

# Metatorbernit a lithioforit z uranového ložiska Předbořice (Česká republika)

## Metatorbernite and lithiophorite from uranium deposit Předbořice (Czech Republic)

LUBOŠ VRTIŠKA<sup>1)\*</sup>, JIŘÍ SEJKORA<sup>1)</sup>, HANA NOVÁKOVÁ<sup>2)</sup> A MICHAELA VAŠINOVÁ GALIOVÁ<sup>2)3)</sup>

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

<sup>2)</sup> Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno

<sup>3)</sup> Středoevropský technologický institut (CEITEC), Masarykova univerzita, Kamenice 5, 625 00 Brno

VRTIŠKA L., SEJKORA J., NOVÁKOVÁ H., VAŠINOVÁ GALIOVÁ M. (2013) Metatorbernit a lithioforit z uranového ložiska Předbořice (Česká republika). *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha) 21, 2, 240-248. ISSN 1211-0329.*

### Abstract

An unusual association of metatorbernite and lithiophorite was found at the uranium deposit Předbořice located about 8 km S from Krásná Hora, central Bohemia, Czech Republic. Metatorbernite forms idiomorphic tabular or dipyrarnidal emerald green crystals up to 11 mm in size on quartz gangue. It is tetragonal, space group  $P4/n$ , the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data are:  $a$  6.9668(1),  $c$  17.3240(5) Å and  $V$  840.84(4) Å<sup>3</sup>. Chemical analyses of metatorbernite correspond to the empirical formula  $(\text{Cu}_{0.72}\text{Ba}_{0.19}\text{Co}_{0.02}\text{Ca}_{0.01})_{\Sigma 0.94}(\text{UO}_2)_{1.97}(\text{PO}_4)_{1.99}(\text{AsO}_4)_{0.01} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Younger lithiophorite forms grey-black to black coatings and crusts with reniform to hemispherical aggregates on quartz gangue or metatorbernite crystals. It is trigonal, space group  $R\bar{3}m$ , the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data are:  $a$  2.908(1),  $c$  28.20(3) Å and  $V$  206.4(3) Å<sup>3</sup>. Chemical analyses of lithiophorite correspond to the empirical formula  $(\text{Al}_{0.78}\text{Li}_{0.20}\text{Fe}_{0.01}\text{Ca}_{0.01})_{\Sigma 1.00}(\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.06}\text{Cu}_{0.05}\text{Zn}_{0.01})_{\Sigma 0.32}(\text{Mn}_{0.99}\text{Si}_{0.01}\text{P}_{0.01})_{\Sigma 1.01}\text{O}_2(\text{OH})_{2.91}$ .

The origin of studied mineral association is interpreted as a product of the *in-situ* supergene alteration of the primary uranium mineralization in the environment near the present surface.

**Key words:** metatorbernite, lithiophorite, powder X-ray diffraction data, unit-cell parameters, chemical composition, LA-ICP-MS, the Předbořice deposit, Czech Republic

Obdrženo: 22. 10. 2013; přijato: 25. 11. 2013

### Úvod

V rámci systematického mineralogického výzkumu významných českých lokalit a ložisek dokumentovaných ve sbírkách Národního muzea a přípravy rukopisu monografie „Uranové minerály a jejich nejvýznamnější naleziště v České republice“ byly mimo jiné podrobně revidovány vzorky uložené ve sbírkách NM pod označením „torbernit“. V rámci této revize bylo zjištěno několik vzorků unikátně vyvinutých krystalů tohoto minerálu z dnes již opuštěného uranového ložiska Předbořice ve středních Čechách. Vzhledem k tomu, že dosud o výskytu torbernitů v Předbořicích existuje jen krátká zmínka v nepublikované práci Prokopa (1970), je tato studie zaměřena na charakteristiku tohoto historického výskytu.

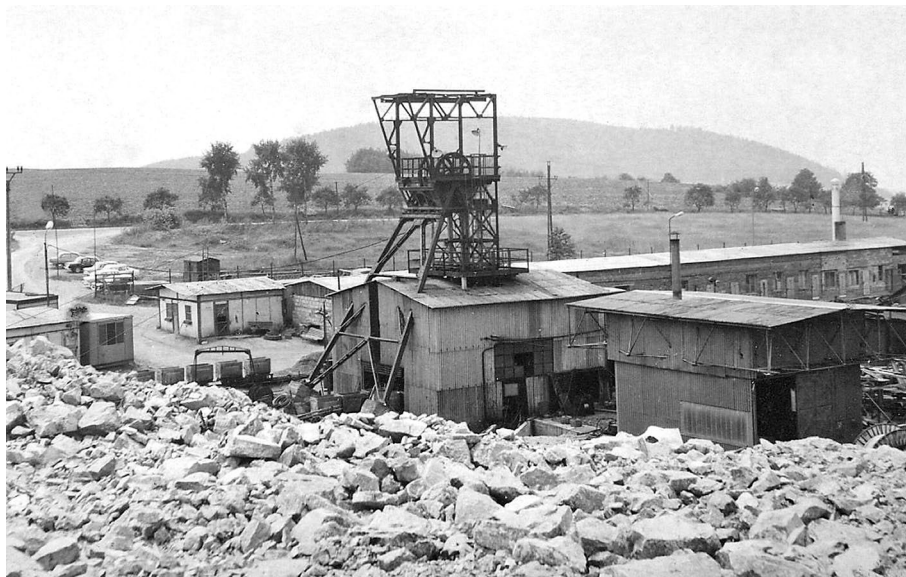
### Uranové ložisko Předbořice

Uranové ložisko Předbořice (někdy zvané též Lašovice), ležící mezi obcemi Předbořice a Lašovice, cca 8 km jižně od Krásné Hory (střední Čechy, Česká republika), bylo objeveno během geologicko-geofyzikálních prací Geologického průzkumu uranového průmyslu Příbram v roce 1961 (Prokop 1970). Ve stejném roce pak bylo otevřeno šachtou č. 58 (obr. 1), která v roce 1964 dosáhla úrovně 5. patra (250 m). V době ukončení průzkumu v roce 1974 zde bylo ověřeno okolo 110 žil. Těžba urano-

