

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Krystalochemie vybraných přírodních arseničnanů a fosforečnanů uranylu dvojmocných přechodných kovů a hořčíku

Diplomová práce

Jakub Plášil



Vedoucí diplomové práce: Mgr. Viktor Goliáš, Ph.D.

Konzultant: Mgr. Jiří Sejkora, Ph.D.

Praha 2009

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně, s ohledem na rady vedoucího diplomové práce a konzultanta, a veškerou použitou literaturu jsem řádně citoval.

V Praze 29.4. 2009

Jakub Plášil

Krystalochemie vybraných přírodních arseničnanů a fosforečnanů uranylu dvojmocných přechodných kovů a hořčíku

ABSTRAKT

Uran je důležitým stavebním prvkem krystalových struktur více než 200 minerálních fází, vyskytujících se v přírodě. Studium minerálů uranylu $(\text{UO}_2)^{2+}$, tedy šestimocné formy uranu, je jednak důležité pro pochopení vzniku ložisek a akumulací uranu v zemské kůře, jednak, díky využívání uranu jako energetického zdroje, pomáhá řešit problémy související s problematikou životního prostředí, kontaminací a problematiky vyhořelého jaderného paliva.

Cílem této práce bylo získat nové poznatky o krystalochemii vybraných přírodních hydratovaných arseničnanů a fosforečnanů uranylu dvojmocných přechodných kovů (Co, Ni, Zn) a hořčíku. Tyto minerální fáze se vyskytují v přírodě na celé řadě výskytů a ložisek, většinou však jako minerály vzácnější, vzhledem k zastoupeným prvkům přechodných kovů.

Výzkum přírodních minerálních fází jednak prokázal shodné vlastnosti s nedávno publikovanými syntetickými analogy, dále pak odhalil výskyty v přírodě nových, prozatím jen laboratorně připravených fází.

Popsán byl nový minerální druh triklinický oktahydrát arseničnanu uranylu nikelnatého – metarauchit z Jáchymova o ideálním složení $\text{Ni}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Prokázána byla i existence dekahydrátu tohoto arseničnanu. Byly popsány významné substituční trendy v rámci této zkoumané skupiny minerálů (izomorfie AsP_{-1} a řada substitucí na kationtových pozicích). Prokázána byla také existence vyššího dekahydrátu – odpovídající novému, zatím neuznanému minerálu „loděvitu“. V případech metakirchheimeritu a metanováčekitu byla shromážděna do značné míry unikátní, nová chemická i krystalografická data.

Crystal chemistry of selected uranyl arsenates and phosphates of divalent transition metals and magnesium

SUMMARY

Uranium is the important constituent of the crystal structures for more than 200 mineral phases occurring in nature. Study of the uranyl phases, where uranium is present in hexavalent form, is significant both for the general knowledge of uranium deposits genesis and for the environmental problems – connected with usage of the uranium as the energy source.

The aim of this work is to collect new data on crystal chemistry of selected natural hydrated uranyl arsenates and phosphates of divalent transition metals (including Co, Ni and Zn) and magnesium. These phases occur on most uranium deposit worldwide, mostly as minor or rare minerals.

Current research proved both similarities between studied natural minerals and their synthetic analogues, recently published in literature.

New mineral specie, uranyl arsenate octahydrate of nickel – metarauchite from Jáchymov (CZ) with ideal composition of $\text{Ni}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, was described and approved by IMA. Existence of decahydrates was documented. Substitution trends were established among examined minerals (major anionic substitution trend AsP_{-1} and many in cationic site). In the case of metakirchheimerite (Co member) and metanováčekite (Mg member) new valuable crystallographic and chemical data were collected.

OBSAH

1.	Úvod	1
2.	Uranyl-aniontová topologie strukturálních vrstev autunitového typu – rešerše publikovaných dat	3
2.1.	Krystalová struktura autunitu	4
3.	Hydratované arseničnany a fosforečnany uranilu dvojmocných přechodných kovů a hořčíku – rešerše publikovaných dat	6
4.	Problémy spojené se získáváním experimentálních dat	15
5.	Metodika výzkumu	16
5.1.	Optická a elektronová mikroskopie	16
5.2.	Rentgenová difrakce	16
5.2.1.	Rentgenová prášková difrakční analýza	16
5.2.2.	Monokrystalová difrakční analýza	17
5.3.	Kvantitativní chemická elektronová mikroanalýza	17
5.4.	Termická mikroanalýza	18
5.5.	Vibrační spektroskopie	18
Hydratované arseničnany a fosforečnany uranilu dvojmocných přechodných kovů a hořčíku		
6.	Metarauchit $\text{Ni}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	20
6.1.	Předchozí výzkumy – rešerše publikovaných dat	20
6.2.	Charakteristika výskytu, lokality	21
6.2.1.	Žíla Schweitzer, šachta Eduard, Jáchymov (typová lokalita)	21
6.2.2.	Uranové ložisko Horní Slavkov	23
6.2.3.	Schneeberg (SRN)	23
6.3.	Výsledky – Jáchymov	24
6.3.1.	Krystalografie	24
6.3.2.	Chemické složení	30
6.4.	Výsledky – Schneeberg (SRN)	32
6.4.1.	Rentgenová prášková difrakční analýza	32

6.4.2.	Chemické složení	32
7.	„Rauchit“ $\text{Ni}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	36
7.1.	Výsledky	36
7.1.2.	Rentgenová prášková difrakční analýza	36
7.1.3.	Chemické složení	39
8.	Metalodèvit $\text{Zn}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	40
8.1.	Předchozí výzkumy – rešerše publikovaných dat	40
8.2.	Charakteristika nového výskytu metalodèvitu	41
8.3.	Výsledky	41
8.3.1.	Fyzikální vlastnosti a krystalografie	41
8.3.2.	Chemické složení a termická analýza	45
9.	„Lodèvit“ $\text{Zn}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	49
9.1.	Předchozí výzkumy – rešerše publikovaných dat	49
9.2.	Výsledky – rentgenová prášková difrakční analýza	50
10.	Metakirchheimerit $\text{Co}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	53
10.1.	Předchozí výzkumy – rešerše publikovaných dat	53
10.2.	Výsledky	54
10.2.1.	Fyzikální vlastnosti a krystalografie	56
10.2.2.	Chemické složení	59
11.	Metanováčekit $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	60
11.1.	Předchozí výzkumy – rešerše publikovaných dat	60
11.2.	Výsledky	61
11.2.1.	Krystalografie	63
11.2.2.	Chemické složení	65
12.	Termická analýza hydratovaných arseničnanů uranylu dvojmocných přechodných kovů	66
12.1.	Úvod	66
12.2.	Výsledky	67

12.2.1.	Metaloděvit	67
12.2.2.	Metarauchit	70
12.3.	Diskuze	71
13.	Infračervená vibrační spektroskopie oktahydrátů arseničnaů uranylu dvojmocných přechodných kovů a hořčíku	73
13.1.	Obecný úvod	73
13.2.	Předchozí výzkumy – rešerše publikovaných dat	73
13.3.	Korelační analýzy vibračních spekter	74
13.4.	Výsledky	75
13.4.1.	O–H valenční vibrace, H-O-H deformační vibrace	78
13.4.2.	Vibrace uranylu (UO ₂) ²⁺	78
13.4.3.	Valenční a deformační vibrace (AsO ₄) ³⁻ a (PO ₄) ³⁻	80
13.5.	Diskuze	82
13.6.	Shrnutí dosažených výsledků	82
14.	Závěr	83
15.	Seznam použité literatury	85
16.	Přílohy	94

SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK

Obr. 1	Projekce strukturní vrstvy v krystalové struktuře syntetického autunitu	3
Obr. 2	Krystalová struktura syntetického autunitu	5
Obr. 3	Krystalová struktura syntetického „rauchitu“	11
Obr. 4	Krystalová struktura syntetické fáze NiUP10	12
Obr. 5	Krystalová struktura syntetického metakirchheimeritu	13
Obr. 6	Krystalický agregát metarauchitu z Jáchymova, holotypový vzorek	22
Obr. 7	Tabulkovitý krystal metarauchitu z Jáchymova, BSE	22
Obr. 8	Agregát krystalů metarauchitu ze Schneebergu (SRN)	23
Obr. 9	Grafický výstup Rietveldova vypřesnění metarauchitu (Debye-Scherrer)	25
Obr. 10	Grafický výstup Rietveldova vypřesnění metarauchitu (Bragg-Brentano)	26
Obr. 11	Ternární diagram obsahů kationtů v analyzovaných minerálech	31
Obr. 12	Závislost obsahů oktaedricky koordinovaných kationtů (Schneeberg)	33
Obr. 13	Ternární diagram obsahů aniontů ve studovaných minerálech	34
Obr. 14	Závislost obsahů tetraedrické koordinovaných aniontů (Schneeberg)	35
Obr. 15	Práškové difrakční záznamy „rauchitu“ a metarauchitu	37
Obr. 16	Krystalické agregáty metaloděvitu z Příbrami	42
Obr. 17	Krystalický agregát metaloděvitu z Příbrami, SE	42
Obr. 18	Ternární diagram obsahů kationtů ve vybraných studovaných fázích	47
Obr. 19	Graf závislosti obsahů aniontů ve studovaných metaloděvitech	48
Obr. 20	Krystalický agregát „loděvitu“ z Příbrami	49
Obr. 21	Práškové difrakční záznamy „loděvitu“ a metaloděvitu	50
Obr. 22	Krystalický agregát metakirchheimeritu z Jáchymova	55
Obr. 23	Detail tabulkovitého krystalu metakirchheimeritu z Jáchymova	55
Obr. 24	Agregát krystalů metakirchheimeritu z Jáchymova, SE	56
Obr. 25	Grafický výstup Rietveldova vypřesnění pro metakirchheimerit z Jáchymova	57
Obr. 26	Srostlice tabulkovitých krystalů metanováčekitu z Jáchymova	61
Obr. 27	Detail ukončení a srůstu tabulkovitých krystalů metanováčekitu z Jáchymova	62

Obr. 28	Agregát krystalů metanováčekitu z Jáchymova, SE	62
Obr. 29	Průběhy křivek TG studovaných minerálů	67
Obr. 30	Práškové difrakční záznamy metaloděvitu a výpražku po termické analýze	68
Obr. 31	Porovnání průběhu křivek TG rozdílných navážek metarauchitu	70
Obr. 32	Práškové difrakční záznamy metarauchitu a výpražku po termické analýze	71
Obr. 33	MicroDRIFTS spektra metarauchitu	75
Obr. 34	MicroDRIFTS spektra metaloděvitu, metanováčekitu a metarauchitu	75
Obr. 35	MicroDRIFTS spektra metakirchheimeritu a metarauchitu	76
Obr. 36	Dekonvoluce infračerveného spektra metakirchheimeritu v oblasti $\nu_3 \text{PO}_4^{3-}$	81
Obr. 37	Dekonvoluce infračerveného spektra metakirchheimeritu v oblasti $\nu_1 (\text{UO}_2)^{2+}$	81
Tab. 1	Vybraná data pro hydratované fosforečnany aktinylů	7
Tab. 2	Vybraná data pro hydratované arseničnany aktinylů	7
Tab. 3	Vybraná data pro hydratované fosforečnany uranylu oktaedricky koordinovaných kationtů	8
Tab. 4	Vybraná data pro hydratované arseničnany uranylu oktaedricky koordinovaných kationtů	8
Tab. 5	Vybrané krystalografické údaje pro fáze publikované Locockem et al. (2004)	9
Tab. 6	Nejintenzivnější difrakční maxima studovaných fází	10
Tab. 7	Prášková difrakční data pro metarauchit z Jáchymova	28
Tab. 8	Porovnané vypřesněné mřížkové parametry metarauchitu z Jáchymova	29
Tab. 9	Kvantitativní chemické složení metarauchitu z Jáchymova	30
Tab. 10	Kvantitativní chemické složení metarauchitu z Jáchymova	33
Tab. 11	Prášková difrakční data pro „rauchit“ z Horního Slavkova	38
Tab. 12	Srovnání vypřesněných mřížkových parametrů „rauchitu“	39
Tab. 13	Prášková difrakční data pro metaloděvit z Příbrami	44
Tab. 14	Vypřesněných mřížkových parametrů metaloděvitu z Příbrami	45
Tab. 15	Kvantitativní chemické složení metaloděvitu z Příbrami	46
Tab. 16	Průběh dehydratačních změn „loděvitu“	51

Tab. 17	Prášková difrakční data „loděvitu“ z Příbrami	52
Tab. 18	Srovnání vypřesněných mřížkových parametrů pro „loděvit“	52
Tab. 19	Prášková difrakční data pro metakirchheimerit z Jáchymova	58
Tab. 20	Srovnání vypřesněných mřížkových parametrů metakirchheimeritu	58
Tab. 21	Kvantitativní chemické složení metakirchheimeritu z Jáchymova	59
Tab. 22	Prášková difrakční data pro metanováčekit z Jáchymova	64
Tab. 23	Srovnání vypřesněných mřížkových parametrů metanováčekitu	64
Tab. 24	Kvantitativní chemické složení metanováčekitu z Jáchymova	65
Tab. 25	Srovnání práškových difrakčních dat výpražků po termických analýzách	69
Tab. 26	Korelační analýza symetrie tetraedrických částic	75
Tab. 27	Korelační analýza symetrie uranylu	75
Tab. 28	Hodnoty vlnočtů infračervených spekter studovaných minerálů s přiřazením	78
Tab. 29	Vlnočty valenčních vibrací uranylu a odvozené délky vazeb R_{U-O}	79

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

<i>apfu</i>	„atoms per formula unit“, počet atomů na vzorec
BB	Bragg-Brentanovo uspořádání (geometrie) difrakčního experimentu
CNMNC IMA	Komise pro nové minerály a nomenklaturu a klasifikaci při Mezinárodní mineralogické asociaci
D-S	Debye-Scherrerovo uspořádání difrakčního experimentu
microDRIFTS	mirko-difúzně reflektanční infračervená spektra s Fourierovou transformací
DTA-MS	diferenční termická analýza spojená s hmotnostní spektroskopií
<i>FWHM</i>	„full width in a half maximum“, česky nesprávně pološířka; šířka v polovině maximální výšky
G_F	symetrie faktorové grupy (formálně odpovídá prostorové grupě krystalové struktury látky)
G_M	molekulární symetrie částice
G_S	site symetrie (symetrie krystalografické pozice označená Wyckoffovou notací)
IMA	Mezinárodní mineralogická asociace
<i>pfu</i>	„per formula unit“, počet čeho na vzorcovou jednotku
PG	prostorová grupa
SE	„secondary electrons“, snímek v sekundárních elektronech zobrazený elektronovým scanovacím mikroskopem
TG	termická gravimetrie, jedna z metod termické analýzy
XUYn	kde X = Co, Ni..., Y = As, P a n = počet molekul H ₂ O. Např. CoUAs ₈ = oktahdrát arseničnanu uranilu kobaltnatého; formální zkratka použitá A. Locockem pro jím připravené syntetické fáze (Locock 2004)
Z	počet vzorcových jednotek
Z_p	počet vzorcových jednotek v primitivní spektroskopické buňce (odpovídající Wiegner-Seitzově buňce)

Symbolsy prostorových grup jsou uvedeny jak ve formě symbolů Hermann-Mauguinových, tak v kapitole pojednávající o vibrační spektroskopii i ve formě Schönfliesově.

Pro informaci o statistických faktorech shody jak pro metody práškové (R_{Bragg} , R_p , R_{wp}), tak monokrystalová difrakce (R_m , σ) odkazují na příčnou literaturu (Sheldrick 1997, Larson a Von Dreele 2004).

Pro některé termíny, běžně používané v zahraniční literatuře, neexistuje dosti dobré české ekvivalenty. Jsou proto použity v originálním znění v uvozovkách.

Velmi často se v této práci hovoří o nejintenzivnějších difrakčních maximech, „bazálních difraccích“. Jde o výrazné zvýšení intenzit určitých typů difrakčních maxim (hkl), které je vyvoláno jevem přednostní orientace krystalitů v práškovém preparátu podle ploch nejlepší štěpnosti minerálu. Klasicky byly tyto difrakce označovány jako bazální. Díky tomu, že postavení základní buňky studovaných fází je odlišné, difrakce postižené tímto jevem odpovídají indexům $0k0$ (monoklinické minerály) a $0kl$ (triklinické minerály), nelze tyto difrakce označit jako bazální.

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1	Práce předkladatele související s tematikou krystalochemie uranu	95
Příloha 2	Dokument komise CNMNC IMA k uznání uznání metarauchitu jako nového minerálního druhu	96
Příloha 3	Vybrané údaje pro hydratované arseničnany uranylu	98
Příloha 4	Závislost hodnoty vlnočtu ν_3 uranylu na vazebné délce R_{U-O}	99

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych rád vyjádřil svůj srdečný dík těm, bez jejichž existence, ochoty a pomoci by celá tato práce nikdy nevznikla.

Než přistoupím ke jmenovitému poděkování, rád bych vyjádřil svůj dík všem svým kantorům, kterým jsem za těch pět let „prošel rukama“.

Můj velký dík patří Mgr. Viktoru Goliášovi, Ph.D., který mě do problematiky mineralogie uranu uvedl, umožnil mi pracovat v Laboratoři RTG difrakce ÚGMNZ PřF UK dle mé libosti a celých pět let nade mnou držel ochranou ruku. Děkuji Ti.

Mému konzultantovi Mgr. Jiřímu Sejkorovi, Ph.D. (Národní Muzeum, Praha) patří můj nevšední dík za vše, co pro mě udělal, dělá a doufám, že mi i v budoucnu přízeň zachová.

Za nesmírně cenné konzultace a informace v oblasti molekulové vibrační spektroskopie a symetrie samotné vřele děkuji RNDr. Ivanu Němcovi, Ph.D. (Univerzita Karlova v Praze) a doc. RNDr. Alexandru Muckovi, CSc. (Univerzita Karlova v Praze; Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, Ústí n. Labem).

