

Výskyt silikátů uranylu (weeksit, kasolit) na uranovém rudním výskytu Zborovy - Nicov u Plánice (Česká republika)

Occurrence of uranyl silicates (weeksite, kasolite) at the uranium ore occurrence Zborovy - Nicov near Plánice (Czech Republic)

JIŘÍ SEJKORA^{*1)}, JIŘÍ LITOCHEB¹⁾, JIŘÍ ČEJKA¹⁾ A PAVEL ČERNÝ²⁾

¹⁾ Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice;

*e-mail: jiri_sejkora@nm.cz

²⁾ Gorkého 257, 261 02 Příbram IV

SEJKORA J., LITOCHEB J., ČEJKA J., ČERNÝ P. (2013) Výskyt silikátů uranylu (weeksit, kasolit) na uranovém rudním výskytu Zborovy - Nicov u Plánice (Česká republika). *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha) 21, 1, 37-46. ISSN 1211-0329.*

Abstract

An interesting uranyl silicate association (kasolite, weeksite) was found at the small uranium ore occurrence Zborovy - Nicov near Plánice (SW Bohemia, Czech Republic). Kasolite forms there abundant powder to massive hemispherical aggregates (pseudomorphoses after uraninite) in a strongly supergene altered gangue and veinlets up to 2 cm; it is yellow with orange or light brown tints. Kasolite is monoclinic, space group $P2_1/c$, the unit-cell parameters refined from powder X-ray data are: a 6.716(2), b 6.924(5), c 13.256(6) Å, β 104.17(3)° and V 597.6(5) Å³. Chemical analyses yielded to the empirical formula $(\text{Pb}_{0.88}\text{K}_{0.05})_{\Sigma 0.93}(\text{UO}_2)_{1.02}(\text{SiO}_4)_{1.00} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Weeksite was identified only at some samples; it forms light yellow (some with greenish tint) massive aggregates up to 1 - 3 cm in size, pseudomorphs after hemispherical aggregates of uraninite or irregular aggregates and veinlets in gangue. It is monoclinic, space group $C2/m$, with the unit-cell parameters: a 14.197(1), b 14.203(1), c 9.631(1) Å, β 111.624(7)° and V 1805.3(4) Å³. Its empirical formula is $(\text{K}_{0.57}\text{Ba}_{0.33}\text{Ca}_{0.13}\text{Al}_{0.06}\text{Co}_{0.02}\text{Pb}_{0.01})_{\Sigma 1.12}(\text{UO}_2)_{2.02}\text{Si}_5\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. The results of spectroscopic (Raman, IR) study of both uranyl silicates and tentative assignment of spectra are given in the paper. Uranyl silicates originated there by weathering of primary uranium minerals in the conditions of supergene zone *in-situ*.

Key words: weeksite, kasolite, powder X-ray diffraction data, unit-cell parameters, chemical composition, Raman spectroscopy, infrared spectroscopy, Zborovy - Nicov near Plánice, Moldanubian, Czech Republic.

Obdrženo: 4. června 2013; přijato: 15. července 2013

Úvod

V moldanubiku mezi klatovskou a chanovickou apofýzou středočeského plutonického komplexu východně od Plánice (jz. Čechy) byla v 50. a 60. letech 20. století povrchovým emanačním a radiometrickým průzkumem zjištěna řada anomálních koncentrací radioaktivních prvků (obr. 1) (Mikeš 1968). Ze stejné oblasti mezi Nicovem a Lovčicemi sv. od Plánice uvádí Zepharovich (1855) pozůstatky historických dolů na stříbro. Pro ověření možnosti existence hydrotermální žilné U mineralizace byla v první polovině 80. let 20. století provedena revize významnějších radiometrických anomálií v rámci projektu „Komplexní ocenění radiometrických anomálií“ a následně byl realizován vyhledávací průzkum na území Zborovy (Machart, Křištiak 1987).

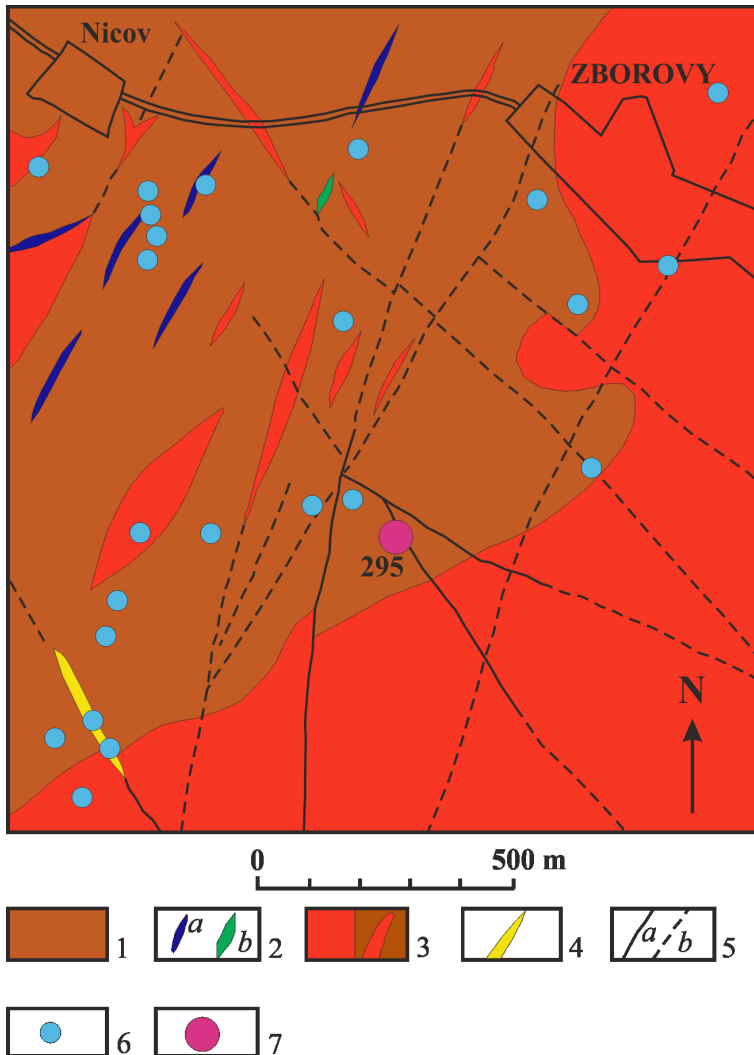
V rámci ověřování zjištěné radiometrické anomálie č. 88-C-295 na severním úbočí kóty 637 m cca 750 m jz. od obce Zborovy a 1000 m jv. od osady Nicov byly technickými pracemi zjištěny lokální akumulace supergenní uranové mineralizace. Pauliš et al. (2007) a Černý et al. (2009) uvádějí z této lokality bez jakýchkoliv bližších dat výskyt meta/torbemitu, uranofánu, kasolitu a weeksitu. Předmětem nového mineralogického výzkumu byly dostupné vzorky odebrané v průběhu ověřování radiometrické anomálie, představované zejména akumulacemi

silikátů uranylu.

Předložená práce je součástí systematického mineralogického výzkumu supergenních minerálů lokalit Českého masívu a Západních Karpat se zvláštním zaměřením na minerály uranylu (Plášil et al. 2010a,b, 2011, 2012a,b; Sejkora et al. 2012a,b; Števkó et al. 2012).

