

# Výskyt schröckingeritu na fluoritovém ložisku Vrchoslav v Krušných horách (Česká republika)

## The occurrence of schröckingerite at the Vrchoslav fluorite deposit in the Krušné hory Mountains (Czech Republic)

MARTIN ŠTEVKO<sup>1)</sup>, PETER BAČÍK<sup>1)</sup>, DANIEL OZDÍN<sup>1)</sup>, MIROSLAV ZEMAN<sup>2)</sup> A JOSEF JONÁŠ<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Katedra mineralógie a petrológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava

<sup>2)</sup> Štrauchova 1043, 506 01 Jičín

<sup>3)</sup> Dolní 177, 417 41 Krupka

ŠTEVKO M., BAČÍK P., OZDÍN D., ZEMAN M., JONÁŠ J. (2010): Výskyt schröckingeritu na fluoritovém ložisku Vrchoslav v Krušných horách (Česká republika). - *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **18/2**, 99-105. ISSN: 1211-0239.

### Abstract

Schröckingerite was found in the abandoned 5. květen adit of the Vrchoslav hydrothermal fluorite deposit, the Krušné hory Mountains, northern Bohemia, Czech Republic. It forms green-yellow globular to irregular crystalline aggregates with pearly luster up to 3 mm in diameter on the fragments of rocks and walls of adit. Schröckingerite aggregates are formed by small thin tabular crystals up to 0.07 mm with obviously parallel orientation. Rarely in association with schröckingerite there also were bright orange powdery aggregates of natrozippeite observed. The unit-cell parameters of schröckingerite refined from powder X-ray data are:  $a = 9.6279(9)$  Å,  $b = 9.6303(9)$  Å,  $c = 14.3868(11)$  Å,  $\alpha = 91.360(9)^\circ$ ,  $\beta = 92.292(10)^\circ$ ,  $\gamma = 120.191(6)^\circ$  and  $V = 1150.59(6)$  Å<sup>3</sup>. In the infrared spectrum of schröckingerite, the bands of  $(\text{CO}_3)^{2-}$ ,  $(\text{SO}_4)^{2-}$  and  $(\text{UO}_2)^{2+}$  groups as well as molecular  $\text{H}_2\text{O}$  were identified. The  $\langle \text{U-O} \rangle$  bond-lengths with values of 1.762 Å, 1.778 Å and 1.769 Å depending on the empirical formula used were calculated from the wavenumber of uranyl bands. Schröckingerite was formed as a sub-recent supergene phase in relatively dry environment from the solutions produced by weathering of the primary U phases (uraninite) associated probably with Nb-Ta minerals in granite and rare pyrite and their interaction with calcite and wall rocks.

**Key words:** schröckingerite, uranyl, X-ray powder data, IR absorption spectra, Vrchoslav fluorite deposit, Czech Republic

### Úvod

Schröckingerit  $\text{NaCa}_3(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3(\text{SO}_4)\text{F}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  bol prvý krát opísaný zo žily Évangélista v Jáchymove (Schrauf 1873). Okrem Jáchymova ďalší výskyt schröckingeritu v Českej republike uvádza bez bližšej charakteristiky Kruša (1977) zo šachty K. H. Borovský (Rožná I) na uránovom ložisku Rožná na základe vzorky zo zbierok VŠB v Ostrave. Neskôr bol výskyt schröckingerit na ložisku Rožná zistený nad 16. obzorom šachty Jasan (Rožná II) v asociácii spolu s andersonitom (Pauliš et al. 1994). Novšie bol schröckingerit identifikovaný v asociácii spolu s čejkaitom a andersonitom aj na 24. obzore šachty Rožná I (Sejkora et al. 2008a). V Příbrami bol schröckingerit opísaný z haldového materiálu šachty č. 21 (Sejkora, Čejka 2002) a z haldy šachty č. 16 (Plášil et al. 2008). V asociácii spolu s liebigitom bol schröckingerit zistený aj na ložisku Zálesí (Pauliš et al. 2005; Sejkora et al. 2008b). Recentný pôvod má výskyt schröckingeritu v asociácii s uranofánom, liebigitom a ďalšími dvomi amorfnými sekundárnymi minerálmi uránu z ciest v Klatovách, pri stavbe ktorých bol použitý materiál z uránového ložiska Ustaleč (Nekl, Goliáš 2002). Prehľad ďalších lokalít schröckingeritu v Českej republike je uvedený v práci Pauliš et al. (2007).

Cieľom tohto príspevku je mineralogická charakteristika schröckingeritu z novej lokality v Českej republike, z ložiska Vrchoslav.

### Lokalizácia a geológicko-mineralogické pomery výskytu

Fluoritové ložisko Vrchoslav sa nachádza na jv. svaahu kóty Preiselberg, ~ 1.6 km na SSZ od obce Vrchoslav v Krušných horách. Geograficky je súčasťou rudného revíru Krupka (Sejkora, Breiter 1999). Ložisko bolo v roku 1951 sprístupnené celkovo 8 štôľami, pričom z hlavnej štôľne 5. květen bola vyrazená slepá jama a v roku 1952 sa začalo s ťažbou fluoritu. Ťažba bola pre vyčerpanie zásob ukončená v roku 1969. Celkovo sa na ložisku Vrchoslav vyťažilo 320 tis. ton fluoritu (Fengl 1995). Po skončení ťažby fluoritu bola štôľňa 5. květen využitá na banský prieskum Sn-W a Mo zrudnenia v hlbších partiách preiseiberskej kupoly a žilných systémov medzi Preiselbergom a Komáří Hůrkou. V roku 1970 boli prieskumnými prácami nafárané dve pásma s výraznou molybdenitovou mineralizáciou, ktoré boli overované slednými chodbami (Tichý 1981, 1987, 1991). Celkové vypočítané zásoby Mo na úrovni štôľne 5. květen sú 5.8 kt žiloviny s priemerným obsahom 0.48 % Mo (Eisenreich, Breiter 1993).

