

Ojedinělý výskyt bayleyitu, $Mg_2[(UO_2)(CO_3)_3] \cdot 18H_2O$, z Jáchymova

Unique occurrence of bayleyite, $Mg_2[(UO_2)(CO_3)_3] \cdot 18H_2O$, from Jáchymov

Věnováno památce RNDr. Jana Hlouška (10. 3. 1950 - 27. 4. 2014)

PAVEL ŠKÁCHA^{1,3)*}, JAKUB PLÁŠIL²⁾, JIŘÍ SEJKORA³⁾, JIŘÍ ČEJKA³⁾, RADEK ŠKODA⁴⁾
A NICOLAS MEISSER⁵⁾

¹⁾Hornické muzeum Příbram, nám. Hynka Klíčky 293, 261 01 Příbram VI, Česká republika;
*e-mail: skacha-p@muzeum-pribram.cz

²⁾Fyzikální ústav AV ČR v.v.i., Na Slovance 2, 182 21 Praha 8, Česká republika

³⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice, Česká republika

⁴⁾Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika

⁵⁾Musée de Géologie and Laboratoire des Rayons-X, Institut de Minéralogie et de Géochimie, UNIL, Anthropole, CH-1015 Lausanne-Dorigny, Switzerland

ŠKÁCHA P., PLÁŠIL J., SEJKORA J., ČEJKA J., ŠKODA R., MEISSER N. (2014) Ojedinělý výskyt bayleyitu, $Mg_2[(UO_2)(CO_3)_3] \cdot 18H_2O$, z Jáchymova. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 22, 2, 240-247. ISSN 1211-0329.*

Abstract

A rare supergene uranyl carbonate mineral, bayleyite, was found on a single specimen originated from the 3rd level of the Barbora shaft, the Jáchymov ore district, Czech Republic. Bayleyite occurs there as a yellow, very small, imperfect crystals of glassy lustre forming crystalline aggregates up to 3 mm on a small fragment of the rock. Liebigite, schröckingerite, rabbitite and natrozippeite were found in the mineral association. According to single-crystal X-ray data bayleyite is monoclinic, space group $P2_1/a$, with $a = 26.535(1)$, $b = 15.244(2)$, $c = 6.497(3)$ Å, $\beta = 92.942(10)$, and $V = 2624.5(13)$ Å³. Crystal structure was refined to $R_1 = 2.68\%$ on the basis of 5008 unique observed reflections [$I_{obs} > 3\sigma(I)$] collected on a Oxford Diffraction Gemini diffractometer with an Atlas CCD detector and MoK α radiation. Chemical analyses of bayleyite yielded the average composition MgO 12.68, FeO 0.06, Al₂O₃ 0.05, SiO₂ 0.45, UO₃ 51.97, CO₂ 21.27, H₂O 29.46, total 115.94 wt. % corresponding to the empirical formula $(Mg_{1.73} Al_{0.01} Fe_{0.01})_{\Sigma 1.75} (UO_2)_{1.00} [(CO_3)_{3.266} (SiO_4)_{0.04}] \cdot 18H_2O$ calculated on the basis of U = 1 apfu (CO₃ content derived from the charge-balance). Raman spectrum of bayleyite is dominated by the symmetric stretching vibration of UO₂²⁺ ion, and stretching and bending modes of planar CO₃ groups. Inferred uranyl bond-lengths and possible hydrogen bond lengths obtained from the Raman frequencies of corresponding vibrations, based on the empirical relations, are consistent with values from the refined structure.

Key words: bayleyite, uranyl carbonate, crystal structure, electron microprobe data, Raman spectroscopy, Jáchymov
Obdrženo: 2. 9. 2014; přijato: 7. 11. 2014

Úvod

Bayleyit, monoklinický hydrát uranyltrikarbonátu dihydročnatého, je poměrně vzácným supergenním minerálem šestimocného uranu, vznikajícím oxidačně-hydratačním zvětráváním primárních U-rud za přítomnosti rozpuštěného CO₂ ve vodných roztocích (Plášil 2014). Bayleyit byl původně popsán z lokality Hillside Mine v Arizoně (USA) Axelrodem et al. (1951) a je znám z řady lokalit v USA (Arizona, Colorado, New Mexico, Utah), kde často doprovází další uranyltrikarbonáty jako např. andersonit, liebigit či schröckingerit. V Evropě je popisován také z několika lokalit, nicméně četnost výskytů a vzhled ukázek je o poznání horší, než ze severoamerických lokalit. Z jáchymovského rudního revíru nebyl dosud bayleyit popsán, ačkoliv jáchymovské doly poskytly celou řadu ukázek chemicky velmi rozličných minerálů skupiny uranylkarbonátů. Bayleyit byl v Jáchymově nalezen až nedávno, a to na jediném vzorku pocházejícím ze šachty Barbora. Jeho detailní mineralogický popis je náplní předkládaného článku.

Metodika výzkumu

Povrchová morfologie vzorků byla sledována v dopadajícím světle pomocí optického mikroskopu Zeiss Stemi 2000-C (Hornické muzeum Příbram); její detaily pak v obrazu sekundárních elektronů na elektronovém scanovacím mikroskopu Hitachi S3700-N (Národní muzeum, Praha).

Chemické složení bayleyitu z Jáchymova a z lokality Grimsel (kanton Bern, Švýcarsko) bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta, MU Brno) za podmínek: vlnové disperzní analýza, napětí 15 kV, proud 4 nA, průměr svazku 8 μm, standardy: andradit (Ca, Fe), SrSO₄ (S), sanidin (Si, Al, K), MgAl₂O₄ (Mg) a U (U). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985). Vyšší sumy chemických analýz po dopočtu teoretického množství H₂O a CO₂ jsou vyvolány částečnou dehydratací studovaného materiálu v komoře elektronového mikroanalýzátoru.

Monokrystalová difrakční data bayleyitu z Jáchymova

byla získána na difraktometru Oxford Diffraction Gemini s CCD detektorem Atlas (Fyzikální ústav AV ČR, v.v. i. Praha) za použití kolimovaného, monochromatizovaného MoK α záření. Krystal bayleyitu, o velikosti 0.21 × 0.10 × 0.06 mm³, byl nalepen na skleněný vlas a snímkován. Krystalová struktura bayleyitu byla zpřesněna z monokrystalových difrakčních dat programem Jana2006 (Peřtíček et al. 2006, 2014) na základě známé struktury syntetického analogu bayleyitu (Mayer, Mereiter 1986).

