

Výskyt boltwooditu na uranovém ložisku Kladská (Česká republika)

The occurrence of boltwoodite at the uranium deposit Kladská (Czech Republic)

JAKUB PLÁŠIL^{1)*}, JIŘÍ SEJKORA²⁾, JIŘÍ ČEJKA²⁾, RADIM PAVLIČEK³⁾, KAREL BABKA⁴⁾ A RADEK ŠKODA⁵⁾

¹⁾Fyzikální ústav AV ČR v.v.i., Na Slovance 2, 182 21 Praha 8; *e-mail: plasil@fzu.cz

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

³⁾Havlíčková 388, 273 51 Unhošť

⁴⁾Na výsluní 1154, 277 11 Neratovice

⁵⁾Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 267/2, 611 37 Brno

PLÁŠIL J., SEJKORA J., ČEJKA J., PAVLIČEK R., BABKA K., ŠKODA R. (2016) Výskyt boltwooditu na uranovém ložisku Kladská (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 24, 2, 298-303. ISSN 1211-0329.*

Abstract

Rare uranyl mineral boltwoodite, was found in the mine dump material at the abandoned uranium deposit Kladská, Slavkovský les Mountains, western Bohemia, Czech Republic. It occurs there as yellow to yellowish orange crystalline aggregates, veinlets and coatings in hydrothermally altered porphyric granite in association with uranophane. Its aggregates are usually composed from very thin acicular crystals. Well-formed boltwoodite crystals up to 2 mm in length in tiny cavities of crystalline aggregates of boltwoodite were observed only rarely. It is monoclinic, space group $P2_1/m$, the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data are: a 7.072(7), b 7.060(4), c 6.654(6) Å, β 105.06(7)° and V 320.8(5) Å³. Chemical analyses of boltwoodite correspond to the empirical formula $(K_{0.62}Pb_{0.04})_{\Sigma 0.66}(UO_2)_{0.96}(SiO_3OH)_{1.00} \cdot 1.5H_2O$ on the basis of $Si = 1$ apfu. The Raman spectrum of boltwoodite and its tentative interpretation are given. The origin of boltwoodite at Kladská is interpreted as product of late hydrothermal fluids which altered uraninite and granitic rocks.

Key words: boltwoodite, X-ray powder data, chemical composition, Raman spectroscopy, uranium deposit, Kladská, Czech Republic

Obdrženo: 7. 11. 2016; přijato 22. 12. 2016

Úvod

Boltwoodit, relativně vzácný monoklinický silikát uranylu ze skupiny uranofánu, byl jako nový minerál popsán Frondelem a Item v roce 1956 z lokality Delta mine, Utah (USA) a pojmenován po Bertramu Bordenu Boltwoodovi (1870 - 1927), radiochemikovi na Yale University, New Haven, Connecticut, USA. Obvykle vytváří žluté až žlutooranžové masivní krystalické agregáty, vzácněji i dokonale vyvinuté sloupcovité až jehlicovité, radiálně uspořádané krystaly. Chemické složení boltwooditu uváděné jako $(H_3O)K(UO_2)(SiO_4) \cdot H_2O$ (Stohl, Smith 1981) bylo na základě podrobného strukturního výzkumu upřesněno na $(K,Na)UO_2(SiO_3OH) \cdot 1.5H_2O$ (Burns 1998). Krystalová struktura boltwooditu je vrstevnatá, přičemž strukturní jednotky jsou představovány uranyl-silikátovými vrstvami uranofánové topologie (Lussier et al. 2016). V mezivrstvách se nalézají hydratované kationy K^+ , případně částečně zastupované Na^+ či dalšími prvky (Burns 1998).

Z lokality v České republice je boltwoodit bez bližších analytických dat popisován z uranového ložiska Olší (Šikola 2001) a ze štoly 7A v jáchymovském rudním revíru (Ondruš et al. 2003).

Geologické a mineralogické poměry ložiska Kladská

Lokalita Kladská, dříve Kladské (Glatzen) se nachází 9 km sz. od Mariánských Lázní na západním okraji Slavkovského lesa (západní Čechy, Česká republika).

V 15. století byl východně od obce Kladská rýžován z náplavů kasiterit. Později, až do poloviny 19. století, se zde pracovalo na primárních cínových ložiscích v okolí vrchu Glatzberg (802 m) sv. od Kynžvartu. Greiseny s křemenem obsahovaly vedle kasiteritu i fluorit a namodralé krystaly topazu. Další výskyt greisenu je známý z východního svahu vrchu Lysina (973 m), z. od Kladské.