Konzultace a rady v oblasti strukturní krystalografie mi poskytli RNDr. František Laufek (Česká geologická služba) a RNDr. Roman Skála, Ph.D. (Univerzita Karlova v Praze), za což jim patří mé poděkování. Za totéž vřele děkuji i RNDr. Ivaně Císařové, CSc. (Univerzita Karlova v Praze), která se navíc zhostila experimentování na monokrystalovém difraktometru. Za proměření krystalů metaloděvitu patří dík RNDr. Michalu Duškovi, Ph.D. (Fyzikální ústav AV ČR).

Mgr. Radku Škodovi, Ph.D. (Masarykova Univerzita v Brně) jsem zavázán za precizní vyhotovení kvantitativních chemických mikroanalýz na elektronovém mikroanalyzátoru.

Za provedení náročných termických analýz s minimální navázkou vzorků děkuji RNDr. Janě Ederové, CSc. (Centrální laboratoře VŠCHT, Praha).

Za konzultace a proměření optických vlastností metarauchitu děkuji prof. Milanu Novákovi, CSc. (Masarykova Univerzita v Brně).

Za připomínky k práci a konzultace srdečně děkuji prof. Juraji Majzlanovi, Ph.D. (Friedrich-Schiller Universität, Jena).

Za konzultace problematiky mineralogie uranylových fází a poskytnutí studijního materiálu jsem zavázán pánům RNDr. Janu Hlouškovi (Jáchymov) a RNDr. Františku Veselovskému (Česká geologická služba, Praha).

Poděkování náleží také Grantové agentuře Univerzity Karlovy v Praze, neboť tato diplomová práce je jedním z výstupů grantu GA UK č. 17008/2008 (Krystalochemie vybraných skupin supergenních minerálů uranu: fosfáty, arsenáty a karbonáty uranylu).

Můj velký dík patří Andrew Locockovi, Ph.D. (University of Alberta, Canada), který mi nejen nezištně poskytl informace, často i know-how své práce, své obrázky a skicy, ale i kus svého lidského pohledu.

A velké poděkování patří těm, kteří mě podporují, zejména mé rodině (i Jonášovi).

25. dubna 2009, v Praze, U Dejvického rybníčku

Autor

1. ÚVOD

S rozšiřující se těžbou, úpravou a využíváním uranu, převážně pro energetické účely, vyvstává celá řada problémů, týkající se zejména dopadů na životního prostředí. Ať se jedná o zvýšené koncentrace uranu v důlních vodách („acid mine drainage“, Fernandes et al. 1995, Brugger et al. 2003), kontaminace půd, sedimentů nebo problematika starých důlních deponií a odkališť (např. Catalano et al. 2004, Pittauerová a Goliáš 2005, Catalano et al. 2006). Dále zejména otázky spojené s problematikou dlouhodobého uložení radioaktivního odpadu v geologickém prostředí – studium možných alterací vyhořelého jaderného paliva (např. Wronkiewicz et al. 1992, 1996; Finn et al. 1996, Murakami et al. 1997, Finch et al. 1999, Fayek et al. 2000, Shueneman et al. 2003, Procházka 2007).

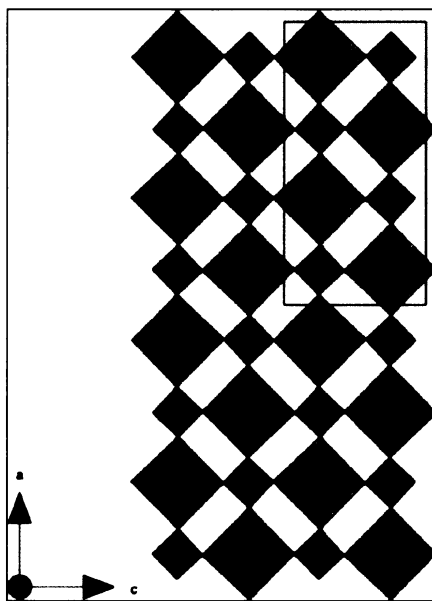
V oxidačním prostředí se uran vyskytuje jako U^{+VI} - lineární uranylový ion $(UO_2)^{2+}$ (Langmuir 1978). V přírodních podmínkách je známo 204 minerálních fází, v jejichž krystalových strukturách vystupuje uranyl jako základní stavební jednotka (Finch a Murakami 1999). Chemické i fyzikální vlastnosti uranylových fází jsou dány krystalovou chemií jejich vnitřní stavby, tedy krystalovou strukturou (Burns 2005, Hawthorne a Schindler 2007, Schindler a Hawthorne 2008). Různorodost krystalových struktur uranylových fází tkví v jedinečnosti variací koordinace uranylového iontu, a to 4, 5 a 6 ligandy (Burns et al. 1996, Burns 2005). 204 uranyl obsahujících fází tvoří vrstevnaté struktury (Burns 2005), jejichž klasifikace byla fenomenálně zpracována Burnsem et al. (1996), na základě topologie uranyl-aniontových vrstev. Tímto bylo rozlišeno 29 jedinečných topologií (Burns et al. 1996). Na základě binární reprezentace krystalových struktur vrstevnatých fází, kde je struktura reprezentována vrstvou a mezivrstvím, odpovídajícím Lewisovým bázím a kyselinám, lze jednoduchým pravidlem tzv. „valence matching principle“ (formálně přeloženo: náboje si musí odpovídat, struktura musí být elektroneutrální) určit, zda je struktura stabilní, či nikoliv (Hawthorne a Schindler 2007, Schindler a Hawthorne 2008). Síly Lewisovy báze/kyseliny jsou dány vlastnostmi vrstvy/mezivrství, velikostí jejich efektivního náboje (započítány i vodíkové vazby) a počtem vazeb, které tvoří. Jejich stabilita je proto závislá zejména na pH prostředí. Zde se dostáváme k již zmíněnému faktu, že krystalová chemie struktur uranylových fází úzce souvisí s jejich vlastnostmi a ovlivňuje jejich stabilitu. Detailní znalost krystalochemie vrstevnatých uranylových fází je nezbytná k pochopení celé řady přírodních procesů sloučenin uranu, a proto je nutné studiu této problematiky věnována značná pozornost.

V průběhu magisterského studia předkladatele diplomové práce byl velký důraz kladen na publikační aktivitu. Publikované práce související s tematikou krystalochemie uranu jsou uvedeny v příloze 1.

Tato práce se zabývá studiem přírodních triklinických oktahydrátů arseničnanů uranylu dvojmocných přechodných kovů a hořčíku, tedy členů autunitové skupiny, s cílem lépe charakterizovat jejich chemické a fyzikální vlastnosti a pokusit se o srovnání se syntetickými analogy připravenými Locockem et al. (2004).

2. Uranyl-aniontová topologie strukturních vrstev autunitového typu – rešerše publikovaných dat

Strukturní vrstvy autunitového typu jsou tvořeny, obecně, aktinylovými tetragonálními bipyramidami (Burns et al. 1997), jejichž ekvatoriální vrcholy jsou sdíleny fosforečnanovými nebo arseničnanovými tetraedry. Tyto polyedry budují aktinyl – aniontové vrstvy s obecnou stechiometrií $[(An^{+VI}O_2)(XO_4)]^{1-}$, kde An^{+VI} reprezentuje pozici šestimocného aktinoidu a X pozici pětimocného kationtu (Locock 2004, Locock 2007a, 2007b). V pozici šestimocného aktinoidu může být přítomen, vedle uranilu – U^{+VI} , např. i neptunyl – Np^{+V} či plutonyl – Pu^{+VI} . Přítomnost Np^{+V} a Pu^{+VI} byla prokázána v krystalových strukturách syntetických „analogů“ uranylových sloučenin (Fischer et al. 1981, Forbes et al. 2008). Díky tomu, že vrstvy jsou budovány sdílením vrcholů koordinačních polyedrů, je výsledná struktura natolik flexibilní, aby akomodovala velmi rozdílné kationty v mezivrstevném prostoru. Úhel mezi hranou aktinylových bipyramid a sousedící hranou fosforečnanových/arseničnanových tetraedrů (Obr. 1) se pohybuje v rozmezí $\sim 70^\circ$ – 90° (Locock 2007a, b).



Obr. 1 Projekce strukturní vrstvy syntetického autunitu (PG *Pnma*) (dle Lococka a Burnse 2003a), znázorněné koordinačními polyedry, které reprezentují uranylové tetragonální bipyramidy (světle zelené) a fosforečnanové tetraedry (zelené). V pravém horním rohu je naznačena stěna základní buňky, struktura je v projekci podél směru [010], tedy rovnoběžně se sledem strukturních vrstev.

I když strukturní vrstvy autunitové topologie vykazují tetragonální symetrii, celková symetrie látky je dána charakterem a obsahem mezivrsteví – důležitou roli hraje hydratační stav sloučeniny. Vzhledem k tomu, že na uranyl – aniontových vrstvách je soustředěna většina elektronové hustoty krystalové

struktury, jsou rentgenovou difrakcí často pozorovány pseudosymetrie, zejména pseudotetragonální. Skutečná symetrie struktury látky je nižší (monoklinická, triklinická) (Locock 2007a, 2007b). Na základě charakteru mezivrstev rozlišujeme struktury s obsahem jednomocných, dvojmocných a trojmocných kationtů a dále pak dle hydratačního stavu dodekahydráty, dekahydráty a oktahydráty. V rámci mineralogické nomenklatury, jsou tyto fáze děleny dle hydratačního stavu na plně hydratované a částečně dehydratované, metafáze. Některé minerály byly nalezeny ve dvou odlišných hydratačních stavech, odpovídajícím stabilním fázím ve smyslu Lococka (2004), s obsahy H₂O blízkými ~10 a ~12 molekulám. Tyto fáze jsou pak formálně odlišovány pomocí římských číslic, např. nováčekit I a nováčekit II, či uranocircit I a uranocircit II (Walenta 1969), i když se nejedná o schválenou nomenklaturu IMA.

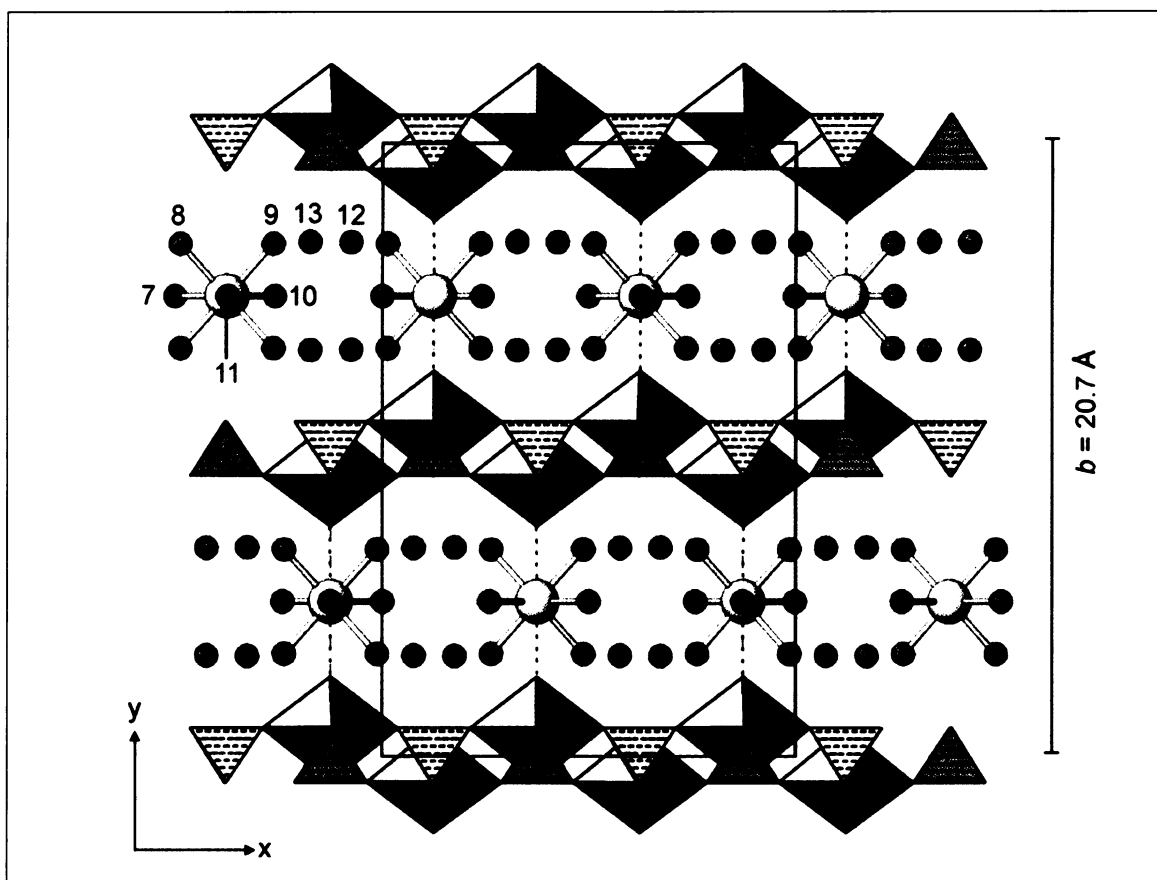
Krystalová struktura autunitového typu byla zjištěna zhruba u 40 přírodních fází, hydratovaných fosforečnanů a arseničnanů uranylu (Finch a Murakami 1999). Dále byla zjištěna i u 109 anorganických, laboratorně připravených fází (Locock 2007b), přičemž 33 fází obsahuje transuranové prvky, nejčastěji Np^{+VI}. U několika málo nově upřesněných struktur, bylo zjištěno, že jsou izotypní s uranylovými analogy (podle Lococka 2007b, in Forbes a Burns 2007).

2. 1. Krystalová struktura autunitu

Krystalová struktura autunitu byla prvně řešena a popsána Beintemou (1938), který ji určil jako tetragonální, s prostorovou grupou *I* 4/*mmm*, $a = 6.989 \text{ \AA}$, $c = 20.63 \text{ \AA}$ (korigováno $a = 7.003$, $c = 20.67 \text{ \AA}$ in Frondel 1958), oproti dříve uvažované symetrii monoklinické, či ortorombické, odvozené na základě optických vlastností autunitu (Goldschmidt 1918, Larsen a Hermann 1934, Frondel 1958 a literatura tamtéž). Dříve uvažovaná optická anomalita autunitu (Strunz a Nickel 2001, Gaines et al. 1997) vyplývala právě ze špatného určení symetrie minerálu.

V nedávné době byla krystalová struktura syntetického analogu autunitu vyřešena Andrew Locockem (disertační práce 2004) a publikována Locockem a Burnsem (2003a) (Obr. 2). Autunit je dle těchto autorů ortorombický, krystalizující v prostorové grupě *Pnma* s parametry základní buňky $a = 14.0135(6) \text{ \AA}$, $b = 20.7121(8) \text{ \AA}$, $c = 6.9959(3) \text{ \AA}$ a $V = 2030.6(2) \text{ \AA}^3$. Krystalová struktura syntetického autunitu je tvořena 1 atomem U, 1 atomem P, 1 Ca, 13 O a 11 H v nezávislé části buňky. Zastoupení (okupance) Ca v pozici v krystalové struktuře syntetického autunitu bylo upřesněno na 86% s tím, že nábojová rovnováha je vyvažována oxoniem (H₃O)⁺, jako v případě syntetického chernikovitu (Locock 2001, Locock a Burns 2002). Atomy vápníku jsou v mezivrstev koordinovány 7 molekulami H₂O s vazebnými délkami pohybujícími se v rozmezí 2.46 až 2.62 Å. Pozice Ca ve struktuře se nachází 3.28 Å od uranylových apikálních kyslíků, což svědčí o poměrně slabší vazbě

mezi vrstvami. Locock (2004) předkládá lokalizované a upřesněné pozice atomů vodíku ve struktuře autunitu, podpořené výpočtem „bond-valence“¹.



Obr. 2 Krystalová struktura autunitu znázorněná koordinačními polyedry v projekci podél směru [001]. Tetragonální uranylové bipyrámidy (šedé) tvoří spolu s fosforečnanovými tetraedry (čerkované) strukturální vrstvy. V mezivrstvích jsou lokalizovány heptaedricky koordinované atomy Ca, čárkované je znázorněna vzdálenost Ca k uranylovému kyslíku (3.275 Å) (obrázek Locock a Burns 2003a).

Autunit velmi rychle na vzduchu samovolně dehydratuje (Takano 1961, Sowder et al. 2000, Plášil et al. 2009) na metafázi. Přesný mechanismus dehydratace není stále zcela znám. Předpokládá se, že se pravděpodobně v průběhu dehydratace v přírodě uplatňuje několik přechodných, méně hydratovaných fází (Locock 2004, Locock 2007a, b). Struktura, popřípadě struktury, metaautunitu nejsou dosud dostatečně prozkoumány. Užitím strukturního modelu Makarova a Ivanova (1960) dospějeme k nesmyslným vazebným vzdálenostem (Locock 2007b). Pokusy o přímou syntézu syntetického metaautunitu nebyly úspěšné.

¹ viz např. Brown (1981, 2002)

3. Hydratované arseničnany a fosforečnany uranlyl dvojmocných přechodných kovů a hořčíku – rešerše publikovaných dat

Tato poměrně široká skupina uranylových fází, obsahujících v mezivrstvi dvojmocné kationty může být rozdělena, dle Lococka (2007b) do dvou skupin (Tab. 1, 2, 3 a 4), na ty, které mají:

1) kationty v mezivrstvi s koordinačním číslem větším než šest (kationty velkých iontových poloměrů: Ca, Sr, Ba, Pb)

2) kationty v mezivrstvi s oktaedrickou koordinací (Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd).

