uraninite).

Key words: unnamed Bi_4Se_3 , gold, chemical composition, uranium deposit, Smrkovec near Lázně Kynžvart, Czech Republic

Obdrženo: 3. 10. 2016; přijato 22. 12. 2016

Úvod

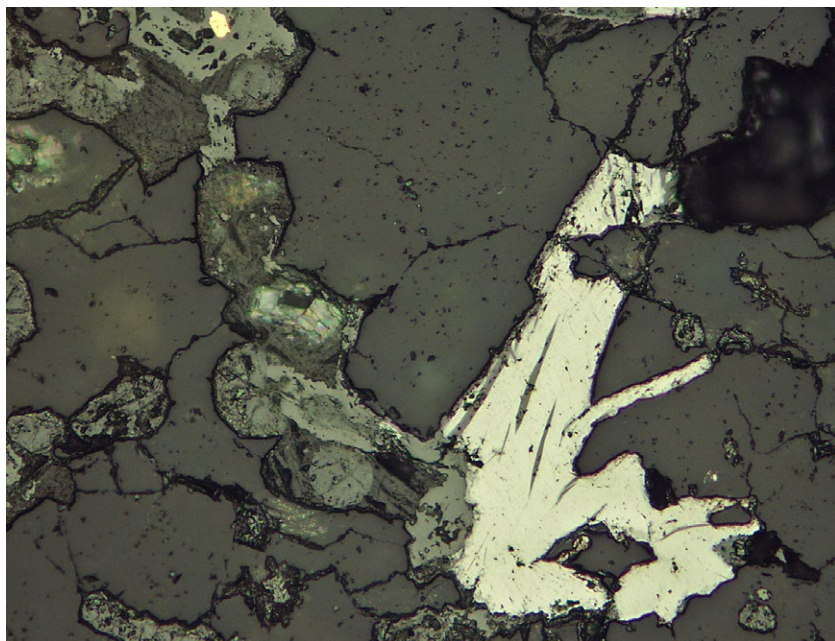
Český masív patří i ve světovém srovnání k oblastem velmi bohatým na mineralogické výskyty selenidů s desítkami známých jednotlivých lokalit (Pauliš et al. 2008). Přesto jsou zde ale výskyty Bi selenidů poměrně dosti vzácné; převážná část známých lokalit je vázána na uranovou mineralizaci - bohdanowiczit, ikunolit - laitakarit - Bi_4Se_3 , litochlebit a watkinsonit ze Zálesí (Fojt, Škoda 2005; Sejkora et al. 2011; Topa et al. 2010), bohdanowiczit ze Zlatkova (Vavřín 1994), Moldavy (Sejkora, Škacha 2015), Kletna v Polsku (Banaš et al. 1979); watkinsonit, nevskit a bohdanowiczit z Niederschlemy - Alberody v SRN (Förster et al. 2005); pouhait a součekit z Oldřichova u Tachova (Čech, Vavřín 1978, 1979); nevskit z Vítkova II (Scharmová 1998); ikunolit - laitakarit - Bi_4Se_3 a nevskit z Hlíného u Tachova (Litochleb et al. 1990; Scharmová 1998). V menší míře byly Bi selenidy (ikunolit - laitakarit) zjištěny i ve zlatonosné mineralizaci na lokalitách Vacíkov - Petráčková hora a Horažďovice (Scharmová, Petroldová 1992). Výskyt Bi selenidů a selenosulfotelluridů je znám i v produktech depozice z vysokotemperovaných plynů vznikajících hořením uhelné hmoty na odvalu dolu Kateřina v Radvanicích u Trutnova (Sejkora 2002).

V průběhu rozsáhlého mineralogického výzkumu v rámci grantového projektu „Role selenu v hydrotermálním

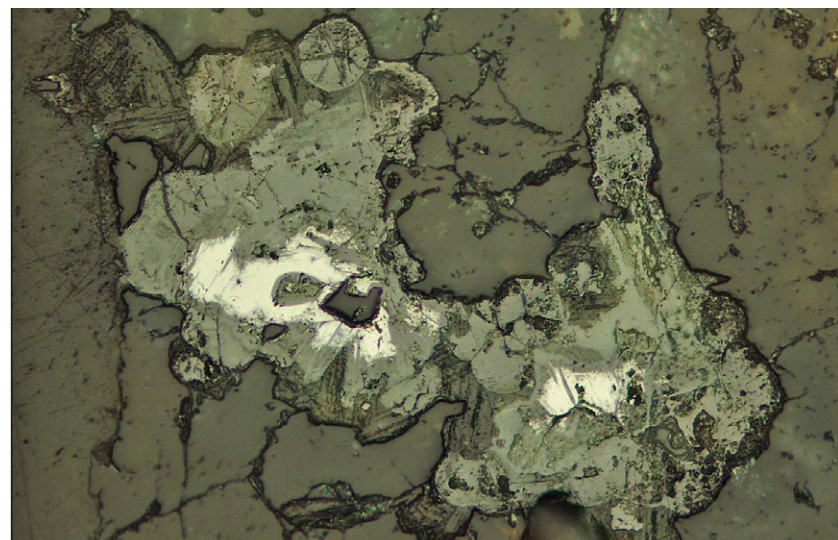
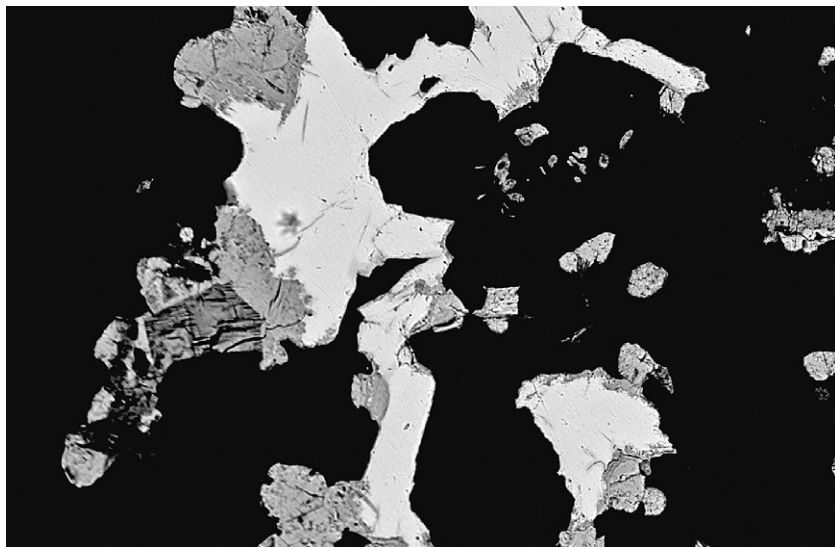
procesu vybraných uranových ložisek“ byl nově zjištěn výskyt Bi - Se - Au mineralizace na opuštěném historickém uranovém rudním výskytu Smrkovec u Lázní Kynžvart (Slavkovský les, západní Čechy).

Historie průzkumu a těžby

V jz. a j. okolí obce Smrkovec (historický název Schönficht) bylo na počátku 16. století dobýváno stříbro. Smrkovecký důlní podnik byl otevřen patrně již před rokem 1545 kynšperskými Šliky. K roku 1547 jsou uváděny doly Ross a Kunigsperk a jámy Deutschova a Klindero-va. Dne 3. 6. 1550 král Ferdinand I. udělil Smrkovci horní svobody. Po potlačení odboje českých stavů zabral horní revíry ve Slavkovském lese panovník. Dolování však pravděpodobně nedosáhlo velkého rozsahu. Po vyhnání protestantů, z jejichž řad se zde většina horníků rekrutovala, zdejší dolování v první polovině 17. století zaniká. Víceméně neúspěšné pokusy o další těžbu jsou známé i z 18. a 19. století, kdy byly využívány i rudy mědi, kobaltu a bismutu. V letech 1905 - 1907 byly na dole Jindřich Arnošt Ing. Göttlem z Karlových Varů ověřovány výskyty uranové rudy (Beran 1996). V letech 1917 - 1918 byly ve větší míře přebírány haldy a údajně bylo získáno kolem 200 kg bismutu. V letech 1911 - 1930 bylo ve Smrkovci vytěženo kolem 20 t uranu z hloubky do 60 m (Kolektiv



Obr. 1 Tabulkovitý agregát nepojmenovaného Bi-selenidu Bi_4Se_3 (světlý) částečně zatlačovaný atelestitem (šedý) a kulovitými agregáty pseudomorfóz po uraninitu (tmavě šedé); v horním levém okraji je zachycen žlutý agregát zlata, Smrkovec, šířka obrázku 540 μm , foto v odraženém světle (jeden nikol) J. Sejkora.