Geologická charakteristika uranového rudního výskytu Zborovy - Nicov

Zájmové území se nachází v horninách pestré skupiny plánického pruhu moldanubika v těsném exokontaktu chanovické apofýzy středočeského plutonického komplexu. Převažujícími horninami moldanubického krystalinika jsou biotitové až cordierit-sillimanitové pararuly v různém stupni migmatitizované s vložkami erlanů, amfibolitů a kvarcitů (Menčík 1951; Vejnár et al. 1991). V důsledku provrásnění se směry sklonu foliačních ploch pararul pohybují od 140/80° do 320 - 340/60 - 80°. Vlastní rudní výskyt je situován v krystaliniku sz. od kontaktu granitoidů chanovické apofýzy, které jsou zastoupeny biotitovým granodioritem blatenského typu. Do pararulového pláště pronikají četná, často drobná jazykovitá tělesa aplitického granitu. Kontaktní zóna je porušena dislokacemi směru SSV - JJZ a SZ - JV nebo SSZ - JJV, jejichž průběh byl indikován geofyzikálním průzkumem a ověřen technickými



Obr. 1 Geologická situace okolí uranového rudního výskytu Zborovy - Nicov u Plánice (zjednodušeno podle dokumentace Uranového průzkumu Příbram). Vysvětlivky: 1 - drobnozrnná, místy migmatitizovaná biotitová pararula; 2 - vložky erlanu (a), amfibolitu (b) v pararule; 3 - biotitový granodiorit (blatenský typ), žilný středně zrnitý až aplitický granit; 4 - žilný křemen; 5 - tektonické poruchy ověřené (a), předpokládané (b) podle geofyzikálního průzkumu; 6 - radiometrické a emanační anomálie geofyzikálního průzkumu; 7 - uranový rudní výskyt Zborovy - Nicov (anomálie 88-C-295).

pracemi. S průběhem ssz. tektonických struktur je místy spatřován výskyt křemenných žil, lokálně s Pb(Ag) hydrotermální mineralizací.

Podle geologické dokumentace průzkumných rýh a mělkých šachtic z roku 1980 (archiv DIAMO, s.p., Správa uranových ložisek, o.z. Příbram) je výskyt U mineralizace vázán na dvě sblížené tektonické poruchy směru sklonu 245 - 250/60 - 65° v migmatitizovaných biotitových pararulách s četnými drobnými jazykovitými proniky středně zrnitého granodioritu až aplitického granitu cca 100 m sz. od kontaktu chanovické apofýzy s moldanubikem (obr. 1). Okolí zón cca 1 m do nadloží i podloží je silně rozpukané, limonitizované a hematitizované a obsahuje křemenné žilky. Vlastní výplň zón o mocnosti do 0.2 m tvoří tektonický jíla, drcené horniny a žilný křemen. Uranová mineralizace vytváří několik centimetrů mocné čočky, drobné žilky nebo vtoušeniny. S hloubkou (v 10 m) se mocnost zón snižuje na několik centimetrů. Podle výsledků analýz zásekových vzorků výplň zón obsahuje do 0.558 % U, do 0.46 % Pb a do 0.11 % Ag. Rozpukané okolí zón se vyznačuje též zvýšenými obsahy Pb (do 0.1 %) a Ag (do 0.013 %).

Metodika výzkumu

Povrchová morfologie vzorků byla sledována v dopadajícím světle pomocí optického mikroskopu Nikon SMZ1500 s digitální kamerou DXM1200F; tento mikro-

skop byl použit i pro detailní separaci monominerálních fází pro další podrobný výzkum.

Rentgenová prášková difrakční data byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití CuK α 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 krystalových strukturálních dat publikovaných Fejfarovou et al. (2012, 2013), parametry základní cely pak byly zpřesněny pomocí programu Burnhama (1962).

Chemické složení 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 20 μ m, standardy: andradit (Ca, Fe), baryt (Ba, S), albit (Na), vanadinit (Pb, V), lammerit (Cu, As), sanidin (Si, Al, K), MgAl $_2$ O $_4$ (Mg), ZnO (Zn), Bi (Bi), fluorapatit (P), Co (Co), Ni (Ni), NaCl (Cl), spessartin (Mn) a U (U). Obsahy měřených prvků, které nejsou uvedeny

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

		a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
Zborovy - Nicov	tato práce	14.197(1)	14.203(1)	9.631(1)	111.624(7)	1805.3(4)
Anderson mine	Fejfarová et al. (2012)	14.1957(4)	14.2291(5)	9.6305(3)	111.578(3)	1809.0(1)

Tabulka 3 Chemické složení weeksitu z lokality Zborovy - Nicov (hm. %)

	mean	1	2	3	4
K ₂ O	2.62	2.69	2.57	2.61	2.60
CaO	0.71	0.69	0.71	0.74	0.71
BaO	4.89	5.05	5.49	4.39	4.62
PbO	0.21	0.12	0.26	0.32	0.14
CoO	0.15	0.00	0.00	0.11	0.50
NiO	0.04	0.00	0.00	0.00	0.14
Al ₂ O ₃	0.32	0.28	0.44	0.25	0.31
SiO ₂	29.37	29.35	28.96	30.25	28.91
UO ₃	56.42	57.53	56.21	57.30	54.63
H ₂ O*	7.04	7.04	6.95	7.26	6.93
total	101.76	102.75	101.60	103.23	99.49
K ⁺	0.569	0.585	0.566	0.551	0.575
Ca ²⁺	0.130	0.126	0.132	0.131	0.131
Ba ²⁺	0.326	0.337	0.372	0.284	0.313
Pb ²⁺	0.010	0.006	0.012	0.014	0.007
Co ²⁺	0.021	0.000	0.000	0.015	0.070
Ni ²⁺	0.005	0.000	0.000	0.000	0.020
Al ³⁺	0.065	0.056	0.090	0.049	0.064
Σ Me	1.125	1.110	1.172	1.043	1.178
Si ⁴⁺	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
(UO ₂) ²⁺	2.018	2.059	2.039	1.989	1.985
H ⁺	7.995	8.000	8.005	8.003	7.995
H ₂ O	3.998	4.000	4.002	4.002	3.998

H₂O* - obsah vypočtený na bázi teoretického obsahu 4 H₂O ve weeksitu (Fejfarová et al. 2012); koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 5 apfu Si.