vých rud zde probíhala na 30 žilách, až do roku 1978, v té době dosahovala šachta č. 58 hloubky 8. patra (479.6 m) (Litochleb 1994; Pauliš et al. 2008). Ložisko bylo v období 1961 - 1978 rozfáráno 24 km důlních chodů a kominů a celkem zde bylo vytěženo 247.5 t uranu (Hnízdo et al. 1978; Veselý 1982).

Vlastní ložisko je situováno v sérii kontaktně metamorfovaných hornin ordovického až silurského stáří (Zikmund 1966; Rus 1980) v jihozápadní části sedlčansko-krásnohorského ostrova, v exokontaktu s granitoidy středočeského plutonického komplexu zastoupenými granodiority technického a sázavského typu a durbachitem typu Čertovo břemeno. Ordovické horniny jsou zde reprezentovány sérií jemnozrnných, místy zbřidličnatých, převážně biotitických a biotit-amfibolitických rohovců s četnými polohami kvarcitů. Silurské horniny jsou zastoupeny komplexem kontaktně metamorfovaných chlastolit-biotitických, cordierit-biotitických a pyroxen-amfibol-biotitických rohovců, s vložkami grafitických břidlic a krystalických vápenců (Veselý 1982). Sedimenty sedlčansko-krásnohorského metamorfovaného ostrova jsou dále protínány ložními intruzemi starosedelských ortorul variského stáří (Prokop 1970) a tvoří složitě provrázněnou brachysynklinální strukturu směru SV - JZ (Litochleb 1994).

V oblasti ložiska jsou vyvinuty 2 hlavní systémy tektonických struktur směru SV - JZ, který je subparalelní



**Obr. 1** Jáma č. 58 na uranovém ložisku Předbořice, 1970, foto B. Řezáč, archiv Prácheňského muzea v Písku.

s osou hlavní synklinály sedlčansko-krásohorského ostrova a vyskytuje se pouze v komplexu hornin metamorfovaného ostrova a směru SZ - JV (přibližně kolmý na osu synklinály), který je zde reprezentován kovářovským pásmem. Kovářovské pásmo má v granitoidních horninách plutonu přímý průběh. V okolí Lašovic při přechodu do hornin sedlčansko-krásohorského komplexu pak dochází k jeho větvení.

Hlavní strukturální linie ložiska jsou Lašovická porucha a Hlavní porucha (žíla K1 - 15), které rozdělují ložisko do 3 tektonických ker, z nichž z ložiskového hlediska je nejvýznamnější střední kra s vyvinutým systémem bohatě mineralizovaných speřených odžilků (Litochleb 1994). Lašovická porucha je slabě mineralizovaná asi 1500 m dlouhá mylonitizovaná zóna o mocnosti 5 - 30 m. Ekonomicky významnější Hlavní porucha, dobývaná jako žíla K1 - 15, probíhá paralelně s lašovickou poruchou a v severní části ložiska se s ní spojuje. Žíla K1 - 15 byla ověřena na úrovni 8. patra v délce 750 m. Její směr je zhruba S - J s úklonem 60 - 65° k západu a s mocností od 1 do 20 metrů, je bohatě mineralizovaná s výskytem téměř všech asociací rudních minerálů známých na ložisku. Veselý (1982) předpokládá, že právě tato porucha fungovala jako přírodní struktura pro roztoky, které mineralizovaly celý žilník.

Žíly střední, ekonomicky nejvýznamnější kry, jsou charakteristické rychlým vykliňováním a malými mocnostmi nejčastěji okolo 10 - 20 cm. Nejvýznamnější z nich byla žíla K1 - 51, která byla dobývána od úrovně 1. do úrovně 5. patra. Žilnou výplň tvoří karbonáty, křemen a z rudních minerálů uraninit a pyrit. Mezi mineralogicky pestré a bohaté žíly patřila žíla K1 - 2, ssv. - jjz. směru, sledovaná na úrovni 1. patra v délce 227.8 m. Její mocnost činila 20 - 30 cm, místy až 90 cm. Obsahovala bohaté akumulace uraninitu a selenidů v doprovodu zlata a ryzího stříbra. Tato anomální akumulace měla délku cca 16 m při výšce 25 m a mocnosti okolo 30 cm a podle technického vzorkování obsahovala cca 13 kg Au, 960 kg Ag, 150 kg Cu a cca 750 g Pt. Průměrné obsahy 43 g/t Au, 3200 g/t Ag, 1.05 % Cu a 1 - 5 g/t Pt (Veselý 1982).

