

# Iriginit, chistryakovait a metazeunerit ze štoly 5. květen ve Vrchoslavi v Krušných horách (Česká republika)

## Iriginite, chistryakovaite and metazeunerite from the 5. květen adit at Vrchoslav in Krušné hory Mts. (Czech Republic)

PETR PAULIŠ<sup>1,2)\*</sup>, LUBOŠ VRTIŠKA<sup>2)</sup>, PETR FUCHS<sup>3)</sup>, JIŘÍ ADAMOVIČ<sup>4)</sup>, JIŘÍ ČEJKA<sup>2)</sup>, ONDŘEJ POUR<sup>5)</sup>  
A RADANA MALÍKOVÁ<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Smíškova 564, 284 01 Kutná Hora; \*e-mail: petr.paulis@post.cz

<sup>2)</sup>Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice

<sup>3)</sup>Bílinská 3, 415 01 Teplice

<sup>4)</sup>Geologický ústav AV ČR, v. v. i., Rozvojová 269, 165 00 Praha 6

<sup>5)</sup>Česká geologická služba, Geologická 6, 152 00 Praha 5

PAULIŠ P, VRTIŠKA L, FUCHS P, ADAMOVIČ J, ČEJKA J, POUR O, MALÍKOVÁ R (2019) Iriginit, chistryakovait a metazeunerit ze štoly 5. květen ve Vrchoslavi v Krušných horách (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 27(1): 136-147 ISSN 2570-7337

### Abstract

A rare uranium supergenne minerals iriginite and chistryakovaite were found in the abandoned adit called 5. květen in Vrchoslav, Krušné Hory Mts. (Czech Republic), in association with metazeunerite, ilsemannite, anglesite and gypsum, nearby the veins that contain molybdenite. Iriginite forms yellow to green-yellow spherical aggregates up to 0.2 mm in size; its refined orthorhombic unit-cell parameters are:  $a$  6.700(2),  $b$  12.733(4),  $c$  11.518(4) Å and  $V$  982.5(6) Å<sup>3</sup>. Chemical analyses of iriginite correspond to the empirical formula  $(\text{UO}_2)(\text{Mo}^{6+}_{1.91}\text{Fe}_{0.06}\text{Cu}_{0.01})_{\Sigma 1.98}\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Chistryakovaite forms druses of whitish, light-yellow or greenish brittle tabular crystals having between 20 - 250 µm in size. Diffraction maxima of the highest observed intensities are: 9.3 (100), 4.90 (20), 4.59 (15), 3.80 (10) and 3.55 Å (10). Chemical analyses of chistryakovaite correspond to the empirical formula  $(\text{Al}_{0.85}\text{Mg}_{0.04})_{\Sigma 0.89}(\text{UO}_2)_{1.90}[(\text{AsO}_4)_{1.68}(\text{PO}_4)_{0.32}]_{\Sigma 2.00}[\text{F}_{0.65}(\text{OH})_{0.35}]_{\Sigma 1.00} \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ . Metazeunerite, which has been found in the association, forms green tabular crystals having 0.1 - 0.2 mm in size and their aggregates; refined tetragonal unit-cell parameters are:  $a$  7.096(3),  $b$  17.4397(2) Å and  $V$  878.2(6) Å<sup>3</sup>. Its chemical analyses correspond to the empirical formula  $\text{Cu}_{0.64}(\text{UO}_2)_{1.89}[(\text{AsO}_4)_{1.97}(\text{PO}_4)_{0.03}]_{\Sigma 2.00} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

**Key words:** iriginite, chistryakovaite, metazeunerite, X-ray powder data, chemical composition, Raman spectroscopy, 5. květen adit, Vrchoslav, Czech Republic

Obdrženo 12. 3. 2019; přijato 14. 6. 2019

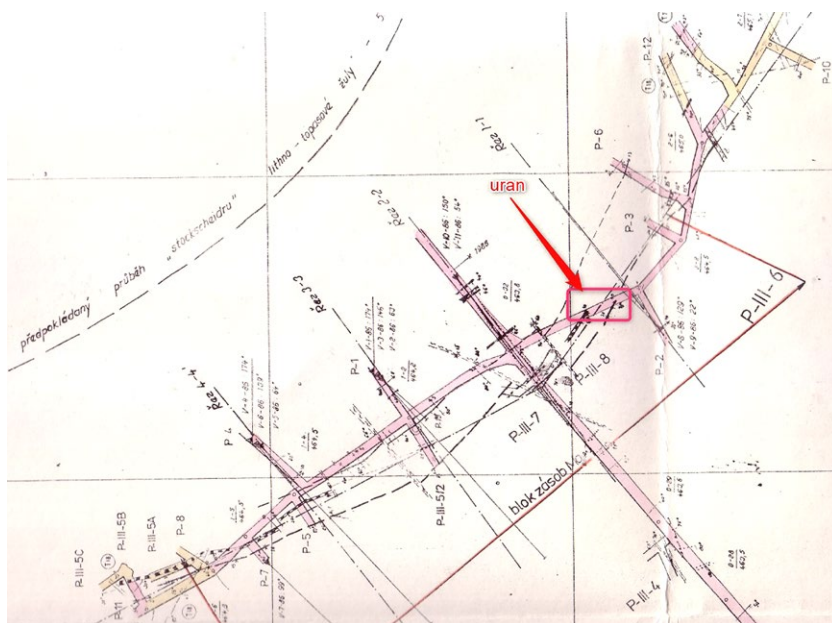
### Úvod

Iriginit, ortorombický  $(\text{UO}_2)\text{Mo}^{6+}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , je jedním z nejčastějších z deseti dosud známých přírodních fází uranu a molybdenu, jejichž přehled podávají Sejkora a Čejka (1998). Po roce 1998 byl popsán pouze minerál baumoit (Elliott et al. 2017). Iriginit byl objeven G. Ju. Epšteinem a E. A. Sobolevskou v roce 1951 na ložisku Mo-U rud Alexandrovskij důl, v pohoří Udokan, u soutoku řek Čara a Tokko v Jakutsku (Epštein 1959; Soboleva, Pudovkina 1957; Chernikov et al. 1997). Vzácně se tu vyskytoval v branneritem bohatém albititu v asociaci s dalšími U-molybdenany, molaranitem a opálem. Pojmenován byl v roce 1956 Epšteinem. Název není odvozen od žádné reálné okolnosti, autor ho vybral jen podle toho, že se mu líbilo, jak slovo iriginit zní (Pekov 1998). Později byl popsán ze svahu Hart Table u Scenic v Dakotě (USA), kde byl rozptýlen v pískovci (Stephenson 1964) a ze slavné lokality Shinkolobwe (Shaba, tehdejší Zair) v asociaci s umohoitem, siegenitem, wulfenitem a zippeitem (Deliens 1975). V současnosti je znám z celkem cca 14 lokalit (www.mindat.org). Iriginit se vyskytuje nejčastěji v oxidační zóně hydrotermálních U-Mo ložisek

v asociaci se sádrovcem, ilsemannitem a sulfáty uranu (Chernikov 1981). Struktura syntetického iriginitu byla studována Serezkinem et al. (1981), nověji Krivovichevem a Burnsem (2000); přírodní iriginit studoval Višněv et al. (1991). Struktura ortorombického iriginitu je tvořena symetricky identickými vrstvami  $[\text{UO}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_2]^0$  sdílením hran koordinačních polyedrů - uranylových pentaagonálních bipyramid  $\text{U}^{6+}\text{O}_2\text{O}_5$  a molybdenových oktaedrů  $\text{Mo}^{6+}\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})$ . Vrstvy jsou vzájemně propojeny vodíkovými vazbami molekul  $\text{H}_2\text{O}$  nacházejících se v mezivrstvách (Krivovichev, Burns 2000). Krivovichev a Plášil (2013) připsují iriginitu vedle výše uvedeného vzorce také chemický vzorec  $[(\text{UO}_2)(\text{MoO}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  a v rámci rozboru přírodních a syntetických uranymolybdenanů diskutují podmínky vzniku iriginitu. Nově zjištěný iriginit ve štole 5. květen u Vrchoslavi je jeho prvním potvrzeným výskytem v České republice.

Chistryakovait, monoklinický  $\text{Al}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2\text{F} \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ , je vzácný, poměrně nedávno definovaný hydratovaný Al-uranylarsenát, který byl objeven v materiálu z oxidační zóny uranového ložiska Bota-Burum (jižní Kazachstán; sběr E. V. Kopčenov z roku 1950). Podle svého che-

mického složení patří mezi minerály autunitové skupiny. Tento minerál popsali Chukanov et al. (2006) a pojmenovali ho na počest geochemičky N. I. Chistyakové. Na původní lokalitě tvořil chistyakovait žluté, hrubě tabulkovité velké krystaly o velikosti do 2 mm a jejich agregáty. Chemicky obdobný minerál, ale s vyšším obsahem F, byl zjištěn v oxidační zóně uranového ložiska Menzschwand v Německu (Chukanov et al. 2006). Chistyakovait je izostrukturální s hydratovaným Al-uranylfosfátem threadgolditem, monoklinickým  $\text{Al}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Deliens, Piret 1979). Po chemické stránce je chistyakovait velmi podobný již předtím známému ortorombickému či tetragonálnímu arsenuranoapatitu, od kterého se odlišuje menším obsahem  $\text{H}_2\text{O}$  a především krystalovou strukturou. Arsenuranoapatit jako As-analog uranoapatitu definoval Walenta (1978), po zjištění přítomnosti fluoru revidovali jeho chemické složení Chukanov et al. (2009). Nutno však podotknout, že problematika chemického složení i krystalové struktury u Al-uranylarsenátů/fosfátů je poměrně komplikovaná a v některých aspektech nedořešená (viz např. Čejka 2003). V poslední době se chemickým složením minerálů této skupiny a úlohou fluoru v jejich struktuře zabývali Theye et al. (2016). Krystalové struktury arsenuranoapatitu se ve své doktorské disertaci věnoval Dal Bo (Dal Bo et al. 2015; Dal Bo 2017). Chemii a struktuře uranylfosfátů a uranyl arsenátů obsahujících  $\text{Al}^{3+}$  studoval, mimo jiné, ve své doktorské práci Locock (2004). Jsou rovněž zmíněny v souborných pracích, které publikovali Lussier et al. (2016)



Obr. 1 Ústí štoly 5. květen. Foto P. Pauliš, 2018.

