

Chalkoalunit, $\text{Cu}^{2+}\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_3$, z Červené žíly, Jáchymov (Česká republika)

Chalcoalumite, $\text{Cu}^{2+}\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_3$, from the Červená vein, Jáchymov (Czech Republic)

Věnováno památce RNDr. Jana Hlouška (10. 3. 1950 - 27. 4. 2014)

JAKUB PLÁŠIL^{1)*}, JIŘÍ ČEJKA²⁾ A RADEK ŠKODA³⁾

¹⁾Fyzikální ústav AV ČR v.v.i., Na Slovance 2, 182 21 Praha 8; *e-mail: plasil@fzu.cz

²⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice

³⁾Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno

PLÁŠIL J., ČEJKA J., ŠKODA R. (2014) Chalkoalunit, $\text{Cu}^{2+}\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_3$, z Červené žíly, Jáchymov (Česká republika). *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha) 22, 2*, 227-232. ISSN 1211-0329.

Abstract

A rare supergene Cu-Al sulfate, mineral chalcoalumite, has been found for the first time in the Czech Republic from Jáchymov. This supergene mineral was identified in the material originating from the Červená vein, Rovnost mine (Jáchymov) in an association with other supergene minerals, related by their origin to the acid mine drainage, mostly sulfates of copper and uranium. The chemical composition of the studied chalcoalumite was determined using an electron microprobe. The empirical formula can be expressed as $(\text{Cu}_{0.91}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.01})_{\Sigma 0.97}\text{Al}_{3.86}[(\text{SO}_4)_{0.99}(\text{SiO}_4)_{0.01}]_{\Sigma 1.00}(\text{OH})_{11.47} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (mean of 4 spot analyzes; on the basis of S + Si = 1 apfu). The unit-cell parameters of studied chalcoalumite refined from the powder X-ray diffraction data (for the monoclinic space group $P2_1/n$) are $a = 10.24(1)$, $b = 8.938(8)$, $c = 17.09(2)$ Å, $\beta = 95.7(2)^\circ$ and with $V = 1557(3)$ Å³.

Key words: chalcoalumite, copper minerals, electron microprobe data, powder diffraction, Raman spectroscopy, Jáchymov

Obrženo: 13. 10. 2014; přijato: 24. 11. 2014

Úvod

Bohatá asociace supergenních minerálů nalezená na Červené žíle v blízkosti jámy Rovnost I na patře dědičné štoly Daniel byla předmětem rozsáhlého výzkumu (Plášil et al. 2014a), který mimo jiné přinesl i popis nového minerálního druhu patřícího do skupiny zippeit - sejkorait-(Y) (Plášil et al. 2011a). V rámci pokračujícího mineralogického výzkumu, zaměřeného na ranné, mikro- či nanokrystalické produkty alterace primární mineralizace, byl znovu podrobně prohlédnut vzorkový materiál a analyzovány veškeré alterační produkty. V rámci tohoto výzkumu byla zjištěna přítomnost minerálu, kterému nebyla v průběhu předchozího zkoumání věnována dostatečná pozornost. Jedná se o hydratovaný síran mědi a hliníku - chalkoalunit, $\text{Cu}^{2+}\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_3$. Tento minerál nebyl dosud v Jáchymově nalezen a jedná se také o první dokumentovaný nález v České republice vůbec. Výsledky mineralogického studia této supergenní fáze jsou předloženy v následujícím textu.

Popis lokality, ložiskově-geologická situace

Studovaný materiál pochází z Červené žíly v jejím jižnějším průběhu, nalézající se jižně od žíly Kůh, poblíž výrazné bazaltové žíly v blízkosti jámy Rovnost I na patře dědičné odvodňovací štoly Daniel v Jáchymově (Krušné

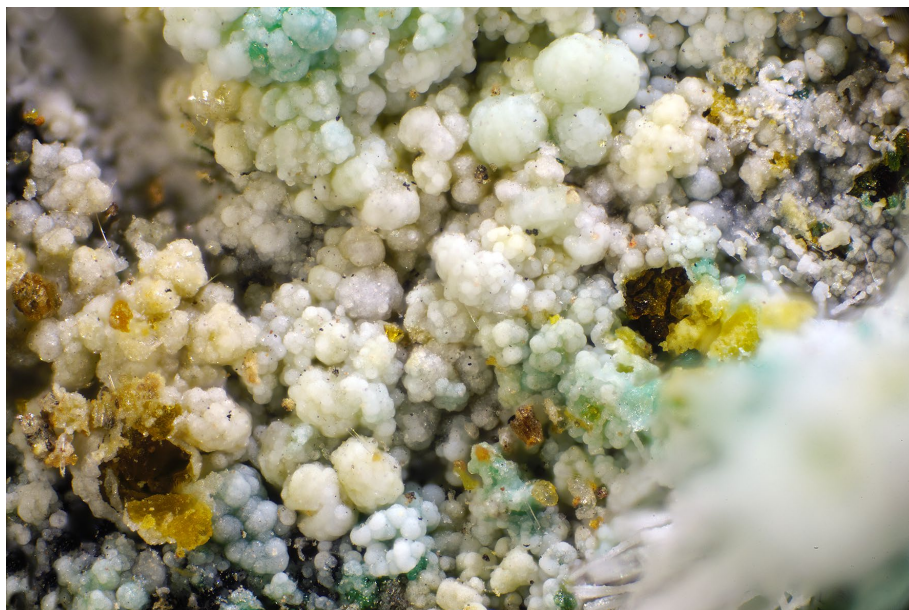
hory, Česká republika). Podrobný popis lokality byl recentně podán v práci Plášila et al. (2014a) a to včetně zhodnocení historických souvislostí.