2003). Uranové rudy se vyskytovaly na řadě míst štoly Lossheit v hloubce 20 - 30 m. Z dalších důlních děl bývají zmiňovány Jindřich, Ernest Zeche, Annastollen a Psilomelanstollen (Gebouský et al. 2006). Pokus o obnovu dolů byl učiněn během 2. světové války v roce 1944. Poslední práce byly na Smrkovci (vlastní obec po odsunu německého obyvatelstva po roce 1946 zanikla) realizovány v poválečné době v letech 1946 - 1947 a 1950 - 1955, kdy byly ověřovány výskytu uranových rud; těžitelné akumulace však zjištěny nebyly. Drobné výskytu uranového zrudnění byly zjištěny v prostoru šachty Vizmut a staré štoly Lossheit se šachtou Emilie.

Geologické a mineralogické poměry lokality

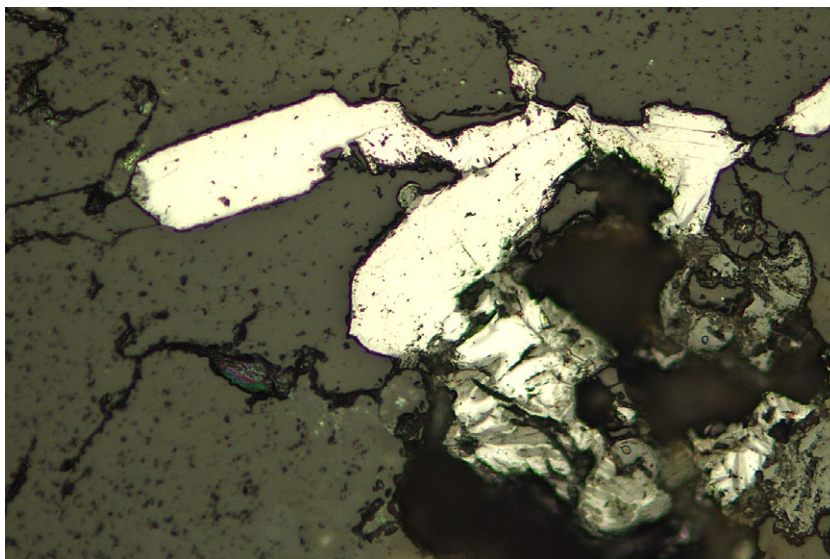
Lokalita Smrkovec se nachází 10 km ssz. od Mariánských Lázní v oblasti krystalinika Slavkovského lesa (západní Čechy, Česká republika). Staré i novější důlní práce jsou situovány v lesním komplexu na pravém břehu Podleského potoka ve vzdálenosti 1.3 - 2.6 km sz. od obce Lazy (Pauliš et al. 2016). Málo mocné hydrotermální rudní žíly jsou vázány na kontakt masivu krušnohorského granitu typu Ovčák s pláštěm. Plášť, původně představovaný pravděpodobně chloriticko - sericitickými fylity, byl hustě proniknut žilami hrubozrnné horské žuly a přeměněn v dvojslídne ruly a rohovce se sillimanitem, andalusitem a granátem (Fiala et al. 1959). Zjištěny zde byly i fosforem bohaté horniny, které mohou být označeny jako metamorfované fosfority (Fiala 1975). Podél kontaktu krušnohorské žuly s pláštěm probíhá hustě rozpuštěné poruchové pásmo, které bylo využito rudními roztoky (Fiala et al. 1959). Na křemenných žilách směru

Obr. 2 Agregáty nepojmenovaného Bi-selenidu Bi_4Se_3 (světlý) částečně zatlačované atelestitem (tmavě šedý), Smrkovec, šířka obrázku 550 μm , BSE foto J. Sejkora.

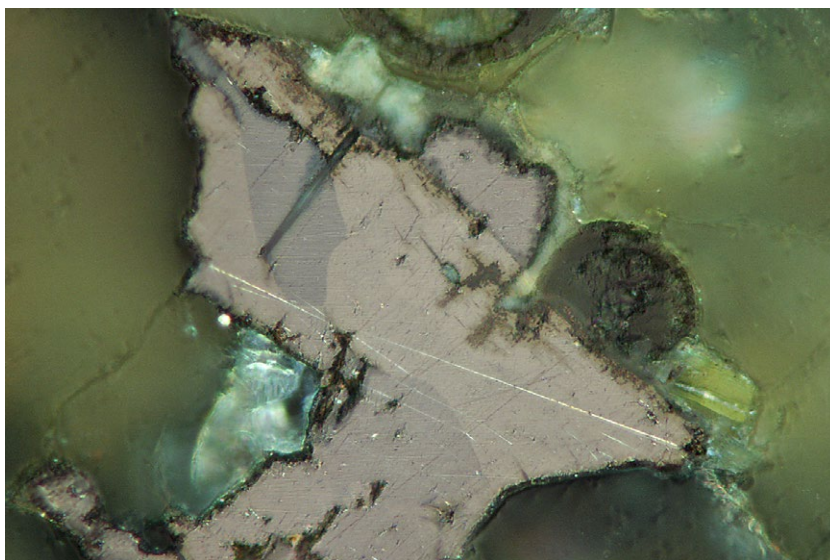
Obr. 3 Relikty agregátů nepojmenovaného Bi-selenidu Bi_4Se_3 (světlý) výrazně zatlačované atelestitem (šedý) a kulovitými agregáty pseudomorfóz po uraninitu (tmavě šedé), Smrkovec, šířka obrázku 520 μm , foto v odraženém světle (jeden nikol) J. Sejkora.

VJV - ZSZ a Z - V (SM-1 až SM-4) bylo lokálně zjištěno uranové zrudnění postižené supergenními procesy. Na žíle SM-4 bylo výrazněji vyvinuto i hydrotermální zrudnění, kde převažující Bi rudy jsou lokálně doprovázeny i minerály Ag a Ni-Co. Primární mineralizace představovaná nepravidelně rozptýlenými agregáty rudních minerálů (ryzí bismut, galenit, Ag-sulfidy, Ni-Co arsenidy, uraninit) v středně až jemnozrnné křemenné žilovině nebyla dosud blíže studována (Sejkora et al. 2004). Lokálně zde byla v křemenné žilovině zjištěna zrna celistvého šedého sillénitu o velikosti do několika cm, který je pravděpodobně také primárního původu (Sejkora et al. 1993a).

Mineralogicky velmi bohatá a pestrá je zdejší asociace supergenních minerálů Bi, U a Ni, podrobněji zpracovaná až v devadesátých letech 20. století. K nejběžnějším supergenním minerálům bismutu patří žlutozelený bismutoferrit (Sejkora et al. 1994) a bismutit (Sejkora, Řídkošil 1994), které vytvářejí spolu s ryzím bismutem impregnace v křemenných žilách i alterovaných okoložilných horninách. Další supergenní minerály již byly zjištěny podstatně vzácněji - preisingerit, petitjeanit, Bi-Mn oxidy (Sejkora



Obr. 4 Tabulkovité agregáty nepojmenovaného Bi-selenidu Bi_4Se_3 s vyšším obsahem S (světlý) částečně zatlačované atelestitem (šedý) a kulovitými agregáty pseudomorfóz po uraninitu (tmavě šedé), Smrkovec, šířka obrázku 540 μm , foto v odraženém světle (jeden nikol) J. Sejkora.