Fluoritové žily sú vyvinuté najmä v rýolitoch a granitových porfýroch v menšej miere aj v preiseiberskom granitovom telese (Eisenreich, Breiter 1993; Fengl 1995). Rýolity (tzv. teplický rýolit) a granitové porfýry sú súčasťou karbónskej (westfál-stefan) altenbersko-teplíckej kaldery (Breiter 1997). Do prostredia hornín altenbersko-teplíckej kaldery neskôr intrudovali mladšie preiseiberské a cíno-

vecké granitoidy, na ktoré je viazaná Sn-W-Mo mineralizácia (Eisenreich, Breiter 1993). Minerálne zloženie fluoritových žíl na ložisku Vrchoslav je pomerne jednoduché. Okrem fluoritu je zastúpený ešte, kremeň, barit a hematit (Fengl 1995). Z rudných minerálov bol identifikovaný chalkopyrit, chalkozín, bornit (Trdlička, Kupka 1958), tetraedrit (Chrt 1961), pyrit a stanit (Fengl 1998). Zo supergénnych minerálov bol identifikovaný brochantit (Sejkora, Radoň 1997), malachit a torbernit (Fengl 1998) a med' spolu s kupritom (Škovíra et al. 1999). V kremenných žilách s molybdenitom bol zistený aj bizmut, kamiokit, jordisit, ilsemannit (Sejkora, Breiter 1999) a ferimolybdit (Sejkora et al. 1998).

## Metodika

Röntgenové práškové údaje schröckingeritu boli získané pomocou difraktometra Bruker D8 Advance (laboratórium RTG difrakcie SOLIPHA, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava) za nasledovných podmienok: anóda/filter Cu/Ni, detektor LynxEye, napätie 40 kV, prúd 40 mA, krok  $0.01^\circ 2\theta$ , čas 3 s/krok, rozsah merania  $4 - 65^\circ 2\theta$ . Z dôvodu odstránenia efektu prednostného usporiadania bola naseparovaná vzorka po rozotretí v achátovej miske zmiešaná s kolofóniou. Takto pripravený práškový preparát bol pre zníženie pozadia záznamu nanosený na nosič zhotovený z monokryštálu Si. Získané údaje boli vyhodnotené pomocou softvéru Bruker DIFFRAC<sup>plus</sup> EVA. Mriežkové parametre schröckingeritu boli vypočítané pomocou programu Bruker DIFFRAC<sup>plus</sup> TOPAS.

Fluorescencia schröckingeritu v UV svetle bola pozorovaná pomocou UV lampy Raytech LS-7CB v krátkovlnnom (254 nm) aj dlhovlnnom (365 nm) móde.

Fourierovská infračervená (FT-IR) spektroskopia v strednej oblasti ( $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) bola prevedená na spektrometri Nicolet 6700 (Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava) s DTSG detektorom. Vzorka bola pripravená v podobe KBr tablety (1 mg vzorky a 200 mg KBr). Spektrum bolo upravované v programe OMNIC 8.1 (Nicolet Instruments Corp.). Dĺžka väzby <U-O> v uranylovej skupine bola vypočítaná na základe empirických vzorcov:  $R_{\text{U-O}(1)} = 81.2 v_3^{-2/3} + 0.895 \text{ \AA}$  (Veal et al. 1975);  $R_{\text{U-O}(1)} = 68.2 v_3^{-2/3} + 1.05 \text{ \AA}$  (Glebov 1989) a  $R_{\text{U-O}(1)} = 106.5$

$v_1^{-2/3} + 0.575 \text{ \AA}$  (Bartlett, Cooney 1989).

Morfológia agregátov a kryštálov schröckingeritu bola študovaná na rastrovacom elektrónovom mikroskope Jeol Superprobe JXA-840A (PriF UK, Bratislava) za týchto podmienok: urýchľovacie napätie 15 kV, vzorkový prúd 6 nA. Mikrofotografia schröckingeritu bola vyhotovená na stereoskopickom mikroskope Olympus SZ61 s pripojeným digitálnym fotoaparátom Olympus SP-350 (PriF UK, Bratislava) a pomocou softvéru QuickPHOTO MICRO 2.2 a programu Deep Focus 3.1.

## Výsledky

Schröckingerit bol zistený na stenách ako aj na úlomkoch v počve sledného prekopu (PIII-5) razeného po kremeňovo-molybdenitovej žile. Jeho výskyt je úzko viazaný na zónu intenzívneho drvenia granitov, pričom tenké pukliny v granitoch sú lokálne vyplňané povlakmi a žilkami kalcitu hrubými max. 2 mm. Makroskopicky ani mikroskopicky neboli v kalcitových žilkách ani v okolitom granite zistené žiadne primárne U-minerály, zriedkavé sú agregáty pyritu.

Schröckingerit vytvára zhľuky guľčovitých až nepravidelných kryštalických agregátov svetlej až sýto žltozelenej farby s perleťovým leskom (obr. 1), ktoré sú narastené na povrchu jednotlivých úlomkov granitu, vzácnejšie priamo na stenách prekopu. Veľkosť jednotlivých agregátov schröckingeritu je max. 3 mm. V rastrovacom elektrónovom mikroskope je možné pozorovať, že kryštalické agregáty schröckingeritu (obr. 2) pozostávajú z najčastejšie paralelne orientovaných idiomorfnych tabuľovitých kryštálov max. 0.07 mm veľkých (obr. 3). Charakteristická je intenzívna žltozelená fluorescencia schröckingeritu v krátkovlnnom aj dlhovlnnom UV svetle. Práškové röntgenové údaje (tab. 1) ako aj vypočítané mriežkové parametre schröckingeritu z Vrchoslavi (tab. 2) sú v dobrej zhode s údajmi publikovanými pre tento minerál. Z porovnania vypočítaných mriežkových parametrov s publikovanými údajmi (obr. 4a, b, tab. 2) vyplýva, že skúmaný schröckingerit má mriežkové parametre najbližšie k schröckingeritu z lokality Jáchymov (Mereiter 1986). V prípade porovnania mriežkových parametrov  $a$  a  $b$  padá na líniu korelácie schröckingeritu zo všetkých publikovaných prác (obr. 4a),