V rámci mineralizace předbořického žilníku byla vyčleněna 4 vývojová stadia: křemen-arsenopyritové, karbonát-křemen-barytové, rudní (přínos uraninitu, chalkopyritu,

galenitu, sfaleritu, skupiny selenidů, zlata, stříbra aj.) a baryt-fluorit-křemen-kalcitové (Veselý 1982). Uranové zrudnění zde tvořilo bohaté lokální akumulace čočkovitého typu, rychle vykliňující ve všech směrech. Mineralogicky bylo uranové zrudnění reprezentováno dvěma morfoloogicky a parageneticky odlišnými generacemi uraninitu. Převládá uraninit I, který vytvářel masivní žíly a čočky ve starším kalcitu často s pyritem a chalkopyritem. Mladší uraninit II tvořil ledvinité až sférické agregáty v doprovodu coffinitu a selenidů (Arapov et al. 1984). Žilná výplň je charakteristická páskovanou a brekciovitou texturou se složitým metasomatickým zatlačováním jednotlivých složek. Časté byly také dutiny s ukázkami až několik cm velkými krystalů křemene, barytu nebo kalcitu (Litochleb 1994). Z mineralogického hlediska patří bezesporu k nejzajímavějším uraninit-selenidové zrudnění, zastoupené na lokalitě pestrá škála minerálních druhů selenidů, v jejichž složení se z geochemického hlediska uplatňují velké množství prvků (Cu, Fe, Ag, Tl, Sb, Co, Ni, Pb, Hg, Au, Pd, Te, As, S a Se). Do dnešního dne bylo na ložisku popsáno 20 minerálních druhů selenidů, přičemž u 4 druhů se jedná o lokalitu typovou (hakit, permingeatit, fischerit, milotait) (Johan, Kvaček 1971; Johan et al. 1971a,b; Paar et al. 2005).

Ze supergenní zóny vyvinuté v přípovrchové části ložiska uvádí v nepublikované práci Prokop (1970) výskyt dokonale vyvinutých krystalů torbernitů o velikosti do 15 mm v kavernozním křemeni. Ojedinelé byly nálezy fosfuranylitu, metaautunitu, uranopilitu (Sejkora 1993a,b), žlutých zemitých povlaků zelleritu, skelně lesklých až 1 mm velkých krystalických agregátů andersonitu a žlutozelených povlaků schrockingeritu (podle Pauliše et al. 2008 určil Z. Mrázek). Nověji zde byly zjištěny intenzivně žluté zemité krystalické povlaky rabejacitu (Sejkora et al. 2002).

### 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.

Rentgenová difrakční data 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).

Chemické složení zjištěných minerálních fází bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta, MU Brno, analytik J. Sejkora, R. Škoda), vlnově disperzní analýza, za podmínek - *metatorbernit*: napětí 15 kV, proud 2 nA, průměr svazku 15 - 20  $\mu$ m, standardy a použité vlnové délky: baryt (BaL $\beta$ ), albit (NaK $\alpha$ ), sanidin (AlK $\alpha$ , SiK $\alpha$ , KK $\alpha$ ), spessartin (MnK $\alpha$ ), MgAl $_2$ O $_4$  (MgK $\alpha$ ), fluorapatit (PK $\alpha$ , CaK $\alpha$ ), almadin (FeK $\alpha$ ), gahnit (ZnK $\alpha$ ), lammerit (CuL $\alpha$ , AsL $\alpha$ ), vanadinit (PbM $\alpha$ , ClK $\alpha$ ), uranofán (UM $\alpha$ ), Co (CoK $\alpha$ ), N $_2$ SiO $_4$  (NiK $\alpha$ ), ScVO $_4$  (VK $\alpha$ ) a SrSO $_4$  (SK $\alpha$ ). *Lithioforit*: napětí 15 kV, proud 10 nA, průměr svazku 5  $\mu$ m, standardy a použité vlnové délky: baryt (BaL $\alpha$ ), albit (NaK $\alpha$ ), sanidin (AlK $\alpha$ , SiK $\alpha$ , KK $\alpha$ ), spessartin (MnK $\alpha$ ), Mg $_2$ SiO $_4$  (MgK $\alpha$ ), fluorapatit (PK $\alpha$ , CaK $\alpha$ ), almadin (FeK $\alpha$ ), gahnit (ZnK $\alpha$ ), lammerit (CuK $\alpha$ ), vanadinit (PbM $\alpha$ , ClK $\alpha$ ), U (UM $\alpha$ ), Co (CoK $\alpha$ ), Ni $_2$ SiO $_4$  (NiK $\alpha$ ) a topaz (FK $\alpha$ ). 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). Sumy chemických analýz mohou být ovlivněny nedokonalým povrchem nábrusu a možnou dehydratací studovaných minerálních fází ve vakuu elektronového mikroanalýzátoru.

Obsahy Li v lithioforitu byly stanoveny pomocí laserové ablace ve spojení s hmotnostní spektrometrií indukčně vázaného plazmatu (LA-ICP-MS) v Laboratoři atomové spektrochemie Ústavu chemie Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity. Ke vzorkování povrchu minerálu byl použit pulzní Nd:YAG laser, který je součástí komerčního ablačního systému UP213 (New Wave Research, Inc., Fremont, CA, USA). Zařízení emituje laserové záření o vlnové délce 213 nm s délkou pulzu 4.2 s a je vyba-

veno ablační celou SuperCell umožňující rychlý transport uvolněného aerosolu do ICP pomocí nosného plynu (He, 1 l/min), ke kterému je přidáván argon (0.6 ml/min) před vstupem do ICP výboje. Ionizované částice jsou analyzovány a detekovány pomocí kvadrupólového hmotnostního spektrometru Agilent 7500ce, který je vybaven kolizní/reakční celou pro minimalizaci spektrálních interferencí. V této studii bylo využito kolizní cely s průtokem 2 ml/min He. Vybrané plochy zrn lithioforitu byly analyzovány laserovým svazkem o průměru 55  $\mu$ m. Interakce laserového svazku s analyzovaným povrchem probíhala po dobu 25 s při frekvenci pulzů 10 Hz. Hustota zářivé energie byla nastavena na hodnotu 6.5 J/cm $^2$ . Pro výpočet obsahu Li byly po korekci pozadí integrovány plochy piků signálů izotopů  $^6$ Li $^+$  a  $^7$ Li $^+$ . Kvantifikace byla provedena pomocí NIST SRM 610 a Mn jako porovnávacího prvku, jehož obsah byl stanoven pomocí EMPA. Získané výsledky mohou být ovlivněny odlišnou maticí (Mn-oxid vs. sklo) a řádově odlišnými obsahy Li a Mn ve vzorku a NIST SRM 610 (hm. % vs. ppm).