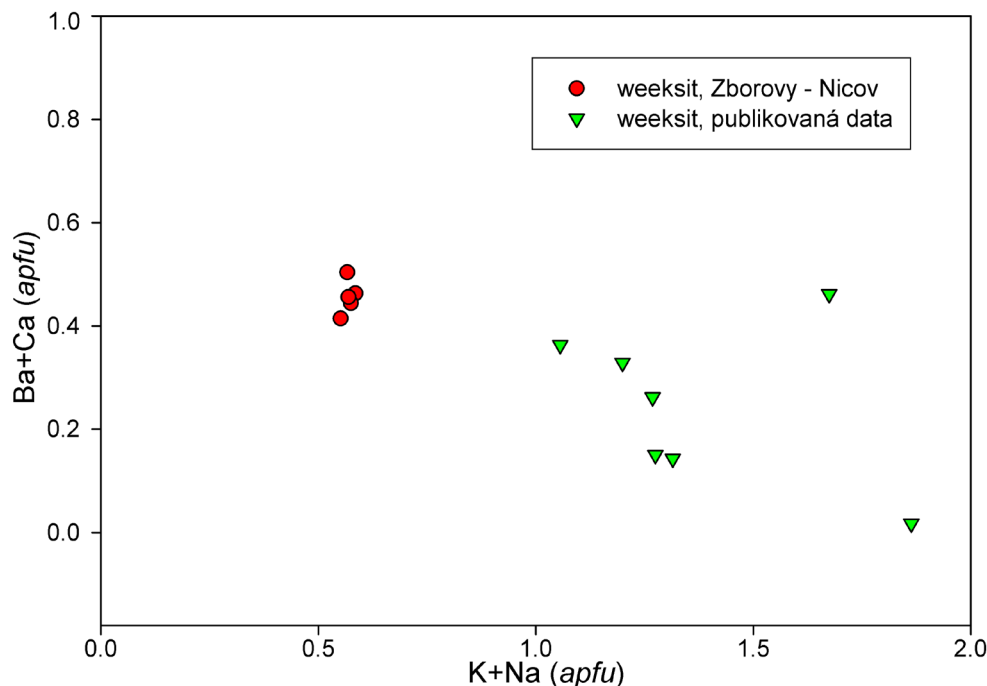
v tabulkách, byly pod mezí detekce přístroje (cca 0.03 - 0.05 hm. %). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985). Hodnoty sumy některých bodových chemických analýz po dopočtu teoretického obsahu H₂O mohou být pravděpodobně ovlivněny nezcela dokonalým povrchem leštěného nábrusu, případně i částečnou dehydratací studovaných vzorků ve vakuu komory elektronového mikroanalýzátoru.

FTIR spektra studovaných fází byla změřena v rozmezí 4000 - 400 cm⁻¹ pomocí FTIR Nicolet 740 spektrometru (VŠCHT, Praha) za použití konvenční techniky KBr tablety. Raman spektra v rozmezí 1200 - 150 cm⁻¹ byla získána pomocí disperzního Raman spektrometru Labram HR (Jobin Yvon) integrovaného v konfokálním mikroskopu Olympus (VŠCHT, Praha) za využití laseru o vlnové délce 785 nm a multikanálové vzduchem-chlazené CCD kamery. Výkon laserového zdroje na vzorku byl vzhledem k možnosti termálního ovlivnění vzorku omezen na 4 mW.

Charakteristika weeksitu

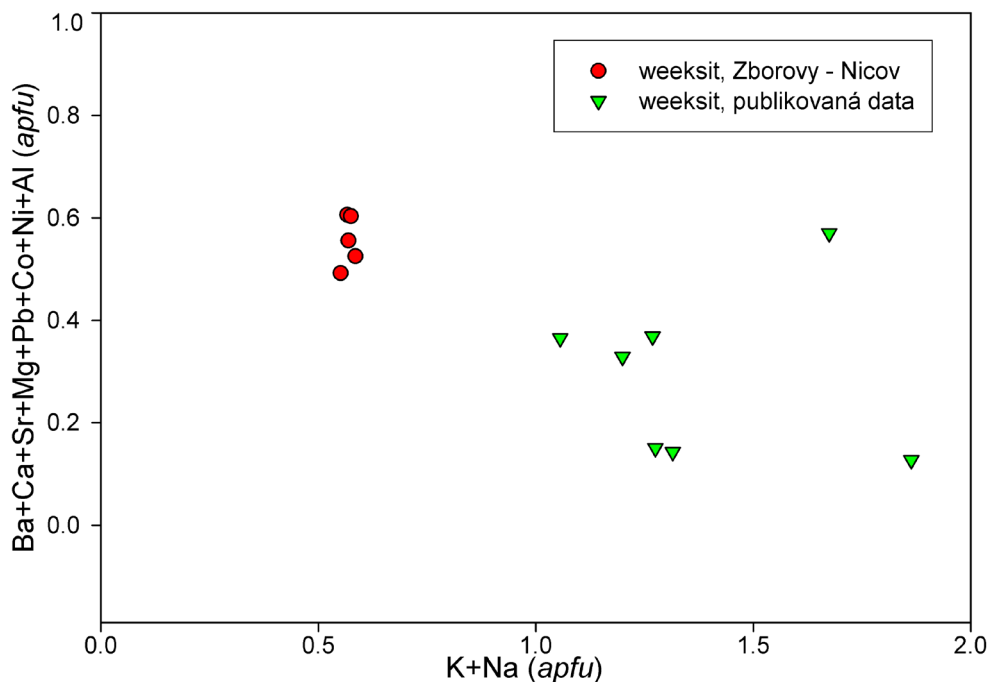
Weeksit je ve studované asociaci silikátů uranily nepoměrně vzácnější než kasolit, zjištěn byl pouze na několika vzorcích. Vytváří světle žluté až velmi slabě nazelenale žluté polokulovité pseudomorfozy po primárním uraninitu o velikosti do 1 cm nebo častěji nepravidelné celistvé agregáty až prožilky o velikosti do 1 x 3 cm (obr. 2) v supergenně silně alterované žilovině. Je neprůhledný, jeho agregáty prosvítají jen ve slabých úlomcích, vykazuje nevýrazný mastný lesk. V některých partiích žiloviny weeksit na základě makroskopického prozorování reprezentuje až cca 60 % jejího objemu.

Rentgenová prášková weeksitu (tab. 1) velmi dobře odpovídají publikovaným hodnotám pro tuto minerální fázi i záznamu vypočtenému z monokrystalových strukturálních dat (Fejfarová et al. 2012), jisté rozdíly intenzi-



Obr. 3 Porovnání obsahu K+Na vs. Ba+Ca (apfu) studovaného weeksitu s publikovanými daty (Outerbridge et al. 1960; Yermenko et al. 1977; Černikov et al. 1977; Jackson, Burns, 2001; Fejfarová et al. 2012).

Obr. 4 Porovnání obsahu $K+Na$ vs. $Ba+Ca+Sr+Mg+Pb+Co+Ni+Al$ (apfu) studovaného weeksitu s publikovanými daty (Outerbridge et al. 1960; Yeremenko et al. 1977; Černikov et al. 1977; Jackson, Burns 2001; Fejfarová et al. 2012).



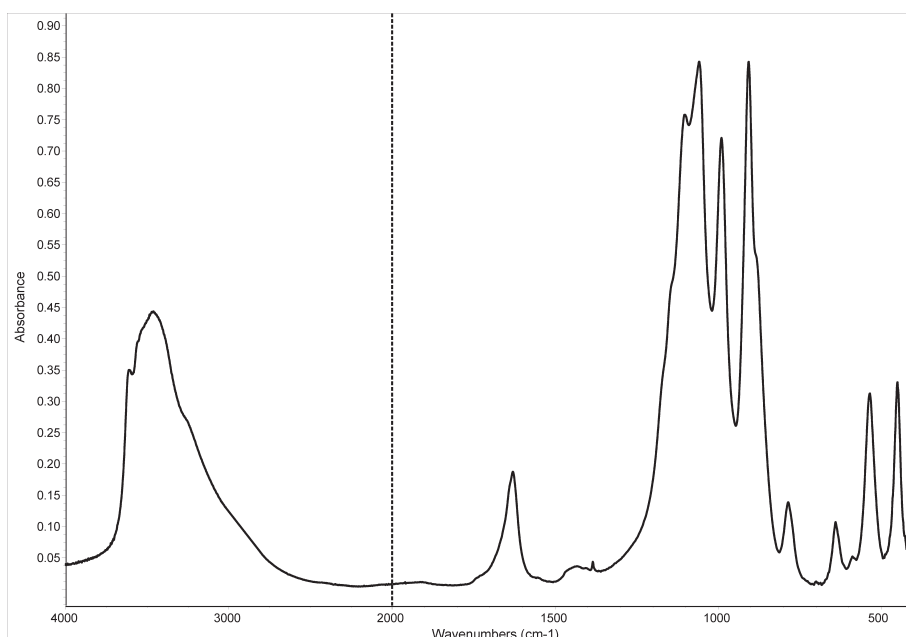
tách difrakčních maxim jsou vyvolány nepříliš výraznou přednostní orientací $Ok0$ typu. Weeksit byl považován za ortorombický minerál se silnou pseudosymetrií ($Pnmb$ - Outerbridge et al. 1960; $Cmmm$ - Stohl, Smith 1981, Baturin, Sidorenko 1985; $Cmmb$ - Jackson, Burns 2001 apod.). Nižší symetrickou monoklinickou celou pro weeksit zmiňují Yeremenko et al. (1977) a nově bylo na základě detailního monokystalového studia tří nezávislých krystalů weeksitu (Fejfarová et al. 2012) potvrzeno, že dříve uváděná ortorombická symetrie je důsledkem dvojčatění monoklinické základní cely s prostorovou grupou $C2/m$. Zpřesněné parametry základní cely weeksitu z lokality Zborovy - Nicov jsou v tabulce 2 porovnány s publikovanými údaji pro tuto minerální fázi.

