Acta Mus. Moraviae, Sci. nat.
LXXXI(1996):3–24, 1/2, 1997

SUPERGENNÍ MINERALIZACE URANOVÉHO LOŽISKA SLAVKOVICE NA ZÁPADNÍ MORAVĚ

SUPERGENE MINERALIZATION OF THE URANIUM DEPOSIT SLAVKOVICE, WESTERN MORAVIA

JIŘÍ SEJKORA, JIŘÍ MAZUCH, FRANTIŠEK ABERT, VLADIMÍR ŠREIN, MIROSLAVA NOVOTNÁ

Abstract

Sejkora, J., Mazuch, J., Abert, F., Šrein, V., Novotná, M., 1997: Supergenní mineralizace uranového ložiska Slavkovice na západní Moravě. *Acta Mus. Moraviae, Sci. nat.*, 81(1996):3–24 (with English summary).

Supergene mineralization of the uranium deposit Slavkovice, western Moravia.

The supergene uranyl mineral assemblage from the mine dump of abandoned uranium deposit Slavkovice, western Moravia, Czech Republic is described in this paper. Billietite, wölsendorfite, metaautunite and uranophane have been determined using chiefly X-ray powder diffraction analysis, chemical analysis and infrared vibrational spectroscopy. Two stages of origin of the supergene mineral assemblage have been distinguished in the deposit.

Key words: supergene mineralization, uranyl mineral assemblage, uranium deposit Slavkovice, western Moravia

Jiří Sejkora, Department of Mineralogy and Petrology, National Museum, Václavské nám. 68, 115 79 Praha 1.
Jiří Mazuch, Budovatelů 1428, 592 31 Nové Město na Moravě.
František Abert, Unigranit, Újezd 450, 118 00 Praha 1.
Vladimír Šrein, Institute of Rock Structure and Mechanics Czech Academy of Sciences, V Holešovičkách 41, 182 09, Praha 8.
Miroslava Novotná, Institute of Chemical Technology, Technická 5, 166 28 Praha 6.

Úvod

Uranové ložisko Slavkovice bylo nalezeno při emanačním průzkumu v r. 1957. Po podrobném průzkumu pomocí povrchových hornických prací, vrtů a důlních chodeb z průzkumné jámy č. 49 na p. –100 m v letech 1961–1964, bylo ložisko předáno k těžbě s celkovým množstvím zásob 79 t v kategorii C_1 a 400 t v kategorii C_2. Na ložisku bylo podrobněji zkoumáno 14 zlomových struktur, bilanční zrudnění bylo ověřeno na dvou mírně ukloněných a na čtyřech zpeřených strukturách. Těžba na ložisku skončila kolem r. 1970, celkem bylo vytěženo 175 t uranu (Pluskal, 1992).

Zbytky odvalů na ložisku byly rozváženy a rekultivovány v r. 1994. Během likvidace haldového materiálu byla zjištěna zajímavá asociace sekundárních minerálů uranu (Mazuch 1995). V této práci je studována parageneze sekundárních minerálů, vzniklých v podmínkách supergenní zóny ložiska. Další minerály, recentně vznikající v haldovém materiálu, nebyly pro další studium k dispozici. Mazuch (1995) uvádí ze Slavkovic výskyt šedozelených krystalků blízkých deloryitu, tmavě zeleného vandenbrandeitu, smaragdově zeleného voglitu, jasně žlutého uranopilitu, žlutého zippeitu a sodium-zippeitu.

Geologická situace

Vznik slavkovického uranového ložiska je spjat s vývojem složitého tektonického uzlu jz. od Nového Města na Moravě v prostoru mezi obcemi Nová Ves–Petrovice–Slavkovice–Veselíčko. Zrudnění je vyvinuto ve výplni poruch probíhajících v pestré sérii moldanubika s častými vložkami amfibolitů, amfibol-biotitových rul, erlánů a krystalických vápenců v biotitových pararulách s různým stupněm migmatitizace. Změny fyzikálně chemických vlastností prostředí, vyvolané střídáním různých petrografických typů, měly příznivý vliv na vysrážení a koncentraci rudních roztoků. Ke vzniku akumulací rud docházelo nejčastěji v místech přiblížení a styku různých systémů dislokací, ve flexurových ohybech poruchových zón a při změně směru úklonů dislokací. Zrudnění je kontrastní, vysokoobsahové, s čočkovitým vývojem (Arapov et al. 1984).

Zrudnění na ložisku Slavkovice je karbonát-uraninitové s vývojem sulfidické a selenidové mineralizace. Vyčleněna zde byla tři vývojová stadia (Šouba, 1974) primární mineralizace, vzájemně zřetelně tektonicky oddělená. V prvním vývojovém stádiu vznikal žilný křemen, v druhém dolomitický ankerit a jemnozrnný křemen. V nejmladším karbonát – uraninitovém stádiu se podstatně uplatňují vedle minerálů žiloviny, především kalcitu a dolomitu, i rudní minerály. Hlavní těženou surovinou byl uraninit, který se zde vyskytuje v podobě hroznovitých, ledvinitých a kulovitých agregátů se slupkovitou nebo vláknitou strukturou a s četnými kontrakčními trhlinami. Kulovité a ledvinité agregáty uraninitu dosahují velikosti až několika cm. Selenidy zde byly nalezeny nejčastěji v polyminerálních akumulacích v úzkém prostorovém vztahu s uraninitem. Zjištěny byly feroselit, tyrrelit, eskebornit, aguilarit, bukovit, umangit, berzelianit, klockmannit, naumannit, sabatierit a clausthalit. Nejmladší jsou pak akcesorické sulfidy, zejména chal-

Obr. 1. Sloupcovité krystaly billietitu II s jehlicovitými krystaly uranofánu II ze Slavkovic. SEM foto (TESLA BS 340, Sejkora, Čejková).
Fig. 1. Columnar crystals of billietite II with uranophane II needles from Slavkovice. SEM photo.

kopyrit, pyrit, markazit, sfalerit, chalkozín a bornit. Ložisko je středně až nízko temperované (Šouba, 1974).

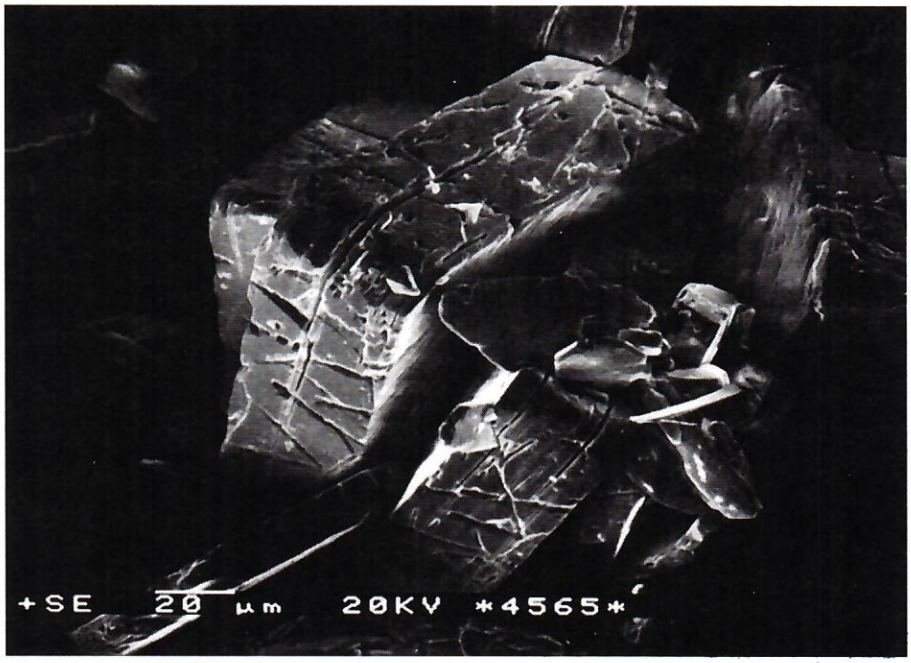
Supergenní mineralizace na ložisku nebyla dosud uváděna. Námi studované vzorky byly nalezeny v odvalovém materiálu. Podle Mazucha (1995) vzorky pravděpodobně pocházejí z ražby průzkumného komína cca 150 m ssv. od šachty v hloubce 15 m pod povrchem.

Přehled minerálů

Billietit I se obvykle vyskytuje ve směsi s uranofánem I a někdy i wölsendorfitem I jako žluté celistvé až práškovité žluté až oranžové agregáty, obalující relikty černého uraninitu. Relativně často vytváří mladší billietit II v dutinách těchto agregátů drobné (do 0,5 mm) tabulkovité až sloupcovité krystaly (obr. 1) narostlé na masívním uranofánu I, místy v asociaci s drobnými jehlicovitými krystaly uranofánu II. Často jsou v krystalech billietitu II vyvinuty nerovné štěpné trhliny a nepravidelné dutiny, pravděpodobně po vypadlých krystalech uranofánu II (obr. 2). Barva billietitu je jasně žlutá až žlutooranžová, krystaly jsou průhledné a mají intenzívní skelný lesk. V UV záření nevykazuje luminiscenci.