### Charakteristika studovaných vzorků

Studované vzorky byly na ložisku Předbořice nalezeny začátkem šedesátých let (nejpozději v roce 1963) na výchozu žíly K1 - 15 v hnědavé hematizované pórovité křemenné žilovině (Prokop 1970). V současné době je v mineralogické sbírce Národního muzea uloženo celkem 11 ukávek evidovaných pod 9 čísly sbírkové evidence (tab. 1). Podle charakteru zjištěné mineralizace, typu alterované rudní žiloviny i okoložilných hornin je patrné, že všechny výše zmíněné vzorky pocházejí z jednoho nalezu.

### Metatorbernit

Metatorbernit na vzorcích vytváří idiomorfni tetragonální, tlustě tabulkovité nebo vzácněji dipyramidální, smaragdově zelené krystaly s intenzivním perleťovým leskem a velmi dobrou štěpností podle báze (obr. 2, 3). Velikost krystalů se nejčastěji pohybuje okolo 5 - 7 mm, největší krystal dosahuje velikosti 11 x 11 x 7 mm. Krystaly metatorbernitů narůstají izolovaně nebo v malých skupinách na drobně krystalický křemen (velikost krystalů 1 - 3 mm), který pokrývá stěny trhlin a dutin v brekciovitě žilovině vyvinuté v hydrotermálně alterovaných a hematizovaných horninách (pravděpodobně rohovce a kvarcitu). Křemenná žilovina a vzácněji i krystaly metatorbernitů jsou porůstány povlaky a kúrami hojného lithioforitu, část drúzových dutin byla částečně vyplněna jilovými minerály

**Tabulka 1** Přehled vzorků metatorbernitů z Předbořic uložených v mineralogické sbírce Národního muzea

ev. číslo	rozměry	původ vzorků
P1N 51 209	11 x 6 cm	exkurze 1963 V. Šípek
P1N 51 210	11 x 6 cm	exkurze 1963 V. Šípek
P1N 51 211	5 x 4 cm	exkurze 1963 V. Šípek
P1N 51 212	2 ks 5 x 4 cm a 2 x 1.5 cm	exkurze 1963 V. Šípek
P1N 51 213	5 x 3 cm	exkurze 1963 V. Šípek
P1N 83 675	13 x 7 cm	dar Československý uranový průmysl, 1973
P1N 65 014	2 ks 10 x 9 cm a 7 x 4 cm	dar V. Havelka, Uranový průzkum Příbram, 1976
P1N 62 121	8 x 5 cm	dar J. Litochleb, Uranový průzkum Příbram, 1976
P1N 80 720	6 x 5 cm	koupě K. Paděra

zbarvenými hematitem do červena.

Rentgenová prášková data metatorbernitů (tab. 2) dobře odpovídají publikovaným údajům pro tento minerální druh i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury publikované v práci Locock, Burns (2003); významné rozdíly pozorované v intenzitě jednotlivých difrakčních maxim jsou vyvolány přednostní orientací preparátu vyplývající z dokonalé štěpnosti (001) typu. Zpřesněné parametry základní cely jsou v tabulce 3 porovnány s publikovanými údaji pro tento minerální druh.

Při studiu chemického složení metatorbernitů z Předbořic (tab. 4) byly v kationtu vedle dominantní Cu zjiš-

těny i výrazně zvýšené obsahy Ba (metauranocircitová komponenta) v rozmezí od 0.05 až do 0.38 *apfu*, které v Cu-dominantních členech skupiny autunitů nejsou obvyklé (Sejkora et al. 2007; Plášil et al. 2009). Vedle Cu a Ba v kationtu se nepravdělně uplatňují i minoritní obsahy Co (do 0.05 *apfu*) a Ca (do 0.02 *apfu*). V tetraedrické pozici struktury je zcela dominantní P jen zcela minoritně izomorfně zastupován As s obsahy do 0.02 *apfu*. Průměrný empirický vzorec metatorbernitů z Předbořic (průměr 4 bodových analýz s různým zastoupením Cu/Ba) lze na bázi 2 P+As *apfu* vyjádřit následovně:  $(\text{Cu}_{0.72}\text{Ba}_{0.19}\text{Co}_{0.02}\text{Ca}_{0.01})_{\Sigma 0.94}(\text{UO}_2)_{1.97}(\text{PO}_4)_{1.99}(\text{AsO}_4)_{0.01} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .



