

# Supergenní mineralizace z haldy šachty č. 16 Příbram - Háje

## Supergene mineralization from the dump of the shaft No.16 Příbram - Háje (Czech Republic)

JAKUB PLÁŠIL<sup>1,2)</sup>, JIŘÍ SEJKORA<sup>1)</sup>, JIŘÍ ČEJKA<sup>1)</sup>, PAVEL ŠKÁCHA<sup>2)</sup>, VIKTOR GOLIÁŠ<sup>2)</sup>, RADIM PAVLÍČEK<sup>3)</sup>  
A PETR HOFMAN<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Národní muzeum, Václavské náměstí 68, 115 79 Praha 1

<sup>2)</sup> Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Albertov 6, 128 43 Praha 2

<sup>3)</sup> Anglická 2458, 272 01 Kladno

<sup>4)</sup> 5. května 681, 342 01 Sušice

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. ISSN: 1211-0329.

### Abstract

Uranium supergene minerals from Háje near Příbram were formed during ca. 30 years storage on a mining dump of the shaft No.16. Following minerals were there identified: brochantite, cerrusite, fourmarierite, liebigite, metazeunerite, natrozippeite, pharmacolite, uranopilite, uranospinite, schoepite, schrockerite, tyuyamunite and znucalite. New data for fourmarierite (XRD, IR), metazeunerite (XRD), natrozippeite (XRD), pharmacolite (XRD), schoepite (XRD, IR) and znucalite (XRD, IR) are given. The origin of described minerals is discussed. All mineral phases found represent recent or sub-recent alteration products of primary mineralization: uraninite, antraxolite and base metal sulphides, which are highly inhomogeneously distributed in the dump material. Therefore the occurrences of supergene mineralization are locally restrained.

**Key words:** *uranyl, supergene minerals, X-ray powder diffraction, infrared spectroscopy, Háje near Příbram, Příbram uranium district, Czech Republic*

### Úvod

Subrecentně či recentně vzniklými minerálními fázemi nalézány v průběhu mnohaletého rozvážení haldového materiálu bývalé uranové šachty č. 16 Příbram - Háje již byla věnována pozornost v řadě publikací. Sejkora et al. (2002) popisují výskyt uranospinitu a Sejkora et al. (2004a) nález liebigitu. Výskyty znucalitu, uranopilitu a brochantitu jsou popsány a interpretovány Sejkorou et al. (2004b).

Předkládaný článek si klade za cíl jednak shrnout již dříve získané poznatky o supergenních fázích z Háje a dále je doplnit údaji o nově zjištěných minerálních fázích.

### Charakteristika lokality

Halda šachty č. 16 komplexního uran-polymetalického revíru se nachází přibližně 500 m východně od obce Háje u silnice Příbram - Kamýk nad Vltavou. Ražba šachty byla započata v roce 1957, přičemž již v roce 1960 dosáhla hloubky 22. patra. V průběhu času byla šachta dále prohlubována a to až na úroveň 88 m pod 32. patro, kde dosáhla celkové hloubky 1838.4 m pod povrchem. V té době byla šachta nejhlubším rudným dolem ve střední Evropě bez přetěžování rudniny (Litochleb et al. 2000). Po ukončení těžby radioaktivních

surovin v 80. letech 20. století sloužila šachta č. 16 jako hlavní vstupní, dopravní a těžební dílo pro ražbu podzemního zásobníku plynu s kapacitou více než 620 000 m<sup>3</sup>. Hlušiny a ostatní vytěžený materiál za šachty byl postupem času ukládán na nevysoké návrší a přilehlý svah severně od šachty č. 16, do prostoru mezi touto šachtou a šachtou č. 10 (Bytíz). Tato halda měla dle údajů inventarizace odvalů po těžbě U rud v roce 1994 objem 3412 935 m<sup>3</sup> (Sejkora et al. 2004b). Pod haldou byla v blízkosti bývalé úpravní radioaktivních rud zřízena výrobní



**Obr. 1** Postupně rozvážená halda šachty č. 16 (v pozadí), Příbram - Háje. Foto P. Škacha, červen 2007.

drceného a tříděného kameniva. Po zpracování materiálu pocházejícího z ražby plynového zásobníku bylo po roce 2000 přikročeno k odtěžování a využití původního haldového materiálu odvalu šachty č. 16 pocházejícího z období těžby uranových rud. V současné době je materiál haldy intenzívně odebírán (obr. 1) a je jen otázkou krátké budoucnosti, kdy bude většina haldového materiálu odtěžena. Z období od roku 2000 až po současnost - tedy z doby odebírání původního haldového materiálu z období těžby uranových rud, pocházejí v dalším textu popisované nálezy supergenních minerálních fází.

### Použité metody výzkumu

Minerální fáze byly separovány pod optickým mikroskopem Nikon SMZ1500, který byl v kombinaci s digitální kamerou Nikon DXM1200F použit i pro mikrofotoografie v dopadajícím světle (Národní muzeum, Praha). Detaily povrchové morfologie minerálních fází a fotografie pomocí obrazu sekundárních elektronů (SE) byly pořízeny pomocí scanovacího elektronového mikroskopu JEOL JSM6380 (Ústav geologie a paleontologie, Přírodovědecká fakulta UK, Praha) na vzorcích napařených zlatem.

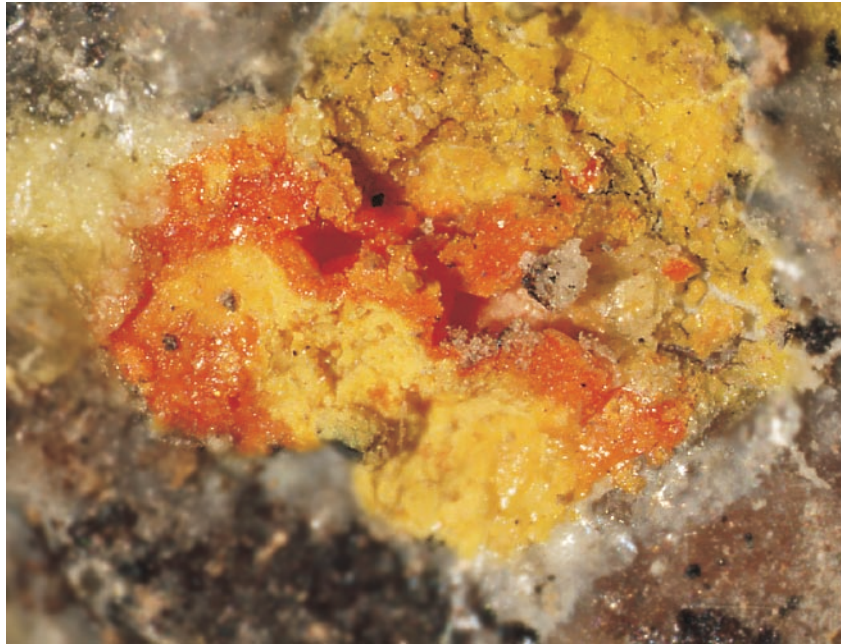
Rentgenové práškové záznamy jednotlivých separovaných minerálních fází byly získány pomocí difraktometru PANalytical X'Pert Pro s detektorem X'Celerator a sekundárním grafitovým monochromátorem (002) za užití záření  $\text{CuK}\alpha$  (40 kV, 30 mA) (Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, Přírodovědecká fakulta UK, Praha). Podmínky měření jsou uvedeny samostatně u jednotlivých difrakčních záznamů studovaných minerálních fází. Pro nalezení a upřesnění pozic difrakčních maxim bylo použito programu Xfit (Coelho, Cheary 1997). Mřížkové parametry minerálních fází byly upřesněny programem Celref (Laguier, Bochu 2002a) pracujících metodou nejmenších čtverců.

Kvalitativní (semikvantitativní) chemická mikroanalýza byla provedena pomocí EDS systému Link ISIS300 ve spojení se scanovacím elektronovým mikroskopem CamScan 4 (Ústav petrologie a strukturní geologie, Přírodovědecká fakulta UK, Praha, operátor R. Procházka). Analyzován byl vždy neleštěný přírodní povrch minerálních fází napařený uhlíkem.

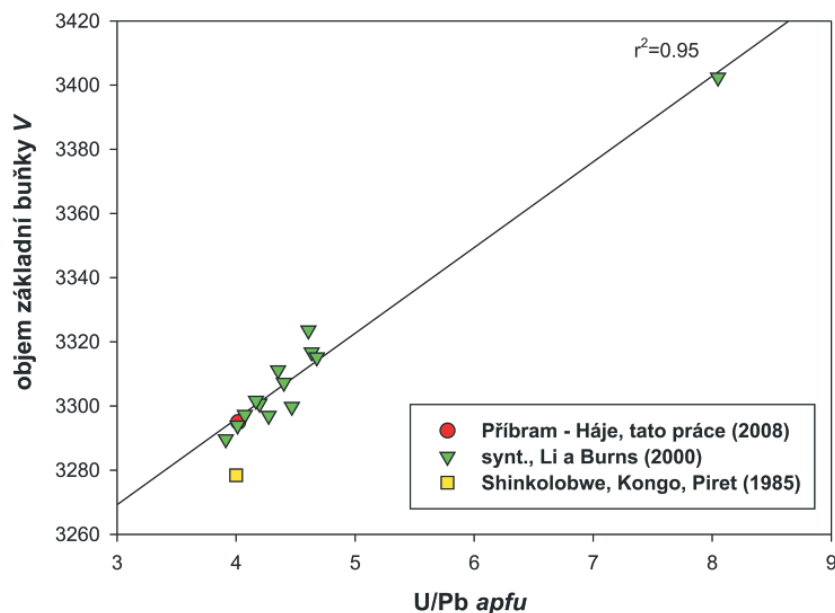
Mikrodifúzně reflektanční (DRI-

**Tabulka 1** Mřížkové parametry farmakolitu z Hájů v porovnání s literárními údaji (pro monoklinickou prostorovou grupu  $I 1a1$ )

lokality	Příbram - Háj	-	Jáchymov
literatura	tato práce (2008)	Ferraris et al. (1971)	Ondruš et al. (1997)
a [Å]	5.966(5)	5.9745(5)	5.948(1)
b [Å]	15.409(3)	15.434(2)	15.41(1)
c [Å]	6.270(6)	6.2797(6)	6.267(1)
$\beta$ [°]	114.89(7)	114.83(2)	114.42(2)
V [Å <sup>3</sup> ]	522.8(7)	525.53	-



**Obr. 2** Červené agregáty fourmarieritu srůstající se žlutými supergenními minerály uranu, halda šachty č. 16, Příbram - Háj. Šířka obrázku 3 mm. Foto J. Sejkora.