Chemické složení bylo sledováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru JEOL JXA-50 A (tab. 1). Nepodstatné obsahy Si, Ti, Al, Fe, Mn (tab. 2) pravděpodobně náleží heterogennímu znečištění. Obsah vody byl dopočten na základě navrženého vzorce. Na základě 26 (O, OH) byl vypočten následující empirický vzorec:

$$(Ba_{0,83}K_{0,11}Na_{0,07}Ca_{0,04})_{1,05}(UO_2)_{5,99}O_4(OH)_6 \cdot 4\,H_2O.$$



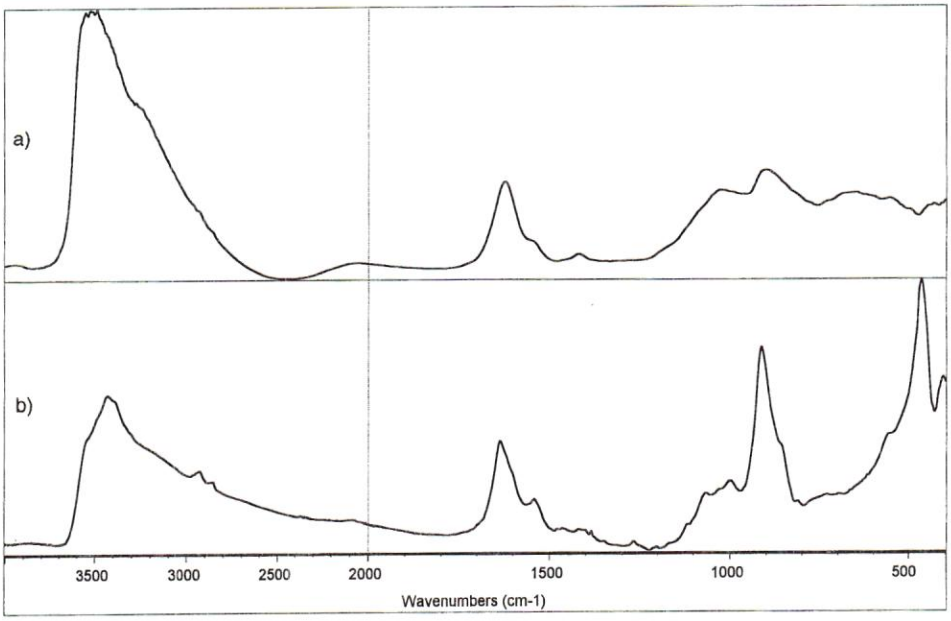
Obr. 2. Dutinaté a rozpraskané krystaly billietitu II ze Slavkovic. SEM foto (TESLA BS 340, Sejkora, Čejková).

Fig. 2. Cavernous billietite II crystals from Slavkovice. SEM photo.

Rentgenová prášková data billietitu ze Slavkovic (tab. 3) jsou velmi blízká datům billietitu z Shinkolobwe (Frondel, 1956). Na základě krystalových strukturních dat z práce Pagoagy et al. (1987) byla po transformaci prostorové grupy ($Pbn2_1$ » $Pna2_1$) vypočtena teoretická prášková data. Na změřeném difrakčním záznamu se zřetelně projevuje přednostní orientace preparátu, naměřené difrakce s indexy typu hOO mají větší relativní intenzitu než v teoretických datech. Vypočtené mřížkové parametry jsou v dobré shodě s údaji Pagoagy et al. (1987). Nižší hodnoty parametrů *a* a *c* a menší objem *V* základní buňky jsou pravděpodobně vyvolány izomorfní příměsí compreignacitové (cca 10 molárních %) a becquerelitové (cca 4 molární %) komponenty.

Infračervená spektra billietitu ze Slavkovic (obr. 3, tab. 4) jsou v dobré shodě se spektry syntetického billietitu a dalších syntetických i přírodních fází skupiny becquerelitu (Čejka et al. v tisku). Rozdíly mezi spektry billietitu měřenými v KBr tabletě a technikou DRIFTu (zejména oblast 3800–2800, 1100–900 a 500–400 cm^{-1}) nasvědčují pravděpodobně částečné destrukci krystalové struktury a narušení systému vodíkových vazeb v billietitu při přípravě KBr tablety.

Valenčním vibracím O–H vazby v (OH) skupinách a vodě náleží pásy v oblasti 3800–2800 cm^{-1}, deformačním vibracím H_2O pásy kolem 1620 cm^{-1}. $(UO_2)^{2+}$ skupině náleží ve spektru billietitu výrazný absorpční pás ν_3 $(UO_2)^{2+}$ u 913 (904) cm^{-1}, nevýrazný pás v oblasti 830–810 cm^{-1} je pravděpodobně projevem aktivace ν_1 $(UO_2)^{2+}$ vibrace. Výpočtem podle vztahu $\nu_1(UO_2)^{2+} = 0{,}89\nu_3(UO_2)^{2+} + 21$ (Čejka, Urbanec, 1990) by se hodnota $\nu_1(UO_2)^{2+}$ měla pohybovat v rozmezí 826–834 cm^{-1}. Aktivace ν_1 $(UO_2)^{2+}$ vibrace vypovídá o určitém snížení symetrie $(UO_2)^{2+}$ skupiny, výpočtem ze strukturních dat Pagoagy et al. (1987) bylo zjištěno, že úhel O–U–O se odchyluje od přímky o 2°–5°. Na základě modikovaného Badgerova pravidla (Čejka, Urbanec, 1990) byla z hodnoty vlnočtu ν_3 $(UO_2)^{2+}$ vypočtena délka vazby R(U–O) pomocí vztahů Veala et al. (1975) R = 1,76, Serjožkina, Serjožkiny (1984) R = 1,77



Obr. 3. Infračervená spektra billietitu ze Slavkovic. a = DRIFT, b = KBr tableta.
Fig. 3. Infrared spectra for billietite from Slavkovice. a = DRIFT, b = KBr tablet.

a Glebova (1985) R = 1,77–1,78 A. Všechny zjištěné délky vazby R(U–O) náleží do intervalu délek vazeb R(U–O) 1,70–1,83 A vypočtených ze strukturních dat billietitu (Pagoaga et al. 1987). Kombinační a vyšší harmonické vibrace se mohou projevovat v oblasti 1560–980 cm^{-1}, deformační vibrace U–O–H vazby v oblasti 1560–630 cm^{-1} a librační módy vody v rozmezí 780–630 cm^{-1}. V oblasti 600–400 cm^{-1} se podle Čejky, Urbance (1983) objevují valenční vibrace U–O(2) vazby.

Billietit nebyl dosud v České republice zjištěn, jeho výskyt ve Slavkovicích je prvním nálezem.

Tab. 1. Chemické složení billietitu ze Slavkovic.
Table 1. Chemical composition for billietite from Slavkovice.

	1	2	3	4	5	6	7
UO_3	86,00	85,76	85,25	86,54	85,20	85,69	84,6 – 86,0
MgO		0,14	0,22	0,26	0,15	0,19	
BaO	7,68	6,24	6,06	6,13	6,92	6,34	8,2 – 8,4
CaO		0,09	0,10	0,07	0,09	0,11	
Na_2O		0,08	0,03	0,09	0,20	0,10	
K_2O		0,28	0,28	0,21	0,25	0,26	
H_2O*	6,32	6,31	6,27	6,37	6,31	6,31	5,9 – 7,0
suma	100,00	99,00	98,21	99,67	99,12	99,00	99,9 – 100,0
U**	6,000	5,989	5,996	5,993	5,956	5,985	
Mg**		0,069	0,110	0,128	0,074	0,094	
Ba**	0,999	0,813	0,795	0,792	0,902	0,826	
Ca**		0,068	0,036	0,025	0,032	0,039	
Na**		0,052	0,019	0,058	0,129	0,065	
K**		0,119	0,120	0,088	0,106	0,110	
H**	14,000	13,993	14,003	14,007	14,008	13,995	

Elektronový mikroanalyzátor JEOL JXA-50A, 20 kV, 2,5 . 10^{-5} A
1 teoretické složení billietitu $Ba(UO_2)_6O_4(OH)_6 .4H_2O$
2, 3, 4, 5 bodové analýzy billietitu ze Slavkovic
6 průměr analýz billietitu ze Slavkovic
7 billietit ze Shinkolobwe, Shaba, Zair (Pagoaga et al. 1987)
* obsah H_2O dopočítán na základě teoretického vzorce
** obsah prvků v empirickém vzorci, počítáno na základě 26 (O, OH)

Electron microprobe JEOL JXA-50A, 20 kV, 2.5 . 10^{-5} A
1 theoretical composition of billietite $Ba(UO_2)_6O_4(OH)_6 . 4H_2O$
2, 3, 4, 5 point analyses of billietite from Slavkovice
6 average of analysis of billietite from Slavkovice
7 billietite from Shinkolobwe, Shaba, Zaire (Pagoaga et al. 1987)
* H_2O content calculated on the basis of theoretical formula
** atoms per formula unit based on 26 (O, OH)

Wölsendorfit I vytváří nevelké agregáty (do 1 cm) s kolomorfní stavbou vtroušené v uranofán-billietit-uraninitové žílovině. Barva agregátů wölsendorfitu je cihlově červená až oranžová, světlejší odstíny způsobují intimní srůsty s uranofánem a billietitem. Lesk je mastný až voskový, lom nerovný, štěpnost nebyla pozorována. Ojediněle byly nalezeny ve vyloužených dutinkách uraninitu drobné (0,1–0,3 mm) lesklé pseudohexagonální tabulkovité krystaly karmínově červeného wölsendorfitu II (obr. 4 a 5). V UV

záření wölsendorfit nevykazuje luminiscenci. Relativně malé zastoupení wölsendorfitu II lze vysvětlit velmi malou mobilitou Pb iontů v podmínkách supergenní zóny.

Rentgenová prášková data wölsendorfitu, stejně jako ostatních Pb–U oxidů, vykazují značný rozptyl hodnot (Deliens, 1977). Data wölsendorfitu ze Slavkovic (tab. 5) vykazují relativně dobrou shodu s daty uváděnými Protasem (1959) pro ukázky z Wölsendorfu a Deliensem (1977) pro vzorek RG-2832 z Shinkolobwe, Shaba, Zair.