Raman spektrum bayleyitu z Jáchymova bylo získáno pomocí disperzního spektrometru DXR (Thermo Scientific) spojeného s konfokálním mikroskopem Olympus s použitím objektivu zvětšujícího 100× (Fyzikální ústav AV ČR, v.v. i. Praha). Ramanovský signál byl excitován pomocí zeleného laseru ($\lambda = 532$ nm) a zachycován CCD detektorem. Expoziční doba činila 20 s, 32 expozic, výkon laseru byl omezen na 3.0 mW.

Charakteristika výskytu bayleyitu

Nález vzorku bayleyitu byl učiněn na překopu 3. patra šachty Barbora, v blízkosti jámy Jiřina v západní části jáchymovského rudního revíru (Krušné hory, Česká republika). Bayleyit byl nalezen na počvě chodby. Minerál tvoří na vzorku o velikosti cca 5 × 4 × 1 cm až 3 mm velké agregáty žluté barvy, složené z drobných, nedokonale vyvinutých krystalů s typickým skelným leskem (obr. 1, 2). Bayleyit je svým vzhledem velmi podobný liebigitu, od kterého se liší zejména světle žlutou barvou se zelenkavým tónem. Bayleyit byl nalezen v asociaci s dalšími karbonáty a sirany uranu, a to se schrockeritem, liebigitem, rabbititem a natrozipteitem. V okolí výskytu se velmi hojně vyskytoval sádrovec. Prostředí, ve kterém popisovaný vzorek s bayleyitem vznikl, by se dalo označit za vlhké. V blízkém okolí nálezů nebyl zjištěn žádný zdroj U v podobě primární mineralizace představované uraninitem. Popisovaná minerální asociace s výskytem sulfátů a karbonátů uranu vznikala recentně v prostředí opuštěného důlního díla za dobu cca 50 let od ukončení těžby v této části ložiska, v délce okolo 20 m na izolovaných kamenech ležících na počvě překopu. Předpokládáme, že uran byl na místo krystalizace přinesen v podobě mobilních uranyl-karbonátových komplexů ve vodných roztocích. V takovém případě může být zdrojem U (resp. UO₂²⁺) například podrcený jemný prach ve značné vzdálenosti od místa výskytu supergenní mineralizace.

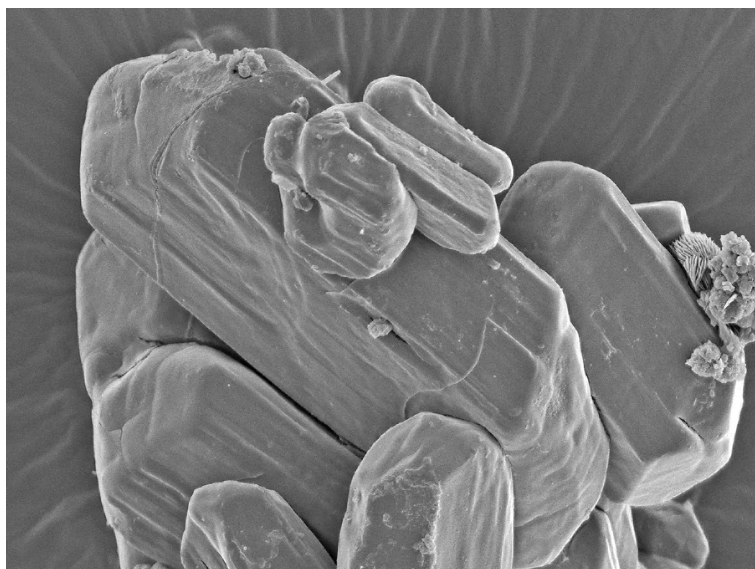


Obr. 1 Žluté srostlice nedokonale vyvinutých krystalů bayleyitu z Jáchymova. Šířka obrázku 2.5 mm, foto P. Škácha.

Chemické složení bayleyitu z Jáchymova a srovnání s výskytem na lokalitě Grimsel (Švýcarsko)

Při studiu chemického složení bayleyitu z Jáchymova (tab. 1) byly v kationtové pozici zjištěny vedle dominantního Mg pouze minoritní Al (do 0.01 *apfu*) a Fe (do 0.01 *apfu*). V aniontové pozici byly zjištěny zvýšené obsahy Si⁴⁺ (do 0.04 *apfu*) a S⁶⁺ v množství pohybujícím se okolo detekčního limitu stanovení. Empirický vzorec studovaného bayleyitu z Jáchymova (průměr 4 bodových analýz) lze na bázi U = 1 *apfu* vyjádřit jako (Mg_{1.73}Al_{0.01}Fe_{0.01})_{Σ1.75}(UO₂)_{1.00}[(CO₃)_{2.66}(SiO₄)_{0.04}] · 18H₂O (obsah CO₃ byl dopočítán na základě nábojového vyrovnání).

Chemické složení bayleyitu ze švýcarské lokality Grimsel, který byl použit pro srovnání, je výrazně pestřejší (tab. 1). V kationtové pozici se vedle dominantního Mg (1.52 - 1.91 *apfu*) uplatňují zejména Ca (0.05 - 0.12 *apfu*), Na



Obr. 2 Nedokonale vyvinuté sloupcovité krystaly bayleyitu srůstají do náhodných srostlic. Šířka obrázku 100 μm, BSE foto J. Sejkora.

Tabulka 1 Chemické složení bayleyitu z Jáchymova a z lokality Grimsel (hm. % oxidů)

