

Walpurgin z uranového ložiska Medvědí, Krkonoše (Česká republika)

Walpurgite from the uranium deposit Medvědí, Krkonoše Mountains (Czech Republic)

JAKUB PLÁŠIL¹⁾, JIŘÍ SEJKORA²⁾, JOSEF PLECHÁČEK³⁾, IVANA JEBAVÁ²⁾, PAVEL ŠKÁCHA^{4, 5)},
RADEK ŠKODA⁶⁾ A KARLA FEJFAROVÁ¹⁾

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⁾ Lhotecká 67, 500 09 Hradec Králové

⁴⁾ Hornické muzeum Příbram, nám. Hynka Kličky 293, 261 01 Příbram VI - Březové Hory

⁵⁾ Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Albertov 6, 128 43 Praha 2

⁶⁾ Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno

PLÁŠIL J., SEJKORA J., PLECHÁČEK J., JEBAVÁ I., ŠKÁCHA P., ŠKODA R., FEJFAROVÁ K. (2011): Walpurgin z uranového ložiska Medvědí, Krkonoše (Česká republika). - *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **19/2**, 171-181. ISSN 1211-0329.

Abstract

Rare supergene Bi-uranyl arsenate, walpurgite, was found in material from the vein No. 18 at the abandoned adit No. 1 at the Medvědí uranium deposit, Krkonoše Mountains, northern Bohemia, Czech Republic. Walpurgite occurs there as bright yellow tabular crystals with characteristic greasy to vitreous lustre which form isolated aggregates up to 5 mm in size or rich crusts with area up to some cm² at fissures and cavities of quartz gangue. Eulytite, bismutite, zeunerite and unnamed (BiO)₈(UO₂)(PO₄)₃(OH)·nH₂O were found in the association. Walpurgite is triclinic, space group *P*-1, the unit-cell parameters refined from single-crystal X-ray data are: *a* = 7.1199(9), *b* = 10.389(1), *c* = 5.4935(8) Å, *α* = 101.48(1), *β* = 110.63(1), *γ* = 88.04(1)° and *V* = 372.41(9) Å³. The crystal structure of walpurgite has been refined to *R*₁ = 9.79% on the basis of 1637 unique reflections [*I*_{obs.} > 3σ(*I*)] collected on a Oxford Diffraction Gemini diffractometer with a CCD detector and MoKα radiation. Chemical analyses of walpurgite yielded the average composition CaO 0.07, ZnO 0.07, Al₂O₃ 0.05, Bi₂O₃ 58.26, SiO₂ 0.10, As₂O₅ 10.87, P₂O₅ 1.78, V₂O₅ 0.14, UO₃ 18.23, H₂O_{calc.} 2.21, total 91.78 wt. % corresponding to the empirical formula (Bi_{4.07}Ca_{0.02}Al_{0.02}Zn_{0.01})_{Σ4.12}(UO₂)_{1.04}O₄(AsO₄)_{1.54}(PO₄)_{0.41}(SiO₄)_{0.03}(VO₄)_{0.02}·Σ2.00 · 2H₂O on the basis (As+P+Si+V) = 2 *apfu*.

Key words: walpurgite, supergene bismuth minerals, electron microprobe data, crystal structure, Medvědí deposit, Krkonoše Mountains, Czech Republic

Úvod - historie geologického průzkumu a těžby na ložisku Medvědí

Uranové ložisko Medvědí (také uváděné pod názvem Horní Mísečky) leží 2.5 km sz. od Špindlerova Mlýna v Krkonoších (Česká republika), v nadmořské výšce 1000 až 1200 m, v prostoru kóty Medvědí (1235 m.n.m.). Detailní popis historie, geologie a ložiskové situace tohoto ložiska byl podán v práci Plášila et al. (2009). Vzhledem k tomu, že v česky psané literatuře (vyjma prací Veselý 1982 a Pazderský 1999) nebyl dosud podrobnější popis ložiska publikován, jsou základní údaje uvedeny i v rámci této práce.

Ložisko Medvědí bylo objeveno v roce 1952 činností Krkonošské uranové průzkumné skupiny (označované jako K-III) se sídlem ve Vrchlabí, spadající pod Jáchymovské doly, n.p. Výchozové partie ložiska byly objeveny detailním pěším gamma průzkumem. Zjištěné radiometrické anomálie odpovídají žilným strukturám směru SZ - JV (Veselý 1982) poblíž kóty 1235 m.n.m. (Medvědí). Průzkumné rýhy odhalily akumulace nespecifikovaných supergenních minerálů uranu (ve zprávách označených jako *uranové slidy*) na tektonických zónách několik decimetrů mocných. V roce 1953 byla zaražena štola č. 1

(1152 m.n.m.), která nafárala mineralizované žilné pásmo 40 až 80 m pod povrchem terénu. V roce 1954 byla otevřena štola č. 2 od Horních Míseček (později se stala 3. horizontem ložiska, 1064 m.n.m.), která byla ražena o 85 m níže než první štola. Obě díla byly ražena ve směru SV - JZ, tak aby kolmo křížovala předpokládané mineralizované struktury. Po průzkumných pracích a ověření mineralizace byl celý závod předán těžební organizaci Jáchymovských dolů n.p. Dodatečně byla ještě zaražena štola č. 11 a šachta č. 6. Tyto práce otvíraly ložisko na 2., 4. a 5. obzoru, avšak ložisková situace na 4. obzoru naznačovala přibývající výskyt granitu a aplitových žil, a proto byl plán na rozražení 5. obzoru pozastaven (Veselý 1982). Celkově bylo zkoumáno 20 žil, z nichž 6 obsahovalo průmyslové uranové zrudnění. Během průzkumných prací do poloviny roku 1955 bylo prověřeno 72 000 m² žilné plochy s nízkou produktivitou (jen 0.08 - 0.57 kg U/m²) a odhadnuty zásoby 170.5 t uranu v kategorii C1 + C2 (72.3 t uranu v C1). Dobývací práce byly na ložisku ukončeny v roce 1959 s celkovou těžbou 24.5 t uranu (Veselý 1982). Ložisko Medvědí je největším ložiskem uranu v plášti krkonoško-jizerského plutonu (Pluskal 1993) a také největším důlním dílem v české části Krkonoše.

Během amatérského průzkumu podzemních děl ložiska Medvědin byla na žíle M18 nalezena akumulace minerálů Bi včetně na ložisku doposud neznámého walpurginu. Podrobný mineralogický popis nalezené asociace je náplní této práce.

Současný stav lokality

V současné době jsou nejviditelnějšími pozůstatky po těžbě uranových rud ještě poměrně rozsáhlé haldy štol 1, 11 a 2, lokalizované podél Medvědínského potoka v Labském dole. Nad jednotlivými haldami se nalézají zavalená ústí štol, z nichž štola č. 11 nebyla proražena na stranu Horních Míseček. Ústí jámy č. 6 bylo zasypáno. Zejména prostor ústí štoly č. 1 a 2 (1. a 3. horizont) je patrný značným podmáčením a výtokem důlních vod. V prostoru osady Horní Mísečky se také nachází několik objektů bývalých provozních budov, využívaných nyní pro rekreační účely. Na straně Horních Míseček je v současné době ústí štoly č. 1 zneprístupněno, ústí štoly 3. horizontu je zabezpečeno a využíváno jako vodní zdroj. Popisované území se nachází mimo značené turistické cesty v poměrně nepřehledném a exponovaném terénu, na hranici II. a III. zóny Krkonošského národního parku.