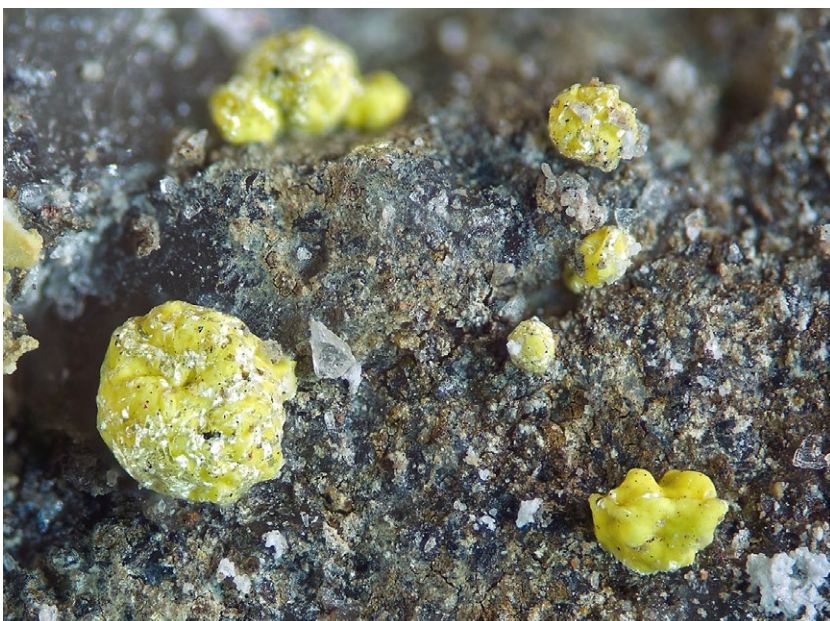
Obr. 2 Lokalizace výskytu supergenní uranové mineralizace ve štole 5. květen. Výsek z důlní geologické mapy (Tichý et al. 1997).

Obr. 3 Křemen-aplitová žíla s molybdenitem s výskytem uranové mineralizace (strop), celková mocnost žíly je 40 cm. Foto P. Pauliš, 2018.





**Obr. 4** Molybdenit z křemen-aplitové žíly z místa výskytu uranové mineralizace. Velikost vzorku 50 x 30 mm. Foto P. Fuchs.



a Krivovichev, Plášil (2013). Walenta (1978) prokázal přítomnost iontů  $Al^{3+}$  v částečně dehydratovaném uranospalthitu; Locock et al. (2005) přítomnost Al potvrdili a navíc zjistili přítomnost iontů  $F^-$  s předpokladem, že fluoridové ionty ve struktuře uranospalthitu mohou substituovat molekulární vodu. Theye et al. (2015) uvádějí, že arsenátový analog uranospalthitu – arsenuranospalthit byl popsán Walentou (1978) z Menschenschwandu. Locock et al. (2005) a Chukanov et al. (2009) potvrdili v tomto vzorku z Menschenschwandu přítomnost fluoridových iontů a odvodili přítomnost hydroxylových iontů ( $F^- + OH^- = 1$  apfu), které nábojově vyrovnávají  $Al^{3+}$ . Chukanov et al. (2009) diskutují chemické složení arsenuranospalthitu a jeho vztah k ostatním chemicky blízkým arseničnanům a fosforečnanům uranuly spolu s interpretací infračerveného spektra arsenuranospalthitu. Struktura chistryakovaitu dosud není známa, ale Chukanov et al. (2009) uvádějí, že je blízká threadgolditu -  $Al(UO_2)_2(PO_4)_2(OH) \cdot 8H_2O$  (Deliens, Piret 1979) a nikolív arsenuranospalthitu. Theye et al. (2015) na podkladě dostupných analýz odvozují chemický vzorec uranospalthitu a arsenuranospalthitu s tím, že přítomnost fluoridových iontů v minerálech autunitové skupiny s vysokým obsahem vody je omezena na minerály, které obsahují kationty  $Al^{3+}$ . Je možné předpokládat, že podobně jako ve struktuře arsenuranospalthitu (Dal Bo 2017; Dal Bo et al. 2015) jsou ve struktuře chistryakovaitu přítomny tetragonální bipyramidy  $UO_2O_4^{2+}$  a tetraedry  $AsO_4^{3-}$  sdílením rohů vytvářející vrstvy  $[(U^{6+}O_2)(As^{5+}O_4)]$  a v mezivrstvích oktaedry  $Al^{3+}(X)_6$  ( $X = H_2O, OH, F^-$ ) - s fluoridovými ionty nábojově vyrovnávajícími přítomnost  $Al^{3+}$  - a vodíkovými vazbami vázané molekuly vody.

**Obr. 5** Křemen-aplitová žíla s molybdenitem se žlutým výkvětem ferrimolybditu, šířka záběru 50 cm. Foto P. Pauliš, 2018.

**Obr. 6** Žlutý ferrimolybdit z křemen-aplitové žíly z místa výskytu uranové mineralizace. Šířka záběru 3 mm. Foto P. Fuchs.

## Charakteristika výskytu, geologie a mineralogie

Štola 5. květen ve Vrchoslavi sloužila jako hlavní překop pro průzkumné práce a otvírku vrchoslavského fluoritového ložiska. Její ústí (obr. 1) se nachází v nadmořské výšce 454 m na svahu kóty Preiselberg, cca 1.6 km ssz. od obce Vrchoslav (souřadnice: 50°41'36.360"N, 13°50'0.749"E). Vlastní fluoritové ložisko se nachází cca 3 km sz. od Krupky a je součástí rozsáhlého krupeckého rudného revíru. Na počátku padesátých let minulého století tu byl vybudován důl a zahájena první poválečná těžba fluoritu v Československu. První fluorit v oblasti ložiska Vrchoslav objevil v roce 1949 dr. F. Fiala z ÚÚG Praha. Tento nález rozšířil a první fluoritové žíly vysledoval J. Chrt v létě 1950. V letech 1951 - 1953 tu proběhly první otvírkové práce (štoly č. 1, Jiří, František I a II a překop 5. květen). Výstavba těžebního zařízení byla zahájena v roce 1952 a ještě v témže roce byla zahájena těžba fluoritu. Ložisko bylo zpřístupněné celkem osmi štolami, přičemž z hlavní štoly 5. květen byla vyražena slepá jáma. První část štoly 5. květen (P-III-1) byla vyražena v letech 1952 - 1953. Výsledkem geologicko-průzkumných prací, provedených do roku 1955, byl objev osmi hlavních žil. Rozfárání ložiska postupně pokračovalo až do úrovně -250 m pod povrchem. Poslední fluoritová ruda byla dotěžena nad patrem -150 m koncem roku 1968. V průběhu roku 1969 proběhla likvidace dolu (Reichmann 1975). V letech 1953 - 1969 bylo na ložisku vytěženo celkem 320 tisíc tun fluoritu, což reprezentovalo téměř 17 % z celkové těžby fluoritu v Československu po roce 1950 (Fengl 1995; Reichmann 1975).

Vrchoslavské fluoritové ložisko tvoří systém 11 strmých žil směru SZ - JV, které prostupují horninami teplického ryolitu (dříve označovaného jako křemenný porfyr) a preisselberským granitem. Zdrojem využitelných zásob fluoritu byla především Hlavní žíla přes 1 km dlouhá a průměrně 25 - 50 cm mocná. Byla tvořena křemenem a hrubozrnným zeleným, fialovým a modrým fluoritem, který vytvářel v dutinách až 15 cm velké krychlové krystaly. V menším množství byly na žilách přítomny růžový baryt a opál (Fengl 1995). Vzácně se na žilách vyskytovala sulfidická Cu-mineralizace, reprezentovaná chalkopyritem, bornitem, digenitem, chalkozinem (Trdlička, Kupka 1958; Štemprok, Vejnar 1959) a tetraedritem (Chrt 1961). Akcesoricky se vyskytovaly též pyrit, molybdenit a sta-

nin. Ze supergenních minerálů byly na fluoritových žilách a v jejich okolí zjištěny plíšky cementační mědi (Chrt 1961), brochantit (Sejkora, Radoň 1997), měď s kupřitem (Škovíra et al. 1999), malachit, torbernit (Fengl 1995) a Ba-kryptomelan (Pauliš et al. 2012). Fuchs (2012) zmiňu-



Obr. 7 Žluté nepravidelně kuličkovité agregáty iriginitu. Šířka záběru 2.5 mm. Foto P. Fuchs.

Tabulka 1 Rentgenová prášková data iriginitu ze štoly 5. květen u Vrchoslavi

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>l<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>l<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>calc</sub></i>
1	0	0	6.670	2	6.700	3	0	0	2.2370	<1	2.2333
0	2	0	6.386	100	6.366	1	1	5	2.1469	1	2.1472
0	0	2	5.765	3	5.759	0	6	0	2.1239	3	2.1221
1	1	1	5.272	5	5.272	3	2	1	2.0780	1	2.0729
1	2	0	4.587	2	4.615	2	5	0	2.0262	1	2.0273
1	0	2	4.369	3	4.367	0	6	2	1.9909	1	1.9912
1	2	1	4.285	8	4.284	1	3	5	1.9392	1	1.9380
1	2	2	3.603	3	3.601	0	0	6	1.9197	3	1.9196
1	3	1	3.426	2	3.423	2	1	5	1.8759	1	1.8773
2	0	0	3.345	28	3.350	0	2	6	1.8380	1	1.8379
1	1	3	3.223	13	3.223	2	2	5	1.8191	3	1.8190
2	1	1	3.111	4	3.119	2	6	2	1.7108	<1	1.7117
0	4	1	3.066	4	3.068	2	0	6	1.6655	<1	1.6655
2	2	0	2.961	3	2.965	4	2	0	1.6206	<1	1.6198
2	0	2	2.891	1	2.896	1	7	3	1.5961	<1	1.5964
1	4	1	2.789	1	2.790	3	5	3	1.5390	1	1.5384
1	3	3	2.622	2	2.620	2	6	4	1.5221	<1	1.5218
2	3	1	2.5602	<1	2.5636	2	8	1	1.4261	<1	1.4265
1	5	1	2.3340	<1	2.3311	1	7	5	1.3961	<1	1.3962
2	4	0	2.3072	<1	2.3075	4	4	3	1.3820	<1	1.3828
2	4	1	2.2659	1	2.2626						

Tabulka 2 Parametry základní buňky iriginitu ze štoly 5. květen u Vrchoslavi (pro ortorombickou prostorovou grupu *Pbcm*)

	tato práce	Krivovichev, Burns (2000)
<i>a</i> [Å]	6.700(2)	6.705(1)
<i>b</i> [Å]	12.733(4)	12.731(2)
<i>c</i> [Å]	11.518(4)	11.524(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	982.5(6)	983.6(3)

je vedle již známých minerálních fází supergenní baryt, erytrin a sádrovec.