**Obr. 2** Skupina tlustě tabulkovitých krystalů metatorbernitů, Předbořice. Šířka obrázku 11 mm, foto J. Sejkora.



**Obr. 3** Srostlice krystalů metatorbernitů, Předbořice. Šířka obrázku 14 mm, foto J. Sejkora.

Tabulka 2 Rentgenová prášková data metatorbernitů z Předbořic

<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>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>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>
0	0	2	8.660	100.00	8.662	3	1	0	2.2029	0.90	2.2031	2	3	6	1.6058	0.16	1.6058
1	0	1	6.463	0.07	6.464	0	0	8	2.1660	9.57	2.1655	3	0	8	1.5834	0.10	1.5838
0	0	3	5.771	0.21	5.775	3	1	2	2.1349	0.27	2.1351	1	4	4	1.5743	0.27	1.5741
1	0	2	5.430	2.75	5.429	1	3	2	2.1349	0.27	2.1351	4	1	4	1.5743	0.27	1.5741
1	1	0	4.926	1.46	4.926	2	1	6	2.1174	1.25	2.1178	2	0	10	1.5514	0.82	1.5512
0	0	4	4.333	9.48	4.331	1	2	6	2.1174	1.25	2.1178	3	1	8	1.5443	0.67	1.5444
1	1	2	4.283	1.00	4.282	1	0	8	2.0680	2.08	2.0679	1	3	8	1.5443	0.67	1.5444
1	0	4	3.679	19.42	3.678	3	0	4	2.0467	1.17	2.0466	4	1	6	1.4586	0.08	1.4583
2	0	0	3.483	3.46	3.483	1	1	8	1.9825	2.57	1.9824	1	4	6	1.4586	0.08	1.4583
2	0	2	3.231	2.27	3.232	3	2	2	1.8859	0.15	1.8859	0	0	12	1.4439	0.57	1.4437
2	1	1	3.066	0.09	3.066	2	3	2	1.8859	0.15	1.8859	1	0	12	1.4139	1.27	1.4136
1	2	2	2.931	0.87	2.932	2	0	8	1.8391	0.97	1.8391	1	1	12	1.3854	0.66	1.3854
2	1	2	2.931	0.87	2.932	3	0	6	1.8095	0.39	1.8096	3	1	10	1.3617	0.58	1.3618
2	0	4	2.714	0.29	2.714	1	2	8	1.7781	0.35	1.7782	1	3	10	1.3617	0.58	1.3618
1	0	6	2.668	4.52	2.667	2	1	8	1.7781	0.35	1.7782	2	0	12	1.3334	0.30	1.3337
1	2	4	2.529	1.13	2.529	2	3	4	1.7646	0.43	1.7646	3	4	4	1.3266	0.17	1.3264
2	1	4	2.529	1.13	2.529	3	2	4	1.7646	0.43	1.7646	5	0	4	1.3266	0.17	1.3264
1	1	6	2.4909	0.46	2.4910	4	0	0	1.7416	0.21	1.7417	4	3	4	1.3266	0.17	1.3264
2	2	0	2.4622	0.35	2.4631	0	0	10	1.7325	1.46	1.7324	1	2	12	1.3097	0.41	1.3099
2	2	2	2.3689	0.42	2.3692	4	0	2	1.7074	0.18	1.7075	2	1	12	1.3097	0.41	1.3099
3	0	2	2.2430	0.36	2.2431	1	1	10	1.6344	1.80	1.6343						
1	3	0	2.2029	0.90	2.2031	3	2	6	1.6058	0.16	1.6058						

Tabulka 3 Parametry základní cely metatorbernitů (pro tetragonální prostorovou grupu P4/n)

		<i>a</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]
Předbořice	tato práce	6.9668(1)	17.3240(5)	840.84(4)
synt.	Locock, Burns (2003)	6.9756(5)	17.349(2)	844.2(1)
Medvědín	Plášil et al. (2009)	6.976(2)	17.324(3)	843.1(4)
Krásno	Sejkora et al. (2006)	6.9737(8)	17.3367(8)	843.13
Rýžoviště	Sejkora et al. (1994)	6.9533(8)	17.283(3)	835.6
Horní Halže	Sejkora et al. (2007)	6.9907(8)	17.352(2)	848.1(1)
Příbram	Ondruš, Hyršl (1989)	7.020(1)	17.354(3)	855.2
Horní Slavkov	Plášil et al. (2006)	6.9705(7)	17.3464(8)	842.8
Jáchymov	Ondruš et al. (1997)	6.978(3)	17.37(1)	845.8
Jáchymov	Ondruš et al. (1997)	6.982(1)	17.356(5)	846.1
Schneeberg, SRN	Ross et al. (1964)	6.969(1)	17.306(1)	840.5
Vathi, Řecko	Stergiou et al. (1993)	6.972(1)	17.277(8)	839.8

Tabulka 4 Chemické složení metatorbernitů z Předbořic (hm. %)

	mean	1	2	3	4
CaO	0.05	0.00	0.13	0.06	0.00
BaO	3.11	0.91	4.91	0.85	5.79
CuO	6.03	7.60	4.72	6.43	5.39
CoO	0.15	0.26	0.00	0.00	0.36
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.14	0.16	0.14	0.25	0.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	14.91	14.79	15.26	15.41	14.18
UO <sub>3</sub>	59.50	57.69	58.91	61.72	59.69
H <sub>2</sub> O*	15.23	15.12	15.58	15.81	14.40
total	99.13	96.53	99.65	100.53	99.80
Ca	0.008	0.000	0.021	0.009	0.000
Ba	0.192	0.056	0.296	0.050	0.378
Cu	0.718	0.910	0.548	0.737	0.678
Co	0.019	0.033	0.000	0.000	0.048
Σ <i>M</i>	0.937	0.999	0.866	0.797	1.103
As	0.011	0.013	0.011	0.020	0.000
P	1.989	1.987	1.989	1.980	2.000
Σ <i>T</i>	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
UO <sub>2</sub>	1.969	1.923	1.906	1.967	2.088
H <sub>2</sub> O	8.002	8.000	8.002	8.000	7.999

H<sub>2</sub>O\* - dopočtený obsah na základě ideálního vzorce metatorbernitů Cu(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi As+P = 2 *apfu*.

## Lithioforit

Na většině vzorků hojně vystupuje mladší lithioforit, který nejčastěji tvoří neprůhledné šedočerné povlaky až krusty (obr. 4) na krystalech křemene nebo pokrývá stěny mladších trhlin v podobě tenkých jedolitých vrstev. Zjištěn byl i jako šedočerné až matně černé, drobně ledvinité až polokulovité agregáty (obr. 5) narůstající na krystaly křemene a vzácněji i na krystaly metatorbernitů.