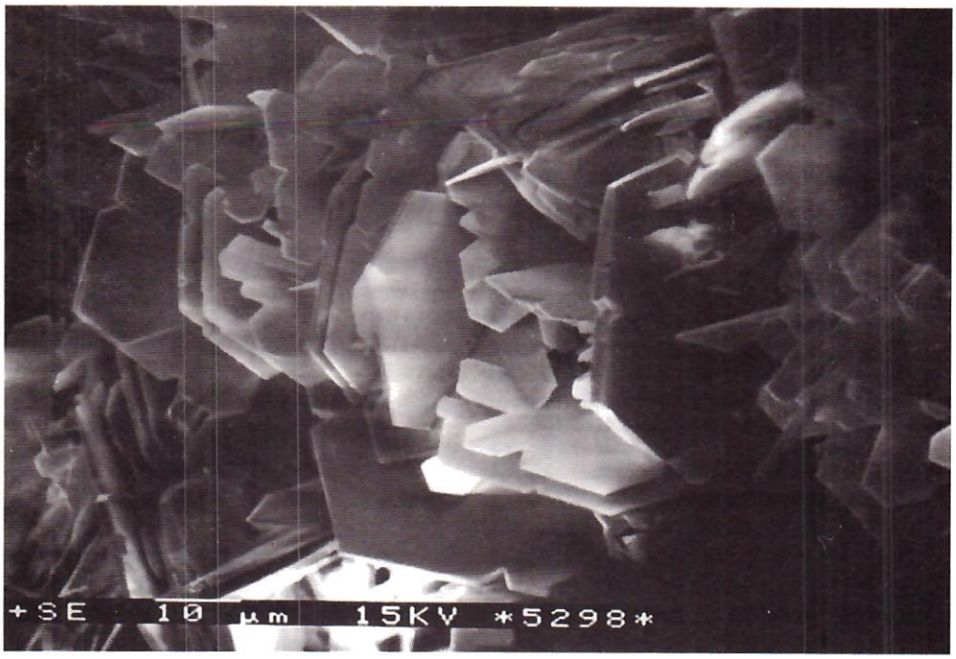
Semikvantitativní chemickou analýzou (tab. 2) byl zjištěn podstatný obsah Pb a U, nevelký obsah Ca (do 1 %) může být způsoben srůsty s uranofánem nebo Ca může izomorfně zastupovat Pb ve struktuře. Obsah vápníku ve wölsendorfitu je uváděn v pracích Deliense (1977), Litochleba (1986) aj.

Tab. 2. Semikvantitavní chemické údaje pro minerály ze Slavkovic.
Table 2. Chemical analysis for minerals from Slavkovice.

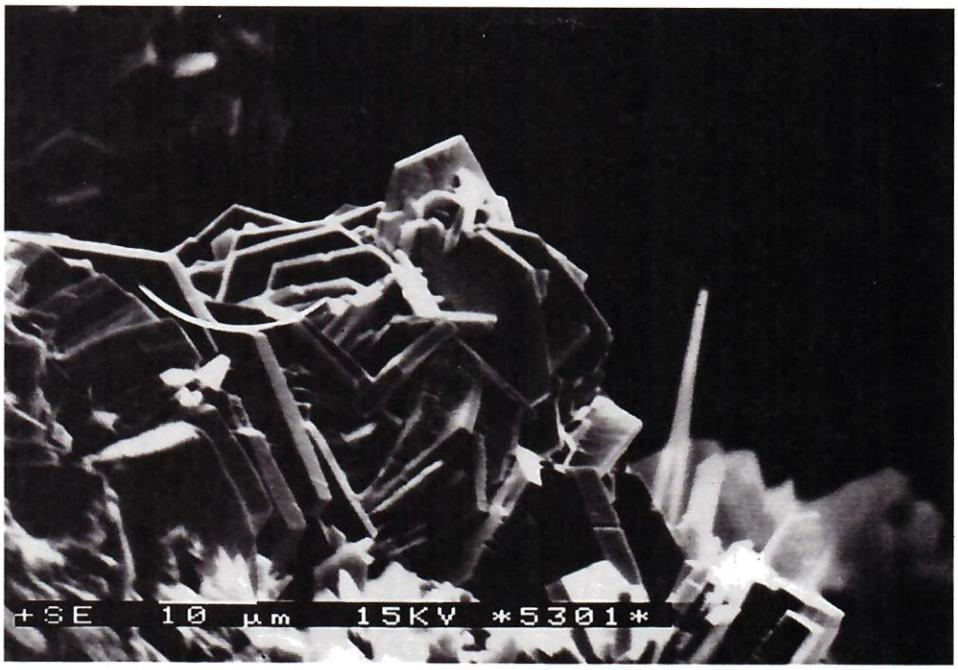
	podstatný obsah	vedlejší obsah
billietit	U, Ba	K, Ca, Mg, Na, Si, Ti, Fe, Mn
metaautunit	U, Ca, P	Fe, Si
uranofán	U, Si, Ca	
wölsendorfit	U, Pb	Ca, Si

Elektronový mikroskop BS 320 s energiově disperzním analyzátorem. (A. Gabašová, Český geologický ústav, Praha).

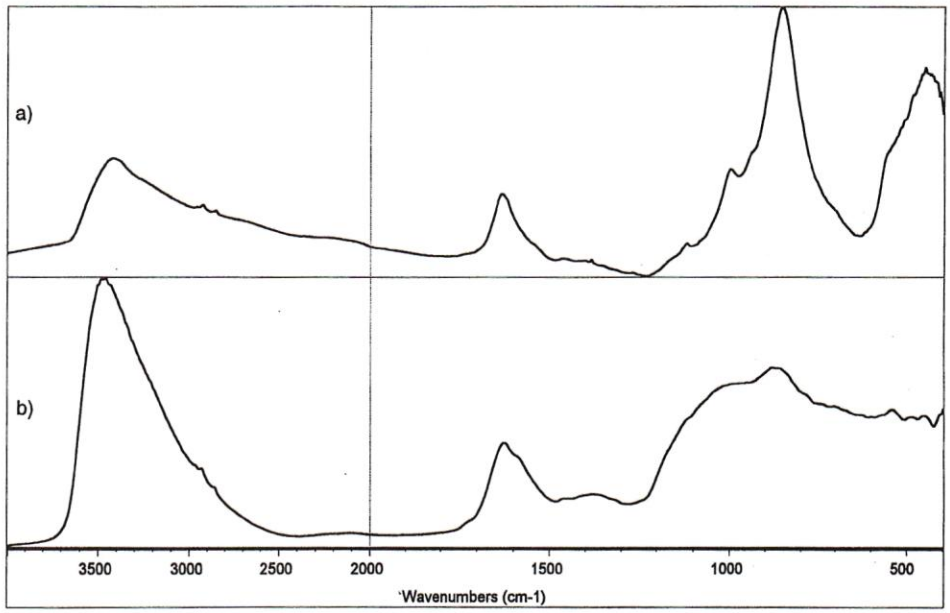
Electron microscope BS 320 in energy dispersive mode (A. Gabašová, Czech Geological Survey, Praha).



Obr. 4. Pseudohexagonální úzce tabulkovité krystaly wölsendorfitu II ze Slavkovic. SEM foto (TESLA BS 340, Sejkora, Čejková).
Fig. 4. Pseudohexagonal thin tabular crystals of wölsendorfite II from Slavkovice. SEM photo.



Obr. 5. Srostlice tabulkovitých krystalů wölsendorfitu II ze Slavkovic. SEM foto (TESLA BS 340, Sejkora, Čejková).
Fig. 5. Growths of tabular crystals of wölsendorfite II. SEM photo.



Obr. 6. Infračervená spektra wölsendorfitu ze Slavkovic. a = KBr tableta, b = DRIFT.
Fig. 6. Infrared spectra for wölsendorfite from Slavkovice. a = KBr tablet, B = DRIFT.

Tab. 3. Rentgenová prášková data billietitu ze Slavkovic.
Table 3. X-ray powder diffraction pattern for billietite from Slavkovice.