Obr. 5 Výrazně anizotropní (šedé až krémové odstíny) agregát nepojmenovaného Bi-selenidu Bi_4Se_3 (světlý) částečně zatlačovaný kulovitými agregáty pseudomorfóz po uraninitu (takřka černé), Smrkovec, šířka obrázku 210 μm , foto v odraženém světle (částečně zkřížené nikoly) J. Sejkora.

Tabulka 1 Chemické složení převládajícího nepojmenovaného selenidu Bi_4Se_3 (hm. %)

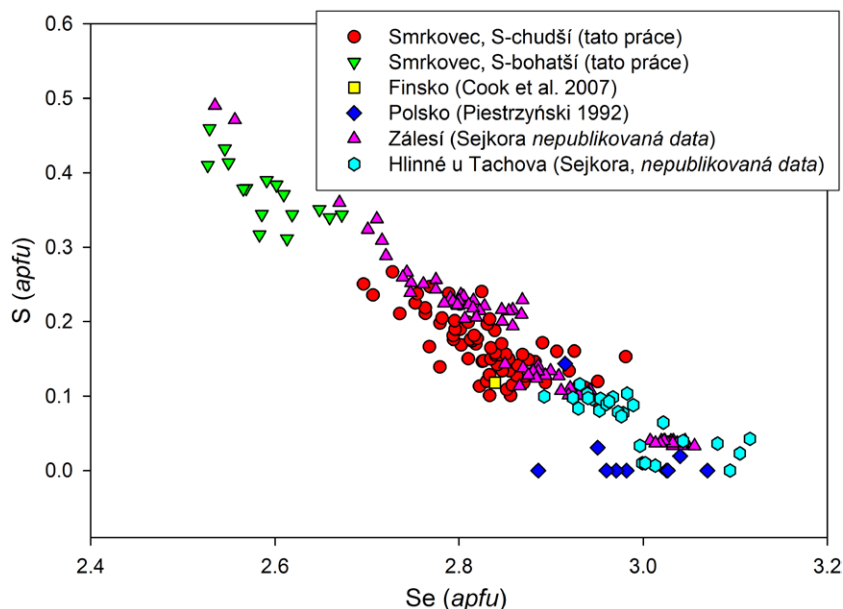
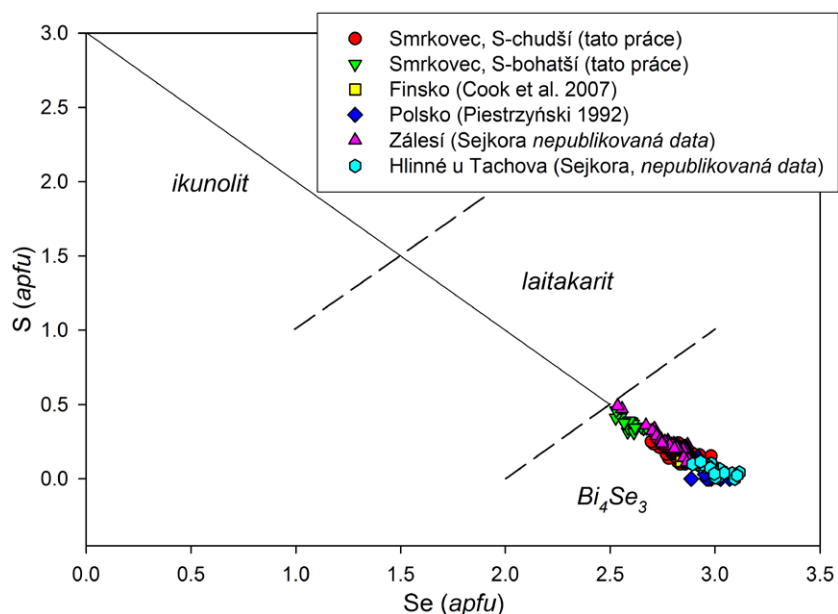
	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Cd	0.14	0.13	0.06	0.15	0.17	0.16	0.13	0.13	0.19	0.10	0.14	0.16	0.12	0.12	0.20
Sb	0.07	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	0.17	0.17	0.00	0.16	0.17	0.00
Bi	77.63	78.14	77.05	78.64	78.14	77.89	78.15	77.80	77.89	78.11	78.14	77.61	77.86	77.92	79.11
Se	20.86	21.00	21.67	21.16	21.21	20.72	21.15	21.05	20.84	20.82	20.92	20.74	20.87	20.36	19.98
S	0.50	0.30	0.33	0.35	0.35	0.44	0.45	0.47	0.51	0.53	0.55	0.67	0.68	0.71	0.75
total	99.20	99.74	99.10	100.28	99.88	99.21	99.88	99.45	99.59	99.73	99.90	99.18	99.69	99.28	100.05
Cd	0.013	0.012	0.005	0.014	0.017	0.015	0.012	0.012	0.018	0.010	0.013	0.015	0.011	0.011	0.019
Sb	0.006	0.015	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.014	0.015	0.015	0.000	0.014	0.015	0.000
Bi	3.982	4.016	3.946	4.013	3.995	4.013	3.984	3.981	3.980	3.987	3.975	3.961	3.949	3.982	4.034
Σ	4.001	4.043	3.952	4.027	4.012	4.028	3.996	3.993	4.012	4.011	4.002	3.976	3.974	4.008	4.053
Se	2.832	2.856	2.937	2.858	2.870	2.825	2.854	2.851	2.819	2.813	2.816	2.801	2.801	2.754	2.696
S	0.167	0.101	0.111	0.115	0.118	0.147	0.150	0.156	0.170	0.176	0.181	0.224	0.225	0.237	0.251
Σ	2.999	2.957	3.048	2.973	2.988	2.972	3.004	3.007	2.988	2.989	2.998	3.024	3.026	2.992	2.947

Mean - průměr 71 bodových analýz, 1 - 14 reprezentativní analýzy; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 7 apfu.

Tabulka 2 Chemické složení vzácnější S-bohatší variety nepojmenovaného selenidu Bi_4Se_3 (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Cd	0.14	0.13	0.18	0.11	0.17	0.18	0.20	0.18	0.16	0.11	0.12	0.15	0.10	0.16	0.15
Sb	0.08	0.16	0.17	0.00	0.00	0.16	0.00	0.17	0.00	0.17	0.00	0.17	0.00	0.17	0.17
Bi	79.11	78.77	79.19	78.91	79.51	79.35	79.58	78.37	79.31	79.45	79.43	80.40	80.06	79.27	78.68
Se	19.30	19.92	19.54	19.79	19.00	19.19	19.37	19.38	18.99	19.15	19.40	19.03	19.18	19.57	18.88
S	1.13	1.03	1.17	1.07	0.95	1.04	0.94	1.12	1.25	1.15	1.19	1.25	1.15	1.04	1.39
total	99.76	100.02	100.25	99.88	99.62	99.92	100.08	99.22	99.71	100.03	100.13	100.99	100.48	100.22	99.26
Cd	0.014	0.013	0.016	0.011	0.016	0.017	0.019	0.017	0.015	0.011	0.011	0.014	0.009	0.015	0.014
Sb	0.007	0.014	0.015	0.000	0.000	0.014	0.000	0.015	0.000	0.014	0.000	0.015	0.000	0.015	0.015
Bi	4.014	3.974	3.983	3.990	4.084	4.039	4.057	3.988	4.022	4.027	4.008	4.035	4.047	4.008	3.983
Σ	4.035	4.001	4.015	4.001	4.100	4.070	4.075	4.019	4.037	4.052	4.019	4.063	4.056	4.037	4.011
Se	2.592	2.659	2.602	2.648	2.583	2.586	2.613	2.609	2.550	2.569	2.591	2.527	2.566	2.619	2.529
S	0.373	0.340	0.384	0.351	0.317	0.344	0.312	0.371	0.414	0.379	0.390	0.410	0.379	0.344	0.460
Σ	2.965	2.999	2.985	2.999	2.900	2.930	2.925	2.981	2.963	2.948	2.981	2.937	2.944	2.963	2.989

Mean - průměr 16 bodových analýz, 1 - 14 reprezentativní analýzy; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 7 apfu.

