

# Neobvyklá asociace supergenních minerálů uranu ze žíly Jan Evangelista, Jáchymov (Česká republika)

## Unusual association of supergene uranium minerals from the Jan Evangelista vein, Jáchymov (Czech Republic)

JIŘÍ SEJKORA<sup>1)\*</sup>, JAKUB PLÁŠIL<sup>2)</sup> A BOHUSLAV BUREŠ<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice; \*e-mail jiri\_sejkora@nm.cz

<sup>2)</sup> Fyzikální ústav, Akademie věd České republiky, v.v.i., Na Slovance 1999/2, 182 21 Praha 8

<sup>3)</sup> Plevenská 3111, 143 00 Praha 4

SEJKORA J., PLÁŠIL J., BUREŠ B. (2013): Neobvyklá asociace supergenních minerálů uranu ze žíly Jan Evangelista, Jáchymov (Česká republika). *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha) 21, 2, 143-156. ISSN 1211-0329.*

### Abstract

An unusual association of supergene uranium minerals was found at old abandoned mine working at area of the Jan Evangelista vein, Daniel level of mine Svornost, central part of the Jáchymov ore district, Krušné hory Mountains, Czech Republic. Sklodowskite occurs there as rich whitish yellow fine crystalline aggregates at area up to 2 x 3 cm of strongly supergene altered gangue formed by tiny acicular crystals up to 10 µm in length. It is monoclinic, space group *C2/m*; the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data are: *a* 17.36(1), *b* 7.054(4), *c* 6.619(5) Å,  $\beta$  105.79(7)° and *V* 780(1) Å<sup>3</sup>; its chemical analyses correspond to the empirical formula (Mg<sub>0.92</sub>Fe<sub>0.01</sub>Ni<sub>0.01</sub>Cu<sub>0.01</sub>Co<sub>0.01</sub>Ca<sub>0.01</sub>)<sub>Σ0.97</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>3</sub>OH)<sub>2.01</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>0.04</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>0.02</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>0.01</sub>·6H<sub>2</sub>O on the basis 2 *apfu* U. Compreignacite forms yellow irregular aggregates up to 3 mm in size at area up to 1 x 1 cm of altered gangue with rare prismatic crystals up to 20 µm. It is orthorhombic, space group *Pnmm*; the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data are: *a* 14.847(2), *b* 7.212(1), *c* 12.151(4) Å, and *V* 1301.1(3) Å<sup>3</sup>; its chemical analyses correspond to the empirical formula (K<sub>1.07</sub>Na<sub>0.05</sub>Pb<sub>0.04</sub>Mg<sub>0.03</sub>Cu<sub>0.02</sub>Ni<sub>0.02</sub>Al<sub>0.02</sub>)<sub>Σ1.25</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>0.08</sub>(OH)<sub>5.16</sub>]·7H<sub>2</sub>O on the basis 6 *apfu* U. Two chemically different types of fourmarierite were found. Pb-deficient and K-rich fourmarierite F1 forms dark yellowish orange to orange fine crystalline aggregates up to 2 mm in size with tiny tabular crystals up to 20 µm. It is orthorhombic, space group *Bb2<sub>1</sub>m*, the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data are: *a* 14.025(2), *b* 16.469(3), *c* 14.623(2) Å, and *V* 3378(2) Å<sup>3</sup>; its chemical analyses are given in the tables. Fourmarierite F2 is more rare, it occurs as orange red or orange brown aggregates in association with compreignacite. It is orthorhombic, space group *Bb2<sub>1</sub>m*, the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data are: *a* 13.442(5), *b* 16.611(6), *c* 14.447(2) Å, and *V* 3226(1) Å<sup>3</sup>; its chemical analyses are given in the tables. Unnamed „Na-metaschoepite“ forms pale yellowish orange powdery or fine crystalline aggregates up to 3 mm in size in association with compreignacite, fourmarierite and gypsum. It is orthorhombic, space group *Pbcn*, the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data are: *a* 14.025(2), *b* 16.469(3), *c* 14.623(2) Å, and *V* 3378(2) Å<sup>3</sup>; its chemical analyses correspond to the empirical formula (Na<sub>0.30</sub>Cu<sub>0.13</sub>Al<sub>0.13</sub>K<sub>0.08</sub>Pb<sub>0.07</sub>Ca<sub>0.06</sub>Mg<sub>0.06</sub>Mn<sub>0.02</sub>Zn<sub>0.02</sub>Fe<sub>0.02</sub>Ni<sub>0.01</sub>Co<sub>0.01</sub>)<sub>Σ0.91</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>0.26</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>0.02</sub>(OH)<sub>4.46</sub>]·5H<sub>2</sub>O on the basis of 4 *apfu* U. The origin of described mineral association is interpreted as product of (sub)recent weathering of primary uraninite in neutral of only weak-acidic conditions.

**Key words:** sklodowskite, compreignacite, fourmarierite, unnamed Na-metaschoepite, powder X-ray diffraction data, unit-cell parameters, chemical composition, the Jáchymov ore district, Czech Republic

Obdrženo: 17. 10. 2013; přijato: 18. 11. 2013

### Úvod

Historicky velmi významný rudní revír Jáchymov v Krušných horách (Česká republika) je klasickým příkladem Ag + As + Co + Ni + Bi + U hydrotermální žilné mineralizace. Rudní žíly jsou zde lokalizovány v komplexu středně metamorfovaných sedimentárních hornin kambriického až ordovického stáří v kontaktní aureole variských granitoidů. Většina primárních rudních minerálů vznikla z mezotermálních fluid variského stáří (Ondruš et al. 2003a,c).

Primární i supergenní mineralizace jáchymovského rudního revíru je vzhledem k jejímu světově unikátnímu charakteru (více než 400 známých druhů) v posledních

dvaceti letech velmi intenzívně studována (viz souhrnné práce Ondruš et al. 1997, 2003a,b,c). V poslední době byl výzkum soustředěn zejména na supergenní minerální fáze vznikající sub-recentně v podmínkách opuštěných důlních děl (např. Ondruš et al. 2013; Plášil et al. 2012a,b, 2013a, in press), ale publikovány byly i práce zaměřené na asociace vznikající v supergenní zóně *in-situ* (Plášil et al. 2009, 2013b; Sejkora et al. 2011).

Předložená práce je součástí systematického mineralogického výzkumu supergenních minerálů lokalit Českého masívu a Západních Karpat (Frost et al. 2013; Plášil et al. 2011; Sejkora et al. 2012a,b, 2013a,b; Števkó et al. 2012).

## Metodika výzkumu

Povrchová morfologie vzorků byla sledována v dopadajícím světle pomocí optického mikroskopu Nikon SMZ1500 s digitální kamerou DXM1200F (Národní muzeum, Praha); tento mikroskop byl použit i pro detailní separaci monominerálních fází pro další podrobný výzkum a pořízení fotografické dokumentace. Detaily povrchové morfologie pak byly studovány v obrazu sekundárních elektronů na elektronovém scanovacím mikroskopu Hitachi S3700-N (Národní muzeum, Praha). Fluorescence v krátko- i dlouhovlnném UV záření (254, 366 nm) byla sledována pomocí UV lampy Krantz UVL 100.

Rentgenová difrakční data *sklodowskitu* a *compreignacitu* 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 (krok 0.01°, načítací čas 8 s/krok detektoru, celkový čas experimentu cca 15 hod.). 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 publikovaných krystalových strukturních dat, parametry základních cel pak byly zpřesněny pomocí programu Burnhama (1962).

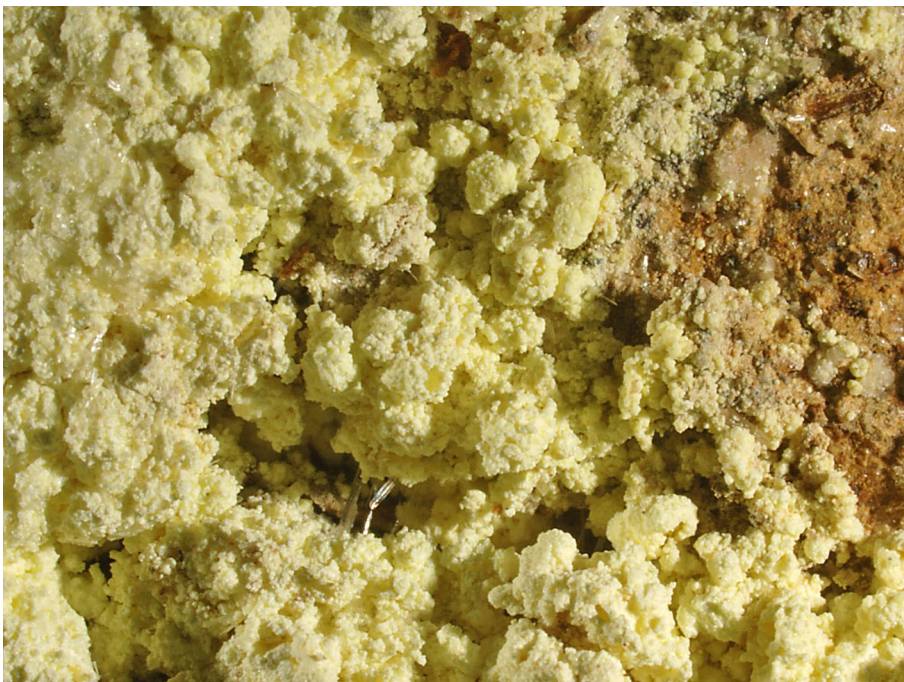
Rentgenová difrakční data *fourmarieritu* a *Na-metaschoepitu* byla získána pomocí práškového difraktometru PANalytical Empyrean s pozičně citlivým polovodičovým detektorem PIXcel<sup>3D</sup> (FZÚ, AVČR). V případě difrakčního experimentu vzorku *fourmarieritu* bylo využito transmisní uspořádání (Debye-Scherrer), kdy konvergentního (fokusevaného) primárního svazku bylo docíleno pomocí zakřiveného Göbelova zrcadla. Práškový preparát *fourmarieritu* byl připraven do skleněné kapiláry o průměru 0.3 mm a data byla získána za následujících podmínek: záření CuK $\alpha_{1,2}$  (45 kV, 40 mA), 4 - 60 °2 $\theta$ , integrovaný krok 0.016°, načítací čas 1 s/krok, akumulce 40 scanů - celkový čas experimentu ~ 40 hodin. Práškový difrakční