			*1		Slavkovice		
h	k	l	d_{teor}	I_{teor}	d_{obs}	I_{obs}	d_{calc}
4	0	0	7,542	100	7,501	100	7,539
2	1	1	5,694	12	–	–	
6	1	0	4,641	6	4,631	5	4,639
1	2	1	4,558	8	–	–	
3	2	1	4,191	3	4,188	1	4,184
8	0	0	3,771	19	3,764	70	3,770
0	0	2	3,573	13	3,564	4	3,564
7	1	1	3,529	1	3,526	1	3,526
0	3	1	3,506	13	3,503	4	3,500
2	3	1	3,415	13	3,404	2	3,409
6	2	1	3,398	3	3,390	1	3,394
4	0	2	3,229	7	3,222	6	3,222
8	2	0	3,198	3	3,198	2	3,196
4	3	1	3,179	9	3,176	8	3,175
7	2	1	3,149	3	3,145	2	3,145
10	1	0	3,017	2	2,9254	4	2,9256
8	2	1	2,9191	2	2,9148	5	2,9162
6	0	2	2,9123	2	2,9148	5	2,9074
8	0	2	2,5935	6	2,5922	1	2,5899
8	3	1	2,5687	4	2,5648	4	2,5649
12	0	0	2,5139	3	2,5118	14	2,5132
1	2	3	2,2096	1	2,2032	3	2,2046
12	2	1	2,2072	2	2,2032	3	2,2057
14	1	0	2,1213	2	2,1201	8	2,1205
6	4	2	2,0957	2	2,0939	2	2,0922
6	5	1	2,0820	2	2,0779	1	2,0790
12	0	2	2,0560	2	2,0533	2	2,0539
0	3	3	2,0497	2	2,0491	1	2,0452
10	4	1	2,0444	1	2,0419	7	2,0422
12	3	1	2,0430	2	2,0419	7	2,0414
2	3	3	2,0310	4	2,0263	2	2,0266
8	1	3	1,9863	1	1,9847	1	1,9829
4	3	3	1,9779	3	1,9718	2	1,9739
16	0	0	1,8854	2	1,8847	13	1,8849
10	5	1	1,8227	1	1,8234	3	1,8205
16	2	0	1,7997	1	1,7998	4	1,7989
8	3	3	1,8007	1	1,7998	4	1,7977
8	6	0	1,7751	2	1,7700	3	1,7727
4	2	4	1,6704	2	1,6652	2	1,6667
16	0	2	1,6675	2	1,6652	2	1,6662
2	7	1	1,6662	1	1,6652	1	1,6634
16	3	1	1,6606	1	1,6601	6	1,6595
4	5	3	1,6543	1	1,6491	2	1,6511
16	1	2	1,6518	1	1,6491	2	1,6505
8	0	4	1,6144	2	1,6137	2	1,6111
14	5	0	1,6076	2	1,6067	1	1,6062
16	2	2	1,6073	2	1,6067	1	1,6060
18	2	1	1,5751	1	1,5750	5	1,5744
12	6	0	1,5708	1	1,5693	2	1,5691

SG =	$Pna2_1$	$Pna2_1$
a =	30,167 (4)	30,158 (8)
b =	12,072 (2)	12,052 (4)
c =	7,1455 (5)	7,128 (2)
V =	2602,2	2591 (1)
Z =	4	4

Difraktograf HZG 4 /TuR, CuKα, step-scanning 0,05°/5 s. Vyhodnocení ZDS systém, k určení přesné polohy difrakcí použita modifikovaná Lorentzova funkce, všechny údaje v 10^{-10} m. * 1 billietit z Shinkolobwe, Shaba, Zair, teoretická data počítána podle strukturních údajů v práci Pagoagy et al. (1987).

Diffractometer HZG 4 /TuR, CuKα, step-scanning 0.05°/5 s. Evaluation by ZDS system, determination of angular position of reflection by modified Lorenz function, all data in 10^{-10}. * 1 billietite from Shinkolobwe, Shaba, Zaire, theoretical data calculated from crystal structure information by Pagoaga et al. (1987).

Tab. 4. Infračervená spektra billietitu ze Slavkovic.
Table 4. Infrared vibrational spectra for billietite from Slavkovice.

Slavkovice							
a		b		a		b	
3550	vsb	3533	sh			1066	m
3490	vsb	3430	sh	1026	wb	1020	w
		3400	sh			980	sh
		3341	sh	904	mb	913	vs
3278	sh	3205	shb	820	sh	813	w
2930	sh	2920	sh	780	sh	780	sh
2870	sh	2850	sh	750	sh	731	m
2090	wb	2100	wb	682	vb	680	sh
1621	s	1635	s	660	vvw		
1553	sh	1560	sh	600	vvw	630	sh
1420	mwb	1437	w	551	vw	580	sh
		1406	w	500	vw		
1220	sh					466	s
1150	sh					415	m

FTIR Nicolet 740, a – difuzně reflexní spektrum čisté látky (DRIFT), b – KBr tableta. Centrální laboratoře VŠCHT Praha, všechny hodnoty v cm^{-1}.

Charakter absorpčních pásů: vs – velmi intenzívní, s – intenzívní, m – střední intenzita, w – slabá intenzita, vw – velmi slabá intenzita.

br – široký pás, sh – raménko.

FTIR Nicolet 740, a – diffusion reflexion spectra of pure phase (DRIFT accesories), b – KBr tablet. Centrální laboratoře VŠCHT Praha, all data in cm^{-1}.

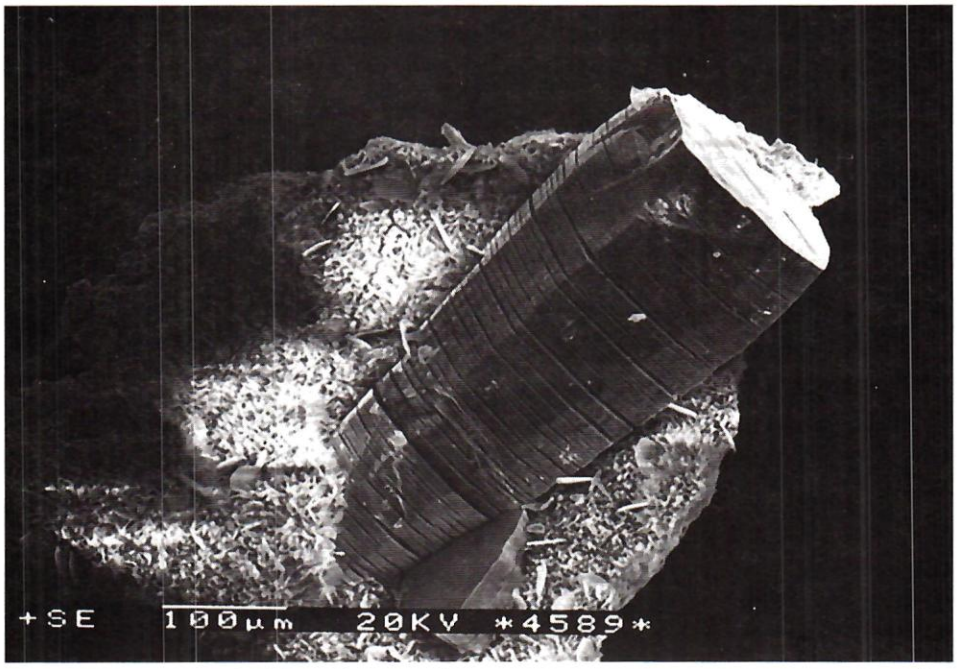
Character of absorption bands: vs – very strong, s – strong, m – medium, w – weak, vw – very weak, br – broken, sh – shoulder.

Infračervené spektrum wölsendorfitu ze Slavkovic (obr. 6, tab. 6) měřené difuzně reflexní technikou (DRIFT) a v KBr tabletě vykazuje určité rozdíly zejména v oblasti 950–1200 cm^{-1} a 800–500 cm^{-1}. Tyto diference jsou pravděpodobně vyvolány částečnou destrukcí krystalové struktury a narušením systému vodíkových vazeb při přípravě KBr tablety.

Valenčním vibracím O–H vazby v OH skupinách a vodě náleží intenzívní široký pás s několika raménky v oblasti 2800–3800 cm^{-1}, deformačním vibracím molekul vody pak pásy v oblasti 1585–1632 cm^{-1}. Intenzívní pás u 855 (resp. 863) cm^{-1} patří vibraci ν_3 $(UO_2)^{2+}$ skupiny, vlnočet této vibrace je znatelně nižší než u jiných hydratovaných hydroxidů uranylu (913 cm^{-1} u billietitu, cca 900 cm^{-1} u masuyitu Wilkinse, 1971). Tento vlnočet odpovídá délce vazby R(U–O) počítané pomocí modifikovaného Badgerova pravidla (Čejka, Urbanec, 1990) 1,79–1,80 A. Symetrie $(UO_2)^{2+}$ skupiny není snížena, vibrace ν_1 $(UO_2)^{2+}$ není v infračervené oblasti aktivní. Pásy v oblasti 890–1450 cm^{-1} mohou náležet kombinovaným vibracím nebo mohou být projevem deformační vibrace U–O–H. Pásy v oblasti 750–400 cm^{-1} nelze jednoznačně přiřadit, může jít o librační módy vody, deformační vibrace vazby U–O–H nebo valenční vibrace U–O(2) vazby (Čejka, Urbanec, 1983).

Slavkovice jsou pátou lokalitou wölsendorfitu v České republice po Horních Hošticích, Zálesí (Mrázek, Novák 1984), Milešově (Litochleb 1986) a Jánské žíle v Příbrami (Ondruš, Hyršl 1989).

Obr. 7. Sloupcovité krystaly metaautunitu ze Slavkovic. SEM foto (TESLA BS 340, Sejkora, Čejková).
Fig. 7. Columnar crystals of metaautunite from Slavkovice. SEM photo.



Obr. 8. Skupina sloupcovitých krystalů metaautunitu ze Slavkovic. SEM foto (TESLA BS 340, Sejkora, Čejková).
Fig. 8. Group of columnar crystals of metaautunite from Slavkovice. SEM photo.

Tab. 5. Prášková rentgenová data wölsendorfitu ze Slavkovic.
Table 5. X-ray powder diffraction pattern for wölsendorfite from Slavkovice.

Slavkovice		*1		*2	
d_{obs}	I_{obs}	d_{obs}	I_{obs}	d_{obs}	I_{obs}
6,976	38	6,96	50	6,93	60
5,959	13	6,08	10	6,02	20
5,437	13				
4,835	13				
3,755	11				
3,480	100	3,48	100	3,47	80
3,131	55			3,13	60
3,100	68	3,10	100	3,09	100
3,001	10				
2,747	19	2,752	15	2,75	30
2,458	20	2,460	25	2,45	30b
2,321	14	2,319	5		
2,267	14	2,274	10	2,25	30
2,014	17	2,013	30	2,01	30
1,934	25				
1,927	37	1,926	70		
1,904	16	1,901	5	1,89	30b
1,874	9				

Difraktograf HZG 4/TUR, CuKα, step-scanning 0,05°/10 s. Vyhodnocení ZDS systém, k určení přesné polohy difrakcí použita modifikovaná Lorentzova funkce, všechny údaje v 10^{-10} m.
*1 vzorek RG-2832 (Deliens, 1977).
*2 Protas (1959).