**Obr. 1** Guľčovitité kryštalické agregáty schröckingeritu. Šírka záberu 5 mm. Foto M. Števkó.

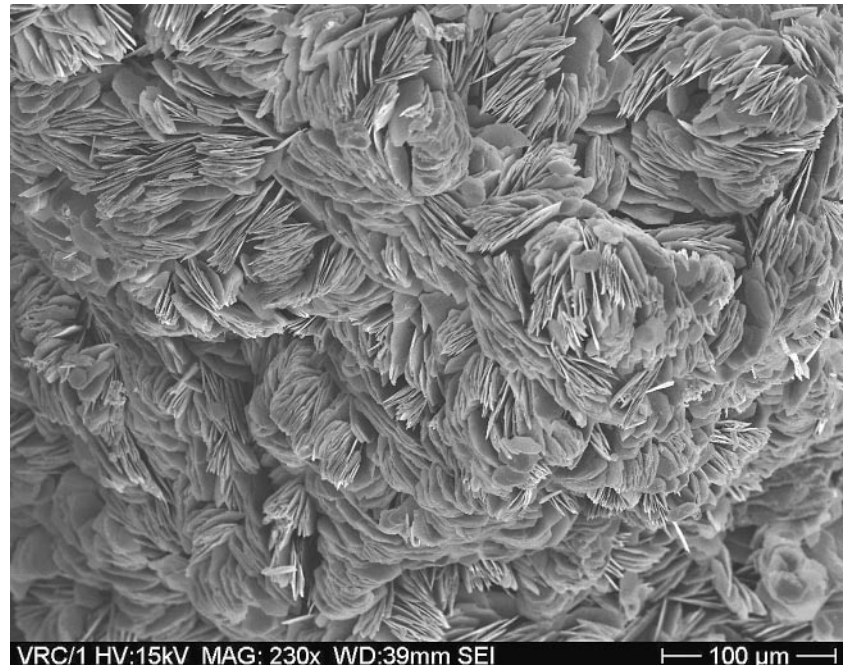
parameter  $c$  má blízky schröckingeritu z lokalít Příbram-Háje (Sejkora, Čejka 2002) a Jáchymov (Mereiter 1986).

Infračervenou spektroskopiou bolo získané spektrum schröckingeritu v strednej oblasti IR žiarenia (obr. 5). Uranylová skupina sa prejavila pásmi symetrických  $\nu_2$  a antisymetrických  $\nu_1$  valenčných vibrácií (tab. 3, obr. 5). Z nich boli vypočítané dĺžky väzby  $\langle \text{U-O} \rangle$  na základe rôznych empirických rovníc na 1.762 Å (Veal et al. 1975) a 1.778 Å (Glebov 1989) z hodnôt pásu symetrických valenčných vibrácií a na 1.769 Å (Bartlett, Cooney 1989) z pásu antisymetrických valenčných vibrácií, ktoré sú blízke dĺžke väzby  $\langle \text{U-O} \rangle$  1.788 Å odvodené zo štúdia kryštálovej štruktúry schröckingeritu (Mereiter 1986).  $(\text{CO}_3)^{2-}$  a  $(\text{SO}_4)^{2-}$  skupiny sa prejavili symetrickými  $\nu_1$  a antisymetrickými  $\nu_3$  valenčnými vibráciami, ale tiež deformačnými vibráciami  $\nu_2$  a  $\nu_4$  (tab. 3, obr. 5). Aktivita všetkých vibrácií v infračervenom spektre súvisí so znížením symetrie  $(\text{CO}_3)^{2-}$  a  $(\text{SO}_4)^{2-}$ . Rozštiepenie antisymetrická vibrácia  $\nu_3$  a deformačná vibrácia  $\nu_4$   $(\text{CO}_3)^{2-}$  je dôsledkom zníženia