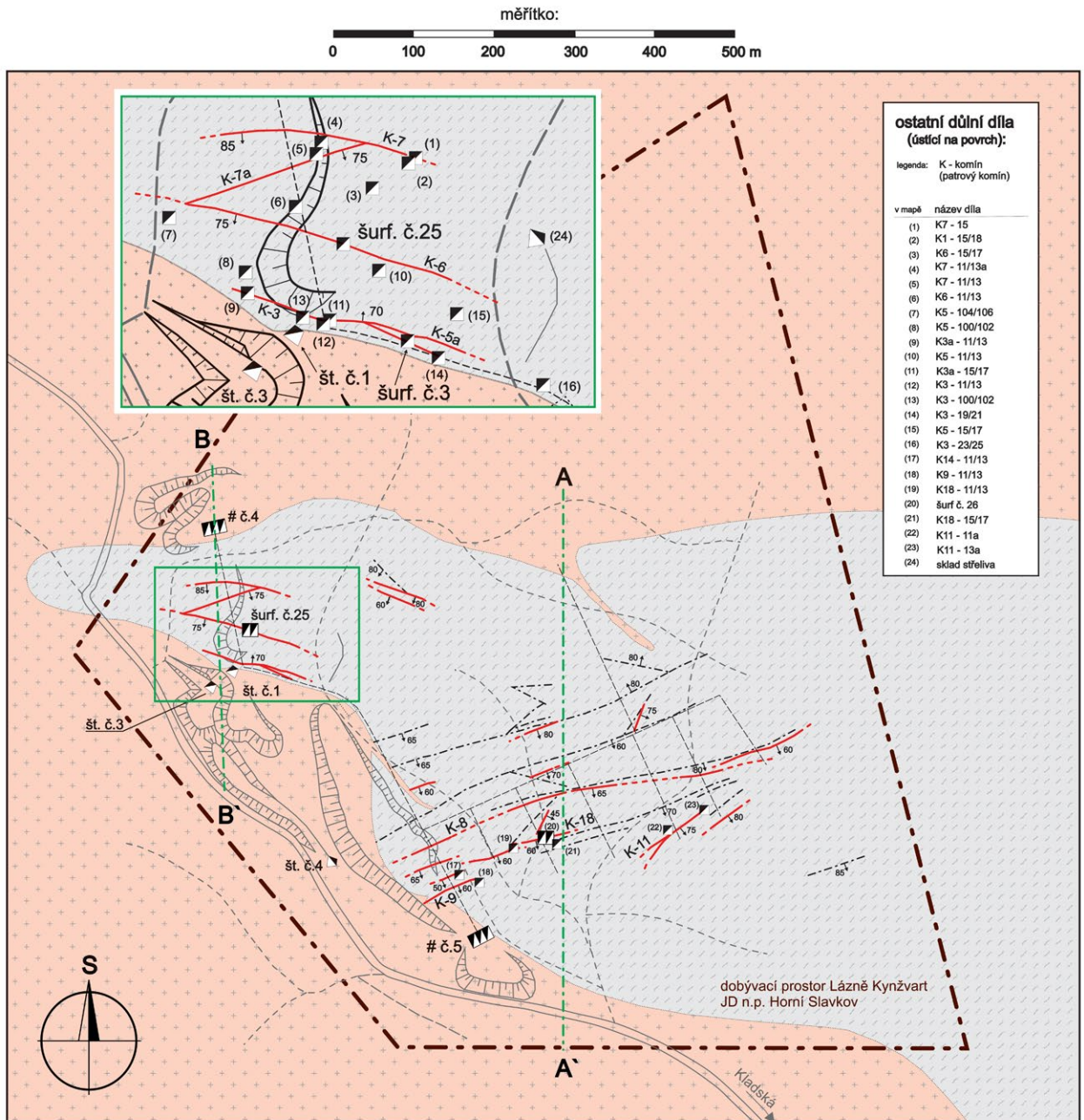
V období po roce 1945 byly severně od Kladské těženy uranové rudy. Hornické průzkumné práce byly prováděny v letech 1953 - 1955 na 16 žilách. Ložisko bylo otevřeno nejprve v severní části šurferem č. 25 do hloubky 40 m, v jižní části štolou č. 4. Později byly v severní i jižní části ložiska vyhloubeny průzkumné jámy do hloubky 100 m (do 2. patra).

Po ukončení průzkumu bylo ložisko v roce 1955 předáno těžebnímu podniku k vytěžení. Celkem zde bylo vyraženo přes 6.5 km překopů a chodeb, přičemž největší objemy prací byly provedeny na perspektivnějším severním strukturním uzlu na jámě č. 4. Dobyvací práce, které byly ukončeny v roce 1958, byly vedeny celkem na