Rentgenová prášková data lithioforitu z Předbořic (tab. 5) jsou v dobré shodě s publikovanými údaji i teoretickým záznamem vypočteným z krystalové struktury lithioforitu (Post, Appleman 1994). Zpřesněné mřížkové parametry jsou v tabulce 6 porovnány s publikovanými hodnotami pro tento minerální druh.

Krystalová struktura lithioforitu (Post, Appleman 1994) je tvořena vrstvami (Al,Li)-OH a Mn-O oktaedrů. Pro idealizované chemické složení  $(\text{Al}_{2/3}\text{Li}_{1/3})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$  bylo původně předpokládáno zastoupení  $\text{Mn}^{4+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$  v poměru 6 : 1 (Wadsley 1952; Pauling, Kamb 1982); nověji však Post, Appleman (1994) považují zastoupení  $\text{Mn}^{2+}$  za velmi nepravděpodobné a uvádějí obsahy  $\text{Mn}^{4+}$  a  $\text{Mn}^{3+}$  v poměru 2 : 1.

Při studiu chemického složení lithioforitu z Předbořic byla v BSE obraze zjištěna jeho koncentrická zonalita (obr. 6) vyvolaná proměnlivými zvýšenými obsahy Co (do 0.41 *apfu*), Ni (do 0.10 *apfu*) a Cu (do 0.07 *apfu*); zvýšené obsahy těchto prvků jsou uváděny i pro lithioforit z lokality Schneeberg (Anthony et al. 1997) a Groote Eylandt (Ost-



**Obr. 4** Šedočerné krusty lithioforitu na křemenné žilovině, Předbořice. Šířka obrázku 9 mm, foto J. Sejkora.



**Obr. 5** Polokulovitý až ledvinitý povrch krust lithioforitu, Předbořice. Šířka obrázku 8 mm, foto J. Sejkora.

Tabulka 5 Rentgenová prášková data lithioforitu z Předbořic

<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>
0	0	3	9.419	35	9.399
0	0	6	4.702	100	4.699
0	0	9	3.136	7	3.133
1	0	1	2.515	3	2.508
0	1	2	2.4837	4	2.4788
1	0	4	2.3678	33	2.3713
0	1	5	2.2923	3	2.2993
1	0	7	2.1315	2	2.1352
1	0	10	1.8753	25	1.8781
0	1	14	1.5709	8	1.5728
1	1	0	1.4523	5	1.4538
1	0	16	1.4461	4	1.4438
1	1	3	1.4390	4	1.4367
1	1	6	1.3894	2	1.3889

wald 1988). Post, Appleman (1994) uvažují o možnosti substituce Co, Ni, Cu atd. v (Al,Li)-vrstvách krystalové struktury; výsledky analýz studovaného lithioforitu (tab. 7) však naznačují spíše uplatnění těchto prvků v mezivrstvách krystalové struktury. Průměrný empirický vzorec lithioforitu z Předbořic (11 bodových analýz) je možno vyjádřit následovně:  $(Al_{0.78}Li_{0.20}Fe_{0.01}Ca_{0.01})_{\Sigma 1.00}(Co_{0.20}Ni_{0.06}Cu_{0.05}Zn_{0.01})_{\Sigma 0.32}(Mn_{0.99}Si_{0.01}P_{0.01})_{\Sigma 1.01}O_2(OH)_{2.91}$ .

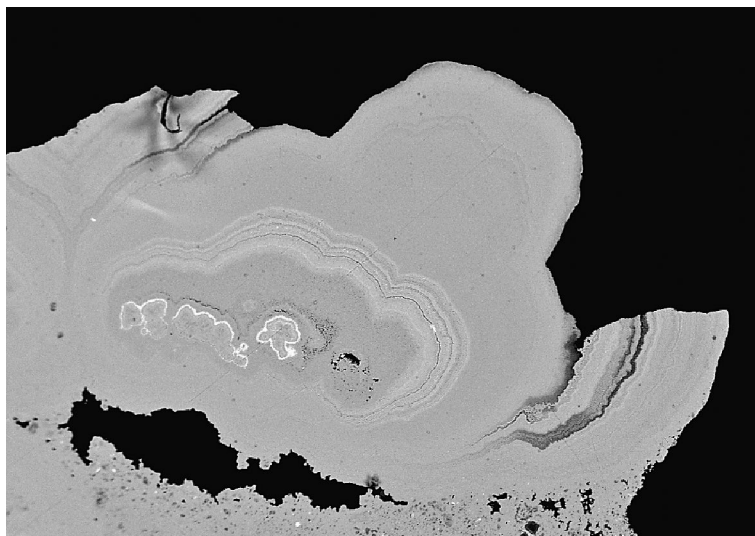
Tabulka 6 Parametry základní cely lithioforitu (pro trigonální prostorovou grupu R-3m)

		<i>a</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]
Předbořice	tato práce	2.908(1)	28.20(3)	206.4(3)
Postmasburg, JAR	Post, Appleman (1994)	2.9247(4)	28.169(6)	208.7