**Obr. 6** Graf Se vs S (apfu) pro nepojmenovaný selenid Bi_4Se_3 .**Obr. 7** Graf Se vs S (apfu) s vyznačením polí ikunolitu, laitakaritu a nepojmenovaného selenidu Bi_4Se_3 .

1992a), retgersit (Sejkora 1992b), eulytin (Sejkora et al. 1993b), atelestit, hechtsbergit (Řídkošíl et al. 1996), mixit (Sejkora et al. 1997), pucherit (Sejkora et al. 1998), walpurgin (Sejkora et al. 2002) a fosfuranylit (Pauliš et al. 2014). Popsány odsud byly i dva nové minerální druhy - smrkovecit ze skupiny atelestitu (Řídkošíl et al. 1996) a P-analog walpurginu - fosfo-walpurgin (Sejkora et al. 2004).

Metodika výzkumu

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

Chemické složení bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 za podmínek: selenidy a zlato: vlnově disperzní analýza, napětí 25 kV, proud 20 nA, průměr svazku 2 μm , použité standardy: Ag (AgLa), Bi (BiM β), CdTe (CdLa), Co (CoKa), CuFeS₂ (CuKa), FeS₂ (FeKa, SKa), HgTe (HgMa), Mn (MnKa), NaCl (ClKa), NiAs (AsLa), Ni (NiKa), PbS (PbMa), PbSe (SeLa), PbTe (TeLa), Sb₂S₃ (SbLa) a ZnS (ZnKa).

Supergenní minerální fáze: vlnově disperzní analýza, napětí 15 kV, proud 2 a 4 nA, průměr svazku 8 a 15 μm , standardy a použité vlnové délky: baryt (BaL β), Bi (BiM β), albit (NaKa), sanidin (AlKa, SiKa, KKa), Se (SeLa), spessartin (MnKa), Mg₂SiO₄ (MgKa), fluorapatit (PKa, CaKa), almandin (FeKa), gahnit (ZnKa), lammerit (CuLa, AsLa), titanit (Ti Ka), vanadin

(PbM α , Cl K α), uranofán (UM α), Co (CoK α), Ni₂SiO₄ (NiK α), ScVO₄ (VK α), YPO₄ (YL α) a SrSO₄ (SK α).

Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0.03 - 0.08 hm. % pro jednotlivé prvky). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

Charakteristika mineralizace

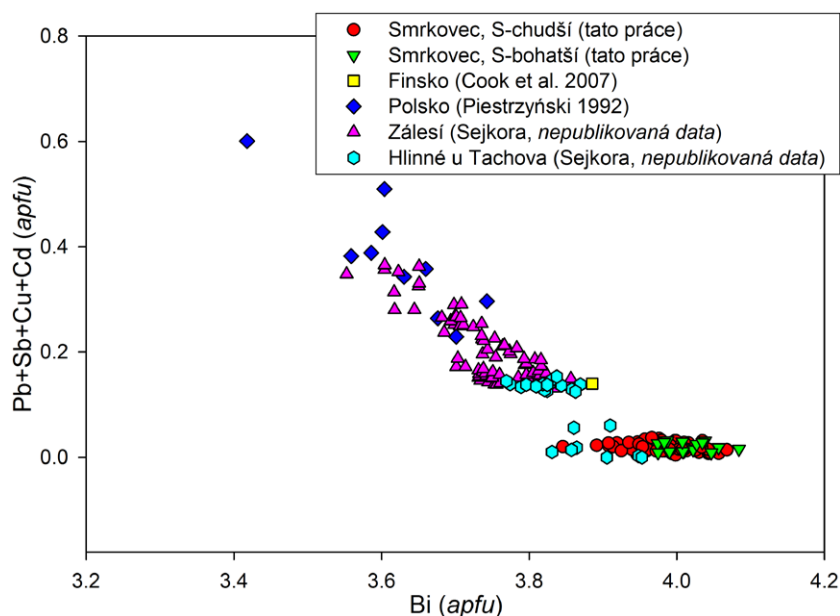
Při podrobné revizi haldového materiálu byl na severním okraji pinky o průměru 7 m a hloubce 3 m, která se nachází nedaleko bývalé štoly Marie Pomocné (2.2 km od obce Lazy, GPS: 50°3.5656'N, 12°36.234'E) nalezen vzorek křemenné žiloviny o rozměrech cca 20 × 15 × 10 cm, ve kterém byla zjištěna na lokalitě dříve neznámá Bi - Se - Au mineralizace. Vzorek je tvořen šedobílým, drobně zrnitým porézním křemenem, ve kterém jsou místy vyvinuty drobné dutiny s krystaly tmavohnědého morionového křemene o velikosti do 3 mm. V křemenné žilovině jsou hojně vyvinuty žilkovité výplně žlutozeleného bismutoferritu a zrna ryzího bismutu lemované šedým, kovově lesklým bismutinitem. Ojedinelé jsou žluté tabulkovité krystaly walpurginu, zelené tabulkovité krystaly (meta)torbernitů a žluté výplně dutin, tvořené pravděpodobným atelestitem. Spolu s popisovaným vzorkem byly nalezeny úlomky křemenné žiloviny s krystalovaným hechtsbergitem a pravděpodobným beyeritem a dosti často i křemenná žilovina se sfaleritem, galenitem a cerusitem.

Primární minerální fáze

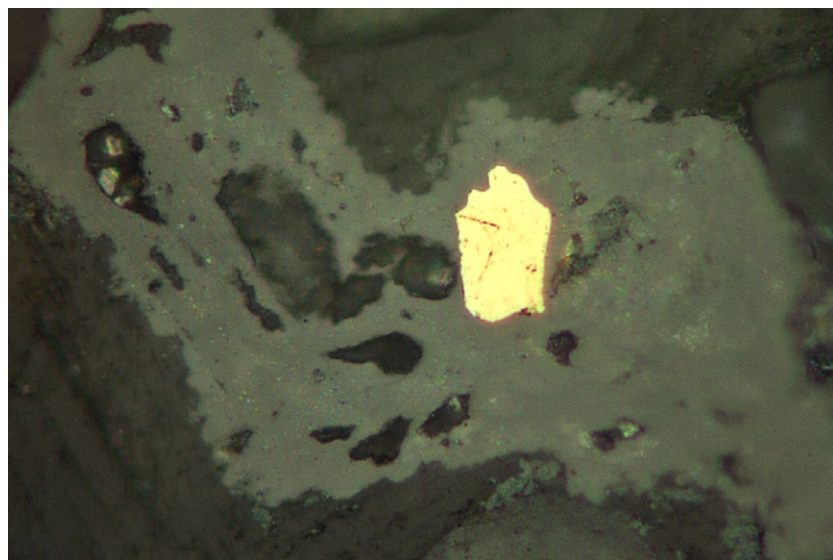
Nepojmenovaný selenid Bi₄Se₃

Bi-selenid o složení Bi₄Se₃ vytváří v porézní křemenné žilovině kovově lesklé šedočerné agregáty o velikosti do 0.8 mm, které jsou složeny z drobných lupenitých krystalů o velikosti do 0.2 mm. Vzhledově se tento materiál značně podobá šupinatému hematitu, který zde však bývá na povrchu pokryt červenohnědou vrstvou rozkladných produktů.