**Obr. 3** Závislost objemu základní buňky fourmarieritu na poměru  $\text{UO}_2^{2+}/\text{Pb}$  v jeho krystalové struktuře.

**Tabulka 2** Rentgenová prášková data farmakolitu z Hájů

$l_{obs}$	$h$	$k$	$l$	$d_{obs}$	$d_{calc}$
100	0	2	0	7.69	7.70
<1	0	1	1	5.33	5.34
<1	1	1	0	5.10	5.11
2	-1	2	1	4.28	4.28
4	0	4	0	3.85	3.85
<1	0	3	1	3.81	3.81
<1	1	3	0	3.725	3.725
2	-1	4	1	3.081	3.085
<1	-1	1	2	3.050	3.052
<1	1	2	1	3.024	3.025
<1	-2	1	1	2.921	2.923
<1	0	0	2	2.844	2.843
<1	0	5	1	2.709	2.709
<1	-2	0	0	2.704	2.706
<1	1	5	0	2.677	2.678
<1	0	2	2	2.669	2.668
<1	-1	3	2	2.663	2.663
2	0	6	0	2.567	2.568
<1	1	4	1	2.500	2.501
<1	-2	2	2	2.440	2.442
<1	-1	6	1	2.297	2.298
<1	2	4	0	2.213	2.214
<1	-1	5	2	2.190	2.190
<1	-1	2	3	2.012	2.011
1	0	8	0	1.927	1.926
<1	-3	1	2	1.922	1.921
<1	-3	2	1	1.914	1.914
<1	0	6	2	1.907	1.906
<1	2	6	0	1.864	1.863
<1	-2	6	2	1.819	1.818
<1	-1	8	1	1.804	1.804
<1	-3	4	1	1.759	1.758
<1	1	8	1	1.663	1.662

5°-60°2 $\theta$ , 0.03° integrovaný krok/200 s, rotovaný vzorek

FTS) infračervená spektra minerálních fází byla získána pomocí spektrometru Nicolet Magna 760 FTIR (rozsah 4000 - 600 cm<sup>-1</sup>, rozlišení 4 cm<sup>-1</sup>, 128 scanů, Happ-Genzel apodizace) ve spojení se Spectra Tech InspectIR micro FTIR příslušenstvím. Minerální fáze byly jemně rozetřeny bez použití tlaku v achátové misce s KBr a ihned analyzovány.

### Fyzikálně-chemická charakteristika supergenických minerálních fází

#### Brochantit

Brochantit byl dosud zjištěn jen ojediněle na úlomcích brekciovité karbonátové žiloviny obsahující drobně ledvinité kúry uraninitu. Vytváří zde přímo na uraninitu nesouvislé světle až tmavě zelené krystalické agregáty na ploše do 0.5 x 1 cm. Vzhledem k minimálnímu množství materiálu dostupného pro analýzu byl určen jen na základě rentgenových práškových dat (Sejkora et al. 2004b). Brochantit byl nově rentgenometricky potvrzen i ve velmi slabých a nepravidelných povlacích na karbonátové žilovině s vtoušeným uraninitem a primárními minerály Cu.

**Tabulka 3** Rentgenová prášková data fourmarieritu

$l_{obs}$	$h$	$k$	$l$	$d_{obs}$	$d_{calc}$
4	1	1	1	8.57	8.55
4	0	2	0	8.21	8.20
97	0	0	2	7.18	7.16
5	2	1	0	6.42	6.45
2	2	0	2	5.00	5.01
2	1	3	1	4.797	4.798
100	1	1	3	4.372	4.357
2	3	2	1	3.913	3.909
3	0	0	4	3.586	3.580
17	0	4	2	3.551	3.557
16	3	0	3	3.340	3.341
10	2	0	4	3.185	3.189
4	4	0	2	3.145	3.151
22	3	2	3	3.092	3.094
13	1	1	5	2.766	2.766
2	0	6	0	2.732	2.732
5	4	0	4	2.505	2.506
4	2	6	2	2.401	2.399
2	6	3	2	2.060	2.059
1	6	4	0	2.029	2.032
3	7	0	1	1.9881	1.9855
4	2	4	6	1.9776	1.9789
4	6	4	2	1.9544	1.9544
4	6	5	0	1.9024	1.9042
3	5	4	5	1.8008	1.8008
2	4	8	0	1.7697	1.7696
2	2	8	4	1.7246	1.7240
2	7	5	1	1.6998	1.6984

9°-60°2 $\theta$ , 0.02° integrovaný krok/400 s, rotovaný vzorek

#### Cerisit

Cerisit byl nalezen jen vzácně jako nevelké, ale bohaté agregáty šedých až bělošedých krystalů o velikosti do 0.5 mm, které narůstají přímo na štěpné plochy galenitových zrn v galenit - sfalerit - křemenné žilovině. V asociaci s cerisitem byly zjištěny agregáty znuccalitu. Identifikován byl na základě semikvantitativní mikroanalýzy (ED), kdy byl ve studovaných vzorcích zjištěn podstatný obsah Pb a O (obsahy C není touto metodikou možno detekovat vzhledem k nezbytnému napaření vzorku slabou vrstvou uhlíku).

#### Farmakolit

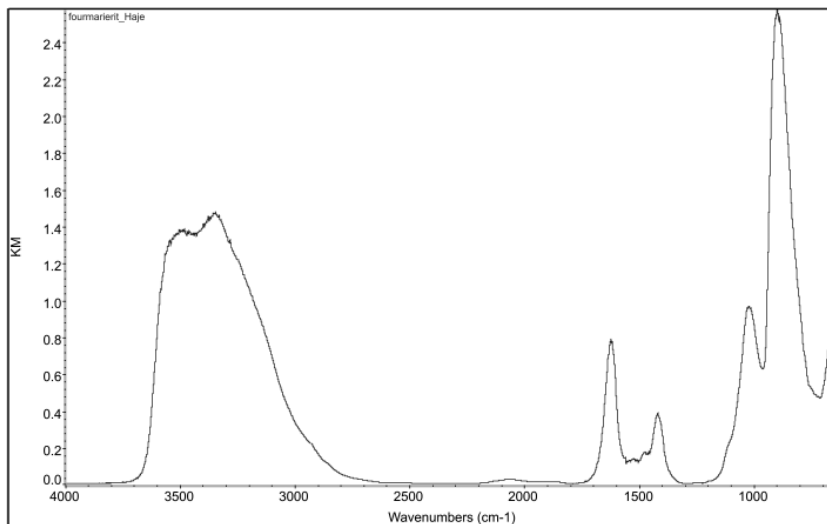
Farmakolit tvoří na fragmentu žiloviny (cca. 10 x 15 x 2.5 cm) povlaky tvořené čirými srůstajícími prismatickými krystaly, které jsou téměř bezbarvé, nebo jen s jemným bílo-šedým odstínem. Velikost krystalů dosahuje 0.5 cm. V asociaci nebyl pozorován žádný jiný, sekundárně vzniklý, arseničnan.

Mřížkové parametry farmakolitu z Hájů (tab. 1), získané na základě pozic reflexí v práškovém difrakčním záznamu (tab. 2), dobře odpovídají jak strukturním datům této fáze, tak i literárním údajům. V difrakčním záznamu se silně projevuje přednostní orientace práškového preparátu, odpovídající výrazně vyšším pozorovaným intenzitám difrakcí typu *OkO* oproti vypočteným ze strukturního modelu. Tyto roviny odpovídají štěpnosti farmakolitu.

**Tabulka 4** Mřížkové parametry fourmarieritu z Hájů v porovnání s literárními údaji (pro ortorombickou prostorovou grupu  $Bb2_1m$ )

literatura	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å <sup>3</sup> ]	Poměr U/Pb
Příbram - Háje, tato práce	14.035(5)	16.395(8)	14.322(8)	3295(3)	4.02*
Li, Burns (2000)	14.010(1)	16.401(1)	14.317(1)	3289.7	3.91
Li, Burns (2000)	14.014(1)	16.419(1)	14.330(1)	3297.3	4.07
Li, Burns (2000)	14.013(1)	16.420(1)	14.329(1)	3297.0	4.27
Li, Burns (2000)	14.014(1)	16.412(1)	14.322(1)	3294.0	4.01
Li, Burns (2000)	14.022(1)	16.450(1)	14.355(1)	3311.2	4.35
Li, Burns (2000)	14.020(1)	16.441(1)	14.348(1)	3307.3	4.40
Li, Burns (2000)	14.020(1)	16.425(1)	14.334(1)	3300.8	4.20
Li, Burns (2000)	14.000(1)	16.417(1)	14.357(1)	3299.8	4.47
Li, Burns (2000)	14.018(1)	16.468(1)	14.368(1)	3316.8	4.64
Li, Burns (2000)	14.024(1)	16.420(1)	14.338(1)	3301.7	4.17
Li, Burns (2000)	14.010(1)	16.468(1)	14.369(1)	3315.2	4.68
Li, Burns (2000)	14.026(1)	16.476(1)	14.382(1)	3323.6	4.61
Li, Burns (2000)	13.938(2)	16.380(3)	14.672(2)	3402.4	8.05
Piret (1985)	13.986(4)	16.400(5)	14.293(9)	3278.4	4.00

\*použitý empirický vztah  $(U/Pb)=(V-3184.8)/27.427$



**Obr. 4** Infračervené (DRIFT) spektrum fourmarieritu z Hájů.



## Fourmarierit

Fourmarierit byl dosud identifikován pouze na několika vzorcích, kde vytváří jasně oranžové sypké práškovité až celistvé krystalické agregáty (obr. 2), které mají často vzhled „náteků“. Tyto agregáty vzácně dosahují velikosti 0.5 cm, jsou neprůhledné, často se skelným leskem. Obvykle vystupuje v těsné asociaci s natrozipeitem, uranopilitem a schoepitem.