Tabulka 7 Chemické složení lithioforitu z Předbořic (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Li <sub>2</sub> O	1.63	1.70	1.32	1.51	1.87	1.51	1.55	1.69	1.85	1.66	1.80	1.50
CaO	0.21	0.04	0.86	0.10	0.06	0.10	0.73	0.09	0.22	0.04	0.04	0.03
CuO	2.08	2.07	1.12	2.17	2.33	1.71	1.10	1.83	1.96	2.61	3.17	2.76
CoO	8.10	6.73	14.82	10.08	8.65	9.93	12.91	10.11	8.97	2.19	2.36	2.33
NiO	2.49	3.02	1.14	1.30	1.96	1.63	1.35	1.60	2.62	4.42	4.30	4.01
ZnO	0.38	0.23	0.40	0.44	0.38	0.30	0.35	0.31	0.34	0.43	0.52	0.44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.16	22.50	17.37	21.54	21.68	20.92	17.37	21.62	21.07	23.06	22.75	22.89
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.24	0.12	0.15	0.13	0.09	0.58	0.23	0.33	0.17	0.20	0.19	0.49
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	13.98	14.57	13.46	13.80	13.74	13.46	13.18	13.68	14.25	14.60	14.39	14.61
SiO <sub>2</sub>	0.26	0.05	0.10	0.06	0.03	0.09	0.01	0.09	0.08	1.11	0.62	0.60
MnO <sub>2</sub> *	30.78	32.08	29.65	30.40	30.26	29.64	29.03	30.12	31.38	32.16	31.70	32.19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.28	0.17	0.00	0.24	0.26	0.40	0.15	0.35	0.24	0.37	0.39	0.46
H <sub>2</sub> O**	14.04	14.22	14.18	14.22	13.82	13.95	13.50	14.10	14.18	14.18	13.94	14.14
total	95.61	97.49	94.56	96.00	95.13	94.21	91.46	95.90	97.33	97.03	96.17	96.45
Li	0.204	0.204	0.185	0.192	0.232	0.194	0.215	0.212	0.228	0.194	0.213	0.178
Ca	0.007	0.001	0.032	0.003	0.002	0.004	0.027	0.003	0.007	0.001	0.001	0.001
Cu	0.049	0.047	0.029	0.052	0.054	0.041	0.029	0.043	0.045	0.057	0.070	0.062
Co	0.202	0.161	0.412	0.255	0.214	0.255	0.358	0.252	0.220	0.051	0.055	0.055
Ni	0.062	0.073	0.032	0.033	0.049	0.042	0.037	0.040	0.064	0.103	0.102	0.095
Zn	0.009	0.005	0.010	0.010	0.009	0.007	0.009	0.007	0.008	0.009	0.011	0.010
Al	0.775	0.792	0.710	0.800	0.788	0.790	0.707	0.793	0.759	0.790	0.788	0.796
Fe	0.006	0.003	0.004	0.003	0.002	0.014	0.006	0.008	0.004	0.004	0.004	0.011
Mn <sup>3+</sup>	0.331	0.331	0.355	0.331	0.323	0.328	0.347	0.324	0.331	0.323	0.322	0.328
Si	0.008	0.001	0.003	0.002	0.001	0.003	0.000	0.003	0.003	0.032	0.018	0.018
Mn <sup>4+</sup>	0.662	0.663	0.711	0.662	0.645	0.656	0.693	0.648	0.663	0.646	0.644	0.657
P	0.007	0.004	0.000	0.006	0.007	0.011	0.005	0.009	0.006	0.009	0.010	0.011
OH	2.911	2.834	3.280	2.990	2.845	2.981	3.111	2.927	2.889	2.748	2.733	2.783
*Al-site	0.992	1.000	0.930	0.998	1.025	1.002	0.955	1.016	0.997	0.990	1.006	0.986
*Mn-site	1.008	1.000	1.070	1.002	0.975	0.998	1.045	0.984	1.003	1.010	0.994	1.014
*Me-site	0.321	0.285	0.483	0.350	0.326	0.346	0.433	0.342	0.337	0.221	0.239	0.221

Obsahy Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\* a MnO<sub>2</sub>\* rozpočítány na základě ideálního zastoupení Mn<sup>4+</sup>:Mn<sup>3+</sup> = 2:1 (Post, Appleman 1994); obsahy H<sub>2</sub>O\*\* počítány na základě vyrovnaní nábojů; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi Li+Ca+Al+Fe+Mn+Si+P = 2 apfu; \*Al-site = Li+Ca+Al+Fe; \*Mn-site = Mn+Si+P; \*Me-site = Cu+Co+Ni+Zn.



Obr. 6 Koncentricky zonální agregát lithioforitu, Předbořice. Šířka obrázku 1.3 mm, BSE foto J. Sejkora.

## Závěr

Vznik popisované minerální asociace metatorbernit/lithioforit je jednoznačně vázán na *in-situ* zvětvávání primární uranové mineralizace v podmínkách těsně pod zemským povrchem. Velikost a vývoj zjištěných krystalů metatorbernitů je v rámci České republiky zcela výjimečná, částečně srovnatelné jsou snad pouze některé historické ukázky tohoto minerálu z dolu Císař Josef v rudním revíru Krásno u Horního Slavkova (Sejkora et al. 2006). Zajímavé jsou v metatorbernitě i neobvykle vysoké obsahy Ba (metauranocircitová komponenta) a zvýšené obsahy Co (metakirchheimeritová komponenta); odvozené pravděpodobně ze složek primární mineralizace.

Obsahy Li v lithioforitu pravděpodobně pocházejí z okoložilných hornin sedlčansko-krásnohorského ostrova (stáří ordovik - silur); z trhlin analogických ordovických hornin Barrandienu v okolí Zaječova a Olešné jsou hojné výskyty kůr lithioforitu známy již delší dobu (Dadák 1976). Zvýšené obsahy Co, Ni a Cu jsou pak odvozeny nejspíše z primární rudní mineralizace.

## Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat za spolupráci při laboratorním studiu R. Škodovi z Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity (Brno) a za poskytnutí archivních fotografií J. Cíchovi z Prácheňského muzea (Písek). Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národního muzea (DKRVO 2013/01, 00023272) pro JS a interního grantu NM pro LV. LA-ICP-MS analýza lithioforitu (MVG) byla provedena v rámci projektu Středoevropského technologického institutu (CEITEC) (CZ.1.05/1.1.00/02.0068).