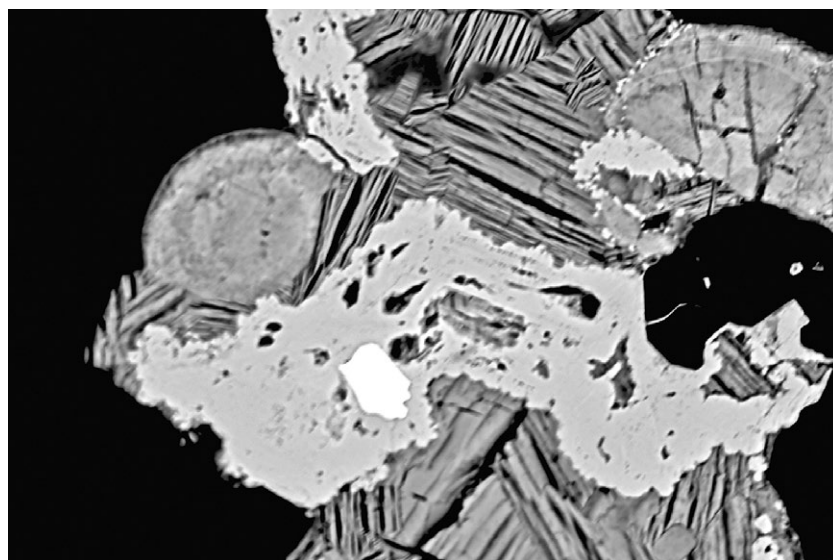
Obr. 10 Agregát zlata (bílý) zarůstající do atelestitu (šedý) obrůstaneho (meta)zeuneritem (velmi tmavý) a polokulovitými pseudomorfózami po uraninitu (tmavě šedé), Smrkovec, šířka obrázku 160 μ m, BSE foto J. Sejkora.



Obr. 8 Graf Bi vs (Pb+Sb+Cu+Cd) (apfu) pro nepojmenovaný selenid Bi₄Se₃.

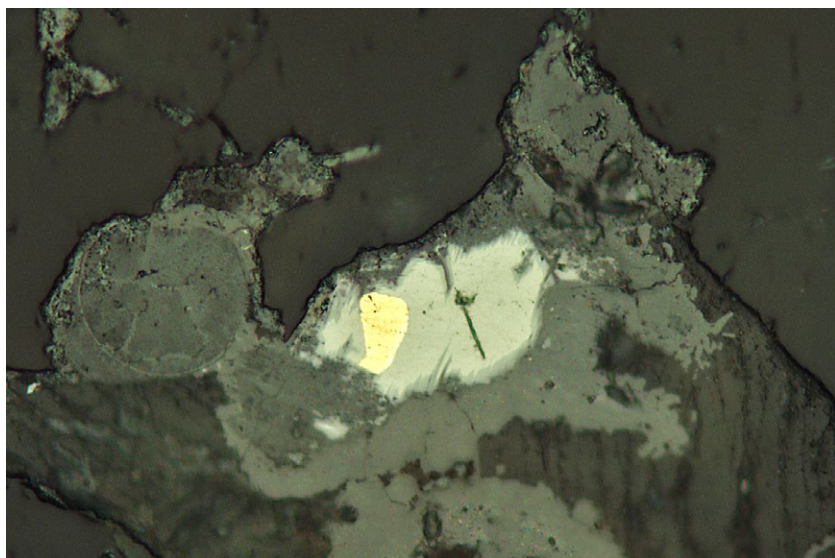


Obr. 9 Agregát zlata zarůstající do atelestitu (šedý) obrůstaneho (meta)zeuneritem (velmi tmavý), Smrkovec, šířka obrázku 100 μ m, foto v odraženém světle (jeden nikol) J. Sejkora.



V nábrusech nepojmenovaný Bi-selenid tvoří tabulkovitá zrna a agregáty o velikosti do 250 μm , částečně (obr. 1 a 2) nebo až do reliktů (obr. 3) zatlačované atelestitem a kulovitými pseudomorfózy po uraninitu. Na jednom

místě byly zjištěny i tabulkovité agregáty S-bohatší variety nepojmenovaného Bi_4Se_3 (obr. 4). V odraženém světle je nepojmenovaný Bi-selenid bělavý až nažloutlý s výraznou anizotropií v šedých až krémových odstínech (obr. 5).

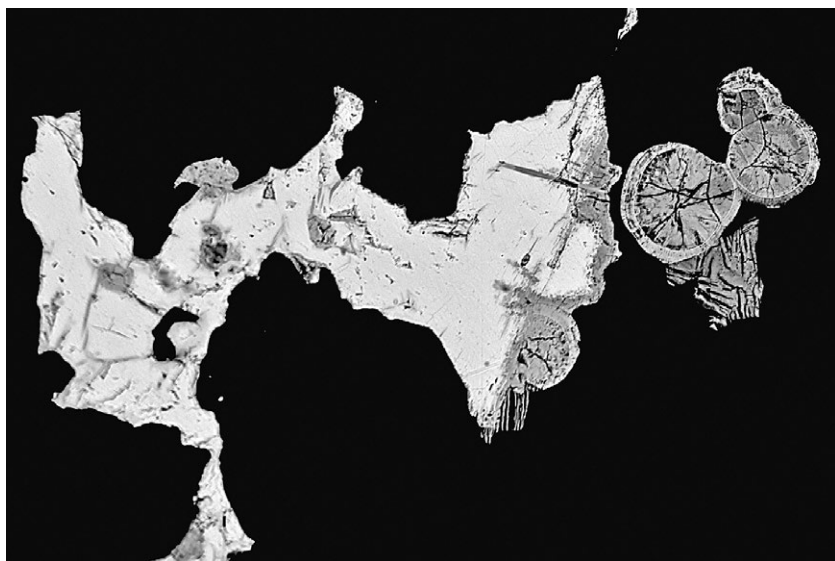


Obr. 11 Agregát zlata zarůstající do nepojmenovaného Bi-selenidu Bi_4Se_3 (světlý) zatlačovaného atelestitem (šedý) a kulovitými agregáty pseudomorfóz po uraninitu (tmavě šedé), Smrkovec, šířka obrázku 160 μm , foto v odraženém světle (jeden nikol) J. Sejkora.

Tabulka 3 Chemické složení zlata (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5
Ag	10.55	10.08	10.80	10.93	10.33	10.62
Au	89.51	90.53	89.75	86.29	90.90	90.07
total	100.06	100.61	100.55	97.21	101.22	100.69
Ag	0.1771	0.1690	0.1801	0.1878	0.1718	0.1771
Au	0.8229	0.8310	0.8199	0.8122	0.8282	0.8229

Mean - průměr pěti bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 1 *apfu*.



Obr. 12 Agregáty nepojmenovaného Bi-selenidu Bi_4Se_3 (světlý) částečně zatlačované kulovitými agregáty pseudomorfóz po uraninitu (šedé) a po trhlinách atelestitem (tmavě šedý), Smrkovec, šířka obrázku 610 μm , BSE foto J. Sejkora.

Chemické složení nepojmenovaného Bi-selenidu ze Smrkovce dobře odpovídá ideální stechiometrii Bi_4Se_3 . Podle zastoupení S izomorfně zastupující Se v aniontu (obr. 6) byly rozlišeny dva typy studované fáze - převládající, s obsahy S v 0.09 - 0.27 *apfu* (tab. 1), a vzácnější, S-bohatší typ s obsahem S v rozmezí 0.31 - 0.46 *apfu* (tab. 2). V kationtové části krystalové struktury byly u obou typů Bi-selenidu zjištěny jen minoritní obsahy Cd (do 0.03 *apfu*) a Sb (do 0.02 *apfu*). Empirický vzorec převládajícího Bi-selenidu (průměr 71 analýz) lze vyjádřit na bázi 7 *apfu* jako $(\text{Bi}_{3.98}\text{Cd}_{0.01}\text{Sb}_{0.01})_{\Sigma 4.00}(\text{Se}_{2.83}\text{S}_{0.17})_{\Sigma 3.00}$; vzácnější S-bohatší fáze (průměr 16 bodových analýz) na stejné bázi jako $(\text{Bi}_{4.01}\text{Cd}_{0.01}\text{Sb}_{0.01})_{\Sigma 4.03}(\text{Se}_{2.59}\text{S}_{0.37})_{\Sigma 2.96}$.