Po ukončení těžby fluoritu byla štola 5. květen využita pro báňský průzkum Sn-W a Mo zrudnění v hlubších částech preiselberské kupole a žilných systémů mezi Preiselberkem a Komářův hůrkou. Molybdenitová mineralizace, vázaná převážně na křemennou výplň aplitové žíly, byla vysledována na úrovni štoly 5. květen v letech 1969 - 1970. Průzkumnými pracemi byla zjištěna dvě pásma s výraznou molybdenitovou mineralizací, která byla v následné etapě ověřována slednými chodbami a vrty. Tyto průzkumné práce probíhaly v roce 1987 po vyzmáhání stávajících 1114 m štoly. Později byl překop prodloužen na celkovou délku 2350 m až pod Komářův hůrku. Celkové vypočtené zásoby Mo rudy o průměrném obsahu 0.48 % Mo činí 5.7 kt. Zásoby reprezentované zrudněním vázaným na málo mocné žíly s velmi kolísavou mineralizací jsou nebilanční (Tichý et al. 1981, 1987, 1991). Všechny průzkumné aktivity zde byly ukončeny v roce 1992.

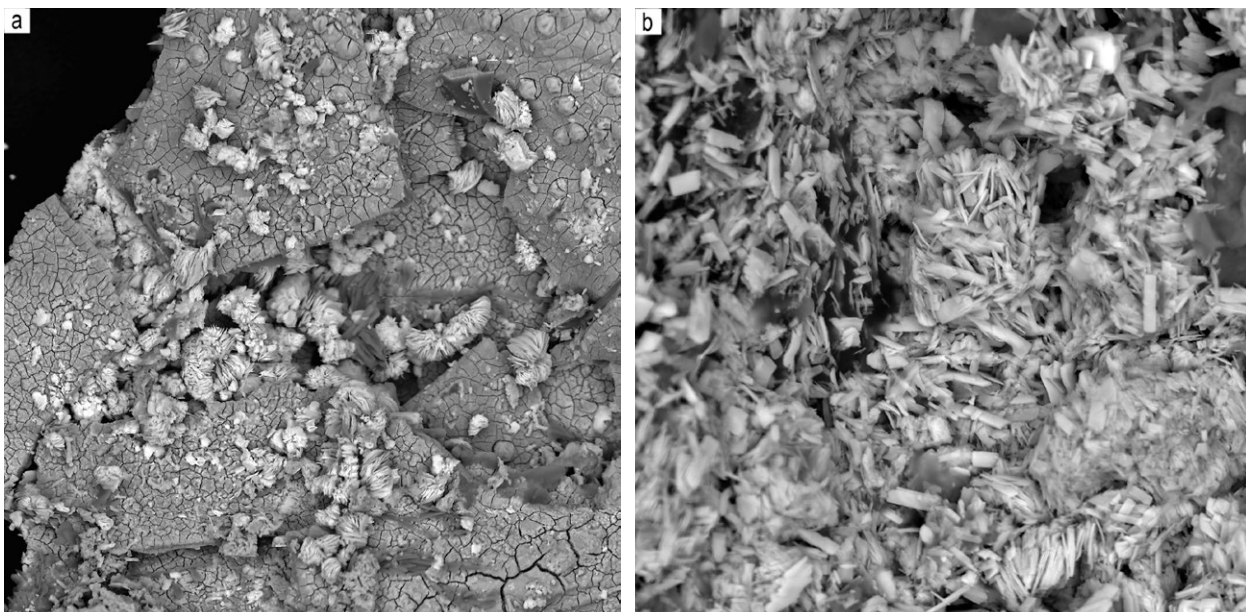
Ložisko se nachází v pásmu krušnohorského zlomu, na němž došlo v pliocénu až pleistocénu k relativnímu výzdvihu sz. kry o 300 až 100 m. Překop štoly 5. květen prochází do vzdálenosti 500 m horninami svrchně karbonického teplického ryolitového komplexu (tzv. teplický ryolit). Jedná se o středně zrnitou, růžovou až načervenalou horninu s vyrostlicemi křemene a živců (do 4 mm velikosti). Kontakt ryolitu a preiselberského granitu byl zastížen v metráži 500 m. Preiselberský granit, zastížený štolou v úseku 500 - 1150 m, je narůžovělá porfyrická hornina s četnými až 1 cm velkými zrny světle oranžového K-živce. Horninovým komplexem proniká několik žil až žilek šedozeleného fluoritu do mocnosti 1 m, které byly předmětem těžby bývalého fluoritového ložiska Vrchoslav (Tichý et al. 1987). V úseku 1150 - 1400 m byla ověřena slepá elevace lithno-topazové žuly, intrudující do starší preiselberské žuly. Při styku obou žul jsou vyvinuty typické pegmatitové lemy. V úseku 1400 - 2200 m jsou zastoupeny biotitické ortoruly s proniky hornin teplického ryolitu. Křemen-aplitová žíla s molybdenitem byla chodbou překřížena ve vzdálenosti 950 m od jejího ústí (Chrt 1996).

## Metodika výzkumu

Rentgenová difrakční data studovaných fází 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). Práškový preparát byl nanesen 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 10 s/krok detektoru, celkový čas experimentu cca 15 hodin). Pozice jednotlivých difrakčních maxim byly popsány profilovou funkcí Pseudo-Voigt a upřesněny profilovým fitováním v programu HighScore Plus. Mřížkové parametry byly upřesněny metodou nejmenších čtverců pomocí programu Celref (Laugier, Bochu 2011).

Zrna uranových minerálů byla zalita do leštěných nábrusů a pokryta uhlíkovou vrstvou. Zrna vhodná pro chemickou mikroanalýzu byla vybrána v režimu zobrazení zpětně odražených elektronů (BSE) na elektronovém mikroskopu Tescan VEGA3XMU v kombinaci s mikroanalytickým systémem pro energiově disperzní rtg-analýzu Bruker QUANTAX 200 s Bruker XFlash 5010 SDD detektorem (Geologický ústav Akademie věd ČR, analytik N. Mészárosová) ve vysokém vakuu při urychlovacím napětí 15 kV.

Chemická mikroanalýza vybraných zrn byla provedena pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX-100, vybaveného čtyřmi vlnově disperzními rtg-spektrometry (Geologický ústav Akademie věd ČR, analytik N. Mészárosová) za těchto podmínek: urychlovací napětí 15 kV, absorbovaný proud 15 nA a průměr svazku 10  $\mu$ m. Pro jednotlivé prvky byly použity tyto standardy (v závorce spektrální linie použita pro kvantifikaci, spektrometr, detekční limit): diopsid (SiK $\alpha$ , TAP, 400 ppm; CaK $\alpha$ , PET, 500 ppm), periklas (MgK $\alpha$ , TAP, 250 ppm), jadeit (AlK $\alpha$ , TAP, 400 ppm), apatit (PK $\alpha$ , PET, 450 ppm), baryt (SK $\alpha$ , PET, 450 ppm), zirkon (ZrL $\alpha$ , PET, 2000 ppm), hematit (FeK $\alpha$ , LIF, 3000 ppm), krokoit (PbM $\alpha$ , PET, 2500 ppm), willemit (ZnL $\alpha$ , TAP, 1500 ppm), kuprit (CuK $\alpha$ , LIF, 2000 ppm), UO $_2$  (UM $\alpha$ , PET, 5000 ppm), GaAs (AsL $\beta$ , TAP,



Obr. 8 Agregáty tabulkovitých mikrokrystalů iriginitu, a - šířka záběru 120  $\mu$ m, b - šířka záběru 40  $\mu$ m, BSE foto O. Pour.

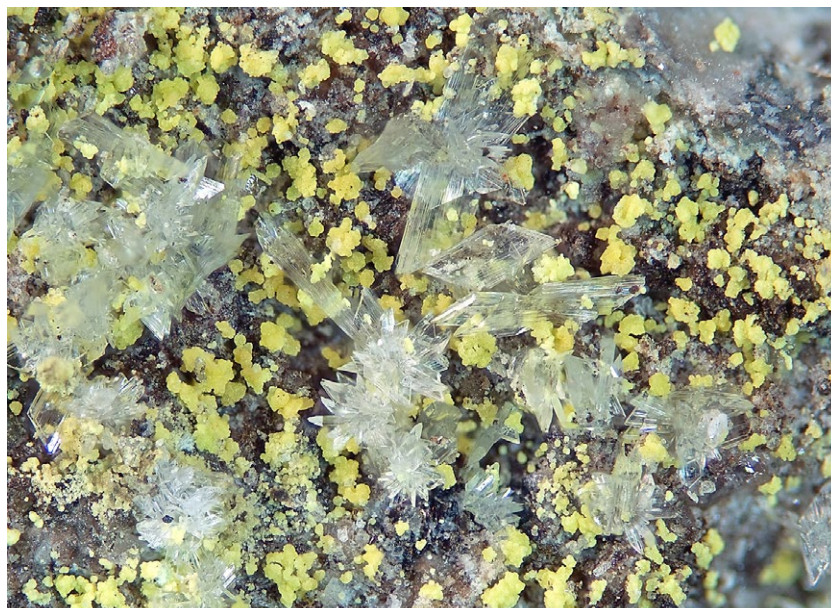
2500 ppm), Mo (MoL $\beta$ , PET, 3000 ppm) a fluorit (FK $\alpha$ , PC0, 2000 ppm).