Na rozdíl od fází obsahujících jednomocné kationty, nevykazují tyto fáze „site-occupancy disorder“ a nevykazují tetragonální symetrii (Locock 2007b). Mnohem častěji jsou tetragonálně pseudosymetrické. Mezivrstevní vzdálenost a orientace vrstev závisí na charakteru a složení mezivrstvi, což dává za vznik topologicky příbuzným krystalovým strukturám. Pro určitý daný dvojmocný kationt potom existuje více než jeden hydratační stav určité krystalové struktury. Tyto hydratační stavy jsou více či méně stabilní a mohou často přecházet jeden v druhý (dehydratace i rehydratace), například následkem změn vzdušné vlhkosti (Locock 2007b). V rámci jednoho krystalového individua lze v některých případech detekovat více fází se strukturami s odlišným hydratačním stavem (např. následkem rozetření v achátové misce, či částečné dehydrataci partií krystalu). Kinetika těchto procesů není známa. Je však zřejmé, že se obsah molekulární vody nemění tak volně, jako například u zeolitů, a změny obsahu molekulární vody v mezivrstvi těchto látek výrazně ovlivňují charakter jejich krystalových struktur.

Tab. 1 Hydratované fosforečnany aktinylů autunitové topologie obsahující kationty s koordinačním číslem > 6

Chemický vzorec	Minerál		PG	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	ref.
Ca[(UO ₂)(PO ₄) ₂ ·2(?)H ₂ O		odv.	ort.	6.55	7.06	8.16	1
Ca[(UO ₂)(PO ₄) ₂ ·6.5(?)H ₂ O	metaautunit	odv.	tetr.	6.99	-	8.46	2
Ca[(UO ₂)(PO ₄) ₂ ·11H ₂ O	autunit	det.	<i>Pnma</i>	14.01	20.71	7.00	3
Sr[(UO ₂)(PO ₄) ₂ ·6H ₂ O		odv.	tetr.	6.99	-	8.53	4
Sr[(UO ₂)(PO ₄) ₂ ·8H ₂ O		odv.	tetr.	7.00	-	18.79	5
Sr[(UO ₂)(PO ₄) ₂ ·11H ₂ O		det.	<i>Pnma</i>	14.04	21.01	7.00	6
Pb[(UO ₂)(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	przhevalskit	odv.	ort.	7.24	7.24	18.22	7
Pb[(UO ₂)(PO ₄) ₂ ·8H ₂ O		odv.	tetr.	6.93	-	17.13	8
Ba[(UO ₂)(PO ₄) ₂ ·6H ₂ O*	metauranocircit II	det.	<i>P2₁/c</i>	9.88	16.87	9.79	6, 9
Ba[(UO ₂)(PO ₄) ₂ ·7H ₂ O	metauranocircit I	det.	<i>P2₁</i>	6.94	17.63	6.95	6
Ba[(UO ₂)(PO ₄) ₂ ·10H ₂ O	uranocircit	odv.	mon.	7.01	6.99	21.20	6
Ca[(NpO ₂)(PO ₄) ₂ ·6H ₂ O		odv.	tetr.	6.98	-	8.43	10
Sr[(NpO ₂)(PO ₄) ₂ ·6H ₂ O		odv.	tetr.	6.98	-	8.52	10
Ba[(NpO ₂)(PO ₄) ₂ ·6H ₂ O		odv.	tetr.	6.98	-	17.31	10

odv. – symetrie odvozena, det – struktura/strukturní parametry určeny, * $a/\sqrt{2}=6.99$, $c/\sqrt{2}=6.92$ Å; 1 – Takano (1961), 2 – Blanchard (1987), 3 – Locock a Burns (2003a), 4 – Hoffmann (1972), 5 – Weigel a Hoffmann (1976a), 6 – Locock et al. (2005), 7 – Soboleva a Pudovkina (1957), 8 – Ross (1956), 9 – Khosrawan-Sazedj (1982a), 10 – Weigel a Hoffmann (1976b)

Tab. 2 Hydratované arseničnany aktinylů autunitové topologie obsahující kationty s koordinačním číslem > 6

Chemický vzorec	Minerál		PG	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	ref.
Ca[(UO ₂)(AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	metauranospinit	odv.	tetr.	7.14	-	17.00	1
(Na ₂ ,Ca)[(UO ₂)(AsO ₄) ₂ ·5H ₂ O	natouranospinit	odv.	<i>P4/nmm</i>	7.153	-	8.672	2,3
Ca[(UO ₂)(AsO ₄) ₂ ·11H ₂ O	uranospinit	odv.	ort.	14.35	20.66	7.17	4
Sr[(UO ₂)(AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O		det.	<i>P2/c</i>	7.15	7.10	18.90	4, 5
Sr[(UO ₂)(AsO ₄) ₂ ·11H ₂ O		det.	<i>Pnma</i>	14.38	20.96	7.17	4
Pb[(UO ₂)(AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O*		odv.	ort.	9.86	9.99	36.28	6
Ba[(UO ₂)(AsO ₄) ₂ ·7H ₂ O	metaheinrichit	odv.	mon.	7.08	17.70	7.09	4
Ba[(UO ₂)(AsO ₄) ₂ ·10H ₂ O	heinrichit	det.	<i>P2/c</i>	7.15	7.13	21.29	4
Ca[(NpO ₂)(AsO ₄) ₂ ·6H ₂ O		odv.	tetr.	7.14	-	17.03	7
Ca[(NpO ₂)(AsO ₄) ₂ ·10H ₂ O		odv.	tetr.	7.13	-	20.42	7
Sr[(NpO ₂)(AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O		odv.	tetr.	7.12	-	19.45	7
Ba[(NpO ₂)(AsO ₄) ₂ ·7H ₂ O		odv.	tetr.	7.08	-	17.78	7
Ca _{0.5} (H ₃ O)[(PuO ₂)(AsO ₄) ₂ ·XH ₂ O		odv.	tetr.	7.13	-	17.06	8
Ca _{0.7} (H ₃ O) _{0.6} [(PuO ₂)(AsO ₄) ₂ ·XH ₂ O		odv.	tetr.	7.14	-	19.66	8

odv. – symetrie odvozena, det. – struktura/strukturní parametry určeny, * $a/\sqrt{2}=6.97$, $b/\sqrt{2}=7.06$ Å; 1 – Walenta (1965), 2 – Kopchenova a Skvortsova (1957), 3 – Čejka et al. (in press), 4 – Locock et al. (2005), 5 – Puscharovskii et al. (2003), 6 – Nawaz (1967), 7 – Weigel a Hoffmann (1976b), 8 – Fischer et al. (1981)

Tab. 3 Hydratované fosforečnany uranly autunitové topologie obsahující kationty oktaedricky koordinované

Chemický vzorec	Mínérál		PG	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	ref.
Mg[(UO ₂)(PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	metasaléit	odv.	tetr.	7.22	-	17.73	1
Mg[(UO ₂)(PO ₄) ₂ ·10H ₂ O	saléit	det.	<i>P2₁/n</i>	6.95	19.95	6.98	2
Mn[(UO ₂)(PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	lehnerit	odv.	mon.	7.04	17.16	6.95	3
Mn[(UO ₂)(PO ₄) ₂ ·10H ₂ O		det.	<i>I2/m</i>	6.97	20.38	6.98	4
Fe ²⁺ [(UO ₂)(PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	bassetit	odv.	mon.	6.98	17.07	7.01	5
Co[(UO ₂)(PO ₄) ₂ ·10H ₂ O		det.	<i>P2₁/n</i>	6.95	19.93	6.96	4
Ni[(UO ₂)(PO ₄) ₂ ·10H ₂ O		det.	<i>P2₁/n</i>	6.95	19.82	6.97	4
Ni[(UO ₂)(PO ₄) ₂ ·12H ₂ O		det.	<i>P$\bar{1}$</i>	7.00	7.00	11.17	4
Cu[(UO ₂)(PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	metatorbernit	det.	<i>P4/n</i>	6.98	-	17.35	6
Cu[(UO ₂)(PO ₄) ₂ ·12H ₂ O	torbernit	det.	<i>P4/nnc</i>	7.03	-	20.81	6
Zn[(UO ₂)(PO ₄) ₂ ·9.5H ₂ O		odv.	tetr.	7.01	-	20.19	7
Cd[(UO ₂)(PO ₄) ₂ ·7H ₂ O		odv.	tetr.	6.97	-	18.08	7

odv. – symetrie odvozena, det – struktura/strukturní parametry určeny; 1 – Cassedanne et al. (1986), 2 – Miller a Taylor (1986), 3 – Vochten (1990), 4 – Locock et al. (2004), 5 – Vochten et al. (1984), 6 – Locock a Burns (2003b), 7 – Pozas Tormo et al. (1986)

Tab. 4 Hydratované arseničnany aktinylů autunitové topologie obsahující kationty oktaedricky koordinované

Chemický vzorec	Mínérál		PG	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	ref.
Mg[(UO ₂)(AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	metanováčekit	odv.	tetr.	7.16	-	8.58	1
Mg[(UO ₂)(AsO ₄) ₂ ·10H ₂ O	nováčekit II	det.	<i>P2₁/n</i>	7.13	20.09	7.16	2
Mg[(UO ₂)(AsO ₄) ₂ ·12H ₂ O	nováčekit I	det.	<i>P$\bar{1}$</i>	7.16	7.16	11.31	2
Mn[(UO ₂)(AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O		det.	<i>P$\bar{1}$</i>	7.22	9.92	13.34	2
Mn[(UO ₂)(AsO ₄) ₂ ·12H ₂ O		det.	<i>P$\bar{1}$</i>	7.14	7.14	11.36	2
Fe ²⁺ [(UO ₂)(AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	metakahlerit	det.	<i>P$\bar{1}$</i>	7.21	9.82	13.27	2
Fe ²⁺ [(UO ₂)(AsO ₄) ₂ ·12H ₂ O	kahlerit	odv.	tetr.	14.30	-	21.97	1
Co[(UO ₂)(AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	metakirchheimerit	det.	<i>P$\bar{1}$</i>	7.20	9.77	13.23	2
Co[(UO ₂)(AsO ₄) ₂ ·12H ₂ O	„kirchheimerit,*	det.	<i>P$\bar{1}$</i>	7.16	7.16	11.29	2
Ni[(UO ₂)(AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	metarauchit	inf.	<i>P$\bar{1}$</i>	7.19	9.76	13.23	3
Ni[(UO ₂)(AsO ₄) ₂ ·12H ₂ O	„rauchit“*	det.	<i>P$\bar{1}$</i>	7.15	7.16	11.26	2
Cu[(UO ₂)(AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	metazeunerit	det.	<i>P4/n</i>	7.11	-	17.42	4
Cu[(UO ₂)(AsO ₄) ₂ ·12H ₂ O	zeunerit	det.	<i>P4/nnc</i>	7.18	-	20.86	4
Zn[(UO ₂)(AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	metalodévit	odv.	<i>P$\bar{1}$</i>	7.14	9.77	13.22	5
Mg[(NpO ₂)(AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O		odv.	tetr.	7.09	-	17.47	6

odv. – symetrie odvozena, det. – struktura/strukturní parametry určeny, * není platný minerální druh; 1 – Walenta (1964), 2 – Locock et al. (2004b), 3 – Plášil et al. (2008), 4 – Locock a Burns (2003b), 5 – Pláši et al. (in prep.), 6 – Weigel a Hoffmann (1976b)

V nedávné době byly krystalové struktury fází s dvojmocnými kationty byly vyřešeny Locockem (2004). Struktury autunitové topologie s Mg či dvojmocnými přechodnými kovy se vyznačují tím, že kationty v mezivrstvích jsou téměř ideálně oktaedricky koordinovány molekulami vody. Výjimku tvoří struktury obsahující Cu^{+II} , kde je tento kationt koordinován za vzniku tetragonálních bipyramid, což je vyvoláno distorzí v důsledku Jahn-Tellerova efektu (Locock 2007b). V případě hydratovaných arseničnanů a fosforečnanů uranyle (Tab. 5) byly pozorovány tři hydratační stavy s rozdílnou symetrií: dodekahydráty (triklinické), dekahydráty (monoklinické) a oktahydráty (triklinické) (Miller a Taylor 1986, Locock 2004, Locock et al. 2004).

Tab. 5 Údaje pro krystalové struktury vybraných fází publikovaných Locockem et al. (2004)

fáze	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ	<i>V</i>	<i>R_F</i>
CoUAs12*	7.1552(5)	7.1586(5)	11.2912(8)	81.487(2)	81.410(2)	88.891(2)	565.57(7)	5.1%
MgUAs12*	7.1594(5)	7.1610(5)	11.3146(7)	81.391(2)	81.177(1)	88.884(1)	566.76(7)	4.3%
NiUAs12*	7.1523(3)	7.1583(3)	11.2564(5)	81.549(1)	81.356(1)	88.916(1)	563.57(4)	2.7%
NiUP12*	6.996(2)	7.001(2)	11.171(2)	81.591(4)	82.189(4)	88.721(4)	536.3(2)	3.2%
CoUP10 [#]	6.9490(5)	19.935(2)	6.9620(5)	-	90.440(2)	-	964.4(1)	5.1%
NiUP10 [#]	6.9506(4)	19.822(1)	6.9711(4)	-	90.418(1)	-	960.39(9)	3.1%
MgUAs10 [#]	7.133(1)	20.085(3)	7.157(1)	-	90.585(3)	-	1025.3(3)	8.5%
CoUAs8*	7.1955(3)	9.7715(4)	13.2319(6)	75.525(1)	84.052(1)	81.661(1)	889.07(7)	2.5%

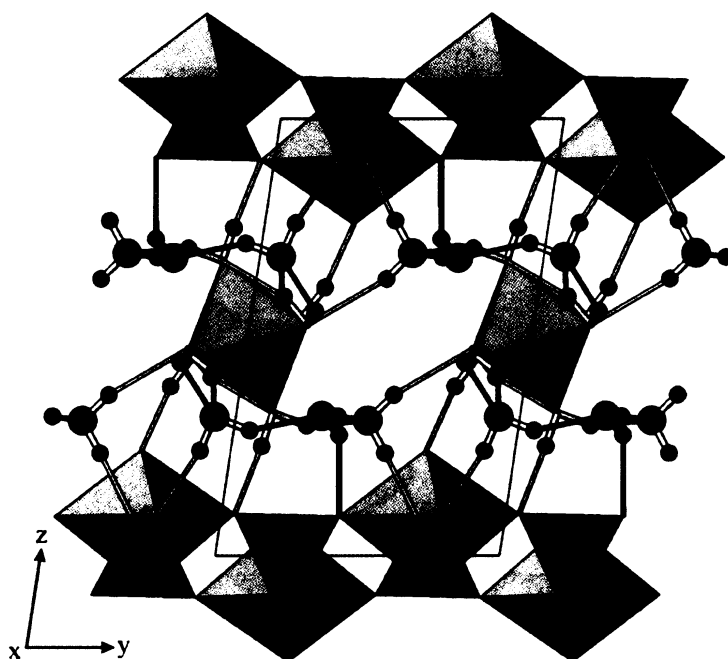
* prostorová grupa $P\bar{1}$, [#] prostorová grupa $P2_1/n$

Tab. 6 Nejintenzivnější difrakční maxima pro fáze vyřešené Locockem et al. (2004) doplněné o nové údaje

fáze	chemický vzorec	PG	$d[\text{Å}]$	$d[\text{Å}]$	hkl
	$\text{Mn}[(\text{UO}_2)(\text{AsO}_4)]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	8.76		011
metakahlerit	$\text{Fe}[(\text{UO}_2)(\text{AsO}_4)]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	8.66		011
metakirchheimerit	$\text{Co}[(\text{UO}_2)(\text{AsO}_4)]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	8.61	8.62 ¹⁾	011
metarauchit	$\text{Ni}[(\text{UO}_2)(\text{AsO}_4)]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$		8.56 ²⁾	011
metalodévit	$\text{Zn}[(\text{UO}_2)(\text{AsO}_4)]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$		8.71 ³⁾	011
metanováčekit	$\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{AsO}_4)]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$		8.60 ⁴⁾	011
	$\text{Mn}[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$I2/m$	10.19		020
	$\text{Co}[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/n$	9.97		020
saléit ¹⁾	$\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/n$	9.97	9.96 ⁵⁾	020
	$\text{Ni}[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/n$	9.91	9.90*	020
nováčekit II	$\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{AsO}_4)]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/n$	10.04		020
	$\text{Mn}[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	11.12		001
„kirchheimerit“	$\text{Co}[(\text{UO}_2)(\text{AsO}_4)]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	11.04		001
nováčekit I	$\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{AsO}_4)]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	11.06		001
„rauchit I“	$\text{Ni}[(\text{UO}_2)(\text{AsO}_4)]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	11.01		001
	$\text{Ni}[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	10.95		011

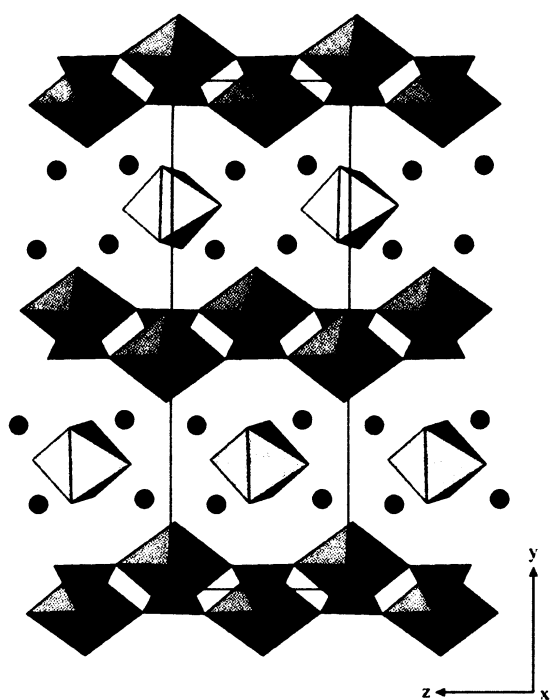
1) Miller a Taylor (1986), *tato práce – „rauchit II“, ¹⁾ Plášil et al. (in prep.), ²⁾ Plášil et al. (2008), ³⁾ Plášil et al. (in prep.), ⁴⁾ Plášil et al. (in prep.), ⁵⁾ Plášil et al. (2009)

V případě triklinických dodekahydrátů koordinuje 6 molekul vody kationt v mezivrstvi, zatímco síť vodíkových vazeb váže mezivrstvi ke strukturním vrstvám a vyrovnává záporný náboj vrstev (Obr. 3). Tyto struktury jsou silně pseudosymetrické - pseudomonoklinické, reálná symetrie struktury je však triklinická (Locock 2007a, b).