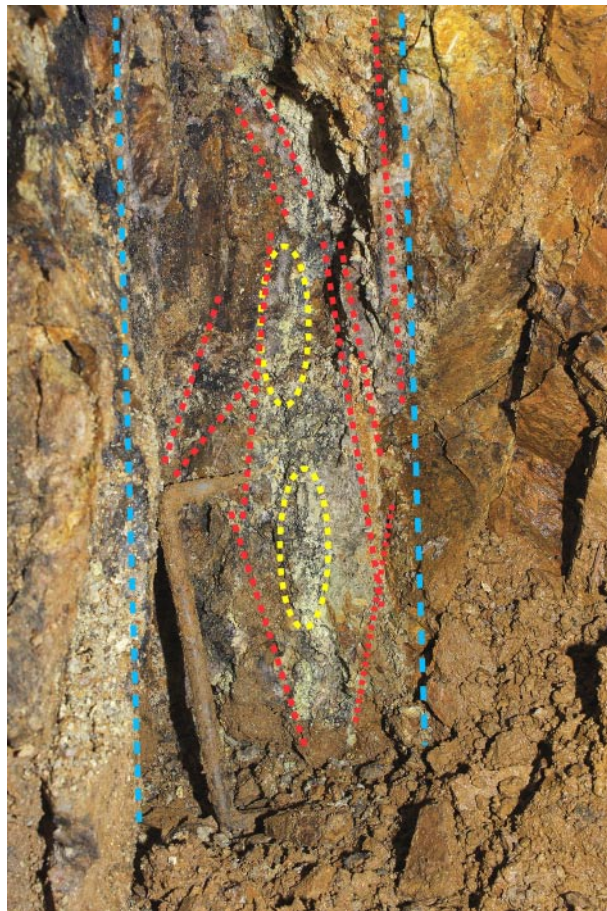
Ložisková situace a zjištěné minerály

Ložisko Medvědin je situováno v metamorfovaných horninách v jižním exokontaktu krkonošsko-jizerského

plutonu, zastoupených metapelite, mořskými sedimenty metamorfovanými v cordieritové a andaluzitové kontaktní rohovce, náležejících k nově definované vrchlabské skupině (Winchester et al. 2003). Celková mocnost kontaktní aureoly je přibližně 1.5 km. Krkonošsko-jizerský pluton je v blízkosti ložiska představován hrubozrnným biotitovým granodioritem, nazývaným Klomínským (1969) harrachovským granitem. Kontakt probíhá ve směru 285 - 300° se sklonem 40 - 70° k jihu (Veselý 1982). Tektonické struktury byly rozděleny do tří typů. Nejvýznamnějšími jsou struktury směru SZ - JV, které odpovídají směru harrachovského zlomu, na nichž bylo koncentrováno nejvíce uranového zrudnění. Jednalo se o žíly s označením M3, M4, M5, M11, M12 a M18. Jejich mocnost kolísala od 2 do 20 cm, výjimečně do 80 cm. Žíly jsou tvořeny tektonickým jílem, mylonitem, křemenem tří generací (mléčný, šedý rohovcovitý křemen geneticky spjatý s akumulacemi uranitu a nejmladší hřebenitý křemen až ametyst). Rudní minerály jsou vedle uranitu představovány chalkopyritem, hematitem, pyritem a arsenopyritem. Vzácně byly nalezeny také supergenní minerály Cu, Fe a Mn (žíla M11). Uranová mineralizace je zastoupena torbernitom, autunitem a akumulacemi masivních oxidů-hydroxy-hydrátů uranilu často ve směsi se silikáty uranilu, dříve běžně označovaných jako *gummity*, vzácně s relikty uraninitu. Akumulace supergenních minerálů byly nalézány v celém vertikálním průběhu ložiska a byly koncentrovány do oddělených rudních čoček (Veselý 1982). Na nejspodnějších otevřených



Obr. 1 Směrná chodba po žíle M18 v prostoru s výskytem Bi-mineralizace s hloubením a zbytkem vrátkového škrabáku pro dopravu rubaniny. Foto archiv autorů.



Obr. 2 Odžilek M18 nesoucí Bi-zrudnění (mocnost zhruba naznačena modrými přerušovanými čarami; jako měřítka použita tesařská kramle). Červenou barvou je vyznačen průběh prožilků šedého rudního křemene, žlutě pak polohy Bi-mineralizace. Foto archiv autorů.

patrech bylo zastiženo i méně alterované primární zrudnění, o čemž svědčí sporadické nálezy v haldovém materiálu v úrovni 3. horizontu. Zlomy druhého řádu jsou submeridionální až směru SV - JZ. Tyto žíly byly obdobného charakteru jako první jmenované, pouze obsahovaly více tektonického jílu a méně křemene. Z těchto struktur byly podrobněji sledovány žíly M16 a M17 o mocnosti 2 až 50 cm. Tektonické struktury třetího řádu vykazují směr V - Z. Žíla M7 představuje mladší strukturu posouvající křížovně sz. žíly až o dva metry (Veselý 1982).

Žíla M18, směru 330 - 335° s úklonem 60 - 75°, byla nejdůležitější rudní strukturou ložiska, která poskytla více než 50 % celkové těžby uranu. Žíla byla otevřena hornickými pracemi od 1. do 4. obzoru. V místech, kde byla mineralizovaná, vykazovala mocnost až 1 m. Strukov (1958) poukázal, že silná silicifikace (a také přítomnost aplitických žil) mohla být významným pozitivním faktorem ovlivňujícími distribuci uranového zrudnění. Druhým výhodným místem pro lokalizaci průmyslového uranového zrudnění bylo křížení žil směru SZ - JV (M4, M12, M18) s žílou M7 (SV - JZ). Na nejmladší struktuře, žíle M7, byla zjištěna jen mineralizace dislokovaná do vzdálenosti 6 m od křížení s žílou M18 (Veselý 1982).

Mineralogii ložiska Medvědin se dosud zabývaly práce Pauliše et al. (2005), kteří popisují z medvědinských hald uranofán; Plášila et al. (2006) popisující supergenní minerály REE; Plášila et al. (2008) popisující Bi-mineralizaci (ryzí bismut, bismutit, bismutit a eulytin) z 3. obzoru ložiska; a zejména pak souhrnné zpracování Plášila et al. (2009) zabývající se supergenními fázemi ze žíly M7. Nejnověji bylo přehledně minerály ložiska Medvědin popsány v popularizační práci Plášila, Sejkory (2010). Až doposud byly na ložisku Medvědin zjištěny následující minerální fáze (kromě minerálů žiloviny): agardit-(Y), autunit, bismut, bismutit, dewindtit, eulytin, fosfuranylit, churchit-(Y), kasolit, metaautunit, metatorbernit, naumanit, nová nepojmenovaná fáze $Pb(Ce,REE)_3(PO_4)_3(OH)_2 \cdot nH_2O$, parsonsit, plumbogummit, pseudomalachit, pyromorfit, ryzí bismut, saléit, torbernit, uraninit, uranofán a vandendriesscheit.

Charakteristika výskytu Bi-mineralizace

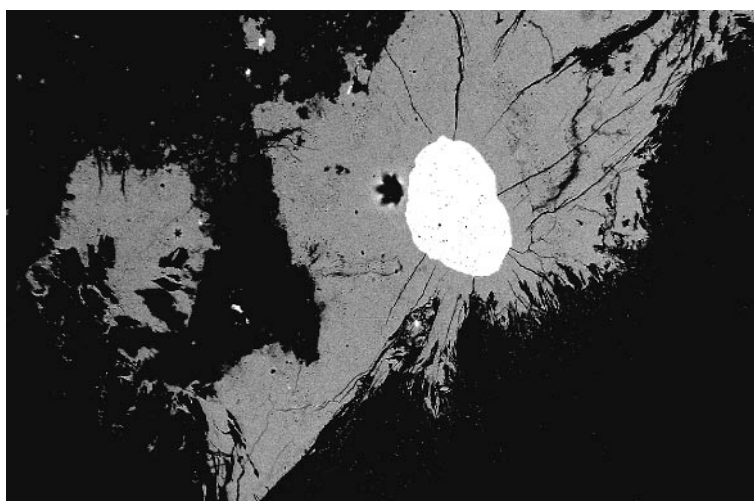
Výskyt Bi-mineralizace byl objeven jedním z autorů při průzkumu podzemních děl na úrovni štoly č. 1 na žíle M18 v prostoru křížení s žílou M7 (obr. 1). Ložisková a důlní situace je v popisovaném místě značně složitá, žíla M18 má četné odžilkky, přímo v místech křížení s mladší strukturou je pak dovrchní dobovkový komín, a směrem po žíle M18 hloubení, které však nekomunikuje s nižším horizontem. Bismutová mineralizace s walpurginem byla zjištěna na západní stěně chodby a je vázána na žilnou zónu nestálé mocnosti (10 - 40 cm - obr. 2), odmršťující se od hlavní žilné struktury. Samotná rudní zóna je silně tektonicky postižená se střídáním partií drčené křemenné žiloviny, rohovicového, mléčného (rudního) křemene a mladšího kříšťálu s vložkami okolních hornin, mylonitovou drtí a jílem. Materiál rudní zóny je impregnován a tmelen mladšími fázemi, nenápadnými *bismutovými okry* - bismutitem, hojným walpurginem a méně častým zeuneritem.