## Literatura

- Anthony J. W., Bideaux R. A., Bladh K. W., Nichols M. C. (1997) Handbook of Mineralogy. Volume III, Halides, Hydroxides, Oxides. 628 s., Mineral Data Publishing, Tucson.
- Arapov J. A. a kolektiv (1984) Československá ložiska uranu. SNTL Praha a ČSÚP Příbram.
- Burnham Ch. W. (1962) Lattice constant refinement. *Carnegie Inst. Washington Year Book* 61, 132-135.

- Dadák V. (1976) Nálezy lithioforitu v Barrandienu. *Čas. Mineral. Geol.* 21, 409-416.
- Hnízdo E., Paška R., Řezáč B., Tauber M. (1978) Závěrečná zpráva o výsledcích geologicko-průzkumných a těžebních prací na ložisku Předbořice. MS, archiv ČGS - Geofondu Praha.
- Johan Z., Kvaček M. (1971) La hakite, un nouveau minéral du groupe de la tetraedrite. *Bull. Soc. franc. Minéral. Cristallogr.* 94, 45-48.
- Johan Z., Picot P., Pierrot R., Kvaček M. (1971a) La permingeatite  $Cu_3SbSe_4$ , un nouveau minéral du groupe de la luzonite. *Bull. Soc. franc. Minéral. Cristallogr.* 94, 162-165.
- Johan Z., Picot P., Pierrot R., Kvaček M. (1971b) La fishesserite  $Ag_3AuSe_2$ , premiér séléniurs d'or, isotype de la petzite. *Bull. Soc. franc. Minéral. Cristallogr.* 94, 162-165.
- Litochleb J. (1994) Mineralizace uranového ložiska Předbořice u Milevska. *Minerál* 2, 2, 65-65.
- 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, 498-502.
- 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., Hyrší J. (1989) New finds and revision of secondary minerals from Příbram district. *Acta Univ. Carol. (Praha), Geol.*, 521-533.
- 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, 3-76.
- Ostwald J. (1988) Mineralogy of the Groote Eylandt manganese oxides: A review. *Ore Geology Reviews* 4, 3-45.
- Paar W. H., Topa D., Makovický E., Culetto F. J. (2005) Milotaite,  $PdSbSe$ , a new palladium mineral species from Předbořice, Czech Republic. *Can. Mineral.* 43, 2, 689-694.
- Pauling L., Kamb B. (1982) The crystal structure of lithiophilite. *Am. Mineral.* 67, 817-821.



- Pauliš P., Kopecký S., Ďuďa R. (2008) Předbořice. In: *Minerály selenu a telluru České a Slovenské republiky a jejich lokality 1. část*, 46-49. Vyd. Martin Bartoš - Kuttana, Kutná Hora.
- Plášil J., Sejkora J., Čejka J., Škácha P., Goliáš V. (2009) Supergene mineralization of the Medvědí uranium deposit, Krkonoše Mountains, Czech Republic. *J. Geosci.* 54, 15-56.
- Plášil J., Sejkora J., Ondruš P., Veselovský F., Beran P., Goliáš V. (2006) Supergene minerals in the Horní Slavkov uranium ore district, Czech Republic. *J. Czech Geol. Soc.* 51, 149-158.
- Post J. E., Appleman D. E. (1994) Crystal structure refinement of lithiophorite. *Am. Mineral.* 79, 370-374.
- 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.
- Prokop L. (1970) Geologicko-ložisková charakteristika lokality Předbořice. *MS, Dipl. práce., archiv ČGS - Geofondu Praha.*
- Ross M., Evans H. T., Appleman D. E. (1964) Studies of the torbernite minerals (II): The crystal structure of meta-torbernite. *Am. Mineral.* 49, 1603-1621.
- Rus V. (1980) Ložiskový průzkum metamorfovaných ostrovů. In: *Sbor. Symp. Horn. Příbram ve vědě a technice, sekce Geologie*, 113-120. Příbram.
- Sejkora J. (1993a) Uranopilit z Předbořic. *Bull. Čes. geol. Spol. (Praha)* 1, 1-2, 35-36.
- Sejkora J. (1993b) Výskyty fosfuranylitu v České republice. In: *Sbor. V. mineral. cykl. sem. (Horní Bečva)*, 79-81. ČSVTS Ústí nad Labem.
- Sejkora J., Čejka J., Novotná M. (2002) Rabejacit z Předbořic. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 10, 279-282.
- 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., Ondruš P., Fikar M., Veselovský F., Mach Z., Gabašová A., Škoda R., Beran P. (2006) Supergene minerals at the Huber stock and Schnöd stock deposits, Krásno ore district, the Slavkovský les area, Czech Republic. *J. Czech Geol. Soc.* 51, 57-101.
- 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, 55-91.
- Stergiou A. C., Rentzeperis P. J., Sklavounos S. (1993) Refinement of the crystal structure of metatorbernite. *Zeit. Krist.* 205, 1-7.
- Veselý T. (1982) Malá uranová ložiska krystalinika Českého masivu 2. část: Oblast středních a jihozápadních Čech. *Geol. Hydrometalurgie Uranu (Stráž pod Ralskem)* 6, 2, 3-48.
- Wadsley A. D. (1952) The structure of lithiophorite,  $(Al, Li) MnO_2(OH)_2$ . *Acta Cryst.* 5, 676-680.
- 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.
- Zikmund J. (1966) Projevy hlubinné tektoniky ve středočeském plutonu. *Věst. Ústř. Úst. geol.* 41, 6, 469-473.