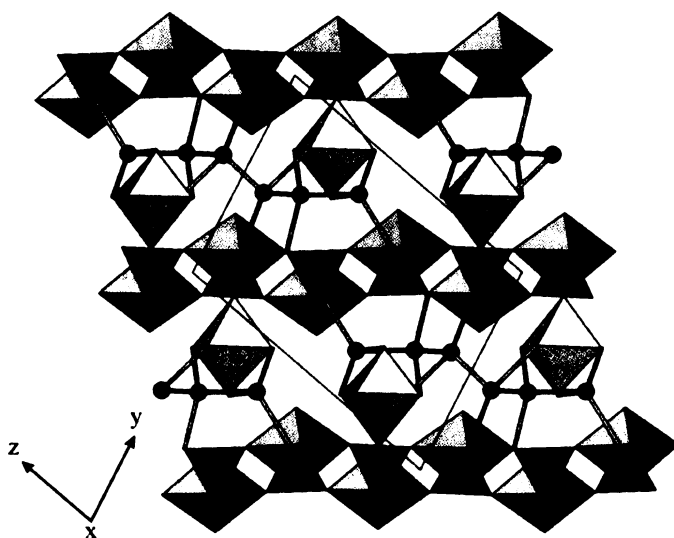
Obr. 3 Krystalová struktura syntetického „rauchitu“ - NiUAs_{12} (prostorová grupa Pt) s naznačenými vodíkovými vazbami (slabší tyčinky k vodíkovým atomům). Oktaedry reprezentují polyedry $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$ lokalizované v mezivrstvích, zatímco tetragonální uranylové bipyrámidy vázané ekvatoriálními vrcholy s arсениčnanovými tetraedry (čerkované) tvoří strukturální vrstvy (podle **Lococka 2007b**).

Monoklinické dekahydráty (Obr. 4) jsou pseudotetragonální (Tab. 5), přičemž se úhel β pohybuje v rozmezí od 90.4° do 91.0° . Přesná symetrie závisí dle **Lococka (2004; 2007a, b)** na velikosti kationtu v mezivrstvích. **Locock (2007a, b)** uvádí pro struktury obsahující Mg, Ni a Co prostorovou grupu $P2_1/n$, zatímco výrazně větší kationt Mn obsazuje strukturu s prostorovou grupou $I2/m$ (jiné postavení prostorové grupy $C2/m$), což odráží odlišné uspořádání vodíkových vazeb v mezivrstvích těchto krystalových struktur.



Obr. 4 Krystalová struktura syntetické fáze NiUP10 (prostorová grupa $P2_1/n$), zobrazená koordinačními polyedry, které reprezentují oktaedry $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$ lokalizované spolu s molekulami vody (šedé kuličky) v mezivrství, zatímco uranylové tetragonální bipyramidy spolu s fosforeňnanovými tetraedry (čérchované) tvoří strukturální vrstvy (podle Lococka 2007b).

Mezivrstevné kationty triklinických oktahydrátů (Obr. 5) jsou koordinovány 5 molekulami H_2O , zatímco šestý vrchol je sdílen s uranylovým apikálním kyslíkem, což má za následek přímou koordinaci kationtu v mezivrství ku strukturální vrstvě. Oktahydráty nevykazují silnou pseudosymetrii (Locock 2007a, b).



Obr. 5 Krystalová struktura syntetického metakirchheimeritu - CoUAs_8 (prostorová grupa $P\bar{1}$) zobrazená koordinačními polyedry, které reprezentují oktaedry $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6$ lokalizované spolu s okolními 3 molekulami vody v mezivrstvě a uranylovými tetragonálními bipyramidami vázanými s arseničnanovými tetraedry v strukturální vrstvě (podle Lococka 2007b).

Locock (2007b) shrnuje obecné zákonitosti krystalových struktur studovaných fází do následujících bodů:

- 1) Substituce As za P ve strukturách vede ke zvětšení objemu základní buňky látek.
- 2) Substituce těžších aktinoidů vede ke zmenšení objemu základní buňky, roli zde hraje „aktinoidová kontrakce“.
- 3) Mezivrstevní kationty podobných velikostí tvoří identické struktury (izostrukturální látky); substituce různě velikých kationtů vede ke vzniku rozdílných, ale příbuzných struktur.
- 4) Pseudosymetrie je charakteristickým jevem; většinu krystalových struktur lze popsat pseudotetragonálně.

Při užití polykrystalické rentgenové difrakce pro identifikaci těchto fází získáváme téměř vždy, díky dokonalé štěpnosti minerálních fází, difrakční záznamy se silným projevem textury – přednostní orientace. Jednotlivé, různě hydratované, fáze však lze odlišit na základě pozic nejintenzivnějších difrakčních maxim, které reprezentují jednak uspořádání krystalitů na povrchu nosiče zkoumaného preparátu podle ploch dokonalé štěpnosti a také odpovídají strukturálních vrstev. Dokonalá štěpnost je nejčastěji orientována kolmo na směr nejslabších vazebných interakcí ve strukturách vrstevnatých fází

(vrstva – mezivrstvi). Dodekahydráty, dekahydráty a oktahydráty jsou charakterizovány mezirovinnými vzdálenostmi $\sim 11 \text{ \AA}$, $\sim 10 \text{ \AA}$ a $\sim 8.5 \text{ \AA}$ (Locock 2004).

Rentgenová difrakční data získaná na polykrystalickém preparátu, termální analýzy a IČ spektroskopická data syntetických hydratovaných arseničnanů a fosforečnanů uranylu dvojmocných přechodných kovů jsou též uváděny Chernorukovem et al. (2000). Syntéza a krystalografická charakterizace Zn, Ni a Co oktahydrátů uranyl-arseničnanů byly publikovány Nabarem a Iyer (1977). Nutno podotknout, že dané práce uvažují o sloučeninách jako o tetragonálních fázích, tedy uvádějí jejich pseudosymetrii.

4. Problémy spojené se získáváním experimentálních dat

Tento krátký odstavec byl do práce zařazen z důvodů vyskytnuvších se problémů při provádění vlastních experimentů v rámci této diplomové práce. Inspirací mi byla krátká kapitola „Experimental Challenges“, kterou sepsal dr. Andrew Locock (Locock 2007b).

Krystaly přírodních fází – minerálů autunitové skupiny, pro které je charakteristická autunitová topologie strukturních vrstev, jsou jednak velmi často mnohačetně srostlé a dále vykazují doménovitou strukturu. Tyto jednotlivé domény jsou pravděpodobně tvořeny jednak různě orientovanými jedinci a jednak, v některých případech, i rozdílně hydratovanými fázemi. Dehydratace, tedy fázový přechod, který nastává v průběhu akvizice experimentálních dat, může vést k získání nepřesných, nebo zavádějících řešení. Vysoká absorpce vzorku, při použití rentgenového záření delší vlnové délky (CuK_α , CoK_α), a relativně dlouhá doba difrakčního experimentu mohou být příčinou dodání jistého kvanta energie, vedoucího k dehydrataci a termální destrukci fáze v průběhu měření. Řada monokrystalových experimentů vedla ke špatnému stanovení metriky základní buňky a tedy nutně k chybnému řešení fázového problému (Hanic 1960, Makarov a Ivanov 1960, Makarov a Tobelko 1960, Piret et al. 1979, Barinova et al. 2003, Pushcharovskii et al. 2003, Hennig et al. 2003). Problematické se ukazuje také použití práškové rentgenové difrakce. Díky dokonalé „bazální“ štěpnosti fází autunitové skupiny a jejich časté pseudosymetrii, získáváme zkreslený difrakční obraz, který často vede k naprosto mylné interpretaci experimentálních dat (např. k chybnému přiřazení indexů hkl).

Získání přesných mikrochemických dat pomocí elektronové mikrosondy ve vlnově disperzním módu je spojené s dehydratací hydratovaných fází s vrstevnatými strukturami. To je způsobeno vysokým vakuem, kterému je vzorek vystaven, a také možnou nestabilitou studované fáze pod elektronovým svazkem (radiační zátěž vzorku).

Stejný problém nastává při experimentech na transmisním elektronovém mikroskopu, přičemž však lze dehydrataci vzorku ve vakuu využít např. ke studiu změn metriky struktury studované fáze díky dehydrataci (viz Suzuki et al. 2005).

Při přípravě práškových preparátů těchto fází, užívaných v rozličných experimentálních metodách, velmi často dochází k dehydrataci (dostáváme metafázi), či parciální dehydrataci fází (dostáváme směs fáze a metafáze). Při přípravě vzorků určených na microDRIFTS, či TG/DTA je nutné tomuto problému věnovat značnou pozornost.

5. Metodika výzkumu

5.1. Optická a elektronová mikroskopie

Jednotlivé minerální fáze byly separovány pod optickým mikroskopem Nikon SMZ1500, který byl v kombinaci s digitální kamerou Nikon DXM1200F použit i pro mikrofotografie v dopadajícím světle (Národní Muzeum, Praha).

Detaily povrchové morfologie minerálních fází a fotografie pomocí obrazu sekundárních elektronů (SE) byly pořízeny pomocí scanovacího elektronového mikroskopu Jeol JSM6380 (Ústav geologie a paleontologie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze). Povrch studovaných vzorků byl naprášen vrstvou zlata o definované tloušťce. Některé snímky v SE byly pořízeny při chemické kvalitativní orientační mikroanalýze vzorků pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Národní Muzeum, operátor J. Plášil). Vzorky byly napařeny vodivou uhlíkovou vrstvou.

5.2. Rentgenová difrakce

5.2.1. Rentgenová prášková difrakční analýza

Práškové rentgenové difrakční experimenty byly provedeny pomocí práškového laboratorního difraktometru PANalytical X'Pert Pro s polovodičovým detektorem X'Celerator a sekundárním grafitovým monochromátorem (002) při použití záření $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ (40 kV, 30 mA) (Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta). Podmínky měření jsou uvedeny samostatně u jednotlivých difrakčních záznamů studovaných minerálních fází.

Pro práškové difrakční experimenty bylo využito jak „klasické“ geometrie Bragg-Brentanovy, tak i Debye-Scherrerova uspořádání difrakčního experimentu. V případě Debye-Scherrerovy geometrie bylo malé množství jemně rozetřeného vzorku (<0.5 mg) naneseno pomocí media (pasta Infadolan, Lachema s.p.) na skleněný vlas. Ten byl umístěn na goniometrickou hlavičku a umístěn do difraktometru na držák kapilárních vzorků s možností rotace. Bylo použito bodové ohnisko rentgenové lampy, svazek byl kolimován monokapilárním kolimátorem o průměru 800 μm a justován na vzorek. Vzorkem bylo rotováno pro zlepšení statistiky načítání. Při užití Debye-Scherrerovy geometrie nebyl zařazen v experimentálním uspořádání sekundární monochromátor, a to z důvodu značného snížení intenzity difrakčních maxim. Beta složka Cu záření byla proto filtrována Ni filtrem. Z experimentálního uspořádání byly také odstraněny Sollerovy clony, které jednak snižovali registrované intenzity a jednak, jak bylo zjištěno, jejich absence prokazatelně neovlivnila tvar difrakcí v tomto uspořádání.

Fázové vyhodnocení bylo provedeno v prostředí programu PANalytical High-Score s užitím databáze PDF-2 (ICDD 2003).

Pro nalezení a upřesnění pozic jednotlivých difrakčních maxim bylo použito programu Xfit (Coelho a Cheary 1997).

Mřížkové parametry minerálních fází byly upřesněny:

1) programem Celref (Laguier a Bochu 2002) pracujícím s pozicemi jednotlivých difrakčních maxim (d_{hkl} , nebo 2θ) metodou nejmenších čtverců.

2) pomocí celoprofilového fitu - Rietveldovy metody – programy GSAS (Larson a Von Dreele 2004) a EXPGUI (Toby 2000). Upřesňováno bylo pozadí (polynomická funkce), vyosení vzorku (displacement – ve formě cosinové funkce 2θ), tvar difrakčních maxim (ve formě Cagliottioho funkce – parametry U, V, W definující *FWHM*; asymetrie difrakcí (dle Fingera et al. 1994)) a mřížkové parametry.

Experimentální chyby mřížkových parametrů vypřesněných Rietveldovou metodou jsou často podhodnocené a nemusí tedy vždy odpovídat realitě, což je způsobeno algoritmem upřesnění. Mřížkové parametry z Rietveldovy metody a „klasické“, „single peak“ metody se od sebe mohou výrazně odlišovat.

5.2.2. Monokrystalová difrakční analýza

Monokrystalové difrakční experimenty byly provedeny pomocí:

1) monokrystalového difraktometru Oxford Diffraction Xcalibur-2 s CCD detektorem Sapphire-2 (Fyzikální ústav, Akademie věd ČR, operátor M. Dušek) za použití monochromatizovaného záření $MoK\alpha$.

2) monokrystalového difraktometru Enraf Nonius CAD4 s CCD detektorem (Katedra anorganické chemie, Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, operátor I. Císařová) za použití monochromatizovaného záření $MoK\alpha$.

5.3. Kvantitativní chemická elektronová mikroanalýza

Minerální vzorky byly analyzovány za použití elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (společné pracoviště Masarykovy Univerzity a České geologické služby, Brno, operátoři R. Škoda a J. Sejkora), pracujícím ve vlnově – disperzním módu (WD). Studované vzorky byly zality do syntetické pryskyřice (Araldit), naleštěny a jejich povrch byl napařen vodivou uhlíkovou vrstvou 250 Å silnou.

V případě analýz metarauchitu, metakirchheimeritu a metanováčekitu bylo pracováno za následujících analytických podmínek: urychlovací napětí 15 kV, proud 2 nA a velikost svazku elektronů 20 μm .

Metaloděvit byl analyzován za následujících podmínek: urychlovací napětí 15 kV, proud 4 nA a průměr svazku elektronů 10 μm .

Experimentálně bylo ověřeno, že při použití svazkových proudů vyšších než 2.5 nA a velikosti svazku pod 20 μm , dochází ke ztrátě Cu, K a Na, zatímco obsahy Co, Ni, Zn zůstávají nepostižené. V případě, že nebyly v analyzovaném materiálu přítomny předchozí jmenované, metodicky problematické, prvky, bylo užito svazků o menším průměru.

Následující analytické čáry a krystaly byly vybrány, tak aby byly co nejvíce minimalizovány překryvy difrakčních linií: čára $K\alpha$: F (PC1, fluorapatit), V (LLIF, vanadinit), P (LPET, fluorapatit), Fe (LLIF, andradit), Mg (TAP, MgAl_2O_4), Mn (LLIF, spessartin), Zn (LLIF, ZnO), Al (TAP, sanidin), Si (TAP, sanidin), S (PET, baryt), Ca (PET, andradit), Ni (kovový Ni), Co (kovový Co), čára $L\alpha$: Cu (TAP, dioplas), As (TAP, InAs), čára $L\beta$: Ba (LPET, baryt), čára $M\alpha$: Pb (PET, vanadinit), čára $M\beta$: Bi (LPET, Bi), U (LPET, kovový U). Načítací časy na jednotlivých difrakčních maximech (CT) byly 10–20 s pro hlavní zastoupené prvky a 40–60 s pro minoritní prvky. Načítací čas na pozadí byl $\frac{1}{2}$ CT. Měřené intensity byly transformovány do koncentrací prvků (v hm. %) pomocí korekce PAP (Pouchou a Pichoir 1985).

Pod elektronovým svazkem ve vysokém vakuu jsou vzorky částečně nestabilní, což zapříčiňuje, spolu s porozitou materiálu a na zcela dokonale rovným povrchem nábrusů, nižší experimentální sumy oxidů. Ty jsou nižší než sumy před dopočtem H_2O získané buď z termální analýzy, nebo z teoretického obsahu molekulární vody. Bylo zjištěno, že experimentální sumy nekorelují s použitou velikostí elektronového svazku.

5.4. Termická analýza

Termogravimetrická analýza (TGA) byla provedena pomocí termogravimetru Stanton Redcroft Thermobalance TG 750 (Centrální laboratoře VŠCHT v Praze, analytik J. Ederová). Kok ohřevu činil 10°C za minutu v dynamické atmosféře (vzduch), při chlazení $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Navážky minerálů jsou uvedeny v kapitole týkající se termické analýzy.

5.5. Vibrační spektroskopie

Mikrodifúzně reflektanční infračervená spektra s Fourierovou transformací (DRIFTS) byla získána pomocí spektrometru Nicolet Magna 760 FTIR (rozsah $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$, rozlišení 4 cm^{-1} , 128 scanů, Happ-Genzel apodizace) ve spojení se Spectra Tech InspectIR micro FTIR příslušenstvím (Katedra

anorganické chemie, Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta). Minerální fáze byly jemně rozetřeny bez použití tlaku v achátové misce s KBr a ihned analyzovány.

Spektra byla zpracována pomocí Omnic Spectral tools software. Pomocí nástroje Peak resolution byla provedena dekonvoluce překrývajících se vibračních pásů za použití profilové mixované Gauss-Lorentzovské funkce. Napočítaná profilová funkce byla minimalizována proti Y_{obs} , přičemž byl sledován statistický faktor shody Y_{obs} a Y_{calc} .

Hydratované arseničnany a fosforečnany uranylu dvojmocných přechodných kovů a hořčíku

6. metarauchit $\text{Ni}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Metarauchit, Ni-dominantní člen skupiny hydratovaných oktahydrátů arseničnanů uranylu, nalezený v Jáchymově, byl uznán komisí CNMNC při IMA jako nový platný minerální druh (IMA 2008-50)(příloha 2). Minerál je pojmenován po sběrateli Ludřku Rauchovi (*1.7.1951, +5.12.1983), který tragicky zahynul v jáchymovském podzemí. Holotyp metarauchitu je uložen v mineralogické sbírce Národního Muzea v Praze, pod inventárním číslem P1p 19/2008.