	Jáchymov					Grimsel		
	mean	1	2	3	4	mean	1	2
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.15	0.31
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.38	0.31	0.45
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.76	0.47	1.04
MgO	12.68	13.54	12.45	12.12	12.59	11.07	12.96	9.18
Al ₂ O ₃	0.05	0.05	0.09	0.00	0.00	0.62	0.83	0.41
FeO	0.06	0.00	0.00	0.14	0.12	0.00	0.00	0.00
SiO ₂	0.45	0.42	0.47	0.53	0.38	1.83	1.84	1.81
SO ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.29	1.14	1.44
CO ₂ (calc.)	21.27	21.85	21.24	20.57	21.41	16.04	18.49	13.59
UO ₃	51.97	49.92	54.08	51.57	52.32	45.48	48.15	42.80
H ₂ O*	29.46	28.30	30.65	29.23	29.66	25.78	27.30	24.26
total	115.94	114.09	118.98	114.15	116.51	103.47	111.64	95.30
Na ⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.047	0.028	0.067
K ⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.052	0.039	0.064
Ca ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.087	0.050	0.124
Mg ²⁺	1.734	1.925	1.634	1.667	1.708	1.716	1.910	1.522
Al ³⁺	0.007	0.000	0.000	0.015	0.013	0.000	0.000	0.000
Fe ²⁺	0.005	0.000	0.000	0.011	0.009	0.000	0.000	0.000
Σ M	1.746	1.925	1.634	1.693	1.730	1.902	2.027	1.777
Si ⁴⁺	0.041	0.040	0.041	0.049	0.034	0.192	0.182	0.202
S ⁶⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.102	0.085	0.120
Σ T	0.041	0.040	0.041	0.049	0.034	0.294	0.267	0.322
C ⁴⁺	2.662	2.844	2.552	2.592	2.659	2.279	2.495	2.064
U ⁶⁺	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
H ₂ O	17.999	18.000	17.995	17.999	18.000	18.001	18.002	18.000

H₂O* - obsah vypočtený na bázi teoretického obsahu 18 H₂O v bayleyitu; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi U = 1 *apfu*, obsah CO₂ byl dopočítán s ohledem na nábojové vyrovnání.

(0.03 - 0.07) a K (0.04 - 0.06 *apfu*). V aniontové pozici byly zjištěny výrazně zvýšené obsahy Si⁴⁺ (do 0.20 *apfu*) a S⁶⁺ (do 0.12 *apfu*). Empirický vzorec bayleyitu z lokality Grimsel (průměr ze dvou bodových analýz) lze na bázi U = 1 *apfu* vyjádřit jako (Mg_{1.72}Ca_{0.09}K_{0.05}Na_{0.05}Σ_{1.91}(UO₂)_{1.00}[(CO₃)_{2.28}(SiO₄)_{0.19}(SO₄)_{0.10}]-18H₂O (obsah CO₃ byl dopočítán na základě nábojového vyrovnání).

Zajímavé je, že bayleyit z Jáchymova nepříliš odráží jinak pestrou geochemii, jíž se ostatní supergenní minerály z této lokality vyznačují. Naopak bayleyit z Grimselu ukázal nepoměrně pestřejší chemické složení, což je dáno pravděpodobně tím, že vzorky pocházejí přímo z puklin v žule, kdežto bayleyit v Jáchymově narůstal na osamocený vzorek nalezený na počvě důlní chodby.

Tabulka 2 Krystalografické údaje a detaily zpřesnění krystalové struktury pro bayleyit z Jáchymova

Strukturální vzorec	Mg ₂ [(UO ₂)(CO ₃) ₃](H ₂ O) ₁₈
Prostorová grupa	<i>P2₁/a</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	26.535(1), 15.244(2), 6.497(3)
α, β, γ [°]	90, 92.942(10), 90
<i>V</i> (Å ³)	2624.5(13)
<i>Z</i>	4
Hustota (calc.) [g/cm ³]	2.062
Abs. koeficient μ (mm ⁻¹), typ korekce	6.34, multiscan
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.628/1
Velikost krystalu [mm ³]	0.212 × 0.095 × 0.058
<i>F</i> ₀₀₀	1576
RTG záření, λ [Å]	MoKα, 0.71073
Úhlový rozsah měření [°]	3.1–29.5
Rozsah <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-6 < <i>h</i> < 8, -20 < <i>k</i> < 20, -36 < <i>l</i> < 34
Typ měření, šíře framu [°], expoziční doba [s]	ω, 1.0, 100
Reflexí měřeno celkem	23745
Reflexí nezávislých/pozorovaných [<i>I</i> _{obs} > 3σ(<i>I</i>)]	6498/5008
Kompletnost dat do θ _{max} [%], <i>R</i> _{int}	0.90, 0.037
Počet parametrů, restraints, constraints	399, 28, 32
Váhové schéma	σ, w = 1/(σ ² (<i>I</i>) + 0.004/ <i>I</i> ²)
<i>R</i> ₁ , w <i>R</i> ₂ (obs)	0.0268, 0.0515
<i>R</i> ₁ , w <i>R</i> ₂ (all)	0.0450, 0.0568
Goodness-of-fit (S) (obs/all)	1.26/1.21
Diferenční fourierské max./min. [e/Å ³]	1.48/ -1.10

Tabulka 3 Zpřesněné pozice atomů a ekvivalentních atomových teplotních faktorů (U_{eq} v Å²) pro bayleyit z Jáchymova