Metodika výzkumu

Povrchová morfologie vzorků byla sledována v dopadajícím světle pomocí optického mikroskopu Nikon SMZ1500 s digitální kamerou DXM1200F; její detaily pak v obrazu sekundárních elektronů na elektronovém sctanovacím mikroskopu Hitachi S3700-N (Národní muzeum, Praha).

Rentgenová prášková difrakční data studovaných fází byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití $CuK\alpha$ záření (40 kV, 40 mA). Práškové preparáty byly nanášeny v acetonové suspenzi na nosič zhotovený z monokrystalu křemíku a následně pak byla pořízena difrakční data ve step-scanning režimu (cca 0.01°, načítací čas 4.5 s/krok detektoru). Získaná data byla vyhodnocena pomocí softwaru ZDS pro DOS (Ondruš 1993) za použití profilové funkce Pearson VII. Zjištěná rentgenová prášková data byla indexována na základě teoretického záznamu vypočteného programem Lazy Pulverix (Yvon et al. 1977) z krystalových strukturních dat a parametry základních cel pak byly zpřesněny pomocí programu Burnhama (1962).

Krystal walpurginu, žluté barvy, o velikosti 0.24 × 0.11 × 0.07 mm byl nalepen na skleněný vlas a snímekován technikou rotačních ω -scanů na monokrystalovém difraktometru Oxford Diffraction Gemini s citlivým plošným CCD detektorem Atlas a kolimátorem Enhance fokusujícím $MoK\alpha$ záření na analyzovaný krystal. Základní buňka studovaného krystalu walpurginu z Medvědina byla zpřesněna z 2421 reflexí pomocí programu CrysAlis Pro (Agilent Technologies 2011) metodou nejmenších čtverců. Naměřená trojdimenzionální intenzitní data byla korigována na pozadí, Lorentz-polarizační korekci a také na absorpci záření krystalem (analytická korekce podle Clark, Reid 1995). Integrovaný dataset vykazoval interní R-faktor = 12.91 %. Vyšší faktor odpovídá kvalitě naměřených dat a dvojčatným překryvům reflexí. Strukturní model walpurginu, který byl publikován Mereiterem (1982), byl použit pro zpřesnění krystalové struktury pomocí programu Jana2006 (Petříček et al. 2006). Toto zpřesnění konvergovalo (68 zpřesňovaných parametrů) s finálním R-faktorem 9.79 % pro 1683 reflexí klasifikovaných jako pozorované (podle kritéria $I_{obs} > 3\sigma(I)$). Finální zpřesnění zahrnovalo též matici dvojčatění, získanou pomocí pro-



Obr. 3 Ryzí bismut (bílý) zatlačovaný bismutitem (šedý), Medvědin. BSE foto J. Sejkora, šířka obrázku 1200 μ m.

gramu Platon (Spek 2003, 2009), pomocí níž byly detekovány plně separované, částečně překryté a plně překryté reflexe náležející dvěma dvojčatným doménám.

Chemické složení popisovaných minerálních fází z Medvědína bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta, MU Brno) za podmínek: vlnové disperzní analýza, napětí 15 kV, proud 10 nA, průměr svazku 10 μm , standardy: andradit (Ca, Fe), baryt (Ba, S), vanadinit (Pb, V), InAs (As), sanidin (Si, Al, K), MgAl_2O_4 (Mg), ZnO (Zn), Bi (Bi), fluorapatit (P), spessartin (Mn) a U (U). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985). Nižší sumy chemických analýz jsou pravděpodobně vyvolány mikropórovitým charakterem analyzovaných agregátů a nezcela dokonalým povrchem leštěného nábrusu.

Charakteristika zjištěné mineralizace

Vzhledem k silnému tektonickému porušení žilné výplně a časté přítomnosti tektonického jílu, je většina vzorků dostupných pro výzkum reprezentována pouze fragmenty cm rozměrů, které se navíc obvykle dále rozpadají díky tektonickému porušení a popraskání.

Žilovina je představována šedivým až mléčným rudním křemenem, místy pak trhlinách a v dutinách mladším průsvitným až průhledným křemenem (s vývojem nevelkých krystalů). Zjištěná reliktní zrna primárního ryzího Bi obsahují jen minoritní obsahy Sb v rozmezí 0.15 - 0.36 hm. %, obvykle jsou zatlačovány šedými agregáty bismutitu (obr. 3); na rozdíl od mineralizace zjištěné Pláškem et al. (2008) agregáty zatlačující ryzí Bi neobsahují bismut. Kataklažovaná žilná výplň je často tmelena Bi-minerály - zejména mikrokrystalickým bismutitem, eulytinem a hrubě tabulkovitým walpurginem. Na vzorcích jsou často přítomny povlaky Fe/Mn oxidů a v dutinách byly ojediněle zjištěny i tabulkovité krystaly hematitu.

Charakteristika walpurginu a jeho chemické složení

V trhlinách a vzácněji i dutinách křemenné žiloviny walpurgin vytváří jasně žluté, neprůhledné tabulkovité krystaly s charakteristickým mastným až skelným leskem, které náhodně srůstají do bohatých krust na ploše až několika cm^2 (obr. 4) nebo vytvářejí i izolované komplikované srůsty tabulkovitých krystalů o velikosti do 5 mm (obr. 5).



Obr. 4 Bohaté krystalické agregáty walpurginu narůstající na trhlinu v křemenné žilovině, Medvědín. Foto P. Škácha, šířka obrázku 4 mm.



Obr. 5 Komplikovaná srůstlice tabulkovitých krystalů walpurginu narůstající na trhlinu v křemenné žilovině, Medvědín. Foto P. Škácha, šířka obrázku 3.5 mm.

Při studiu chemického složení walpurginu z Medvědína (tab. 1) byly v aniontu zjištěny vedle dominantního As i zvýšené obsahy P (0.31 - 0.51 *apfu*), které odpovídají uplatnění cca 20 (15 - 25) mol. % PO_4^{3-} v aniontu (obr. 6). Jeho empirický vzorec (průměr 3 bodových analýz) lze na bázi $(\text{As}+\text{P}+\text{Si}+\text{V}) = 2 \text{ apfu}$ vyjádřit jako $(\text{Bi}_{4.07}\text{Ca}_{0.02}\text{Al}_{0.02}\text{Zn}_{0.01})_{\Sigma 4.12}(\text{UO}_2)_{1.04}\text{O}_4(\text{AsO}_4)_{1.54}(\text{PO}_4)_{0.41}(\text{SiO}_4)_{0.03}(\text{VO}_4)_{0.02}]_{\Sigma 2.00} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Rentgenový difrakční výzkum walpurginu

Experimentální rentgenový práškový záznam walpurginu z Medvědína (tab. 2) odpovídá údajům publikovaným pro tuto minerální fázi s charakteristickým nevelkým posunem hodnot difrakčních maxim k nižším hodnotám; přítomnost maxim odpovídajících výše symetrickému polymorfnímu analogu ortowalpurginu (Krause et al. 1995) nebyla zjištěna. Zpřesněné parametry základní cely walpurginu z Medvědína jsou v tabulce 3 porovnány s publikovanými hodnotami parametrů pro minerály skupiny walpurgin (walpurgin, P-bohaté walpurginy, fosfo-