6.1. Předchozí výzkumy – rešerše publikovaných dat

Přírodní fáze, odpovídající nově popsanému metarauchitu, byla prvně nalezena a popsána Ondrušem et al. (1997b) jako nepojmenovaná fáze $\text{Ni}[(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2] \cdot 6\text{-}8\text{H}_2\text{O}$. Vzorky, na kterých byla tato fáze zjištěna, pocházely z 12. patra šachty Svornost v Jáchymově, ze žíly Jan Evangelista (J. Hloušek ústní sdělení 2008). Ondruš et al. (1997b) uvádějí rentgenový práškový difrakční záznam této fáze, její mřížkové parametry, kvalitativní chemickou analýzu a hodnoty vibračních pásů v infračerveném spektru. Jak autoři uvádějí, difrakční záznam nepojmenované fáze je velmi podobný, ale přesto se odlišuje, od záznamů (citují) „tetragonálních fází“ metakirchheimeritu a $\text{Ni}[(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ uvedené v databázi PDF2 ICDD (2003). Mřížkové parametry nepojmenované fáze (pro prostorovou tetragonální holoedrickou grupu) uvádí Ondruš et al. (1997b): $a = 7.1811(4)\text{Å}$, $c = 7.14(2)\text{Å}$ s objemem $V = 884(1)\text{Å}^3$. V nepublikované zprávě zpracované pro Grantovou agenturu České republiky uvádí pro tuto fázi Ondruš et al. (1997c) pseudotetragonální triklinickou symetrii s přibližně polovičním objemem základní buňky. Pro triklinickou buňku v prostorové grupě $P\bar{1}$ jsou $a = 7.164(3)\text{Å}$, $b = 7.172(1)\text{Å}$, $c = 9.097(3)\text{Å}$, $\alpha = 98.928(3)^\circ$, $\beta = 107.787(3)^\circ$, $\gamma = 90.130(3)^\circ$ s objemem $V = 439.0(3)\text{Å}^3$. Tyto mřížkové parametry byly získány z práškových difrakčních dat pořízených laboratorním práškovým difraktometrem. Vzhledem k tomu, že takto získaná data se odlišovala od, do té doby známých, dat pro příbuzné fáze, např. metakirchheimerit (Walenta, 1958), a chyběla data z monokrystalových difrakčních experimentů, bylo podání návrhu na nový minerální druh odloženo. Vochten a Goemmine (1984) publikovali data pro syntetický heptahydrát arseničnanu uranylu nikelnatého. Uvádějí, že práškový difrakční záznam této fáze odpovídá jimi syntetizovanému metakirchheimeritu.

Locock (2004) uvádí krystalografická data pro jen pro syntetický Co-dominantní oktahydrát, tedy metakirchheimerit. Ni-dominantní oktahydrát se mu syntetizovat nepodařilo.

6.2. Charakteristika výskytu

Metarauchit byl nalezen na vzorcích pocházejících ze žíly Schweitzer, lokalizované v severo-západní části jáchymovského ložiska v oblasti šachty Eduard. Ložisková, geologická situace a mineralogie jáchymovského ložiska byla podrobně zpracována Ondrušem et al. (1997a; 2002 a 2003a, b, c).

6.2.1. Žíla Schweitzer, šachta Eduard, Jáchymov (typová lokalita)

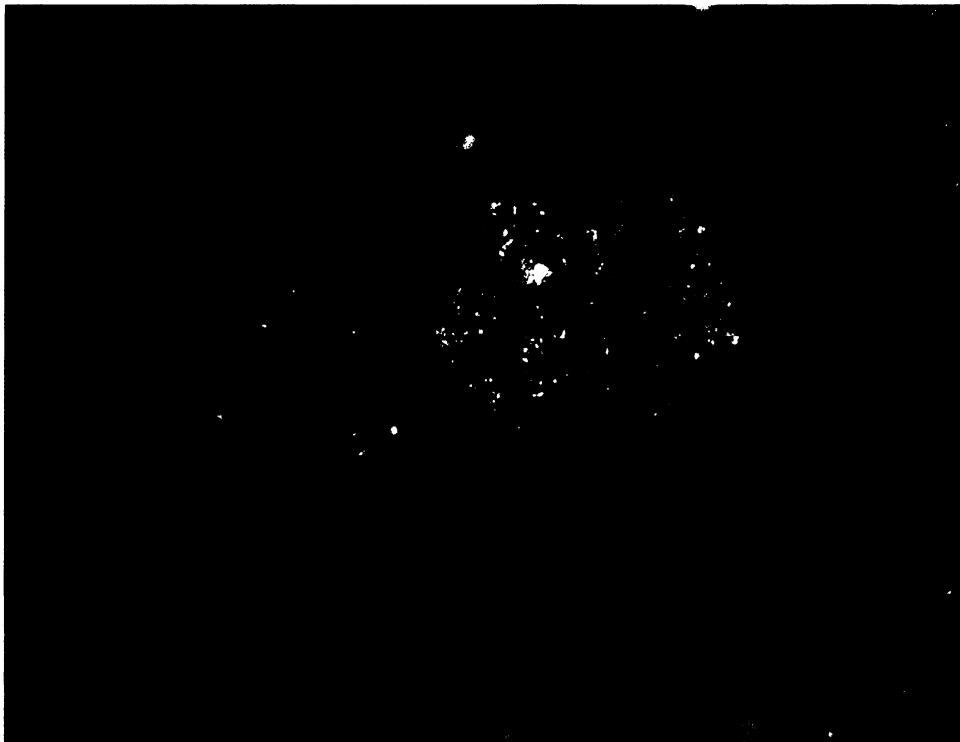
Na typové lokalitě byl metarauchit nalezen v asociaci s metazeuneritem, erytrínem a hojným sádrovcem, které pokrývají povrch silně alterovaných agregátů primární mineralizace – reliktní uraninitu, arsenopyritu, ryzího vizmutu a blíže neurčených Ni-Co arsenidů (Obr. 6). Metarauchit tvoří krystaly tenké tabulkovitého habitu s dominancí bazálního pinakoidu (Obr. 7). Krystaly jsou mnohočetně srostlé, nejčastěji podle bazálních ploch. Metarauchit je žlutozelené až světle zelené barvy, jednotlivé krystaly dosahují maximální velikosti 8 mm. Jsou průsvitné až průhledné se skelným leskem, se světle zeleným až žlutým vrypem. Krystaly jsou velmi křehké s nerovným lomem. Štěpnost je vynikající podle bazálního pinakoidu. Tvrdost podle Mohse odpovídá cca. 2. Metarauchit nevykazuje fluorescenci ani v krátko-, ani v dlouhovlnném UV záření. Hustota metarauchitu nemohla být přesně změřena díky omezené možnosti manipulace s krystaly díky jejich extrémně vysoké křehkosti. Hustota, spočítaná na základě znalosti velikosti základní buňky upřesněné na základě práškových dat, počtu vzorcových jednotek a chemického složení, dává hodnotu 3.843 g cm^{-3} . Metarauchit je dvojosý, negativní, $\alpha = 1.625(3)$, $\beta = \gamma = 1.649 (1.646-1.651) (589 \text{ nm})$; $2V (\text{calc.}) = 52^\circ$ s $\beta = 1.646$, $\gamma = 1.651$. Metarauchit není pleochroický (Plášil et al. 2008).



Obr. 6 Agregát krystalů metarauchitu srůstající s metazeuneritem (v levé části, tmavě zelené partie), žíla Schweitzer, Jáchymov (holotypový vzorek). Velikost delší strany snímku je 8 mm.



Obr. 7 Tabulkovitý krystal metarauchitu z Jáchymova narůstající na drobnější krystalické agregáty. Velikost delší strany snímku je 450 μm . SE foto J. Sejkora (JEOL JSM-6380).



Obr. 8 Agregát srůstajících tabulkovitých krystalů metarauchitu na dutinatém, porézním křemenu (Schneeberg, SRN). Velikost delší strany snímku je 1.7 mm (foto J. Sejkora).

Mimo typovou lokalitu byl metarauchit nalezen i na žíle Jan Evangelista na 12. p. šachty Svornost v Jáchymově, na uranovém ložisku Horní Slavkov a ve Schneebergu (SRN).

6.2.2. Uranové ložisko Horní Slavkov

Metarauchit z Horního Slavkova pochází z haldového materiálu uranové šachty č. 11. Metarauchit se zde vyskytuje jako bohaté, krystalické povlaky až kůry na primárních Ni-arsenidech a arsenu. Povlaky jsou tvořeny světle zelenými tabulkovitými krystaly, které dosahují maximální velikosti 2 mm. Tyto krystalické povlaky pokrývají na vzorcích plochu několika cm^2 . Jediné další zjištěné supergenní minerály jsou metazeunerit a nový nepojmenovaný minerál, dekahydrát nikelnatého arseničnanu uranylu - „rauchit“.

6.2.3. Schneeberg (SRN)

Další lokalitou metarauchitu je šachta Adam Heber u Neustädtel, Schneeberg (SRN). Metarauchit pochází z výchozových partií žíly Adam Heber, z hloubek kolem 10-12 m pod dnešním povrchem. Minerál tvoří světle žluté izolované krystaly a krystalické agregáty o velikosti do 1 mm (Obr. 8), které jsou vázány na pukliny a dutiny kavernózního křemene. Metarauchit zde vystupuje v těsné asociaci s Ni-metanováčkem a farmakosideritem. Primární mineralizace nebyla na vzorcích zjištěna.

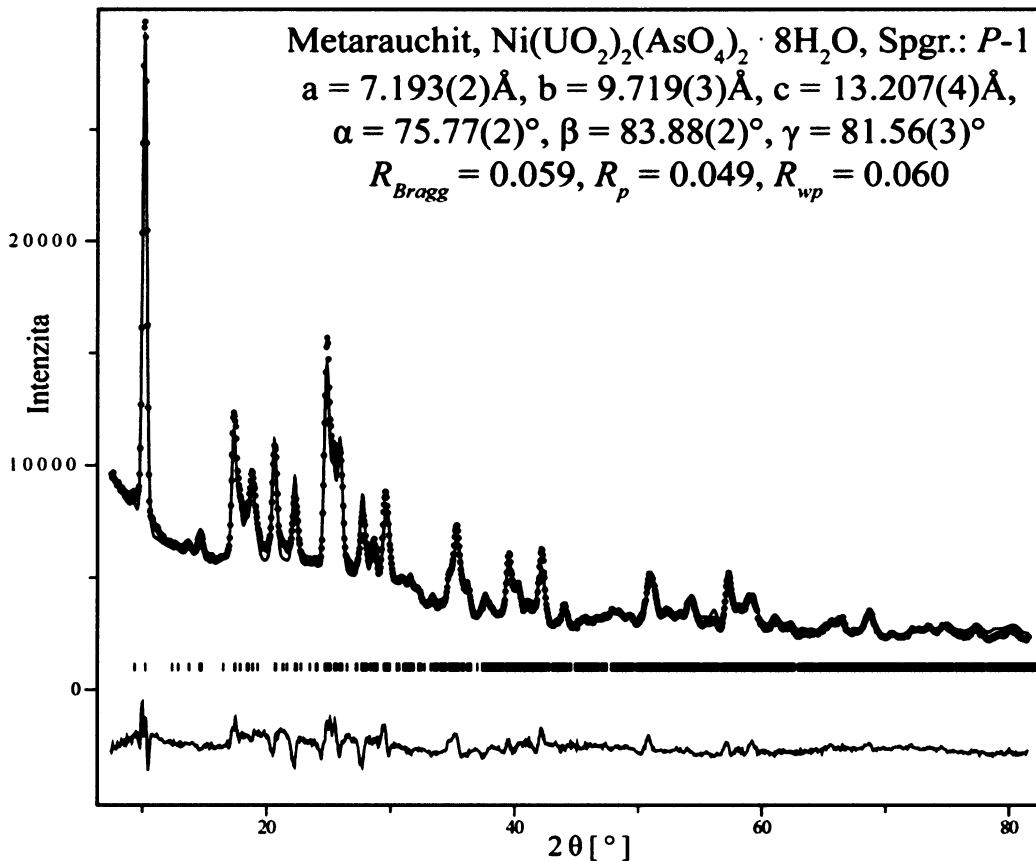
6.3. Výsledky - Jáchymov

6.3.1. Krystalografie

Pokusy získat monokrystalová data pro vyřešení a zpřesnění krystalové struktury metarauchitu nebyly úspěšné. Proměřeny byly tři vybrané krystaly metarauchitu, z nichž se ani jeden neukázal být vhodným pro monokrystalový experiment.

Pro vypřesnění mřížkových parametrů metarauchitu, na základě práškových difrakčních dat, bylo využito celoprofilového fitu – Rietveldovy metody. Použit byl experimentální záznam z Debye-Scherrerova uspořádání (viz metodika). Difrakční maxima byla popsána pseudo-Voigtovou profilovou funkcí. Upřesňován byl škálový faktor, koeficientu polynomu funkce pozadí (Chebyshev, 10 členů), vyosení vzorku („specimen displacement“), parametry V a W Cagliottiho funkce, Lorentzovský parametr Y, přednostní orientace (March-Dollasova funkce, pro směr [011]) a mřížkové parametry. Coby strukturální model byl použit syntetický metakirchheimerit (Locock et al. 2004). I přes značné $FWHM$ ¹ difrakčních maxim bylo dosaženo konvergence (Obr. 9), avšak s tím, že nemohlo být přistoupeno k vypřesnění difrakčních souřadnic pozic jednotlivých atomů. Vypřesněné parametry základní buňky metarauchitu z Jáchymova získané Rietveldovou metodou jsou uvedeny v Tab. 8. Statistické parametry shody (Obr. 9) jsou v případě fitování záznamu podobného charakteru (resp. kvality) mírně zavádějící, nebo přesněji nejsou samospasitelné. Dalším důležitým sledovaným faktorem je χ^2 , který se rovnal v případě metarauchitu hodnotě 17 (pro 12 proměnných). Nikdy nebylo dosažena hodnota nižší než 10. Toto samozřejmě platí pouze pro záznamy obdobné kvality dat (geometrie Debye-Scherrer), nikoliv pro „konvenční“ záznamy z Bragg-Brentanova uspořádání. Proto je nutné brát na zřetel hodnoty upřesňovaných parametrů z hlediska celku a jejich fyzikálního významu, neboť pouhé sledování statistických faktorů může být zavádějící.

¹ minimální $FWHM$ difrakčních maxim pro metarauchit bylo $0.25^\circ 2\theta$ (na $28,5^\circ 2\theta$). Pro LaB_6 při stejné konfiguraci je 0.20 ($21.5^\circ 2\theta$)



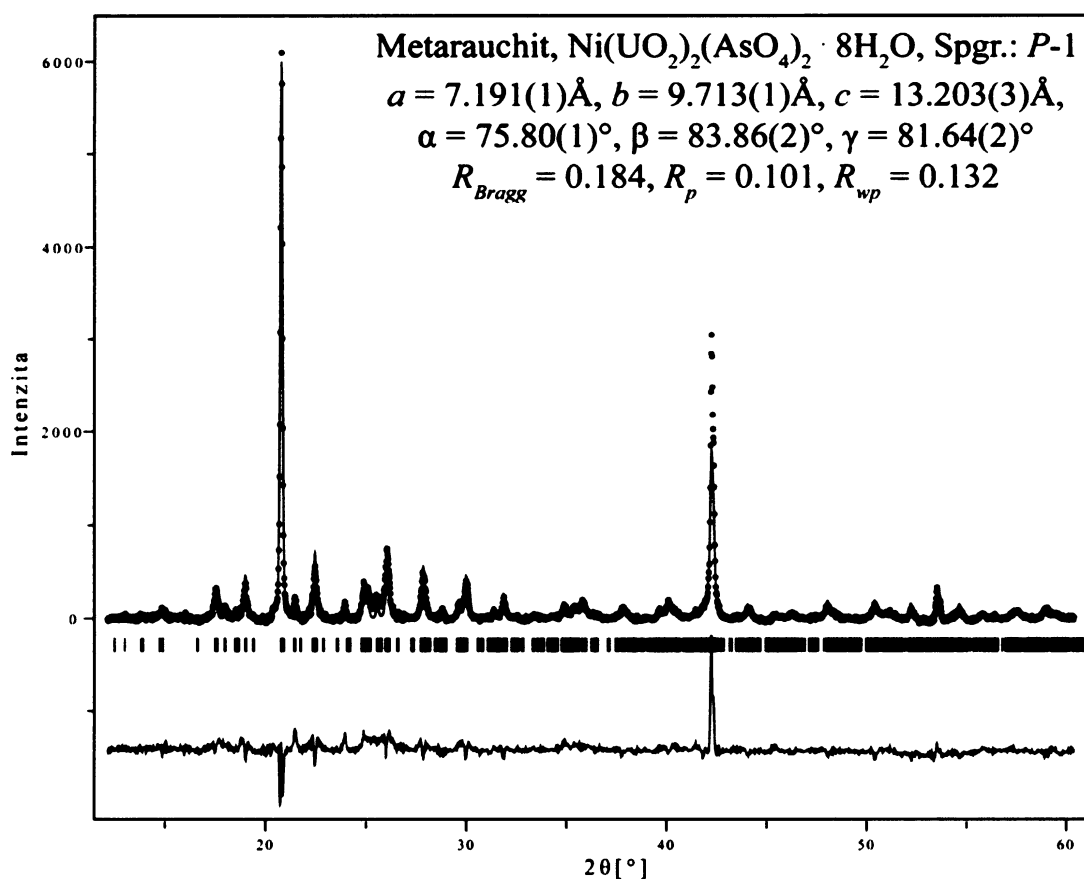
Obr. 9 Rietveldovo vypřesnění rentgenových práškových dat pro metarauchit z Jáchymova při Debye-Scherrerově uspořádání difrakčního experimentu. Pozorovaný (plná kolečka), napočítaný (plná čára) a rozdílový profil Rietveldova zpřesnění. Úsečky pod profilem udávají Braggovské pozice difrakčních maxim. V pravém rohu jsou uvedeny zpřesněné mřížkové parametry a faktory shody.