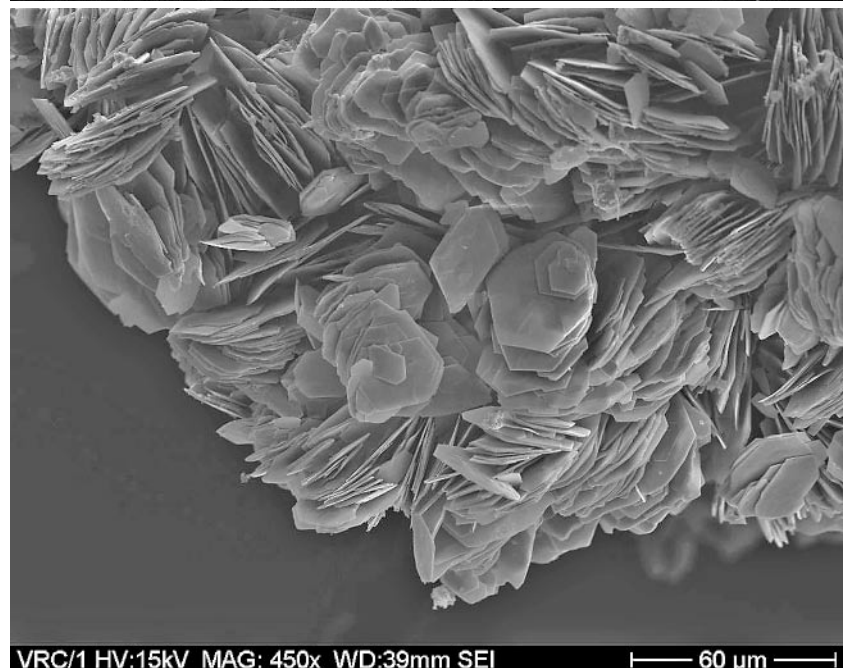
symetrie  $(\text{CO}_3)^{2-}$  (tab. 3, obr. 5b). Dvojnásobne degenerovaná vibrácia  $\nu_2$  a trojnásobne degenerované vibrácie antisymetrická  $\nu_3$  a deformačná  $\nu_4$   $(\text{SO}_4)^{2-}$  sú rozštiepené v výsledkom zníženia symetrie  $(\text{SO}_4)^{2-}$ . Voda je v štruktúre schröckingeritu viazaná ako molekulová  $\text{H}_2\text{O}$ , ktorá sa v IR spektre prejavuje valenčnými vibráciami väzby O-H ( $\nu_{\text{OH}}$ ) a tiež deformačnými vibráciami ( $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ ) a libračnými pásmi ( $\text{LH}_2\text{O}$ ) molekúl  $\text{H}_2\text{O}$  (tab. 3, obr. 5). Pásky s vlnčotom 2854, 2929 a 2960  $\text{cm}^{-1}$  môžu súvisieť s prítomnosťou organických nečistôt. Identifikované vibrácie sú v dobrej zhode s údajmi publikovanými pre schröckingerit v prácach Čejku a Urbanca (1980), Čejku (1999), Sejkora a Čejku (2002) a Frosta et al. (2007).

V asociácii spolu so schröckingeritom bol v jednom prípade pozorovaný aj práškovitý až kryštalický sýto oranžový až oranžovožltý 2 mm veľký agregát, identifikovaný z dôvodu malého množstva materiálu len orientačne pomocou EDX analýzy ako minerál zo skupiny zippeitu, resp. natrozipeit (hlavné prvky: Na, U, S, O).

**Obr. 2** Kryštalický agregát schröckingeritu zložený z jednotlivých paralelne orientovaných tabuľkovitých kryštálov (SEM). Foto M. Števkó.



**Obr. 3** Detail tabuľkovitých kryštálov schröckingeritu (SEM). Foto M. Števkó.



**Tabuľka 1** Práškový rtg. difrakčný záznam schöckingeritu z Vrchoslavi (kalkulovaný záznam podľa Mereiter 1986)

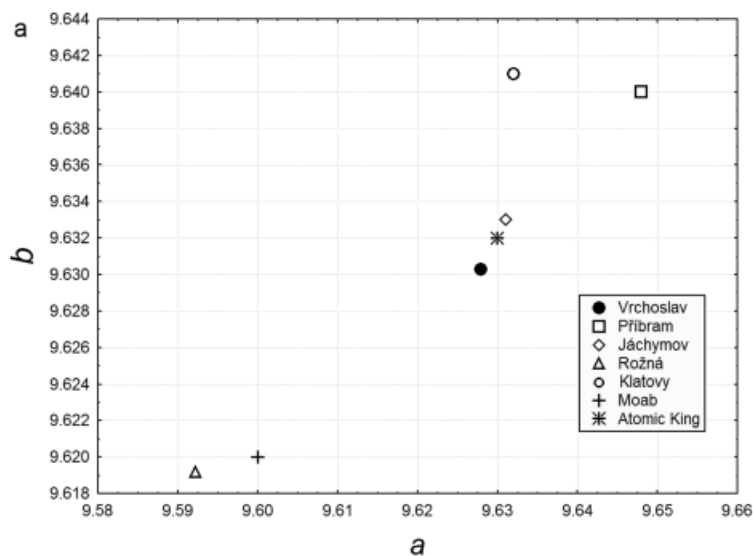
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i> (Å)	<i>I</i> (%)	<i>d<sub>calc</sub></i> (Å)	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i> (Å)	<i>I</i> (%)	<i>d<sub>calc</sub></i> (Å)
0	0	1	14.38	20	14.36	4	-2	0	2.4048	10	2.4050
0	1	0	8.32	49	8.313	1	1	5	2.3958	9	2.3963
0	-1	1	7.35	22	7.358	2	2	-1	2.3863	8	2.3877
0	0	2	7.18	100	7.178	2	-3	-4	2.3540	7	2.3549
0	1	1	7.03	18	7.041	3	-2	4	2.3344	7	2.3340
1	0	-2	5.593	24	5.600	3	1	-1	2.2955	12	2.2960
1	-1	2	5.419	27	5.417	4	-3	1	2.2751	8	2.2755
0	1	2	5.299	23	5.302	1	-4	-1	2.2658	8	2.2656
0	0	3	4.790	48	4.786	1	-4	2	2.2234	6	2.2239
2	-1	1	4.509	11	4.507	4	-3	-2	2.2198	6	2.2181
1	1	1	4.459	10	4.460	1	1	-6	2.1972	6	2.1975
0	-1	3	4.239	13	4.242	1	2	-5	2.1854	7	2.1857
0	2	0	4.157	23	4.157	4	-2	-3	2.1832	7	2.1845
1	-2	2	4.044	19	4.043	2	-4	3	2.1703	7	2.1712
2	-2	1	3.997	13	3.997	3	1	-3	2.1284	7	2.1283
0	2	1	3.939	11	3.940	2	-1	6	2.1097	7	2.1088
0	-2	2	3.676	10	3.679	4	-3	-3	2.1030	6	2.1034
2	-2	-2	3.622	11	3.623	2	2	3	2.0898	6	2.0893
0	0	4	3.585	9	3.589	1	-3	-5	2.0852	6	2.0856
2	0	2	3.503	10	3.505	0	0	7	2.0508	8	2.0510
2	-1	-3	3.464	8	3.463	1	-4	-3	2.0475	8	2.0480
1	-2	-3	3.352	10	3.354	3	-3	5	1.98875	6	1.98876
1	-1	-4	3.308	10	3.309	0	1	7	1.96815	6	1.96815
1	-1	4	3.281	9	3.286	3	0	5	1.93520	6	1.93588
2	0	-3	3.231	10	3.235	2	-5	0	1.91131	8	1.91167
1	2	0	3.134	16	3.138	3	2	0	1.90367	9	1.90364
3	-1	-1	3.101	17	3.105	5	-3	2	1.83210	6	1.83251
0	2	3	3.063	11	3.062	5	-4	0	1.82052	7	1.82072
2	-1	-4	2.9315	8	2.9337	1	-5	0	1.81641	8	1.81609
2	-3	2	2.9003	9	2.9003	4	1	-1	1.81161	9	1.81150
0	0	5	2.8695	21	2.8714	4	-5	1	1.80688	7	1.80749
2	-1	4	2.8292	8	2.8227	0	0	8	1.79547	7	1.79459
2	1	2	2.8085	8	2.8084	5	-1	-2	1.78230	7	1.78244
3	-3	0	2.7823	13	2.7822	1	-5	2	1.77923	6	1.77860
3	0	0	2.7698	17	2.7690	0	3	6	1.76779	5	1.76721
0	-3	1	2.7473	9	2.7469	1	-2	8	1.69328	4	1.69488
0	3	1	2.6991	9	2.6955	5	-5	-1	1.65997	5	1.65996
0	1	5	2.6717	7	2.6725	5	0	1	1.63964	4	1.63916
2	-3	3	2.6484	7	2.6481	4	2	0	1.56825	5	1.56824
0	-3	2	2.6299	7	2.6304	5	-4	-5	1.55296	4	1.55274
2	-3	-3	2.6193	8	2.6187	1	0	9	1.54992	4	1.54942
3	-3	-2	2.6040	7	2.6025	4	-4	7	1.45656	4	1.45587
3	-1	3	2.5701	6	2.5713	3	-2	-9	1.44032	4	1.44076
2	0	-5	2.4312	6	2.4312						