Prášková difrakční data (tab. 3) studovaného fourmarieritu jsou v dobré shodě s experimentálními difrakčními záznamy uváděnými v databázi ICDD PDF2 (2003) pro tuto minerální fázi. Parametry jeho základní cely vypřesněné na základě teoretického záznamu vypočteného z krystalových strukturních dat (Li, Burns 2000) velmi dobře odpovídají známým krystalovým strukturám přírodních i syntetických fourmarieritů (tab. 4, obr. 3). Vzhledem k velmi malému množství materiálu použitelnému pro studium nebylo možné provést kvantitativní chemickou mikroanalýzu. Přibližný (orientační) poměr uranyl/olovo ve zkoumaném fourmarieritu byl zjištěn pomocí empirického lineárního vztahu (obr. 3) mezi velikostí základní cely a poměrem U/Pb (tab. 4).

V IR spektru studovaného fourmarieritu (obr. 4) náležejí intenzivní široké pásy při 3490 a 3348  $\text{cm}^{-1}$  valenčním vibracím v OH molekul vody a hydroxylových iontů, zatímco pás při 1625  $\text{cm}^{-1}$  pak deformačním vibracím molekul vody  $\delta \text{H}_2\text{O}$ . Pásky u 1477, 1413, 1109 a 1024  $\text{cm}^{-1}$  lze přiřadit k deformačním vibracím  $\delta \text{U-OH}$  a pásy při 779 a 667  $\text{cm}^{-1}$  deformačním vibracím  $\delta \text{U-OH}$  a/nebo libračním vibracím molekul vody. Velmi intenzivní pás u 899  $\text{cm}^{-1}$  náleží antisymetrické valenční vibraci uranylu  $\nu_3 (\text{UO}_2)^{2+}$ . Vypočtená délka vazby U-O v uranylu 1.785  $\text{cm}^{-1}$  (Bartlett, Cooney 1989) je poněkud nižší než průměrné hodnoty odvozené na základě rentgenových strukturních dat - 1.82 Å (Li, Burns 2000; Piret 1985). Vlnočty v OH naznačují, že ve struktuře jsou přítomny vodíkové vazby (O-H...O ~2,89 a ~2,77 Å; Libowitzky 1999).

**Obr. 5** Světle zelené, částečně krystalické agregáty liebigitu na uranit - karbonátové žilovině, halda šachty č. 16, Příbram - Háje. Šířka obrázku 6 mm. Foto J. Sejkora.

### Liebigit

Liebigit byl z haldového materiálu šachty č. 16 Háje popsán Sejkorou et al. (2004a) jako nehojně povlaky (obr. 5) na ploše do 2 x 3 cm a síle do 0.5 mm na úlomcích kalcitové žiloviny s makroskopickým uraninitem. Ve vzácných dutinách těchto povlaků vytváří nedokonalé izometrické krystaly o velikosti do 0.5 mm. Ojedinele byly zjištěny i jeho nesouvislé velmi tenké povlaky přímo na mírně navětralém uraninitu. Velmi křehké a měkké agregáty liebigitu jsou světle žlutozelené barvy, je průsvitný a v tenkých úlomcích až průhledný. V krátko- i dlouhovlnném UV záření (254 a 366 nm) vykazuje intenzivní zelenou fluorescenci se slabých modrým odstínem. V asociaci s liebigitem byly pozorovány pouze drobné agregáty sádrovce. Vypřesněné parametry základní cely liebigitu z Hájů ( $a = 16.708(4)$ ,  $b = 17.557(4)$ ,  $c = 13.713(3)$  Å,  $V = 4023(1)$  Å<sup>3</sup>) odpovídají velmi dobře parametrům udávaným v literatuře (Sejkora et al. 2004a). V citované práci je dále publikováno a interpretováno i infračervené absorpční spektrum tohoto minerálu.

### Metazeunerit

Metazeunerit byl nově nalezen jako drobné světle zelené agregáty složené z tabulkovitých krystalů o velikosti do 1 mm, které srůstají s hojnějším žlutým uranospinitem. Nevelké agregáty metazeuneritu spolu s převládajícím uranospinitem narůstají na supergenně alterovanou karbonátovou žilovinu obsahující agregáty navětraleho stibarsenu/arsenu.

Rentgenová prášková data studovaného metazeuneritu (tab. 5) dobře odpovídají teoretickému záznamu vypočtenému ze strukturních dat publikovaných Lococem a Burnsem (2003). Hodnoty vypřesněných parametrů jeho základní cely (tab. 6) jsou proti metazeuneritu

**Tabulka 5** Rentgenová prášková data metazeuneritu

$I_{obs}$	$h$	$k$	$l$	$d_{obs}$	$d_{calc}$
100	0	0	2	8.731	8.712
2	1	0	2	5.514	5.512
2	1	1	0	5.041	5.033
7	0	0	4	4.359	4.356
8	1	0	4	3.718	3.716
6	2	0	0	3.562	3.559
9	2	0	2	3.287	3.295
1	2	0	3	3.034	3.035
1	2	1	2	2.9921	2.9899
<1	2	0	4	2.7578	2.7561
3	1	0	6	2.6896	2.6889
1	1	2	4	2.5708	2.5701
2	2	2	0	2.5166	2.5165
1	2	2	2	2.4185	2.4177
9	1	3	0	2.2522	2.2508
4	0	0	8	2.1786	2.1781
7	2	1	6	2.1450	2.1454
2	3	0	4	2.0832	2.0836
3	1	1	8	1.9993	1.9990
<1	2	0	8	1.8580	1.8578
<1	3	0	6	1.8347	1.8374
1	2	3	4	1.7989	1.7981
<1	4	0	2	1.7428	1.7435
3	1	1	10	1.6461	1.6466
1	1	3	8	1.5655	1.5652

6°-60°2 $\theta$ , 0.02° integrovaný krok/300 s, rotovaný vzorek

mírně zvýšené, což je pravděpodobně vyvoláno izomorfnií příměsí Ca. Podle výsledků semikvantitativní chemické analýzy (ED) na přírodních nenaleštěných agregátech se ve většině analyzovaných bodech jedná o přechodné členy řady zeunerit - uranospinit, přičemž nejvyšší přibližně stanovený poměr Cu : Ca byl téměř 1 : 1.

### Natrozippeit

Oranžově až pastelově žluté kulovité agregáty o velikosti do 3 mm vystupující v asociaci se schröckingeritem, schoepitem a fourmarieritem byly identifikovány jako natrozippeit. Popisovaná minerální asociace narůstá většinou na silně supergenně alterované agregáty antraxolitu s jemně rozptýleným uraninitem. Natrozippeit vykazuje zelenou luminiscenci v krátkovlnném UV záření (254 nm).

Rentgenová prášková data studovaného minerálu (tab. 7) dobře odpovídají údajům uváděným pro natrozip-

**Tabulka 6** Mřížkové parametry metazeuneritu (pro tetragonální prostorovou grupu P4/n)

	Příbram, Háje, tato práce	synt., Lococ, Burns (2003)
$a$ [Å]	7.118(2)	7.1094(1)
$c$ [Å]	17.425(5)	17.416(1)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	882.8(4)	880.27

**Tabulka 7** Rentgenová prášková data natrozippeitu z Hájů

$I_{rel}$	$h$	$k$	$l$	$d_{obs}$	$d_{calc}$
100	0	2	0	7.31	7.31
<1	0	2	1	6.76	6.73
1	2	2	0	5.54	5.55
1	1	3	0	4.69	4.69
2	-1	1	4	4.23	4.23
4	2	3	0	4.23	4.23
4	3	1	2	4.103	4.102
2	-2	3	2	3.997	3.998
38	0	4	0	3.654	3.657
2	0	3	4	3.219	3.218
11	-5	2	2	3.147	3.147
<1	0	5	1	2.8843	2.8841
6	0	0	6	2.8532	2.8553
<1	-1	4	4	2.8203	2.8187
1	0	5	2	2.8203	2.7688
1	1	5	2	2.6983	2.6989
4	-3	2	6	2.6586	2.6589
4	1	2	6	2.5398	2.5397
<1	-5	4	2	2.5234	2.5235
3	-4	5	1	2.4365	2.4379
<1	-5	4	4	2.3515	2.3516
<1	-2	6	1	2.3443	2.3446
3	-5	1	7	2.2500	2.2499
1	5	5	0	2.2221	2.2220
1	-5	4	6	2.0762	2.0767
5	2	6	4	1.9993	1.9995
2	0	8	0	1.8293	1.8287
<1	-9	1	6	1.7882	1.7879
3	-8	2	8	1.6982	1.6980
1	6	4	6	1.6173	1.6171
2	1	9	2	1.5833	1.5832

5°-60°2 $\theta$ , 0.05° integrovaný krok/200s, rotovaný vzorek



**Obr. 6** Jasně žlutý agregát uranopilitu tvořený drobnými jehlicovitými krystaly, halda šachty č. 16, Příbram - Háje. Šířka obrázku 4.5 mm. Foto J. Sejkora.

peit. Zpřesněné parametry jeho základní cely (indexace podle strukturních údajů Burnse et al. 2003) jsou v tabulce 8 porovnány s publikovanými údaji pro tento minerální druh. Kvalitativní chemická mikroanalýza (ED) neleštěného přírodního povrchu vzorku ukázala podstatné obsahy pouze Na, S a U. Možnou přítomnost K (zippeitová komponenta) nelze díky výrazné koincidenci K a U v ED spektru jednoznačně potvrdit.