Pro difrakční experiment v Bragg-Brentanově uspořádání bylo použito práškového preparátu metarauchitu smíchaného s rozetřeným skleněným práškem v objemovém poměru zhruba 2:1. Tento postup měl přispět k částečné randomizaci krystalitů metarauchitu, tedy k potlačení přednostní textury preparátu – přednostní orientace. I přes tuto proceduru dosahovala intenzita na difrakci rovin 011 při krátkém načítacím čase vysokých intenzit². Proto byl pro následné zpracování Rietveldovou metodou pořízen difrakční záznam v rozmezí 12°-100°2θ, to znamená bez nejintenzivnějšího difrakčního maxima 011. Načítací čas byl navýšen na 1000 s na krok s cílem, aby se projevila i další difrakční maxima, než difrakce vyšších řádů na rovinách 011. Difrakční maxima byla popsána pseudo-Voigtovou profilovou funkcí. Pozadí bylo substrahováno vzhledem k vysokému počtu členů polynommické funkce, již bylo pozadí proloženo³. Oblast upřesňovaná Rietveldovou metodou byla shora omezena na 62°2θ, neboť oblast vyšších difrakčních úhlů nenesla žádnou relevantní informaci. Upřesňován byl škálový faktor, vyosení vzoru („specimen displacement“), parametr W Cagliottiho

² při 100s načítacího času dosahovala intenzita 8000 pulsů. Pro srovnání – běžné záznamy pro fázovou identifikaci bývají při užití detektoru X'Celerator pořizovány s načítacím časem 150 s/krok.

³ komplikace z důvodu přítomnosti „amorfni“ fáze – křemenného skla

funkce, Lorentzovský parametr Y , přednostní orientace (March-Dollasova funkce, pro směr [011]) a mřížkové parametry. Jako strukturní model byl vzat syntetický metakirchheimerit (Locock et al. 2004). Bylo dosaženo konvergence (Obr. 10), s tím, že nemohly být vypřesněny frakční souřadnice pozic atomů ve struktuře metarauchitu. Difrakční profily jiných difrakcí, než typu $0kl$, se ukázaly být špatně rozlišené a celkově zhoršily výsledek upřesnění. Výsledné χ^2 pro 11 proměnných byl 5.6, ostatní statistické faktory jsou uvedeny na Obr. 10.



Obr. 10 Rietveldovo zpřesnění rentgenových práškových dat pro metarauchit z Jáchymova při Bragg-Brentanovu uspořádání difrakčního experimentu. Pozorovaný (plná kolečka), napočítaný (plná čára) a rozdílový profil Rietveldova zpřesnění. Úsečky pod profilem udávají Braggovské pozice difrakčních maxim. V pravém rohu jsou uvedeny zpřesněné mřížkové parametry a faktory shody.

Srovnání mřížkových parametrů⁴ metarauchitu získaných vypřesněním Rietveldovou metodou a pomocí programu Celref na základě pozic difrakčních maxim a indexů hkl jsou uvedeny v Tab. 8. V Tab. 7 jsou pak uvedena prášková difrakční data získaná profilovým fitováním záznamu jak z Bragg-Brentanova, tak i z Debye-Scherrerova uspořádání difrakčního experimentu.

⁴ vzhledem k tomu, že algoritmy obou dvou metod jsou fundamentálně rozdílné, nejsou difference v upřesněných mřížkových parametrech směrodatné a srovnání je tedy jen „pro forma“.

Rietveldova metoda se ukázala být dobrým nástrojem pro vytvoření představy o tom, zda mohou být dvě fáze izostrukturní⁵, na základě laboratorních práškových dat i při velmi omezeném objemu analyzované látky.

⁵ zde jen na základě porovnání intenzit teoretických a pozorovaných a metriky základních buněk

Tab. 7 Prášková difrakční data metarauchitu z Jáchymova

Bragg-Brentano						Debye-Scherrer					
I_{obs}	h	k	l	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}	h	k	l	d_{obs}	d_{calc}
						100	0	1	1	8.63	8.56
						2	0	0	2	6.42	6.38
3	1	1	1	5.96	5.96	5	1	1	1	6.00	5.97
6	-1	1	1	5.09	5.07	28	-1	1	1	5.08	5.07
5	-1	-1	1	5.06	5.05		-1	-1	1		5.05
1	1	0	2	4.93	4.93						
1	1	-1	1	4.80	4.79						
8	0	2	0	4.67	4.67	17	0	2	0	4.69	4.67
100	0	2	2	4.28	4.28	22	0	2	2	4.28	4.28
<1	1	2	0	4.14	4.15						
2	-1	-1	2	3.981	3.979						
12	1	2	2	3.957	3.959	13	1	2	2	3.97	3.96
<1	-1	2	1	3.711	3.698						
2	0	2	3	3.595	3.591						
4	0	-1	3	3.573	3.570	47	0	-1	3	3.571	3.570
4	2	0	0	3.547	3.548						
3	2	1	1	3.484	3.485	10	2	1	1	3.492	3.487
8	1	2	3	3.431	3.429						
12	-1	2	2	3.417	3.424	22	-1	2	2	3.420	3.410
10	0	3	1	3.201	3.203	13	0	3	1	3.203	3.205
2	-2	1	1	3.100	3.103	8	-2	1	1	3.101	3.102
2	1	-2	2	3.009	3.012	19	1	-2	2	3.009	3.013
8	0	2	4	2.977	2.980	4	0	2	4	2.981	2.981
1	0	-3	1	2.880	2.875						
1	0	3	3	2.850	2.850						
5	1	3	3	2.807	2.808						
						8	1	-3	1	2.578	2.578
1	2	3	1	2.570	2.572						
1	2	-1	3	2.532	2.534	18	2	-1	3	2.535	2.534
3	-1	3	3	2.505	2.507						
						5	2	0	4	2.469	2.465
2	0	4	2	2.379	2.380						
2	-1	1	5	2.375	2.377	3	-1	1	5	2.376	2.376
1	0	-3	-3	2.272	2.272						
						13	-3	-1	1	2.270	2.272
1	1	-2	4	2.253	2.257						
4	2	3	4	2.245	2.246						
						7	3	2	2	2.232	2.232
						4	-3	1	1	2.190	2.189
32	0	4	4	2.138	2.138	15	0	4	4	2.138	2.139
3	-1	3	5	2.053	2.054	4	-1	3	5	2.053	2.054
						1	0	4	-2	2.047	2.047
2	1	-1	-4	1.9620	1.9605						
						2	-3	2	2	1.9413	1.9392
						1	1	5	1	1.9186	1.9181
3	1	5	3	1.8916	1.8929	3	1	5	3	1.8953	1.8951
						3	0	1	7	1.8732	1.8736
						2	-2	-4	2	1.8432	1.8424
3	1	4	6	1.8088	1.8096	1	1	4	6	1.8110	1.8111
1	-1	5	1	1.7861	1.7867	10	-1	5	1	1.7873	1.7874
						5	0	-1	7	1.7153	1.7156
4	2	-4	2	1.7106	1.7092						
						5	-3	-2	4	1.6882	1.6880
3	-1	4	6	1.6800	1.6788						
<1	3	3	6	1.6467	1.6455						
						2	4	2	4	1.6349	1.6356

2	0	6	2	1.6015	1.6011	11	-2	-3	5	1.6045	1.6048
						1	-2	-2	6	1.5851	1.5856
2	1	6	4	1.5672	1.5674						
2	1	6	0	1.5625	1.5622	7	1	6	0	1.5605	1.5612
2	1	5	7	1.5086	1.5079						
1	0	5	7	1.4896	1.4906						
						2	-2	-5	3	1.4878	1.4884
1	-1	6	4	1.4650	1.4657						
1	1	6	6	1.4435	1.4435						
1	0	6	6	1.4251	1.4252						
						4	2	6	6	1.4052	1.4508
						5	-3	-5	3	1.3646	1.3651
						2	5	-1	5	1.2318	1.2319
						2	6	0	4	1.1366	1.1368
<1	1	8	8	1.0835	1.0833						
1	0	8	8	1.0691	1.0689						

geometrie Bragg-Brentano, 40 kV/30 mA, $\text{CuK}\alpha_{1,2}$, 11° - $100^\circ 2\theta$, $0.02^\circ/1000\text{s}$, rotovaný vzorek

geometrie Debye-Scherrer, 40kV/40mA, $\text{CuK}\alpha_{1,2}$, 5° - $100^\circ 2\theta$, $0.05^\circ/2600\text{ s}$, rotovaný vzorek

Tab. 8 Mřížkové parametry metarauchitu (pro triklinickou prostorovou grupu $P\bar{1}$), získané Rietveldovou metodou a ze zpřesněných pozic jednotlivých difrakčních maxim

Lokalita	Jáchymov (Rietveld, BB)	Jáchymov (Rietveld, D-S)	Jáchymov (BB)	Jáchymov (D-S)
<i>a</i>	7.191(1)	7.193(2)	7.194(4)	7.195(4)
<i>b</i>	9.713(1)	9.719(3)	9.713(5)	9.723(7)
<i>c</i>	13.203(3)	13.207(4)	13.201(9)	13.203(9)
α	75.80(1)	75.77(2)	75.79(3)	75.77(5)
β	83.86(2)	83.88(2)	83.92(5)	83.84(5)
γ	81.64(2)	81.56(3)	81.59(4)	81.51(5)
<i>V</i>	882.0(3)	882.8(4)	882.2(9)	883(1)

BB - Bragg Brentano, D-S - Debye-Scherrer

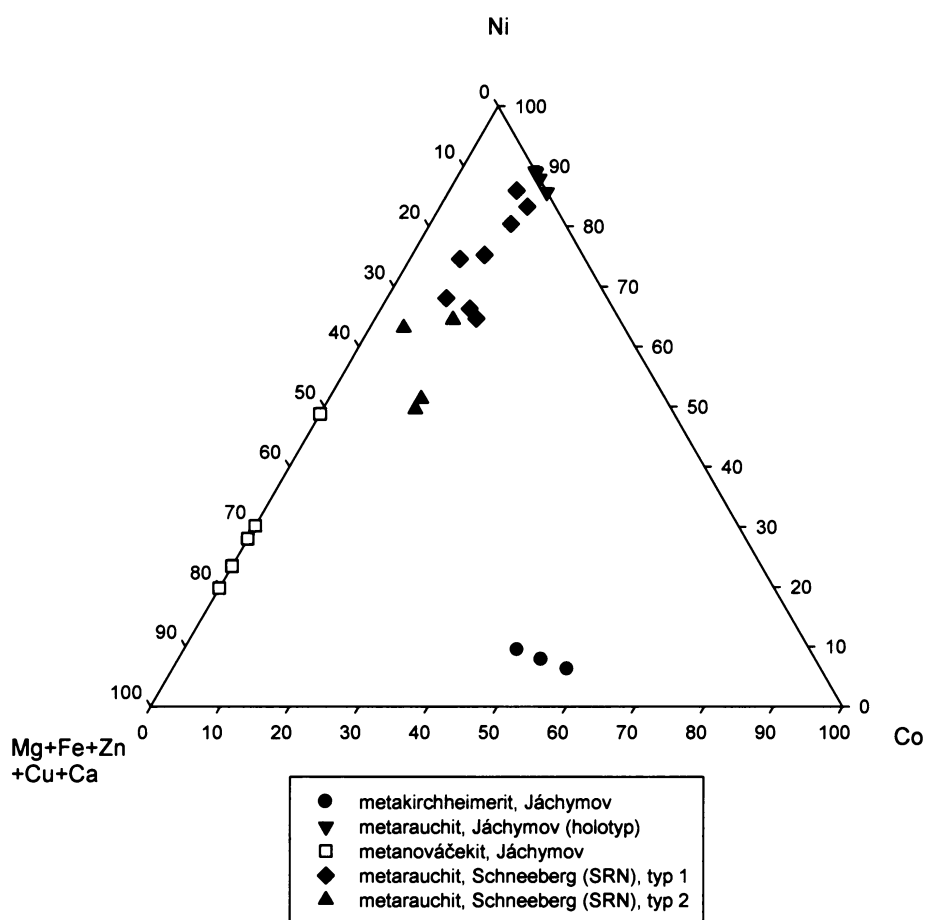
6.3.2. Chemické složení

Empirický vzorec metarauchitu z Jáchymova, je možné na základě průměru 4 bodových analýz (Tab. 9) (na bázi $\text{As} + \text{P} = 2 \text{ apfu}$) vyjádřit jako $(\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.12})_{\Sigma 1.01}(\text{UO}_2)_{2.12}[(\text{AsO}_4)_{1.96}(\text{PO}_4)_{0.04}]_{\Sigma 2.00} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. V oktaedrické kationtové *A* pozici se vedle dominantního Ni uplatňuje izomorfní Co komponenta, náležející metakirchheimeritu (0.10-0.22 *apfu*) (Obr. 11). V tetraedrických pozicích se uplatňuje izomorfní substituce AsP_{-1} do výše 0.10 *apfu* aniontů $(\text{PO}_4)^{3-}$. Teoretický obsah 8 molekul H_2O odpovídá 14.00 hm. % H_2O .

Tab. 9 Kvantitativní chemické složení metarauchitu z Jáchymova (holotypový vzorek)

	Průměr	1	2	3	4
CoO	0.87	0.72	0.69	0.89	1.09
NiO	6.18	5.77	5.53	6.42	6.47
As ₂ O ₅	21.83	20.82	20.54	22.31	21.77
P ₂ O ₅	0.31	0.20	0.32	0.23	0.47
UO ₃	56.82	57.40	54.21	57.81	53.01
H ₂ O*	14.00	-	-	-	-
total	100.00	84.91	81.29	87.66	82.79
Co	0.119				
Ni	0.851				
Σ <i>A</i> pozice	0.970				
As	1.955				
P	0.452				
Σ <i>T</i> pozice	2.000				
U	2.045				
H ₂ O	8.000				

H₂O* - obsah molekulární vody dopočítán na základě teoretického obsahu 8 molekul H_2O , průměr - na základě průměru 4 reprezentativních bodových analýz po doplnění teor. příspěvku hm. % H_2O a rozpočtu na sumu 100 hm. %.



Obr. 11 Ternární diagram obsahů prvků zjištěných v oktaedrické pozici *A* v analyzovaných hydratovaných arseničnanech uranly (v molárních jednotkách). Diagram naznačuje zejména substituční trendy NiCo_{-1} (metarauchit-metakirchheimerit), NiMg_{-1} (metarauchit-metanováčekit) a CoMg_{-1} (metakirchheimerit-metanováčekit).

6.4. Výsledky - Schneeberg

6.4.1. Rentgenová prášková difrakční analýza

Rentgenový práškový difrakční záznam metarauchitu ze Schneebergu potvrzuje přítomnost tohoto minerálu, projevujícího se difrakčním maximem s $d_{011} \sim 8.6$ Å. V záznamu se však jako příměs objevila i výše hydratovaná fáze s $d_{020} \sim 9.95$ Å, odpovídající „rauchitu“. Difrakční záznam je charakterizován silnou přednostní orientací krystalitů, a to díky zvolenému Bragg-Brentanovu uspořádání. To snížilo kvalitu záznamu, zejména díky překryvům difrakčních maxim (dvě blízké fáze) a jejich nízkému počtu (přednostní orientace), což se projevuje velikou chybou mřížkových parametrů, které byly pouze „orientačně“ vypřesněny: $a = 7.171(6)$ Å, $b = 9.687(4)$ Å, $c = 13.306(9)$ Å, $\alpha = 75.56(4)^\circ$, $\beta = 82.3(1)^\circ$, $\gamma = 82.02(8)^\circ$ a $V = 883(1)$ Å³. Tyto hodnoty dobře odpovídají vypřesněným mřížkovým parametrům metarauchitu z Jáchymova (Tab. 8).

6.4.2. Chemické složení

Studium chemického složení metarauchitu ze Schneebergu (Tab. 10) pomocí elektronového mikroanalyzátoru prokázalo přítomnost dvou chemicky odlišných skupin metarauchitu. Odlišnost je způsobena různým zastoupením izomorfní metanováčekitové komponenty.

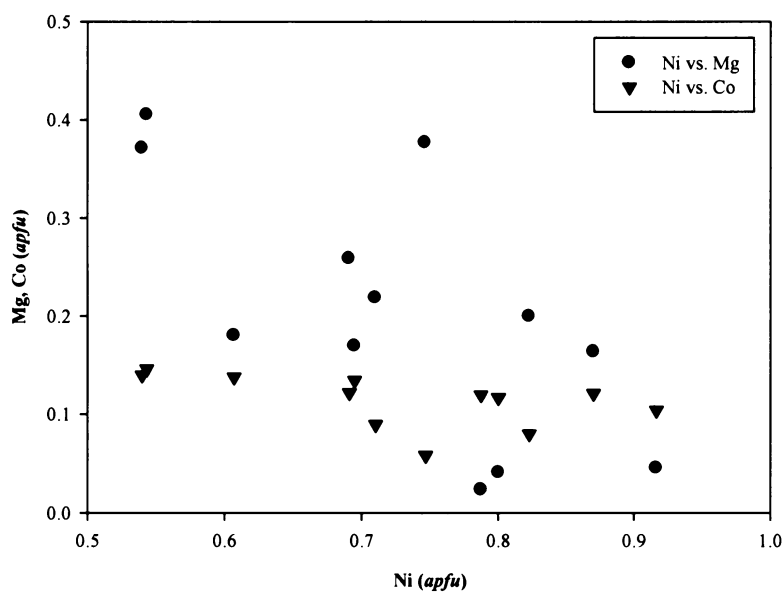
Empirický vzorec metarauchitu ze Schneebergu (SRN) je možné na základě průměru 8 bodových analýz (na bázi $\text{As} + \text{P} + \text{Si} = 2$ *apfu*) vyjádřit jako $(\text{Ni}_{0.77}\text{Mg}_{0.13}\text{Co}_{0.11}\text{Zn}_{0.02})_{\Sigma 1.03}(\text{UO}_2)_{2.15}[(\text{AsO}_4)_{1.68}(\text{PO}_4)_{0.29}(\text{SiO}_4)_{0.03}]_{\Sigma 2.00} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Druhá, tedy Mg bohatá skupina metarauchitů odpovídá empirickému vzorci $(\text{Ni}_{0.64}\text{Mg}_{0.35}\text{Co}_{0.12})_{\Sigma 1.11}(\text{UO}_2)_{2.26}[(\text{AsO}_4)_{1.88}(\text{PO}_4)_{0.10}(\text{SiO}_4)_{0.02}]_{\Sigma 2.00} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (průměr 4 bodových analýz, $\text{As} + \text{P} + \text{Si} = 2$ *apfu*).