záznam *Na-metaschoepitu* byl získán za použití Bragg-Brentanova uspořádání s primárním Si(111) monochromátorem za následujících podmínek: záření CuK $\alpha_1$  (45 kV, 40 mA), 4 - 60 °2 $\theta$ , integrovaný krok 0.016°, načítací čas 1 s/krok, akumulce 20 scanů - celkový čas experimentu ~ 20 hodin). Získaná data byla vyhodnocena pomocí softwaru High-Score Plus (PANalytical), kde bylo provedeno zpřesnění pozic difrakčních maxim v případě práškových dat pro *Na-metaschoepit*. Mřížkové parametry této fáze byly následně zpřesněny v programu Celref (Laugier, Bochu 2004) za využití strukturních dat pro syntetický metaschoepit (Klingensmith et al. 2007). Teoretický práškový záznam byl napočítán pomocí programu Powder Cell (Kraus, Nolze 1996). Prášková difrakční data směsného záznamu *fourmarieritu* byla zpracována programem Jana2006 (Petříček et al. 2006). Pro zpřesnění mřížkových parametrů dvou, metrikou mřížky blízkých, *fourmarieritů*, bylo využito LeBailova zpřesnění; získané hodnoty zpřesňovaných proměnných byly korigovány podle Bérara a Lelanna (1991).

Chemické složení zjištěných minerálních fází bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta, MU Brno, analytik J. Sejkora) za podmínek: vlnové disperzní analýza, napětí 15 kV, proud 2 nA, průměr svazku 10 - 15  $\mu$ m, standardy a použité vlnové délky: baryt (BaL $\beta$ ), albit (NaK $\alpha$ ), sanidin (AlK $\alpha$ , SiK $\alpha$ , KK $\alpha$ ), spessartin (MnK $\alpha$ ), MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MgK $\alpha$ ), fluorapatit (PK $\alpha$ , CaK $\alpha$ ), almandin (FeK $\alpha$ ), gahnit (ZnK $\alpha$ ), lammerit (CuL $\alpha$ , AsL $\alpha$ ), vanadin (PbM $\alpha$ , ClK $\alpha$ ), uranofán (UM $\alpha$ ), Co (CoK $\alpha$ ), N<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (NiK $\alpha$ ), ScVO<sub>4</sub> (VK $\alpha$ ) a SrSO<sub>4</sub> (SK $\alpha$ ). Obsahy měřených prvků, které nejsou uvedeny v tabulkách, byly pod mezí detekce přístroje (cca 0.03 - 0.05 hm. %). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

## Charakteristika nálezu a zjištěné mineralizace

Při dokumentaci mineralogických poměrů na patře Daniel v jižní části důlního pole jámy Svornost (centrální část jáchymovského rudního revíru) byla v průběhu let 2010 - 2011 zjištěna neobvyklá asociace supergenních



**Obr. 1** Nesouvislé agregáty sklodowskitu narůstající na alterovanou žilovinu, Jáchymov. Šířka obrázku 7 mm, foto J. Sejkora.

minerálů uranu. Vzorky pro výzkum byly odebrány v oblasti žíly Jan Evangelista v středověké důlní chodbě cca 30 m od jejího křížení se slednou chodbou po žíle Růže z Jericha. Relativně hojné výkvěty supergenních minerálů uranu žluté, oranžové až oranžově červené barvy byly nalezeny na úlomcích hornin v sutí na dnes zcela suché počvě této historické chodby. Vedle supergenních minerálů uranu popisovaných v dalším textu zde byly zjištěny hojné povlaky drobných čirých až bělavých krystalů sádrovce a vzácněji i zelené jemně krystalické agregáty brochantitu a zelené náteky rentgenamorfního Cu-sulfátu.

### **Sklodowskit**

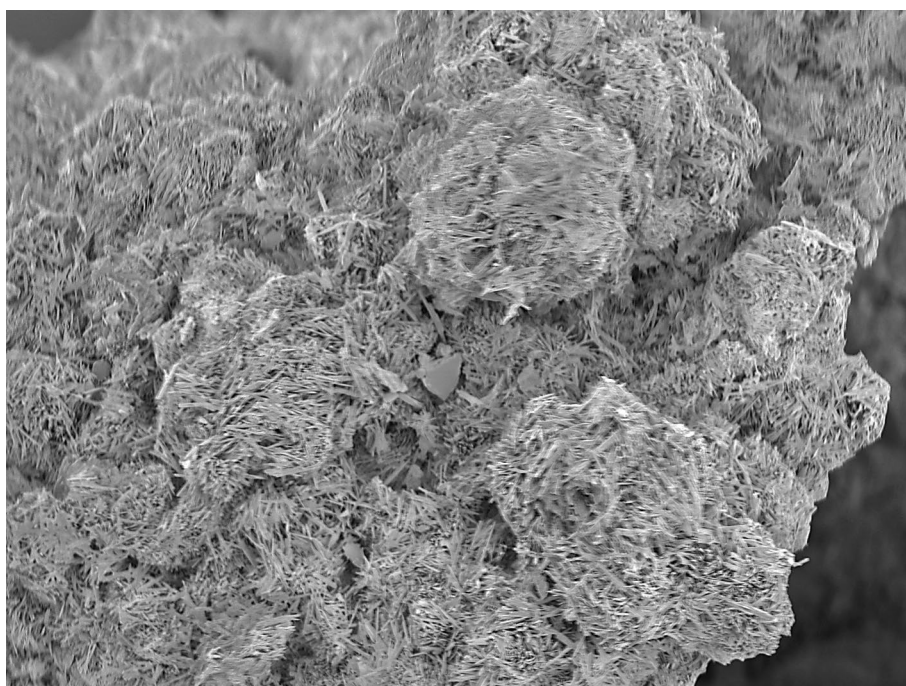
Sklodowskit vytváří bohaté bělavě žluté neprůhledné jemně krystalické agregáty s perleťovým leskem na ploše až 2 x 3 cm (obr. 1), povrch agregátů je tvořen nepravi-

delnými hroznovitými útvary o velikosti do 2 mm (obr. 2). Agregáty sklodowskitu jsou složeny z mikroskopických jehličkovitých krystalů o délce do 10  $\mu\text{m}$  a síle jen 1 - 2  $\mu\text{m}$  (obr. 3). V UV-záření nevykazuje fluorescenci. V asociaci byly zjištěny jehličkovité krystaly sádrovce, compreignacit a fourmarierit.

Rentgenová prášková data sklodowskitu (tab. 1) odpovídají publikovaným údajům i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury Ryana, Rosenzweiga (1977); nižší absolutní hodnoty intenzit difrakčních maxim a jejich relativně velké pološířky jsou pravděpodobně vyvolány ne zcela dokonale krystalickým stavem studované fáze a minimální velikostí jejich jehlicovitých krystalů. Zpřesněné parametry základní cely studovaného sklodowskitu jsou v tabulce 2 porovnány s publikovanými údaji pro tuto minerální fázi.



**Obr. 2** Jemně krystalické agregáty sklodowskitu narůstající na alterované žilovinu, Jáchymov. Šířka obrázku 3 mm, foto J. Sejkora.



**Obr. 3** Nedokonalé jehličkovité krystaly sklodowskitu, Jáchymov. Šířka obrázku 210  $\mu\text{m}$ , SEM foto J. Sejkora.