Diffractometer HZG 4 /TuR, CuKα, step-scanning 0,05°/5 s.
Evaluation by ZDS system, determination of angular position of reflection by modified Lorenz function, all data in 10^{-10}.
*1 Deliens (1977), sample RG-2832.
*2 Protas (1959).

Metaautunit byl zjištěn v podobě drobných (0,5–3 mm) tabulkovitých a sloupcovitých až pyramidálních (obr. 7 a 8) krystalů narůstajících v trhlinách a na povrchu masívních agregátů uranofánu I. Krystaly metaautunitu jsou průsvitné, tence tabulkovité a štěpné útvary až průhledné, mají skelný lesk a vykazují dokonalou štěpnost podle báze. Barva metaautunitu se pohybuje od citronově žluté přes žlutozelenou po jasně zelenou. Metaautunit vykazuje velmi intenzívní žlutozelenou barvu luminiscence v UV záření.

Rentgenová prášková data metaautunitu (tab. 7) jsou blízká minerálním fázím ze skupiny uranových metaslíd. Vzhledem k tomu, že použitelná krystalová struktura metaautunitu nebyla dosud publikována, byl záznam indexován pomocí dat vypočtených z krystalové struktury metatorbernitu (Ross et al. 1964). S vypočteným záznamem jeví metaautunit ze Slavkovic velmi dobrou shodu, zřetelně se projevuje přednostní orientace preparátu vyvolaná výbornou štěpností metaautunitu podle (001). Zjištěné parametry základní buňky metaautunitu se zřetelně odlišují od ostatních publikovaných dat (tab. 8) pro metaautunit; a zejména v hodnotě parametru *c* se blíží spíše datům pro metatorbernit. Při studiu chemismu (tab. 2) nebyla zjištěna přítomnost Cu, takže je vyloučena i možnost orientovaných srůstů metaautunitu s metatorbernitem.

Tab. 6. Infračervená spektra wölsendorfitu ze Slavkovic.
Table 6. Infrared vibrational spectra for wölsendorfite from Slavkovice.

Slavkovice					
a			b		
3480	vs	b	3418	vs	b
2910	w	sh	2912	w	sh
2820	w	sh	2820	w	sh
1630	s		1632	s	
1585	m	sh			
			1465	w	
1320	w	vb	1385	w	
			1117	w	sh
1018	m	vb	996	s	sh
890	s	b			
863	s	b	855	vs	
575	w				
513	w				
447	w		449	s	

FTIR Nicolet 740, a – difuzně reflexní spektrum čisté látky (DRIFT), b – KBr tableta. Centrální laboratoře VŠCHT Praha, hodnoty v cm^{-1}.

Charakter absorpčních pásů: vs – velmi intenzívní, s – intenzívní, m – střední intenzita, w – slabá intenzita, vw – velmi slabá intenzita.

br – široký pás, sh – raménko.

FTIR Nicolet 740, a – diffusion reflexion spectra of pure phase (DRIFT accessories), b – KBr tablet. Centrální laboratoře VŠCHT Praha, all data in cm^{-1}.

Character of absorption bands: vs – very strong, s – strong, m – medium, w – weak, vw – very weak, br – broken, sh – shoulder.

Infračervená spektra metaautunitu ze Slavkovic (obr. 9, tab. 9) jsou do značné míry obdobná spektrům publikovaným pro metaautunit z různých lokalit Čejkou et al. (1985) a Čejkou a Muckem (1985). V oblasti 3800–2500 cm^{-1} se projevují vibrace O–H vazeb širokým absorpčním pásem. Tento pás vykazuje u vzorku měřeného v KBr dvě zřetelná maxima u 3419 a 2927 cm^{-1}, což nasvědčuje přítomnosti dvou nestejně dlouhých vazeb nebo dvou různých systémů vodíkových můstků. Deformačním vibracím H_2O náleží pásy u 1633 (DRIFT) a 1637 cm^{-1} (KBr). Absorpční pásy v oblasti 1740–1750 cm^{-1} zjištěné u některých vzorků metaautunitů Čejkou, Muckem (1985), které by mohly náležet hydroxoniu $(H_3O)^+$, nebyly v námi měřeném spektru zjištěny.

Přítomnost dvou absorpčních pásů, náležejících ν_3 a ν_1 skupiny $(UO_2)^{2+}$ ve spektru metaautunitu ze Slavkovic, nasvědčuje existenci nejméně dvou neekvivaletních skupin $(UO_2)^{2+}$ ve struktuře metaautunitu. Aktivací vibrací ν_1 se projevuje snížená symetrie obou skupin $(UO_2)^{2+}$, vypočtené hodnoty ν_1 (tab. 10) pro jednu $(UO_2)^{2+}$ skupinu vykazují velmi dobrou shodu s pozorovanými daty, pro druhou skupinu byl zjištěn rozdíl 9 až 40 cm^{-1}. Dvě neekvivaletní $(UO_2)^{2+}$ se zřetelně projevují ve spektru metatorbernitu (Čejka et al. 1985, Sejkora et al. 1994), u metaautunitu je projev dvou ν_3 a ν_1 UO_2^{2+} podstatně méně výrazný a Čejkou, Muckem (1985) nebyl zjištěn.

Absorpční pásy v oblasti 1130–970 cm^{-1} náleží ν_3 a v oblasti 550–450 cm^{-1} ν_4 vibracím fosfátového tetraedru se sníženou symetrií (Čejka, Muck, 1985)

Tab. 7. Rentgenová prášková data metaautunitu ze Slavkovic.
Table 7. X-ray powder diffraction pattern for metaautunite from Slavkovice.

			*1		Slavkovice		
h	k	l	d_{teor}	I_{teor}	d_{obs}	I_{obs}	d_{calc}
0	0	2	8,660	100	8,669	100	8,661
1	0	2	5,438	43	5,433	11	5,429
1	1	0	4,941	54	4,935	7	4,927
0	0	4	4,330	6	4,334	16	4,330
1	1	2	4,292	22			
1	0	4	3,681	82	3,679	58	3,678
2	0	0	3,494	58	3,486	13	3,484
2	0	2	3,240	45	3,232	12	3,232
1	2	1	3,076	2	3,068	3	3,067
1	2	2	2,940	12	2,933	6	2,932
2	1	2	2,940	10	2,933	6	2,932
2	0	4	2,719	5	2,713	4	2,715
1	0	6	2,668	15	2,667	15	2,667
1	2	4	2,534	9	2,530	7	2,529
2	1	4	2,534	13	2,530	7	2,529
2	2	0	2,4706	13	2,4635	3	2,4637
2	2	2	2,3758	17	2,3679	4	2,3697
3	0	2	2,2494	7	2,2452	2	2,2435
3	1	0	2,2098	13	2,2034	6	2,2036
1	3	0	2,2098	11	2,2034	6	2,2036
0	0	8	2,1650	7	2,1656	30	2,1652
2	1	6	2,1205	7	2,1162	7	2,1179
1	2	6	2,1205	8	2,1162	7	2,1179
1	0	8	2,0680	5	2,0683	8	2,0677
3	0	4	2,0513	20	2,0469	8	2,0469
1	1	8	1,9830	12	1,9823	13	1,9823
2	0	8	1,8403	7	1,8390	6	1,8390
3	0	6	1,8128	7	1,8095	4	1,8098
2	3	4	1,7690	8	1,7652	3	1,7649
3	2	4	1,7690	8	1,7652	3	1,7649
0	0	10	1,7320	2	1,7322	6	1,7322
1	1	10	1,6345	7	1,6342	8	1,6341

Difraktograf HZG 4 /TuR, CuKα, step-scanning 0,05°/7 s. Vyhodnocení ZDS systém, k určení přesné polohy difrakcí použita modifikovaná Lorentzova funkce, všechny údaje v 10^{-10} m.

*1 teoretická data počítána ze struktury metatorbernitu (Ross et al. 1964), Cu nahrazeno Ca s použitím parametrů $a = 6{,}988$, $c = 17{,}32$.

Diffractometer HZG 4 /TuR, CuKα, step-scanning 0.05°/5 s.

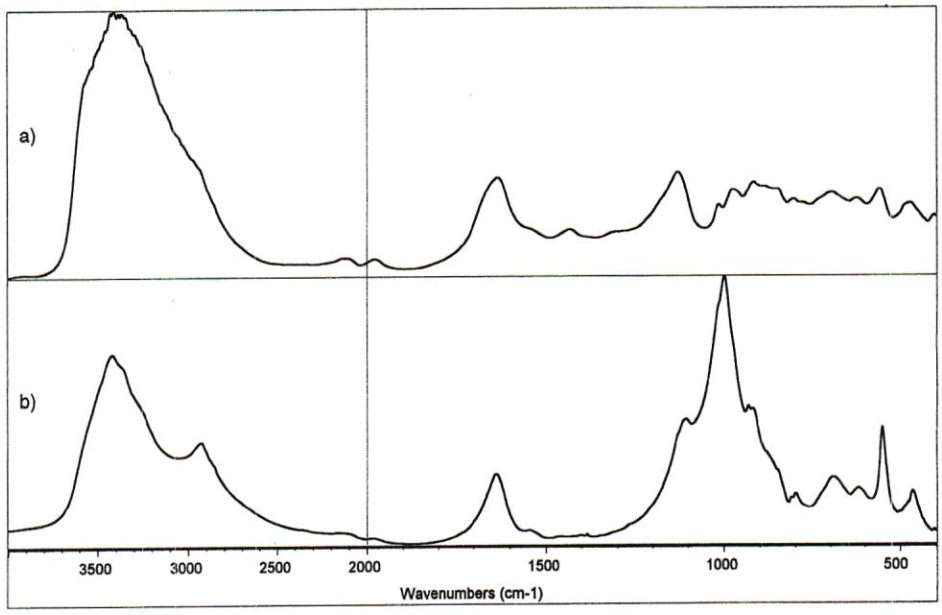
Evaluation by ZDS system, determination of angular position of reflection by modified Lorenz function, all data in 10^{-10}.