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Okupance
U1	-0.165031(5)	0.021229(9)	-0.48773(2)	0.01685(4)	
Mg1	0	0	0	0.0230(6)	
Mg2	-0.5	0	0	0.0244(6)	
Mg3	-0.23874(5)	0.28487(9)	-0.02198(19)	0.0245(4)	
C1	-0.27176(13)	0.0283(3)	-0.4351(6)	0.0239(12)	
C2	-0.11500(14)	-0.1473(3)	-0.4902(6)	0.0258(13)	
C3	-0.10819(14)	0.1813(3)	-0.5425(6)	0.0214(12)	
O1	-0.17674(10)	0.01357(18)	-0.7604(4)	0.0286(9)	
O2	-0.15285(10)	0.02863(18)	-0.2152(4)	0.0277(9)	
O3	-0.24461(10)	0.09676(18)	-0.4637(5)	0.0326(10)	
O4	-0.24733(10)	-0.04476(18)	-0.4395(5)	0.0324(10)	
O5	-0.31816(9)	0.03219(18)	-0.4101(5)	0.0327(10)	
O6	-0.16292(9)	-0.13690(18)	-0.4591(4)	0.0291(9)	
O7	-0.09140(9)	-0.07386(18)	-0.5218(4)	0.0260(9)	
O8	-0.09512(11)	-0.2200(2)	-0.4934(6)	0.0555(14)	
O9	-0.08700(9)	0.10400(18)	-0.5314(4)	0.0238(8)	
O10	-0.15650(9)	0.18001(17)	-0.5207(4)	0.0253(9)	
O11	-0.08395(10)	0.24994(18)	-0.5710(4)	0.0314(9)	
O12	0.00223(10)	0.0693(2)	0.2725(4)	0.0351(10)	
O13	-0.02720(12)	0.1080(2)	-0.1578(5)	0.0372(11)	
O14	-0.07221(10)	-0.0418(2)	0.0560(5)	0.0339(11)	
O15	-0.47543(13)	0.1194(2)	0.1124(5)	0.0411(12)	
O16	-0.56723(10)	0.0609(2)	-0.1033(5)	0.0304(9)	
O17	-0.46951(12)	0.0290(2)	-0.2736(5)	0.0370(11)	
O18	-0.2350(2)	0.4185(4)	-0.0864(10)	0.0412(11)*	0.530(6)
O19	-0.2130(3)	0.3964(5)	-0.1547(11)	0.0412(11)*	0.470(6)
O20	-0.3114(3)	0.3053(7)	0.0828(11)	0.0335(10)*	0.456(9)
O21	-0.3066(2)	0.3458(6)	0.0443(9)	0.0335(10)*	0.544(9)
O22	-0.2461(3)	0.1538(5)	0.0637(12)	0.0434(12)*	0.528(10)
O23	-0.2651(4)	0.1704(5)	0.1179(13)	0.0434(12)*	0.472(10)
O24	-0.1701(2)	0.2591(5)	-0.1363(10)	0.0395(11)*	0.541(7)
O25	-0.1736(2)	0.2124(6)	-0.0754(12)	0.0395(11)*	0.459(7)
O26	-0.20505(12)	0.3180(2)	0.2588(5)	0.0363(11)	
O27	-0.27042(12)	0.2540(2)	-0.3062(5)	0.0396(11)	
O28	-0.15180(13)	0.5221(2)	0.0094(5)	0.0440(12)	
O29	-0.59816(11)	0.0728(2)	-0.5159(5)	0.0315(10)	
O30	-0.48897(11)	0.1837(2)	-0.4897(5)	0.0399(11)	
O31	-0.07149(13)	0.2541(2)	0.0071(5)	0.0428(12)	
O32	-0.14790(17)	0.6487(3)	-0.2995(6)	0.0670(16)	
O33	-0.4136(3)	0.2473(4)	-0.0575(10)	0.132(3)	
H1	0.0263(16)	0.073(3)	0.358(7)	0.0527*	
H2	-0.0238(15)	0.080(3)	0.327(7)	0.0527*	
H3	-0.0406(18)	0.106(3)	-0.274(6)	0.0558*	
H4	-0.0392(18)	0.152(3)	-0.100(7)	0.0558*	
H5	-0.0975(16)	-0.017(3)	-0.009(7)	0.0508*	
H6	-0.0789(18)	-0.063(3)	0.169(6)	0.0508*	
H7	-0.4766(18)	0.133(3)	0.232(6)	0.0494*	
H8	-0.4532(16)	0.145(3)	0.070(8)	0.0494*	
H9	-0.5921(15)	0.035(3)	-0.053(7)	0.0456*	
H10	-0.5734(17)	0.063(3)	-0.225(5)	0.0456*	
H11	-0.4501(17)	-0.003(3)	-0.335(8)	0.0555*	
H12	-0.4750(19)	0.076(3)	-0.336(7)	0.0555*	
H13	-0.2178(18)	0.350(3)	0.328(7)	0.0545*	
H14	-0.1926(18)	0.278(3)	0.337(7)	0.0545*	
H15	-0.2657(19)	0.206(3)	-0.368(8)	0.0594*	
H16	-0.2941(17)	0.277(3)	-0.374(7)	0.0594*	
H17	-0.157(2)	0.534(4)	0.136(6)	0.066*	
H18	-0.146(2)	0.571(3)	-0.048(8)	0.066*	

H19	-0.6263(14)	0.049(3)	-0.533(7)	0.0473*
H20	-0.6007(17)	0.132(2)	-0.545(7)	0.0473*
H21	-0.4677(16)	0.221(3)	-0.476(7)	0.0479*
H22	-0.5170(15)	0.215(3)	-0.500(7)	0.0479*
H23	-0.069(2)	0.252(4)	0.132(6)	0.0642*
H24	-0.063(2)	0.300(3)	-0.036(8)	0.0642*
H25	-0.152(2)	0.610(4)	-0.410(8)	0.1006*
H26	-0.130(2)	0.692(4)	-0.362(9)	0.1006*
H27	-0.388(3)	0.197(5)	-0.086(17)	0.1977*
H28	-0.431(4)	0.276(6)	-0.171(12)	0.1977*

*-atom zpřesněn pouze s izotropním teplotním parametrem

Tabulka 4 Anizotropní atomové teplotní faktory pro bayleyit z Jáchymova

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
U1	0.01511(7)	0.01918(8)	0.01637(7)	-0.00030(6)	0.00186(4)	0.00272(6)
Mg1	0.0185(8)	0.0321(12)	0.0185(10)	0.0023(8)	0.0019(7)	0.0001(7)
Mg2	0.0243(9)	0.0260(11)	0.0234(11)	0.0008(8)	0.0039(7)	0.0004(7)
Mg3	0.0266(7)	0.0277(8)	0.0193(7)	0.0043(6)	0.0006(5)	-0.0019(6)
C1	0.0202(18)	0.029(2)	0.023(2)	0.0036(18)	0.0017(14)	0.0025(17)
C2	0.0211(19)	0.024(2)	0.033(2)	0.0014(18)	0.0038(16)	0.0020(17)
C3	0.0234(19)	0.023(2)	0.018(2)	0.0015(17)	0.0002(15)	-0.0012(16)
O1	0.0316(14)	0.0376(17)	0.0163(14)	-0.0049(13)	-0.0008(11)	0.0016(12)
O2	0.0319(14)	0.0386(18)	0.0127(14)	0.0020(13)	0.0010(11)	0.0008(12)
O3	0.0191(14)	0.0195(15)	0.059(2)	-0.0044(12)	0.0059(13)	-0.0001(13)
O4	0.0217(14)	0.0228(16)	0.054(2)	0.0011(12)	0.0114(13)	0.0114(13)
O5	0.0179(13)	0.0349(18)	0.0459(19)	0.0006(12)	0.0079(12)	0.0039(14)
O6	0.0223(14)	0.0227(15)	0.0428(19)	-0.0011(12)	0.0051(12)	0.0047(13)
O7	0.0199(13)	0.0226(15)	0.0359(17)	0.0010(12)	0.0049(11)	0.0018(12)
O8	0.0284(16)	0.0235(18)	0.116(3)	0.0063(14)	0.0166(18)	0.0069(18)
O9	0.0193(13)	0.0231(15)	0.0293(16)	0.0001(12)	0.0055(11)	0.0004(12)
O10	0.0172(13)	0.0243(15)	0.0345(17)	0.0026(11)	0.0034(11)	0.0062(12)
O11	0.0249(14)	0.0226(15)	0.0472(19)	-0.0061(13)	0.0061(13)	0.0027(14)
O12	0.0212(15)	0.060(2)	0.0236(17)	0.0054(15)	-0.0002(12)	-0.0135(15)
O13	0.0435(18)	0.0398(19)	0.0273(18)	0.0169(15)	-0.0082(14)	-0.0007(15)
O14	0.0203(14)	0.053(2)	0.0285(18)	0.0024(14)	0.0028(12)	0.0078(14)
O15	0.0449(19)	0.040(2)	0.040(2)	-0.0104(16)	0.0086(16)	-0.0107(16)
O16	0.0276(15)	0.0361(17)	0.0276(16)	0.0024(14)	0.0031(13)	0.0021(14)
O17	0.0436(18)	0.038(2)	0.0310(18)	0.0123(16)	0.0151(14)	0.0071(14)
O26	0.0479(19)	0.039(2)	0.0219(17)	0.0175(15)	-0.0033(14)	-0.0072(13)
O27	0.051(2)	0.037(2)	0.0292(18)	0.0175(16)	-0.0137(14)	-0.0132(14)
O28	0.0406(18)	0.049(2)	0.043(2)	-0.0012(17)	0.0085(16)	0.0018(18)
O29	0.0252(15)	0.0285(17)	0.0410(18)	-0.0014(14)	0.0023(13)	0.0030(14)
O30	0.0291(17)	0.0304(19)	0.060(2)	-0.0030(14)	-0.0005(16)	0.0020(16)
O31	0.0508(19)	0.0339(19)	0.044(2)	-0.0060(17)	0.0039(17)	0.0014(17)
O32	0.102(3)	0.049(3)	0.050(3)	-0.024(2)	-0.002(2)	-0.0002(18)
O33	0.151(6)	0.140(6)	0.099(4)	-0.073(5)	-0.046(4)	0.046(4)