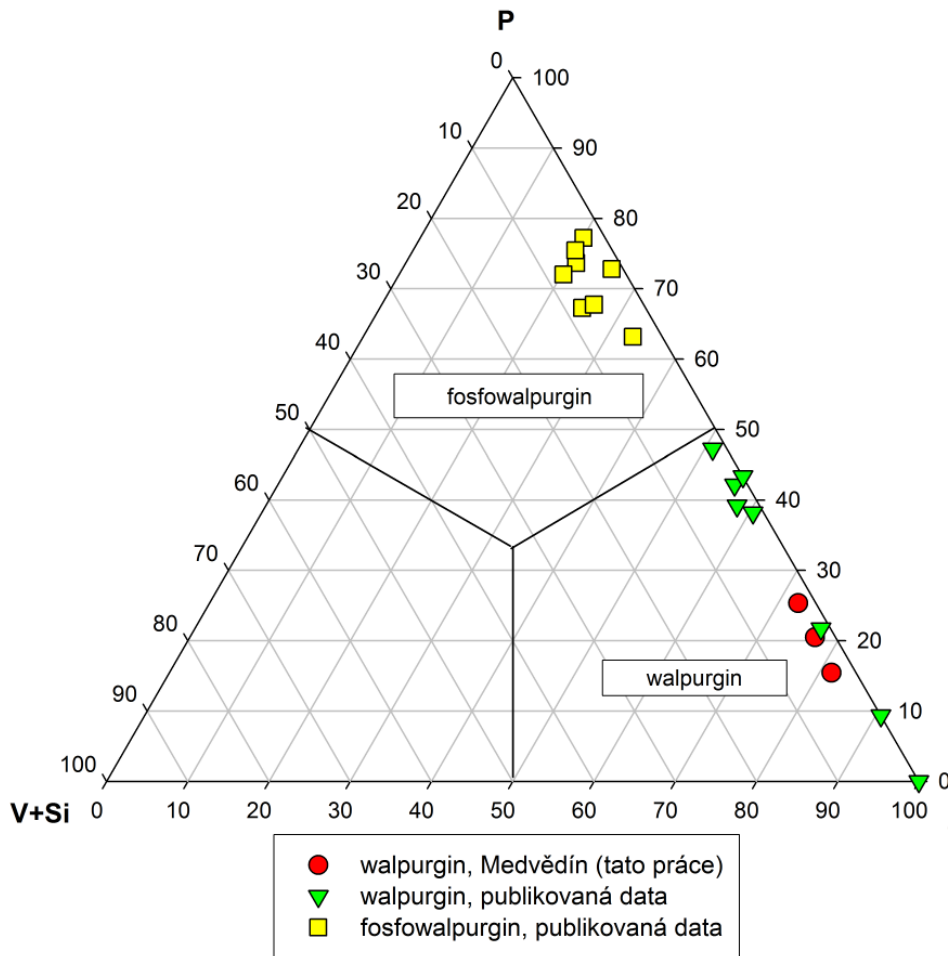
walpurgin); zřejmý je pokles hodnot jednotlivých mřížkových parametrů vyvolaný izomorfními obsahy P (Sejkora et al. 2002, 2004).

Detailní parametry týkající se monokrystalového difrakčního experimentu jsou uvedeny v tabulce 4, zjištěné mřížkové parametry odpovídají hodnotám uváděným pro tuto minerální fázi (tab. 3). Kromě reflexí, které pocházejí od dvojčatění walpurginu, nebyly v experimentálních datech nalezeny žádné reflexe, které by mohly náležet ortorombickému polymorfu - ortowalpurginu (Krause et al. 1995). Zpřesněné pozice atomů ve struktuře a atomové teplotní faktory jsou pak uvedeny v tabulce 5. Zpřesněná krystalová struktura walpurginu z Medvědína (obr. 7) odpovídá modelu publikovanému Mereiterem (1982). Na základě zpřesnění okupačních faktorů pro As a P v XO_4^{3-} tetraedrech, byl získán strukturální vzorec $\text{Bi}_4(\text{UO}_2)_3[\text{As}_{1.40}\text{P}_{0.60}]_{\Sigma 2.00}\text{O}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $Z = 1$, odpovídající tedy substituci ~ 30 % PO_4 . Získanou hodnotu je nutné brát vzhledem ke kvalitě dat s jistou rezervou, avšak řádově odpovídá hodnotám zjištěným pomocí elektronové mikrosondy.

Tabulka 1 Chemické složení walpurginu, eulytinu a nepojmenované fáze $(\text{BiO})_8(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_3(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ z Medvědína (hm. %)

	walpurgin				eulytin				$(\text{BiO})_8(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_3(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$			
	mean	1	2	3	mean	1	2	3	mean	1	2	3
CaO	0.07	0.07	0.10	0.04	0.10	0.15	0.00	0.16	0.14	0.16	0.17	0.09
FeO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.27	0.40	0.19	0.21	0.04	0.00	0.00	0.11
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.06	0.08	0.00
PbO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.31	0.07	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00
ZnO	0.07	0.11	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al_2O_3	0.05	0.07	0.09	0.01	0.26	0.71	0.06	0.00	0.18	0.17	0.21	0.14
Bi_2O_3	58.26	58.10	58.93	57.74	73.85	72.35	74.51	74.70	66.15	65.47	66.03	66.94
SiO_2	0.10	0.08	0.10	0.13	13.92	14.20	13.83	13.74	0.11	0.08	0.12	0.14
As_2O_5	10.87	10.32	10.78	11.50	1.37	1.04	1.46	1.63	3.31	3.24	3.34	3.35
P_2O_5	1.78	2.23	1.77	1.35	1.32	1.39	1.30	1.26	4.65	4.63	4.91	4.41
V_2O_5	0.14	0.13	0.14	0.14	0.09	0.17	0.00	0.08	1.30	1.28	1.37	1.26
UO_3	18.23	17.92	17.83	18.93	0.71	0.76	0.58	0.80	10.96	10.31	11.92	10.65
H_2O^*	2.21	2.23	2.20	2.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
total	91.78	91.26	92.04	92.05	92.09	91.48	91.98	92.80	86.87	85.40	88.13	87.07
Ca^{2+}	0.020	0.019	0.030	0.012	0.021	0.030	0.000	0.032	0.067	0.079	0.079	0.043
Fe^{2+}	0.000	0.000	0.000	0.000	0.042	0.063	0.030	0.033	0.014	0.000	0.000	0.042
Mg^{2+}	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.030	0.039	0.050	0.000
Pb^{2+}	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010	0.016	0.004	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn^{2+}	0.014	0.022	0.020	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al^{3+}	0.017	0.021	0.027	0.004	0.058	0.157	0.013	0.000	0.094	0.094	0.108	0.078
Bi^{3+}	4.070	4.023	4.150	4.037	3.614	3.492	3.675	3.678	7.712	7.749	7.380	8.032
ΣM	4.122	4.086	4.228	4.053	3.745	3.758	3.722	3.755	7.917	7.961	7.617	8.195
Si^{4+}	0.028	0.021	0.027	0.035	2.641	2.657	2.644	2.623	0.050	0.035	0.052	0.063
As^{5+}	1.539	1.449	1.539	1.630	0.136	0.101	0.146	0.162	0.782	0.777	0.756	0.816
P^{5+}	0.409	0.507	0.409	0.309	0.211	0.220	0.210	0.204	1.779	1.798	1.801	1.735
V^{5+}	0.024	0.023	0.025	0.026	0.011	0.022	0.000	0.010	0.389	0.389	0.391	0.386
ΣT	2.000	2.000	2.000	2.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
U_{6+}	1.037	1.011	1.022	1.078	0.028	0.030	0.023	0.032	1.041	0.994	1.085	1.041
H_2O	3.993	3.994	4.007	3.997	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

H_2O^* - obsah vypočtený na bázi teoretického obsahu 4 H_2O ve walpurginu; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi $(\text{As}+\text{P}+\text{V}+\text{Si}) = 2 \text{ apfu}$ (walpurgin) nebo 3 *apfu* (eulytin a nepojmenovaná fáze $(\text{BiO})_8(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_3(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$).