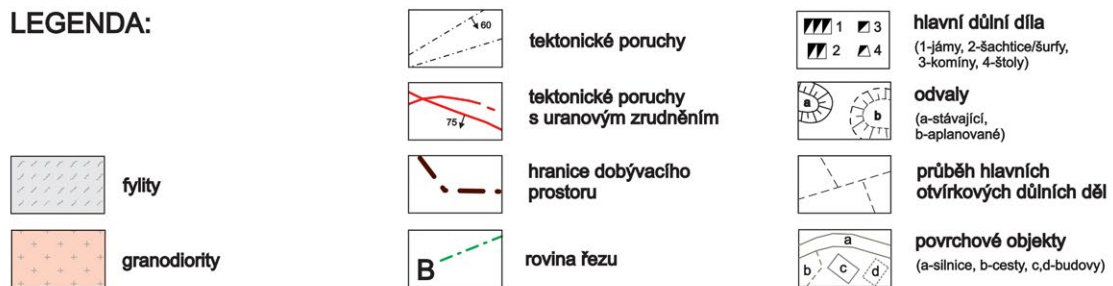
devíti žilách (Veselý, Šuráň 1982). Získáno bylo 115.9 t U z hloubky do 70 m (Kolektiv 2003). Rekultivované zbytky hald je možno nalézt cca 2 km s. od obce po pravé straně silnice Kladská - Dolní Lazy (obr. 1).

Po geologické stránce je uranové ložisko Kladská vyvinuto v západní části krystalinické kry Slavkovského lesa,

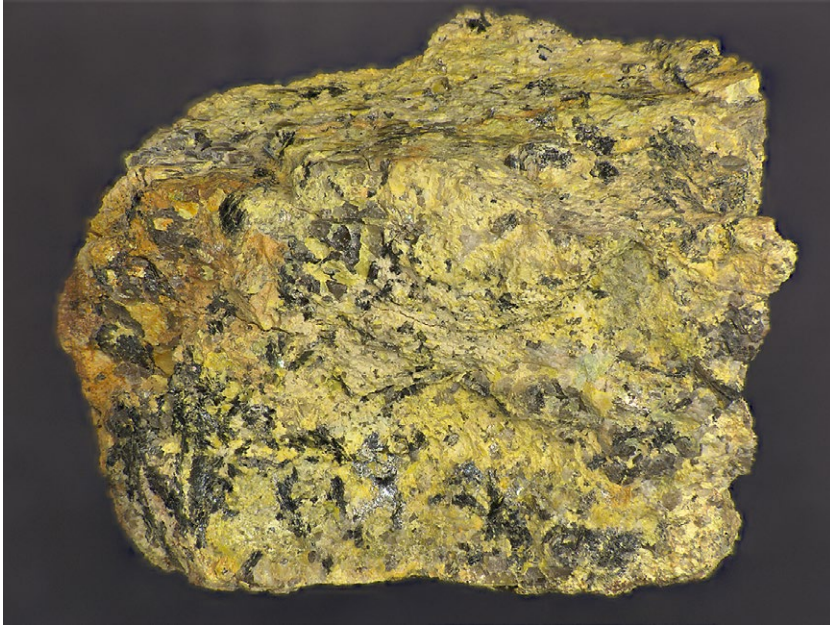
ležící na granitoidech karlovarského masivu. Ložisková oblast je tvořena fylitovou sérií, obsahující převážně muskovit-sericitické fylity šedočerné až zelenočerné barvy. Ve spodní části fylitového komplexu jsou vyvinuty biotitické až dvojslídňé pararuly, místy postižené migmatizací. Vložky amfibolitů jsou představovány kompaktními horninami



LEGENDA:



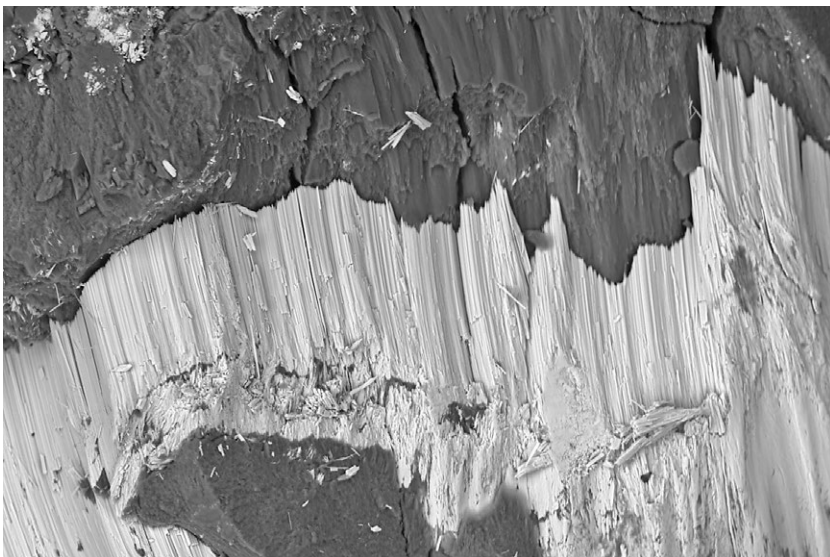
Obr. 1 Strukturně - geologické schéma uranového ložiska Kladská (geologická situace vztahena k přípořchové části); podle podkladů JD Horní Slavkov, n.p., závod Mariánské Lázně, Archiv DIAMO s.p. a ČGS - Geofond zpracoval K. Babka.