**Tabulka 1** Rentgenová prášková data sklodowskitu z Jáchymova

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub>	<i>I</i> <sub>obs.</sub>	<i>d</i> <sub>calc.</sub>
2	0	0	8.515	100	8.354
0	0	1	6.367	8	6.369
2	0	-1	5.898	12	5.897
1	1	-1	4.823	20	4.810
2	0	1	4.506	3	4.508
1	1	1	4.320	14	4.325
4	0	0	4.179	8	4.177
3	1	-1	4.033	10	4.027
0	2	0	3.526	68	3.527
2	2	0	3.256	35	3.249
1	1	-2	2.992	43	2.987
3	1	-2	2.881	14	2.884
6	0	-1	2.841	10	2.852
6	0	0	2.786	3	2.785
1	1	2	2.744	7	2.747
4	2	-1	2.656	5	2.655
5	1	-2	2.5193	4	2.5228
3	1	2	2.3438	5	2.3464
1	3	-1	2.2132	13	2.2140
6	2	0	2.1866	1	2.1855
1	3	1	2.1598	5	2.1605
4	0	-3	2.1447	6	2.1426
0	0	3	2.1215	6	2.1230
3	3	-1	2.1215	6	2.1203
8	0	0	2.0901	3	2.0885
3	3	1	1.9833	6	1.9876
5	1	2	1.9643	4	1.9634
1	3	-2	1.9155	14	1.9144
3	3	-2	1.8860	4	1.8863
2	2	-3	1.8716	4	1.8702
1	3	2	1.8476	2	1.8464
8	2	0	1.7967	4	1.7971
0	4	0	1.7630	6	1.7634

**Tabulka 3** Chemické složení sklodowskitu z Jáchymova (hm. %)

	mean	1	2	3	4
CaO	0.06	0.00	0.00	0.15	0.08
FeO	0.12	0.00	0.30	0.00	0.17
BaO	0.07	0.00	0.29	0.00	0.00
MgO	4.30	4.24	4.31	4.15	4.49
CuO	0.09	0.15	0.00	0.00	0.21
CoO	0.06	0.17	0.00	0.00	0.06
NiO	0.11	0.20	0.00	0.00	0.24
SiO <sub>2</sub>	14.02	13.82	13.96	14.08	14.24
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.19	0.26	0.15	0.00	0.35
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.15	0.00	0.23	0.17	0.20
SO <sub>3</sub>	0.40	0.20	0.49	0.49	0.43
UO <sub>3</sub>	66.52	66.84	67.84	64.08	67.32
H <sub>2</sub> O*	14.67	14.70	14.91	14.22	14.85
total	100.76	100.58	102.47	97.34	102.64
Ca	0.009	0.000	0.000	0.024	0.012
Fe	0.014	0.000	0.035	0.000	0.020
Ba	0.004	0.000	0.016	0.000	0.000
Mg	0.917	0.901	0.901	0.920	0.946
Cu	0.010	0.016	0.000	0.000	0.023
Co	0.007	0.019	0.000	0.000	0.007
Ni	0.013	0.023	0.000	0.000	0.027
Σ <i>M</i>	0.973	0.959	0.952	0.944	1.035
Si	2.007	1.968	1.959	2.092	2.014
As	0.014	0.019	0.011	0.000	0.026
P	0.018	0.000	0.027	0.021	0.024
S	0.043	0.021	0.052	0.055	0.046
Σ <i>T</i>	2.083	2.009	2.048	2.168	2.111
U	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
OH	2.007	1.968	1.959	2.092	2.014
H <sub>2</sub> O	5.999	5.999	6.000	6.001	5.998

H<sub>2</sub>O\* - obsah vypočtený na základě ideálního vzorce Mg(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi U = 2 *apfu*.

**Tabulka 2** Parametry základní cely sklodowskitu (pro monoklinickou prostorovou grupu C2/m)

	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	β [°]	<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]
tato práce	17.36(1)	7.054(4)	6.619(5)	105.79(7)	780(1)
Ondruš et al. (1997)	17.39(1)	7.07(1)	6.624(6)	105.60(1)	784
Ryan, Rosenzweig (1977)	17.382(6)	7.047(1)	6.610(2)	105.9(2)	779
Vochten et al. (1997)	17.372(2)	7.058(5)	6.6216(4)	105.890(8)	780.9

Chemické složení studovaného sklodowskitu (tab. 3) je blízké ideálnímu vzorci Mg(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Krivovichev, Plášil 2013); v kationtové pozici vedle dominantního Mg (0.90 - 0.95 *apfu*) byly zjištěny minoritní obsahy Ca, Co, Cu (do 0.02 *apfu*), Ni (do 0.03 *apfu*) a Fe (do 0.04 *apfu*). V aniontu pak vedle dominantního Si (1.96 - 2.09 *apfu*) vystupují i As, P (do 0.03 *apfu*) a S (do 0.05 *apfu*). Empirický vzorec sklodowskitu (průměr 4 bodových analýz) lze na bázi 2 *apfu* U vyjádřit jako: (Mg<sub>0.92</sub>Fe<sub>0.01</sub>Ni<sub>0.01</sub>Cu<sub>0.01</sub>Co<sub>0.01</sub>Ca<sub>0.01</sub>)<sub>Σ0.97</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2.00</sub>(SiO<sub>3</sub>OH)<sub>2.01</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>0.04</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>0.02</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>0.01</sub>.6H<sub>2</sub>O.

### Compreignacit

Compreignacit vytváří jasně žluté až naoranžověle žluté neprůhledné nepravidelné až hroznovité agregáty o velikosti do 3 mm (obr. 4) vystupující na plochách až 1 x 1 cm, povrch agregátů (obr. 5) je ledvinitý nebo velmi drobně krystalický (prizmatické krystaly do 20 μm). V UV-záření nevykazuje fluorescenci. V asociaci vystupuje s hojnými čirými krystaly sádrovce, sklodowskitem a fourmarieritem.

Rentgenová prášková data compreignacitu (tab. 4)

**Obr. 4** Jemně krystalické agregáty žlutého compregnacitu narůstající spolu s čirými krystaly sádrovce na alterované žilovinu, Jáchymov. Šířka obrázku 3 mm, foto J. Sejkora.



**Obr. 5** Agregáty žlutého compregnacitu s krystalickým povrchem narůstající na alterované žilovinu, Jáchymov. Šířka obrázku 1.2 mm, foto J. Sejkora.



**Tabulka 4** Rentgenová prášková data compregnacitu z Jáchymova

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$d_{obs.}$	$l_{obs.}$	$d_{calc.}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$d_{obs.}$	$l_{obs.}$	$d_{calc.}$
2	0	0	7.430	100.0	7.424	6	2	0	2.0407	1.3	2.0403
4	0	0	3.713	19.3	3.712	6	1	3	2.0271	0.5	2.0266
0	2	0	3.606	5.7	3.606	8	0	0	1.8562	0.9	1.8559
0	1	3	3.530	3.4	3.532	2	4	0	1.7519	0.7	1.7520
2	2	0	3.244	6.8	3.244	2	2	6	1.7169	0.3	1.7178
2	1	3	3.189	4.2	3.189	2	1	7	1.6457	0.5	1.6457
4	2	0	2.587	2.0	2.586	4	4	0	1.6218	0.3	1.6218
4	1	3	2.559	1.1	2.559	4	2	6	1.5953	0.3	1.5945
6	0	0	2.4751	2.1	2.4746	6	4	0	1.4568	0.2	1.4572
1	3	1	2.3307	0.3	2.3291	10	2	0	1.3724	0.3	1.3729

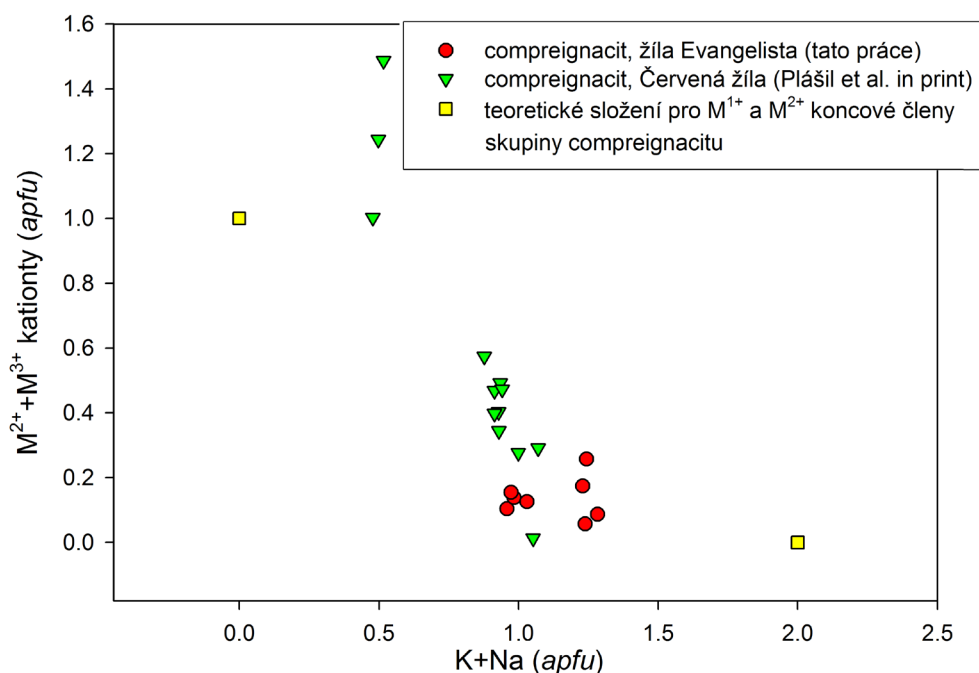
**Tabulka 5** Parametry základní cely compreginacitu (pro ortorombickou prostorovou grupu Pnmm)

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å <sup>3</sup> ]
tato práce	14.847(2)	7.212(1)	12.151(4)	1301.1(3)
Ondruš et al. (1997)	14.87(2)	7.16(1)	12.17(2)	1295.
Burns (1998)	14.8591(7)	7.1747(3)	12.1871(5)	1299.3(2)
Plášil et al. (2006)	14.868(1)	7.2036(8)	12.161(2)	1302.5