Ramanova spektra minerálů byla pořízena za pomoci disperzního spektrometru DXR (Thermo Scientific) spojeného s konfokálním mikroskopem Olympus (Národní muzeum Praha). Podmínky měření: zvětšení objektivu 10 $\times$ , použitý laser 633 nm, rozsah měření 45 - 3500 cm<sup>-1</sup>, doba expozice 1 s, celkový počet expozic 1200, nastavený výkon laseru 4 mW, použitá apertura 50  $\mu$ m slit (štěrbinová), velikost paprsku 2.5  $\mu$ m. Ramanova spektra iriginitu, chistakovaitu a metazeuneritu byla interpretována s přihlédnutím k údajům v práci Nakamoto (2009), v souborném článku Čejky (1999) a v recentních publikacích Driscolla et al. (2014) a Lu et al. (2018).

### Charakteristika výskytu uranové mineralizace a její popis

Nově studovaná uranová supergenní mineralizace byla zjištěna na „molybdenitové žíle“, která byla ověřována směrными překopy P-III-5 a 6 raženými ze štoly 5. května sz. a jv. směrem v délce 300 m. Tato křemenno-aplitová žíla, zudněná molybdenitem, sleduje kontakt albit-Li-slídového granitu. Kovnatost, mocnost a úklon žíly byly ověřovány pomocí příčných překůpků. Žíla má směr SZ - JV, úklon 45 - 80° k JZ s tendencí mírného stáčení k severu, tj. v předpokládaném průběhu žulového pláště. Žíla má proměnlivou mocnost 10 - 55 cm. Molybdenitovou žílu tvoří od kontaktu mléčně bílý křemen, tmavý Li-biotit, střed vyplňuje jemnozrnný aplit, některé úseky žíly obsahují hrubozrnný ortoklas. Molybdenit v tenkých nerovných lupenech o velikosti do 8 cm zarůstá od kontaktů do křemene a aplitu. Za projevy greisenizace lze považovat výskyt lupínek Li-slídy v intergranulárách. Severozápadním směrem, v překopu P-III-5 A, se žíla velmi ztenčuje, molybdenit se zcela vytrácí. Směrem na JV je žíla výsledovaná k čedičové žíle, dále již nebyla zjištěna (Tichý et al. 1987).

V některých partiích křemenné žiloviny se vytvořily v oxidačních podmínkách opuštěného důlního díla supergenní minerály Mo, které tvoří tenké nálety na křemenu či jsou vázány do intergranulár, takže konturují molybdenitové lupeny. Jedním z nejhojnějších supergenních minerálů je recentní ferrimolybdit v podobě jasně žlutých povlaků tvořených jehličkovitými krystaly mikroskopických

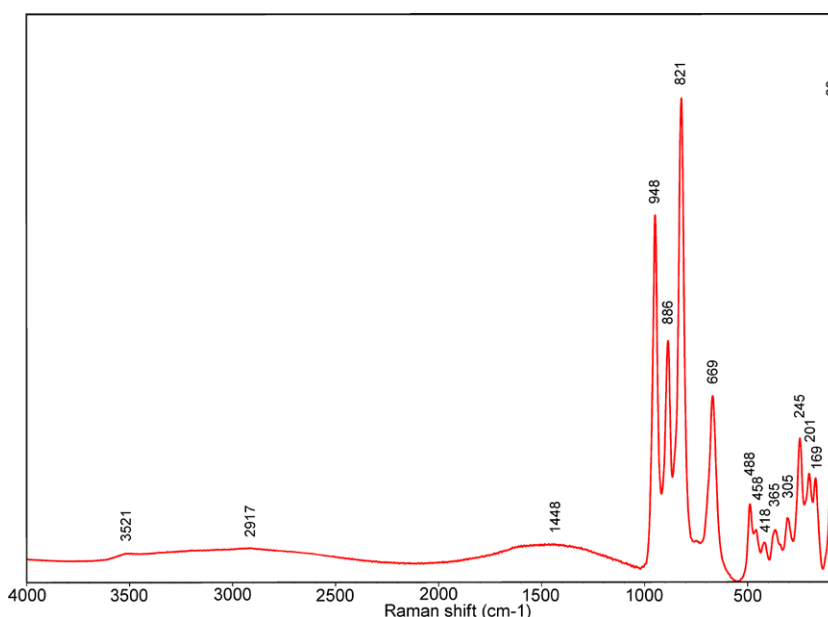


Obr. 9 Kuličkovité agregáty iriginitu s krystaly sádrovce. Šířka záběru 5 mm. Foto P. Fuchs.

Tabulka 3 Chemické složení iriginitu ze štoly 5. květen u Vrchoslavi

	mean	1	2	3	4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.58	1.55	1.57	1.72	1.49
CuO	0.11	0.21	0.16	0.06	0.01
MoO <sub>3</sub>	44.85	44.51	45.62	43.59	45.67
UO <sub>3</sub>	46.62	46.37	46.73	46.27	47.10
H <sub>2</sub> O*	8.81	8.76	8.83	8.74	8.90
total	100.97	101.40	102.91	100.38	103.17
Fe	0.061	0.060	0.060	0.067	0.057
Cu	0.009	0.016	0.012	0.005	0.001
Mo	1.912	1.907	1.940	1.872	1.927
Σ	1.981	1.984	2.012	1.943	1.984
UO <sub>2</sub>	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
H <sub>2</sub> O	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000

Koeficienty empirických vzorců počítány na bázi U = 1 apfu, H<sub>2</sub>O\* - dopočtený obsah na základě teoretického obsahu 3 H<sub>2</sub>O.



Obr. 10 Ramanovo spektrum iriginitu ze štoly 5. květen.

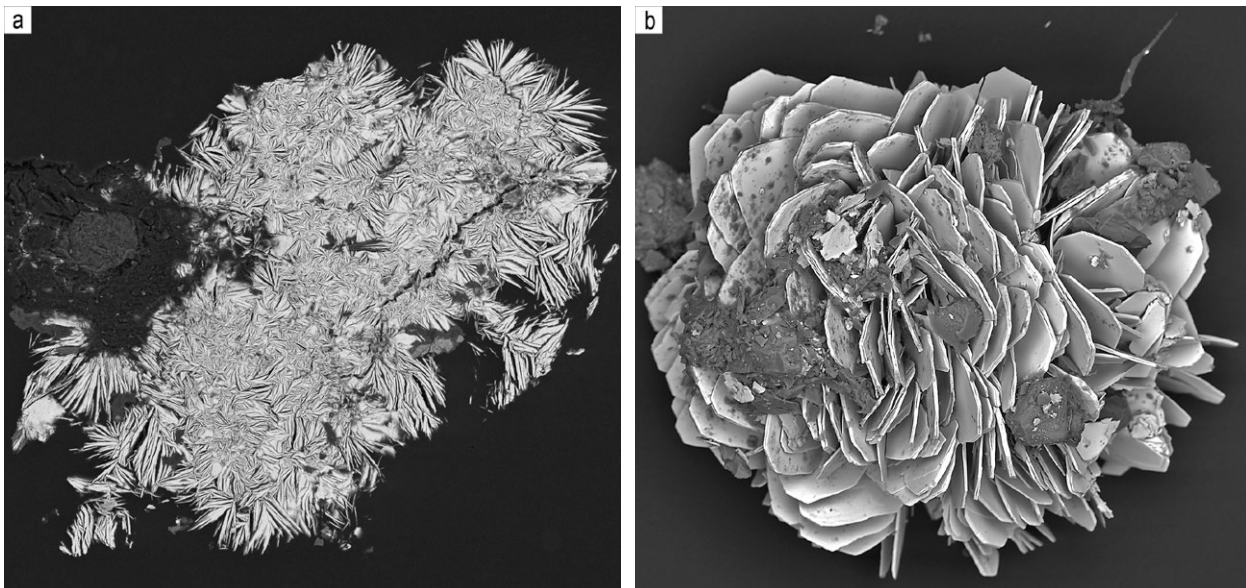
rozměrů (Sejkora et al. 1998). Dalším častým produktem supergenní přeměny molybdenitu jsou černé agregáty jordisitu, který vytváří směsi s kamiokitem v sericitizované hornině (Sejkora, Breiter 1999). Spolu s nimi se vyskytují sytě modré povlaky amorfního, ve vodě rozpustného ilsemannitu (Noha 1997). Nověji byly na stěnách sledného překopu P-III-5, raženého na molybdenitové žíle, zjištěny kuličkovité agregáty schróckingeritu (Števkó et al. 2010).