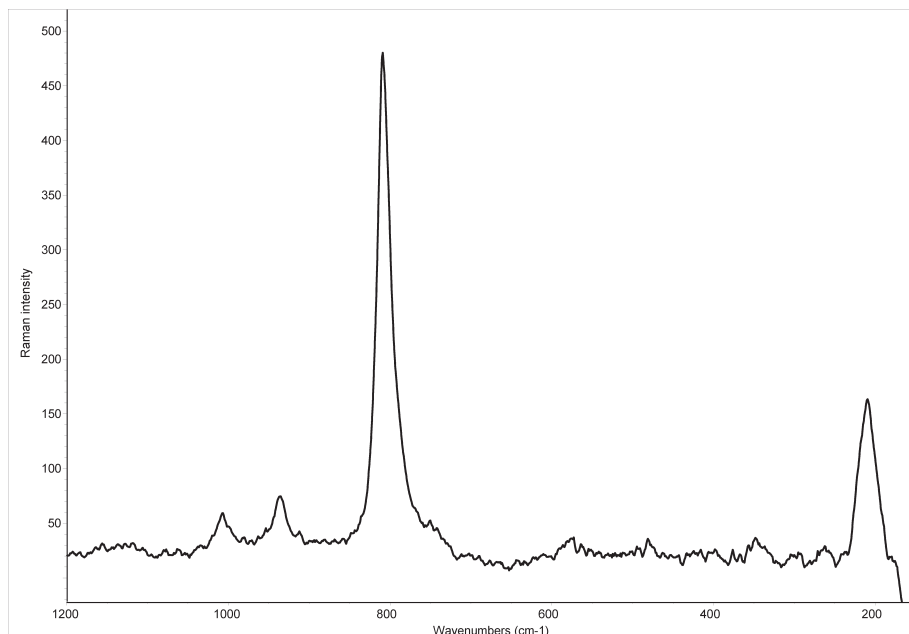
Chemické složení weeksitu lze podle Fejfarové et al. (2012) vyjádřit obecným vzorcem $(K,Ba)_{1-2}(UO_2)_2(Si_5O_{13}) \cdot 4H_2O$. Zjištěné složení weeksitu z lokality Zborovy - Nicov (tab. 3) se od publikovaných analýz (obr. 3, 4)

odlišuje zejména výrazně nižším obsahem K (který ale zůstává dominantním kationtem) a zvýšenými obsahy Ba a dalších prvků (Ca, Pb, Co, Al). Empirický vzorec studovaného weeksitu lze na bázi 5 Si apfu (průměr 4 bodových analýz) vyjádřit jako $(K_{0.57}Ba_{0.33}Ca_{0.13}Al_{0.06}Co_{0.02}Pb_{0.01})_{\Sigma 1.12}(UO_2)_{2.02}Si_5O_{13} \cdot 4H_2O$.

Infračervené spektrum weeksitu z lokality Zborovy - Nicov je uvedeno na obrázku 5. Pásky při 3611, 3465, 2927 a 2849 byly přiřazeny k vibračním pásmům valenčních vibrací ν OH molekulární vody. Délky vodíkových vazeb O-H...O se pohybují v rozmezí $> \sim 3.2 - > \sim 2.63$ Å. Pás při 1631 cm^{-1} přísluší deformační vibraci ν_2 (δ) molekulární vody. Podle McMillana (1984) a Huanga et al. (1999) pásky při 1170, 1144, 1107, 1056 a 992 cm^{-1} souvisí s valenčními vibracemi ν_3 (Si-O-Si) a ν (Si-O), při 880 cm^{-1} antisymetrické valenční vibraci ν_3 $(UO_2)^{2+}$ a pás při 787 cm^{-1} symetrické valenční vibraci ν_1 $(UO_2)^{2+}$, pás při 644 cm^{-1} valenční vibraci ν_1 (Si-O-Si) a pásky při 539

Obr. 5 Infračervené absorpční spektrum weeksitu z lokality Zborovy - Nicov.





Obr. 6 Raman spektrum weeksitu z lokality Zborovy - Nicov.

a 454 cm^{-1} deformačním vibracím δ (Si-O-Si). Z vlnočtů pásů valenčních vibrací uranylu podle Bartletta, Cooneye (1989) odvozené přibližné délky vazeb U-O v uranylu: ν_3 907 cm^{-1} / 1.78 \AA , 880 cm^{-1} / 1.80 \AA ; ν_1 787 cm^{-1} / 1.82 \AA jsou v souladu s výsledky rentgenové strukturní analýzy (Fejfarová et al. 2012).

Infračervené spektrum studovaného weeksitu odpovídá spektru weeksitu publikovanému Frostem et al. (2006b) a je srovnatelné s publikovaným spektrem Čejky (1998): ν OH $3605\text{--}2960$, ν_2 (δ) H_2O 1625 s raménkem při 1650 , δ Si-OH $1400\text{--}1385$, 1460 , ν_3 (SiO_4)⁴⁻ 1120 , 1055 , 970 , ν_3 (UO_2)²⁺ 915 , ν_1 (UO_2)²⁺ $877\text{--}865$, ν_1 (SiO_4)⁴⁻ $800\text{--}789$, ν_4 (δ) (SiO_4)⁴⁻ 640 , 565 , ν_2 (δ) (SiO_4)⁴⁻ 455 , 410 , ν_2 (δ) 265 cm^{-1} . Infračervené spektrum syntetického weeksitu (Chernorukov et al. 2007) vykazuje přítomnost pásů při 3600.4 , 3522.3 , 1621.8 , 1555.3 , 1133.5 , 1053.9 , 1007.5 , 912.2 , 869.7 , 788.3 , 637.8 , 550.6 cm^{-1} .