*1 theoretical powder diffraction data generated from crystal structural information for metatorbernite (Ross et al. 1964) assuming replacement of Ca by Cu and change in unit cell parameters as $a = 6.988$, $c = 17.32$.

Tab. 8. Mřížkové parametry metaautunitu.
Table 8. Unit cell parameters for metaautunite.

	a	c	V
Slavkovice	6,9684(7)	17,322(2)	841,1(1)
metaautunit:			
Beintema (1938)	6,99	16,88	824,8
Donnay, Donnay (1955)	7,01	16,98	834,4
Volborth (1959)	6,994	16,874	825,4
Makarov, Ivanov (1960)	6,96	16,80	813,8
Takano (1961)	6,972	16,94	823,4
Ross (1963)	6,99	16,92	826,7
Weigel, Hoffman (1976)	7,02	16,94	834,8
Sejkora et al. (1994)	6,982	16,93	825,3
metatorbernit:			
Ross et al. (1964)	6,969	17,306	840,5
Sejkora et al. (1994)	6,9533	17,283	835,6

Všechny údaje v 10^{-10} m.
All data in 10^{-10} m.



Obr. 9. Infračervená spektra metaautunitu ze Slavkovic. a = DRIFT, b = KBr tableta.
Fig. 9. Infrared spectra for metaautunite from Slavkovice. a = DRIFT, b = KBr tablet.

Uranofán se v nově nalezených vzorcích supergenní uranové mineralizace vyskytuje velmi hojně. Uranofán I zpravidla vytváří kusové celistvé agregáty o velikosti do několika cm. Na čerstvém lomu mají agregáty voskovitý vzhled, jsou porézní a vytvářejí

Obr. 10. Agregáty jehlicovitých krystalů uranofánu II s tabulkovitými krystaly billietitu II ze Slavkovic. SEM foto (TESLA BS 340, Sejkora, Čejková).
Fig. 10. Aggregates of needle-shaped uranophane II crystals with tabular crystals of billietite II from Slavkovice. SEM photo.

Obr. 11. Jehlicovité krystaly uranofánu II ze Slavkovic. SEM foto (TESLA BS 340, Sejkora, Čejková).
Fig. 11. Needle-like crystals of uranophane II from Slavkovice. SEM photo.

Tab. 9. Infračervená spektra metaautunitu ze Slavkovic.
Table 9. Infrared vibrational spectra for metaautunite from Slavkovice.

Slavkovice				*1
a		b		
3429	vs b	3419	vs b	3380
2915	s sh	2927	s	2930
2126	w	2130	w	
1978	w	1988	w	
1633	s	1637	s	1635
1431	w			
1127	s	1104	s sh	1120
1012	m sh	997	vs	1000
973	m			
916	m	931	s sh	
890	w	919	s sh	915
849	w	851	w sh	
804	w	799	w	820
696	mw	692	m	660
620	w	618	m	610
557	m	548	s	550
474	mw	465	ms	465

FTIR Nicolet 740, a – difuzně reflexní spektrum čisté látky (DRIFT), b – KBr tableta. Centrální laboratoře VŠCHT Praha, všechny hodnoty v cm^{-1}.

*1 metaautunit (Čejka, Muck, 1985).

Charakter absorpčních pásů: vs – velmi intenzívní, s – intenzívní, m – střední intenzita, w – slabá intenzita, vw – velmi slabá intenzita. br – široký pás, sh – raménko.

FTIR Nicolet 740, a – diffusion reflexion spectra of pure phase (DRIFT accesories), b – KBr tablet. Centrální laboratoře VŠCHT Praha, all data in cm^{-1}

*1 metaautunite (Čejka, Muck 1985).

Character of absorption bands: vs – very strong, s – strong, m – medium, w – weak, vw – very weak, br – broken, sh – shoulder.

Tab. 10. Pásy náležející vibracím uranylové skupiny v metaautunitu a odpovídající vypočtené délky vazby U–O.
Table 10. The bands belonging to uranyl group vibrations in metaautunite and corresponding calculated U–O bond distances.

	ν_3	$\nu_{1calc.}$	ν_{1obs}	R(U – O)*1	R(U – O)*2	R(U – O)*3
KBr	919	839	799	1,754	1,765	1,761
	931	850	851	1,747	1,761	1,747
DRIFT	890	813	804			
	916	836	849			

Vlnočty v cm^{-1}, $\nu_{1calc.} = 0.89\nu_3 + 21$.

*1 podle Veala et al. (1975). *2 podle Serjožkina, Serjožkiny (1984). *3 podle Glebova (1981).

Wavenumbers in cm^{-1}, $\nu_{1calc.} = 0.89\nu_3 + 21$.

*1 Veala et al. (1975) *2 Serjožkin, Serjožkina (1984) *3 Glebov (1981).

Tab. 11. Rentgenová prášková data uranofánu ze Slavkovic.
Table 11. X-ray powder diffraction pattern for uranophane from Slavkovice.

			*1		Slavkovice		
h	k	l	d_{teor}	I_{teor}	d_{obs}	I_{obs}	d_{calc}
2	0	0	7,891	100	7,874	98	7,903
0	0	1	6,611	19	6,589	28	6,587
2	0	−1	5,416	20	5,397	35	5,396
0	1	1	4,807	28	4,799	64	4,798
2	0	1	4,779	7			
2	1	−1	4,266	8	4,266	22	4,274
2	1	1	3,947	13	3,949	100	3,948
4	0	0	3,945	20	3,949	100	3,952
4	0	−1	3,590	12	3,590	31	3,589
0	2	0	3,501	20	3,503	53	3,501
1	2	0	3,418	7			
2	2	0	3,200	16	3,201	65	3,201
4	1	−1	3,197	6	3,201	65	3,200
0	1	2	2,9890	29	2,9860	84	2,9805
2	2	−1	2,9402	7	2,9322	11	2,9373
4	1	1	2,9207	9	2,9213	9	2,9249
2	1	−2	2,9078	17	2,8997	72	2,8969
2	1	2	2,6951	15	2,6919	40	2,6919
6	0	0	2,6302	7	2,6348	34	2,6346
4	2	0	2,6186	7	2,6200	22	2,6207
4	1	−2	2,5258	6	2,5165	25	2,5177
4	1	2	2,2613	5			
0	3	1	2,2009	4	2,2019	30	2,2002
0	0	3	2,2038	4	2,1936	25	2,1958
2	0	−3	2,1958	3	2,1812	9	2,1859
6	2	0	2,1029	6	2,1045	39	2,1052
2	3	1	2,0972	4	2,0982	19	2,0976
2	1	−3	2,0952	5	2,0879	20	2,0866
2	0	3	2,0562	3	2,0550	15	2,0517
8	0	0	1,9726	5	1,9761	9	1,9759
2	1	3	1,9729	2	1,9701	12	1,9690
8	0	−1	1,9594	4	1,9621	15	1,9599
4	3	−1	1,9574	2	1,9562	24	1,9567
4	1	−3	1,9558	3			
1	3	−2	1,9096	4	1,9075	21	1,9069
0	3	2	1,9067	6	1,9033	11	1,9045
4	3	1	1,8885	2	1,8901	4	1,8898
8	1	−1	1,8870	2	1,8881	7	1,8874
2	3	−2	1,8850	5	1,8826	25	1,8821
6	1	2	1,8713	7	1,8715	19	1,8735

a =	15,909	15,928 (6)
b =	7,002	(3)
c =	6,665	6,637 (2)
β =	97,27	97,04 (4)
V =	736,5	734,7 (4)

Difraktograf HZG 4 /TuR, CuKα, step-scanning 0,05°/6 s. Vyhodnocení ZDS systém, k určení přesné polohy difrakcí použita modifikovaná Lorentzova funkce, všechny údaje v 10^{-10} m.

Diffractometer HZG 4 /TuR, CuKα, step-scanning 0.05°/5 s. Evaluation by ZDS system, determination of angular position of reflection by modified Lorenz function, all data in 10^{-10}.

Tab. 12. Infračervené absorpční spektrum uranofánu ze Slavkovic.
Table 12. Infrared vibrational spectra for uranophane from Slavkovice.

Slavkovice				Zálesí *1
a		b		
3584	sh			
3546	vs	3437	vsb	3440
3278	sh			
1625	s	1636	s	1630
1539	m	1541	m	
1319	m			
1030	wb	1006	vs	1002
942	wb	942	s	940
894	wb	859	vs	860
803	wsh	783	wsh	
		672		
614	w	609	w	
569	w	560	m	562
520	vw			
491	w	485	w	483
449	w			

FTIR Nicolet 740, a – difuzně reflexní spektrum čisté látky (DRIFT), b – KBr tableta. Centrální laboratoře VŠCHT Praha, všechny hodnoty v cm^{-1}.