**Tabulka 6** Chemické složení compreignacitu z Jáchymova (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8
Na <sub>2</sub> O	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.33	0.16	0.16	0.00
K <sub>2</sub> O	2.58	2.30	2.35	2.36	2.42	2.50	2.76	2.94	3.01
CaO	0.04	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.16	0.00	0.00
MgO	0.05	0.00	0.12	0.12	0.09	0.00	0.11	0.00	0.00
PbO	0.42	0.55	0.91	0.68	0.35	0.10	0.27	0.50	0.00
CuO	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.26
NiO	0.07	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.15	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	0.12	0.00
SiO <sub>2</sub>	0.26	0.14	0.28	0.13	0.42	0.21	0.27	0.31	0.30
UO <sub>3</sub>	88.02	87.59	86.94	88.28	85.50	88.21	87.89	90.58	89.16
H <sub>2</sub> O*	7.66	7.60	7.53	7.68	7.37	7.69	7.73	7.89	7.79
total	99.32	98.33	98.12	99.39	96.29	99.15	99.86	102.50	100.95
Na	0.051	0.000	0.000	0.000	0.000	0.207	0.098	0.100	0.000
K	1.068	0.958	0.984	0.973	1.030	1.032	1.145	1.183	1.230
Ca	0.013	0.000	0.000	0.000	0.052	0.000	0.057	0.000	0.000
Mg	0.026	0.000	0.058	0.057	0.043	0.000	0.054	0.000	0.000
Pb	0.037	0.048	0.080	0.059	0.031	0.008	0.024	0.042	0.000
Cu	0.023	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.123	0.000	0.062
Ni	0.019	0.000	0.000	0.038	0.000	0.000	0.000	0.000	0.113
Al	0.019	0.056	0.000	0.000	0.000	0.049	0.000	0.044	0.000
Σ M	1.256	1.062	1.122	1.127	1.155	1.296	1.501	1.369	1.404
UO <sub>2</sub>	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
Si	0.084	0.047	0.092	0.042	0.142	0.066	0.089	0.096	0.097
OH	5.161	5.082	4.983	5.156	4.856	5.203	5.492	5.210	5.288
H <sub>2</sub> O	7.000	6.996	7.005	6.998	6.998	7.004	7.005	6.995	7.001

H<sub>2</sub>O\* - obsah vypočtený na základě vyrovnání náboje a teoretického obsahu 7H<sub>2</sub>O; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi U = 6 apfu.

**Obr. 6** Graf K+Na vs. M<sup>2+</sup>+M<sup>3+</sup> kationty pro compreignacit z Jáchymova.

odpovídají publikovaným údajům i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury publikované Burnsem (1998); hodnoty difrakčních maxim v experimentálním záznamu jsou ovlivněny zřetelnou přednostní orientací ( $h00$ ) typu. Zpřesněné mřížkové parametry studovaného compregnacitu jsou v tabulce 5 porovnány s publikovanými údaji pro tuto minerální fázi.

Při studiu chemického složení compregnacitu (tab. 6) byly proti ideálnímu vzorci  $K_2[(UO_2)_3O_2(OH)_{3,2} \cdot 7H_2O]$  zjištěny relativně významné deficity v kationtové pozici; proti teoretické hodnotě 2 *apfu* byly zjištěny sumární obsahy jen v rozmezí 1.06 - 1.50 *apfu*; obsahy K se pak pohybují v rozmezí 0.96 - 1.23 *apfu*. Obdobná situace byla recentně zjištěna u compregnacitu z oblasti Červené žíly v Jáchymově (obr. 6) Plášilem et al. (in press). Empirický vzorec studovaného compregnacitu (průměr 8 bodových analýz) lze na bázi 6 *apfu* U vyjádřit

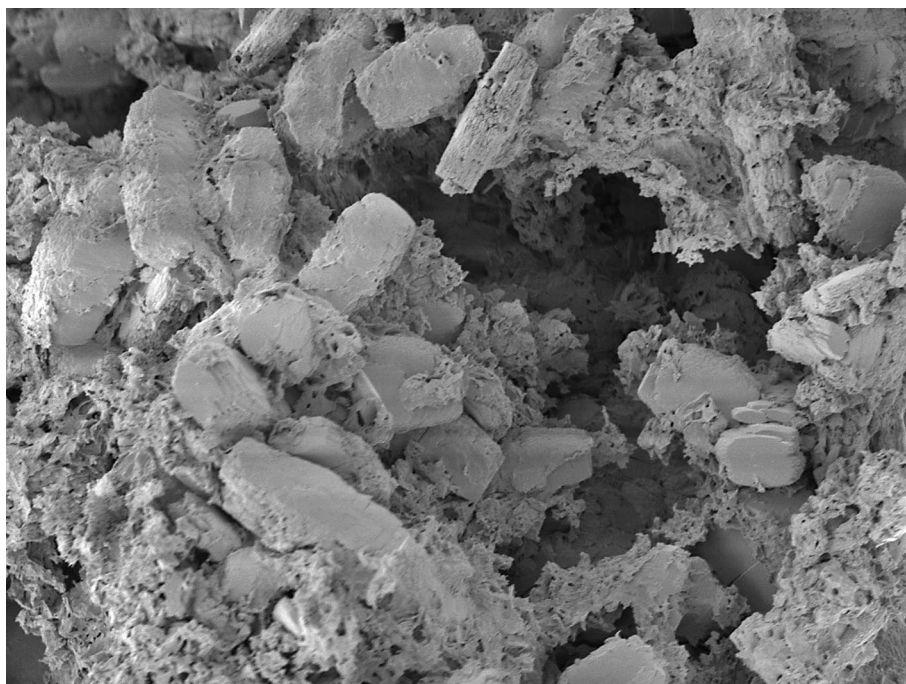
jako  $(K_{1,07}Na_{0,05}Pb_{0,04}Mg_{0,03}Cu_{0,02}Ni_{0,02}Al_{0,02})_{\Sigma 1,25} [(UO_2)_6O_4(SiO_4)_{0,08}(OH)_{5,16}] \cdot 7H_2O$ .

#### Fourmarierit

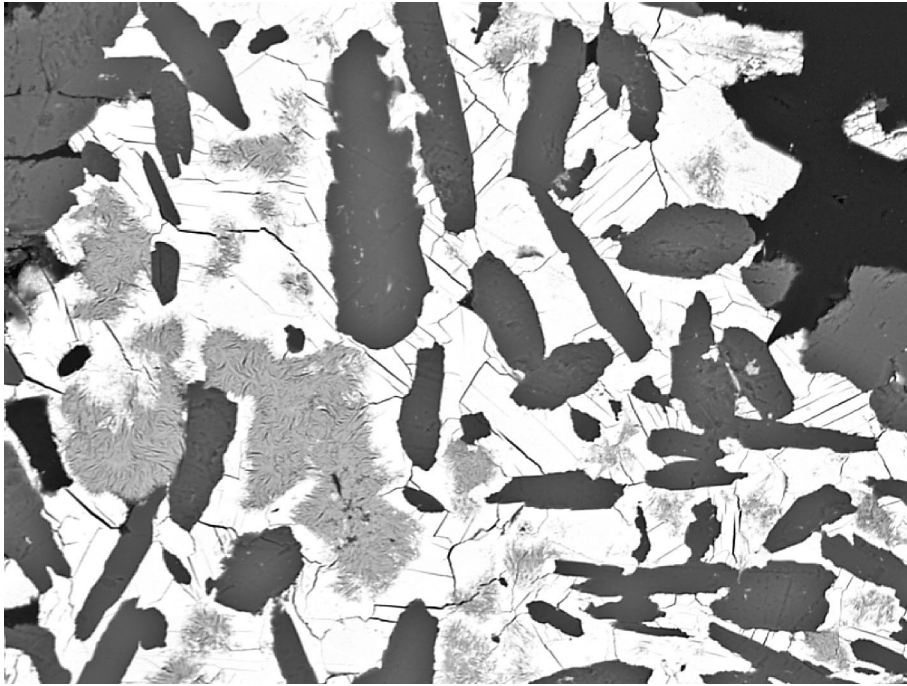
Ve studované asociaci byly zjištěny dva typy fourmarieritu. Hojnější Pb-deficientní fourmarierit (F1) vytváří tmavě žlutooranžové až oranžové neprůhledné jemně krystalické agregáty o velikosti do 2 mm (obr. 7) vystupující na ploše až 0.5 x 1 cm; povrch jeho agregátů je nepravidelně ledvinový nebo jemně krystalický s drobnými tabulkovitými krystaly o velikosti do 10 - 20  $\mu m$  (obr. 8). Místy jeho krystalické agregáty uzavírají jehličkovité agregáty sklodowskitu a prizmatické krystaly sádrovce (obr. 9). Vzácnější Pb-bohatší fourmarierit (F2) vytváří neprůhledné tmavě oranžově červené až oranžově hnědé agregáty o velikosti do 0.5 - 1 mm (obr. 10) s lesklým



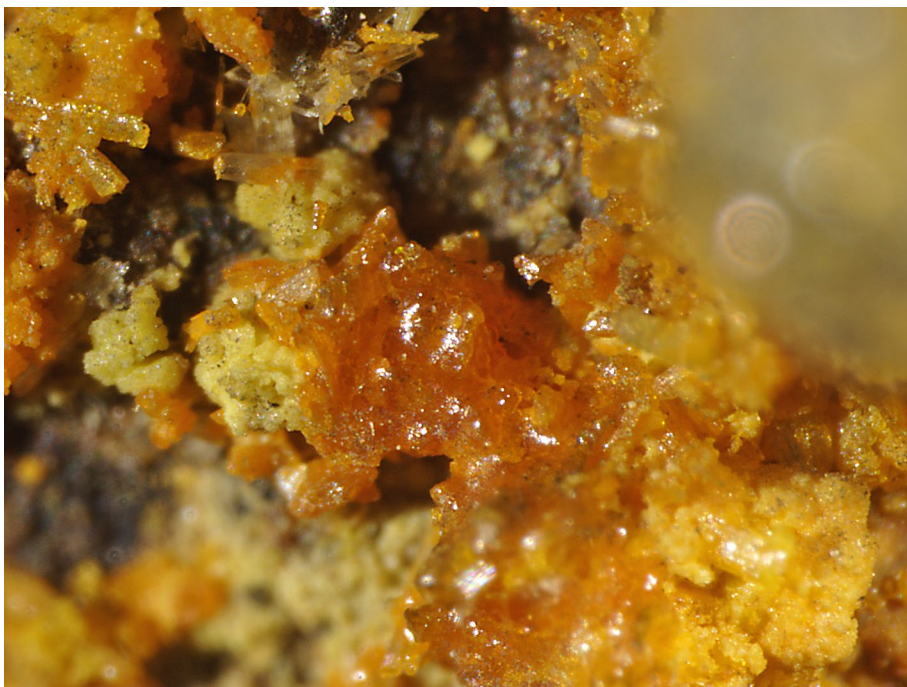
**Obr. 7** Jemně krystalické agregáty oranžového fourmarieritu F1 narůstající spolu s čirými krystaly sádrovce na alterovanou žilovinu, Jáchymov. Šířka obrázku 5 mm, foto J. Sejkora.