Jáchymovský rudní revír jako takový je typickým příkladem tzv. pětiprvkové formace, přesněji Ag + As + Co + Ni + Bi + U variské žilné mineralizace. Žíly protínají komplex metasedimentárních hornin kambrického stáří, reprezentovaných zejména svory, pararulami a amfibolity v kontaktní aureole variského plutonu. Většina primárních rudních minerálů byla na žilách ukládána z rudonosných roztoků během variské orogeneze (Ondruš et al. 2003b,c). Hypogenní a supergenní mineralizace je extrémně bohatá a čítá dnes více než 420 minerálních druhů (Ondruš et al. 1997, 2003a,b; Plášil et al. 2010, 2011a,b, 2012a,b, 2013a,b,c,d, 2014a,b; Sejkora et al. 2010a,b, 2011; Tvrdý, Plášil 2010).

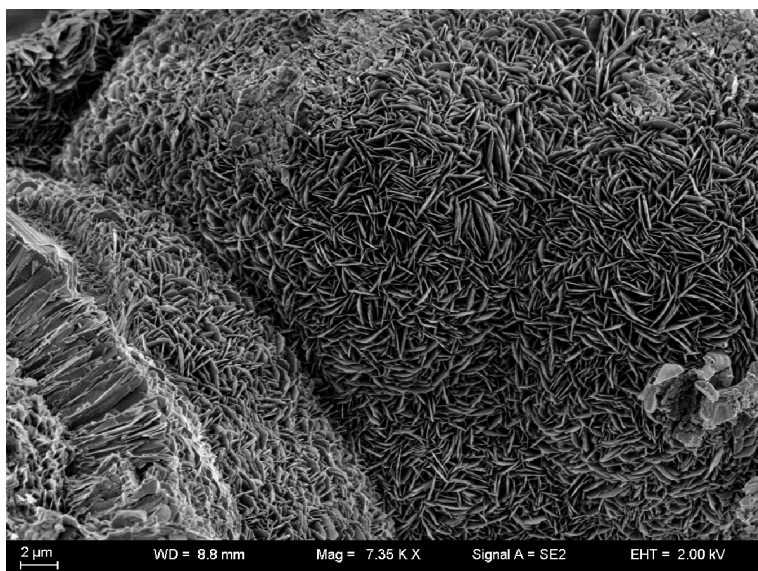
Metodika výzkumu

Povrchová morfologie vzorků byla sledována v dopadajícím světle pomocí optického mikroskopu Zeiss Ste-mi2000; její detaily pak pomocí elektronového mikroskopu Carl Zeiss ULTRaplus FEG-SEM (Friedrich-Schiller Universität, Jena).

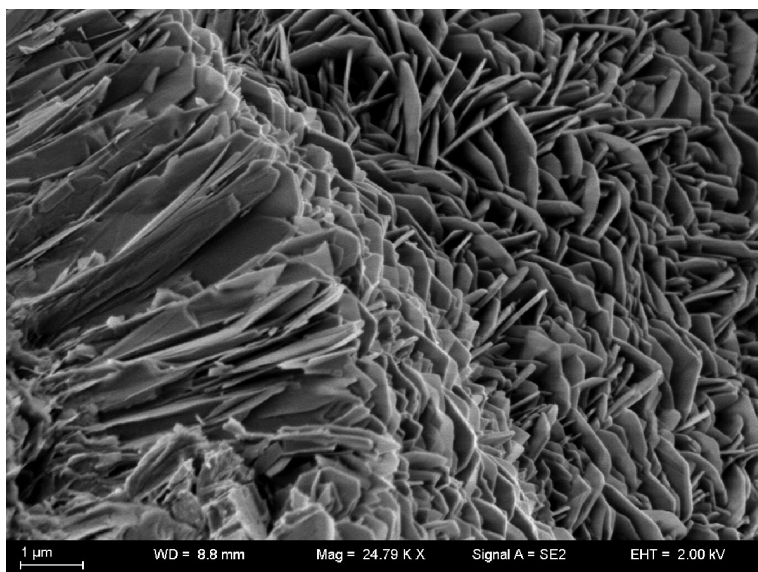
Rentgenová prášková difrakční data chalkoalunitu byla získána pomocí práškového difraktometru PANa-



Obr. 1 Krystalické agregáty chalkoaluminu z Červené žíly, Jáchymov. Velikost delší strany obrázku je 2.5 mm. Foto P. Škácha.



Obr. 2 Povrch krystalických agregátů chalkoaluminu z Červené žíly. SEM foto, Carl Zeiss ULTRaplus FEG-SEM. Foto A. Wiecezorek.