Obr. 6 As - P - V+Si graf pro minerály skupiny walpurginu (v molárních jednotkách).

Tabulka 2 Rentgenová prášková data walpurginu z Medvědína

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs.}</i>	<i>I_{obs.}</i>	<i>d_{calc.}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs.}</i>	<i>I_{obs.}</i>	<i>d_{calc.}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs.}</i>	<i>I_{obs.}</i>	<i>d_{calc.}</i>
0	1	0	10.145	100.0	10.135	2	2	0	2.735	32.6	2.735	2	4	0	1.9806	2.4	1.9805
1	0	0	6.659	12.7	6.657	1	1	-2	2.735	32.6	2.734	3	-1	-2	1.9722	3.6	1.9728
1	-1	0	5.666	26.8	5.663	1	0	-2	2.689	2.1	2.688	2	-4	-1	1.9403	2.2	1.9407
1	1	0	5.472	14.0	5.470	0	3	1	2.581	9.2	2.580	1	5	0	1.9199	20.0	1.9191
0	2	0	5.067	28.6	5.068	0	0	2	2.518	4.8	2.518	3	-3	0	1.8875	15.3	1.8876
1	0	-1	4.937	24.2	4.936	2	1	-2	2.4956	2.8	2.4945	2	3	1	1.8604	17.1	1.8600
1	1	-1	4.755	0.2	4.758	2	-1	1	2.4160	21.9	2.4157	2	-3	-2	1.8523	25.6	1.8523
1	-2	0	4.106	6.4	4.107	1	-4	0	2.3984	23.4	2.3983	3	-1	1	1.8137	6.1	1.8137
0	2	-1	3.987	11.6	3.986	2	3	0	2.3281	4.6	2.3276	3	0	1	1.8097	4.7	1.8097
1	2	0	3.961	5.2	3.961	3	1	-1	2.3249	7.2	2.3248	2	1	-3	1.8008	5.6	1.8012
1	0	1	3.473	4.5	3.472	1	3	1	2.2520	10.5	2.2526	4	0	-1	1.7771	9.0	1.7770
1	-1	1	3.454	10.2	3.454	1	-2	-2	2.2033	6.9	2.2033	0	5	-2	1.7577	48.7	1.7572
2	0	-1	3.376	40.0	3.375	3	-1	0	2.1848	20.6	2.1850	2	-2	2	1.7266	2.4	1.7268
2	1	-1	3.295	15.0	3.296	2	3	-2	2.1703	7.6	2.1710	1	3	-3	1.7250	3.6	1.7250
1	-2	-1	3.275	19.5	3.276	1	0	2	2.1216	9.6	2.1215	4	2	-1	1.6918	28.9	1.6925
0	2	1	3.265	41.8	3.265	0	4	1	2.1022	1.9	2.1031	2	1	2	1.6682	4.1	1.6686
2	1	0	3.128	42.1	3.128	2	-3	1	2.0880	2.5	2.0882	2	4	1	1.6506	13.9	1.6503
2	-1	-1	3.117	20.9	3.116	2	-2	-2	2.0880	2.5	2.0872	0	3	-3	1.6373	4.5	1.6374
1	-2	1	3.097	22.3	3.098	3	-2	0	2.0618	12.5	2.0614	4	1	0	1.6326	2.3	1.6325
1	3	-1	3.032	23.7	3.031	0	5	0	2.0265	8.6	2.0270	0	4	2	1.6326	2.3	1.6324
2	2	-1	2.941	3.1	2.939	1	1	2	2.0056	7.1	2.0061	1	6	0	1.6223	5.3	1.6228
2	-2	0	2.833	2.6	2.831	3	2	-2	2.0001	16.4	2.0005						

Tabulka 3 Mřížkové parametry minerálů skupiny walpurginu (pro triklinickou prostorovou grupu P-1)

	(PO ₄)	(SiO ₄)	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]	
Medvědin	1	20	2	7.1141(6)	10.3439(8)	5.4854(6)	101.333(7)	110.538(6)	88.031(7)	370.37(7)
Medvědin	2	~30	0	7.1199(9)	10.3894(15)	5.4935(8)	101.479(11)	110.630(13)	88.036(12)	372.41(9)
Smrkovec	3	38	1	7.124(3)	10.392(5)	5.492(2)	101.50(3)	110.84(3)	88.09(4)	372.1(4)
Smrkovec	4	75	2	7.060(3)	10.238(4)	5.464(3)	101.22(4)	109.93(3)	87.93(4)	364.0(3)
Jáchymov	5	?	?	7.111(4)	10.38(1)	5.495(2)	101.48(1)	110.72(1)	88.044(9)	371.5
Cínovec	6	3	9	7.138(3)	10.430(6)	5.495(5)	101.54(5)	110.97(4)	88.15(4)	373.9(6)
Schneeberg	7	0	0	7.136(3)	10.436(5)	5.495(2)	101.55(3)	110.86(3)	88.21(3)	374.3
Schneeberg	8	0	0	7.135(2)	10.462(4)	5.494(1)	101.47(2)	110.82(2)	88.20(2)	374.0
Harrachov	9	0	0	7.128(3)	10.414(4)	5.492(3)	101.58(3)	110.78(3)	88.15(3)	373.0(3)

1 - tato práce *P; 2 - tato práce *M; 3 - Sejkora et al. (2002); 4 - Sejkora et al. (2004); 5 - Ondruš et al. (1997); 6 - Sejkora et al. (2009); 7 - Mereiter (1981); 8 - Mereiter (1982); 9 - Sejkora et al. (1994).

Obsahy (PO₄) a (SiO₄) jsou uvedeny v molárních % obsazení aniontové pozice; *P data zpřesněná z práškových difrakčních dat; *M data zpřesněná z monokrystalových difrakčních dat.

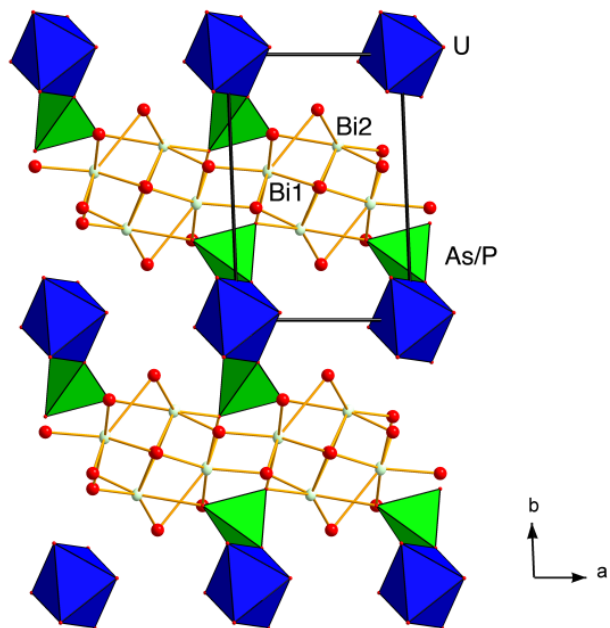
Tabulka 4 Krystalografické údaje pro walpurgin z Medvědína, experimentální detaily a statistické ukazatele zpřesnění struktury