Rentgenový difrakční výzkum bayleyitu

Základní údaje o zpřesnění krystalové struktury bayleyitu jsou uvedeny v tabulce 2; v tabulce 3 jsou pak publikovány zpřesněné pozice atomů a ekvivalentních atomových teplotních faktorů. Tabulka 4 uvádí anizotropní atomové teplotní faktory a v tabulce 5 jsou porovnány získané parametry základní cely s publikovanými údaji pro tuto minerální fázi.

Zpřesněná krystalová struktura bayleyitu z Jáchymova (obr. 3) odpovídá známé krystalové struktuře syntetického analogu publikovaného v práci Mayera a Mereitera

(1986). Zajímavá je skutečnost, že nebylo možné na základě difrakčních dat lokalizovat atomy vodíku náležející molekulám H_2O koordinovaným k jednomu ze tří Mg atomů (atom Mg3). Atomy kyslíku, které v ekvatoriální rovině oktaedru $Mg^{2+}(H_2O)_6$, vykazují poziční disorder, který lze interpretovat jako projekci dvou nezávislých oktaedrů, které jsou vzájemně vůči sobě pootočené. Identický jev byl pozorován i v případě syntetického bayleyitu (Mayer, Mereiter 1986). Na základě zpřesnění struktury bayleyitu z monokrystalových dat byl získán strukturální vzorec $Mg_2[(UO_2)(CO_3)_3] \cdot 18H_2O$, $Z = 4$.

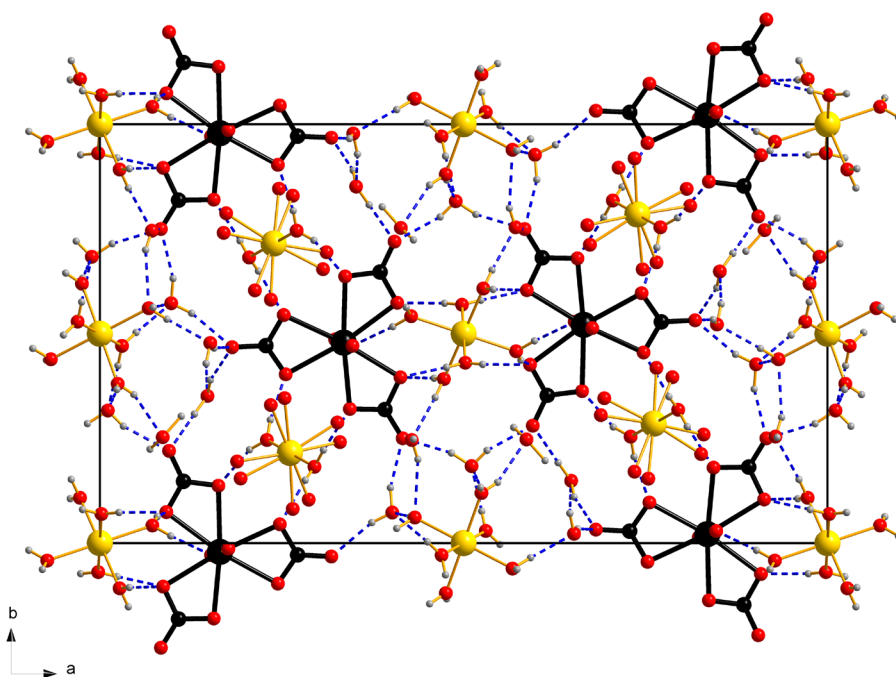
Tabulka 5 Mřížkové parametry bayleyitu (pro monoklinickou prostorovou grupu $P2_1/a$)

		a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
Jáchymov	tato práce	26.535(1)	15.244(2)	6.497(3)	92.942(10)	2624.5(13)
synt.	Mayer, Mereiter (1986)	26.560(3)	15.256(2)	6.505(1)	92.90(1)	2632.4
synt.	Zeying et al. (1985)	26.513(6)	15.235(5)	6.499(1)	92.92(2)	-