Obr. 2 Žluté prožilky a povlaky na alterovaném porfyrickém granitoidu tvořené agregáty boltwooditu a uranofánu, Kladská, šířka záběru 7 cm, foto J. Sejkora.



Obr. 3 Žluté vláknité agregáty boltwooditu na trhlině křemenné žiloviny, Kladská; šířka záběru 1.5 mm, foto J. Sejkora.



tmavě šedozelené barvy. Fylity jsou v exokontaktu hrubozrnných granitů v severní a západní části úseku přeměněny v andalusit-biotitické a biotitické kontaktní břidlice a rohovce v pruhu mocném asi 150 m (Veselý, Šuráň 1982; Pauliš et al. 2016).

Uranové zrudnění je vázáno na tektonické struktury směru V - Z o mocnosti 20 - 50 cm, se sklonem 45 až 70° k J v jižní části a 50 až 85° k S v severní části. Minerální výplň tvoří křemen-karbonátová žilovina se sporadickými sulfidy (pyrit a chalkopyrit). Uranová mineralizace je zastoupena *uranovými slídami* a v různém stupni přeměněným uraninitem. Nepřeměněný uraninit se vyskytuje pouze v nejhlubších partiích ložiska. Uranové zrudnění se koncentruje v čočkách o průměrné délce 7 - 8 m a mocnostech od 0.1 do 0.5 m s ojedinělými maximy do 1.2 m (Veselý, Šuráň 1982; Pauliš et al. 2016).

V 60. a začátkem 70. let minulého století zde byly nalezeny supergenní uranové minerály, především meta/autunit a meta/torbernit. Koncem 80. let zde byly vedle *uranových slíd* zjištěny i syté práškové agregáty fosfuranylitu (uváděný fosfuranylit a yingjiangit jsou patrně totožné) a až 3 mm velké světle žlutozelené tabulkovité krystaly saléieitu (Pauliš et al. 1998, 1999). Sejkora (1993) odtud uvádí i uranofán a vzácný uranosférit, tvořící oranžově červené kulovité až 2 mm velké agregáty. Nově byl zjištěn společně s fosfuranylitem, uranofánem a saléieitem jako součást mikrokystalických agregátů carnotit (J. Plášil, *nepublikovaná data*). V materiálu z odvalu šurfu č. 35 byl nově určen studtit vytvářející bílé až bíložluté agregáty složené z jemných jehlicovitých krystalů o délce do 2 mm (J. Plášil, *nepublikovaná data*). Z ostatních minerálů se na lokalitě vyskytovaly ledvinité agregáty psilomelanu na drúzách morionu, jemně vláknitý, hedvábně lesklý wollastonit, povlaky fialového fluoritu, ametyst a v černých grafitických břidlicích dlouhá stébla růžového andalusitu (chiasolitu).

Obr. 4 Agregáty boltwooditu složené z velmi jemných jehlicovitých krystalů, Kladská; šířka záběru 300 μ m; BSE foto L. Vrtiška.

Metodika výzkumu

Povrchová morfologie vzorků byla sledována v dopadajícím světle pomocí optického mikroskopu Nikon SMZ 1000 (Národní muzeum Praha); tento mikroskop byl použit také pro separaci jednotlivých fází pro další výzkum. Barevné mikrofotografie byly pořízeny pomocí mikroskopu Nikon SMZ 25 s digitální kamerou Nikon DS-Ri2 za použití programu NIS Elements AR verze 4.20. Detaily povrchové morfologie pak byly studovány v obraze zpětně rozptýlených elektronů na elektronovém scanovacím mikroskopu Hitachi S3700-N (Národní muzeum, Praha).

Rentgenová prášková difrakční data boltwooditu byla získána pomocí práškového difraktometru PANalytical Empyrean (FZÚ, AV ČR, v.v.i., Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem PIXCel 3D[®] za užití CuK_α záření (45 kV, 40 mA) s použitím fixních divergenčních clon, Ni-filtru a Bragg-Brentanovy geometrie. 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 0.02°, načítací čas 10 s/krok detektoru) v rozmezí 3 - 50° 2θ. Pozice jednotlivých difrakčních maxim byly zpřesněny pomocí programu High-Score za užití profilové funkce Pseudo-Voigt. Mřížkové parametry byly zpřesněny metodou nejmenších čtverců pomocí programu Celref (Laguier, Bochu 2004).