V obou dvou analyzovaných skupinách metarauchitu vedle dominantního Ni vystupuje v oktaedricky koordinované kationtové pozici zejména Mg (do výše 0.41 Mg *pfu*). Obsahy izomorfní metanováčekitové komponenty jsou v analyzovaných metarauchitech vyšší než podíl komponenty metakirchheimeritové, za to se však druhá zmíněná izomorfní složka vyznačuje obsahy v rámci analyzovaných objektů podobnými (Obr. 12).

Tab. 10 Kvantitativná chemická složení metarauchitu ze Schneebergu (SRN)

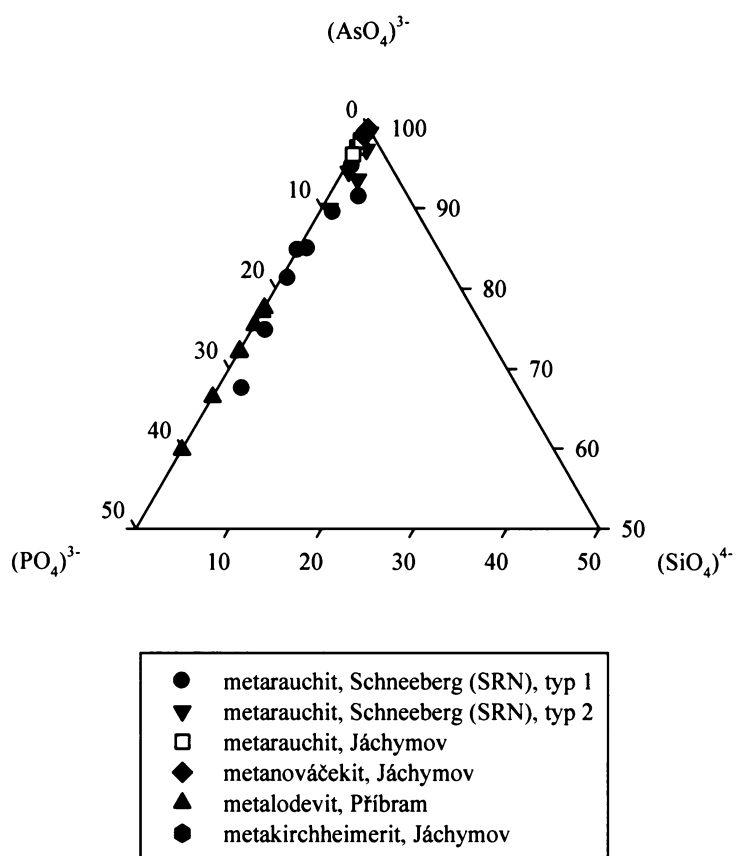
	průměr (typ 1)	rozmezí 8 analýz	průměr (typ 2)	rozmezí 4 analýz
MgO	0.50	0.17-0.88	1.29	1.35-1.52
CoO	0.81	0.57-1.09	0.79	0.44-1.00
NiO	5.51	4.81-6.86	4.38	3.36-5.57
ZnO	0.14	0.00-0.42	0.00	0
SiO ₂	0.16	0.00-0.42	0.13	0.08-0.21
P ₂ O ₅	1.97	0.64-3.83	0.67	0.21-1.31
As ₂ O ₅	18.43	14.03-23.61	19.85	17.79-23.66
UO ₃	58.73	59.64-64.49	59.49	61.00-63.75
H ₂ O*	13.75	-	13.40	-
total	100.00		100.00	
Mg	0.130		0.348	
Co	0.113		0.115	
Ni	0.773		0.637	
Zn	0.018		0.000	
Σ A pozice	1.034		1.110	
Si	0.028		0.023	
As	1.681		1.876	
P	0.291		0.101	
Σ T pozice	2.000		2.000	
U	2.152		2.259	
H ₂ O	8.000		8.000	

*H₂O – obsah molekulární vody v hm. % byl dopočítán na základě teoretického obsahu 8 H₂O, průměr – na základě průměru 8 (typ 1) a 5 (typ 2) analýz rozpočítán na sumu 100 hm. % po doplnění příspěvku obsahu molekulární vody

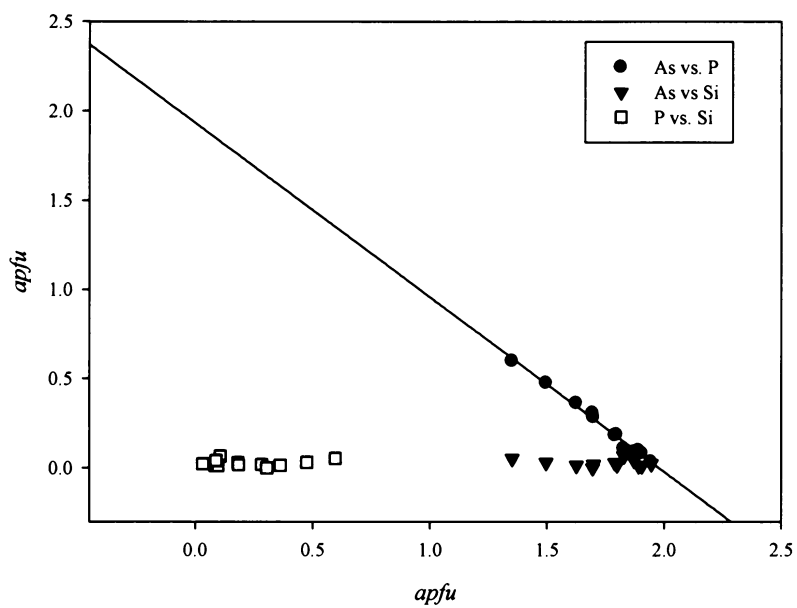


Obr. 12 Závislost obsahů substituovaných kationtů v oktaedricky koordinovaných pozicích analyzovaných metarauchitů ze Schneebergu.

V oktaedricky koordinovaných pozicích se vedle dominantních aniontů $(\text{AsO}_4)^{3-}$ uplatňuje izomorfní $(\text{PO}_4)^{3-}$ komponenta, a to až do výše ~ 30 mol. % P (Obr. 13). Analyzované metarauchity ze Schneebergu se od ostatních zkoumaných minerálních fází této skupiny výrazně odlišují podstatnými obsahy $(\text{SiO}_4)^{4-}$ aniontů, a to až do výše 0.07 *apfu* (0.42 hm. % SiO_2) (Obr. 13). Křemičitanové anionty by teoreticky neměly do strukturních uranyl-aniontových vrstev autunitové topologie vstupovat (Locock 2007b). Nicméně věrohodné obsahy Si byly zjištěny prakticky u všech schneebergských analyzovaných metarauchitech. Zvýšené obsahy $(\text{SiO}_4)^{4-}$ korelují se zvýšenými obsahy PO_4 (Obr. 14) ve studovaných metarauchitech. Role aniontů $(\text{SiO}_4)^{4-}$ vstupujících do strukturních vrstev těchto fází není známa, nicméně lze odhadovat, že by bylo lze očekávat odlišnosti některých fyzikálních vlastností.



Obr. 13 Ternární diagram zastoupení analyzovaných prvků v tetraedricky koordinovaných aniontových pozicích studovaných oktahydrátů uranyl-arseničnanů.



Obr. 14 Závislost obsahů Si, As a P (*apfu*) v tetraedrických pozicích analyzovaných metarauchitů ze Schneebergu. Pro závislost $AsP_{,1}$ je znázorněna regresní přímka ($R^2=0.99$).

Hydratované arseničnany a fosforečnany uranylu dvojmocných přechodných kovů a hořčíku

7. „rauchit“ $\text{Ni}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

„Rauchit“¹ odpovídá ideálnímu chemickému složení $\text{Ni}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Jméno „rauchit“ není platným pojmenováním minerálního druhu, schváleného příslušnou komisí při IMA.

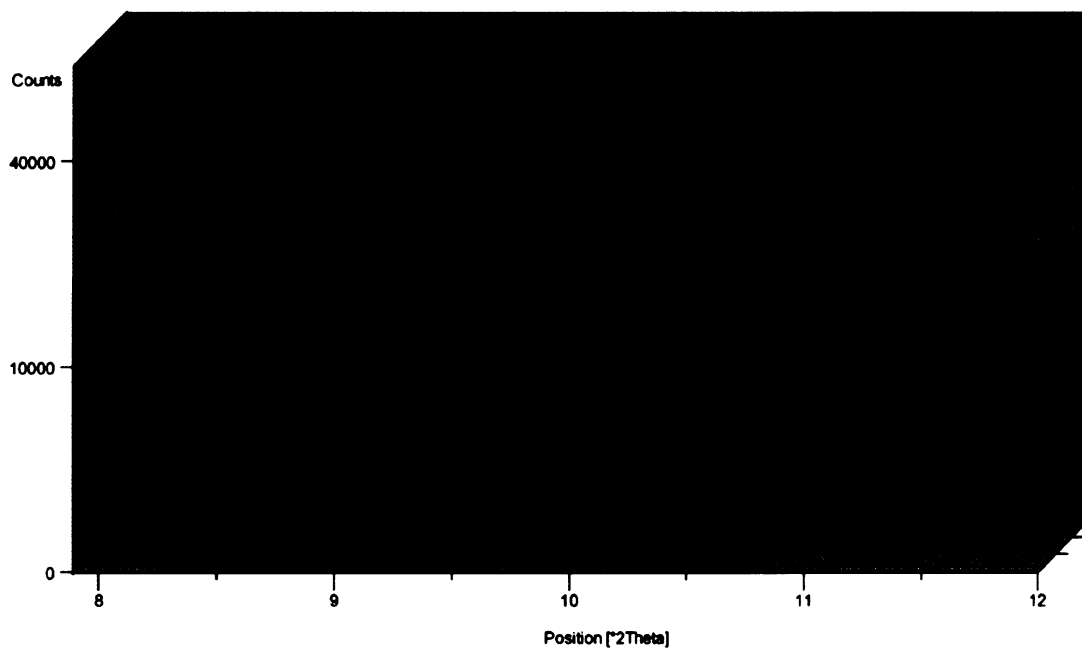
7.1. Výsledky

„Rauchit“ tvoří bohaté krystalické krusty spolu s metarauchitem na povrchu korodovaných agregátů arsenu a pravděpodobných arsenidů. „Rauchit“ se od metarauchitu vyznačuje tmavším odstínem zelené barvy. Tato fáze nebyla zjištěna v jáchymovském materiálu, za to však tvoří součást agregátů metarauchitu ze Schneebergu.

7.1.2. Rentgenová prášková difrakční analýza

Fáze odpovídající „rauchitu“ byla zjištěna rentgenovou práškovou difrakcí při studiu vzorků pocházejících z Horního Slavkova. V práškovém difrakčním záznamu (Obr. 15) byla pozorována difrakční maxima d_{020} 9.90 Å (I_{rel} 100 %), náležející „rauchitu II“ a d_{011} 8.56 Å (I_{rel} 15%), odpovídající metarauchitu. Vzorek byl cca 2 měsíce vystaven pokojové teplotě a následně opět analyzován. Dehydratace „rauchitu“ se projevila tak, že maximum na 9.93 Å téměř zmizelo (rel. int. 1%), přičemž struktura přešla na oktahydrát s d_{011} 8.66 Å (rel. int. 100%). Chernorukov et al. (1998) uvádějí difrakční záznamy syntetických hydratovaných arseničnanů/fosforečnanů uranylu. Tyto záznamy jsou uvedeny bez přiřazených indexů hkl , autoři uvádějí indexy pouze pro bazální maxima. Pro dekahydrát uranyl arseničnan nikelnatý udávají difrakční maximum s nejvyšší intenzitou 9.74 Å; pro oktahydrát pak 8.51 Å. Práškové difrakční záznamy Chernorukova et al. (1998) jsou v dobré shodě s práškovými difrakčními daty zkoumaných přírodních vzorků.

¹ resp. rauchit II, ve smyslu Walenty (1965)



Obr. 15 Oblasti nejintenzivnějších difrakcí („bazálních“) práškových difrakčních záznamů „rauchitu“ (1 – 9. 5. 2007, difrakce 020) a metarauchitu (2 – 22. 7. 2007, difrakce 011) z Horního Slavkova.

Tab. 11 Práškový difrakční záznam „rauchitu“ z Horního Slavkova. Záznam je porovnán s daty pro syntetický dekahydrát arseničnanu uranlyu nikelnatého Chernorukova et al. (1998)¹⁾.

I_{rel}	h	k	l	d_{obs}	d_{calc}	$d_{obs}^{1)}$	$I_{rel}^{1)}$
100	0	2	0	9.90	9.92	9.74	100
						6.56	10
4	-1	0	1	5.06	5.04		
9	0	4	0	4.96	4.96	4.90	50
9	1	0	1	4.84	4.85		
25	0	3	1	4.81	4.83		
4	1	3	0	4.76	4.77	4.73	17
6	-1	2	1	4.50	4.49		
3	0	0	2	3.55	3.54	3.53	29
2	0	1	2	3.49	3.49		
5	1	4	1	3.47	3.47		
8	0	2	2	3.34	3.34	3.39	25
4	0	6	0	3.300	3.305	3.33	22
3	-1	3	2	2.875	2.880		
3	0	7	1	2.632	2.630	2.655	10
2	2	5	0	2.604	2.601		
2	-2	0	2	2.516	2.518		
3	0	8	0	2.480	2.479	2.590	12
2	-1	7	1	2.469	2.469	2.468	25
2	0	3	3	2.221	2.223	2.241	7
2	-1	7	2	2.119	2.121		
4	-2	7	1	2.106	2.105		
3	0	10	0	1.984	1.983	1.977	38
3	-1	10	1	1.845	1.845	1.859	7
5	4	4	1	1.573	1.573	1.581	9

Bragg-Brentano, $CuK\alpha_{1,2}$, 40kV/30mA, 3°-60°2 θ , 0.05°/150 s, rotovaný vzorek

Práškový difrakční záznam „rauchitu“ z Horního Slavkova je uveden v Tab. 11. Prášková difrakční data se shodují s publikovaným záznamem Chernorukova et al. (1998). Jejich data jsou však bohužel publikována bez přiřazení indexů hkl a velikosti základní buňky. Zpřesněné mřížkové parametry „rauchitu“ z Horního Slavkova (Tab. 12) jsou v dobré shodě s údaji udávanými Locoockem et al. (2004) pro syntetické analogy zkoumaných fází.

Tab. 12 Mřížkové parametry „rauchitu“ z Horního Slavkova ve srovnání se syntetickým analogem fosfordominantního „rauchitu“ publikovaného Locoockem et al. (2004) (pro monoklinickou PG $P2_1/n$).

	„rauchit“	NiUP10
a	6.894(7)	6.9506(4)
b	19.83(2)	19.822(1)
c	7.088(9)	6.9711(4)
β	92.20(1)	90.418(1)
V	968(2)	960.39(9)

7.1.3. Chemické složení

Studium kvalitativního chemického složení bylo provedeno pouze orientačně pomocí ED analyzátoru. Výsledné spektrum ukázalo jen podstatné obsahy Ni, U, As a O. Obsahy Mg (nováčekitová komponenta) nemohly být z důsledku koincidence Mg a As v ED spektru ověřeny.

Hydratované arseničnany a fosforečnany uranylu dvojmocných přechodných kovů a hořčíku

8. Metaloděvit $\text{Zn}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

8.1. Předchozí výzkumy – rešerše publikovaných dat

Metaloděvit byl popsán Agrinierem et al. (1972) z Rivièral, Lodève (Hérault, Francie) jako hydratovaný zinečnatý arseničnan uranylu, $\text{Zn}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8-12\text{H}_2\text{O}$. Jedná se o vzácnou minerální fázi, zjištěnou dosud pouze na několika lokalitách. Vedle typové lokality je metaloděvit uváděn ze Sterling Mine, New Jersey, USA (Parker a Troy 1982) a z Jáchymova (Ondruš et al. 1997a).

Agrinier et al. (1972) popisuje metaloděvit z typové lokality jako tence tabulkovité krystaly a krystalické agregáty žluté nebo olivově žluté barvy. Chemická analýza UO_3 54.44, As_2O_5 20.64, P_2O_5 0.65, ZnO 6.47, FeO 0.63, H_2O 17.06, suma 100.89 hm. % odpovídá chemickému vzorci $\text{Zn}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Tato analýza je uvedena pouze v přepočtu na sumu 100 hm.%. Je proto otázkou, co dovedlo Agriniera et al. (1972) k údaji 8-12 molekul H_2O v ideálním vzorci. Jediné, co autoři uvádějí je „surová“ analýza („analyse brute“), 15.70 hm. %, odpovídající zhruba 9 molekulám H_2O . Ve francouzském abstraktu práce jsou, pravděpodobně překlepem, uvedeny hm. % UO_2 , nikoliv UO_3 , což je správně uvedeno dále v textu. Zajímavé je, že v anglickém abstraktu je na rozdíl od zbytku práce jméno minerálu uvedeno jako „loděvit“. To by bylo v souladu s dnešními pravidly minerální nomenklatury pro uvedenou fázi obsahující hypoteticky 10 molekul H_2O , ale ostatní Agrinierem et al. (1972) uváděná data jednoznačně odpovídají metafázi, tj. oktahydrátu – metaloděvitu, jak je ostatně v celé práci uváděno. Zjištěné parametry základní buňky pro tetragonální prostorovou grupu $P4_2/m$ jsou $a = 7.16 \text{ \AA}$ a $c = 17.20 \text{ \AA}$ s objemem $V = 881.8 \text{ \AA}^3$. Tyto parametry byly získány na Weissenbergově komoře za užití vlnové délky $\text{CuK}\alpha$ a ověřeny precesní metodou. Rentgenová prášková difrakční data (Agrinier et al. 1972, viz srovnání Tab. 13) byla získána na filmové komůrce při použití uspořádání Seemann-Böhlina. Metaloděvit z Lodève je dle Agriniera et al. (1972) dvojosý negativní, opticky anomální (což odpovídá optickým vlastnostem nižší symetrie, než byla uvažována) s 2V pohybujícím se v rozmezí 27° a 37° .