**Tabuľka 2** Mriežkové parametre schöckingeritu z Vrchoslavi a ich porovnanie s publikovanými údajmi

	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
Vrchoslav, ČR <sup>1</sup>	9.6279(9)	9.6303(9)	14.3868(11)	91.360(9)	92.292(10)	120.191(6)	1150.59(6)
Příbram, ČR <sup>2</sup>	9.648(5)	9.640(5)	14.386(2)	91.44(2)	92.05(2)	119.96(3)	1157(1)
Jáchymov, ČR <sup>3</sup>	9.631(2)	9.633(2)	14.384(4)	91.43(3)	92.33(3)	120.22(3)	1150.6
Rožná, ČR <sup>4</sup>	9.5922(3)	9.6192(3)	14.4583(4)	91.701(3)	91.803(2)	120.085(3)	1152.17
Klatovy, ČR <sup>5</sup>	9.632(10)	9.641(12)	14.388(10)	91.45(6)	94.13(7)	120.23(7)	1148.47
Moab, USA <sup>6</sup>	9.60(1)	9.62(1)	14.46(1)	91.7(2)	91.8(2)	120.1(2)	1154
Atomic King, USA <sup>7</sup>	9.630(3)	9.632(4)	14.405(7)	91.44(2)	92.27(2)	120.17(2)	1152.7(4)

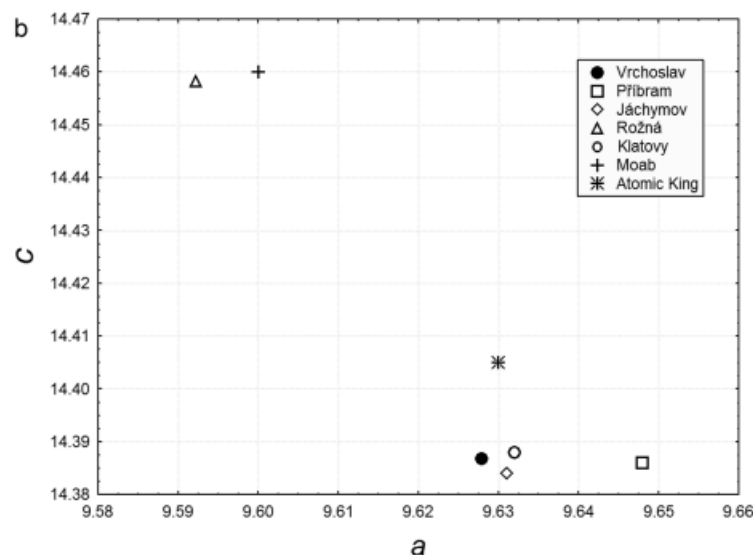
1 - táto práca; 2 - Sejkora, Čejka (2002); 3 - Mereiter (1986); 4 - Pauliš et al. (1994); 5 - Nekl, Goliáš (2002); 6 - Smith (1959); 7 - RRUFF (2010)

**Obr. 4** Diagramy s porovnaním jednotlivých mriežkových parametrov schröckingeritu na lokalite Vrchoslav a v publikovanej literatúre: a) mriežkové parametre a a b; b) mriežkové parametre a a c.