Fáze blízká složení Bi_4Se_3 byla dosud popsána z lokalit Hlinné u Tachova (Litochleb et al. 1990), polských měděných břidlic (Piestrzyński 1992), ze Zálesí v Rychlebských horách (Fojt, Škoda 2005) a z lokality Orijärvi ve Finsku (Cook et al. 2007). Izomorfní obsahy S zjištěné na popisovaných lokalitách (obr. 6 a 7) nepřevyšují 0.5 *apfu*. V kationtové části struktury Bi-selenidu ze Smrkovce je vysoce dominantní Bi (obr. 8); nebyly zde zjištěny významnější obsahy dalších prvků uváděných pro vzorky z ostatních lokalit - Cu do 0.60 *apfu* v polských břidlicích ((Piestrzyński 1992) a Pb do 0.37 *apfu* (Zálesí - Fojt, Škoda 2005; Sejkora, *nepublikovaná data*) nebo do 0.15 *apfu* (Hlinné u Tachova - Sejkora, *nepublikovaná data*).

Popis nepojmenované fáze Bi_4Se_3 jako nového minerálu komplikuje nevyjasněná klasifikace minerálů v řadě ikunolit ($\text{Bi}_4(\text{S},\text{Se})_3$) - laitakarit ($\text{Bi}_4(\text{Se},\text{S})_3$) - Bi_4Se_3 . Idealizované vzorce uváděné pro laitakarit jako $\text{Bi}_4(\text{Se},\text{S})_3$ nebo dokonce Bi_4Se_3 neodpovídají složením publikovaným pro laitakarit z řady lokalit (Cook et al. 2007), které se pohybuje v rozmezí $\text{Bi}_4\text{Se}_{1.91-2.50}\text{S}_{0.50-1.09}$. Možné hranice mezi jednotlivými fázemi tohoto systému pro idealizované složení laitakaritu $\text{Bi}_4\text{Se}_2\text{S}$ jsou naznačeny na obrázku 7. Definitivní vyřešení této otázky bude vyžadovat další podrobnější (zejména strukturní) výzkum minerálních fází s chemickým složením kolem idealizovaného vzorce laitakaritu $\text{Bi}_4\text{Se}_2\text{S}$.

Zlato

Zlato bylo zjištěno při mikroskopickém studiu jako nepravidelná protáhlá zrna o délce do 10 μm zarůstající do atelestitu (obr. 9) v asociaci s (meta)zeuneritem a polokulovitými pseudomorfózami po uraninitu (obr. 10) nebo do agregátů nepojmenovaného Bi-selenidu (obr. 11). V odraženém světle je jasně žluté, izotropní.

Chemické složení agregátů zlata je uniformní a jednoduché (tab. 3), vedle dominantního Au byla zjištěna pravidelná izomorfní zastoupení Ag v rozmezí 17 - 19 at. %; obsahy Hg, Bi nebo Cu nebyly zjištěny ani v minoritním množství. Průměrný empirický vzorec zlata je možno na bázi 1 *apfu* vyjádřit jako $(\text{Au}_{0.82}\text{Ag}_{0.18})_{\Sigma 1.00}$.

Supergenní minerální fáze**Atelestit**

Atelestit byl zjištěn jako nepravidelné tmavě žluté agregáty o velikosti do 200 μm alterující a pseudomorfuující tabulkovitá zrna nepojmenovaného Bi-selenidu (obr. 2 - 3, 11) nebo obsahující zrna zlata (obr. 9 - 10). V asociaci s atelestitem jsou hojné pseudomorfózy po primárním uraninitu nebo mladší rozpraskané tabulkovité agregáty (meta)zeuneritu/ (meta)torbernit (obr. 10).

Chemické složení studované fáze (tab. 4) se částečně odlišuje od ideální stechiometrie atelestitu $\text{Bi}_2\text{O}(\text{AsO}_4)$ (OH); vzhledem ke zjištěným obsahům U, Se, Fe a dalších prvků nelze jednoznačně zjistit, zda uvedené obsahy v bodových analýzách nenáleží heterogenním příměsím.

Tabulka 4 Chemické složení atelestitu (hm. %)

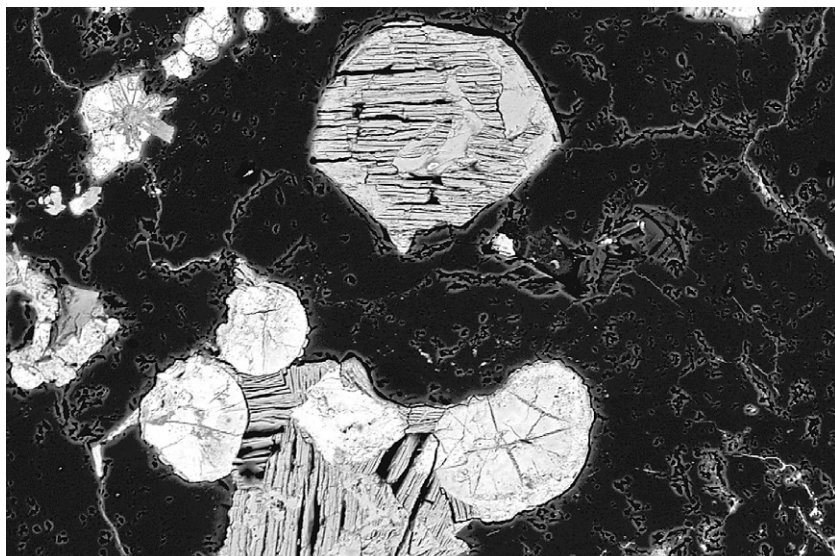
	1	2	3	4	5
CaO	0.08	0.21	0.26	0.24	0.11
FeO	0.08	0.06	0.20	3.88	0.30
PbO	0.15	0.20	0.61	0.43	0.44
CuO	0.31	0.29	0.00	0.12	0.00
Al ₂ O ₃	0.22	0.29	0.12	0.14	0.32
Bi ₂ O ₃	79.84	79.58	78.70	71.27	77.05
SiO ₂	0.25	0.11	0.05	0.34	0.17
SeO ₂	2.16	1.57	0.38	0.77	0.50
As ₂ O ₅	15.83	16.03	18.79	17.69	16.43
P ₂ O ₅	2.93	2.40	2.40	2.74	2.72
UO ₃	0.65	2.02	1.58	3.37	2.62
total	102.50	102.76	103.08	101.00	100.65
Ca	0.007	0.019	0.023	0.021	0.010
Fe	0.005	0.005	0.013	0.263	0.022
Pb	0.003	0.005	0.014	0.009	0.010
Cu	0.019	0.019	0.000	0.008	0.000
Al	0.021	0.030	0.012	0.014	0.034
Bi	1.690	1.805	1.677	1.492	1.753
U	0.011	0.037	0.027	0.057	0.048
Σ	1.757	1.920	1.766	1.864	1.878
Si	0.021	0.010	0.004	0.028	0.015
Se	0.096	0.075	0.017	0.034	0.024
As	0.679	0.737	0.812	0.751	0.758
P	0.204	0.179	0.168	0.188	0.203
Σ	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

Koeficienty empirických vzorců počítány na bázi $\text{Si} + \text{Se} + \text{As} + \text{P} = 1$ *apfu*.