#### Uranopilit

Uranopilit byl z haldového materiálu šachty 16 poprvé popsán Sejkorou et al. (2004b). Patří zde k relativně hojnějším (sub)recentním minerálům. Lokálně zde vytváří bohaté krystalické agregáty sírově žluté barvy (obr. 6), většinou na vzorcích obsahujících silně alterovaný antraxolit. Maximální velikost agregátů uranopilitu dosahuje až 1 cm, délka jednotlivých dobře vyvinutých tence jehlicovitých krystalů nepřesahuje 0.5 mm. Vykazuje velmi intenzivní žlutozelenou fluorescenci v krátkovlnném UV záření (254 nm). Velikost základní cely uranopilitu z Hájů (Sejkora et al. 2004b) je  $a = 8.857(6)$ ,  $b = 13.975(8)$ ,  $c = 14.335(4)$  Å,  $\alpha = 96.70(4)^\circ$ ,  $\beta = 98.63(4)^\circ$ ,  $\gamma = 99.56(6)^\circ$  a  $V=1711(2)\text{Å}^3$ .

#### Uranospinit

Uranospinit byl z haldy šachty 16 poprvé popsán v práci Sejkory et al. (2002). V některých částech haldového materiálu byl relativně hojným supergenním minerálem uranu. Vytváří zde světlé až pastelově žluté krystalické povlaky, mocnější kůry mají na povrchu nápadně jasně citrónově až oranžově žlutou barvu (obr. 7 a 8). V krátko- i dlouhovlnném (254 a 366 nm) UV záření vykazují intenzivní



**Obr. 7** Agregát uranospinitu na krystalech kalcitu v dutině karbonátové žiloviny, halda šachty č. 16, Příbram - Háje. Šířka obrázku 5.8 mm. Foto J. Sejkora.

**Obr. 8** Povlak uranospinitu tvořený náhodně srostlými tabulkovitými krystaly v dutině karbonátové žiloviny, halda šachty č. 16, Příbram - Háje. Šířka obrázku 4.6 mm. Foto J. Sejkora.

**Tabulka 8** Mřížkové parametry natrozipeitu z Hájů v porovnání s literárními údaji (pro monoklinickou prostorovou grupu  $P2_1/n$ )

lokality	Příbram - Háje	syntetický		Yellow Cat district, Utah, USA
literatura	tato práce (2008)	Burns et al. (2003)	McCollam (2004)	McCollam (2004)
a [Å]	17.637(9)	17.643(1)	17.648(4)	17.64(1)
b [Å]	14.630(2)	14.6272(9)	14.590(3)	14.561(3)
c [Å]	17.694(8)	17.692(1)	17.701(7)	17.71(1)
$\beta$ [°]	104.48(4)	104.461(1)	104.51(2)	104.61(5)
V [Å <sup>3</sup> ]	4420(3)	4421.0(5)	4412	4402

lokality	Happy Jack mine, Colorado, USA	Újezd u Kasejovic	Újezd u Kasejovic	Section 35 mine, New Mexico, USA
literatura	McCollam (2004)	McCollam (2004)	McCollam (2004)	McCollam (2004)
a [Å]	17.64(2)	17.62(3)	17.61(1)	17.60(3)
b [Å]	14.625(3)	14.54(1)	14.626(7)	14.555(4)
c [Å]	17.70(1)	17.75(3)	17.7(1)	17.94(3)
$\beta$ [°]	104.5(2)	104.5(3)	104.46(6)	103.7(3)
V [Å <sup>3</sup> ]	4421	4403	4415	4465

žlutozelenou fluorescenci bez dosvitových efektů (Sejkora et al. 2002). Jeho zpřesněné mřížkové parametry  $a = 7.153(1)$ ,  $c = 20.365(8)$  Å,  $V = 1042.1(6)$  Å<sup>3</sup> odpovídají údajům uváděným v literatuře pro tento minerální druh (Sejkora et al. 2002). Chemické složení uranospinitu z Hájů uváděné Sejkorou et al. (2002) odpovídá chemickému složení čistě Ca-dominantní fáze. V uvedené práci Sejkory et al. (2002) je také publikováno a interpretováno jeho mikrodifúzně reflexní infračervené spektrum (DRIFTS).

### Schoepit

Schoepit byl nově nalezen v asociaci s natrozipeitem, uranopilitem a fourmarieritem na úlomcích žiloviny obsahujících silně alterovaný antraxolit. Tvoří zde většinou jemně krystalické („nátekovité“) agregáty oranžově žluté až oranžové barvy (obr. 9), vzácně i hrubě krystalické povlaky (obr. 10) s dobře vyvinutými tabulkovitými krystaly o velikosti do 0.3 mm (obr. 11). Kvalitativní chemická mikroanalýza (ED) neleštěného přírodního povrchu vzorků ukázala pouze podstatné obsahy U a O.

Odlišení schoepitu a metaschoepitu na základě rentgenových práškových difrakčních záznamů je problematické (Finch et al. 1997). Přírodní vzorky jsou nejčastěji tvořeny směsí schoepitu, metaschoepitu a „dehydratovaného metaschoepitu“. Schoepit krystaluje v prostorové grupě  $P2_1ca$ , jeho krystalová struktura je však silně pseudo-centrosymetrická (prostorová grupa  $Pbca$ ). Metaschoepit pak náleží velmi blízké prostorové grupě  $Pbna$  a proto jsou rentgenová prášková data těchto dvou minerálů obtížně rozlišitelná. Podle Finche et al. (1997) jsou nejlepším rozlišujícím znakem hodnoty parametrů základní cely (zejména parametru  $a$  jehož hodnota je u metaschoepitu zřetelně nižší).

Rentgenový práškový záznam studovaného schoepitu z Hájů (tab. 9) i přes patrné rozdíly v pozicích i intenzitách difrakčních maxim odpovídá publikovaným experimentálním záznamům i datům vypočteným z vyřešené krystalové struktury této minerální fáze (Finch et al. 1996). Schoepit z Hájů má větší objem základní cely (tab. 10) oproti cele udávané Finchem et al. (1996), ale při porovnání mřížkových parametrů lze experimentální záznam přiřadit schoepitu.

Intenzivní široké pásy pozorované v IR vibračním spektru schoepitu z Hájů (obr. 12) při 3523 a 3240 cm<sup>-1</sup> lze přiřadit k valenčním vibracím v OH molekul vody a



**Obr. 9** Polokulovitý agregát schoepitu, halda šachty č. 16, Příbram - Háje. Šířka obrázku 4.5 mm. Foto J. Sejkora.

hydroxylových iontů. Vlnočty těchto pásů svědčí o přítomnosti vodíkových vazeb ve struktuře studovaného vzorku (O-H...O ~2.94 a ~2.72 Å; Libowitzky 1999). Pás při 1628 cm<sup>-1</sup> souvisí s deformační vibrací molekul vody  $\delta$  H<sub>2</sub>O. Slabé pásy a ramena při 1549, 1107, 1054 a 977 cm<sup>-1</sup> jsou přiřazeny deformačním vibracím  $\delta$  U-OH, zatímco slabé pásy při 818, 774 a 715 cm<sup>-1</sup> mohou souviset jak s deformačními vibracemi  $\delta$  U-OH, tak s libračními módy molekul vody. Velmi intenzivní pás při 924 cm<sup>-1</sup> je charakteristický pro antisymetrickou valenční vibraci uranylových iontů,  $\nu_3$  (UO<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>. Podle empirické rovnice (Bartlett, Cooney 1989) vypočtená délka vazby U-O v uranylu 1.768 Å je srovnatelná s průměrnou délkou U-O vazby v schoepitu (1.779 Å; Finch et al. 1996) a metaschoepitu (1.778 Å; Weller et al. 2000). Infračervené spektrum studovaného vzorku



**Obr. 10** Krystalické agregáty schoepitu, halda šachty č. 16, Příbram - Háje. Šířka obrázku 7 mm. Foto J. Sejkora.

je srovnatelné se spektry syntetických fází v systému  $\text{UO}_3\text{-H}_2\text{O}$  (např. Hoekstra, Siegel 1973 a v této práci uvedená další literatura). Vlnočty  $\nu_3$  ( $\text{UO}_2$ )<sup>2+</sup> těchto fází obvykle vykazují vyšší hodnoty než přírodní fáze (Čejka 1999).