Nově zjištěné supergenní minerály uranu iriginít, chistryakovait a metazeunerit byly nalezeny na sledném překopu P-III-6, raženém po molybdenitové žíle jv. směrem cca 40 m od hlavního překopu - štoly 5. květen (obr. 2). Dosud o některých minerálech (ferrimolybdit, jordisit, erytrin, ilsemannit, sádrovec, baryt aj.) z tohoto místa referoval stručně Fuchs (2012), který výskyt v roce 1999 objevil. Výskyt je vázán na podélnou trhlinu o velikosti 60 × 30 cm na kontaktu preiselberské žuly a zdvojené molybdenitové žíly o celkové mocnosti 35 - 45 cm, ve stropě a v boku chodby (obr. 3). Uvedené minerály jsou také v materiálu napadaném ze žíly na počvu. Vedle

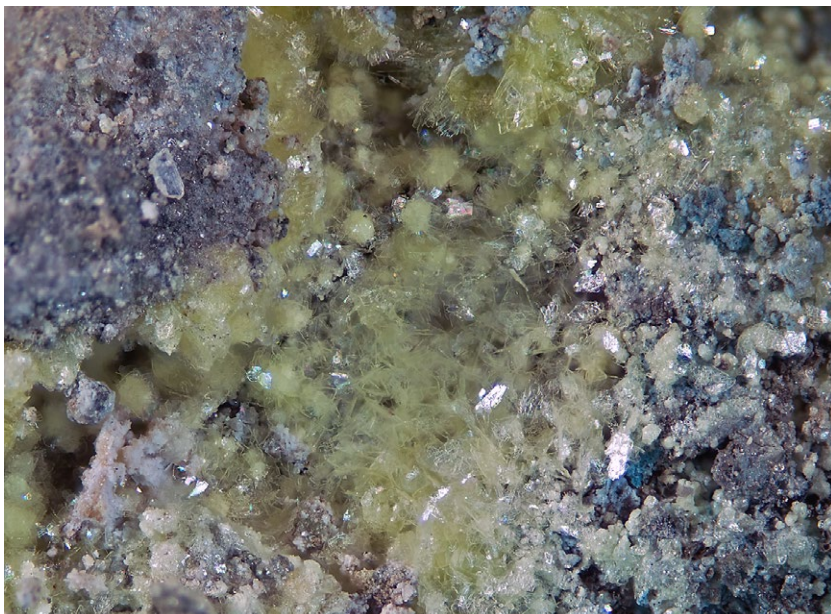
hojných, až 10 cm velkých lupenů molybdenitu (obr. 4), jsou na navětralých partiích zrudněné žiloviny nápadně sytě žluté výkvěty ferrimolybditu (obr. 5, 6).

### Iriginít

Iriginít byl zjištěn na několika vzorcích alterované žiloviny napadané na počvu štoly. Tvoří žluté až zelenožluté povlaky a nepravidelné kuličkovité agregáty o velikosti do 0.2 mm narůstající na plochu o rozměrech 1 - 2 cm<sup>2</sup> (obr. 7). Agregáty iriginitu jsou tvořeny lístečkovitými mikrokrytaly, které dosahují velikosti 5 μm (obr. 8a,b). Iriginít se vyskytuje spolu s až 2 mm dlouhými jehličkovými krystaly sádrovce (obr. 9), které někdy iriginít zčásti porůstá. Na některých vzorcích se spolu s ním vyskytují i modravé povlaky ilsemannitu, světle zelené tabulkovité krystaly metazeuneritu, zelenavé, 0.2 - 0.3 mm velké kuličkovité agregáty annabergitu a bílé jehličkovité krystaly (0.3 - 0.5 mm dlouhé) a zrnité agregáty anglesitu. V UV-záření iriginít nevykazuje fluorescenci. V napadané žilovině se hojně



**Obr. 11a** Agregát tabulkovitých krystalů chistryakovaitu, šířka záběru 500 μm, BSE foto J. Adamovič; **b** Drúza tabulkovitých krystalů chistryakovaitu šířka záběru 280 μm, BSE foto O. Pour.



**Obr. 12** Nažloutlé tence tabulkovité krystaly chistryakovaitu, v pravé části záběru je modrý povlak ilsemannitu. Šířka záběru 3 mm. Foto P. Fuchs.

vyskytují lupenité agregáty molybdenitu, který bývá často povlečen sírově žlutými výkvěty ferrimolybditu. Jeho přítomnost značně komplikuje hledání iriginitu, který se ferrimolybditu podobá.

Rentgenová prášková data iriginitu (tab. 1) odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi. Zpřesněné parametry základní cely analyzovaného iriginitu jsou v tabulce 2 porovnány s publikovanými údaji. Při studiu chemického složení iriginitu (tab. 3) byly v kationtu vedle převládajícího Mo zjištěny minoritní obsahy Fe (0.06 *apfu*) a Cu (0.01 *apfu*). Chemické složení iriginitu (průměr čtyř bodových měření) je možno na bázi 1 U *apfu* vyjádřit empirickým vzorcem  $(\text{UO}_2)(\text{Mo}_{1.91}^{6+}\text{Fe}_{0.06}\text{Cu}_{0.01})_{\Sigma 1.98}\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Ramanovo spektrum iriginitu z Vrchoslavi (obr. 10) dobře odpovídá publikovaným údajům pro tuto fázi (Frost et al. 2004) i spektru této minerální fáze obsaženém v databázi RRUFF (www.ruff.info). Velmi slabý široký pás s vrcholem při 1448  $\text{cm}^{-1}$ , který se částečně překrývá s deformačními vibracemi  $\nu_2$  ( $\delta$ )  $\text{H}_2\text{O}$ , lze přiřadit k vyšším harmonickým a kombinovaným vibracím  $\text{UO}_2^{2+}$ , respektive  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Velmi intenzivní pás při 948  $\text{cm}^{-1}$  byl přiřazen symetrické valenční vibraci  $\nu_1$   $\text{MoO}_4^{2-}$ , středně intenzivní pás při 886  $\text{cm}^{-1}$  k antisymetrické valenční vibraci  $\nu_3$   $\text{UO}_2^{2+}$ , pravděpodobně koincidující s trojnásobně degenerovanou antisymetrickou valenční vibrací  $\nu_3$   $\text{MoO}_4^{2-}$ , a velmi intenzivní pás při 821  $\text{cm}^{-1}$  k symetrické valenční vibraci  $\nu_1$   $\text{UO}_2^{2+}$ . Z vlnočtů  $\nu_1$  a  $\nu_3$   $\text{UO}_2^{2+}$  byly odvozeny přibližné délky vazeb U-O v uranulu 1.79 Å (Bartlett, Cooney 1989), srovnatelné s ~1.78 Å, které pro syntetický iriginit uvádějí Krivovichev a Burns (2000) a pro sloučeniny  $\text{UO}_2^{2+}$  Lussier et al. (2016). Pás při 669  $\text{cm}^{-1}$  byl přiřazen libračním módům molekulární vody, pásy při 488 a 458  $\text{cm}^{-1}$  k rozštěpeným, dvojnásobně degenerovaným deformačním vibracím  $\nu_2$  ( $\delta$ )  $\text{MoO}_4^{2-}$ , pásy při 418 a 365  $\text{cm}^{-1}$  k rozštěpeným trojnásobně degenerovaným deformačním vibracím  $\nu_4$  ( $\delta$ )  $\text{MoO}_4^{2-}$  a pásy při 305 a 245  $\text{cm}^{-1}$  k rozštěpeným deformačním vibracím  $\nu_2$  ( $\delta$ )  $\text{UO}_2^{2+}$ , zatímco pásy při 201 a 169  $\text{cm}^{-1}$  k mřížkovým módům. S přihlédnutím k chemii iriginitu,  $\text{UO}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , a jeho vrstevnaté struktuře, je možno pozorované pásy pokusně přiřadit následovně: 948, 886 a 821  $\text{cm}^{-1}$  k  $\nu_3$  Mo-O-Mo, s respektováním překrývání s pásy  $\nu_3$  a  $\nu_1$   $\text{UO}_2^{2+}$ , 488 a 458  $\text{cm}^{-1}$  k  $\nu_1$  Mo-O-Mo, 418 a 365  $\text{cm}^{-1}$  k  $\delta_4$  Mo-O-Mo, 305  $\text{cm}^{-1}$  k  $\delta_2$  Mo-O-Mo, s respektováním částečného překrývání s dvojnásobně degenerovanou deformační vibrací  $\nu_2$  ( $\delta$ )  $\text{UO}_2^{2+}$ .

## Chistyakovait

Chistyakovait tvoří na lokalitě drobné drúzy křehkých, velmi drobných, tence tabulkovitých krystalů o rozměrech 20 - 250  $\mu\text{m}$  (obr. 11a, b), které narůstají na alterovanou žilovinu. Krystaly jsou skelně lesklé, průhledné, bělavé, nažloutlé a místy nazelenalé (obr. 12, 13). V UV záření vykazují světle zelenou fluorescenci. Zjištěny byly na drobné puklině alterované žiloviny ve stropě chodby.

Vzhledem k malému množství čistého materiálu nebylo možné z práškového rentgenografického záznamu zpřesnit parametry základní buňky analyzovaného



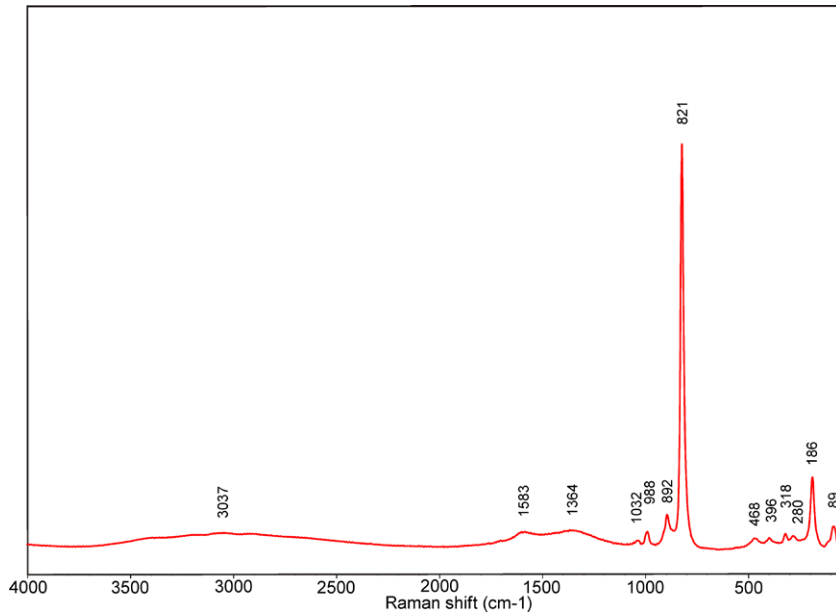
Obr. 13 Nazelenalé tence tabulkovité krystaly chistyakovaitu, v levé části záběru je modrý povlak ilsemannitu. Šířka záběru 2 mm. Foto P. Fuchs.