Obr. 3 Detail morfolgie prismatických krystalů chalkoaluminu z Červené žíly. SEM foto, Carl Zeiss ULTRaplus FEG-SEM. Foto A. Wiecezorek.

lytical Empyrean s polovodičovým pozicičně citlivým detektorem PIXcel^{3D} za užití $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ záření (45 kV, 40 mA) a křiveného Göbelova zrcadla poskytujícího fokusovaný rentgenový svazek. Práškový vzorek byl umístěn do skleněné kapiláry o průměru 0.3 mm a následně byla pořízena difrakční data v rozmezí 3 - 45 °2 θ , s krokem 0.028° a načítacím časem 1 s/krok s opakovaným načtením záznamu (20krát) pro zlepšení intenzitní statistiky. Získaná data byla vyhodnocena pomocí softwaru High-Score Plus (PANalytical) s databází ICDD PDF-4 2013. Prášková data byla indexována na základě teoretického záznamu vypočteného programem PowderCell (Kraus, Nolze 1996) z krystalových strukturních dat (Hawthorne, Cooper 2013) a mřížkové parametry byly následně zpřesněny pomocí programu Celref (Laugier, Bochu 2004).

Chemické složení studovaných minerálů bylo studováno kvantitativně pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta, MU Brno) za podmínek: vlnové disperzní analýza, napětí 15 kV, proud 4 nA, průměr svazku 8 μm , standardy: albit (Na), lammerit (Cu), sanidin (Si, Al), almandin (Fe), synt. SrSO_4 (S), synt. Ni_2SiO_4 (Ni). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985). Vyšší sumy chemických analýz jsou vyvolány mikroporézním charakterem analyzovaných agregátů a pravděpodobnou dehydratací vzorku ve vakuu komory elektronového mikroanalýzátoru.

Ramanovo spektrum chalcocyanitu bylo získáno pomocí DXR disperzního Ramanova spektrometru (Thermo Scientific) napojeného na konfokální mikroskop Olympus (objektiv 100 \times). Ramanský signál byl excitován pomocí zeleného laseru (532 nm) a detekován pomocí plošného CCD dektoru. Použita byla mřížka s vrypem 400 čar/mm,

25 µm dírková clona a výkon laseru byl nastaven na 2.0 mW. Spektrometr byl interně kalibrován pomocí mnohočetných emisních linií neonu (vlnočtová kalibrace) a mnohočetných Ramanských pásů polystyrenu (frekvenční kalibrace laseru) a standardizovaných zdrojů bílého světla (intenzitní kalibrace).

Charakteristika chalkoaluminu a jeho chemické složení

Chalkoalumin tvoří většinou nenápadné, výjimečně i bohaté, krystalické agregáty bělavé, či špinavě modravě bílé barvy (obr. 1) na alterovaném povrchu dokumentačních vzorků. Agregáty chalkoaluminu (obr. 2) jsou tvořeny prizmatickými krystaly rozměrů v řádu jednotek µm protaženými podél osy *c* (obr. 3). Chalkoalumin byl nalezen v asociaci s jarositem, brochantitem, kuproskoldowskitem a sádrovcem; místy i s dalšími nalezenými supergennými sírany.

Chemické složení studovaného chalkoaluminu z Jáchymova (tab. 1) je poměrně blízké ideálnímu složení tohoto minerálu. Empirický vzorec (průměr 4 bodových analýz) lze na bázi ($S + Si = 1 \text{ apfu}$) vyjádřit jako $(\text{Cu}_{0.91}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.01})_{\Sigma 0.97}\text{Al}_{3.86}[(\text{SO}_4)_{0.99}(\text{SiO}_4)_{0.01}]_{\Sigma 1.00}(\text{OH})_{11.47} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Dle studia ve zpětně rozptýlených elektronech studovaný chalkoalumin těsně srůstá s dalšími fázemi, brochantitem, který pseudomorfuje (obr. 4) a také s mikrokrytalickou, blíže neidentifikovanou fází, která má obdobné složení (stechiometrii) jako chalkoalumin, nicméně kromě Cu a vysokého podílu Al obsahuje Si a Fe. Jedná se s největší pravděpodobností o mikrokrytalickou směs chalkoaluminu a další fáze, pravděpodobně Si-Al gelu.

Prášková RTG difrakce

V experimentálním rentgenovém práškovém záznamu chalkoaluminu z Jáchymova (tab. 2) se projevila výrazná, mechanicky neodseparovatelná příměs křemene a sádrovce. Dále se značně projevily mikrokrytalický charakter studovaného minerálu, a to rozšířením difrakčních maxim. Pořízený práškový záznam je nicméně velmi charakteristický právě pro skupinu niklaluminu, kam patří i chalkoalumin. Výraznější rozdíl byl pozorován u maxima odpovídajících difrakci (040), kdy je pozorovaná intenzita ovlivněna přednostní orientací krystalitů v kapiláře, vyvolané štěpností studovaného minerálu. Zpřesněné mířkové parametry chalkoaluminu z Jáchymova odpovídají údajům v literatuře a jsou porovnány v tabulce 3 s hodnotami pro další členy niklaluminové skupiny.