#### Schröckingerit

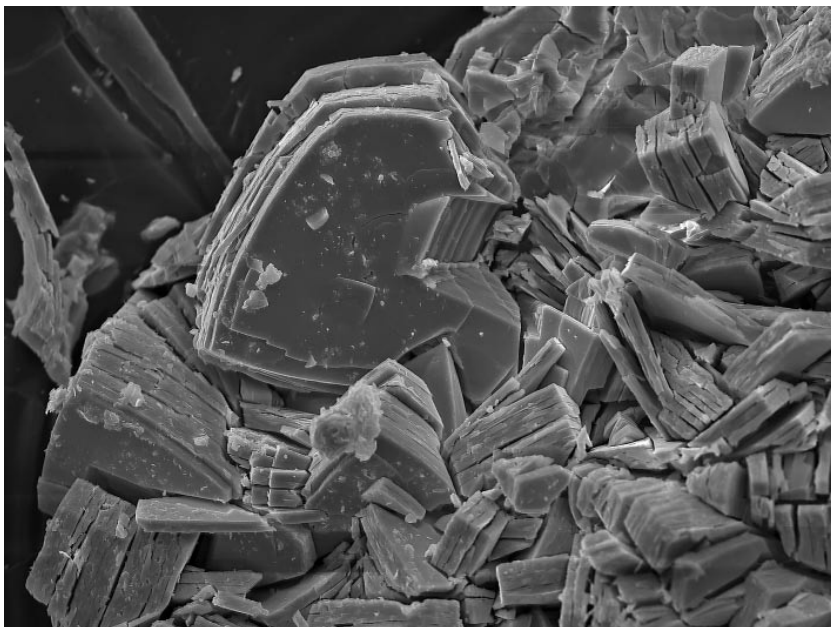
Schröckingerit byl již dříve popsán z blízké haldy šachty č. 21 - Háje Sejkorou a Čejkou (2002). Nově byl vzácně nalezen na studované lokalitě na vzorcích silně alterovaného antraxolitu, kde vytváří bohaté shluky kulovitých krystalických agregátů světle zelené barvy (obr. 13 a 14) sestávajících z mnohačetných srostlic tabulkovitých krystalů (obr. 15). Agregáty schröckingeritu vykazují v krátkovlnném UV záření (254 nm) intenzivní zelenou fluorescenci. Schröckingerit většinou na vzorcích nevystupuje v asociaci s žádnou další supergenní minerální fází, někdy jej doprovází natrozippeit.

Prášková RTG difrakční analýza jednoznačně prokázala přítomnost schröckingeritu ve studovaném materiálu, přičemž předpokládáme, že minerál bude mít obdobné fyzikální vlastnosti, jako již dříve uváděný (viz Sejkora, Čejka 2002).

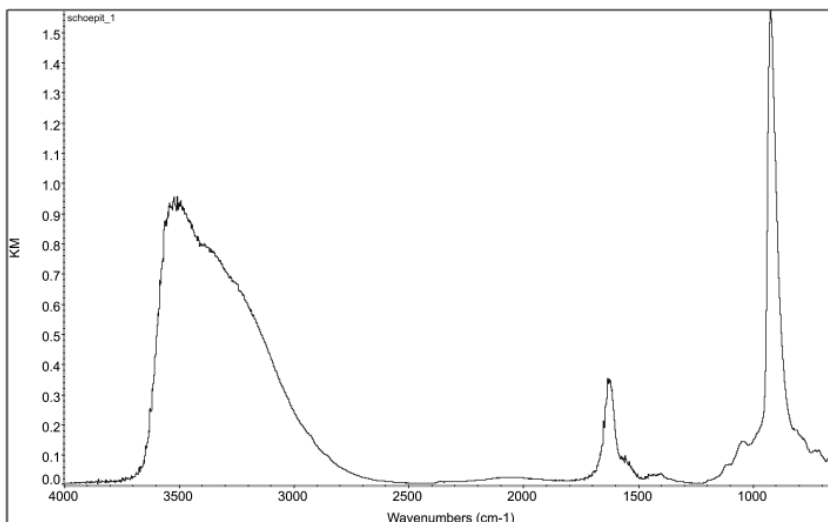
Kvalitativní chemická mikroanalýza schröckingeritu z Hájí prokázala přítomnost Na, Ca, U, S, C, F a O což je v souladu s chemickým složením hydratovaného síranu-karbonátu uranylu sodno-vápenatého. Zjištěné obsa-hy C nelze přiřadit jednoznačně vzhledem k tomu, že vzorek byl před analýzou napařen vrstvou uhlíku.

#### Ťujamunit

Minerální fáze svým chemickým složením blízké ťujamunitu jsou v hal-



**Obr. 11** Tabulkovité krystaly schoepitu z Hájí srůstající podle ploch (001). Velikost delší strany obrázku činí 200  $\mu\text{m}$ . Foto SEM J. Plášil (Jeol JSM-6380, PřF UK).



**Obr. 12** Infračervené (DRIFT) spektrum schoepitu z Hájí.



dovém materiálu šachty 16 poměrně časté. Tvoří většinou povlaky a náteky na alterovaném antraxolitu obsahujícím jemně dispergovaný uraninit nebo na horninách, které byly v haldovém materiálu deponovány v blízkosti zrudněných vzorků. Mají žlutou až žlutozelenou barvu, často skelný lesk a na povrchu jsou zvrásněné s četnými trhlinami, pravděpodobně způsobenými dehydratací.

Kvalitativní chemická mikroanalýza (ED) prokázala přítomnost Ca, V, U a O. Většina agregátů ťujamunitu je podle rentgenové práškové analýzy velmi špatně krystalická, což se projevuje absencí řady difrakčních maxim a velmi vysokým FWHM jednotlivých zjištěných difrakcí. Často jsou makroskopicky homogenní agregáty tvořeny směsí ťujamunitu a blíže neurčených jílových minerálů.

#### Znucalit

Znucalit byl na studované haldě zjištěn Sejkorou et al. (2004b) na úlomku sfalerit - křemen - karbonátové žiloviny v podobě žlutavých, nesouvislých slabých povlaky, vzácněji i jako polokulovité agregáty o velikosti do 0.5 mm a jejich nevelké shluky. Nově byl znucalit nalezen ve formě bohatých, jasně žlutých polokulovitých až kulovitých krystalických agregátů (obr. 16), tvořících shluky na ploše několika cm<sup>2</sup> na křemenné žilovině s hojným sfaleritem a galenitem. Agregáty znucalitu jsou složeny ze zprohýbaných velmi tenké tabulkovitých krystalů o délce do 10 - 15 μm (obr. 17). Znucalit na vzorcích srůstá s krystalickými agregáty cerusitu.

Sejkora et al. (2004b) uvádějí pro základní celou znucalitu z Hájí dvě

**Tabulka 9** Rentgenová prášková data schoepitu z Hájů v porovnání s teoretickými záznamy schoepitu a metaschoepitu

				schoepit, Hájé <sup>1</sup>		schoepit <sup>2</sup>		metaschoepit <sup>3</sup>	
$l_{obs}$	$h$	$k$	$l$	$d_{obs}$	$d_{calc}$	$d_{calc}$	$l_{calc}$	$d_{calc}$	$l_{calc}$
100	0	0	2	7.42	7.36	7.366	100	7.365	100
30	0	3	3	3.69	3.69			3.682°	19
42	4	0	0	3.594	3.591	3.584	13	3.498	16
25	1	4	2	3.544	3.538	3.538	<1		
21	2	4	1	3.513	3.522	3.521	4		
45	2	4	2	3.257	3.254	3.253	51	3.225	50
64	4	0	2	3.235	3.228	3.223	20	3.159	24
36	3	2	3	3.177	3.174	3.172	<1		
5	0	6	1	2.756	2.752	2.750	1	2.738	1
	2	4	4					2.569	27
20	4	0	4	2.569	2.571	2.569	7	2.536	13
	0	0	6					2.455	6
	0	8	0					2.090	3
1	5	1	5	2.040	2.041	2.040	<1		
20	2	4	6	2.032	2.033	2.033	13	2.026	12
	0	8	2					2.011	6
18	4	0	6	2.025	2.026	2.026	5	2.010	6
	6	4	2					1.962	10
14	4	7	1	1.9764	1.9780	1.9770	<1		

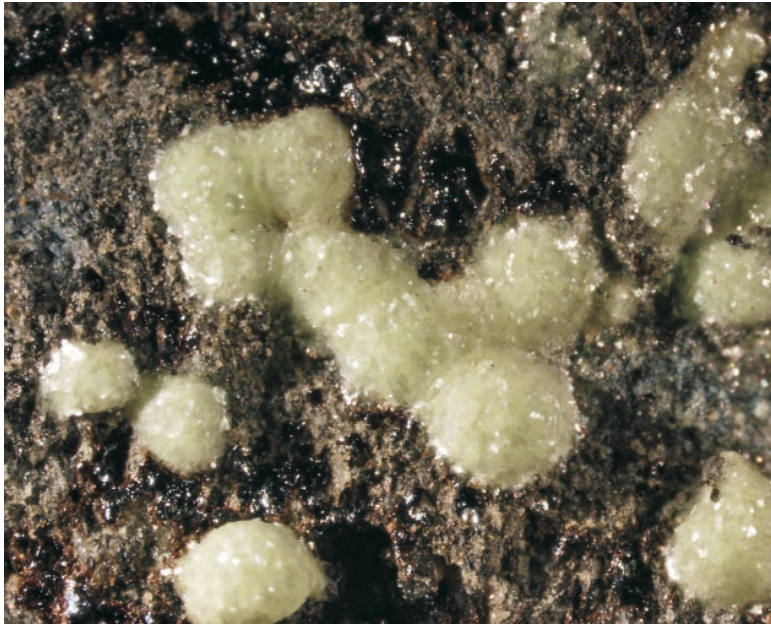
<sup>1</sup> tato práce, geometrie Debye-Scherrer, 5°-50° 2θ, 0.05° integrovaný krok/1500 s, rotovaný vzorek; <sup>2</sup> teoretický záznam vypočtený ze strukturálních dat schoepitu (Finch et al. 1996); <sup>3</sup> teoretický záznam vypočtený ze strukturálních dat metaschoepitu (Finch et al. 1997)