Tabulka 4 Chemické složení chistyakovaitu ze štoly 5. květen u Vrchoslavi

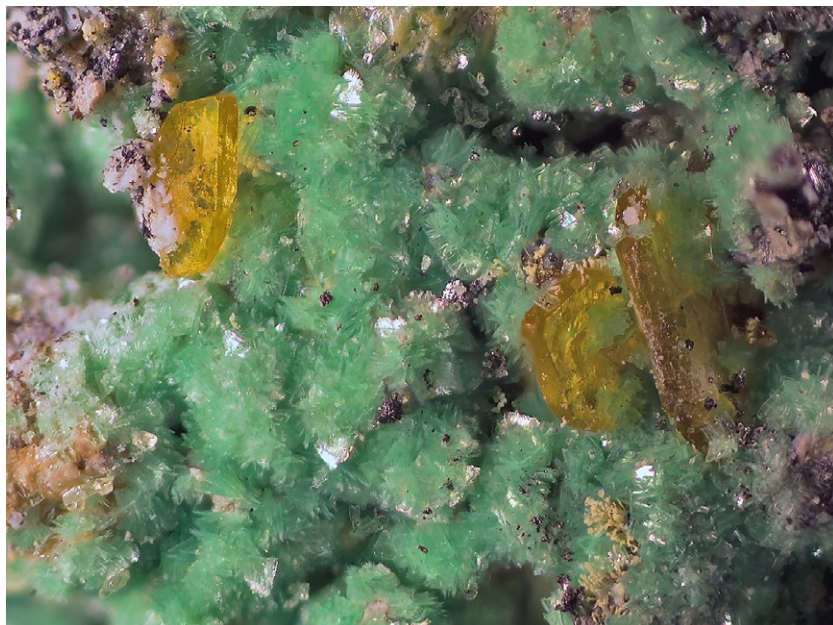
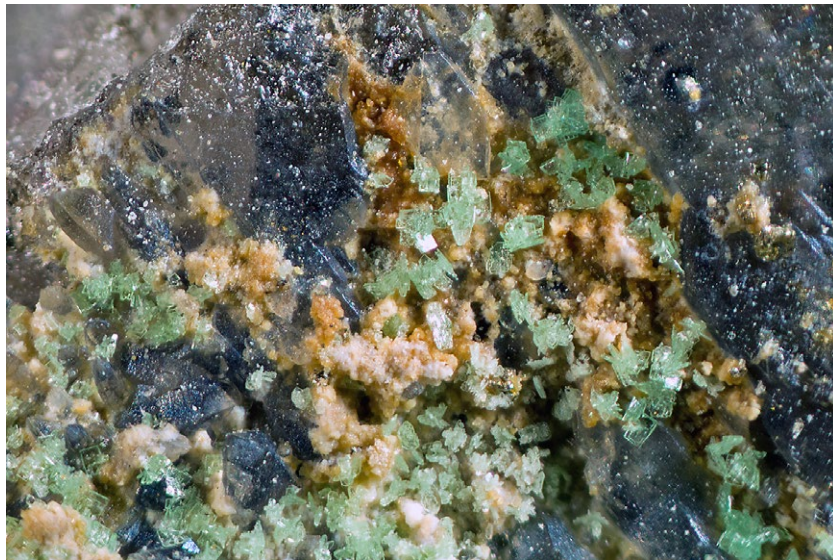
	mean	1	2	3	4	5	6
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4.56	4.24	4.81	4.11	4.44	4.77	4.99
MgO	0.15	0.18	0.14	0.14	0.16	0.14	0.12
$\text{UO}_3$	56.97	53.15	53.58	61.57	59.30	57.80	56.41
$\text{As}_2\text{O}_5$	20.24	22.64	20.79	19.11	20.52	20.56	17.82
$\text{P}_2\text{O}_5$	2.35	1.79	1.99	2.71	2.82	2.67	2.09
$\text{SO}_3$	0.06	0.05	0.12	0.02	0.12	0.01	0.05
F	1.29	1.13	0.67	1.52	1.30	1.29	1.81
$\text{H}_2\text{O}^*$	12.30	13.05	12.18	12.56	13.95	12.80	11.50
total	97.92	108.65	108.65	109.55	102.24	105.59	94.79
Al	0.852	0.746	0.907	0.751	0.731	0.856	0.997
Mg	0.035	0.040	0.033	0.032	0.033	0.032	0.030
$\Sigma$	0.887	0.786	0.940	0.783	0.764	0.888	1.027
As	1.677	1.768	1.716	1.642	1.654	1.655	1.694
P	0.315	0.226	0.269	0.356	0.334	0.344	0.300
S	0.003	0.006	0.015	0.002	0.011	0.001	0.006
$\Sigma$	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
U	1.897	1.668	1.800	2.007	1.740	1.848	2.009
F	0.647	0.534	0.339	0.746	0.574	0.621	0.970
$\text{H}_2\text{O}$	6.500	6.500	6.500	6.500	6.500	6.500	6.500

$\text{H}_2\text{O}^*$  - dopočtený obsah na základě ideálního obsahu 6.5 molekul  $\text{H}_2\text{O}$ ; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi  $\text{As}+\text{P}+\text{S} = 2$  *apfu*





Obr. 14 Ramanovo spektrum chistryakovaitu ze štoly 5. květen.



minerálu. Hlavní difrakční linie 9.3 (100), 4.90 (20), 4.59 (15), 3.80 (10) a 3.55 Å (10) jsou blízké hodnotám chistryakovaitu (Chukanov et al. 2006). Při studiu chemického složení chistryakovaitu (tab. 4) byl v kationtu vedle převládajícího Al zjištěn minoritní obsah Mg (0.04 *apfu*), v aniontové části menší podíl threadgolditové komponenty ( $\text{PO}_4^{3-}$ ; 0.32 *apfu*). Chemické složení chistryakovaitu (průměr šesti bodových měření) je možno na bázi (P+As) = 2 *apfu* vyjádřit empirickým vzorcem  $(\text{Al}_{0.85}\text{Mg}_{0.04})_{\Sigma 0.89}(\text{UO}_2)_{2.1.90}[(\text{AsO}_4)_{1.68}(\text{PO}_4)_{0.32}\Sigma 2.00][\text{F}_{0.65}(\text{OH})_{0.35}\Sigma 1.00] \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ .

Ramanovo spektrum chistryakovaitu z Vrchoslavi (obr. 14) dobře odpovídá spektru této minerální fáze obsažené v databázi RRUFF ([www.rruff.info](http://www.rruff.info)). Velmi široký pás velmi nízké intenzity v rozmezí 3600 - 2600  $\text{cm}^{-1}$  s vrcholem přibližně při 3037  $\text{cm}^{-1}$  byl přiřazen v OH valenčním vibracím vodíkovými vazbami vázaných molekul vody. Velmi slabý široký pás s vrcholem při 1583  $\text{cm}^{-1}$  souvisí s deformačními vibracemi  $\nu_2$  ( $\delta$ ) molekulární vody, zatímco široký pás nízké intenzity s vrcholem při 1364 lze pravděpodobně přiřadit k vyšším harmonickým popřípadě kombináčním vibracím  $\text{AsO}_4^{3-}$  respektive  $\text{PO}_4^{3-}$ . Velmi slabé pásy při 1032 a 988  $\text{cm}^{-1}$  byly přiřazeny trojnásobně degenerované antisymetrické valenční vibraci  $\nu_3 \text{PO}_4^{3-}$  a symetrické valenční vibraci  $\nu_1 \text{PO}_4^{3-}$ , izomorfně zastupujícím ve struktuře chistryakovaitu ionty  $\text{AsO}_4^{3-}$ . Slabý pás při 892  $\text{cm}^{-1}$  byl přiřazen antisymetrické valenční vibraci  $\nu_3 \text{UO}_2^{2+}$  a velmi intenzivní pás při 821  $\text{cm}^{-1}$  symetrické valenční vibraci  $\nu_1 \text{UO}_2^{2+}$ . Tyto dva pásy koincidují s trojnásobně degenerovanou antisymetrickou valenční vibrací  $\nu_3 \text{AsO}_4^{3-}$  a symetrickou valenční vibrací  $\nu_1 \text{AsO}_4^{3-}$ . Z vlnočtů 892 a 821  $\text{cm}^{-1}$  byly odvozeny přibližné délky vazeb U-O v uranylu (podle: Bartlett, Cooney 1989), které v obou případech mají hodnotu

Obr. 15 Zelené tenče tabulkovité krystaly metazeuneritu se sádrovcem (žlutobílý) na modrém povlaku ilsemannitu. Šířka záběru 3 mm. Foto P. Fuchs.

Obr. 16 Zelené tenče tabulkovité krystaly metazeuneritu se žlutými tabulkami barytu. Šířka záběru 3 mm. Foto P. Fuchs.

~1.79 Å. Tato hodnota koresponduje s ~1.78 Å, kterou pro minerály uranilu a syntetické sloučeniny odvodili Lussier et al. (2016). Struktura chistyakovaitu dosud nebyla popsána. Pásky při 468 a 396 cm<sup>-1</sup> souvisejí s trojnásobně degenerovanou deformační vibrací  $\nu_4$  ( $\delta$ ) AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, koincidující s valenčními pásky  $\nu$  Al(O,OH,F)<sub>6</sub> oktaedrů, pás při 318 cm<sup>-1</sup> s dvojnásobně degenerovanou deformační vibrací  $\nu_2$  ( $\delta$ ) AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, která koinciduje se skeletovými vibracemi Al(O,OH,F)<sub>6</sub> oktaedru a konečně pás při 280 cm<sup>-1</sup>, který byl přiřazen k dvojnásobně degenerované deformační vibraci  $\nu_2$  ( $\delta$ ) UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, jež se rovněž překrývá se skeletovými vibracemi Al(O,OH,F)<sub>6</sub> oktaedrů. Mřížkovému modu byl přiřazen pás při 186 cm<sup>-1</sup>.