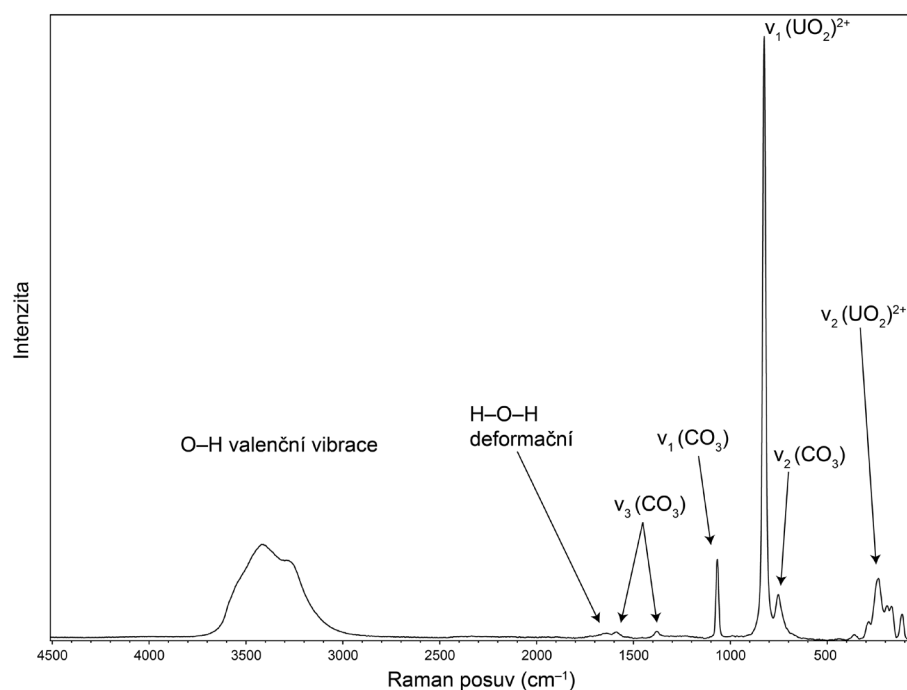
Raman spektrum bayleyitu

Raman spektrum bayleyitu z Jáchymova (obr. 4) bylo porovnáno a interpretováno s ohledem na již publikované práce o Raman spektru syntetického bayleyitu (Amayri 2002; dále v textu označeno jako „A“) a infračerveném spektru přírodního bayleyitu (Jones, Jackson 1993, JJ) a syntetického analogu bayleyitu (Amayri 2002, A; Chernorukov et al. 2009, CH). Také bylo při interpretaci spektra přírodního bayleyitu využito interpretací spekter uranyltrikarbonátů (Amayri et al. 2005; Anderson et al. 1980; Chernorukov et al. 2009; Koglin et al. 1979; Čejka 1999, 2004, 2005). Jak již bylo uvedeno, bayleyit je monoklinický, prostorová grupa $P2_1/a$ (C_{2h}^5), $Z = 4$. V krystalové struktuře vystupují tři symetricky neekvivalentní atomy Mg, jeden atom U (jako UO_2^{2+}), a tři atomy C (Mayer, Mereiter 1986; Zeying et al. 1985; tato práce).

„Volný“ uranylový ion, $(UO_2)^{2+}$, náležející bodové symetrii $D_{\infty h}$, vykazuje tři základní vibrační módy - ν_1 symetrickou valenční vibraci (aktivní v Ramanově spektru, 900 - 750 cm^{-1}), ν_2 dvojnásobně degenerovanou deformační vibraci (IČ aktivní, 300 - 200 cm^{-1}), a ν_3 antisymetrickou valenční vibraci (IČ a Raman aktivní, 1000 - 850 cm^{-1}). Dvojnásobně degenerovaná deformační vibrace se může projevovat ve dvou vzájemně kolmých rovinách kmitů a může se štěpit na dvě vibrace, pokud je uranylový ion vystaven externímu (krystalovému) poli. Snížení symetrie $D_{\infty h} \Rightarrow C_{\infty v}, C_{2v}, C_s$ zapříčiňuje aktivaci všech tří fundamentálních vibrací jak v IČ, tak i v Raman spektrech (Čejka 1999, 2004). Ve vibračním projevu rovinného aniontu $(CO_3)^{2-}$, s bodovou symetrií D_{3h} , je ze šesti normálních vi-



Obr. 3 Krystalová struktura bayleyitu z Jáchymova. Vazby v uranyl-trikarbonátové skupině jsou vyznačeny silnou černou čarou, atomy hořčíku jsou vyznačeny žlutou barvou, červená náleží kyslíku a šedá vodíku. Vodíkové vazby, v rámci základní buňky, jsou naznačeny modrou přerušovanou čarou.



Obr. 4 Ramanovo spektrum bayleyitu z Jáchymova.

brací šest fundamentálních: ν_1 (A_1), symetrická valenční vibrace (aktivní Raman) ($1115 - 1050 \text{ cm}^{-1}$); ν_2 (A_2), mimorovinná deformační vibrace (aktivní v IČ) ($880 - 835 \text{ cm}^{-1}$), ν_3 (E) dvojnásobně degenerovaná antisymetrická valenční vibrace (aktivní IČ a Raman) ($1610 - 1250 \text{ cm}^{-1}$), a ν_4 (E) dvojnásobně degenerovaná rovinná deformační vibrace (aktivní IČ a Raman) ($770 - 670 \text{ cm}^{-1}$). Při snížení symetrie z $D_{3h} \Rightarrow C_{2v}$, C_s nebo C_1 , se valenční vibrace ν_1 aktivuje také v IČ a dochází ke štěpení dříve degenerovaných vibrací ν_3 a ν_4 . Planární skupina $(\text{CO}_3)^{2-}$ může být koordinována ke kationtu, v našem případě UO_2^{2+} , buď mono-, nebo bidentátně (Čejka 1999, 2005). Pro f-prvky přechodných kovů, se štěpení ν_3 (CO_3)²⁻ děje v rozmezí $\sim 50 - 60 \text{ cm}^{-1}$ v případě monodentátního vázání, a $\sim 160 - 190 \text{ cm}^{-1}$ v případě koordinace bidentátní (Jolivet et al. 1980).

Vibrační pásy v oblasti nejvyšších pozorovaných energií (Raman: $3560, 3425, 3260$ a 3150 cm^{-1}) náležejí valenčním vibracím O-H ve strukturně neekvivalentních molekulách vody vázaných vodíkovými vazbami. Dle empirického vztahu (Libowitzky 1999) mezi energií (vlnově) a délkou vazby kmitajících atomů lze odvodit přibližné délky vodíkových vazeb ve studovaném bayleyitu. V tomto případě se délky těchto vazeb pohybují od ~ 2.7 do 3.1 \AA . V případě syntetických analogů bayleyitu byly pozorovány O-H valenční vibrace v oblasti následujících vlnově: 3441 cm^{-1} (IČ; A), 3547 a 3406 cm^{-1} (IČ; JJ), 3478 a 3429 cm^{-1} (IČ; CH).