Raman spektrum weeksitu ze Zborov - Nicova (obr. 6) v podstatě koresponduje s publikovanými spektry weeksitu (RRUFF - Downs 2006) a Frosta et al. (2006b). Pásky při 1006 a 940 cm^{-1} byly podle McMillana (1984) a Huangy et al. (1999) přiřazeny k valenčním vibracím ν_3 (Si-O-Si) a ν (Si-O). Pásky při 810 a 802 cm^{-1} souvisejí se symetrickou valenční vibrací ν_1 (UO_2)²⁺, pás při 579 cm^{-1} s ν_1 (Si-O-Si) valenční vibrací, pás při 349 cm^{-1} s deformační vibrací δ (Si-O-Si) a δ (O-Si-O) a konečně pás při 209 cm^{-1} s deformační vibrací ν_2 (δ) (UO_2)²⁺. Z vlnočtů pásů symetrické valenční vibrace ν_1 (UO_2)²⁺ lze podle Bartletta a Cooneye (1989) vypočítat přibližnou délku vazby U-O v uranylu: 810 cm^{-1} / 1.80 \AA a 802 cm^{-1} / 1.81 \AA . Tyto hodnoty odpovídají údajům Fejfarové et al. (2012).

Charakteristika kasolitu

Kasolit je ve studované asociaci zcela dominantním minerálním druhem, vytváří polokulovité až ledvinité pseudomorfózy po primárním uraninitu (obr. 7) i žilky mocnosti od mm až přes 2 cm (obr. 8) v supergenně intenzívně alterované žilovině místy s pozorovatelnými relikty křemenné výplně. Jeho agregáty jsou neprůhledné, žluté s nevýrazným tónem do oranžova nebo světle hněda, obvykle je práškovitý až celistvý s jen zemitým leskem. Obvykle tvoří 10 - 20 objemových % žiloviny; v nejbohatších ukázkách jeho podíl převyšuje i 80 objemových %.

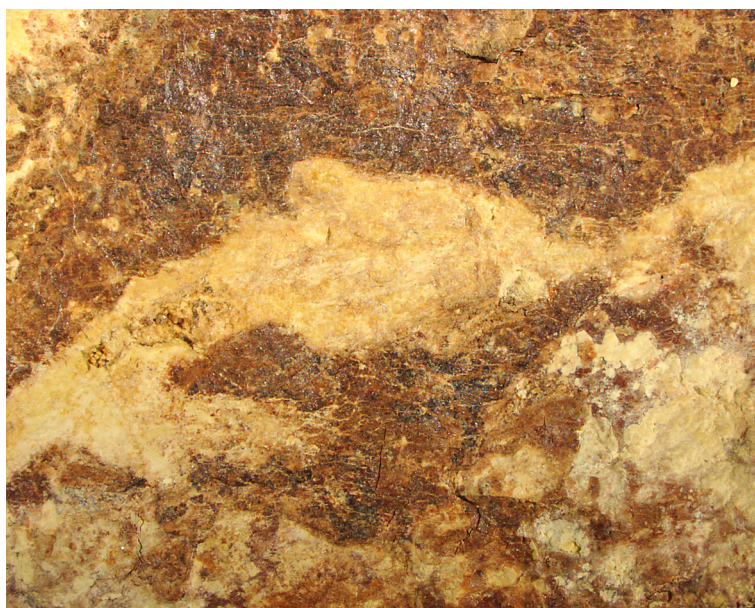
Rentgenový práškový záznam kasolitu (tab. 4) dobře odpovídá publikovaným datům pro tuto minerální fázi; zjištěné intenzity difrakčních maxim se však výrazně odlišují od intenzit vypočtených z monokrystalových strukturních dat kasolitu (Rosenzweig, Ryan 1977; Fejfarová et al. 2013). Tento jev je pravděpodobně vyvolán významnou přednostní orientací typu $h00$; podobná situace byla pozorována prakticky u všech studovaných přírodních vzorků kasolitu (např. Škácha, Sejkora 2001; Sejkora et al. 2007; Plášil et al. 2009). Zpřesněné parametry základní cely kasolitu z lokality Zborovy - Nicov jsou v tabulce 5 porovnány s publikovanými údaji pro tuto minerální fázi.



Obr. 7 Pseudomorfózy žlutého kasolitu po polokulovitých agregátech uraninitu, Zborovy - Nicov. Šířka obrázku 1 cm, foto J. Sejkora.

Při studiu chemického složení kasolitu (tab. 6) byly vedle dominantního Pb (0.86 - 0.90 *apfu*) zjištěny i minoritní obsahy K (do 0.06 *apfu*) a Ba (do 0.01 *apfu*), které pro tento minerál dosud nebyly uváděny (Fejfarová et al. 2013). Empirický vzorec studovaného kasolitu lze na bázi 1 Si *apfu* (průměr 3 bodových analýz) vyjádřit jako $(\text{Pb}_{0.88}\text{K}_{0.05})_{\Sigma 0.93}(\text{UO}_2)_{1.02}(\text{SiO}_4)_{1.00} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Infračervené spektrum studovaného kasolitu je uvedeno na obrázku 9. Zjištěné pásy při 3445 (náznak raménka je při ~3300 cm^{-1}), 2921 a 2865 cm^{-1} je možno přiřadit k valenčním vibracím v OH molekul vody. Pás při 3445 cm^{-1} a raménko při ~3300 cm^{-1} přísluší molekulární vodě, vázané vodíkovou vazbou O-H...O, jejíž délka je podle Libowitzkého (1999) ~ 2.84 Å, respektive ~ 2.75 Å. Pás při 1743 cm^{-1} souvisí s kombinačními pásy a pásy při 1631 a 1599 cm^{-1} s deformačními vibracemi ν_2 (δ) neekvivalentních molekul vody. Spektrum vykazuje přítomnost dvou typů molekulární vody, lišících se silou vodíkové vazby. Pravděpodobně vedle molekuly vody slabě vázané vodíkovými můstky ve struktuře kasolitu jde v případě studovaného kasolitu i o adsorbovanou molekulární vodu. Pásy při 1092 a 978 cm^{-1} náležejí rozštěpené trojnásobně degenerované antisymetrické valenční vibraci ν_3 (SiO_4)⁴⁻, pás při 906 cm^{-1} antisymetrické valenční vibraci ν_3 (UO_2)²⁺, pás při 865 cm^{-1} symetrické valenční vibraci ν_1 (SiO_4)⁴⁻ nebo antisymetrické valenční vibraci ν_3 (UO_2)²⁺, pás při 803 cm^{-1} symetrické valenční vibraci ν_1 (UO_2)²⁺, a pás při 751 cm^{-1} libračním modu molekulární vody. Pásy při 567 a 522 cm^{-1} byly přiřazeny rozštěpené trojnásobně degenerované deformační vibraci ν_4 (δ) (SiO_4)⁴⁻. Pás při 468 cm^{-1} byl přiřazen dvojnásobně degenerované deformační vibraci ν_2 (δ) (SiO_4)⁴⁻. Z vlnočtů pásů valenčních vibrací (UO_2)²⁺ lze podle Bartletta, Cooneye (1989) rovněž vypočítat přibližnou délku vazby U-O v uranylu: ν_3 906 cm^{-1} / 1.78 Å, 865 cm^{-1} / 1.81 Å; ν_1 803 cm^{-1} / 1.81 Å. Také tyto hodnoty odpovídají výsledkům rentgenové strukturní analýzy kasolitu (Fejfarová et al. 2013). Chernorukov et al. (2004) interpretovali pásy v infračerveném spektru syntetického kasolitu následovně: ν_3 OH (H_2O) 3443.1; δ H_2O 1598.1, ν_3 (UO_2)²⁺ 901.6; ν (SiO_4)⁴⁻ 865.1,



Obr. 8 Nepravidelné agregáty a prožilky žlutého kasolitu v silně supergenně alterovaném materiálu, Zborovy - Nicov. Šířka obrázku 2 cm, foto J. Sejkora.