**Obr. 8** Nedokonalé tabulkovité krystaly fourmarieritu F1, Jáchymov. Šířka obrázku 190  $\mu m$ , SEM foto J. Sejkora.



**Obr. 9** Agregáty fourmarieritu F1 (bílý) obrůstající jehlicovité agregáty sklodowskitu (světle šedý) a prizmatické krystaly sádrovce (tmavě šedý). Šířka obrázku 300  $\mu\text{m}$ , BSE foto J. Sejkora.



**Obr. 10** Oranžově červené agregáty fourmarieritu F2 narůstající na žluté agregáty compregnacitu, Jáchymov. Šířka obrázku 1.5 mm, foto J. Sejkora.

nepravidelně ledvinitým povrchem v asociaci s compregnacitem a fourmarieritem F1. Oba typy fourmarieritu nevykazují fluorescenci v UV-záření.

Rentgenová prášková data studovaných fourmarieritů (tab. 7) jsou blízká publikovaným údajům (Deliens 1977; Piret 1985; Plášil et al. 2008) i teoretickým práškovým datům vypočteným ze strukturních data uvedených v práci Li a Burns (2000). Na základě studia několika monokrystalů fourmarieritu, lišících se svým chemickým složením, zejména v obsahu  $\text{Pb}^{2+}$ , bylo Li a Burnsem (2000) zjištěna závislost mezi okupací pozic Pb ve struktuře a metrikou mřížky, přičemž směrem k deficientním hodnotám Pb objem základní cely roste a zvyšuje se molární podíl  $\text{H}_2\text{O}$  ve struktuře (viz níže). Vzhledem k tomu, že topologie krystalové struktury fourmarieritu,  $\text{Pb}_{1-x}[(\text{UO}_2)_4\text{O}_{3-2x}(\text{OH})_{4+2x}](\text{H}_2\text{O})_4$ , je blízkým derivátem topologie schoepitu,  $[(\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}](\text{H}_2\text{O})_{12}$  (pro  $x = 1$ ), lze očekávat výskyt prav-

děpodobně celé řady přechodných fází v systému fourmarierit - schoepit. Zpřesněné mřížkové parametry studovaných fourmarieritů jsou v tabulce 8 porovnány s publikovanými údaji pro tuto minerální fázi.

Po podrobném studiu chemického složení a krystalových struktur fourmarieritu zjistili Li a Burns (2000), že obsazení Pb-pozice vzorce může být výrazně deficientní a navrhli pro fourmarierit obecný vzorec  $\text{Pb}_{1-x}[(\text{UO}_2)_4\text{O}_{3-2x}(\text{OH})_{4+2x}](\text{H}_2\text{O})_4$ . Studovaný Pb-deficientní fourmarierit (F1) z Jáchymova vykazuje hodnoty deficitu Pb v této pozici v rozmezí 0.37 - 0.61 *apfu*, deficit je ale z větší části vyrovnáván přítomností dalších kationtů, jejichž zastoupení dosud pro tento minerál publikováno nebylo (tab. 9). Zejména obsahy K (rozmezí 0.20 - 0.45 *apfu*) jsou poměrně výrazné (obr. 11) a tak výsledný zjištěný deficit obsazení pozice nepřevyšuje 0.19 *apfu*. Koeficienty empirického vzorce fourmarieritu F1 jsou pro průměr

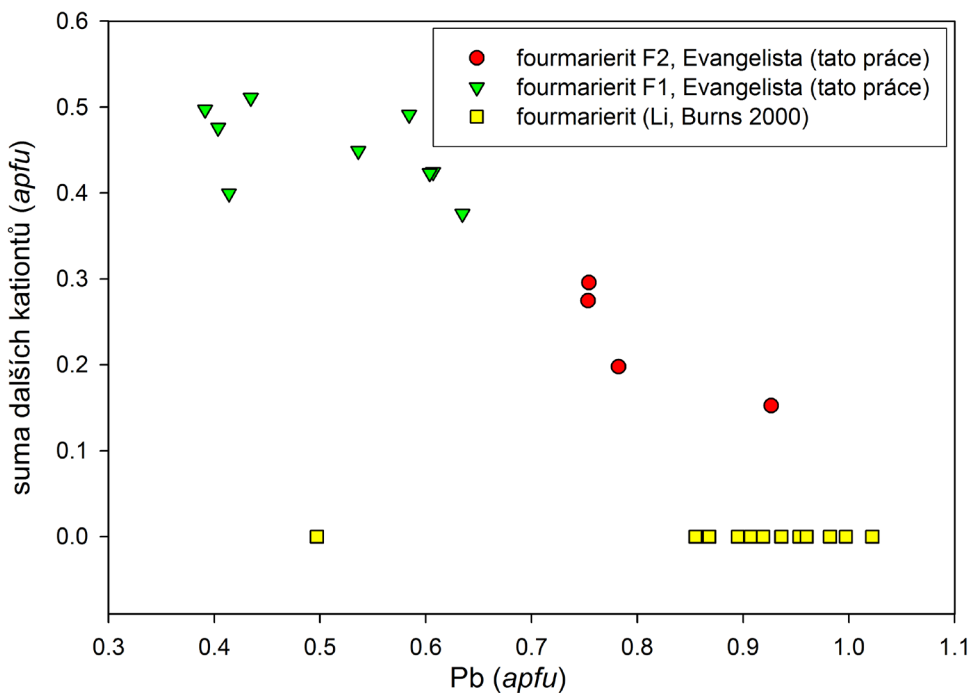


Tabulka 7 Rentgenová prášková data (směs obou typů) fourmarieritu z Jáchymova

fourmarierit F2							fourmarierit F1				
$d_{obs.}$	$I_{obs.}$	$d_{calc}$	$I_{calc}$	$h$	$k$	$l$	$d_{calc}$	$I_{calc}$	$h$	$k$	$l$
10.06	4						10.11	1	1	0	1
9.81	7	9.85	1	1	0	1					
8.62	14						8.63	18	1	1	1
8.43	8	8.47	18	1	1	1					
8.27	6	8.31	19	0	2	0	8.24	19	0	2	0
7.32	77						7.32	99	0	0	2
7.23	100	7.23	99	0	0	2					
7.01	1						7.02	2	2	0	0
6.46	5						6.46	11	2	1	0
6.36	1	6.35	8	1	2	1					
6.28	2	6.23	11	2	1	0					
5.52	2	5.46	2	0	2	2					
5.35	1						5.34	4	2	2	0
5.02	1						5.07	2	2	0	2
4.825	6	4.830	4	1	3	1	4.830	4	1	3	1
4.728	2	4.722	10	2	1	2					
4.512	1	4.537	9	1	0	3					
4.443	4						4.438	25	1	1	3
4.378	4	4.377	25	1	1	3					
4.330	3						4.326	5	2	3	0
4.284	11	4.283	6	3	0	1					
		4.277	5	2	3	0					
4.226	3	4.237	7	2	2	2					
3.991	2	3.983	3	1	2	3					
3.911	3						3.920	9	3	2	1
3.802	2	3.807	9	3	2	1					
3.658	10	3.672	6	2	3	2					
3.608	20	3.615	54	0	0	4					
3.559	20						3.554	65	2	4	0
3.541	22	3.536	65	2	4	0					
3.508	33	3.511	19	1	3	3					
3.466	4						3.461	1	3	3	1
3.263	2	3.275	1	3	0	3					
3.219	21	3.221	3	3	1	3					
3.186	45	3.176	100	2	4	2	3.197	100	2	4	2
		3.183	4	2	1	4					
3.156	20	3.150	6	1	5	1					
3.159	25						3.164	56	4	0	2
3.102	2	3.120	4	2	1	4	3.107	17	4	1	2
3.066	6	3.065	5	1	4	3	3.072	5	1	4	3
2.995	8	2.999	17	4	1	2					
		2.983	6	3	4	1					
2.972	4	2.973	1	2	2	4					
2.874	3	2.875	1	4	3	0	2.877	1	3	3	3
2.855	1	2.863	1	4	2	2					
2.827	1						2.823	2	1	1	5
2.776	3	2.787	2	1	1	5					
2.737	3	2.728	3	0	4	4	2.736	3	0	4	4
2.686	3	2.682	2	1	5	3					
2.561	4	2.562	2	2	6	0					
2.531	13	2.528	25	2	4	4	2.532	8	4	0	4
2.446	1						2.454	1	3	1	5
2.411	2	2.410	1	0	0	6					
2.309	2	2.309	2	1	7	1	2.312	2	2	5	4
							2.283	1	4	5	2
2.278	1						2.282	2	2	1	6
							2.205	6	0	6	4
2.211	3										
2.197	1	2.199	6	0	6	4					
2.086	2	2.090	1	2	6	4					
2.038	3	2.042	7	1	1	7					
2.032	5						2.035	14	6	4	0
1.9996	4	1.9997	16	0	8	2					
1.9893	7	1.9913	15	2	4	6					
1.9565	6						1.9553	19	6	4	2