*1 Uranofán ze Zálesí, KBr tableta (Mrázek, Novák, 1984)

Charakter absorpčních pásů: vs – velmi intenzívní, s – intenzívní, m – střední intenzita, w – slabá intenzita, vw – velmi slabá intenzita, br – široký pás, sh – raménko.

FTIR Nicolet 740, a – diffusion reflexion spectra of pure phase (DRIFT accesories), b – KBr tablet. Centrální laboratoře VŠCHT Praha, all data in cm^{-1}.

*1 uranophane from Zálesí, KBr tablet (Mrázek, Novák 1984).

Character of absorption bands: vs – very strong, s – strong, m – medium, w – weak, vw – very weak, br – broken, sh – shoulder.

drobné dutinky a trhlinky vyplněné drobnými jehlicovitými krystaly uranofánu II a tabulkovitými krystaly billietitu. Agregáty uranofánu I mají celou škálu různých odstínů žluté barvy od světle žluté přes naoranžovělou k hnědě žluté. Intenzívně zatlačuje zbytky ledvinitého uraninitu, jehož přeměnou vznikl a místy po něm vytváří kulovité pseudomorfózy radiálně koncetrické stavby o velikosti do 5 mm. Často uranofán I vytváří intimní směsi s wölsendorfitem a billietitem. Srůsty s metaautunitem, zjištěné v obdobných agregátech uranofánu na řadě lokalit (např. Rýžoviště u Harrachova – Sejkora et al. 1994) ve Slavkovicích nebyly nalezeny. Povrch agregátů je většinou zemitého vzhledu, někdy je tvořen až 0,5 cm velkými polokulovité agregáty. Často je porostlý nazelenalými tabulkovitými a pyramidálními krystaly metaautunitu.

Mladší uranofán II se vyskytuje ve formě drobných jehličkovitých krystalů (délka 0,5–2 mm) seskupených ve vějířkovité až ježkovité agregáty. Krystaly jsou lesklé, průsvitné až průhledné, mají citrónově až kanárkově žlutou barvu. Uranofán II vystupuje v asociaci s lesklými tabulkovitými oranžovými krystaly billietitu (obr. 10 a 11).

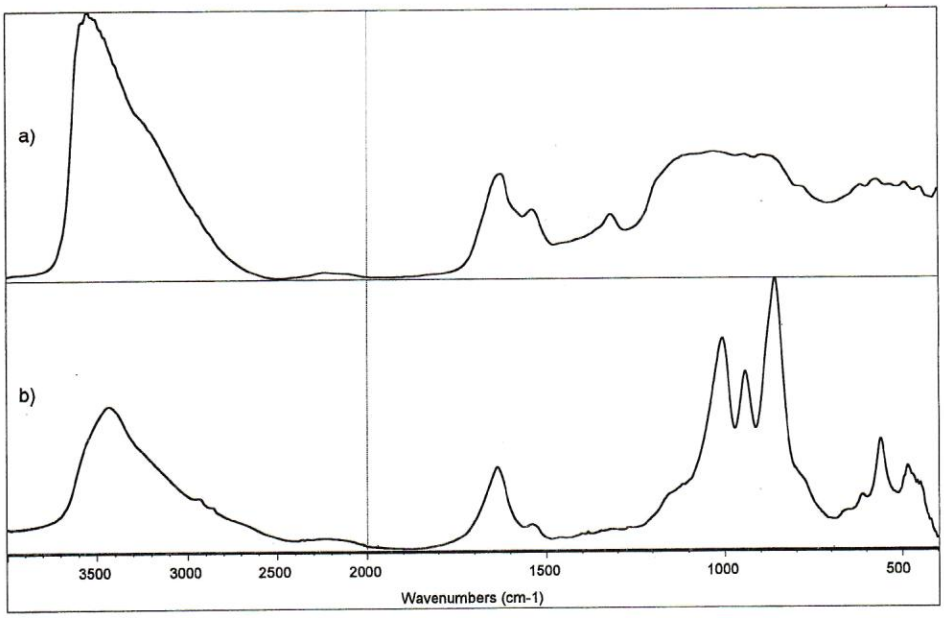
Rentgenová prášková data (tab. 11) vykazují v hodnotách interplanárních distancí velmi dobrou shodu s daty vypočtenými z krystalové struktury publikované v práci

Ginderowé (1988). Významné odchylky v hodnotách relativních intenzit difrakcí jsou způsobeny přednostní orientací preparátu a pravděpodobně i špatně krystalickým stavem uranofánu I. Obdobný jev byl pozorován i u uranofánu ze Zálesí (Mrázek, Novák, 1984) a z Rýžoviště u Harrachova (Sejkora et al. 1994). Vypočtené mřížkové parametry jsou v dobré shodě s publikovanými údaji.

Infračervená spektra uranofánu ze Slavkovic (obr. 12, tab. 12) odpovídají absorpčním spektrům uranofánu ze Zálesí (Mrázek, Novák, 1984), z Kasolo v Zairu (Čejka et al. 1986) a z Rýžoviště u Harrachova (Sejkora et al. 1994). Zřetelné rozdíly mezi spektry identické látky měřené v KBr tabletě a technikou DRIFTu nasvědčují zřejmě částečné destrukci krystalové struktury a narušení systému vodíkových vazeb v uranofánu při přípravě KBr tablety. Nejzřetelnější rozdíly jsou přítomnost pásu u 1319 cm^{-1} (DRIFT – vibrace O–H vazby ve skupině SiO_3OH, Čejka, 1994) a výrazné rozštěpení širokého pásu, náležejícího ν_3 $(UO_2)^{2+}$ a ν_3 $(SiO_3OH)^{3-}$ vibracím, v rozmezí 850–1050 cm^{-1} (DRIFT) na absorpční pásy 859, 942 a 1006 cm^{-1} (KBr).

K zjištění polohy vibrace ν_3 $(UO_2)^{2+}$ bylo využito modifikovaného Badgerova pravidla (Čejka, Urbanec, 1990). K výpočtu podle vztahů Weala et al. (1975), Glebova (1981) a Serjožkina, Serjožkiny (1984) byly použity vzdálenosti $R(U_1–O_1)$ = 1,801 A a $R(U_1–O_3)$ = 1,808 A, (Ginderowá, 1988). Vypočtené polohy 818–879 cm^{-1} (pro 1,808) a 832–885 cm^{-1} (pro 1.801) ukazují, že vibraci ν_3 $(UO_2)^{2+}$ lze přiřadit absorpční pás u 859 cm^{-1} v spektru z KBr tablety. Mírné snížení symetrie vazby O–U–O v uranofánu (úhel 178° místo 180°, Ginderowá, 1988) se odráží v aktivaci vibrace ν_1 $(UO_2)^{2+}$, která se projevuje v absorpčním spektru (KBr) jako raménko u 783 cm^{-1}. Tato hodnota je i velmi blízká teoretické vypočtené hodnotě vlnočtu ν_1 $(UO_2)^{2+}$ = 786 cm^{-1} podle vztahu $\nu_1 = 0{,}89\ \nu_3 + 21$ (Čejka, Urbanec, 1990).

Absorpční pásy s vlnočty 1006 a 942 cm^{-1}(KBr) náleží valenční, pásy v oblasti 610–450 cm^{-1} deformační vibraci vazeb v $(SiO_3OH)^{3-}$ tetraedru. Stupeň snížení symet-



Obr. 12. Infračervená spektra uranofánu ze Slavkovic. a = DRIFT, b = KBr tableta.
Fig. 12. Infrared spectra for uranophane from Slavkovice. a = DRIFT, b = KBr tablet.

rie $(SiO_3OH)^{3-}$ tetraedru (Farmer, 1974) nelze z infračerveného spektra uranofánu korektně určit, vzhledem k možným překryvům hodnot vlnočtů vibrací $(SiO_3OH)^{3-}$ tetraedru s vibracemi $(UO_2)^{2+}$ skupiny, libračními módy vody a vazeb v UOH.

Poznámka ke genezi

Vznik supergenní uranové mineralizace na ložisku Slavkovice probíhal ve dvou geochemicky a geologicky odlišných prostředích. Vznik minerálů první asociace probíhal v podmínkách supergenní zóny *in situ*, v geologickém prostředí nenarušeném antropogenními vlivy. Vznikají zde oxidy, fosfáty a silikáty uranylu. V druhém případě, v podmínkách otevřeného důlního díla a v haldovém materiálu subrecentně až recentně vzniká asociace karbonátů a sulfátů uranylu, zejména voglitu, uranopilitu, zippeitu a sodium-zippeitu (Mazuch, 1995).

Vznik uranové minerální asociace v supergenní zóně *in situ* je možno rozdělit do dvou časových etap (tab. 13). V první etapě vznikají oxidy a silikáty uranylu první generace, v druhé pak fosfáty a druhá generace oxidů a silikátů uranylu.

Tab. 13. Dvě etapy vývoje supergenní parageneze na ložisku Slavkovice.
Table 13. Two stages of origin of supergene mineral assemblage at Slavkovice deposit.

	I	II
uranofán	▬	▬
wölsendorfit	▬	▬
billietit	▬	▬
metaautunit		▬

V první etapě vznikají agregáty hydratovaných oxidů uranu (+ Pb, Ba) kolem kolomorfních agregátů primárního uraninitu, místy i jako jeho pseudomorfózy, a kůra tvořená celistvými silikáty uranu (uranofánem). Obdobná asociace byla zjištěna na řadě ložisek v zahraničí (Frondel, 1956) i v České republice (Zálesí, Horní Hoštice, Kladská, Milešov). Podle Mrázka a Nováka (1984) vznik silikátové kůry podmiňuje vznik hydratovaných oxidů uranu a olova. Po chemické stránce je zajímavá separace prvků do jednotlivých minerálních fází: Pb se koncentruje v wölsendorfitu I. Ca především v uranofánu I a Ba v billietitu I. Při vzniku minerálů této etapy na rozdíl od jiných uranových ložisek a rudních výskytů (Rýžoviště, Kladská, Chotěboř) neobsahovaly alterující roztoky fosfátové anionty.