Tabulka 4 Rentgenová prášková data kasolitu z lokality Zborovy - Nicov

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs.}	<i>l</i> _{obs.}	<i>d</i> _{calc.}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs.}	<i>l</i> _{obs.}	<i>d</i> _{calc.}
1	0	0	6.514	49	6.511	2	2	-2	2.3582	5	2.3662
0	0	2	6.430	20	6.426	1	0	-6	2.2005	6	2.2011
0	1	1	6.114	20	6.095	3	0	0	2.1782	24	2.1705
1	0	-2	5.264	20	5.263	0	0	6	2.1425	7	2.1421
1	1	0	4.748	4	4.743	3	1	-1	2.1222	5	2.1241
1	1	-1	4.734	3	4.732	1	1	5	2.1086	7	2.1080
0	1	2	4.719	8	4.710	2	2	-4	2.0990	6	2.0950
1	1	1	4.217	23	4.213	3	1	0	2.0703	3	2.0711
1	1	-2	4.194	32	4.190	3	1	-3	2.0667	5	2.0630
1	0	2	4.099	29	4.100	2	0	4	2.0477	8	2.0498
0	1	3	3.647	2	3.643	2	0	-6	2.0322	8	2.0325
1	1	2	3.530	44	3.528	2	1	4	1.9642	18	1.9655
1	1	-3	3.509	20	3.505	2	1	-6	1.9504	8	1.9502
2	0	0	3.254	100	3.256	2	2	-5	1.9179	2	1.9223
2	0	-2	3.240	58	3.242	1	0	6	1.9014	13	1.9014
0	0	4	3.214	36	3.213	2	3	0	1.8822	9	1.8828
1	2	0	3.064	55	3.057	3	2	-1	1.8749	9	1.8757
0	1	4	2.915	80	2.915	3	1	2	1.8484	6	1.8492
2	1	1	2.743	6	2.742	3	2	0	1.8398	6	1.8389
2	0	2	2.653	6	2.654	0	2	6	1.8238	8	1.8216
2	1	2	2.4777	11	2.4783	2	1	-7	1.7399	17	1.7410
1	1	4	2.4644	10	2.4640	3	1	-6	1.7003	2	1.7006
2	2	0	2.3683	8	2.3716	3	2	2	1.6779	21	1.6783

Tabulka 5 Parametry základní cely kasolitu (pro monoklinickou prostorovou grupu P2₁/c)

		<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	β [°]	<i>V</i> [Å ³]
Zborovy - Nicov	tato práce	6.716(2)	6.924(5)	13.256(6)	104.17(3)	597.6(5)
Medvědin	Plášil et al. (2009)	6.707(2)	6.887(5)	13.247(4)	104.09(3)	593.5(5)
Katanga	Huynen et al. (1963)	6.660	6.960	13.230	104.0	595
Swambo K1S	Fejfarová et al. (2013)	6.7050(3)	6.9257(2)	13.2857(5)	105.064(4)	595.74(3)
Shinkolobwe	Rosenzweig, Ryan (1977)	6.704(2)	6.932(2)	13.252(7)	104.2	597.0
Rýžoviště	Sejkora et al. (1994)	6.709(4)	6.932(4)	13.240(7)	104.15(4)	597.1(6)
Swambo K1Hy	Fejfarová et al. (2013)	6.7048(2)	6.9400(2)	13.2402(3)	104.091(2)	597.55(2)
Musonoi	Fejfarová et al. (2013)	6.7071(2)	6.9351(2)	13.2488(3)	104.153(2)	597.55(2)
Příbram	Škácha, Sejkora (2001)	6.701(1)	6.950(2)	13.258(4)	104.20(2)	599.1(3)
Horní Halže	Sejkora et al. (2007)	6.738(2)	6.977(2)	13.271(4)	104.28(3)	604.6(4)
Jáchymov	Ondruš et al. (1997)	6.730(6)	7.022(7)	13.307(9)	104.90(1)	607.7

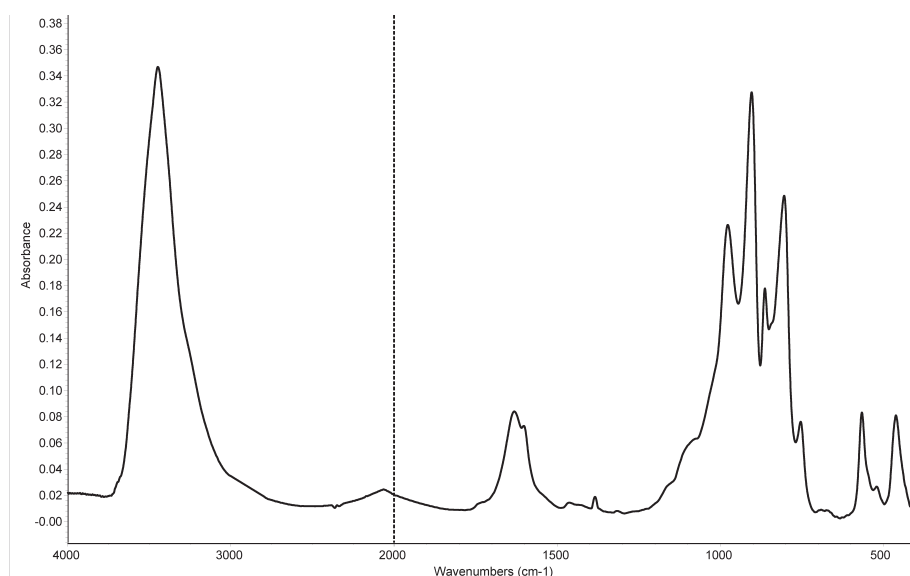
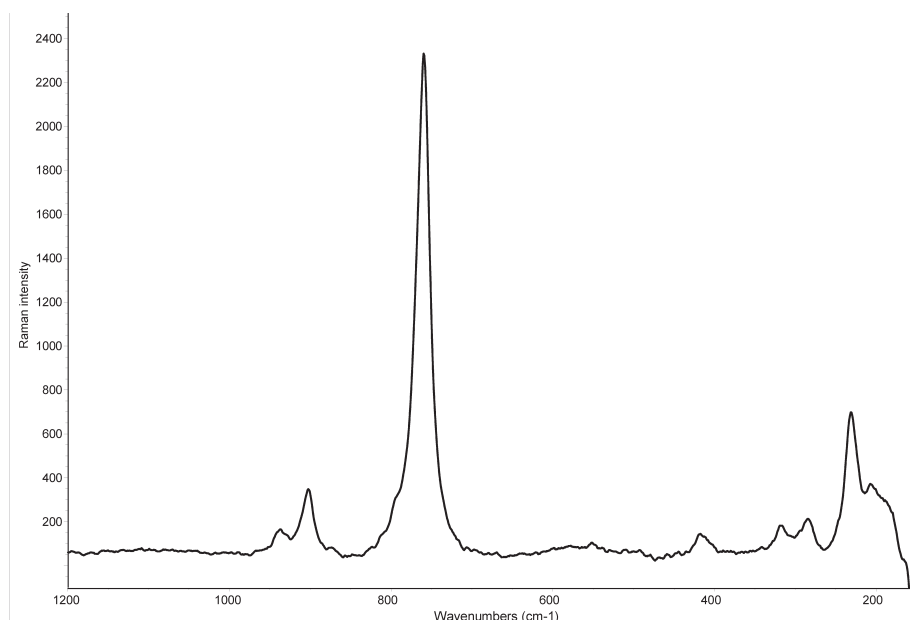
Tabulka 6 Chemické složení kasolitu z lokality Zborovy - Nicov (hm. %)