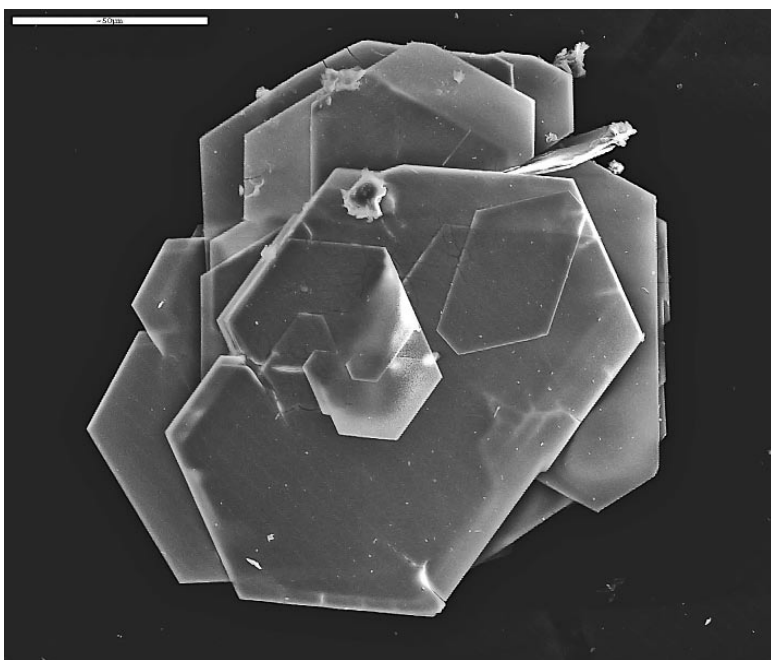
**Obr. 13** Krystalické agregáty schröëkingeritu, halda šachty č. 16, Příbram - Hájé. Šířka obrázku 11 mm. Foto J. Sejkora.

**Tabulka 10** Mřížkové parametry schoepitu (ortorombická prostorová grupa  $P2_1ca$ ), metaschoepitu (ortorombická prostorová grupa  $Pbna$ ) a paraschoepitu (ortorombická prostorová grupa  $Pbca$ )

minerál	literatura	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$V$ [Å <sup>3</sup> ]	$a/b$	$c/b$
„schoepit“	tato práce	14.37(2)	16.81(2)	14.73(2)	3557(6)	0.855	0.876
schoepit	Finch et al. (1996)	14.337(3)	16.813(5)	14.731(4)	3550.9	0.853	0.876
schoepit	Billiet, de Jong (1935)	14.40	16.89	14.75	3587.4	0.852	0.873
schoepit	Protas (1959)	14.23	16.72	14.62	3478.5	0.851	0.874
schoepit	Christ, Clark (1960)	14.33	16.79	14.73	3544.1	0.853	0.877
metaschoepit	Finch et al. (1997)	13.99	16.72	14.73	3445.5	0.837	0.881
metaschoepit	Klingensmith et al. (2007)	14.680(2)	14.029(2)	16.720(2)	3443.2	1.046	1.192
paraschoepit	Christ, Clark (1960)	14.13	16.83	15.22	3619.4	0.839	0.904



**Obr. 14** Krystalické agregáty schrockingeritu, halda šachty č. 16, Příbram - Háje. Šířka obrázku 5.5 mm. Foto J. Sejkora.



možné varianty, a to podle triklinické (Ondruš et al. 1990) nebo ortorombické symetrie (Chiappero, Sarp 1993) krystalové struktury této fáze. Dostatečná kvantita nově nalezených agregátů znucalitu umožnila provést měření za použití většího objemu difrakčního materiálu. Získaný rentgenový práškový záznam (tab. 11) byl indexován na základě obou navržených modelů.

Pro ortorombický model bylo přiřazení indexů  $hkl$  provedeno pro možné prostorové grupy  $Pmm2/P222/Pmmm$  odvozené pomocí software CheckCell (Laguier, Bochu 2002b). Chiappero a Sarp (1993) neuvádějí pro materiál z Le Mas d'Alary prostorovou grupu, pouze konstatují, na základě precesních snímků velmi malých krystalů znucalitu, ortorombickou symetrii s primitivní Bravaisovou celou. Na tomto místě je nezbytné podotknout, že v případě tohoto modelu jsou rozdíly mezi změřenými a vypočtenými hodnotami některých difrakčních maxim relativně velké a některým maximům nelze přiřadit indexy  $hkl$  vůbec. Vypřesněné mřížkové parametry jsou v tabulce 12 porovnány s publikovanými daty.

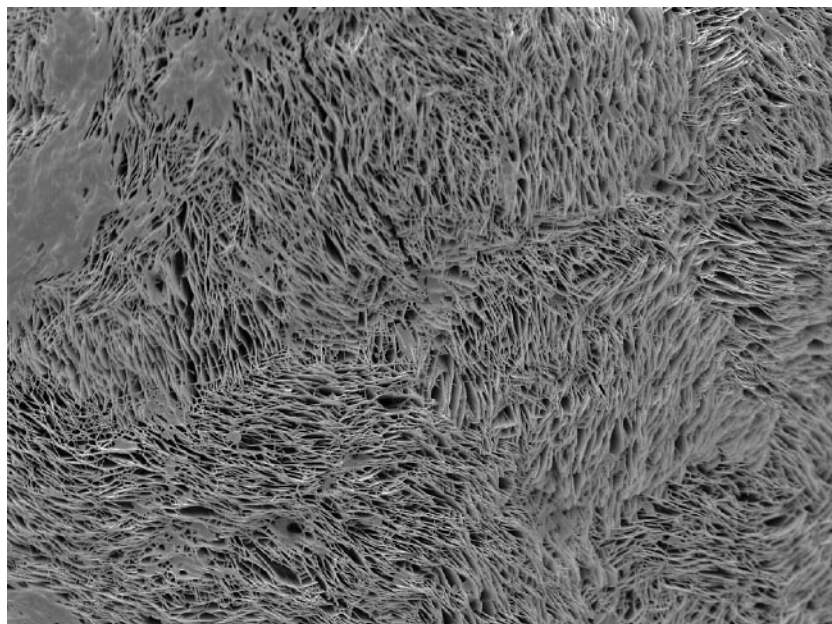
Shoda mezi pozorovanými a teoretickými daty je pro triklinický model výrazně větší, což uvádějí již Sejkora et al. (2004b). Triklinická symetrie znucalitu je z tohoto pohledu pravděpodobnější, rozhodnutí však dosud čeká na vyřešení krystalové struktury této minerální fáze, ať již na základě monokrystalových dat nebo práškové difrakce na synchrotronovém zdroji. Nově vypřesněné mřížkové parametry znucalitu z Hájů se dobře shodují s parametry uváděnými Ondrušem et al. (1990) pro znucalit z typové lokality; oproti hodnotám udávaným Sejkorou et al. (2004b) má nově studovaná fáze menší objem základní cely (tab. 12).



**Obr. 15** Srostlice tabulkovitých triklinických krystalů schrockingeritu z Hájů. SEM foto J. Plášil (CamScan4, PřF UK).

**Obr. 16** Polokulovité agregáty znucalitu, halda šachty č. 16, Příbram - Háje. Šířka obrázku 2 mm. Foto J. Sejkora.

**Obr. 17** Povrch polokulovitých agregátů znučalitu tvořený zprohýbanými tenice tabulkovitými krystaly, halda šachty č. 16, Příbram - Háje. Šířka obrázku 160  $\mu\text{m}$ . Foto SEM J. Sejkora (Jeol JSM-6380, PŘF UK).



Infračervené spektrum znučalitu (obr. 18) je srovnatelné s publikovanými spektry tohoto minerálu (Ondruš et al. 1990; Jones, Jackson 1993; Čejka 1999). Liší se především v rozštěpení a počtu pásů dvojnásobně degenerované antisymetrické valenční vibrace  $\nu_3$  ( $\text{CO}_3$ )<sup>2-</sup>. Ve struktuře znučalitu je přítomen stabilní uranyltrikarbonátový komplex  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ . Pás při 3567  $\text{cm}^{-1}$  lze přiřadit k valenčním vibracím  $\nu$  OH hydroxylových iontů, volných nebo vázaných jen slabými vodíkovými vazbami (O-H...O ~3.08 Å; Libowitzky 1999). Pás při 3320  $\text{cm}^{-1}$  souvisí s valenčními vibracemi v OH molekul vody, podílejících se na vytváření vodíkových vazeb (O-H...O ~2.76 Å; Libowitzky 1999). Pás při 1661  $\text{cm}^{-1}$  je charakteristický pro deformační vibrace molekul vody  $\delta$   $\text{H}_2\text{O}$ . Pásky a ramena při 1591, 1549, 1513, 1392, 1342 a 1317  $\text{cm}^{-1}$  je možno přiřadit k rozštěpené dvojnásobně degenerované antisymetrické valenční vibraci  $\nu_3$  ( $\text{CO}_3$ )<sup>2-</sup>. Počet pásů a ramen svědčí o přítomnosti minimálně dvou symetricky neekvivalentních skupin ( $\text{CO}_3$ )<sup>2-</sup> v krystalové struktuře znučalitu. Pás při 1591  $\text{cm}^{-1}$  může souviset i s deformační vibrací  $\delta$   $\text{H}_2\text{O}$  relativně slabě vázaných molekul vody, což by znamenalo, že v krystalové struktuře znučalitu jsou přítomny symetricky neekvivalentní molekuly vody. Rameno při 1096  $\text{cm}^{-1}$  a pás při 940  $\text{cm}^{-1}$  jsou přiřazeny k deformačním vibracím  $\delta$  M-OH (M = Zn, Ca, ( $\text{UO}_2$ )<sup>2+</sup>). Pás při 1044  $\text{cm}^{-1}$  a rameno při 1010  $\text{cm}^{-1}$  jsou spojeny se symetrickou valenční vibrací  $\nu_1$  ( $\text{CO}_3$ )<sup>2-</sup>, pás při 833  $\text{cm}^{-1}$  pak s out-of-plane deformační vibrací  $\nu_2$  ( $\text{CO}_3$ )<sup>2-</sup> (nelze ovšem vyloučit, že zde může docházet ke koincidenci této vibrace se symetrickou valenční vibrací  $\nu_1$  ( $\text{UO}_2$ )<sup>2+</sup> aktivní v infračerveném spektru při snížení symetrie uranylového iontu) a pásky při 745, 705 a 679  $\text{cm}^{-1}$  s rozštěpenou dvojnásobně degenerovanou in-plane deformační vibrací  $\nu_4$  ( $\text{CO}_3$ )<sup>2-</sup>. Také tento počet pozorovaných pásů  $\nu_4$  ( $\text{CO}_3$ )<sup>2-</sup> svědčí o přítomnosti symetricky neekvivalentních skupin ( $\text{CO}_3$ )<sup>2-</sup> v krystalové struktuře znučalitu. Rameno při 765  $\text{cm}^{-1}$  lze přiřadit k libračním modům molekul vody. Pás při 888  $\text{cm}^{-1}$  (890  $\text{cm}^{-1}$ , Jones, Jackson 1993; 885  $\text{cm}^{-1}$ , Ondruš et al. 1990) je přiřazen k antisymetrické valenční