## Diskusia a záver

Schröckingerit sa najčastejšie vyskytuje na uránových ložiskách ako recentný produkt zvetrávania primárnych uránových minerálov v banských dielach a haldách v relatívne suchom prostredí bohatom na karbonáty (napr. Ondruš et al. 1997; Sejkora, Čejka 2002; Veselovský, Ondruš 2002; Meisser et al. 2002 a pod.). Na infiltračných uránových a uránovo-vanádových ložiskách viazaných na pieskovce môže schröckingerit predstavovať hlavný zdroj uránu (Frondele 1958; Sheridan et al. 1962). Zriedkavo bol zistený ako supergénna fáza aj v uhoľných slojoch (Geceva, Saveljeva 1956; Eckels 1997). Vznik schröckingeritu je úzko viazaný na prostredie s malým obsahom sulfidov a relatívne zásaditým pH (5 - 11), ktoré zároveň kontroluje stabilitu uranyl-karbonátového aniónu potrebného na jeho tvorbu (Geceva, Saveljeva 1956; Ondruš et al. 1997; Veselovský, Ondruš 2002). V rozmedzí pH = 4.5 - 6.5 je stabilný komplexný anión  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ , pri vyšších hodnotách pH (6.5 - 11.5) je stabilný anión  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$  (Ondruš et al. 1997). Sejkora a Čejka (2002) predpokladajú, že schröckingerit na halde (šachta č. 21) ložiska Příbram-Háje vznikol kryštalizáciou zo značne koncentrovaných roztokov typu uranyl-sulfát v suchých miestach s obsahom karbonátovej žiloviny, ktorá spôsobuje zmenu chemického zloženia materských roztokov a ich obohatenie o  $\text{Ca}^{2+}$  a  $(\text{CO}_3)^{2-}$  a zároveň aj zmenu pH. Roztoky z ktorých vzniká schröckingerit môžu byť produkované aj hydrolyzou starších sulfátov uranilu, najmä minerálov zo skupiny zippeitu (Veselovský, Ondruš 2002). Tento spôsob vzniku schröckingeritu, hydrolyzou natrozipeitu sa predpokladá aj na halde šachy č. 16 na ložisku Příbram-Háje (Plášil et al. 2008). Ku vzniku karbonátov uranilu dochádza v prostredí, kde vyparovanie vysoko prevláda nad rozpúšťaním alebo ak je fugacita  $\text{CO}_2$  vyššia než atmosférická, pričom v prípade trikarbonátov uranilu (kam patrí aj schröckingerit) hrá hlavnú rolu najmä prvý faktor (Finch, Murakami 1999). Charakteristickou črtou karbonátov a sulfátov uranilu je tiež ich tesná priestorová väzba na primárnu uránovú mineralizáciu (Veselovský, Ondruš 2002).



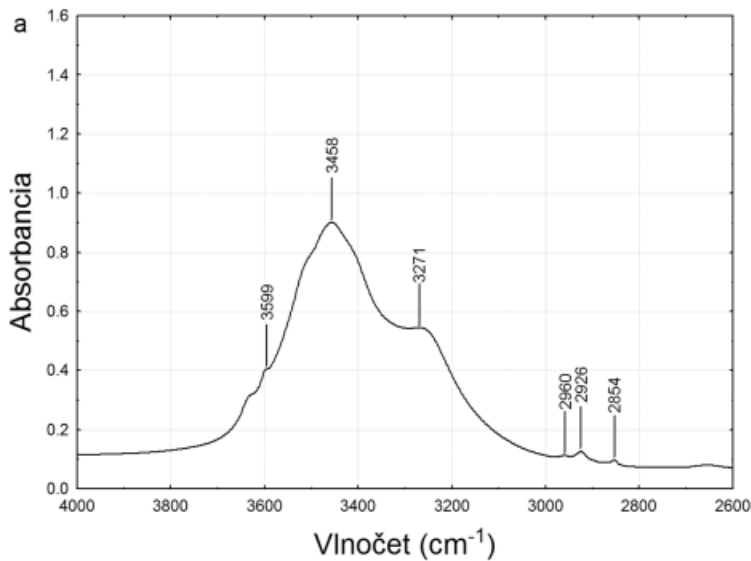
Základné podmienky kryštalizácie schröckingeritu na lokalite Vrchoslav ako je relatívne suché prostredie v mieste výskytu, prítomnosť karbonátov a malého množstva sulfidov zodpovedajú podmienkam, v ktorých sa schröckingerit vyskytuje aj na ostatných lokalitách. Napriek zriedkavej prítomnosti minerálov zo skupiny zippeitu zistenej na študovanej lokalite je vznik schröckingeritu viazaný na roztoky obohatené o urán pochádzajúci pravdepodobne z uraninitu, ktorý bol na Sn-W-Mo v oblasti Krupky zistený v asociácii spolu s Nb-Ta minerálmi alebo wolframitom (Vavřinec, Noha 1999). Síra resp.  $(\text{SO}_4)^{2-}$  bola produkovaná zvetrávaním sporadicky prítomného pyritu. Následná interakcia roztokov obohatených o U a  $(\text{SO}_4)^{2-}$  s kalcitom (zdroj  $(\text{CO}_3)^{2-}$ ) a okolitým granitom (zdroj Na) v relatívne suchom prostredí viedla ku kryštalizácii schröckingeritu.

Na fluoritovom ložisku Vrchoslav bol slednom prekoppe (PIII-5) razenom po kremeňovo-molybdenitovej žile identifikovaný schröckingerit, ktorý z tejto lokality nebol doteraz opísaný. V asociácii spolu so schröckingeritom bol zriedkavo pozorovaný aj minerál zo skupiny zippeitu, konkrétne natrozipeit. Rtg. práškové difrakčné údaje, vypočítané mriežkové parametre ako aj IČ spektrum schröckingeritu zo študovanej lokality sú v dobrej zhode s údajmi publikovanými pre túto minerálnu fázu.