Strukturální vzorec	Bi ₄ (UO ₂)O ₄ [(As _{1.40} P _{0.60}) _{Σ2.00} O ₄](H ₂ O) ₂
Prostorová grupa	P-1
Mřížkové parametry (počet reflexí)	2421
a, b, c [Å]	7.1199(9), 10.3894(15), 5.4935(8)
α, β, γ [°]	101.479(11), 110.630(13), 88.036(12)
V (Å ³)	372.41(9)
Z	1
Hustota (calc.) [g/cm ³]	6.48
Abs. koeficient μ (mm ⁻¹), typ korekce	66, analytická
T _{min} /T _{max}	0.012/0.109
Velikost krystalu [mm]	0.235×0.113×0.067
RTG záření, λ [Å]	MoKα, 0.71073
Úhlový rozsah měření [°]	3.053 – 29.095
Rozsah h, k, l	-9<h<9, -13<k<14, -7<l<7
Typ měření, šíře framu [°], expoziční doba [s]	ω, 0.75, 120
Reflexí měřeno celkem	4581
Reflexí nezávislých/pozorovaných [I _{obs} > 3σ(I)]	1834/1099
Kompletnost dat [%], R _{int}	99.88, 0.1291
Počet parametrů	67, 0, 0
Váhové schéma	σ, w = 1/(σ ² (I) + 0.004I ²)
R _{obs} ² , wR _{obs}	0.0978, 0.1931
R _{all} ² , wR _{all}	0.1341, 0.2032
Goodness-of-fit (S) on F _{obs} ² /on F _{all} ²	2.31/1.87
Diferenční fourierské max./min. [e/Å ³]	16.66/ -8.42

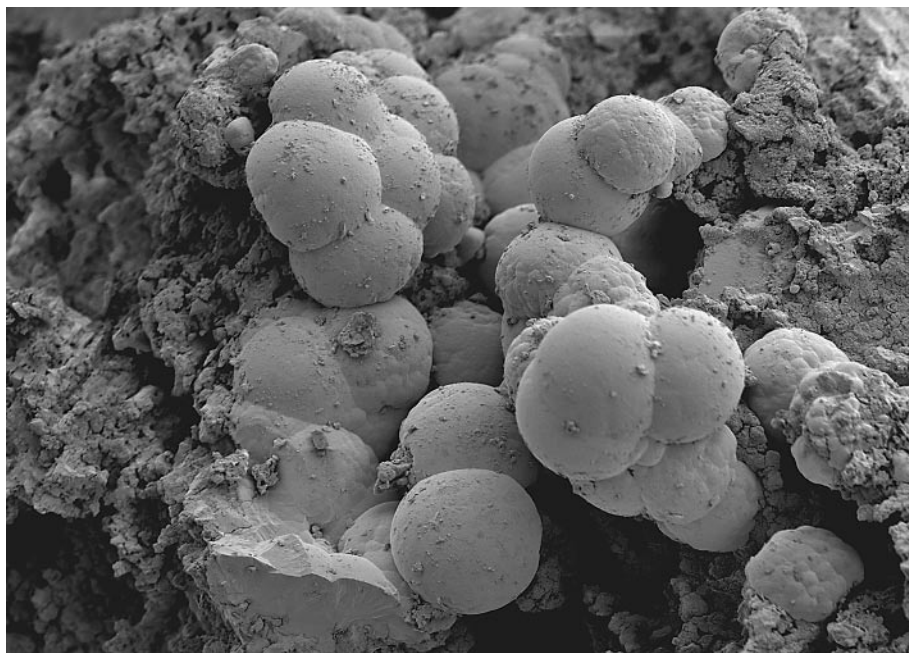
Tabulka 5 Zpřesněné pozice atomů ve struktuře walpurginu z Medvědína

Atom	x	y	z	U _{eq} / U _{iso} [*]	BV
U	0	0	0	0.0224(9)	6.2(2)
Bi1	0.2099(3)	0.5592(2)	0.9445(3)	0.0220(6)	3.0(1)
Bi2	0.3842(3)	0.3428(2)	0.3946(3)	0.0214(6)	3.1(1)
As/P [§]	-0.0342(8)	-0.2394(6)	0.576(1)	0.0118(9)	5.1(2)
O1	0.246(5)	0.027(4)	0.217(7)	0.046(1)*	1.8(1)
O2	0.132(4)	0.422(3)	0.142(5)	0.010(6)*	2.4(1)
O3	0.495(5)	0.501(3)	0.750(5)	0.025(7)*	2.2(1)
O4	0.128(4)	0.364(3)	0.603(5)	0.018(7)*	1.85(8)
O5	-0.243(4)	0.301(3)	0.632(6)	0.023(7)*	1.75(9)
O6	-0.107(5)	0.159(3)	0.265(6)	0.035(9)	1.9(1)
O7	0.087(5)	0.141(3)	0.773(7)	0.037(9)	1.9(1)
O8 (H ₂ O)	0.507(5)	0.791(4)	0.057(7)	0.04(1)*	0.1(1)

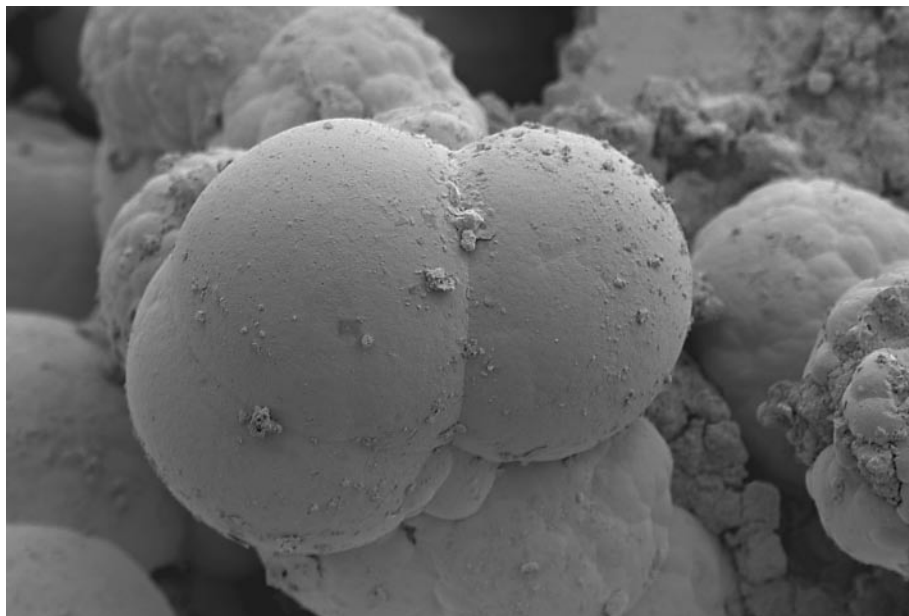
* atomy byly upřesněny izotropně. § okupance As/P upřesněna jako 0.70(3)/0.30(3). BV - součet bond-valencí



Obr. 7 Krystalová struktura walpurginu z Medvědína. Struktura je tvořena řetězci uranylových pentagonálních bipyramid (modré) a As/P tetradrů (zelené). V kanálech mezi nimi jsou uloženy Bi^{3+} kationty (světle zelené) a molekuly H_2O (červené). Černou silnou čarou jsou vyznačeny kontury základní buňky.



Obr. 8 Polokulovité agregáty eulytinu narůstající na křemennou žilovinu, Medvědína. SE foto J. Sejkora, šířka obrázku 600 μm .



Obr. 9 Hladký povrch polokulovitých agregátů eulytinu, Medvědína. SE foto J. Sejkora, šířka obrázku 200 μm .

Další zjištěné minerální fáze

Eulytin

Eulytin ve studované mineralizaci vytváří průsvitné ledvinité, polokulovité až kulovité agregáty o velikosti do 1 mm (obr. 8), velmi světle žlutozelené barvy s charakteristicky hladkým povrchem (obr. 9). Vystupuje na trhlínách křemenné žiloviny v asociaci s bismutitem a walpurginem; vzácněji byly pozorovány agregáty eulytinu srůstající s nepojmenovanou fází $(\text{BiO})_8(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_3(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Rentgenová prášková data eulytinu z Medvědína (tab. 6) velmi dobře odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi i teoretickému záznamu vypočtenému ze strukturních dat uvedených v práci Liu a Kuo (1997). Zpřesněný parametr základní cely je pak v tabulce 7 porovnán s publikovanými údaji pro tento minerální druh.