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: napětí 15 kV, proud 2 nA, průměr svazku 10 μm, standardy a použité vlnové délky: baryt (BaLβ), albit (NaKα), sanidin (AlKα, SiKα, KKα), spessartin (MnKα), Mg₂SiO₄ (MgKα), fluorapatit (PKα, CaKα), almandin (FeKα), gahnit (ZnKα), lammerit (CuLα, AsLα),

vanadinit (PbMα), uranofán (UMα), Ni₂SiO₄ (NiKα), ScVO₄ (VKα), Bi (BiMβ) a SrSO₄ (SKα). Obsahy měřených prvků, které nejsou uvedeny v tabulce, 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 pravděpodobnou částečnou dehydratací studovaného vzorku ve vakuu elektronového mikroanalýzátoru.

Ramanovo spektrum boltwooditu bylo pořízeno za pomoci disperzního spektrometru DXR (Thermo Scientific) spojeného s konfokálním mikroskopem Olympus (Národní muzeum Praha). Podmínky měření: zvětšení objektivu 10x, použitý laser 780 nm, rozsah měření 45 - 3405 cm⁻¹, doba expozice 10 s, celkový počet expozic 100, výkon laseru 10 mW, použitá apertura 50 μm slit (šterbinová), velikost měřené stopy 3 μm.

Výsledky

Boltwoodit byl zjištěn v haldovém materiálu deponovaném v prostoru odvalu šurfu č. 25 (obr. 1), jehož koruna byla během 80. let minulého století částečně odtěžena a rozvezena. Boltwoodit nejčastěji vytváří žluté až žlutooranžové masivní krystalické agregáty, prožilky a povlaky pronikající silně hydrotermálně alterovanou porfyrickou žulou (obr. 2); obvykle vystupuje v asociaci s uranofánem. Agregáty a prožilky boltwooditu se zřetelným perletovým leskem (obr. 3) jsou složené z velmi jemných jehlicovitých krystalů (obr. 4) uspořádaných kolmo na stěny trhlin. Ojedinele byl nalezen i vzorek s alterovanými úlomky uraninitu tmelenými krystalickými agregáty boltwooditu, v jehož dutinách byly pozorovány radiálně uspořádané krystaly boltwooditu o délce do 2 mm.

Rentgenová prášková data boltwooditu (tab. 1) jsou v

Tabulka 1 Rentgenová prášková data boltwooditu z Kladské

<i>I</i> _{rel.}	<i>d</i> _{obs.}	<i>d</i> _{calc.}	<i>I</i> _{calc.}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>I</i> _{rel.}	<i>d</i> _{obs.}	<i>d</i> _{calc.}	<i>I</i> _{calc.}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
100	6.80	6.82	100	1	0	0	3	2.348	2.344	4	-3	0	1
6	6.40	6.42	29	0	0	1	3	2.216	2.213	3	-1	0	3
8	5.46	5.43	22	-1	0	1	2	2.206	2.208	10	0	3	1
5	4.74	4.75	27	0	1	1	1	2.156	2.158	3	-1	3	1
4	4.32	4.30	16	-1	1	1	3	2.134	2.136	1	-3	0	2
3	3.52	3.53	26	0	2	0	2	2.113	2.111	4	-1	1	3
50	3.40	3.40	18	-2	0	1	1	2.081	2.083	1	2	0	2
1	3.21	3.21	1	0	0	2	1	2.042	2.044	6	-3	1	2
2	3.13	3.13	38	1	2	0	2	1.997	1.998	7	2	1	2
1	3.08	3.07	5	0	2	1	1	1.955	1.952	7	-3	2	1
1	2.958	2.958	13	-1	2	1	2	1.907	1.905	3	1	0	3
15	2.915	2.922	33	0	1	2	1	1.899	1.897	10	0	3	2
1	2.711	2.716	1	-2	0	2	1	1.877	1.874	3	-1	2	3
1	2.693	2.692	2	1	2	1	1	1.825	1.827	1	-3	2	2
2	2.654	2.651	1	1	0	2	2	1.765	1.763	4	0	4	0
2	2.549	2.548	6	2	1	1	1	1.700	1.700	1	0	4	1
2	2.527	2.535	7	-2	1	2	1	1.630	1.632	2	2	0	3