	mean	1	2	3
K ₂ O	0.41	0.35	0.43	0.46
BaO	0.05	0.00	0.00	0.16
PbO	33.68	33.57	34.06	33.42
SiO ₂	10.31	10.24	10.24	10.45
UO ₃	49.84	51.42	49.11	49.00
H ₂ O	3.09	3.07	3.07	3.13
total	97.39	98.66	96.90	96.61
K ⁺	0.051	0.043	0.053	0.056
Ba ²⁺	0.002	0.000	0.000	0.006
Pb ²⁺	0.880	0.882	0.896	0.861
Σ Me	0.932	0.926	0.949	0.923
Si ⁴⁺	1.000	1.000	1.000	1.000
(UO ₂) ²⁺	1.016	1.055	1.008	0.985
H ⁺	1.999	1.999	2.000	1.998
H ₂ O	1.000	1.000	1.000	0.999

H₂O* - obsah vypočtený na bázi teoretického obsahu 1 H₂O v kasolitu (Fejfarová et al. 2013); koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 1 apfu Si.

840.7, 799.3; δ (SiO₄)⁴⁻ 755.8, 569.0, 516.3 a 459.7 cm⁻¹. Infračervené spektrum kasolitu (Katanga) popsali Čejka et al. (1986): ν OH 3440, (3150); δ H₂O 1596; ν_3 (SiO₄)⁴⁻/ ν_3 (UO₂)²⁺ 964, 901, 862; ν_1 (UO₂)²⁺ 804, 760; ν_4 (δ) 560 cm⁻¹ a Čejka (1998): ν OH 3421, 2923, 2854, δ H₂O 1597 s raménkem při 1625, ν_3 (SiO₄)⁴⁻ 960, ν_3 (UO₂)²⁺ 904, ν_1 (SiO₄)⁴⁻ 811 a 864, ν_4 (δ) (SiO₄)⁴⁻ 563, 545, 518 ν_2 (δ) (SiO₄)⁴⁻ 465 cm⁻¹.

Raman spektrum kasolitu z lokality Zborovy - Nicov je znázorněno na obrázku 10. I když kvalita změřeného Ramanova spektra není příliš dobrá, je v podstatě srovnatelné s Ramanovými spektry kasolitu (RRUFF - Downs 2006) a Frosta et al. (2006a). Zjištěné pásy při 941 a 903 cm⁻¹ byly přiřazeny rozštěpené trojnásobně degenerované antisymetrické valenční vibraci ν_3 (SiO₄)⁴⁻. Přiřazení pásu při 903 cm⁻¹ antisymetrické valenční vibraci ν_3 (UO₂)²⁺ nelze vyloučit, ale vzhledem k vazbě na intenzivní pás při 759 cm⁻¹, který evidentně souvisí se symetrickou valenční vibrací ν_1 (UO₂)²⁺, se jeho vlnočet jeví příliš vysoký. Spíše lze předpokládat, že antisymetrická uranylová valenční vibrace není v Ramanově spektru kasolitu aktivní. Pásy při 550 a 420 cm⁻¹ souvisí s rozštěpenou trojnásobně degenerovanou deformační vibrací ν_4 (δ) (SiO₄)⁴⁻, při 321 a 284 cm⁻¹ s rozštěpenou dvojnásobně

**Obr. 9** Infračervené absorpční spektrum kasolitu z lokality Zborovy - Nicov.**Obr. 10** Raman spektrum kasolitu z lokality Zborovy - Nicov.

degenerovanou deformační vibrací ν_2 (δ) (SiO_4)⁴⁻, a při 233 a 208 cm^{-1} s deformační vibrací ν_2 (δ) (UO_2)²⁺. Pás při 184 cm^{-1} lze přiřadit k mřížkovým módům. S použitím empirických vztahů dle Bartletta, Cooneye (1989) lze vlnočty valenčních vibrací (UO_2)²⁺ použít k výpočtu přibližné délky vazby U-O v uranylu: ν_3 903 cm^{-1} / 1.78 Å a ν_1 759 cm^{-1} / 1.85 Å. Zatímco první z uvedených hodnot je v dobré relaci s výsledky rentgenové strukturní analýzy kasolitu (Fejfarová et al. 2013), druhá vychází poněkud vyšší. Jiný intenzivní pás, přiřaditelný k symetrické valenční vibraci uranylu, nebyl ve sledované oblasti vlnočtů zaznamenán ani v rámci našeho studia ani ve spektrech kasolitu publikovaných výše citovanými autory.

Závěr

Primární mineralizace na rudním výskytu Zborovy - Nicov u Plánice, vázaná na ssz. tektonické poruchy v exokontaktu středočeského plutonického komplexu, představovala pravděpodobně prostorově (a možná i geneticky) svázanou starší polymetalickou (zejména galenit, pravděpodobně s mikroskopickými Ag-minerály) a mladší U (zejména uraninit) hydrotermální mineralizaci.

Primární mineralizace výskytu byla v podmínkách supergenní zóny *in-situ* odkryté technickými pracemi v hloubkách do 10 m pod dnešním terénem velmi intenzivně alterována a přeměněna na bohaté výskyty hydrátovaných silikátů uranylu - objemově vysoce převažujícího kasolitu a lokálně vyvinutého Ba-obsahujícího weeksitu.

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat za spolupráci při laboratorním studiu R. Škodovi (Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita Brno), M. Novotné a V. Machovičovi (Vysoká škola chemicko-technologická, Praha). Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2013/02, 00023272).