Pozorovaný pás při 1642 cm^{-1} (tato práce) náleží ν_2 (δ) deformační vibraci H-O-H, stejně tak jako i IČ pás při 1627 cm^{-1} (A), 1619 cm^{-1} (JJ) a 1608 cm^{-1} (CH). Žádné pásy odpovídající libračním vibracím H_2O nebyly v Raman spektru pozorovány.

Vibrační pásy při 1586 a 1380 cm^{-1} náležejí rozštěpené dvojnásobně degenerované valenční vibraci ν_3 (CO_3)²⁻. Pozorovaný frekvenční rozdíl rozštěpu, $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$, ukazuje na bidentátní vazbu mezi skupinami $(\text{CO}_3)^{2-}$ a hexagonálními uranylovými bipyramidami. Pás při 1067 cm^{-1} pak náleží symetrické valenční vibraci ν_1 (CO_3)²⁻. Pás při 832 cm^{-1} byl přiřazen ν_2 mimorovinné deformační vibraci skupin $(\text{CO}_3)^{2-}$. Pozorované pásy při $752, 718$ a 665 cm^{-1}

byly přiřazeny rozštěpené dvojnásobně degenerované rovinné deformační vibraci ν_4 (CO_3)²⁻.

Žádný pás náležející antisymetrické valenční vibraci ν_3 (UO_2)²⁺ nebyl pozorován. Velmi intenzivní pás při 825 cm^{-1} náleží symetrické valenční vibraci ν_1 (UO_2)²⁺. Délka U-O vazby, odvozená na základě empirického vztahu (Bartlett, Cooney 1989), je v případě studovaného bayleyitu $\sim 1.78 \text{ \AA}$, což je v souladu s typickými délkami vazeb v uranly, koordinovaném šesti ligandy, udávanými Burnsem (1999, 2005). Pozorované délky vazeb jsou také v souladu s rentgenstrukturní analýzou (Zeying et al. 1985; Mayer, Mereiter 1986; tato práce). Ramanovy pásy při 253 a 234 cm^{-1} náležejí rozštěpené deformační vibraci ν_2 (δ) (UO_2)²⁺. Pásy pozorované v oblasti nejnižších vlnově, při $191, 166, 114$ a 59 cm^{-1} náležejí translacím a mřížkovým modům.

Supergenní, hořčíkem bohaté karbonáty uranly z Jáchymova

Je zajímavé, že hořečnaté uranlykarbonáty a mimochodem analogicky do značné míry i uranlysilikáty, jsou v Jáchymově nepoměrně vzácnější než například vápníkem bohaté supergenní minerály uranly. To je způsobeno větší rozpustností hořečnatých sloučenin, například bayleyitu, ve vodě. V tabulce 6 nalezneme přehled dosud nalezených Mg^{2+} bohatých uranlyových supergenních minerálů z jáchymovského revíru. Výskyt bayleyitu v Jáchymově je extrémně vzácný, podobně tak i albrechtschraufitu, $\text{MgCa}_4\text{F}_2[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3]_2 \cdot 17-18\text{H}_2\text{O}$ (Mereiter 2013). Minerál swartzit, $\text{CaMg}[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Mereiter 1986) nebyl dosud z Jáchymova popsán, i když jeho možný výskyt na této lokalitě není zcela vyloučen. Z Jáchymova je naproti tomu znám minerál rabbittit (Ondruš et al. 1997), $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_6(\text{OH},\text{F})_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, který sice není zcela běžný, ale vyskytl se na několika lokalitách v rámci jáchymovského revíru, většinou těsně asociující s liebigitem, $\text{Ca}_2[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, a zelleritem, $\text{Ca}[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, nežádnakdy bohatým Mg^{2+} (až 0.5 apfu Mg^{2+} ; nepublikovaná data autorů). V případě uranlykarbonátů, fáze obsahující vápník zřetelně v al-

Tabulka 6 Hořečnaté supergenní minerály uranly z Jáchymova

minerál	chemické složení	reference	asociace
<i>karbonáty</i>			
bayleyit	$\text{Mg}_2[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	tato práce	
albrechtschraufit	$\text{MgCa}_4\text{F}_2[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3]_2 \cdot 17-18\text{H}_2\text{O}$	Mereiter (2013)	Sch
rabbittit	$\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_6(\text{OH},\text{F})_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	Ondruš et al. (1997)	L, Zell
Mg-zellerit	$(\text{Ca}_{0.56}\text{Mg}_{0.52})_{\Sigma 1.08} \dots [(\text{CO}_3)_{1.91}(\text{SO}_4)_{0.09}(\text{SiO}_4)_{0.05}]$	in prep.	L, Rbt, Rab
<i>sulfáty</i>			
magnesiozippeit	$\text{Mg}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{SO}_4)] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	Ondruš et al. (1997)	D, Rab
marécottit	$\text{Mg}_3[(\text{UO}_2)_8\text{O}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	Ondruš et al. (1997)	Mgz, Rab
<i>silikáty</i>			
sklodowskit	$\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ondruš et al. (1997); Sejkora et al. (2013)	F, Ms, Comp
<i>fosfáty a arsenáty</i>			
saléit	$\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Sejkora et al. (2012)	Ff, Mt, Br
meta/nováčekit	$\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot (12-8)\text{H}_2\text{O}$	Ondruš et al. (1997)	Mz, Er, Zell

Br - brochantit; Comp - compreignacit; D - deliensit; Er - erytrín; F - fourmarierit; Ff - fosfuranlyit; L - liebigit; Mgz - magnesiozippeit; Ms - metaschoepit; Mt - metatorbernit; Mz - metazeunerit; Rab - rabejacit; Rbt - rabbittit; Sch - schrockingerit; Zell - zellerit.

teračních asociacích dominují nad hořečnatými členy. Pozoruhodné je, že v případě asociace síranů uranilu, je situace do značné míry obrácená, zde jsou totiž v Jáchymově o poznání běžnější, minerály obsahující ionty Mg^{2+} , jako magnesiozippeit, $Mg[(UO_2)_2O_2(SO_4)] \cdot 3.5H_2O$ (Ondruš et al. 1997; Plášil et al. 2013), či marécotit, $Mg_3[(UO_2)_8O_6(SO_4)_4(OH)_2] \cdot 28H_2O$ (Ondruš et al. 1997; Brugger et al. 2003). Zdrojem Mg^{2+} i Ca^{2+} v systému je zejména rozpouštěný žilný karbonát - v případě jáchymovských žil dolomit, i když složka Ca často mírně dominuje nad složkou Mg (Ondruš et al. 2003). Zde hraje zejména roli aktivita H^+ , přičemž Ca^{2+} je evidentně lépe mobilní (uvolnitelný) v alkalických podmínkách, kdežto Mg^{2+} v kyselém prostředí.