**Tabulka 11** Rentgenová prášková data znučalitu

$l_{\text{obs}}$	$h$	$k$	$l$	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{calc}}^1$	$h$	$k$	$l$	$d_{\text{calc}}^2$
29	0	-1	0	24.90	25.07	0	1	0	25.06
2	0	2	0	12.56	12.54	0	2	0	12.53
5	0	1	1	10.65	10.64	1	0	0	10.69
30	0	-3	0	8.352	8.357	0	3	0	8.353
15	-2	0	0	6.323	6.326	0	0	1	6.321
100	0	4	0	6.266	6.268	0	4	0	6.264
11	-2	-1	0	6.139	6.136	0	1	1	6.129
2	-2	-2	0	5.653	5.652	0	2	1	5.643
3	1	0	2	5.246	5.246	2	1	0	5.228
3	0	5	0	5.015	5.014	0	5	0	5.012
2	-2	4	1	4.200	4.199				
3	-2	-4	1	4.189	4.190				
8	0	6	0	4.178	4.178	0	6	0	4.176
1	-2	4	2	3.591	3.593				
3	-2	-4	2	3.576	3.576	0	7	0	3.580
2	3	-4	0	3.496	3.496				
5	-2	6	0	3.483	3.483	0	6	1	3.484
3	3	-1	2	3.336	3.336				
4				3.030		1	0	2	3.031
2	-2	5	3	2.807	2.806	0	8	1	2.807
3				2.728		1	4	2	2.728
4				2.712		3	6	0	2.711
5	4	2	2	2.684	2.684	2	7	1	2.691
3	0	-11	0	2.279	2.279	2	6	2	2.279
10	0	-3	5	2.250	2.250	4	6	0	2.251
5	1	11	0	2.244	2.244				
2	-2	-4	5	2.088	2.088				
1				1.790	1.790	0	14	0	1.790

<sup>1)</sup> triklinická sym.; <sup>2)</sup> ortorombická sym.

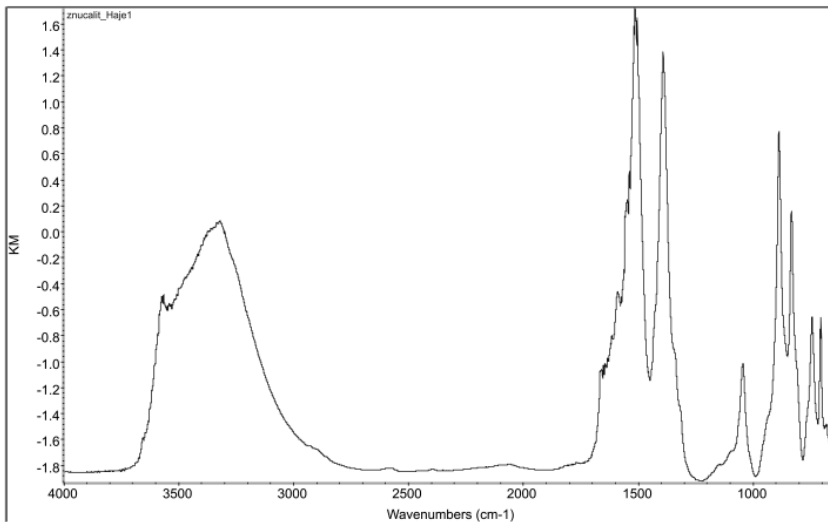
3°-54°20, 0.02° integrovaný krok/350s, fixní clona 1/4°, rotovaný vzorek

vibraci  $\nu_3$  ( $\text{UO}_2$ )<sup>2+</sup>. Vypočtená délka vazby U-O v uranilu (Bartlett, Cooney 1989) 1.794  $\text{cm}^{-1}$  odpovídá délce vazby U-O pro přírodní a syntetické fáze s uranylem, ve kterých jako koordinační polyedry uranilu vystupují hexagonální dipyramidy (Burns 2005).

Tabulka 12 Mřížkové parametry znucalitu z Příbrami - Hájů v porovnání s literárními údaji

	1	2	3	4	5	6	7
symetrie	trikl.	trikl.	trikl.	trikl.	ortoromb.	ortoromb.	ortoromb.
a [Å]	12.659(3)	12.727(5)	12.692(4)	12.689(8)	10.691(6)	10.95(3)	10.72(1)
b [Å]	25.073(3)	25.096(8)	25.096(6)	25.11(2)	25.058(7)	25.10(2)	25.16(1)
c [Å]	11.715(2)	11.694(4)	11.685(3)	11.689(7)	6.321(3)	6.31(1)	6.325(4)
$\alpha$ [°]	89.52(3)	88.98(3)	89.08(2)	88.974(4)	-	-	-
$\beta$ [°]	91.92(2)	91.98(3)	91.79(2)	91.694(4)	-	-	-
$\gamma$ [°]	89.90(2)	90.48(3)	90.37(3)	90.342(5)	-	-	-
V [Å <sup>3</sup> ]	3716(1)	3732(1)	3720(4)	3722.1	1693(1)	1735(5)	1706.3(2)

1 - znucalit, Příbram - Háje (tato práce); 2 - znucalit, Příbram - Háje (Sejkora et al. 2004b); 3 - znucalit, Příbram, Lill (Ondruš et al. 1990); 4 - znucalit, Jáchymov (Ondruš et al. 1997); 5 - znucalit, Příbram - Háje (tato práce); 6 - znucalit, Příbram - Háje (Sejkora et al. 2004b); 7 - znucalit, Le Mas d'Alary (Chiappero, Sarp 1993)



Obr. 18 Infračervené (DRIFT) spektrum znucalitu z Hájů.

### Vznik minerálů v podmínkách haldového materiálu

(Sub)recentní vznik minerálních fází v haldovém materiálu je podmíněn distribucí rudniny v haldě, charakterem deponovaných hornin a žiloviny (pufrační schopnost karbonátů/sulfidů) a hydrologickým režimem haldy. Jde vždy o extrémně heterogenní nerovnovážné systémy, přičemž precipitace dané minerální fáze je odvislá od značně místně specifických podmínek. Vzhledem k chemismu supergenně vzniklých minerálních fází (převažují sírany a karbonáty uranylu), lze předpokládat vznik těchto fází z roztoků bohatých právě těmito anionty. Částečná ekvilibrace karbonátové žiloviny, která v haldovém materiálu převažuje, a srážkové prosté vody, dává za vznik ( $\text{HCO}_3^-$ ) a ( $\text{H}_2\text{CO}_3^0$ ) bohatým roztokům, přičemž pH takovýchto vod je v podstatě neutrální. Při dalším rozpouštění karbonátů se pH posouvá směrem do kyselejší oblasti.

Schoepit a fourmarierit jsou dvěma nejstaršími minerálními fázemi uranylu ve studovaném minerálním systému. Schoepit je nejstarší supergenní fází vzniklou alterací primární U-mineralizace (jemně rozptýlený uraninit v antraxolitu, prožilky a žíly ledvinitého uraninitu v karbonátové žilovině), jak tomu nasvědčuje zonalita povlaků uranylových fází: schoepit (centrální partie) - fourmarierit (lemy, náteky) - uranopilit + natrozippeit + schröckingerit (okraje agregátů). Schoepit byl jako nejranější alterační fáze primární U-mineralizace pozorován nejen v přírodě, ale i při laboratorních experimentálních alteracích „SNF“ (spent nuclear fuel - vyhořelého jaderného paliva - např.

Wronkiewicz et al. 1996; Finch et al. 1999).