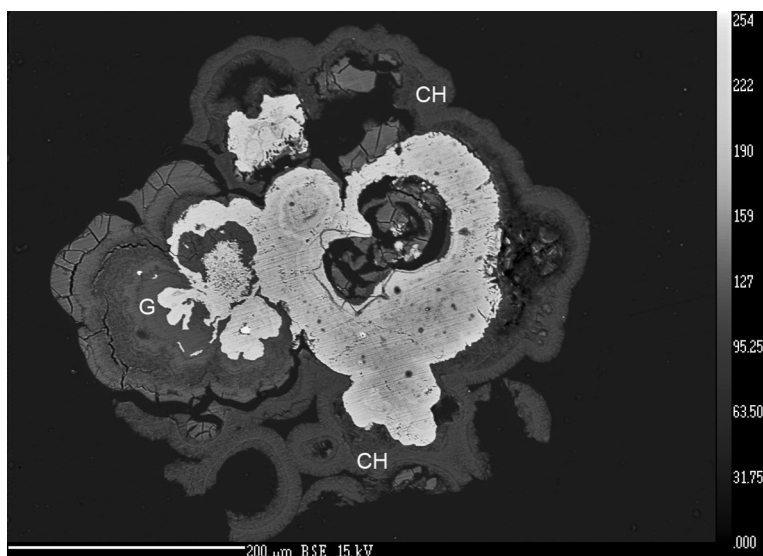
Ramanova spektroskopie

V krystalové struktuře monoklinického chalkoaluminu, $\text{Cu}^{2+}\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_3$, prostorová grupa $P2_1/n = C^{52h}$, jsou přítomny: symetricky jedinečný kation Cu^{2+} , šestičetně koordinovaný OH⁻ skupinami a tvořící tak oktaedr

Tabulka 1 Chemické složení chalkoaluminu z Jáchymova (hm. %)

	Průměr	1	2	3	4
Al ₂ O ₃	34.79	33.97	35.24	36.22	33.75
CuO	12.81	11.96	13.41	13.36	12.54
FeO	0.58	0.62	0.60	0.63	0.48
NiO	0.10	-	0.15	0.16	-
SO ₃	14.00	13.74	14.27	14.54	13.43
SiO ₂	0.12	0.21	0.14	0.06	0.09
H ₂ O*	46.09	44.75	46.90	48.00	44.70
Total	108.47	105.24	110.70	112.96	104.99
Al	3.860	3.805	3.828	3.891	3.914
Cu	0.911	0.858	0.933	0.920	0.932
Fe	0.046	0.049	0.046	0.048	0.040
Ni	0.006	-	0.011	0.012	-
SO ₄	0.988	0.980	0.987	0.995	0.991
SiO ₄	0.012	0.020	0.013	0.005	0.009
OH	11.469	11.192	11.417	11.600	11.666
H ₂ O	2.998	2.996	3.001	2.996	3.000

H₂O* - obsah vypočtený na bázi teoretického obsahu 3 H₂O v chalkoaluminu (chyba dána zaokrouhlováním) a započtením obsahu OH získaného z nábojového vyrovnání; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi ($S + Si$) = 1 apfu.



Obr. 4 Chalkoalumin (CH) obrůstající zonální agregát brochantitu (světlá fáze ve středu snímku) spolu s „amorfním“ Si-bohatým gelem (G), který je přítomen jako tenké vrstvičky i uvnitř krust chalkoaluminu ve spodní části agregátu. BSE snímek, Cameca SX100. Foto R. Škoda.

$\text{Cu}(\text{OH})_6$, dále čtyři symetricky neekvivalentní kationty Al^{3+} , rovněž koordinované šesti OH⁻ a vytvářející koordinační oktaedry $\text{Al}(\text{OH})_6$, jejichž zdvojením vznikají dioktaedrické vrstvy, dále symetricky jedinečný S^{6+} v tetraedrické koordinaci čtyřmi atomy kyslíku, tvořícími SO_4^{2-} , dvanáct OH⁻ a tři molekuly H_2O , $Z = 4$ (Hawthorne, Cooper 2013). Krystalová struktura chalkoaluminu je tvořena vrstvami oktaedrů $\text{Al}(\text{OH})_6$ a $\text{Cu}(\text{OH})_6$, sdílejícími hrany polyedrů za vzniku vrstev o nominálním složení $[\text{Cu}^{2+}\text{Al}_4(\text{OH})_{12}]^{2+}$, které jsou střídány mezivrstvím, kde jsou lokalizovány tetraedry $(\text{SO}_4)^{2-}$ a molekuly H_2O . Dosud bylo publikováno a interpretováno pouze infračervené spektrum chalkoaluminu (Frost et al. 2010). Ramanovo spektrum chalko-

alumitu je uvedeno bez jakékoliv interpretace v databázi RRUFF (R060752) (Downs 2006).

Oktaedry XY_6 (symetrie O_h) vykazují šest normálních vibrací, z nichž valenční vibrace ν_1 (A_{1g}) a ν_2 (E_g) a deformační vibrace ν_5 (δ) (F_{2g}) jsou aktivní v Ramanově spektru, zatímco valenční vibrace ν_3 (F_{1u}) a deformační vibrace ν_4 (δ) (F_{1u}) jsou aktivní v infračerveném spektru (Nakamoto 1986). Snížení symetrie například v případě XY_4Z_2 podmiňuje aktivaci dříve zakázaných vibrací v Ramanově

a infračerveném spektru a dochází také ke štěpení degenerovaných vibrací. Tetraedry (SO_4)²⁻ (symetrie T_d) vykazují čtyři fundamentální vibrace: symetrickou valenční vibraci ν_1 (A_1) (~983 cm⁻¹), dvojnásobně degenerovanou deformační vibraci ν_2 (δ) (E) (~450 cm⁻¹), trojnásobně degenerovanou antisymetrickou valenční vibraci ν_3 (F_2) (~1105 cm⁻¹) a trojnásobně degenerovanou deformační vibraci ν_4 (δ) (F_2) (~611 cm⁻¹). Vibrace ν_1 a ν_2 jsou aktivní v Ramanově spektru, vibrace ν_3 a ν_4 v Ramanově a infračerveném spektru. Změny v délkách vazeb S-O spolu se změnami (snížení) symetrie mohou způsobit posuny pásů a rozštěpení degenerovaných vibrací, popřípadě i aktivaci jinak neaktivních vibrací v infračerveném spektru.