Poděkování

Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2014/02, 00023272) a díky podpoře post-doktorského projektu GAČR 13-31276P.

Literatura

- Amayri S. (2002) Synthese, Charakterisierung und Löslichkeit von Erdalkaliuranylcarbonaten $M_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot xH_2O$; $M = Mg, Ca, Sr, Ba$. *Doktorská disertační práce, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden*.
- Amayri S., Reich T., Arnold T., Geipel G., Bernhard G. (2005) Spectroscopic characterization of alkaline earth uranyl carbonates. *J. Solid State Chem.* 178, 567-577.
- Anderson A., Cheih Ch., Irish D. E., Tong J. P. K. (1980) An X-ray crystallographic, Raman, and infrared spectral study of crystalline potassium uranyl carbonate, $K_4UO_2(CO_3)_3$. *Can. J. Chem.* 58, 1651-1658.
- Axelrod J. M., Grimaldi F. S., Milton C., Murata K. J. (1951) The uranium minerals from the Hillside mine, Yavapai County, Arizona. *Am. Mineral.* 36, 1-22.
- Bartlett J. R., Cooney R. P. (1989) On the determination of uranium-oxygen bond lengths in dioxouranium(VI) compounds by Raman spectroscopy. *J. Mol. Struct.* 193, 295-300.
- Brugger J., Meisser N., Burns P. C. (2003) Contribution to the mineralogy of acid drainage of uranium minerals: maretotite and the zippeite-group. *Am. Mineral.* 88, 676-685.
- Burns P. C. (1999) The crystal chemistry of uranium. *Rev. Mineral.* 38, 23-90.
- Burns P. C. (2005) U^{6+} minerals and inorganic compounds: Insights into an expanded structural hierarchy of crystal structures. *Can. Mineral.* 43, 1839-1894.
- Čejka J. (1999) Infrared spectroscopy and thermal analysis of the uranyl minerals. *Rev. Mineral.* 38, 521-622.
- Čejka J. (2004) Vibrační spektroskopie minerálů uranilu - infračervená a Ramanovská spektra minerálů uranilu I. Uranyl, UO_2^{2+} . *Bull. mineral.-petrolog. odd. Nár. muz. (Praha)* 12, 44-51.
- Čejka J. (2005) Vibrační spektroskopie minerálů uranilu - infračervená a Ramanova spektra minerálů uranilu II. Uhličitan uranilu. *Bull. mineral.-petrolog. odd. Nár. muz. (Praha)* 13, 62-72.
- Chernorukov N. G., Knyazev A. V., Vlasova E. V., Kuznetsova N. Yu. (2009) Physico-chemical investigation of uranyl carbonates of alkaline-earth metals. *Radiokhim.* 51, 213-217.
- Jolivet J. P., Thomas Y., Taravel B. (1980) Vibrational study of coordinated CO_3^{2-} ions. *J. Mol. Struct.* 60, 93-98.
- Jones G. C., Jackson B. (1993) Infrared transmission spectra of carbonate minerals. *Chapman and Hall, London*.
- Koglin E., Schenk H. J., Schwochau K. (1979) Vibrational and low temperature optical spectra of the uranyl tricarbonate complex $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$. *Spectrochim. A.* 35A, 641-647.
- Libowitzky E. (1999) Correlation of O-H stretching frequencies and O-H...O hydrogen bond lengths in minerals. *Monats. Chem.* 130, 1047-1059.
- Mayer H., Mereiter K. (1986) Synthetic bayleyite, $Mg_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 18H_2O$: Thermochemistry, crystallography and crystal structure. *Tschermaks Miner. Petr. Mitt.* 35, 133-146.
- Mereiter K. (1986) Synthetic swartzite, $CaMg[UO_2(CO_3)_3] \cdot 12H_2O$, and its strontium analogue $SrMg[UO_2(CO_3)_3] \cdot 12H_2O$: Crystallography and crystal structures. *N. Jb. Miner. Mh.* 11, 481-492.
- Mereiter K. (2013) Description and crystal structure of albrechtschraufite, $MgCa_4F_2[UO_2(CO_3)_3]_2 \cdot 17-18H_2O$. *Mineral. Petrol.* 107, 179-188.
- Ondruš P., Veselovský F., Hloušek J., Skála R., Vavřín I., Frýda J., Čejka J., Gabašová A. (1997) Secondary minerals of the Jáchymov (Joachimsthal) ore district. *J. Czech Geol. Soc.* 42, 3-6.
- Ondruš P., Veselovský F., Gabašová A., Hloušek J., Šrein V., Vavřín I., Skála R., Sejkora J., Drábek M. (2003) Primary minerals of the Jáchymov ore district. *J. Czech Geol. Soc.* 48, 19-147.
- Petříček V., Dušek M., Palatinus L. (2006) Jana2006. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic. www.jana.fzu.cz
- Petříček V., Dušek M., Palatinus L. (2014) Crystallographic computing system JANA2006: General features. *Z. Kristall.* DOI: 10.1515/zkri-2013-1737.
- Plášil J. (2014) Oxidation-hydration weathering of uraninite: the current state-of-knowledge. *J. Geosci.* 59, 99-114.
- Plášil J., Fejfarová K., Škoda R., Dušek M., Čejka J., Marty J. (2013) The crystal structure of magnesiozippeite, $Mg[(UO_2)_2O_2(SO_4)](H_2O)_{3.5}$, from East Saddle Mine, San Juan County, Utah (U.S.A.). *Mineral. Petrol.* 107, 211-219.
- 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., Babka K., Pavlíček R. (2012) Saléit z uranového rudního revíru Jáchymov (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. odd. Nár. muz. (Praha)* 20, 2, 208-212.
- Sejkora J., Plášil J., Bureš B. (2013) Neobvyklá asociace supergenních minerálů uranu ze žíly Jan Evangelista, Jáchymov (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 21, 2, 143-156.
- Zeying Z., Keding L., Zhangru Ch. (1985) The crystal structure of bayleyite. *Sci. Ch. Chem.* 28, 344-350.