Tabulka 5 Chemické složení pseudomorfóz po uraninitu (hm. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
CaO	0.24	0.64	0.30	0.26	0.32	0.57	0.36	0.37	0.48	0.51	0.53	0.58	0.38	0.66	0.33	0.51
FeO	0.88	6.43	3.72	3.80	3.35	3.13	1.38	1.76	2.30	0.57	1.37	0.84	1.58	0.68	1.74	0.69
PbO	0.02	0.00	0.09	0.33	0.00	0.14	0.33	0.33	0.23	0.20	0.22	0.31	0.00	0.30	0.31	0.30
CuO	0.00	0.29	0.10	0.48	0.60	0.43	1.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.61	0.23
MnO	0.00	0.05	0.07	0.13	0.12	0.17	0.06	0.11	0.00	0.07	0.00	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.00	0.13	0.00	0.00	0.12	0.00	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Bi ₂ O ₃	59.93	44.27	44.11	43.12	43.65	40.17	36.94	43.65	42.66	43.07	36.66	41.91	41.42	39.51	34.64	37.37
TiO ₂	0.93	2.44	1.75	2.41	2.38	2.24	2.29	1.45	1.44	1.61	2.07	1.73	1.81	1.64	2.13	2.12
SiO ₂	0.19	0.00	0.00	0.00	0.12	0.09	0.07	0.16	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.36	0.12
SeO ₂	5.13	0.57	0.51	0.73	0.43	0.64	0.64	0.72	0.38	1.74	0.50	1.09	0.90	0.87	0.83	0.98
As ₂ O ₅	4.15	5.06	3.96	4.75	3.75	5.81	7.47	2.71	3.52	4.19	4.60	2.89	2.21	3.55	2.50	3.05
P ₂ O ₅	2.69	5.05	4.35	4.09	3.78	3.83	3.18	3.56	3.74	3.35	3.28	2.85	2.63	3.08	2.81	2.69
V ₂ O ₅	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.09	0.07	0.13	0.06	0.00	0.12	0.00	0.17	0.12	0.07	0.00
UO ₃	21.35	27.39	28.95	30.86	31.43	31.98	33.74	34.76	37.92	37.97	39.23	39.33	40.56	41.48	42.98	43.49
total	95.51	92.32	88.06	90.96	90.06	89.29	87.83	89.70	92.72	93.28	88.63	91.72	91.67	91.89	89.30	91.55
Ca	0.9	2.1	1.1	0.9	1.2	2.1	1.4	1.5	1.8	2.0	2.1	2.4	1.5	2.7	1.3	2.1
Fe	2.5	16.4	10.9	10.7	9.6	8.9	4.1	5.5	6.9	1.8	4.3	2.7	5.0	2.1	5.5	2.2
Pb	0.0	0.0	0.1	0.3	0.0	0.1	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3	0.0	0.3	0.3	0.3
Cu	0.0	0.7	0.3	1.2	1.6	1.1	2.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.7	0.6
Mn	0.0	0.1	0.2	0.4	0.4	0.5	0.2	0.3	0.0	0.2	0.0	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0
Al	0.0	0.5	0.0	0.0	0.5	0.0	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Bi	53.2	34.9	39.9	37.3	38.8	35.4	33.8	42.1	39.6	40.5	35.5	40.9	40.6	38.4	33.8	36.7
Ti	2.4	5.6	4.6	6.1	6.2	5.7	6.1	4.1	3.9	4.4	5.9	4.9	5.2	4.6	6.1	6.1
Σ	59.0	60.3	57.2	57.0	58.2	53.9	49.8	53.8	52.5	49.1	48.0	51.7	52.4	48.2	48.7	48.0
Si	0.7	0.0	0.0	0.0	0.4	0.3	0.2	0.6	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	1.3	0.5
Se	9.6	1.0	1.0	1.3	0.8	1.2	1.2	1.5	0.7	3.4	1.0	2.2	1.9	1.8	1.7	2.0
As	7.5	8.1	7.3	8.3	6.8	10.4	13.9	5.3	6.6	8.0	9.0	5.7	4.4	7.0	4.9	6.1
P	7.8	13.1	12.9	11.6	11.0	11.1	9.6	11.3	11.4	10.4	10.4	9.1	8.5	9.8	9.0	8.7
V	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.2	0.2	0.3	0.1	0.0	0.3	0.0	0.4	0.3	0.2	0.0
Σ	25.5	22.1	21.5	21.3	19.0	23.2	25.1	18.9	18.9	21.8	21.0	17.1	15.2	18.9	17.2	17.2
U	15.4	17.6	21.3	21.8	22.8	23.0	25.2	27.3	28.7	29.1	31.0	31.2	32.4	32.9	34.1	34.8

Přepočteno na bázi 100 *apfu* (atomová %).



Obr. 13 Kulovité pseudomorfózy po uraninitu (světlé) obrůstáné tabulkovitými agregáty (meta)torbernit/(meta)zeuneritu, Smrkovec, šířka obrázku 450 μm , BSE foto J. Sejkora.

Tabulka 6 Chemické složení (meta)torbernit/(meta)zeunerit (hm. %)

	1	2	3	4
CaO	0.00	0.00	0.45	1.29
FeO	0.00	0.14	0.38	0.27
MgO	0.00	0.52	0.00	0.00
CuO	9.17	4.79	6.94	7.13
NiO	0.00	1.70	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.25
SiO ₂	0.21	0.50	1.19	0.52
As ₂ O ₅	11.45	3.24	5.98	4.10
P ₂ O ₅	6.64	12.18	10.88	12.72
UO ₃	58.69	60.50	61.65	62.25
H ₂ O*	14.18	15.00	16.22	16.10
total	100.33	98.56	103.70	104.62
Ca	0.000	0.000	0.071	0.207
Fe	0.000	0.019	0.047	0.033
Mg	0.000	0.124	0.000	0.000
Cu	1.172	0.579	0.775	0.802
Ni	0.000	0.218	0.000	0.000
Al	0.000	0.000	0.000	0.043
Σ	1.172	0.940	0.894	1.085
Si	0.036	0.080	0.176	0.077
As	1.013	0.271	0.462	0.319
P	0.951	1.649	1.361	1.604
Σ	2.000	2.000	2.000	2.000
U	2.086	2.033	1.914	1.948
H ₂ O	8.003	8.002	7.997	8.000

H₂O* - obsah dopočtený na základě ideálního obsahu 8 H₂O pfu; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi Si+As+P = 2 apfu.

Pseudomorfózy po uraninitu

Primární uraninit evidentně vytvářel hojné, částečně radiálně rozpraskané, kulovité nebo polokulovité kolo-morfní agregáty o velikosti 50 - 200 μm v křemenné žilovině. Z pozorování v odraženém světle (obr. 5) i BSE obrazu (obr. 12) je zřejmé, že primární uraninit vznikal až po deposici agregátů nepojmenovaného Bi-selenidu a v některých případech Bi-selenid také zatlačoval. Během

intenzivní supergenní alterace primární mineralizace byly prakticky veškeré agregáty uraninitu v plném rozsahu pseudomorfovány za vzniku tmavě šedých až černošedých agregátů nově vzniklé supergenní fáze.

Po chemické stránce (tab. 5) jsou pseudomorfózy po uraninitu výrazně nehomogenní, hlavními zastoupenými prvky je Bi (34 - 53 at. %), U (15 - 35 at. %); dalšími prvky jsou As (4 - 13 at. %), P (8 - 13 at. %), Fe (2 - 16 at. %) a Se (1 - 10 at. %). Zajímavé jsou zjištěné obsahy Ti, které se pohybují v rozmezí 2 - 6 at. %; naopak obsahy Pb a Si jsou zcela minimální.

(Meta)torbernit/(meta)zeunerit

Zelené rozpraskané tabulkovité agregáty minerálů izomorfní řady (meta)torbernit/(meta)zeunerit jsou hojným nejmladším produktem supergenních přeměn primární mineralizace (obr. 10, 12). Obrůstají starší atelestit nebo kulovité pseudomorfózy po primárním uraninitu nebo vystupují samostatně v dutinách a trhlinách křemenné žiloviny (obr. 13).

Při studiu jejich chemického složení (tab. 6) byly zjištěny značné rozdíly v jednotlivých bodech; ve většině převládá P (torbernit) komponenta nad As (zeunerit), pouze jeden analyzovaný bod byl As-dominantní. V kationtu byly vedle převládající Cu lokálně zjištěny i zvýšené obsahy (v apfu) do 0.22 Ni, do 0.21 Ca, do 0.12 Mg, do 0.05 Fe a do 0.04 Al. Obsahy Bi ani Se nebyly nalezeny ani v minoritním množství. Koeficienty empirických vzorců pro jednotlivé bodové analýzy jsou uvedeny v tabulce 6.