Pro chemické složení studovaného eulytinu z Medvědína (tab. 1) jsou charakteristické minoritní obsahy řady prvků, které výrazně komplikují ideální vzorec udávaný jako $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$. V kationtu vedle dominantního Bi s obsahy v rozmezí 3.49 - 3.68 *apfu* byly zjištěny minoritní obsahy Al, Fe, U, Ca a Pb; celkové obsazení této pozice 3.75 - 3.79 *apfu* je zřetelně nižší než teoretická hodnota 4 *apfu*. Zjištěný deficit v kationtu eulytinu z Medvědína do značné míry odpovídá izomorfnímu zastoupení $(\text{SiO}_4)^4$ skupiny v aniontu skupinami $(\text{TO}_4)^3$ - určeny zde byly zejména obsahy P (do 0.16 *apfu*) a As (do 0.22 *apfu*). Empirický vzorec (průměr 3 bodových analýz) eulytinu z Medvědína je možno na bázi (Si+P+As+V) = 3 *apfu* vyjádřit jako $(\text{Bi}_{3.62}\text{Al}_{0.06}\text{Fe}_{0.04}\text{U}_{0.03}\text{Ca}_{0.02}\text{Pb}_{0.01})_{\Sigma 3.78} [(\text{SiO}_4)_{2.64}(\text{PO}_4)_{0.21}(\text{AsO}_4)_{0.14}(\text{VO}_4)_{0.01}]_{\Sigma 3.00}$.

Bismutit

Bismutit vytváří tmavě šedé agregáty o velikosti až několik mm v okolí reliktvů ryzího bismutu v křemenné žilovině (obr. 3); častěji však vystupuje spolu s eulytinem a walpurginem jako součást žlutých, zelenavě žlutých až naoranžověle žlutých práškovitých agregátů o velikosti do 1 cm na trhlínách křemenné žiloviny.

Rentgenová prášková data bismutitu z Medvědína (tab. 8) dobře odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi, obecně je ale absolutní intenzita jednotlivých difrakčních maxim nepřilíš vysoká a všechna maxima vykazují vysoké hodnoty FWHM („pološířky“). Bismutit byl původně považován za tetragonální minerál ($a = 3.867$, $c = 13.686$) s prostorovou grupou $I4/mmm$ (Lagercrantz, Sillén 1947); později bylo zjištěno na základě optických vlastností a pomocí elektronové difrakce, že symetrie bismutitu je pravděpodobně jen ortorombická s hodnotami $a \sim b$ (viz Sejkora, Řídkošil 1994). Nově ortorombickou symetrii (prostorová grupa $Imm2$) bismutitu potvrdil Grice (2002), který uvádí mřížkové parametry $a = 3.865(2)$, $b = 3.862(2)$, $c = 13.675(6)$. Vzhledem k velmi blízkým hodnotám parametrů a a c a nedokonalé krystalickému stavu studovaného bismutitu z Medvědína nebylo možno experimentálně zjištěná data korektně zpřesnit pro ortorombickou základní cely; zpřesněné parametry pro tetragonální cely, $a = 3.8792(7)$, $c = 13.765(5)$ Å, $V = 207.13(9)$ Å³ odpovídají údajům uváděným pro bismutit v pracích Lagercrantz a Sillén (1947), Nefedov (1956), Sahama a Lehtinen (1968), Prachař (1988), Sejkora a Řídkošil (1994).

Při studiu chemického složení bismutitu byly zjištěny obsahy cca 88 - 90 hm. % Bi_2O_3 doprovázené jen nepravidelnými minoritními obsahy Sb, As a Cu do 0.1 - 0.2 hm. %, což dobře odpovídá teoretické hodnotě 91.37 hm. %

Tabulka 6 Rentgenová prášková data eulytinu z Medvědína

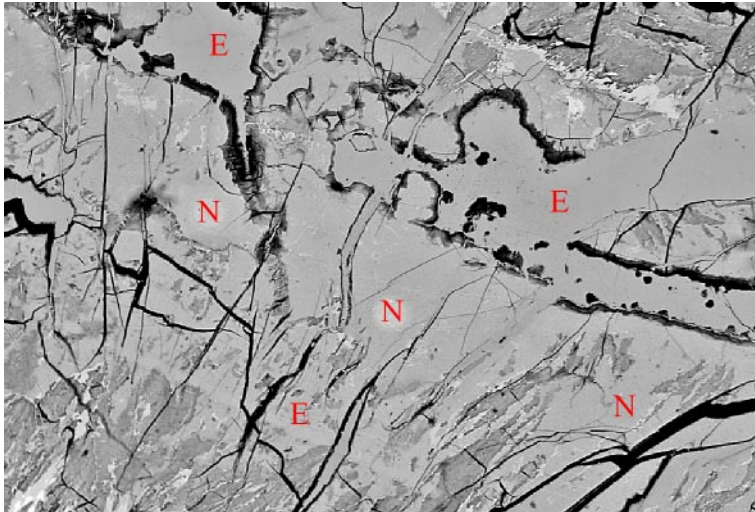
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$
1	1	2	4.208	66	4.208
2	2	0	3.644	4	3.644
3	1	0	3.259	91	3.260
3	2	1	2.755	100	2.755
4	0	0	2.577	12	2.577
2	2	4	2.1039	52	2.1040
4	3	1	2.0213	52	2.0215
5	3	0	1.7677	19	1.7677
5	3	2	1.6721	44	1.6721
6	2	0	1.6298	13	1.6298
5	4	1	1.5905	21	1.5905
6	3	1	1.5198	14	1.5198
4	4	4	1.4877	6	1.4878
5	4	3	1.4577	19	1.4577
7	2	1	1.4027	7	1.4027
6	4	2	1.3773	4	1.3774
7	3	2	1.3091	5	1.3091
7	4	1	1.2688	8	1.2688
6	5	3	1.2321	8	1.2320
2	2	8	1.2148	2	1.2148

Tabulka 7 Mřížkové parametry eulytinu (pro kubickou prostorovou grupu $I-4_3d$)

lokality	reference	a [Å]	V [Å ³]
Medvědína	tato práce	10.3076(1)	1095.13(3)
Medvědína	Plášil et al. (2008)	10.296(3)	1091.6(9)
Jáchymov	Sejkora (1992)	10.3146(6)	1097.19
synt.	Liu, Kuo (1997)	10.2867(5)	1088.5
synt.	Segal et al. (1966)	10.300	1092.7

Tabulka 8 Rentgenová prášková data bismutitu z Medvědína

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$
0	0	2	6.870	4.1	6.882
1	0	1	3.729	35.9	3.734
0	0	4	3.440	1.6	3.441
1	0	3	2.965	100.0	2.962
1	1	0	2.743	66.4	2.743
1	1	2	2.548	7.0	2.548
0	0	6	2.2953	4.4	2.2941
1	1	4	2.1461	31.4	2.1449
2	0	0	1.9382	67.5	1.9396
2	0	2	1.8647	3.4	1.8669
1	1	6	1.7614	40.6	1.7598
0	0	8	1.7200	8.5	1.7206
2	0	4	1.6903	0.3	1.6897
2	1	3	1.6226	49.0	1.6227
2	2	0	1.3726	10.8	1.3715
2	2	2	1.3458	0.3	1.3450
2	1	7	1.3002	5.8	1.3009
3	0	3	1.2438	11.5	1.2446
3	1	0	1.2268	11.9	1.2267



Obr. 10 Agregáty eulytinu (E) srůstající s nepojmenovanou fází $(\text{BiO})_8(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_3(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (N), Medvědin. BSE foto J. Sejkora, šířka obrázku 400 μm .

Bi_2O_3 v ideálním vzorci bismutitu $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$.

Nepojmenovaná fáze $(\text{BiO})_8(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_3(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Při podrobném studiu materiálu z Medvědinu na elektronovém mikroanalyzátoru byla v jednom nábrusu zjištěna minerální fáze vytvářející mikroskopické nepravidelné agregáty (obr. 10). Vzhledem k jejím minimálním rozměrům (do 100 μm) a srůstům s eulytinem a bismutitem nebylo možno pro tento minerál získat rentgenová prášková data.