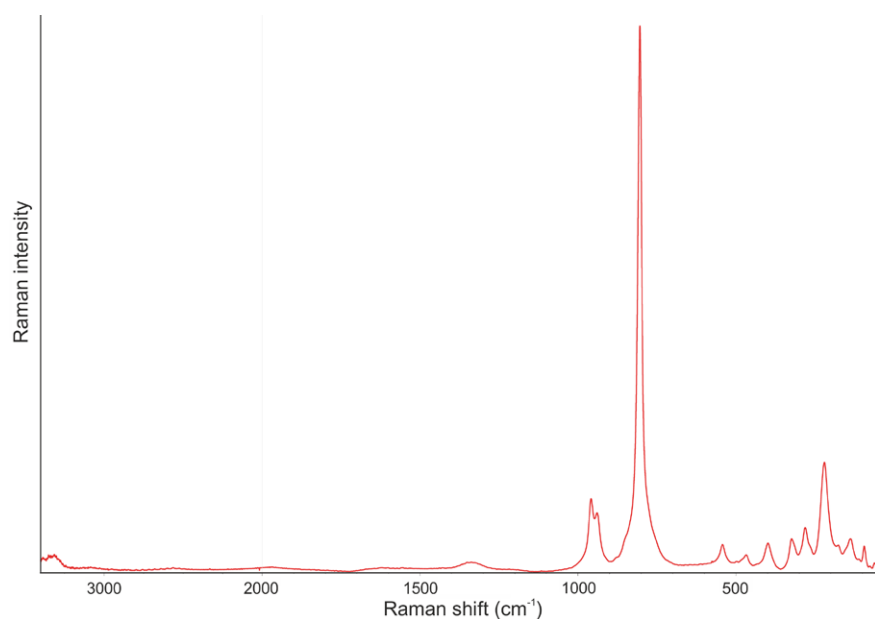
Tabulka 2 Parametry základní cely boltwooditu (pro monoklinickou prostorovou grupu P2₁/m)

		<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	β [°]	<i>V</i> [Å ³]
Kladská	tato práce	7.072(7)	7.060(4)	6.654(6)	105.06(7)	320.8(5)
Rössing, Namibia	single-crystal; (Burns 1998)	7.0772(8)	7.0597(8)	6.6479(7)	104.982(2)	320.9(1)
Rössing, Namibia	single-crystal; RUFF (Lafuente et al. 2015)	7.058(4)	7.045(3)	6.629(3)	105.38(1)	317.8(7)
syntetický	Vochten et al. (1997)	7.0316(8)	7.0668(2)	6.6633(2)	105.862(6)	318.5

Tabulka 3 Chemické složení boltwooditu z Kladské

	mean	1	2	3	4	5	6	7
K ₂ O	7.25	7.86	7.43	7.45	7.28	7.24	6.89	6.62
PbO	2.24	2.32	1.86	1.99	1.84	1.87	1.97	3.84
SiO ₂	15.02	15.09	14.99	14.83	15.33	15.01	15.19	14.70
UO ₃	68.78	68.32	70.55	69.32	68.13	69.51	67.66	68.00
H ₂ O*	9.01	9.05	8.99	8.90	9.19	9.00	9.11	8.81
total	102.30	102.63	103.80	102.49	101.77	102.62	100.81	101.96
K	0.616	0.664	0.632	0.641	0.606	0.615	0.578	0.574
Pb	0.040	0.041	0.033	0.036	0.032	0.034	0.035	0.070
Σ	0.656	0.706	0.666	0.677	0.638	0.649	0.613	0.644
U	0.962	0.951	0.989	0.982	0.934	0.973	0.936	0.972
Si	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
H	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
H ₂ O	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

Mean - průměr sedmi bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi Si = 1 apfu; H₂O* - obsah vypočtený na základě ideálního vzorce boltwooditu (1 OH ve skupině SiO₃OH a 1.5 H₂O).



Obr. 5 Raman spektrum boltwooditu z Kladské.

souladu s teoretickými práškovými daty, vypočítanými na základě strukturálních parametrů (Burns 1998). Zpřesněné parametry jeho základní cely jsou v tabulce 2 porovnány s publikovanými údaji pro tuto minerální fázi.

Při studiu chemické složení boltwooditu (tab. 3) bylo vedle obsahů K, U a Si určeno i minoritní zastoupení Pb (do 3.84 hm. %, 0.07 apfu). Z výsledků analýz vyplývá jistý deficit v obsahu kationtů (K, Pb) v mezivrstvi krystalové struktury, zjištěny zde byly obsahy jen v rozmezí 0.61 - 0.71 apfu K+Pb. Obdobný deficit v mezivrstvi uvádí Burns (1998) pro Na-obsahující boltwoodit: 0.82 - 0.85 apfu (K+Na+Ca). Empirický vzorec boltwooditu z Kladské (průměr sedmi bodových analýz) je možno na bázi Si = 1 apfu vyjádřit jako (K_{0.62}Pb_{0.04})_{Σ0.66}(UO₃)_{2/0.96}(SiO₃OH)_{1.00}·1.5H₂O.