Molekulární voda, H₂O (symetrie C_{2v}), je charakterizována třemi fundamentálními vibracemi: symetrickou valenční vibrací ν_1 (A_1) (~3655 cm⁻¹), deformační vibrací ν_2 (δ) (A_1) (1595 cm⁻¹) a antisymetrickou valenční vibrací ν_3 (B_1) (3755 cm⁻¹) (Ryskin 1974). Všechny vibrace jsou aktivní v Ramanově a infračerveném spektru. Librační módy se nacházejí přibližně v oblasti 900 - 300 cm⁻¹. Hydroxylová skupina OH (symetrie C_{2v}) je většinou charakterizována ostrými (polarizovanými) pásy přibližně v oblasti 3700 - 3450 cm⁻¹ a deformačními pásy δ M-OH v široké oblasti vlnočtů pod 1500 cm⁻¹. K posunu těchto pásů, podobně jako v případě vibrací molekul vody dochází, pokud jsou ve struktuře přítomny vodíkové vazby (Lutz 1995).

Ramanovo spektrum chalkoaluminu z Jáchymova

Ramanovo spektrum studovaného chalkoaluminu je uvedeno na obrázku 5. Pásy při 3670, 3610 a 3450 cm⁻¹ souvisí s valenčními pásy vibrací v O-H strukturně neekvivalentních hydroxylových iontů, rameno při 3270 cm⁻¹ lze nejspíše přiřadit valenčnímu pásu vibrací v O-H H₂O. Hydroxylové ionty a molekuly vody jsou zapojeny do složitěho systému vodíkových vazeb ve struktuře chalkoaluminu. Je pravděpodobné, že široký pás při 3450 cm⁻¹, naznačující překrytí několika pásů může souviset jak s hydroxylovými ionty, tak s molekulami H₂O. Tři velmi slabé pásy při 2940 - 2650 cm⁻¹ pravděpodobně souvisí s přítomností organických nečistot (C-H vazby?). Přibližné délky vodíkových vazeb, odvozené z Ramanova spektra, na základě empirického vztahu (Libowitzky 1999), leží v rozmezí > 3.2 - 2.74 Å, což dobře odpovídá délkám vodíkových vazeb zjištěných při studiu krystalové struktury chalkoaluminu (Hawthorne, Cooper 2013). Infračervené spektrum chalkoaluminu (Frost et al. 2010) vykazuje v této oblasti pásy při 3620, 3428, 3210 a 2995 cm⁻¹.

Zatímco Ramanovo spektrum chalkoaluminu vykazuje

Tabulka 2 Rentgenová prášková data chalkoaluminu z Jáchymova

	$I_{rel.}$	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	$l_{calc.}$	h	k	l
	100	8.55	8.50	100	0	0	2
	26	7.93	7.91	17	0	1	1
	6	6.72	6.72	6	1	1	0
	2	6.40	6.39	3	-1	1	1
	2	6.110	6.114	4	1	1	1
	2	4.788	4.787	8	0	1	3
	8	4.589	4.577	10	-2	0	2
	1	4.348	4.322	3	0	2	1
	99	4.265	4.252	37	0	0	4
	9	4.187	4.191	9	2	0	2
	2	3.493	3.510	1	0	2	3
*křemen		3.392	3.397	1	-3	0	1
	1	3.345	3.338	2	-2	2	1
	3	3.207	3.197	3	-2	2	2
	3	3.174	3.179	3	0	1	5
	17	3.063	3.057	9	2	2	2
	4	2.726	2.725	5	-2	2	4
	1	2.705	2.707	1	0	2	5
	1	2.592	2.591	1	2	1	5
	8	2.519	2.524	11	2	3	1
	3	2.506	2.510	4	-4	0	2
	6	2.300	2.299	13	2	3	3
*sádrovec		2.292	2.288	7	-4	0	4
	1	2.240	2.241	1	0	3	5
	1	2.232	2.235	1	0	4	0
	5	2.214	2.213	3	4	2	0
	1	2.085	2.085	<1	-4	1	5
	7	2.005	2.004	15	2	3	5
	7	1.995	1.996	7	-4	0	6

Podmínky: 3 - 45 °2 θ (CuK $\alpha_{1,2}$), krok 0.028°, načítací čas 1 s/krok; akumulace 20krát. * - značí nejvýznamnější koincidence s liniemi příměsí.