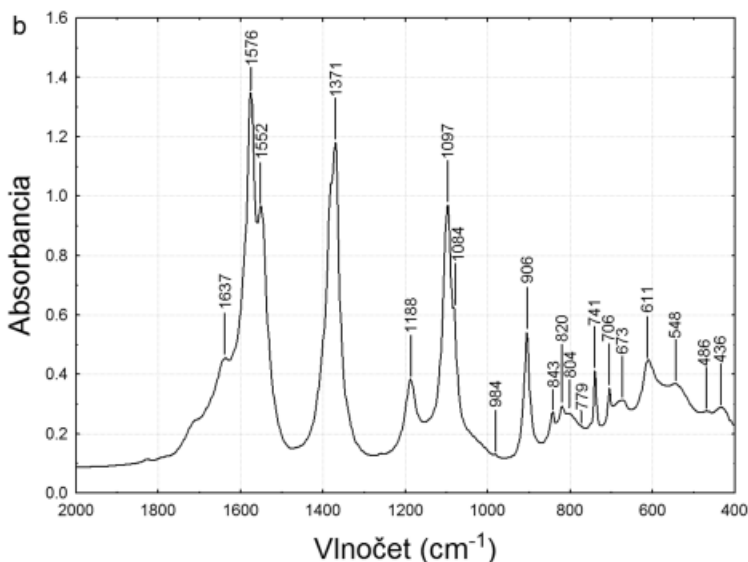
**Tabuľka 3** Vlnočty a absorbanca pásov jednotlivých vibrácií väzieb v IR spektre schröckingeritu z lokality Vrchoslav

	typ	v (cm <sup>-1</sup> )	absorbancia		typ	v (cm <sup>-1</sup> )	absorbancia		
v <sub>2</sub>	(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	def.	436	0.29	v <sub>1</sub>	(CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	sym.	1084	0.63
v <sub>2</sub>	(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	def.	486	0.27	v <sub>3</sub>	(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	antisym.	1097	0.97
L	H <sub>2</sub> O	libr.	548	0.37	v <sub>3</sub>	(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	antisym.	1188	0.38
v <sub>4</sub>	(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	def.	611	0.45	v <sub>3</sub>	(CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	antisym.	1371	1.18
v <sub>4</sub>	(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	def.	673	0.31	v <sub>3</sub>	(CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	antisym.	1552	0.97
v <sub>4</sub>	(CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	def.	706	0.35	v <sub>3</sub>	(CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	antisym.	1576	1.35
v <sub>4</sub>	(CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	def.	741	0.41	δ	H <sub>2</sub> O	def.	1637	0.46
L	H <sub>2</sub> O	libr.	779	0.23	v	OH	val.	2854	0.10
L	H <sub>2</sub> O	libr.	804	0.27	v	OH	val.	2926	0.13
v <sub>2</sub>	(CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	def.	820	0.29	v	OH	val.	2960	0.11
v <sub>1</sub>	(UO <sub>2</sub> ) <sup>2+</sup>	sym.	843	0.27	v	OH	val.	3271	0.54
v <sub>3</sub>	(UO <sub>2</sub> ) <sup>2+</sup>	antisym.	906	0.54	v	OH	val.	3458	0.90
v <sub>1</sub>	(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	sym.	984	0.13	v	OH	val.	3599	0.40

Poznámky: v - vlnočet, antisym. - antisymetrická vibrácia, def. - deformačná vibrácia, libr. - libračný pás, sym. - symetrická vibrácia, val. - valenčná vibrácia



**Obr. 5** FTIR spektrum schröckingeritu z lokality Vrchoslav: a) 400 - 2000 cm<sup>-1</sup>; b) 2600 - 4000 cm<sup>-1</sup>.



#### Pod'akovanie

Autori d'akujú recenzentom Ing. P. Paulišovi a najmä Ing. J. Čejkovi, DrSc. za podnetné pripomienky, ktoré pomohli skvalitniť tento príspevok. Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV VVCE-0033-07.