### Metazeunerit

Metazeunerit tvoří na alterované žilovině zelené tabulkovité krystaly o rozměrech 0.1 - 0.2 mm a jejich srostlice (obr. 15). Spolu s ním se vyskytují žluté tabulkovité krystaly barytu o velikosti do 0.5 mm a prizmatické krystaly (do 1 mm), respektive zrnité agregáty anglesitu (obr. 16). V některých případech se metazeunerit vyskytuje společně s iriginitem a anglesitem. Rentgenová prášková data metazeuneritu (tab. 5) dobře odpovídají uváděným údajům pro tuto minerální fázi. Zpřesněné parametry jeho základní buňky jsou v tabulce 6 porovnány s publikovanými údaji. Při studiu chemického složení metazeuneritu (tab. 7) byl zjištěn minoritní obsah P v aniontu (metatorbernitová komponenta) do 0.04 *apfu*, v kationtu byla zjištěna pouze měď. Empirický vzorec metazeuneritu (průměr čtyř vzorových měření) je možno na bázi P+As = 2 *apfu* vyjádřit jako Cu<sub>0.64</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>1.89</sub>[(AsO<sub>4</sub>)<sub>1.97</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>0.03</sub>]<sub>Σ2.00</sub>·8H<sub>2</sub>O.

Ramanovo spektrum metazeuneritu z Vrchoslavi (obr. 17) dobře odpovídá publikovaným údajům pro tuto fázi (Frost 2004; Locock, Burns 2003) i spektru této minerální fáze uvedené v databázi RRUFF (www.rruff.info). Velmi slabé a velmi široké, špatně rozlišitelné pásky v oblasti 3600 - 2800 cm<sup>-1</sup> byly přiřazeny k  $\nu$  OH valenčním vibracím vodíkovými vazbami vázaných molekul vody. Velmi slabý a velmi široký pás v oblasti 1600 cm<sup>-1</sup> přísluší  $\nu_2$  ( $\delta$ ) deformačním vibracím vodíkovými vazbami vázaných molekul vody. Velmi slabý pás při 1449 cm<sup>-1</sup> lze zřejmě přiřadit k vyšším harmonickým nebo kombinacím páskům AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, respektive PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Velmi slabý pás při 1031 cm<sup>-1</sup> souvisí s trojnásobně degenerovanou antisymetrickou valenční vibrací  $\nu_3$  PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, což svědčí o izomorfní přítomnosti iontů PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, částečně zastupujících ionty AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ve struktuře metazeuneritu. Slabý pás při 888 cm<sup>-1</sup>

byl přiřazen antisymetrické valenční vibraci  $\nu_3$  UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, který se překrývá s pásem příslušejícím trojnásobně degenerované antisymetrické valenční vibraci AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Velmi intenzivní pás při 812 cm<sup>-1</sup> přísluší symetrické valenční vibraci  $\nu_1$  UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, překrývající se se symetrickou valenční vibrací  $\nu_1$  AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Z uvedených vlnotů valenčních vibrací uranilu byly s použitím empirického vztahu (Bartlett, Cooney 1989) vypočteny přibližné délky vazeb U-O v uranilu 1.79/888 a 1.79/812 Å/cm<sup>-1</sup>. Vypočtené přibližné hodnoty délky vazby U-O v uranilu jsou srovnatelné s  $\phi$  1.78 Å pro syntetický metazeunerit (Locock, Burns 2003). Pásky při 449 a 404 cm<sup>-1</sup> byly přiřazeny trojnásobně degene-

**Tabulka 5** Rentgenová prášková data metazeuneritu ze štoly 5. květen u Vrchoslavi

<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	8.741	100	8.720	2	1	7	1.9631	<1	1.9596
0	1	2	5.507	2	5.504	2	2	6	1.9039	<1	1.8992
0	0	4	4.363	12	4.360	1	0	9	1.8694	<1	1.8693
0	1	4	3.715	12	3.715	2	0	8	1.8560	1	1.8574
0	2	0	3.556	1	3.548	1	1	9	1.8093	1	1.8076
1	1	4	3.290	1	3.291	2	1	8	1.7917	<1	1.7969
2	0	3	3.039	2	3.029	0	0	10	1.7429	2	1.7440
1	1	5	2.860	<1	2.864	1	0	10	1.6944	<1	1.6936
2	0	4	2.751	1	2.752	1	1	10	1.6468	2	1.6473
1	0	6	2.691	2	2.690	0	3	8	1.6031	<1	1.6030
1	2	4	2.5602	1	2.5658	2	4	2	1.5631	1	1.5611
1	1	6	2.5135	1	2.5151	4	1	6	1.4788	<1	1.4809
2	2	2	2.4139	1	2.4110	2	3	8	1.4613	<1	1.4608
0	0	8	2.1792	7	2.1800	1	0	12	1.4231	1	1.4238
2	1	6	2.1413	<1	2.1434	1	1	12	1.3963	1	1.3959
1	0	8	2.0815	1	2.0838	1	3	10	1.3783	<1	1.3770
1	1	8	1.9988	3	1.9994						

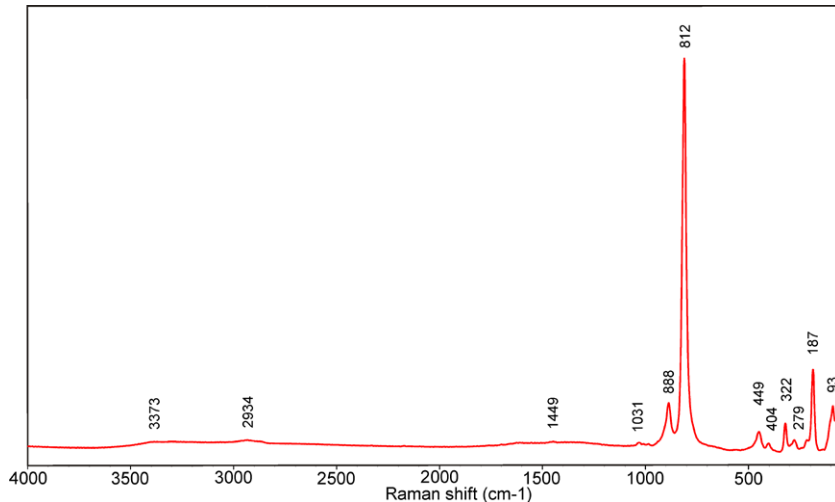
**Tabulka 6** Parametry základní buňky metazeuneritu ze štoly 5. květen u Vrchoslavi (pro tetragonální prostorovou grupu P4/n)

	tato práce	Locock, Burns (2003)	Sejkora et al. (2011)	Sejkora et al. (2012)
<i>a</i> [Å]	7.096(3)	7.1094(1)	7.103(7)	7.090(1)
<i>b</i> [Å]	17.4397(2)	17.416(1)	17.4157(2)	17.439(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	878.2(6)	880.3(1)	878.6(9)	876.6(3)

**Tabulka 7** Chemické složení metazeuneritu ze štoly 5. květen u Vrchoslavi

	mean	1	2	3	4
CuO	5.41	5.96	5.84	5.61	4.24
UO <sub>3</sub>	57.44	58.30	58.43	55.65	57.39
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	24.03	24.23	23.32	24.30	24.26
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.22	0.22	0.32	0.12	0.20
H <sub>2</sub> O*	15.29	15.42	14.95	15.19	15.40
total	102.39	104.13	102.86	100.87	101.49
Cu	0.641	0.700	0.708	0.669	0.499
As	1.971	1.971	1.957	1.984	1.974
P	0.029	0.029	0.043	0.016	0.026
Σ	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
U	1.893	1.905	1.970	1.846	1.878
H <sub>2</sub> O	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000

H<sub>2</sub>O\* - dopočtený obsah na základě ideálního obsahu 8 molekul H<sub>2</sub>O; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi As+P = 2 *apfu*.



Obr. 17 Ramanovo spektrum meta-zeuneritu ze štolý 5. květen.

rované antisymetrické deformační vibraci  $\nu_4$  ( $\delta$ )  $\text{AsO}_4^{3-}$  a pás při  $322 \text{ cm}^{-1}$  dvojnásobně degenerované deformační vibraci  $\nu_2$  ( $\delta$ )  $\text{AsO}_4^{3-}$ . Pás při  $279 \text{ cm}^{-1}$  přísluší dvojnásobně degenerované deformační vibraci  $\nu_2$  ( $\delta$ )  $\text{UO}_2^{2+}$  a pás při  $187 \text{ cm}^{-1}$  mřížkovým módům.

## Závěr

Výskyt uranové mineralizace je v krupeckém rudním revíru velmi sporadický. Vedle schrockingeritu (Števko et al. 2010) jsou ze štolý 5. květena (včetně vrchoslavského fluoritového ložiska) známy výskyty torbernitů (Fengl 1995). Zelené krystaly (meta)torbernitů jsou též uváděny z Preiselbergu ze štol č. 2 a 3 (Mrázek et al. 1985), ze štolý Večerní hvězda (Sabolis et al. 1954) a z greisenů na Zwickenpinge v revíru Knöttl. Odlišný charakter má výskyt uranových slíd na strmých sv. strukturách, které byly ověřeny uranovým průzkumem v prostoru Holého kopce, kde v dutinách křemenné výplně a na trhliny okolních rul nasedají tabulkovité krystaly (meta)torbernitů (Mrázek et al. 1985). Uraninit byl zjištěn pouze ve formě mikroskopických inkluzí zarostlých v Fe-tantalátech, tvořících velmi drobné agregáty v křemenu ve výchozu žíly Lukáš. Mikroskopické inkluze uraninitu byly zjištěny i ve wolframitu ze živcového tělesa nad štolou Barbora (Vavřinec, Noha 1999).

Popsaná supergenní uranová mineralizace vznikla ve štole 5. květen obdobně jako schrockingerit z roztoků obohacených o uran pocházející pravděpodobně z uraninitu rozptýleného v preiselberském granitu. Zdrojem arsenu jsou nejpravděpodobněji jemné impregnace arsenopyritu, které tu jsou přítomné ve všech typech zdejší Sn-W mineralizace i v greisenech. Mo se uvolňuje z molybdenitu křemenných žil. Vznik popsané mineralizace je vázán na zvětvávání primárního uraninitu v podmínkách supergenní zóny in-situ.

Oba dva nově zjištěné supergenní minerály uranu - iriginit i chistyakovait - jsou světově vzácné minerály a na území ČR nebyly zatím známy.

## Poděkování

Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národního muzea (DKRVO 2019-2023/1.II.a, 00023272) a s institucionální podporou RVO 67985831 Geologického ústavu AV ČR, v.v.i.