Tabulka 3 Mřížkové parametry minerálů skupiny niklaluminu (pro monoklinickou prostorovou grupu $P2_1/n$)

minerál	reference	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
chalkoalumin ¹⁾	tato práce	10.24(1)	8.938(8)	17.09(2)	95.7(2)	1557(3)
chalkoalumin	Hawthorne, Cooper (2013)	10.228(3)	8.929(3)	17.098(6)	95.80(1)	1553.5
niklalumin ²⁾	Uvarova et al. (2005)	10.2567(5)	8.8815(4)	17.0989(8)	95.548(1)	1550.3
kyrgyzstanit ³⁾	Agakhanov et al. (2005)	10.246	8.873	17.220	96.41	1556
alvanit ⁴⁾	Pertlik, Dunn (1990)	17.808(8)	5.132(3)	8.881(4)	92.11(3)	811.1
ankinovichit ⁵⁾	Karpenko et al. (2004a, b)	17.8098(8)	5.1228(2)	8.8665(4)	92.141(1)	808.4

¹⁾ CuAl₄(OH)₁₂(SO₄)(H₂O)₃

²⁾ NiAl₄(OH)₁₂(SO₄)(H₂O)₃

³⁾ ZnAl₄(OH)₁₂(SO₄)(H₂O)₃

⁴⁾ (Zn, Ni)Al₄(OH)₁₂(VO₃)₂(H₂O)₂

⁵⁾ (Ni, Zn)Al₄(OH)₁₂(VO₃)₂(H₂O)₂

velmi slabý široký pás při 1610 cm^{-1} , který souvisí s deformační vibrací molekulární vody ν_2 (δ) H_2O , Frost et al. (2010) zaznamenali v IČ spektru v této oblasti tři až čtyři pásy respektive raménka při 1670, 1635, 1615 a 1575 cm^{-1} . Poslední z uvedených vlnočtů může však také příslušet overtonu nebo kombinovanému pásu. Pak lze tři zbývající pásy přiřadit k deformačním vibracím molekul vody, lišícím se různě pevně vázanými vodíkovými vazbami. Slabý pás při 1455 cm^{-1} v Ramanově spektru chalcolumitu lze přiřadit overtonu nebo kombinovanému pásu.

Slabé pásy při 1135 a 1110 cm^{-1} přísluší antisymetrické valenční vibraci ν_3 (SO_4)²⁻ a velmi intenzivní pás při 981 cm^{-1} spolu se středně intenzivním pásem při 1005 cm^{-1} symetrické valenční vibrací ν_1 (SO_4)²⁻. Frost et al. (2010) přiřadil v infračerveném spektru vibracím ν_3 a ν_1 (SO_4)²⁻ intenzivní pásy při 1095, respektive při 1055 cm^{-1} .

Slabý široký pás při 803 cm^{-1} lze přiřadit deformačním vibracím δ Cu-OH a δ Al-OH. Tomu odpovídá v IČ spektru chalcolumitu pás při 830 cm^{-1} (Frost et al. 2010).

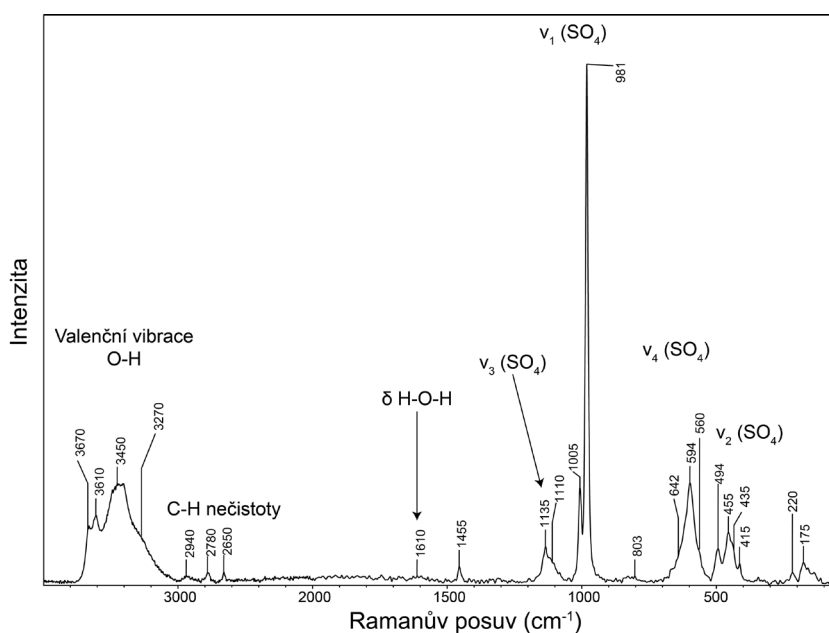
Pásy a raménka při 642, 594 a 560 cm^{-1} byly přiřazeny deformačním vibracím ν_4 (δ) (SO_4)²⁻, a pásy při 494, 455, 435 a 415 cm^{-1} deformačním vibracím ν_2 (δ) (SO_4)²⁻. Některý z těchto pásů, respektive ramének, však může souviset s valenčními, popřípadě deformačními vibracemi Cu-O (Frost et al. 2002; Devamani, Alagar 2013). Frost et al. (2010) zaznamenali v IČ spektru pásy při 710 a 595 cm^{-1} . První z nich nejspíše přísluší libračním módům molekulární vody a druhý deformačním vibracím ν_4 (δ) (SO_4)²⁻. Pás při 220 cm^{-1} lze pak přiřadit ke skeletovým vibracím O-Al-O, nebo spolu s pásem při 175 cm^{-1} k mřížkovým módům.