## Literatúra

- Bartlett J. R., Cooney R. P. (1989): On the determination of uraniumoxygen bond lengths in dioxouranium(VI) compounds by Raman spectroscopy. - *J. Mol. Struct.* **193**, 295-300.
- Breiter K. (1997): The Teplice rhyolite (Krušné hory Mts., Czech Republic) - chemical evidence of a multiply exhausted stratified magma chamber. - *Věst. Čes. geol. Úst.* **72**, 2, 205-213.
- Čejka J. (1999): Infrared spectra and thermal analysis of the uranyl minerals. - In: Burns P. C., Finch R. eds.: Uranium: Mineralogy, Geochemistry and the Environment. *Rev. Mineral.* **38**, 521-622.
- Čejka J., Urbanec Z. (1980): Sekundární minerály uranu ve sbírkách Národního muzea v Praze. VI. Schröckingerit. - *Čas. Nár. Muz., Řada přírodověd.* **149**, 1-2, 60-69.
- Eckels E. B. (1997): Minerals of Colorado. - Fulcrum Pub., 1-665.
- Eisenreich E., Breiter K. (1993): Krupka, deposit of Sn-W-Mo ores in the eastern Krušné hory Mts. - *Věst. Čes. geol. Úst.* **68**, 15-22.
- Fengl M. (1995): Minerály těžených fluoritových ložisek v Čechách. - Národní muzeum, Praha, 1-46.
- Fengl M. (1998): Mineralogie těžených fluoritových ložisek (1.). - *Minerál* **6**, 2, 83-88.
- Finch R., Murakami T. (1999): Systematics and paragenesis of uranium minerals. - In: Burns P. C., Finch R. eds.: Uranium: Mineralogy, Geochemistry and the Environment. *Rev. Mineral.* **38**, 91-179.
- Frondel C. (1958): Systematic mineralogy of uranium and thorium. - *U. S. Geol. Survey Bull.* **1064**, 1-400.
- Frost R. L., Čejka J., Ayoko G. A., Dickfos M. J. (2007): Raman spectroscopic study of the multi-anion uranyl mineral schroekingerite. - *J. Raman Spectroscopy* **38**, 1609-1614.
- Geceva R. V., Saveljeva K. T. (1956): Rukovodstvo po opredeleniju uranovykh mineralov. - Gosgeoltekhizdat, Moskva, 1-260.
- Chrt J. (1961): Fluoritovo-barytová ložiska v severních Čechách. - *Geol. Průzk.*, **6**, 166-170.
- Glebov V. A. (1989): Wavenumbers of stretching vibrations and interatomic distances in uranyl compounds. - In: Laskorin B. N., Myasoedov B. F., (eds.): Uranium Chemistry. - Nauka, Moscow, 68-75.
- Kruťa T. (1977): Příspěvek k moravské topografické mineralogii XIV. - *Čas. Mor. Muz., Vědy přírodní* **62**, 7-30.
- Meisser N., Brugger J., Lahaye Y. (2002): Mineralogy and acid-mine drainage of La Cresaz uranium prospect, Switzerland. - In: Kříbek B., Zeman J. (eds.): Uranium deposits: from their genesis to their environmental aspects, Czech Geol. Survey, Praha, 147-150.
- Mereiter K. (1986): Crystal structure and crystallographic properties of a Schröckingerite from Joachimsthal. - *Tschermaks min. petr. Mitt.* **35**, 1-18.
- Nekl M., Goliáš V. (2002): Contamination of roads in Klátovy by natural radionuclides from waste rock dumps of the former uranium deposit Ústaleč. - In: Kříbek B., Zeman J. (eds.): Uranium deposits: from their genesis to their environmental aspects, Czech Geol. Survey, Praha, 155-156.
- Ondruš P., Veselovský F., Hloušek J. (1997): A review of mineral associations and paragenetic groups of secondary minerals of the Jáchymov (Joachimsthal) ore district. - *Journ. Czech Geol. Soc.* **42**, 4, 109-114.
- Pauliš P., Kopecký S., Černý P. (2007): Uranové minerály České republiky a jejich naleziště. 1-2. - Kuttna, Kutná Hora, 232.
- Pauliš P., Novák F., Ševců J., Škoda R., Němec Z., Adam M. (2005): Nové sekundární minerály z uranového ložiska Zálesí v Rychlebských horách. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **13**, 179-184.
- Pauliš P., Šikola D., Holéczy D. (1994): Uranové sekundární minerály z uranového ložiska Rožná na západní Moravě. - *Věst. Čes. geol. Úst.* **69**, 1, 87-89.
- Plášil J., Sejkora J., Čejka J., Škácha P., Goliáš V., Pavlíček R., Hofman P. (2008): Supergenní mineralizace z haldy šachty č. 16 Příbram-Háje. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **16**, 1, 43-55.
- RRUFF (2010): American Mineralogist Crystal Structure Database. - <http://rruff.info>.
- Sejkora J., Breiter K. (1999): Historický rudný revír Krupka, Krušné hory. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **7**, 29-45.
- Sejkora J., Čejka J. (2002): Schröckingerit z haldy šachty 21 (Příbram-Háje). - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **10**, 270-273.
- Sejkora J., Kotrlý M., Novotná M., Skála R. (1998): Ferrimolybdit z opuštěné štoly 5. květen u Vrchoslavi, Krušné hory. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **6**, 225-228.
- Sejkora J., Pauliš P., Jelínek J., Vlk J. (2008a): Nálezy čejkaitu v důlní chodbě uranového ložiska Rožná, Česká republika. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **16**, 2, 212-216.
- Sejkora J., Pauliš P., Tvrđý J. (2008b): Zálesí-eine interessante Mineralfundstelle an der tschechisch-polnischen Grenze. - *Lapis* **33**, 10, 22-36.
- Sejkora J., Radoň M. (1997): Brochantit z fluoritového ložiska Vrchoslav (Krušné hory). - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **4-5**, 190-192.
- Sheridan D. M., Maxwell C. H., Collier J. T. (1962): Geology of the Lost Creek schroekingerite deposits, Sweetwater County, Wyoming. - *U. S. Geol. Survey Bull.* **1087-J**, 391-478.
- Schrauf A. (1873): Schröckingerit, ein neues Mineral von Joachimsthal. - *Tschermaks min. petr. Mitt.* **3**, 137-138.
- Smith D. K. (1959): X-ray crystallographic study of schroekingerite and its dehydration product. - *Am. Mineral.* **44**, 9, 1020-1025.
- Škovíra J., Sejkora J., Kotrlý M. (1999): Výskyt ryzí mědi a kupritu ve Vrchoslavi u Teplic. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **7**, 241.
- Tichý K. (1981): Krupka IV. Surovina Sn-W. - Manuskript, Geofond, Praha.
- Tichý K. (1987): Zpráva úkolu Krupka-Vrchoslav. Surovina molybden. - Manuskript, Geofond, Praha.
- Tichý K. (1991): Závěrečná zpráva za štoly 5. květen. - Manuskript, Geofond, Praha.
- Trdlička Z., Kupka F. (1958): Výskyt Cu minerálů na lokalitě Vrchoslav u Krupky. - *Čas. Mineral. Geol.* **3**, 116-119.
- Vavřinec L., Noha J. (1999): Nové minerály a poznatky pro lokalitu Krupka v Krušných horách. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **7**, 225-228.
- Veal B. W., Lam D. J., Carnal V. T., Hoekstra H. R. (1975): X-ray photoemission spectroscopy study of hexavalent uranium compounds. - *Phys. Rev.* **B12**, 5651-5663.
- Veselovský F., Ondruš P. (2002): Secondary mineralization of Rožná uranium deposit and their comparison with the Jáchymov ore district. - In: Kříbek B., Zeman J. (eds.): Uranium deposits: from their genesis to their environmental aspects, Czech Geol. Survey, Praha, 121-124.