Tabulka 8 Parametry základní cely fourmarieritu (pro ortorombickou prostorovou grupu Bb<sub>2</sub>m)

lokality		a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å <sup>3</sup> ]	M
Jáchymov F2	tato práce	13.442(5)	16.611(6)	14.447(2)	3226(1)	1.03
Jáchymov F1	tato práce	14.025(2)	16.469(3)	14.623(2)	3378(2)	0.96
Háje, Příbram	Plášil et al. (2008)	14.035(5)	16.395(8)	14.322(8)	3295(3)	-
Shinkolobwe	Li, Burns (2000)	14.010(1)	16.401(1)	14.317(1)	3290	1.022
Shinkolobwe	Li, Burns (2000)	14.014(1)	16.419(1)	14.330(1)	3296	0.982
Shinkolobwe	Li, Burns (2000)	14.013(1)	16.420(1)	14.329(1)	3297	0.936
Shinkolobwe	Li, Burns (2000)	14.014(1)	16.412(1)	14.322(1)	3294	0.997
Shinkolobwe	Li, Burns (2000)	14.022(1)	16.450(1)	14.355(1)	3311	0.919
Shinkolobwe	Li, Burns (2000)	14.020(1)	16.441(1)	14.348(1)	3307	0.907
Shinkolobwe	Li, Burns (2000)	14.020(1)	16.251(1)	14.334(1)	3266	0.953
Shinkolobwe	Li, Burns (2000)	14.000(1)	16.417(1)	14.357(1)	3300	0.895
Shinkolobwe	Li, Burns (2000)	14.018(1)	16.468(1)	14.368(1)	3317	0.863
	Li, Burns (2000)	14.024(2)	16.420(1)	14.338(1)	3302	0.960
Shaba	Li, Burns (2000)	14.010(1)	16.468(1)	14.369(1)	3315	0.855
Shaba	Li, Burns (2000)	14.026(1)	16.476(1)	14.382(1)	3323	0.868
syntetický	Li, Burns (2000)	13.938(2)	16.638(3)	14.672(2)	3402	0.497
Shaba, Kongo	Piret (1985)	13.986(4)	16.400(5)	14.293(9)	3278	1.00



Obr. 11 Graf Pb vs. ostatní kationty pro fourmarierit.

9 bodových analýz i jednotlivé analýzy (báze 4 apfu U) uvedeny v tabulce 9.

Pro chemické složení fourmarieritu F2 (tab. 9) jsou charakteristické vyšší obsahy Pb v rozmezí 0.75 - 0.93 apfu doprovázené minoritními obsahy K (0.11 - 0.21 apfu); celkové obsazení kationtové pozice je pak 0.98 - 1.08 apfu. Koeficienty empirického vzorce fourmarieritu F2 jsou pro průměr 4 bodových analýz i jednotlivé analýzy (báze 4 apfu U) uvedeny v tabulce 9.

### Přírodní analog Na-metaschoepitu

Na-metaschoepit byl původně připraven syntézou metaschoepitu v reakčním prostředí bohatým Na<sup>+</sup> ionty

(Klingensmith et al. 2007). Přírodní analog Na-metaschoepitu byl zjištěn ve studovaném materiálu jako práškovité, jemně krystalické kuličkovité až hroznovité agregáty (do 3 mm) podobné fourmarieritu, které se však od výše uvedeného liší méně výraznou, spíše žluto-oranžovou barvou. V UV-záření nevykazuje fluorescenci. V asociaci vystupuje s fourmarieritem, compregnacitem a s hojnými čirými krystaly sádrovce.

Rentgenová prášková data této nové nepojmenované minerální fáze (tab. 10) jsou blízká teoretickému práškovému záznamu vypočteného z publikovaných strukturálních dat (Klingensmith et al. 2007). Zpřesněné mřížkové parametry studovaných fourmarieritů jsou v tabulce 11

Tabulka 9 Chemické složení fourmarieritu z Jáchymova (hm. %)

	fourmarierit F1										fourmarierit F2					
	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	mean	4	1	2	3	4
Na <sub>2</sub> O	0.05	0.16	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K <sub>2</sub> O	1.08	0.74	0.77	0.70	0.86	1.56	1.28	1.33	1.44	1.03	0.47	0.37	0.35	0.48	0.69	
CaO	0.08	0.00	0.27	0.19	0.11	0.00	0.00	0.07	0.10	0.00	0.12	0.05	0.08	0.11	0.23	
FeO	0.06	0.00	0.14	0.00	0.00	0.15	0.09	0.10	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
BaO	0.07	0.10	0.00	0.23	0.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	0.00	0.00	0.51	0.12	
MgO	0.03	0.20	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
PbO	8.16	8.60	9.65	10.38	9.62	6.43	6.55	7.12	6.29	8.78	12.47	13.68	12.30	11.97	11.95	
CuO	0.12	0.00	0.00	0.41	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.64	0.07	0.06	0.24	0.00	0.00	
CoO	0.05	0.09	0.00	0.05	0.21	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
NiO	0.05	0.00	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00	0.11	0.00	0.08	0.08	0.00	0.00	0.33	0.00	
MnO	0.03	0.13	0.06	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
ZnO	0.03	0.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.06	0.00	0.10	0.00	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	0.00	0.00	0.11	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.03	0.00	0.11	0.00	0.00	
SiO <sub>2</sub>	0.07	0.08	0.18	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.18	0.09	0.23	0.17	0.24	
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04	0.13	0.00	0.07	0.00	0.00	0.08	0.11	0.00	0.00	0.07	0.06	0.12	0.08	0.00	
SO <sub>3</sub>	0.11	0.14	0.36	0.36	0.00	0.09	0.00	0.08	0.00	0.00	0.09	0.06	0.16	0.06	0.09	
UO <sub>3</sub>	81.72	82.19	81.49	83.84	81.65	84.28	81.11	83.99	79.89	77.02	79.75	75.68	80.63	81.36	81.33	
H <sub>2</sub> O*	7.56	7.60	7.48	7.79	7.53	7.81	7.66	7.71	7.42	7.01	7.41	6.99	7.60	7.53	7.52	
total	99.33	100.38	100.61	104.30	100.62	100.42	96.76	100.78	95.20	94.88	100.94	97.09	101.81	102.69	102.18	
Na	0.022	0.071	0.053	0.000	0.000	0.000	0.000	0.069	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.320	0.217	0.229	0.202	0.255	0.449	0.382	0.386	0.438	0.325	0.144	0.118	0.106	0.143	0.206	
Ca	0.020	0.000	0.067	0.045	0.027	0.000	0.000	0.017	0.024	0.000	0.030	0.013	0.020	0.027	0.058	
Fe	0.012	0.000	0.028	0.000	0.000	0.028	0.017	0.018	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Ba	0.006	0.009	0.000	0.020	0.026	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.015	0.000	0.000	0.046	0.011	
Mg	0.012	0.067	0.036	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Pb	0.512	0.536	0.607	0.634	0.604	0.391	0.414	0.434	0.404	0.584	0.802	0.926	0.782	0.754	0.753	
Cu	0.021	0.000	0.000	0.071	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.120	0.013	0.011	0.042	0.000	0.000	
Co	0.009	0.017	0.000	0.008	0.039	0.020	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Ni	0.009	0.000	0.000	0.000	0.043	0.000	0.000	0.020	0.000	0.017	0.016	0.000	0.000	0.061	0.000	
Mn	0.005	0.026	0.011	0.000	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Zn	0.005	0.042	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.010	0.000	0.018	0.000	
Al	0.009	0.000	0.000	0.029	0.022	0.000	0.000	0.000	0.000	0.030	0.008	0.000	0.030	0.000	0.000	
ΣM	0.961	0.985	1.031	1.010	1.027	0.888	0.813	0.945	0.880	1.075	1.034	1.079	0.980	1.050	1.028	
Si	0.017	0.018	0.042	0.043	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.054	0.044	0.022	0.054	0.040	0.056	
As	0.005	0.016	0.000	0.008	0.000	0.000	0.010	0.013	0.000	0.000	0.008	0.008	0.015	0.010	0.000	
S	0.020	0.024	0.063	0.061	0.000	0.015	0.000	0.014	0.000	0.000	0.016	0.011	0.028	0.010	0.016	
UO <sub>2</sub>	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	
OH	3.745	3.741	3.655	3.806	3.713	3.775	3.991	3.654	3.802	3.555	3.797	3.725	3.964	3.757	3.738	
H <sub>2</sub> O	4.003	4.002	4.002	3.998	4.000	3.998	4.002	4.003	3.997	4.002	4.002	4.003	4.004	3.999	4.003	

H<sub>2</sub>O\* - obsah vypočtený na základě vyrovnání náboje a teoretického obsahu 4H<sub>2</sub>O; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi U = 4 *apfu*.

porovnány s publikovanými údaji jak pro syntetické analogy (Na-metaschoepit), tak pro přírodní (Klingensmith et al. 2007) a syntetický metaschoepit (Weller et al. 2000), tak i pro schoepit (Finch et al. 1996), jehož dehydrataci metaschoepit vzniká (Finch et al. 1998).