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.
- Baturin S. V., Sidorenko G. A. (1985) Kristaličeskaja struktura viksite ($\text{K}_{0.62}\text{Na}_{0.38}$)₂(UO_2)₂[Si_5O_{13}]₃·3H₂O. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 282, 5, 1132-1136.
- Burnham Ch. W. (1962) Lattice constant refinement. *Carnegie Inst. Washington Year Book* 61, 132-135.
- Čejka J. (1998) Infrared spectroscopy and thermal analysis of the uranyl minerals. *Rev. Mineral.* 38, 521-622.
- Čejka J., Urbanec Z., Mrázek Z. (1986) Sekundární minerály uranu ve sbírkách muzea v Praze. XII. Křemičitany uranylu. *Čas. Nár. Muz., Řada přír.* 155, 30-44.
- Černikov A. A., Sidorenko G. A., Valueva A. A. (1977) Novyye dannyye o mineralach uranila grupy ursilita-uk-sita. *Zap. Vsesojuz. Mineral. Obšč.* 106, 553-564.
- Černý P., Hofman P., Hofmanová R. (2009) Uranová mineralizace oblasti jihozápadních Čech. *Minerál (Čes. Budějovice)* 17, 1, 45-61.
- Downs R. T. (2006) The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. *Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan.* 003-13
- Fejfarová K., Dušek M., Plášil J., Čejka J., Sejkora J., Škoda R. (2013) Reinvestigation of the crystal structure of kasolite, $\text{Pb}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_4)](\text{H}_2\text{O})$. *J. Nucl. Mat.* 434, 461-467.
- Fejfarová K., Plášil J., Yang H., Čejka J., Dušek M., Downs R. T., Barkley M. C., Škoda R. (2012) Revision of the crystal structure and chemical formula of weeksite, $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{13})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Am. Mineral.* 97, 750-754.
- Frost R. L., Čejka J., Weier M. L., Martens W. N. (2006a) Molecular structure of the uranyl silicates: a Raman spectroscopic study. *J. Raman Spectrosc.* 37, 538-551.
- Frost R. L., Čejka J., Weier M. L., Martens W. N., Kloprogge J. I. (2006b) A Raman and infrared spectroscopic study of the uranyl silicates - weeksite, soddyite and haiweeite. *Spectrochim. Acta A* 64, 308-315.
- Huang Y., Jiang Z., Schwieger W. (1999) Vibrational spectroscopy studies of layered silicates. *Chem. Mater.* 11, 1210-1217.
- Huynen A. M., Piret-Meunier J., van Meerssche M. (1963) Structure de la kasolite. *Bull. Cl. Sci. (Acad. roy. Belg.)* 49, 192-201.
- Chernorukov N. G., Knyazev A. V., Sazonov A. A. (2007) Synthesis and study of compounds $\text{A}^1(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{13})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}^1 = \text{Na}, \text{K}$). *Radiochemistry* 49, 127-129.
- Chernorukov N. G., Knyazev A. V., Straklova E. Yu., Gur'eva T. A. (2004) Synthesis and study of the $\text{A}^{\text{II}}\text{SiUO}_6\cdot n\text{H}_2\text{O}$ compounds ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$). *Russ. J. Inorg. Chem.* 49, 1640-1645.
- Jackson J. M., Burns P. C. (2001) A re-evaluation of the structure of weeksite, a uranyl silicate framework mineral. *Can. Mineral.* 39, 187-195.
- Libowitzky E. (1999) Correlation of O-H stretching frequencies and O-H...O hydrogen bond lengths in minerals. *Monatshefte Chem.* 130, 1047-1059.
- Machart J., Křištiak J. (1987) Dílčí závěrečná zpráva o vyhledávacím průzkumu na úseku Zborovy. *MS, Uranový průzkum Příbram, archiv DIAMO, s.p., Správa uranových ložisek, o.z. Příbram.*
- McMillan P. (1984) Structural studies of silicate glasses and melts - applications and limitations of Raman spectroscopy. *Am. Mineral.* 69, 633-644.
- Menčík E. (1951) Geologicko-petrografické poměry na území mezi Plánicí a Nepomukem. *Sbor. Ústř. Úst. geol., Odd. geol.* 18, 49-88.
- Mikeš J. (1968) Zpráva o průzkumné činnosti závodu VII - Horažďovice - n.p. JDGP v oblasti jižních a jihozápadních výběžků středočeského plutonu a přilehlé části moldanubika v letech 1953 - 1963. *MS, GPUP, závod V - Hamr na Jezeře, archiv DIAMO, s.p., Správa uranových ložisek, o.z. Příbram.*
- 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., 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.
- Outerbridge W. F., Staatz M. H., Meyrowitz R., Pommer A. M. (1960) Weeksite, a new uranium silicate from the Thomas Range, Juab County, Utah. *Am. Mineral.* 45, 39-52
- Pauliš P., Kopecký S., Černý P. (2007) Uranové minerály České republiky a jejich naleziště. 1. část. 131 s., Vyd. a nakl. Martin Bartoš - Kutná Hora.

- Plášil J., Buixaderas E., Čejka J., Sejkora J., Jehlička J., Novák M. (2010a) Raman spectroscopic study of the uranyl sulphate mineral zippeite: low number and U-O stretching regions. *Anal. Bioanal. Chem.* 397, 2703-2715.
- Plášil J., Fejfarová K., Wallwork K. S., Dušek M., Škoda R., Sejkora J., Čejka J., Veselovský F., Hloušek J., Meissner N., Brugger J. (2012a) Crystal structure of pseudojohannite, with a revised formula $\text{Cu}_3(\text{OH})_2[(\text{UO}_2)_4\text{O}_4(\text{SO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_{12}$. *Am. Mineral.* 97, 10, 1796-1803.
- Plášil J., Hloušek J., Veselovský F., Fejfarová K., Dušek M., Škoda R., Novák M., Čejka J., Sejkora J., Ondruš P. (2012b) Adolfpateraitite, $\text{K}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, a new uranyl sulphate mineral from Jáchymov, Czech Republic. *Am. 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 $\text{K}_{1.85}\text{H}_{0.15}[(\text{UO}_2)_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_2\text{OH}_2](\text{H}_2\text{O})_4$, from Jáchymov, Czech Republic. *Can. Mineral.* 49, 1089-1103.
- Plášil J., Sejkora J., Čejka J., Novák M., Viňals J., Ondruš P., Veselovský F., Škacha P., Jehlička J., Goliáš V., Hloušek J. (2010b) Metarauchite, $\text{Ni}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, from Jáchymov, Czech Republic, and Schneeberg, Germany: a new member of the autunite group. *Can. Mineral.* 48, 335-350.
- Plášil J., Sejkora J., Čejka J., Škacha P., Goliáš V. (2009) Supergene mineralization of the Medvědí uranium deposit, Krkonoše Mountains, Czech Republic. *J. Geosci.* 54, 15-56.
- Pouchou J. L., Pichoir F. (1985) "PAP" ($\phi\rho Z$) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.)*. San Francisco Press, San Francisco, 104-106.
- Rosenzweig A., Ryan R. R. (1976) Kasolite, $\text{Pb}(\text{UO}_2)(\text{SiO}_4)(\text{H}_2\text{O})$. *Crystal Struct. Comm.* 6, 617-621.
- Sejkora J., Babka K., Pavlíček R. (2012a) Saléit z uranového rudního revíru Jáchymov (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 20, 2, 208-212.
- Sejkora J., Čejka J., Šrein V. (2007) Supergene uranium mineralization from Horní Halže near Mědenec (Krušné hory Mountains), Czech Republic. *J. Geosci.* 52, 119-210.
- Sejkora J., Pauliš P., Rus P., Škoda R., Kořátko L. (2012b) Anomální výskyt metazeuneritu na hořčím uhelném odvalu v Bečkově u Trutnova (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 20, 2, 177-182.
- Sejkora J., Veselovský F., Šrein V. (1994) The supergene mineralization of uranium occurrence Rýžoviště near Harrachov (Krkonoše Mts., Czech Republic). *Acta Mus. Nat. Pragae, Ser. B (Historia Nat.)* 50, 1-4, 55-91.
- Stohl F. V., Smith D. K. (1981) The crystal chemistry of uranyl silicate minerals. *Am. Mineral.* 66, 610-625.
- Škacha P., Sejkora J. (2001) Kasolite z Jánské žíly, Březové Hory, Příbram. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 9, 272-273.
- Števko 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.
- Vejnar Z. et al. (1991) Vysvětlivky k základní geologické mapě ČSFR 1 : 25 000, list 22-133 Plánice. *Čes. geol. úst. Praha*.
- Yeremenko G. K., Il'menov Ye. S., Azimi N. A. (1977) Find of weeksite-group minerals in Afghanistan. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 57, 226-228.
- 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.
- Zepharovich V. L. (1855) Beiträge zur Geologie des Pilsener Kreises in Böhmen. Die Umgebung von Blaten, Nepomuk, Planitz, Blowitz und Rožmítal. *J. k.-k. geol. Reichsanstalt (Wien)* 6, 453-508.