## Literatura

- BARTLETT JR, COONEY RP (1989) On the determination of uranium-oxygen bond lengths in dioxouranium(VI) compounds by Raman spectroscopy. *J Molec Struct* 193: 295-300
- ČEJKA J. (1999) Infrared spectroscopy and thermal analysis of the uranyl minerals. *Rev Mineral* 38: 521-622
- ČEJKA J (2003) K chemickému vzorci sabugalitu, uranospáthitu a arsenuranospáthitu. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 11: 136-139
- DAL BO F (2017) Mineralogy and crystal chemistry of natural and synthetic oxysalts. DSc Thesis, Université de Liège
- DAL BO F, HATERT F, BAIJOT M, PHILIPPO S (2015) Crystal structure of arsenuranospáthite from Rabejac, Lodève, France. *Eur J Mineral* 27: 589-597
- DELIENS M (1975) Une association de molybdates d'uranium de Shinkolobwe (Région de Shaba, République du Zaïre). *Ann Soc Géol Belg* 62: 155-160
- DELIENS M, PIRET P (1979) Les phosphates d'uranyle et d'aluminium de Kobokobo IV. La threadgoldite,  $\text{Al}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , nouveau minéral. *Bull Minéral* 102: 338-341
- DRISCOLL RJP, WOLVERSON D, MITCHELS JM, SKELTON JM, PARKER SC, MOLLNARI M, KHAN J, GEESON D, ALLEN GC (2014) A Raman spectroscopic study of uranyl minerals from Cornwall, UK. *RSC Adv* 4: 59137-59149
- ELLIOTT P, PLÁŠIL J, PETRÍČEK V, ČEJKA J, BINDI L (2017) Baumoite, IMA2017-054. *CNMNC Newsletter* No. 39, October 2017, page 1282. *Mineral Mag* 81: 1279-1286
- EPŠTEIN GJU (1959) O molibdatach urana - moluranite i iriginite. *Zap Vsesojuz mineral Obšč* 88(5): 564-570
- FENGL M (1995) Minerály těžných fluoritových ložisek v Čechách. *Národní muzeum*, 1-46. Praha
- FROST RL (2004) An infrared and Raman spectroscopic study of the uranyl micas. *Spectrochim Acta A* 60: 1469-1480
- FROST RL, DUONG L, VEIER ML (2004) Raman microscopy of the molybdate minerals koechlinite, iriginite and lindgrenite. *N Jb Mineral, Abh* 180: 245-260
- FUCHS P (2012) Vrchoslav. *Minerál* 20(1): 61-65
- CHRT J (1961) Fluorit-barytová ložiska v severních Čechách. *Geol Průzk* 3(6): 166-170
- CHRT J (1996) Výskyty molybdenových rud v Krušných horách. *Uhlí-rudy-geol průzk* 12: 394-398

- CHERNIKOV AA (1981) Behaviour of Uranium in the Hypergene Zone. Nedra, Moscow, Russia
- CHERNIKOV AA, PEKOV IV, MININA EL (1997) On the history of study of uranium minerals in Russia and the USSR. Zap Mineral Obcest 126 (4): 111-128
- CHUKANOV NV, MÖCKEL S, SIDORENKO GA, ZAITSEV VA (2009) Arsenuranospathite,  $\text{Al}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2\text{F}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ : Formula revision and relationships with allied uranyl arsenates and phosphates. N Jb Mineral, Abh 185: 305-312
- CHUKANOV NV, SIDORENKO GA, NAUMOVA IS, ZADOV AE, KUZMIN VI (2006) Chistyakovaite, a new mineral  $\text{Al}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2(\text{F},\text{OH})\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ . Doklady Earth Sciences 407(2): 290-293
- KRIVOVICHEV SV, BURNS PC (2000) Crystal chemistry of uranyl molybdates II. The crystal structure of iriginite. Can Mineral 38: 847-851
- KRIVOVICHEV SV, PLÁŠIL J (2013) Chapter 3: Mineralogy and crystallography of uranium. In Uranium - Cradle to grave (PC Burns, GE Sigmon, Editors), Short Course Series Volume 43: 15-119, Mineralogical Association of Canada, Winnipeg, Manitoba
- LAUGIER J, BOCHU B (2011) LMGP-Suite of Programs for the Interpretation of X-ray Experiments. <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp>, přístup duben 2011
- LOCOCK AJ (2004) Crystal chemistry of uranyl phosphates, arsenated and oxysalts of chromium(V) implications for remediation. PhD Thesis, Notre Dame University Indiana
- LOCOCK AJ, BURNS PC (2003) Crystal structures and synthesis of the copper-dominant members of the autunite and meta-autunite groups: torbernite, zeunerite, metatorbernite and metazeunerite. Can Mineral 41: 489-502
- LOCOCK AJ, KINMAN WS, BURNS PC (2005) The structure and composition of uranospathite  $\text{Al}_{(1-x)}[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)]_2(\text{H}_2\text{O})_{20+3x(0-x-0.33)}$ , a non symmetric fluorine-bearing mineral of the autunite group, and of a related synthetic lower hydrate,  $\text{Al}_{0.67}[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)]_2(\text{H}_2\text{O})_{15.5}$ . Can Mineral 43: 989-1003
- LU G, HAES AJ, FORBES TZ (2018) Detection and identification of solids, surfaces, and solutions of uranium using vibrational spectroscopy. Coord Chem Rev 374: 314-344
- LUSSIER AJ, LOPEZ RAK, BURNS PC (2016) A revised and expanded structure hierarchy of natural and synthetic hexavalent uranium compounds. Can Mineral 54: 177-283
- MINDAT.ORG. Přístup 1. března 2019 na stránkách [www.mindat.org](http://www.mindat.org)
- MIRÁZEK Z, NOHA J, VAVŘINEC L (1985) Nové ložiskově geologické a mineralogické poznatky na lokalitě Krupka v Krušných horách. Sbor Vys Šk chem-technol Ř G 24: 5-64
- NAKAMOTO K (2009) Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds Part A: Theory and application in inorganic chemistry. John Wiley and Sons, Hoboken New Jersey
- NOHA J (1997) Krupka. MS Ústí nad Labem
- PAULIŠ P, KOPISTA J, JEBAVÁ I (2012) Bariem bohatý kryptomelan z Vrchoslavi u Teplic. Minerál 20(3): 206-208
- PEKOV I (1998) Minerals first discovered on the territory of the former Soviet Union. 369 p. Ocean Pictures Moscow
- REICHMANN F (1975) Fluoritové ložisko Vrchoslav okr. Teplice. Zpr a Stud obl vlastivéd muz Teplice 11: 1-16
- RRUFF. Přístup 1. března. 2019 na adrese [ruff.info](http://ruff.info)
- SABOLIS V ET AL. (1954) Otčot o geologo-razvedočných robotach za 1953 god. MS, DIAMO SUL Příbram
- SEJKORA J, BREITER K (1999) Historický rudní revír Krupka, Krušné hory. Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 7: 29-45
- SEJKORA J, ČEJKA J (1998) Molybdenany šesti- a čtyřmocného uranu. Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 6: 125-131
- SEJKORA J, KOTRLÝ M, NOVOTNÁ M, SKÁLA R (1998) Ferrimolybdit z opuštěné štoly 5. květen u Vrchoslavi, Krušné hory. Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 6: 225-228
- SEJKORA J, PAULIŠ P, RUS P, ŠKODA R, KOŤÁTKO L (2012) Anomální výskyt metazeuneritu na hořícím uhelném odvalu v Bečkově u Trutnova (Česká republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 20 (2): 177-182
- SEJKORA J, PLÁŠIL J, ČISAŘOVÁ 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: 257-271
- SEJKORA J, RADOŇ M (1997) Brochantit z fluoritového ložiska Vrchoslav (Krušné hory). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 4-5: 190-192
- SEREŽKIN VN, JEFREMOV VA, TRUNOV VK (1981) More precise crystal structure of iriginite. Geochimija 6: 911-916
- SOBOLEVA MV, PUDOVKINA IA (1957) Iriginite. In Minerality Urana, Spravochnik (Uranium Minerals Handbook) Moscow 249-251
- STEPHENSON DA (1964) Iriginite from South Dakota. Am Mineral 49: 408-414
- ŠKOVÍRA J, SEJKORA J, KOTRLÝ M (1999) Výskyt ryzí mědi a kupritu ve Vrchoslavi u Teplic. Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 7: 241
- ŠTEMPROK M, VEJNAR Z (1959) Zpráva o výzkumu fluorito-barytových ložisek v Krušných horách. Zpr o geol Výzk r 1957: 242-243
- ŠTEVKO M, BAČÍK P, OZDÍN D, ZEMAN M, JONÁŠ J (2010) Výskyt schröckingeritu na fluoritovém ložisku Vrchoslav v Krušných horách (Česká republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 18(2): 99-105
- THEYE T, WALENTA K, MARKL G (2016) The chemical composition of uranospathite, arsenouranospathite, and associated minerals revisited: the peculiarity of fluorine incorporation in autunite group minerals. N Jb Miner, Abh 193: 59-68
- TICHÝ K ET AL. (1981) Krupka IV. Surovina Sn-W. MS Geofond Praha
- TICHÝ K ET AL. (1987) Zpráva úkolu Krupka-Vrchoslav. Surovina molybden. MS Geofond Praha
- TICHÝ K ET AL. (1991) Závěrečná zpráva za štoly 5. květen. MS Geofond Praha
- TRDLIČKA Z, KUPKA F (1958) Výskyt Cu-minerálů na lokalitě Vrchoslav u Krupky. Čas Mineral Geol 3: 116-120
- VAVŘINEC L, NOHA J (1999) Nové minerály a poznatky pro lokalitu Krupka v Krušných horách. Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 7: 225-228
- VIŠNĚV AI, GORŠKOV AI, FEDOROV OV (1991) Electron-microscopic and electronographic study of iriginite. Izv Akad Nauk SSSR, Ser Geol 7: 143-149
- WALENTA K (1978) Uranospathite and arsenouranospathite. Mineral Mag 42: 117-128