Pro chemické složení „Na-metaschoepitu“ ze studované asociace je charakteristické zastoupení celé řady prvků (tab. 12) v kationtové pozici; dominantním kationtem je však vždy Na s obsahy 0.30 - 0.31 *apfu*. Význam-

nější obsahy (do 0.22 - 0.23 *apfu*) byly zjištěny i v případě Al a Cu; obsahy K nepřevyšují 0.12 *apfu* a Pb 0.08 *apfu*. Empirický vzorec (průměr 3 bodových analýz) této nové fáze je možno na bázi 4 *apfu* U vyjádřit jako (Na<sub>0.30</sub>Cu<sub>0.13</sub>Al<sub>0.13</sub>K<sub>0.08</sub>Pb<sub>0.07</sub>Ca<sub>0.06</sub>Mg<sub>0.06</sub>Mn<sub>0.02</sub>Zn<sub>0.02</sub>Fe<sub>0.02</sub>Ni<sub>0.01</sub>Co<sub>0.01</sub>)<sub>Σ0.91</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>2.4</sub>O<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>0.26</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>0.02</sub>(OH)<sub>4.46</sub>].15H<sub>2</sub>O. Ideální stechiometrii Na-metaschoepitu, získané zpřesněním krystalové struktury, vyjadřuje vzorec Na[(UO<sub>2</sub>)<sub>2.4</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> (Klingensmith et al. 2007).

Tabulka 10 Rentgenová prášková data přírodního analogu Na-metaschoepitu z Jáchymova

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub>	<i>I</i> <sub>obs.</sub>	<i>d</i> <sub>calc.</sub>	<i>I</i> <sub>calc.</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub>	<i>I</i> <sub>obs.</sub>	<i>d</i> <sub>calc.</sub>	<i>I</i> <sub>calc.</sub>
1	1	1	8.612	20	8.657	2	1	4	1	3.343	5	3.340	2
0	0	2	8.394	5	8.344	1	2	2	4	3.221	14	3.220	47
2	0	0	7.308	100	7.320	100	2	4	0	3.159	25	3.162	22
2	1	1	5.907	2	6.048	1	4	2	4	2.564	3	2.561	15
0	2	2	5.355	1	5.368	1	5	1	3	2.547	1	2.548	2
1	2	2	5.062	1	5.040	1	4	4	0	2.532	10	2.532	8
1	1	3	4.836	2	4.875	1	2	6	1	2.208	3	2.207	1
2	2	1	4.819	10	4.845	1	0	0	8	2.086	2	2.086	4
3	1	1	4.432	2	4.442	3	2	0	8	2.009	1	2.006	6
4	0	0	3.661	8	3.660	14	3	4	6	1.9896	3	1.9895	2
3	2	2	3.623	15	3.611	1	2	6	4	1.9594	5	1.9641	11
0	2	4	3.588	16	3.585	35	4	6	4	1.7828	3	1.7812	6
3	1	3	3.547	23	3.549	3	8	2	0	1.7724	4	1.7706	1
0	4	0	3.510	25	3.506	16	2	8	0	1.7058	3	1.7046	3
1	2	4	3.460	4	3.482	1	4	4	8	1.6106	3	1.6098	4

Tabulka 11 Srovnání mřížkových parametrů nového přírodního analogu Na-metaschoepitu a příbuzných fází

fáze	reference	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]
Na-metaschoepit	Jáchymov, tato práce	14.64(2)	14.03(1)	16.69(2)	3426(7)
Na-metaschoepit	syntetický, Klingensmith et al. (2007)	14.7050(6)	14.0565(5)	16.7051(6)	3453
Na-metaschoepit	syntetický, Klingensmith et al. (2007)	14.632(3)	14.015(3)	16.698(3)	3424
Na-metaschoepit	syntetický, Klingensmith et al. (2007)	14.6592(9)	14.0358(8)	16.715(1)	3439
metaschoepit	TL*, Klingensmith et al. (2007)	14.680(2)	14.029(2)	16.720(1)	3443
metaschoepit	syntetický, Weller et al. (2000)	14.6861(4)	14.9799(3)	17.7063(5)	3430
schoepit	Kongo, Finch et al. (1996)	14.337(3)	18.813(5)	14.731(4)	3551(2)

\* TL - holotypový vzorek paraschoepitu, Shaba, Kongo (viz Klingensmith et al. 2007)

Prostorová grupa: Na-metaschoepit/metaschoepit - *Pbcn*; schoepit - *P2<sub>1</sub>ca*

Tabulka 12 Chemické složení nového přírodního analogu Na-metaschoepitu z Jáchymova (hm. %)

	mean	1	2	3		mean	1	2	3
Na <sub>2</sub> O	0.69	0.69	0.69	0.69	Na	0.304	0.298	0.308	0.307
K <sub>2</sub> O	0.29	0.13	0.32	0.43	K	0.084	0.036	0.094	0.124
CaO	0.26	0.27	0.21	0.30	Ca	0.063	0.066	0.050	0.072
FeO	0.09	0.14	0.13	0.00	Fe	0.017	0.026	0.025	0.000
MgO	0.17	0.00	0.45	0.05	Mg	0.057	0.000	0.155	0.016
PbO	1.06	0.70	1.38	1.10	Pb	0.065	0.042	0.085	0.068
CuO	0.74	0.68	1.27	0.28	Cu	0.127	0.114	0.220	0.047
CoO	0.04	0.00	0.11	0.00	Co	0.006	0.000	0.020	0.000
NiO	0.06	0.18	0.00	0.00	Ni	0.011	0.032	0.000	0.000
MnO	0.08	0.16	0.09	0.00	Mn	0.016	0.030	0.018	0.000
ZnO	0.09	0.07	0.10	0.09	Zn	0.015	0.011	0.017	0.016
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.47	0.57	0.00	0.85	Al	0.127	0.151	0.000	0.228
SiO <sub>2</sub>	1.13	0.72	1.39	1.30	Σ <i>M</i>	0.891	0.805	0.993	0.878
SO <sub>3</sub>	0.09	0.00	0.13	0.13	Si	0.258	0.160	0.318	0.297
UO <sub>3</sub>	83.88	85.30	83.00	83.34	S	0.015	0.000	0.023	0.022
H <sub>2</sub> O*	9.55	9.93	9.32	9.40	UO <sub>2</sub>	4.000	4.000	4.000	4.000
total	98.68	99.52	98.59	97.94	OH	4.460	4.785	4.265	4.322
					H <sub>2</sub> O	5.001	5.001	4.999	5.002

H<sub>2</sub>O\* - obsah vypočtený na základě vyrovnání náboje a teoretického obsahu 5H<sub>2</sub>O; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi U = 4 *apfu*.

## Závěr

Minerální asociace zjištěná v opuštěném důlním díle na žíle Jan Evangelista na patře dědičné štolý Daniel v Jáchymově je typickou supergenní minerální asociací vznikající alterací primárního uraninitu v prostředí, charakterizovaném neutrálním, či pouze nepříliš nízkým (slabě kyselým) pH. Stabilita uranyl oxidů-hydroxy-hydrátů (compreignacit, fourmarierit, Na-schoepit) je vázána na pouze poměrně úzké rozpětí pH (Schindler, Hawthorne 2004), přičemž na základě stereochemických vazebně -valenčních vlastností strukturních jednotek jednotlivých minerálních fází Schindler a Hawthorne (2004) ukázali, že v případě paragenetických sekvencí vzniká compreignacit z kyselejších roztoků než fourmarierit, přičemž však fourmarierit představuje jednu z vůbec prvních (raných) alteračních fází, obsahujících  $Pb^{2+}$ , která následuje po vandendriesscheitu (Finch, Ewing 1992; Burns 1997; Schindler, Hawthorne 2004), nahrazujících primární uraninit. Paragenetická sekvence je řízena zvyšujícím se podílem  $M^+$  a  $M^{2+}$  ve struktuře a snižujícím se molárním podílem  $H_2O$  s rostoucím stupněm zvětrávání (Finch, Ewing 1992; Schindler, Hawthorne 2004). Pozoruhodná je přítomnost Na-metaschoepitu ve studované asociaci. Schoepit, případně metaschoepit, vznikající dehydratací předchozího (Finch et al. 1998), je vůbec nejranější alterační fází nahrazující primární uraninit (Finch, Ewing 1992; Wronkiewicz et al. 1992; Finch et al. 1996, 1998). Pozice Na-metaschoepitu v alteračním schématu ve studované asociaci není jednoznačná, vzhledem ke komplikovanosti srůstů jednotlivých zjištěných minerálů.

## Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat za spolupráci při laboratorním studiu R. Škodovi (Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita Brno) a B. Ekrtovi (Národní muzeum). Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2013/01, 00023272) a postdoktorského grantového projektu GAČR 13-31276P.