Závěr

Chalkolumit je novým minerálem pro rudní revír Jáchymov, nicméně jeho přítomnost zde není nikterak překvapující. Jedná se o typický produkt zvětrávání primární Cu mineralizace v prostředí s nízkým pH, generovaným oxidací primárních sulfidických minerálů, v tomto případě procesem blízkým tzv. acid mine drainage (AMD; kyselá důlní voda). Tento proces vedl na studované lokalitě ke vzniku bohaté supergenní asociace tvořené zejména supergenními Cu-sírany, sírany a křemičitany uranly a uranyl-oxidy hydroxy-hydráty. Výrazný zdroj Al^{3+} je možné spatřovat v unikátní poloze studované asociace v blízkosti bazaltové žíly s přítomnými horninotvornými minerály obsahující významné koncentrace Al, které jsou postupným zvětráváním uvolňovány do prostředí. Je však možné, že je chalkolumit v Jáchymově přítomen i na dalších místech a vzhledem ke své relativně vysoké nenápadnosti byl dosud přehlížen.

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat L. Lapčákovi (VŠCHT Praha) a A. Wiczorkovi (Friedrich-Schiller Universität, Jena) za pomoc při laboratorních pracích. Autoři děkují P. Paulišovi (Kutná Hora) a M. Števkovi (UK Bratislava) za recenze, které přispěly ke zkvalitnění předlo-



Obr. 5 Ramanovo spektrum chalcolumitu z Jáchymova.

ženého článku. Tato práce vznikla za finanční podpory Grantové agentury ČR v rámci postdoktorského grantu 13-31276P pro JP a Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2014/02, 00023272) pro JČ.

Literatura

- Agakhanov A. A., Karpenko V. Y., Pautov L. A., Uvarova Y. A., Sokolova E., Hawthorne F. C., Bekenova G. K. (2005) Kyrgyzstanite, $\text{ZnAl}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_3$ - a new mineral from the Kara-Tangi, Kyrgyzstan. *New Data on Minerals* 40, 23-28.
- Devamani R. H. P., Alagar M. (2013) Synthesis and characterization of copper II hydroxide nano particles. *Nano Biomed. Eng.* 5, 116-120.
- Downs R. T. (2006) The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. *Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan.* O03-13.
- Frost R. L., Martens W. N., Rintoul L., Mahmutagic E., Kloprogge J. T. (2002) Raman spectroscopic study of azurite and malachite at 298 and 77 K. *J. Raman Spec.* 33, 252-259.
- Frost R. L., Reddy B. J., Keeffe E. C. (2010) Structure of selected basic copper(II) sulphate minerals based on spectroscopy. Implications for hydrogen bonding. *J. Mol. Struct.* 977, 90-99.
- Hawthorne F. C., Cooper M. A. (2013) The crystal structure of chalcolumite: mechanisms of Jahn-Teller-driven distortion in Cu-containing oxysalts. *Mineral. Mag.* 77, 2901-2912.
- Karpenko V. V., Agakhanov A. A., Pautov L. A., Dikaya T. V., Bekenova G. K. (2004a) New occurrence of nickelalumite on Kara-Chagyr, South Kirgizia. *New Data on Minerals* 39, 32-39.
- Karpenko V. V., Pautov L. A., Sokolova E., Hawthorne F. C., Agakhanov A. A., Dikaya T. V., Bekenova G. K. (2004b) Ankinovichite, nickel analogue of alvanite, a new mineral from Kurunsak (Kazakhstan) and Kara-