Ramanovo spektrum studovaného vzorku (obr. 5) odpovídá publikovaným Ramanovým spektrům boltwooditu (Frost et al. 2006) a je blízké publikovaným

infračerveným spektrům přírodního a syntetického boltwooditu (Plesko et al. 1992; Vochten et al. 1997; Čejka 1999; Chernorukov, Kortikov 2001; Frost et al. 2006; Lehmann et al. 2008; Chukanov 2014; Chukanov, Chervonnyi 2016). Z publikovaných dat jsou patrné určité rozdíly v „pokusné“ interpretaci IR a Ramanových spekter boltwooditu, což může být mimo jiné podmíněno tím, že pásy valenčních vibrací uranylu (UO₂)²⁺ a iontů (SiO₃OH)³⁻ se vyskytují ve stejné oblasti vlnočtů a mohou se překrývat. Proto pro účely interpretace byly z vybraných, v úvahu připadajících vlnočtů pásů mezi 750 a 950 cm⁻¹, vypočteny přibližné délky vazeb U-O v uranylu u jednotlivých publikovaných i námi studovaných vzorků (Bartlett, Cooney 1989) a porovnány s délkami vazeb U-O v uranylu, stanovenými rentgenovou strukturální analýzou (Burns 1998). V podstatě šlo o možné přiřazení některého slabého Ramanova pásu antisymetrické valenční vibraci uranylu ν_3 (UO₂)²⁺ aktivované možným snížením symetrie skupiny uranylu. Velmi intenzivní Ramanův pás u 804 cm⁻¹ zcela evidentně přísluší symetrické valenční vibraci uranylu ν_1 (UO₂)²⁺. Vesměs však byly získány kratší délky vazby než odpovídá délce vazby U-O v uranylu, vyplývající z rentgenové strukturální analýzy (Burns 1998), takže přiřazení některého pásu antisymetrické valenční vibraci ν_3 (UO₂)²⁺ je problematické.

Velmi slabé pásy při 3387 a 3351 cm⁻¹ jsou přiřazeny valenčním vibracím vodíkovými vazbami vázané molekulární vody v OH a velmi slabý pás při 3313 cm⁻¹ valenčním vibracím silanolové skupiny Si-OH. Chukanov (2014) uvádí

pro dva vzorky boltwooditu infračervené pásy při 3515 a 3300 respektive 3360 a 3250 cm⁻¹. U námi studovaného vzorku se O-H...O délky vazeb pohybují přibližně v rozmezí 2.79 - 2.78 Å (Libowitzky 1999). Velmi slabý pás při 1606 cm⁻¹ přísluší deformační vibraci molekulární vody ν_2 (δ) H₂O. Chukanov (2014) uvádí infračervené pásy při 1630 a 1525 respektive 1625 a 1525 cm⁻¹. Pás při 1327 cm⁻¹ a infračervené pásy při 1420 respektive 1383 cm⁻¹ (Chukanov 2014) souvisejí s deformačními vibracemi silanolové skupiny Si-OH. Pásy slabé intenzity a ramena při 958, 938 cm⁻¹ je možno přiřadit trojnásobně degenerované antisymetrické valenční vibraci ν_3 (SiO₄)⁴⁻ zatímco pásy při 847 a 833 cm⁻¹ symetrické valenční vibraci ν_1 (SiO₄)⁴⁻. Přiřazení některého z těchto slabých pásů antisymetrické vibraci ν_3 (UO₂)²⁺ ve volném (UO₂)²⁺, neaktivní v Ramanově spektru, je problematické, protože nekoresponduje se symetrickou valenční vibrací ν_1 (UO₂)²⁺

($\nu_1 = 0.94\nu_3$ resp. $0.89\nu_3 + 21 \text{ cm}^{-1}$; Čejka 1999) a z nich odvozenou délkou vazby U-O v uranylu, která se liší od dat z rentgenové strukturní analýzy (Burns 1998). Velmi intenzivní pás při 804 cm^{-1} zcela jednoznačně přísluší symetrické valenční vibraci $\nu_1 (\text{UO}_2)^{2+}$. Délka vazby U-O v uranylu, vypočtená z vlnočtu 804 cm^{-1} (Bartlett, Cooney 1989) 1.807 \AA odpovídá délce této vazby $1.802(9)$ a $1.812(9) \text{ \AA}$, stanovené rentgenovou strukturní analýzou (Burns 1998). Pás při 770 cm^{-1} může souviset se symetrickou valenční vibrací $\nu_1 (\text{SiO}_4)^{4-}$ nebo libračním modem molekulární vody. Slabé pásy při $542, 496, 483, 435$ a 423 cm^{-1} byly přiřazeny k rozštěpené trojnásobně degenerované antisymetrické valenční vibraci $\nu_4 (\delta) (\text{SiO}_4)^{4-}$ a slabé pásy při 398 a 321 cm^{-1} k rozštěpené dvojnásobně degenerované deformační vibraci $\nu_2 (\delta) (\text{SiO}_4)^{4-}$. Pásy při $280, 262$ a 220 cm^{-1} souvisí s rozštěpenou dvojnásobně degenerovanou deformační vibrací $\nu_2 (\delta) (\text{UO}_2)^{2+}$. K mřížkovým modům byly přiřazeny pásy při $180, 152, 136, 110, 93, 75$ a 60 cm^{-1} .