## Literatura

- Béar J.-F., Lelann P. (1991) E.s.d.'s and estimated probable errors obtained in Rietveld refinements with local correlations. *J. Appl. Cryst.* 24, 1-5.
- Burnham Ch. W. (1962) Lattice constant refinement. *Carnegie Inst. Washington Year Book* 61, 132-135.
- Burns P. C. (1997) A new uranyl oxide hydrate sheet in vandendriesscheite: Implications for mineral paragenesis and the corrosion of spent nuclear fuel. *Am. Mineral.* 82, 1176-1186.
- Burns P. C. (1998) The structure of compreignacite,  $K_2[(UO_2)_3O_2(OH)_{3/2}(H_2O)_7]$ . *Can. Mineral.* 36, 1061-1067.
- Deliens M. (1977) Review of the hydrated oxides of U and Pb, with new X-ray powder data. *Mineral. Mag.* 41, 51-57.
- Finch R. J., Cooper M. A., Hawthorne F. C., Ewing R. C. (1996) The crystal structure of schoepite,  $[(UO_2)_8O_2(OH)_{12}](H_2O)_{12}$ . *Can. Mineral.* 34, 1071-1088.
- Finch R. J., Ewing R. C. (1992) The corrosion of uraninite under oxidizing conditions. *J. Nucl. Mater.* 190, 133-156.
- Finch R. J., Hawthorne F. C., Ewing R. C. (1998) Structural relations among schoepite, metaschoepite and „dehydrated schoepite“. *Can. Mineral.* 36, 831-845.
- Frost R. L., Palmer S. J., Xi Y., Čejka J., Sejkora J., Plášil J. (2013) Raman microscopic study of the hydroxyphosphate mineral plumbogummite  $PbAl_3(PO_4)_2(OH, H_2O)_6$ . *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 103, 431-434.
- Klingensmith A., Deely K. M., Kinman W. S., Kelly V., Burns P. C. (2007) Neptunium incorporation in sodium-substituted metaschoepite. *Am. Mineral.* 92, 662-669.
- Kraus W., Nolze G. (1996) POWDER CELL: a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Cryst.* 29, 301-303.
- Krichovichev S. V., Plášil J. (2013) Chapter 3: Mineralogy and crystallography of uranium. *Mineral. Assoc. Can. Short course* 43, 15-119. Winnipeg.
- Laugier J., Bochu B. (2004) Celref, version 3. *Domaine Universitaire, Grenoble, France.*
- Li Y., Burns P. C. (2000) Investigation of crystal-chemistry variability in lead uranyl oxide hydrates. II. Fourmarierite. *Can. Mineral.* 38, 737-749.
- Ondruš P. (1993) ZDS - A computer program for analysis of X-ray powder diffraction patterns. *Materials Science Forum*, 133-136, 297-300, EPDIC-2. Enchede.
- Ondruš P., Skála R., Plášil J., Sejkora J., Veselovský F., Čejka J., Kallistová A., Hloušek J., Fejfarová K., Škoda R., Dušek M., Gabašová A., Machovič V., Lapčák L. (2013) Švenekite,  $Ca[AsO_2(OH)_2]$ , a new mineral from Jáchymov, Czech Republic. *Mineral. Mag.* 77, 2711-2724.
- Ondruš P., Veselovský F., Gabašová A., Hloušek J., Šrein V. (2003a) Geology and hydrothermal vein system of the Jáchymov (Joachimsthal) ore district. *J. Czech Geol. Soc.* 48, 3-18.
- Ondruš P., Veselovský F., Gabašová A., Hloušek J., Šrein V. (2003b) Supplement to secondary and rock-forming minerals of the Jáchymov ore district. *J. Czech Geol. Soc.* 48, 149-155.
- Ondruš P., Veselovský F., Gabašová A., Hloušek J., Šrein V., Vavřín I., Skála R., Sejkora J., Drábek M. (2003c) Primary minerals of the Jáchymov ore district. *J. Czech Geol. Soc.* 48, 19-147.
- Ondruš P., Veselovský F., Hloušek J., Skála R., Vavřín I., Frýda J., Čejka J., Gabašová A. (1997) Secondary minerals of the Jáchymov (Joachimsthal) ore district. *J. Czech Geol. Soc.* 42, 3-6.
- Petříček V., Dušek M., Palatinus L. (2006) Jana2006. The crystallographic computing system. *Institute of Physics, Praha.*
- Piret P. (1985) Structure cristalline de la fourmariérite,  $Pb(UO_2)_4O_3(OH).4H_2O$ . *Bull. Minéral.* 108, 659-665.
- Plášil J., Sejkora J., Čejka J., Škácha P., Goliáš V., Pavlíček R., Hofman P. (2008) Supergenní mineralizace z haldy č. 16 Háje (Příbram). *Bull. mineral. - petrolog. odd. Nár. Muz. (Praha)* 16, 43-55.
- Plášil J., Čejka J., Sejkora J., Škácha P. (2009) The question of water content in parsonsite: a model case - occurrence at the Červené žíly vein system, Jáchymov (St. Joachimsthal), Czech Republic. *J. Geosci.* 54, 385-394.

- Plášil J., Fejfarová K., Hloušek J., Škoda R., Novák M., Sejkora J., Čejka J., Dušek M., Veselovský F., Ondruš P., Majzlan J. (2013a) Štěpíte,  $U(AsO_3OH)_2 \cdot 4H_2O$ , from Jáchymov, Czech Republic: the first natural arsenate of tetravalent uranium. *Mineral. Mag.* 77, 137-152.
- Plášil J., Fejfarová K., Wallwork K. S., Dušek M., Škoda R., Sejkora J., Čejka J., Veselovský F., Hloušek J., Meisser N., Brugger J. (2012a) Crystal structure of pseudojohannite, with a revised formula  $Cu_3(OH)_2[(UO_2)_4O_4(SO_4)_2](H_2O)_{12}$ . *Am. Mineral.* 97, 10, 1796-1803.
- Plášil J., Hloušek J., Škoda R. (2013b) Chalkonatronit,  $Na_2Cu(CO_3)_2(H_2O)_3$ , ze žíly sv. Ducha, Jáchymov (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 21, 2, 228-233.
- Plášil J., Hloušek J., Veselovský F., Fejfarová K., Dušek M., Škoda R., Novák M., Čejka J., Sejkora J., Ondruš P. (2012b) Adolfpaterait,  $K(UO_2)(SO_4)(OH)(H_2O)$ , a new uranyl sulphate mineral from Jáchymov, Czech Republic. *Am. Mineral.* 97, 447-454.
- Plášil J., Mills S. J., Fejfarová K., Dušek M., Novák M., Škoda R., Čejka J., Sejkora J. (2011) The crystal structure of natural zippeite  $K_{1.85}H_{0.15}[(UO_2)_4O_2(SO_4)_2OH_2](H_2O)_4$ , from Jáchymov, Czech Republic. *Can. Mineral.* 49, 1089-1103.
- Plášil J., Sejkora J., Ondruš P., Veselovský F., Beran P., Goliáš V. (2006) Supergene minerals in the Horní Slavkov uranium district, Czech Republic. *J. Czech Geol. Soc.* 51, 149-158.
- Plášil J., Sejkora J., Škoda R., Škácha P. (in press) The recent weathering of uraninite from the Červená vein, Jáchymov (Czech Republic): A fingerprint of the primary minerals geochemistry in the alteration association. *J. Geosci. in press*
- Pouchou J. L., Pichoir F. (1985) "PAP" ( $\phi\rho Z$ ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.)*, 104-106. San Francisco Press, San Francisco.
- Ryan R. R., Rosenzweig A. (1977) Sklodowskite,  $MgO \cdot 2UO_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 7H_2O$ . *Cryst. Struct. Comm.* 6, 611-615.
- Sejkora J., Babka K., Pavlíček R. (2012a) Saléeit z uranového rudního revíru Jáchymov (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 20, 2, 208-212.
- Sejkora J., Litochleb J., Čejka J., Černý P. (2013a) Výskyt silikátů uranilu (weeksit, kasolit) na uranovém rudním výskytu Zborovy - Nicov u Plánice (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 21, 1, 37-46.
- Sejkora J., Pauliš P., Malíková R., Zeman M., Krtek V. (2013b) Supergenní minerály As ze štoly č. 2 Preisselberg, rudní revíru Krupka (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 21, 2, 201-209.
- Sejkora J., Pauliš P., Rus P., Škoda R., Koňátko L. (2012b) Anomální výskyt metazeuneritu na hořcím uhelném odvalu v Bečkově u Trutnova (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 20, 2, 177-182.
- Sejkora J., Plášil J., Císařová I., Škoda R., Hloušek J., Veselovský F., Jebavá I. (2011) Interesting supergene Pb-rich mineral association from the Rovnost mining field, Jáchymov (St. Joachimsthal), Czech Republic. *J. Geosci.* 56, 3, 257-271.
- Schindler M., Hawthorne F. C. (2004) A bond-valence approach to the uranyl-oxide hydroxy-hydrate minerals: chemical composition and occurrence. *Can. Mineral.* 42, 1601-1627.
- Števkó M., Sejkora J., Plášil J. (2012) Supergénna uranová mineralizácia na ložisku Banská Štiavnica (Slovenská republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 20, 1, 110-120.
- Vochten R., Blaton N., Peeeters O., van Springel K., van Haverbeke L. (1997) A new method of synthesis of boltwoodite and of formation of sodium boltwoodite, uranophane, sklodowskite and kasolite from boltwoodite. *Can. Mineral.* 35, 735-741.
- Weller M. T., Light M. E., Gelbricht 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 Cryst. B56*, 577-583.
- Wronkiewicz D. J., Bates J. K., Gerding T. J., Veleckis E. (1992) Uranium release and secondary phase formation during unsaturated testing of  $UO_2$  at 90°C. *J. Nucl. Mater.* 190, 107-127.
- 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.