V mladší etapě vývoje vznikají v dutinách po vylouženém uraninitu a v kontrakčních trhlinách uraninit-uranofán-wölsendorfitových agregátů drobné krystaly jasně až citronově žlutého uranofánu II, oranžového billietitu II, žlutozeleného metaautunitu a vzácně i karmínově červeného wölsendorfitu II. Opět lze pozorovat separace jednotlivých prvků: Pb ve vzácném wölsendorfitu II, Ca v metaautunitu a uranofánu II, Ba v billietitu II.

Olovo bylo uvolněno při oxidaci uraninitu, kde se nachází jako produkt radiogenní přeměny uranu (v nealterovaném uraninitu bylo zjištěno 2,75–2,80 hm. % Pb, Šouba, 1974). Vápník byl uvolněn při zvětrávání primární karbonátové žíloviny (kalcit, dolomitický ankerit, dolomit). Křemík a fosfor pochází pravděpodobně z hornin v okolí rudních struktur. Otázkou je původ Ba, na ložisku nebyl zjištěn v žilovině baryt ani v akcesorickém množství (Šouba, 1974), na blízkých ložiscích pole Rožná–Olší patří baryt k minerálům zjištěným v nevelkém množství (Bernard et al. 1981).

Poděkování

Autoři děkují ing. Jiřímu Čejkovi, DrSc. (Národní muzeum, Praha) za cenné připomínky k předložené práci a RNDr. Ivaně Čejkové za spolupráci při studiu na elektronovém scanovacím mikroskopu. Předložená práce je součástí projektu „Vědecké zpracování minerálů uranylu ze sbírek Národního muzea" podporovaného Ministerstvem kultury České republiky.

SUMMARY

The supergene uranyl mineral assemblage from the mine dump of abandoned uranium deposit Slavkovice, western Moravia, Czech Republic is described in this paper. Billietite (a = 30.158 (8), b = 12.052 (4), c = 7.128 (2) occurs as yellow to orange massive to powder aggregates in gangue (I type) and minute tabular to columnar crystals in cavities of gangue (II type). It has the following empirical formula $(Ba_{0.83}K_{0.11}Na_{0.07}Ca_{0.04})(UO_2)_{5.99}O_4(OH)_6 .4 H_2O$. Wölsendorfite (I) forms massive orange to red aggregate in uranofane-billietite-uraninite gangue, wölsendorfite (II) was found rarely as tiny pseudohexagonal thin tabular crystals in cavities of gangue. Metaautunite (a = 6.9684 (7), c = 17.322 (2) commonly occurs as yellow to green tabular or columnar to dipyramidal crystals in small cavities of gangue. Uranophane (I) (a = 15.928(6), b = 7.003(2), c = 6.637(2), β = 97.04(4) forms the main component of massive yellow to orange aggregates (with billietite, wölsendorfite and uraninite relics) and its type II occurs as tiny needle-like crystals with a light yellow color. The infrared vibrational spectra for each mineral are given. Two stages of origin of supergene mineral assemblage have been distinguished in the deposit.

LITERATURA

ARAPOV, J. A. A KOL., 1984: Československá ložiska uranu. 368 s. SNTL. Praha.

BEINTEMA, J., 1938: On the composition and the crystallization of autunite and the metaautunite. *Rec. Travaux Chim.* Pays-Bas 57, 155–175.

BERNARD, J. H. A KOL., 1981: Mineralogie Československa. 645 s. Academia. Praha.

ČEJKA, J., 1994: K problému molekulární vody a iontů OH^- resp. H_3O^+ ve struktuře křemičitanů uranylu ze skupiny uranofánu. – *V. mineralogický cyklický seminář*, 82–84. Audit VT s. r. o. Ústí n. Labem.

ČEJKA, J., URBANEC, Z., 1983: K termickému rozkladu přírodního becquerelitu $CaO . 6UO_3 . 10–11 H_2O$. – *Čas. Nár. Muz. (Praha), Ř. přírodověd.* 152:26–36.

ČEJKA, J., URBANEC, Z., 1990: Secondary uranium minerals. – *Rozpr. Čs. Akad. Věd. Ř. mat. přír. Věd*, 100 (1), 1–93.

ČEJKA, J., URBANEC, Z., MRÁZEK, Z., 1986: Sekundární minerály uranu ve sbírkách Národního muzea v Praze. XII Silikáty uranylu. *Čas. Nár. Muz. (Praha), Ř. přírodověd.* 155:30–44.

ČEJKA, J. Jr., MUCK, A., 1985: Příspěvek ke strukturní chemii uranových slíd. IV. metaautunit. – *Čas. Nár. Muz. (Praha), Ř. přírodověd.* 154:183–192.

ČEJKA, J. Jr., MUCK, A., ČEJKA, J., 1985: Infrared spectra and thermal analysis of synthetic uranium micas and their deuteroanalogues. – *N. Jb. Miner. Mh.*, 115–126.

ČEJKA, J., ČEJKA, J., SEJKORA, J., SKÁLA, R., MUCK, A., v tisku: Contribution to the crystal chemistry of synthetic becquerelite, billietite and protasite. – *N. Jb. Miner. Abh.*

DELIENS, M., 1977: Review of the hydrated oxides of U and Pb, with new X-ray powder data. – *Mineral. Mag.* 41:51–57.

DONNAY, G., DONNAY, J. D. H., 1955: Contribution to the crystallography of uranium minerals. – U. S. Geol. Survey Rept. TEI-507, 42 str.

FARMER, V. C., Ed., 1974: The infrared spectra of minerals. – Mineralogical Society. 539 str.

FRONDEL, C., 1956: X-ray powder data for uranium and thorium minerals. A contribution to geochemistry. – *Geol. Survey Bull.* 1036-G.

GINDEROW, P. D., 1988: Structure de l'Uranophane Alpha, $Ca(UO_2)_2(SiO_3OH)_2 .5 H_2O$. – *Acta Cryst.* C 44, 421–424.

GLEBOV, V. A., 1981: Electron structure and properties of uranyl compounds. Wavenumbers of stretching vibrations OVO and the Badger formula. – *Koord. Chim.* 7:388–395.

LITOCHLEB, J., 1986: Wölsendorfit z Milešova u Krásné Hory. – *Čas. Mineral. Geol.* 31:436.

MAKAROV, E. S., IVANOV, V. I., 1960: The crystal structure of meta-autunite $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 . 6 H_2O$. – *Doklady Akad. Nauk SSSR* 132:673–676.

MAZUCH, J., 1995: Nové minerály z rudního ložiska Slavkovice. – *Novoměstsko* 4, 13–15. Nové Město na Moravě.

MRÁZEK, Z., NOVÁK, M., 1984: Sekundární uranové minerály ze Zálesí a Horních Hoštic v Rychlebských horách (Severní Morava). *Čas. Morav. Mus., Vědy přír.* 69:7–35.

ONDRUŠ, P., HYRŠL, J., 1989: New finds and revisions of secondary minerals from Příbram district. – *Acta Univ. Carol. Geol.*, 4:521–533.

PAGOAGA, M. K., APPLEMAN, D. E. A STEWART, J. M., 1987: Crystal structures and crystal chemistry of the uranyl oxide hydrates, becquerelite, billietite and protasite. – *Amer. Mineral.* 72:1230–1238.

PLUSKAL, O., 1992: Československý uran. – *Uhlí, rudy* 1:259–267.

PROTAS, J., 1959: Contribution a l'étude des oxydes d'uranium hydratés. – *Bull. Soc. franc. Miner. Crist.* 82:239–272.

ROSS, M., 1963: The crystallography of meta-autunite (I). – Amer. Mineral. 48:1389–1393.

ROSS, S. D., EVANS, H. T., APPLEMAN, D. E., 1964: Studies of torbernite minerals: The crystal structure of metatorbernite. – *Amer. Mineral.* 49:1603–1621.

SEJKORA, J., VESELOVSKÝ, F., ŠREIN, V., 1994: The supergene mineralization of uranium occurence Rýžoviště near Harrachov (Krkonoše Mts., Czech Republic). – *Sbor. Nár. muz. B*, 50:55–91.

SERJOŽKIN, V. N., SERJOŽKINA, L. B., 1984: On the applications of modified Badger equation for the study of uranyl coordination compounds. – *Žur. Neorg. Chim.* 29:1529–1532.

ŠOUBA, M., 1974: Mineralizace zlomových struktur slavkovického ložiska. – *Sbor. geol. věd, ložis. geol., mineral.* 16:129–164.

TAKANO, Y., 1961: X-ray study of autunite. – *Amer. Mineral.* 46:812–822.

VEAL, B. W., LAM, D. J., CARNALL, W. T., HOEKESTRA, H. R., 1975: X-ray photoemission spectroscopy study of hexavalent uranium compounds. – *Phys. Review B*, 12:5151–5163.

VOLBORTH, A., 1959: Strontian metaautunite from Washington. – *Amer. Mineral.* 44:702–711.

WEIGEL, F., HOFFMANN G., 1976: The phosphates and arsenates of hexavalent actinides. Part I. Uranium. – *J. Less Common Metals* 44: 99–123.

WILKINS, R. W. T., 1971: Infrared spectroscopy in the mineralogical analysis of uranium ores. – *N. Jb. Miner. Mh.*, 440–450.