V haldovém materiálu na studované lokalitě byla zjištěna přítomnost komplexního hydratovaného sulfát-karbonátu uranylu,  $\text{Na}^+$  a  $\text{Ca}^{2+}$  - schröckingeritu. Precipitace tohoto minerálu je dle dostupné literatury vázána na relativně zásaditější prostředí (v rozmezí pH 6.5 - 11.5 je stabilní komplex  $[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3]^{4-}$  - Ondruš et al. 1997; Veselovský, Ondruš 2002; Meisser et al. 2002). Podle Veselovského a Ondruše (2002) mohou mateřské roztoky z nichž schröckingerit krystalizuje vznikat hydrolyzou starších povlaků uranysulfátových minerálů. Tomu by odpovídala asociace schröckingeritu z Hájů, který je často doprovázen jemně krystalickými agregáty natrozippeitu, které mají často charakter pouhých náteků a rozmytých povlaků. Část schröckingeritu mohla vzniknout pravděpodobně v sušším prostředí postupným odpařováním uranyl - sulfát - karbonátových roztoků, podobně jak uvádějí Sejkora a Čejka (2002) z blízké haldy č. 21 - Háje.

Trikarbonáty uranylu a  $\text{Zn}^{2+}$  mohou precipitovat z roztoků slabě kyselých díky přesycení  $\text{CO}_2$  (parciální tlak  $\text{CO}_2$  v roztocích vyšší než atmosférický) a za současné vysoké aktivity Zn iontů (Ondruš et al. 1997). Díky nepřítomnosti častému zastoupení sfaleritové žiloviny v haldovém materiálu šachty č. 16 je zde znucalit fází relativně vzácnou.

Výskyty uranospinitu a metazeuneritu v rámci studované mineralizace nejsou prostorově spjaty s předchozími fázemi, což svědčí o částečně odlišné genezi těchto minerálů. Tyto fáze pravděpodobně vznikaly z koncentrovaných roztoků typu sulfát - arsenát při kontaktu s karbonátovou žilovinou (Ondruš et al. 1997; Sejkora et al. 2002) za současného uvolnění  $\text{Ca}^{2+}$  (nebo  $\text{Cu}^{2+}$ ). Skutečnost, že metazeunerit byl nalezen pouze na jediném vzorku svědčí o malém zastoupení sulfidů Cu ve vzorcích se stibarsenem/arsenem, které byly zdrojovými minerály pro vznik těchto supergenních fází. Naproti tomu vzorky uraninitu s vtroušenými primárními minerály Cu jsou obvykle pokryté pouze brochantitem a v této asociaci nebyl dosud pozorován žádný minerál uranylu s obsahem mědi.

### Poděkování

Autoři děkují Ivanu Němcovi (Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze) za pomoc při práci na IR mik-

roskopu a Radku Procházkovi (Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze) za provedení orientačních chemických mikroanalýz minerálních fází. Za finanční podporu výzkumu autoři děkují Grantové agentuře Univerzity Karlovy (17008/2008) a Ministerstvu kultury ČR (DE07P04OMG004).

## Literatura

- Bartlett J. R., Cooney R. P. (1989): On the determination of uranium-oxygen bond lengths in dioxouranium(VI) compounds by Raman spectroscopy. - *J. Mol. Struct.* **193**, 295-300.
- Billiet V., de Jong W. F. (1935): Schoepiet en Becquereliet. - *Natur. Tijdschr. Ned.-Indie* **17**, 157-162.
- Burns P.C. (2005):  $U^{6+}$  minerals and inorganic compounds: Insights into an expanded structural hierarchy of crystal structures. - *Can. Mineral.* **43**, 1839-1894.
- Burns P. C., Deely K. M., Hayden L. A. (2003): The crystal chemistry of the zippeite group. - *Can. Mineral.* **41**, 687-706.
- Coelho A. A., Cheary R. W. (1997): X-ray Line Profile Fitting Program. - XFIT program manual.
- Čejka J. (1999): Infrared spectroscopy and thermal analysis of the uranyl minerals. - *Rev. Mineral.* **38**, 521-622 (a literatura citovaná v této práci).
- Chiappero P. J., Sarp H. (1993): Nouvelles données sur la znucalite et sekonde occurrence: Le Mas d'Alary, Lodice (Hérault, France). - *Archs Sci. Genève* **46** (3), 291-301.
- Christ C. L., Clark J. R. (1960): Crystal chemical studies of some uranyl oxide hydrates. - *Amer. Mineral.* **45**, 1026-1061.
- Ferraris G., Jones D. W., Yerkess J. (1971): Determination of hydrogen atom positions in the crystal structure of pharmacolite,  $CaHAsO_4 \cdot 2H_2O$ , by neutron diffraction. - *Acta Cryst.* **B27**, 349-354.
- Finch R. J., Cooper M. A., Hawthorne F. C., Ewing R. C. (1996): The crystal structure of schoepite,  $(UO_2)_8O_2(OH)_{12} \cdot 12H_2O$ . - *Can. Mineral.* **34**, 1071-1088.
- Finch R. J., Hawthorne F. C., Miller M. L., Ewing R. C. (1997): Distinguish among schoepite,  $[(UO_2)_8O_2(OH)_{12}](H_2O)_{12}$ , and related minerals by X-ray powder diffraction. - *Powd. Diff.* **12** (4), 230-238.
- Finch R. J., Buck E. C., Finn P. A., Bates J. K. (1999): Oxidative corrosion of spent  $UO_2$  fuel vapor and dripping groundwater at 90°C. - *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **556**, 431-438.
- Hoekstra H. R., Siegel S. (1973): The uranium trioxide-water system. - *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 761-779 (a literatura citovaná v této práci).
- Jones G. C., Jackson B. (1993): Infrared transmission spectra of carbonate minerals. - Chapman and Hall, London.
- Klingensmith A. L., Deely K. L., Kinman W. S., Kelly V., Burns P. C. (2007): Neptunium incorporation in sodium-substituted metaschoepite. - *Amer. Mineral.* **92**(4), 662-669.
- Laugier J., Bochu B. (2002a): Celref, version 3. Domaine Universitaire, Grenoble, France.
- Laugier J., Bochu B. (2002b): Checkcell, modified version of Celref, version 3. Domaine Universitaire, Grenoble, France.
- Li Y., Burns P. C. (2000): Investigations of crystal-chemical variability in lead uranyl oxide hydrates II. fourmarierite. - *Can. Mineral.* **38**, 737-749.
- Libowitzky E. (1999): Correlation of O-H stretching frequencies and O-H...O hydrogen bond lengths in minerals. - *Monatshefte Chem.* **130**, 1047-1059.
- Litochleb J., Černý P., Lantora M., Šrein V., Sejkora J. (2000): Podzemní zásobník plynu Háje (Příbram) - poznatky z mineralogického výzkumu. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **8**, 68-74.
- Locock A. J., Burns P. C. (2003): Crystal structures and synthesis of the copper-dominant members of the autunite and meta-autunite groups: torbernite, zeunerite, metatorbernite and metazeunerite. - *Can. Mineral.* **41**, 489-502.
- McCollam B. E. (2004): Zippeites: chemical characterization and powder X-ray diffraction studies of synthetic and natural samples. - MS MSc. thesis, University of Notre Dame, Indiana, 1-129.
- Meisser N., Brugger J., Lahaye Y. (2002): Mineralogy and acid-mine drainage of La Creusaz uranium prospect, Switzerland. - In: Kříbek B., Zeman J. (eds.): Uranium deposits: from their genesis to their environmental aspects, 147-150. Czech Geol. Survey, Prague.
- 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**, 4, 3-76.
- Ondruš P., Veselovský F., Rybka R. (1990): Znucalite,  $Zn_{12}(UO_2)Ca(CO_3)_3(OH)_{22} \cdot 4H_2O$ , a new mineral from Příbram, Czechoslovakia. - *N. Jb. Miner., Mh.* **9**, 393-400.
- Pirét P. (1985): Structure cristalline de la fourmarierite,  $Pb(UO_2)_4O_3(OH)_4 \cdot 4H_2O$ . - *Bull. Minéral.* **108**, 659-665.
- Protas J. (1959): Contribution á l'étude des oxydes d'uranium hydratés. - *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* **82**, 239-272.
- Sejkora J., Čejka J. (2002): Schröckingerit z haldy šachty č. 21 (Příbram-Háje). - *Bull. mineral.- petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **10**, 270-273.
- Sejkora J., Čejka J., Gabašová A., Jindra J. (2002): Výskyt uranospinitu na rozvážené haldě dolu 16 (Příbram - Háje). - *Bull. mineral.- petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **10**, 273-278.
- Sejkora J., Čejka J., Bureš B. (2004a): Liebigite recently formed from the dump of mine No. 16 (Příbram-Háje), Bohemia, Czech Republic. - *Čas. Nár. Muz., Ř. přírodověd.* **173** (1-4), 39-50.
- Sejkora J., Litochleb J., Bureš B., Jindra J. (2004b): Nové nálezy supergenní mineralizace na haldě uranového dolu č. 16, Příbram - Háje. - *Bull. mineral.- petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **12**, 171-174.
- Veselovský F., Ondruš P. (2002): Secondary mineralization of Rožná deposit and their comparison with the Jáchymov ore district. - In: Kříbek B., Zeman J. (eds.): Uranium deposits: from their genesis to their environmental aspects, 121-124. Czech Geol. Survey, Prague.
- Weller M. T., Light M. E., Gelbrich T. (2000): Structure of uranium(VI) oxide dihydrate,  $UO_3 \cdot 2H_2O$ ; synthetic meta-schoepite  $(UO_2)_4O(OH)_6 \cdot 5H_2O$ . - *Acta Crystallogr.* **B 56**, 577-583.
- Wronkiewicz D. J., Bates J. K., Wolf S. F., Buck E. C. (1996): Ten-years results from unsaturated drip tests with  $UO_2$  at 90°C: implications for the corrosion of spent nuclear fuel. - *J. Nucl. Mater.* **238**, 78-95.