Závěr

V materiálu z opuštěného uranového ložiska Kladská ve Slavkovském lese byl zjištěn výskyt vzácného silikátu uranylu, boltwooditu. Jde o první jednoznačný výskyt tohoto minerálního druhu v České republice; publikované nálezy z Olší a jáchymovského rudního revíru nejsou podloženy analytickými daty. Vznik a výskyt boltwooditu na uranovém ložisku Kladská je patrně omezen na výskyt granitických a pegmatitických hornin, ze kterých bylo uvolněno značné množství alkálií, zejména draslíku, v průběhu kontaktu s pravděpodobně pozdně hydrotermálními, částečně smíšenými fluidy, ze kterých boltwoodit s uranofánem následně krystalizovaly.

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat za spolupráci při laboratorním studiu L. Vrtiškoví z Národního muzea (Praha). Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (cíl DKRVO 2016/01, 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. Molec. Struct.* 193, 295-300.
- Burns P.C. (1998) The structure of boltwoodite and implications of solid solution toward sodium boltwoodite. *Can. Mineral.* 36, 1069-1075.
- Čejka J. (1999) Infrared spectra and thermal analysis of the uranyl minerals. *Rev. Mineral.* 38, 521-622.
- Frondel C., Ito J. (1956) Boltwoodite, a new uranium silicate. *Science* 124, 931.
- Frost R. L., Čejka J., Weier M. L., Martens W. (2006) Molecular structure of the uranyl silicates - a Raman spectroscopic study. *J. Raman Spectroscopy* 37, 538-551.
- Chernorukov N. G., Kortikov V. E. (2001) $\text{Na}(\text{HSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O})$. *Radiochemistry* 43, 229-232.
- Chukanov N. V. (2014) Infrared spectra of mineral species, Extended library. Vol. 1, p. 385, Springer.
- Chukanov N. V., Chervonnyi A. D. (2016) Infrared spectroscopy of minerals and related compounds. p. 355, 356, Springer.
- Kolektiv (2003) Rudné a uranové hornictví České republiky. *Anagram, Ostrava*.
- Lafuente B., Downs R.T., Yang H., Stone N. (2015) The power of databases: the RRUFF project. In: *Highlights in Mineralogical Crystallography*, Armbruster T., Daniš R.M. (eds.) Berlin, Germany, W. De Gruyter, 1-30.
- Laugier J., Bochu B. (2004) LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray experiments. *ENSP/Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Grenoble, France*.
- Lehmann S., Geipel G., Foerstendorf H., Bernhard G. (2008) Syntheses and spectroscopic characterization of uranium(VI) silicate minerals. *J. Radioanalytic. Nuclear Chem.* 275, 633-642.
- Libowitzky E. (1999) Correlation of O-H stretching frequencies and O-H...O hydrogen bond lengths in minerals. *Monat. Chem.* 130, 1047-1059.
- Lussier A. J., Lopez R. A. K., Burns, P. C. (2016) A revised and expanded structure hierarchy of natural and synthetic hexavalent uranium compounds. *Can. Mineral.* 54, 177-283.
- Ondruš P., Veselovský F., Gabašová A., Hloušek J., Šrein V. (2003) Supplement to secondary and rock-forming minerals of the Jáchymov ore district. *J. Czech Geol. Soc.* 48, 149-155.
- Pauliš P., Babka K., Sejkora J., Škácha P. (2016) Uranové minerály České republiky a jejich nejvýznamnější naleziště. 1-557, Kuttna, Kutná Hora.
- Pauliš P., Ševců J., Novotný J., Rendl J. (1998) Sekundární minerály uranu z uranového ložiska Kladská. *Minerál* 6, 416-418.
- Pauliš P., Ševců J., Novotný J., Rendl J. (1999) Saléit a minerál izomorfní řady fosfuranlylit-yingjiangitové z uranového ložiska Kladská u Mariánských Lázní. *Věst. Čes. geol. Úst.* 74, 1, 47-49.
- Plesko E. P., Scheetz B. E., White W. B. (1992) Infrared vibrational characterization and synthesis of a family of hydrous alkali uranyl silicates and hydrous uranyl silicates. *Am. Mineral.* 77, 431-437.
- 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.
- Sejkora J. (1993) Oxidické minerály bismutu v České republice. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 1, 64-68.
- Stohl F. V., Smith D. K. (1981) The crystal chemistry of the uranyl silicate minerals. *Am. Mineral.* 66, 610-625.
- Šíkola D. (2001) Přehled mineralogických výzkumů rudního pole Rožná - Olší. *Minerál* 9, 2, 113-118.
- Veselý T., Šuráň J. (1982) Malá uranová ložiska krystalinika Českého masívu, I. část: Oblast západních Čech. *Geol. Hydrometalurg. uranu* 6, 1, 3-34.
- Vochten R., Blaton B., Peeters O., Van Springel K., Van Haverbeke L. (1997) A new method of synthesis of boltwoodite and of formation of sodium boltwoodite, uranophane, sklodowskite and kasolite from boltwoodite. *Can. Mineral.* 35, 735-741.