Chemické složení tohoto minerálu (tab. 1) neodpovídá stechiometrii žádného dosud známého minerálního druhu v systému Bi-U-(P,As,V) ani Bi-(P,As,V). Vzhledem ke zjištěnému molárnímu poměru Bi : U : T = 8 : 1 : 3 je v tomto minerálu vysoce pravděpodobné uplatnění skupiny $(\text{BiO})^+$, analogické krystalové struktúře walpurginu. Za výše zmíněného předpokladu chemické složení dobře odpovídá idealizovanému vzorci $(\text{BiO})_8(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_3(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$. V kationtu dominantní Bi (7.38 - 8.03 *apfu*) je doprovázen jen minoritními obsahy Ca, Fe, Mg a Al; v aniontu jsou pak vedle převažujícího P (1.71 - 1.80 *apfu*) výrazněji zastoupeny i As (do 0.82 *apfu*) a V (do 0.39 *apfu*). Empirický vzorec této nepojmenované fáze (průměr 3 bodových analýz) je možno na bázi (P+As+V+Si) = 3 *apfu* vyjádřit jako $(\text{Bi}_{7.71}\text{Al}_{0.09}\text{Ca}_{0.07}\text{Mg}_{0.03}\text{Fe}_{0.01})_{\Sigma 7.91}\text{O}_{7.71}(\text{UO}_2)_{1.04}[(\text{PO}_4)_{4.178}(\text{AsO}_4)_{0.78}(\text{VO}_4)_{0.39}(\text{SiO}_4)_{0.05}]_{\Sigma 3.00}(\text{OH})_{1.19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat za spolupráci při laboratorním studiu B. Ekrtovi (Národní muzeum, Praha). Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národního muzea a grantové agentury České republiky (P204/11/0809).

Literatura

Burnham Ch. W. (1962): Lattice constant refinement. - *Carnegie Inst. Washington Year Book* **61**, 132-135.
 Clark R. C., Reid J. S. (1995): The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals. - *Acta Cryst.* **A51**, 887-897.
 Grice J. D. (2002): A solution to the crystal structures of bismutite and beyerite. - *Can. Mineral.* **40**, 693-698.
 Klomínský J. (1969): Krkonoško-jizerský granitoidní masív. - *Sbor. geol. Věd., Ř. G.* **15**, 1-134.

Krause W., Effenberger H., Brandstätter F. (1995): Orthowalpurkite, $(\text{UO}_2)\text{Bi}_4\text{O}_4(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from the Black Forest, Germany. - *Eur. J. Mineral.* **7**, 1313-1324.
 Lagercrantz A., Sillén L. G. (1947): On the crystal structure of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (bismutite) and $\text{CaBi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)_2$ (beyerite). - *Arkiv f. Kemi, Miner. o Geol.* **25A**, 20.
 Liu H., Kuo C. (1997): Crystal structure of bismuth(III) silicate, $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$. - *Zeit. Kristall.* **212**, 48.
 Mereiter K. (1981): Die Kristallstrukturen von Atelestit und Walpurgin. - *Fortsch. Miner.* **29**, 126-127.
 Mereiter K. (1982): The crystal structure of walpurgite, $(\text{UO}_2)\text{Bi}_4\text{O}_4(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. - *Tschermaks miner. petr. Mitt.* **30**, 129-139.
 Nefedov E. I. (1956): Novyje dannyye o bismutite. - *Inform. Sbor. VSEGEI* **3**, 80-82.
 Ondruš P. (1993): ZDS - A computer program for analysis of X-ray powder diffraction patterns. - *Materials Science Forum*, 133-136, 297-300, EPDIC-2. Enche-de.
 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.
 Pauliš P., Kopecký S., Novák F. (2005): Uranofán z ložiska uranových rud Medvědin u Špindlerova Mlýna. - *Opera Corcontica* **42**, 69-72.
 Pazderský J. (1999): Poodhalená tajemství Krkonoš. - *Krkonoše*, 36-37.
 Petříček V., Dušek M., Palatinus L. (2006): Jana2006. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic. jana.fzu.cz
 Plášil J., Sejkora J. (2010): Minerály uranového ložiska Medvědin (Horní Mísečky), Krkonoše. - *Minerál* **18**, 2, 99-105.
 Plášil J., Sejkora J., Čejka J., Škacha P., Goliáš V. (2009): Supergene mineralization of the Medvědin uranium deposit, Krkonoše Mountains, Czech Republic. - *J. Geosci.* **54**, 15-56.
 Plášil J., Sejkora J., Goliáš V. (2008): Bi mineralizace z uranového ložiska Medvědin u Špindlerova Mlýna. - *Opera Corcontica* **45**, 5-11.
 Plášil J., Sejkora J., Škoda R., Goliáš V. (2006): Supergene Y, REE minerals from the Medvědin deposit, The Krkonoše (Giant) Mts., Czech Republic. - *Miner. Pol. (Special papers)* **28**, 181-183.

- Pluskal O. (1993): Zdroje uranu v České republice (světový trh s uranem a Česká republika, 2. část). - Skriptum PřF UK, Praha, 1-99.
- 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, pp 104-106.
- Prachař I. (1988): Výskyt bismutu, bismutitu, kettneritu a zavarickitu v Horní Krupce. - *Věst. Ústř. Úst. geol.* **63**, 109-112.
- Sahama T. G., Lehtinen M. (1968): Bismutite of the granite pegmatites of Zambesia, Mozambique. - *Coll. Geol. Soc. Finn.* **40**, 145-150.
- Segal D. J., Santoro R. P., Newham R. E. (1966): Neutron diffraction study of $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$. - *Zeit. Kristall.* **123**, 73-76.
- Sejkora J. (1992): Mineralogie oxidických fází s bismutem. - MS, Dipl. práce, Přír. fakulta, Univ. Karlova, Praha.
- Sejkora J., Čejka J., Hloušek J., Novák M., Šrein V. (2004): Phosphowalpurkite, the (PO_4) -dominant analogue of walpurkite, from Smrkovec, Slavkovský Les Mountains, Czech Republic. - *Can. Mineral.* **42**, 963-972.
- Sejkora J., Čejka J., Hloušek J., Šrein V., Novotná M. (2002): Phosphatian walpurkite from Smrkovec, the Slavkovský Les Mts. (the Czech Republic): its description and physico-chemical characteristic. - *N. Jb. Miner., Mh.*, **8**, 353-367.
- Sejkora J., Řídkošil T. (1994): Bismutit z Harrachova - Rýžoviště ve srovnání s dalšími nálezy z Českého masívu. - *Opera Corcontica* **31**, 149-153.
- Sejkora J., Škoda R., Škácha P., Bureš B., Dvořák Z. (2009): Nové mineralogické nálezy na Sn-W ložisku Cínovec v Krušných horách (Česká republika). - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **17/2**, 23-30.
- Sejkora J., Veselovský F., Šrein V. (1994): The supergene mineralization of uranium occurrence Rýžoviště near Harrachov (Krkonoše Mts., Czech Republic). - *Acta Mus. Nat. Pragae, Ser. B, Hist. Nat.* **50**, 55-91.
- Spek A. L. (2003): Single-crystal structure validation with the program PLATON. - *J. Appl. Cryst.* **36**, 7-13.
- Spek A. L. (2009): Structure validation in chemical crystallography. - *Acta Cryst.* **D65**, 148-155.
- Strukov N. G. (1958): Geologická zpráva k uzavírce ložiska. - MS, Archiv Diamo s.p., Správa uran. lož., o.z., Příbram, 1-15.
- Veselý T. (1982): Malá uranová ložiska v krystalinických jednotkách Českého masívu. Část III.: Region severozápadních a severních Čech. - *Geol. Hydrometalurg. Uranu* **6**, 3-46.
- Winchester J. A., Patočka F., Kachlík V., Melzer M., Nawakowski C., Crowley Q. G., Floyd P. A. (2003): Geochemical discrimination of metasedimentary sequences in the Krkonoše-Jizera terrane (West Sudetes, Bohemian Massif): paleotectonic and stratigraphic constraints. - *Geol. Carpath.* **54**, 267-280.
- Yvon K., Jeitschko W., Parthé E. (1977): Lazy Pulverix, a computer program for calculation X-ray and neutron diffraction powder patterns. - *J. Appl. Cryst.* **10**, 73-74.