Závěr

Na historickém uranovém rudním výskytu Smrkovec u Lázní Kynžvart byla zjištěna dříve neznámá Bi - Se - Au mineralizace (Bi₄Se₃, zlato) v asociaci s uraninitem, která byla relativně intenzivně postižena supergenními procesy *in-situ* (vznik atelestitu, (meta)zeuneritu/ (meta)torbernit a nehomogenních pseudomorfóz po uraninitu). Nepojmenovaný selenid Bi₄Se₃ a zlato jsou ve studované mineralizaci odlišuje od ostatních výskytů selenidů v uranových mineralizacích Českého masívu, kde jsou selenidy charakteristicky mladší než uraninit. Nelze tak vyloučit vztah studované mineralizace s výskytů ikunolitu - laitakaritu v asociaci se zlatem známých ze zlatonosné mineralizace na lokalitách Vacíkov - Petrůvka hora a Horažďovice.

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat za spolupráci při laboratorním studiu R. Škodovi z Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity (Brno). Předložená práce vznikla za finanční podpory Grantové agentury ČR v rámci projektu 14-27006S.

Literatura

- Banaš M., Atkin D., Bowles J. F. W., Simpson P. R. (1979) Definitive data on bohdanowiczite, a new silver bismuth selenide. *Mineral. Mag.* 43, 131-133.
- Beran P. (1996) Historie zaniklé hornické obce Smrkovec - Schönficht. In: *Sborník přednášek a materiálů k I. konferenci o hornické minulosti a budoucnosti regionu Slavkovského lesa, Okresní muzeum Sokolov*, 19-24. Sokolov.
- Cook N. J., Ciobanu C. L., Wagner T., Stanley Ch. J. (2007) Minerals of the system Bi-Te-Se-S related to the tetradymite archetype: review of classification and compositional variation. *Can. Mineral.* 45, 665-708.
- Čech F., Vavřín I. (1978) Poubaitite, $PbBi_2(Se,Te,S)_4$, a new mineral. *N. Jb. Mineral., Mh.* 9-19.
- Čech F., Vavřín I. (1979) Součekite, $CuPbBi(S,Se)_3$, a new mineral of the bournonite group. *N. Jb. Mineral., Mh.* 289-295.
- Fiala F. a kolektiv (1959) Zpráva o geologických výzkumech v jihozápadní části Císařského (Slavkovského) lesa. *MS, Geofond, Praha.*
- Fiala F. (1975) Poznámky o výskytech fosforitů v českém proterozoiku. *Sborník Korelace proterozoických a paleozoických stratiformních ložisek* 3, 5-8.
- Fojt B., Škoda R. (2005) Bi_4Se_3 a ikonolit-laitakarit z uranového ložiska Zálesí u Javorníku v Rychlebských horách. *Čas. Morav. Muz., Geol.* 90, 99-107.
- Förster H. J., Tischendorf, G., Rhede D. (2005) Mineralogy of the Niederschlema-Alberoda U-Se-polymetallic deposit, Erzgebirge, Germany. V. Watkinsonite, nevkite, bohdanowiczite and other bismuth minerals. *Can. Mineral.* 43, 899-908.
- Gebouský J., Gebouský M., Lehrieder E. (2006) Smrkovec - nové nálezy nerostů na lokalitě s bohatou asociací Bi-minerálů. *Minerál* 14, 5, 339-347.
- Kolektiv (2003) Rudné a uranové hornictví České republiky. *Anagram, Ostrava*. 648 s.
- Litochleb J., Šrein V., Langrová A. (1990) Nové výskyty selenidů na některých uranových ložiskách západních a jihozápadních Čech. *MEGA* 14, 37-57.
- Pauliš P., Babka K., Sejkora J., Škácha P. (2016) Uranové minerály ČR a jejich nejvýznamnější naleziště. *Kuttna, Kutná Hora*, 557 s.
- Pauliš P., Kopecký S., Ďudá R. (2008) Minerály selenu a telluru České a Slovenské republiky a jejich lokality. 1. a 2. díl. 200 s., *Kuttna, Kutná Hora*, 200 s.
- Pauliš P., Kopecký S., Kopecký S., Sejkora J., Maláková R., Vrtiška L. (2014) Fosfuranilit z uranového ložiska Smrkovec u Lázní Kynžvart (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 22, 1, 99-104.
- Piestrzyński A. (1992) Bi_4Se_3 , a new unnamed mineral from the Kupferschiefer, Polish Lowland: preliminary report. *Mineral. Polonica* 23, 35-42.
- Pouchou J. L., Pichoir F. (1985) "PAP" ($\varphi\rho Z$) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.)*. San Francisco Press, San Francisco, 104-106.
- Řídkošil T., Sejkora J., Šrein V. (1996) Smrkovecité, monoclinic $Bi_2O(OH)(PO_4)$, a new mineral of the atelestite group. *N. Jb. Miner. Mh.*, 3, 97-102.
- Sejkora J. (1992a) Mineralogie oxidických fází s bismutem. *MS, Mgr. práce*, 154 s., *Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy Praha*
- Sejkora J. (1992b) Retgersit ze Smrkovce u Mariánských Lázní. *Čas. Mineral. Geol.* 37, 4, 79.
- Sejkora J. (2002) Minerální asociace hořčího odvalu dolu Kateřina v Radvanicích u Trutnova a procesy jejího vzniku. *MS, PhD. práce*, 144 s., *Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Brno.*
- Sejkora J., Čejka J., Hloušek J., Šrein V., Novotná M. (2002) Phosphatian walpurgite from Smrkovec, the Slavkovský les Mts. (Czech Republic): its description and physico-chemical characteristics. *N. Jb. Miner. Mh.* 8, 353-367.
- Sejkora J., Čejka J., Hloušek J., Novák M., Šrein V. (2004) Phosphowalpurgite, the (PO_4) -dominant analogue of walpurgite from Smrkovec, Slavkovský les Mountains, Czech Republic. *Canad. Mineral.* 42, 963-972.
- Sejkora J., Gabašová A., Novotná M. (1997) Mixit ze Smrkovce u Mariánských Lázní. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 4-5, 185-187.
- Sejkora J., Makovický E., Topa D., Putz H., Zagler G., Plášil J. (2011) Litochlebite, $Ag_2PbBi_4Se_8$, a new selenide mineral species from Zálesí, Czech Republic: description and crystal structure. *Can. Mineral.* 49, 639-650.
- Sejkora J., Řídkošil T. (1994) Bismutit z Harrachova - Rýžoviště ve srovnání s dalšími nálezy v Českém masívu. *Opera corcontica* 31, 149-153.
- Sejkora J., Řídkošil T., Gabašová A. (1993a) Sillenit ze Smrkovce u Mariánských Lázní. *J. Czech geol. Soc.* 38, 3-4, 244-245.
- Sejkora J., Řídkošil T., Šrein V. (1993b) Eulytin z Jáchymova a Smrkovce. *Bull. Čes. geol. Společ.* 1-2, 27-32.
- Sejkora J., Škácha P. (2015) Selenidy z fluoritového ložiska Moldava v Krušných horách (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 23, 2, 229-241.
- Sejkora J., Šrein V., Řídkošil T. (1998) Výskyty pucheritu na lokalitách Smrkovec u Mariánských Lázní a Jáchymov. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 6, 238-241.
- Sejkora J., Šrein V., Ondruš P. (1994) New data on bismutoferrite and chapmanite from the Bohemian occurrences. *Věst. Čes. geol. Úst.* 69, 75-78.
- Scharmová M. (1998) Nové nálezy selenidů a telluridů na uranových ložiscích Zadní Chodov a Vítkov. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 6, 212-217.
- Scharmová M., Petroldová J. (1992) Stříbro na některých ložiscích zlata v Českém masívu. *Sbor. Stříbrné minerální asociace v Československu, Dům techniky Ústí n. L.*, 141-147.
- Topa D., Makovický E., Sejkora J., Dittrich H. (2010) The crystal structure of watkinsonite, $Cu_2PbBi_4Se_8$, from the Zálesí uranium deposit, Czech Republic. *Can. Mineral.* 48, 1109-1118.
- Vavřín I. (1994) Nové poznatky o selenidech Českého masívu. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 2, 82-89.