- Chagyr (Kirgizia). *Zap. Vsesoyuz. Mineral. Obsh.* 133, N2, 59-70.
- Kraus W., Nolze G. (1996) POWDER CELL - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Cryst.* 29, 301-303.
- Laugier J., Bochu B. (2004) LMPG Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments. ENSP/Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, BP46. 38042 Saint Martin d'Hères, France. URL: <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmpg/> (staženo: 2014-01-16).
- Libowitzky E. (1999) Correlation of O-H stretching frequencies and O-H...O hydrogen bond lengths in minerals. *Monatsh. Chem.* 130, 1047-1059.
- Lutz H. D. (1995) Hydroxide ions in condensed materials - Correlation of spectroscopic and structural data. In: *Structure and bonding 82, 86-103, Springer Berlin.*
- Nakamoto K. (1986) Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. *J. Wiley and Sons, New York.*
- Ondruš P., Veselovský F., Gabašová A., Drábek M., Dobeš P., Malý K., Hloušek J., Sejkora J. (2003a) Ore-forming processes and mineral parageneses of the Jáchymov ore district. *J. Czech. Geol. Soc.* 48, 157-192.
- Ondruš P., Veselovský F., Gabašová A., Hloušek J., Šrein V. (2003b) Supplement to secondary and rock-forming minerals of the Jáchymov ore district. *J. Czech Geol. Soc.* 48, 149-155.
- Ondruš P., Veselovský F., Gabašová A., Hloušek J., Šrein V., Vavřín I., Skála R., Sejkora J., Drábek M. (2003c) Primary minerals of the Jáchymov ore district. *J. Czech Geol. Soc.* 48, 19-147.
- Ondruš P., Veselovský F., Hloušek J., Skála R., Vavřín I., Frýda J., Čejka J., Gabašová A. (1997) Secondary minerals of the Jáchymov (Joachimsthal) ore district. *J. Czech Geol. Soc.* 42, 3-6.
- Pertlik F., Dunn P. J. (1990) Crystal structure of alvanite, $(\text{Zn,Ni})\text{Al}_4(\text{VO}_3)_2(\text{OH})_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, the first example of an unbranched zweier-single chain vanadate in nature. *N. Jahrb. Mineral. Monatsh.* 9, 385-392.
- Plášil J., Dušek M., Novák M., Čejka J., Císařová I., Škoda R. (2011a) Sejkoraite-(Y), a new member of the zippeite group containing trivalent cations from Jáchymov (St. Joachimsthal), Czech Republic: description and crystal structure refinement. *Am. Miner.* 96, 983-991.
- Plášil J., Fejfarová K., Dušek M., Škoda R., Rohlíček J. (2013b) Revision of the symmetry and the crystal structure of čejkaite, $\text{Na}_4(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3$. *Am. Mineral.* 98, 549-553.
- Plášil J., Fejfarová K., Hloušek J., Škoda R., Novák M., Sejkora J., Čejka J., Dušek M., Veselovský F., Ondruš P., Majzlan J., Mrázek Z. (2013c) Štěpíte, $\text{U}(\text{AsO}_3\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, from Jáchymov, Czech Republic: the first natural arsenate of tetravalent uranium. *Mineral. Mag.* 77, 137-152.
- Plášil J., Fejfarová K., Novák M., Dušek M., Škoda R., Hloušek J., Čejka J., Majzlan J., Sejkora J., Machovič V., Talla D. (2011b) Béhounekite, $\text{U}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$, from Jáchymov (St. Joachimsthal), Czech Republic: the first natural U^{4+} sulphate. *Mineral. Mag.* 75, 2739-2753.
- Plášil J., Fejfarová K., Škoda R., Škácha P., Sejkora J., Veselovský F., Hloušek J., Novák M. (2012b) Babánekite, IMA 2012-007. *CNMNC Newsletter No. 13, June 2012, page 814. Mineral. Mag.* 76, 807-817.
- Plášil J., Hloušek J., Škoda R., Novák M., Sejkora J., Čejka J., Veselovský F., Majzlan J. (2013d) Vysokýite, $\text{U}^{4+}[\text{AsO}_2(\text{OH})_2]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from Jáchymov, Czech Republic. *Mineral. Mag.* 77, 3055-3066.
- Plášil J., Hloušek J., Veselovský F., Fejfarová K., Dušek M., Škoda R., Novák M., Čejka J., Sejkora J., Ondruš P. (2012a) Adolfpateraite, $\text{K}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, a new uranyl sulphate mineral from Jáchymov, Czech Republic. *Am. Miner.* 97, 447-454.
- Plášil J., Sejkora J., Čejka J., Novák M., Viňals J., Ondruš P., Veselovský F., Škácha P., Jehlička J., Goliáš V., Hloušek J. (2010) Metarauchite, $\text{Ni}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, from Jáchymov, Czech Republic, and Schneeberg, Germany: a new member of the autunite group. *Can. Mineral.* 48, 335-350.
- Plášil J., Sejkora J., Škoda R., Škácha P. (2014a) The recent weathering of uraninite from the Červená vein, Jáchymov (Czech Republic): a fingerprint of the primary mineralization geochemistry onto the alteration association. *J. Geosci.* 59, 223-253.
- Plášil J., Škácha P., Sejkora J., Novák M., Veselovský F., Škoda R., Čejka J., Ondruš P., Kasatkin A. (2013a) Hloušekite, IMA 2013-048. *CNMNC Newsletter No. 17, October 2013, page 3001. Mineral. Mag.* 77, 2997-3005.
- Plášil J., Veselovský F., Hloušek J., Škoda R., Novák M., Sejkora J., Čejka J., Škácha P., Kasatkin A.V. (2014b) Mathesiusite, $\text{K}_5(\text{UO}_2)_4(\text{SO}_4)_4(\text{VO}_5)(\text{H}_2\text{O})_4$, a new uranyl vanadate-sulfate from Jáchymov, Czech Republic. *Am. Miner.* 99, 625-632.
- Pouchou J. L., Pichoir F. (1985): "PAP" ($\phi\rho Z$) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, Ed.). San Francisco Press, San Francisco, 104-106.*
- Ryskin Ya. I. (1974) The vibrations of protons in minerals: Hydroxyl, water and ammonium. In: *The infrared spectra of minerals (V.C. Farmer, ed.), 111-118, Mineralogical Society London.*
- Sejkora J., Ondruš P., Novák M. (2010a) Veselovskýite, triclinic $(\text{Zn,Cu,Co})\text{Cu}_4(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_3\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, a Zn-dominant analogue of lindackerite. *N. Jahrb. Mineral. Abh.* 187, 83-90.
- Sejkora J., Plášil J., Ondruš P., Veselovský F., Císařová I., Hloušek J. (2010b) Slavkovite, $\text{Cu}_{13}(\text{AsO}_4)_6(\text{AsO}_3\text{OH})_4 \cdot 23\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from Horní Slavkov and Jáchymov, Czech Republic: description and crystal structure determination. *Can. Mineral.* 48, 1157-1170.
- Sejkora J., Plášil J., Veselovský F., Císařová I., Hloušek J. (2011) Ondrušite, $\text{CaCu}_4(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_3\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, a new mineral species from the Jáchymov ore district, Czech Republic: description and crystal-structure determination. *Can. Mineral.* 49, 885-897.
- Tvrđý J., Plášil J. (2010) Jáchymov - Reiche Erzlagerrstätte und Radonbad im böhmischen Westerzgebirge. *Aufschluss* 61, 277-292.
- Uvarova Y. A., Sokolova E., Hawthorne F. C., Karpenko V., Agakhanov A. A., Pautov L. A. (2005) The crystal chemistry of the „nickelalumite”- group minerals. *Can. Mineral.* 43, 1511-1519.