Metaloděvit z Jáchymova tvoří tabulkovité krystaly žluté barvy v dutinách ryzího vizmutu v asociaci s bismutinitem. Ondruš et al. (1997a) uvádějí jen ED analýzu s prokázanými U, As, Zn a minoritním Mg. Metaloděvit z Jáchymova pochází z hald v Eliášském údolí. Dokladový materiál k této studii bohužel neexistuje.

Anthonyho kompendium (Anthony et al. 2000) a také Mandarino a Beck (2004) uvádějí metaloděvit jako fázi obsahující 10 molekul H₂O. Obě dvě uvedené práce vycházely ze značně nekonzistentních dat uváděných Agrinierem et al. (1972).

8.2. Charakteristika nového výskytu metaloděvitu

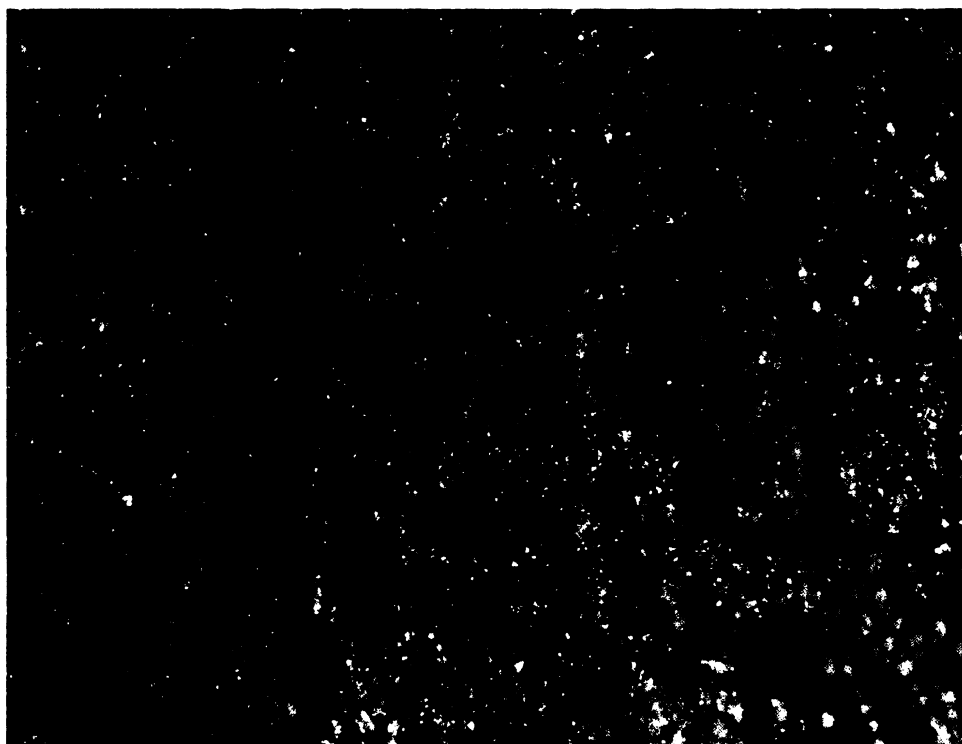
Fosforem bohatý metaloděvit byl nalezen na Jánské žíle na ložisku Březové Hory u Příbrami. Charakteristika místní geologické a ložiskové situace byla podrobně zpracována např. Bambasem (1990) nebo nověji Škáchou et al. (2009). Mineralogie žilné výplně Jánské žíly je charakterizována ve výše uvedených pracích; nověji se minerály uranylu z Jánské žíly zabýval Ondruš a Hyršl (1989), kteří popisují výskyty kuprosklodowskitu, metatorbernit, masuyitu a wölsendorfitu a nejistého zippeitu. Škácha a Sejkora (2001) popisují výskyt kasolitu, Sejkora et al. (2003) minerály skupiny zippeitu, včetně zinkzippeitu, Plášil et al. (2005) pak popisují výskyty compreignacitu, uranopilitu a uranofánu.

8.3. Výsledky

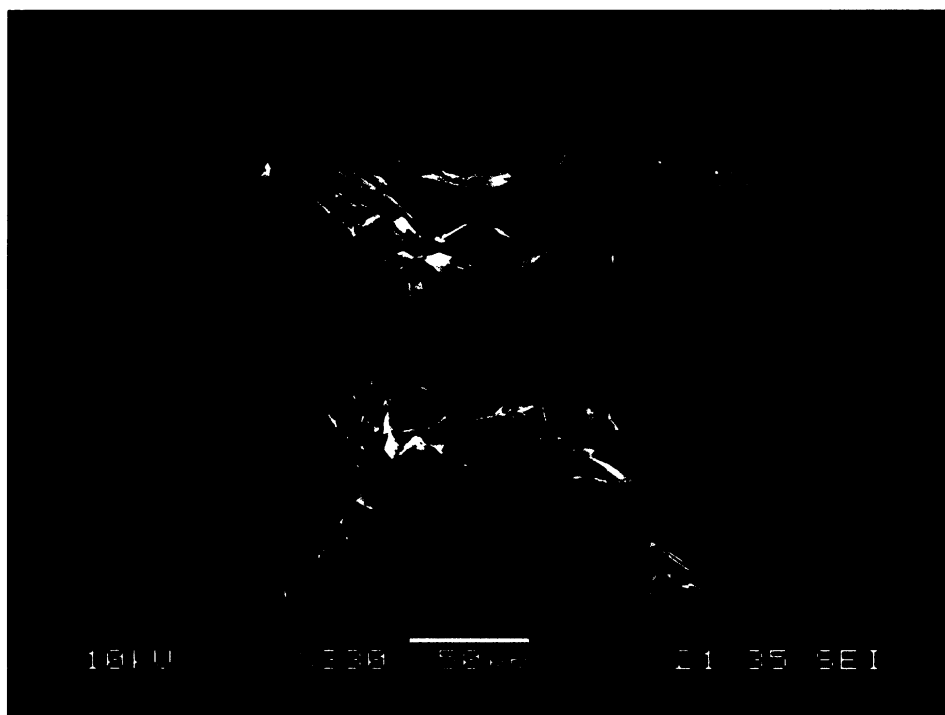
Fosforem bohatý metaloděvit se zde vyskytuje v asociaci s metazeuneritem v blízkosti silně alterovaného uraninitu v křemen-sfaleritové žilovině. Uraninit tvoří zrna a agregáty do 1 cm, velmi silně alterované. V blízkosti těchto agregátů byly nalezeny bohaté akumulace pyritu se zvýšeným obsahem As. Descendentní roztoky proudící po žíle atakovaly primární mineralizaci za vzniku supergenní minerální asociace, zahrnující dále beudantit, jarosit a pravděpodobný skorodit. Povlaky a agregáty metazeuneritu se vyskytují přímo v blízkosti agregátů pyritu a uraninitu, zatímco metaloděvit byl nalezen na puklinách žiloviny ve vzdálenosti zhruba 20-50 cm od primární mineralizace.

8.3.1. Fyzikální vlastnosti a krystalografie

Fosforem bohatý metaloděvit tvoří agregáty průsvitných až poloprůsvitných krystalů do velikosti 0.5 mm, přičemž samotné krystalky jsou jen cca 10 μm silné. Metaloděvit se vyskytuje především v dutinách a trhlinách křemen-sfaleritové žiloviny a přiléhajících hornin. Krystaly metaloděvitu jsou velmi křehké, žluté až tmavě žluté, místy, ostře žluté barvy (Obr. 16) s voskovým až skelným leskem. Většina krystalků je mnohočetně zdvojitelná a vytváří obvykle růžicovité agregáty (Obr. 17). Růžicovité a kuličkovité agregáty sestávají ze stovek krystalů metaloděvitu a pokrývají plochy až několika čtverečních centimetrů.



Obr. 16 Bohaté krystalické agregáty metaloděvitu z Příbrami. Velikost dolní strany snímku je 9 mm (foto J. Sejkora).



Obr. 17 Růžicovitá srostlice tabulkovitých krystalů fosforem bohatého metaloděvitu z Příbrami. SE foto J. Plášil (Jeol JSM 6380).

Fragment tenkého tabulkovitého krystalu metaloděvitu¹ byl použit pro difrakční experiment za použití monokrystalového difraktometru Oxford Diffraction XCalibur-2 s plošným detektorem Sapphire-2 a plochým grafitovým monochromátorem, záření MoK α . Získaná data však byla nízké kvality (2073 měřených, z toho 943 jedinečných reflexí), s průměrným $F^2/\sigma I = 2.61$, $R_{int} = 0.17$. Následné řešení fázového problému bylo neúspěšné. Výsledky monokrystalová difrakce však alespoň prokázaly triklinickou symetrii metaloděvitu.

Mřížkové parametry bylo nejprve vypřesněny Rietveldovou metodou, zejména kvůli četným koincencím v práškovém difrakčním záznamu. Jako strukturního modelu bylo použito předpokládaného izostrukturního syntetického metakirchheimeritu (Locock et al. 2004). Vzhledem k tomu, že se práškový difrakční záznam metaloděvitu vyznačoval nízkou kvalitou, byl výsledek fitování (výsledné profily) neuspokojivý ($R_{wp} = 0.20$, $R_{Bragg} = 0.25$). Získané mřížkové parametry byly znovu vypřesněny programem Celref na základě pozic získaných profilovým fitováním jednotlivých difrakčních maxim (Tab. 13). Zpřesněné mřížkové parametry fosforem bohatého metaloděvitu z Příbrami a jejich porovnání s literárními údaji jsou uvedeny v Tab. 14. Menší objem základní buňky svědčí o kontrakci vlivem substituce PAs₁.

¹ fragment krystalku o přibližné velikosti 0.2 x 0.3 x 0.1 mm

Tab. 13 Prášková difrakční data pro fosforem bohatý metaloděvit z Příbrami porovnaná s daty Agriniera et al. (1972)

fosforem bohatý metaloděvit, Příbram						metaloděvit, Agrinier et al. (1972)				
triclinický (PG $P\bar{1}$)						tetragonální (PG $P4_2/m$)				
I_{rel}	d_{obs}	d_{calc}	h	k	l	h	k	l	I_{rel}	d_{obs}
20	9.38	9.42	0	-1	0					
100	8.71	8.65	0	1	1	0	0	2	70	8.66
1	6.37	6.35	0	0	2					
3	5.97	5.99	0	1	2					
5	5.099	5.101	-1	1	1	1	1	0	40	5.09
29	5.020	5.020	1	0	2					
18	4.867	4.878	-1	-1	1	1	1	1	10	4.92
16	4.706	4.708	0	2	0					
20	4.323	4.323	0	2	2	0	0	4	5	4.33
25	4.264	4.270	0	1	3					
12	3.962	3.960	1	2	2					
65	3.543	3.547	0	-1	3	2	0	0	100	3.59
32	3.449	3.451	2	1	1	2	0	1	30	3.50
9	3.174	3.173	0	0	4					
21	2.993	2.994	0	2	4	2	1	2	60	2.98
5	2.577	2.576	1	1	5	2	1	4	15	2.58
14	2.5094	2.5091	2	0	4	2	2	0	30	2.55
4	2.2696	2.2681	0	-3	3	3	0	2	30	2.29
6	2.2634	2.2637	1	3	5					
20	2.2570	2.2566	1	-1	5	1	3	1	5	2.24
10	2.2087	2.2088	3	2	2	3	0	3	5	2.19
8	2.1816	2.1813	0	1	6					
12	2.1710	2.1703	-3	-2	0	2	2	4	25	2.17
3	1.8253	1.8243	1	4	6					
5	1.7901	1.7905	-3	0	4	4	0	0	20	1.79
7	1.7845	1.7844	3	-3	1					
9	1.7791	1.7796	-1	5	3					
12	1.7734	1.7734	0	-2	6					
4	1.6788	1.6783	-4	1	1	3	3	0	10	1.69
6	1.6733	1.6728	3	0	6					
8	1.5959	1.5958	2	-1	7	3	3	3	15	1.61
6	1.5881	1.5880	1	0	8					
8	1.5675	1.5673	2	-5	1					
4	1.4024	1.4024	-2	2	8					
3	1.3556	1.3556	-1	3	9					
1	1.1852	1.1855	3	4	10					

Debye-Scherrer, 40 kV/40 mA, $CuK\alpha_{1,2}$, 5°-100°2 θ , 0.05°/2400 s, rotovaný vzorek

Tab. 14 Mřížkové parametry fosforem bohatého metaloděvitu porovnané s publikovanými daty pro hydratované zinečnaté arseničnany a fosforečnany uranylu

fáze	$\text{Zn}(\text{UO}_2)_2[(\text{As},\text{P})\text{O}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8-12\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$
lokalita	Příbram	Lodève, Francie	synt.
literatura	tato práce	Agrinier et al. (1972)	Pozas Tormo et al. (1986)
$d_{011}^{(\text{trkl.})}$, $d_{002}^{(\text{tetr.})}$ [Å]	8.71	8.66	10.01
Spgr.	<i>P</i> -1	<i>P4</i> ₂ / <i>m</i>	<i>P4</i> ₂ / <i>m</i>
<i>a</i> [Å]	7.143(3)	7.16	7.050(7)
<i>b</i> [Å]	9.773(5)	-	-
<i>c</i> [Å]	13.224(5)	17.20	20.08(7)
α [°]	75.10(3)	-	-
β [°]	81.90(3)	-	-
γ [°]	83.70(4)	-	-
<i>V</i> [Å ³]	880.6(8)	882	993.0
fáze	$\text{Zn}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	
lokalita	synt.	synt.	
literatura	Chernorukov et al. (1998)	Nabar & Jagannathan Iyer (1977)	
d_{002} [Å]	8.630	8.35	
Spgr.	-	<i>P4</i> ₂ / <i>m</i>	
<i>a</i> [Å]	-	7.226	
<i>c</i> [Å]	-	17.12	
<i>V</i> [Å ³]	-	894	

8.3.2. Chemické složení a termická analýza

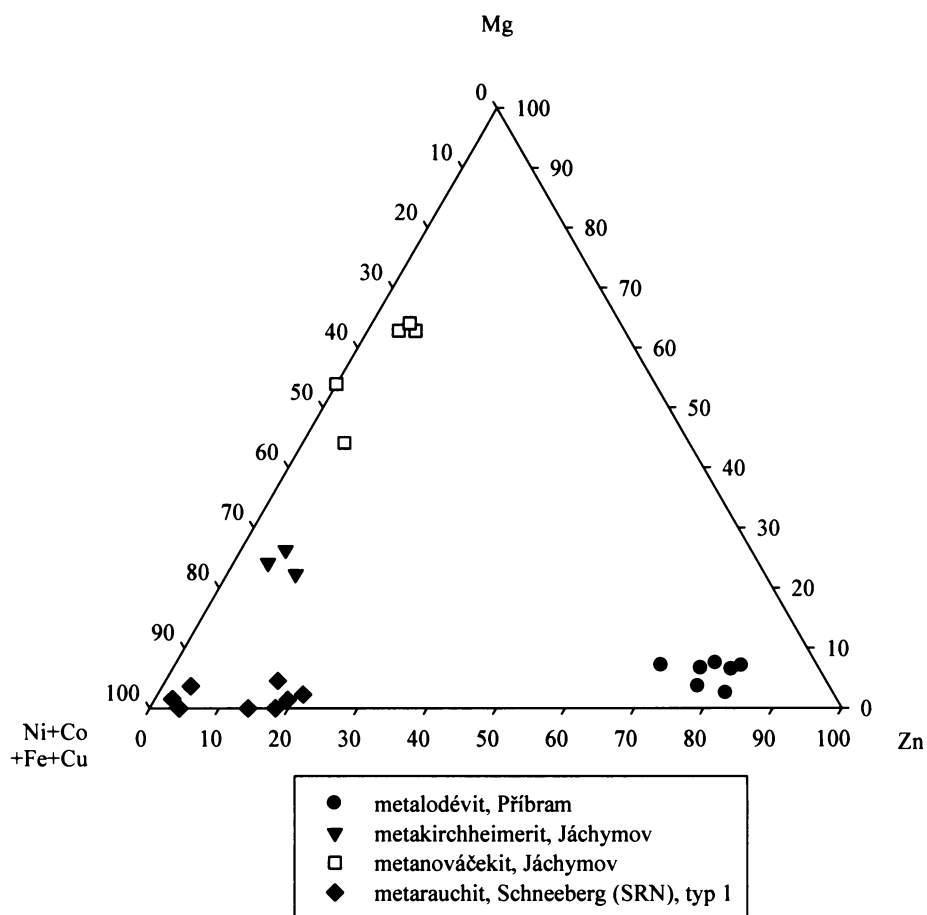
Chemické složení analyzovaného metaloděvitu z Příbrami (Tab. 15) lze charakterizovat empirickým vzorcem vypočítaným na základě průměru 7 reprezentativních bodových analýz (na bázi As + P = 2 *apfu*): $(\text{Zn}_{0.72}\text{Fe}_{0.10}\text{Mg}_{0.06}\text{Al}_{0.05})_{\Sigma 0.92}(\text{UO}_2)_{2.12}[(\text{AsO}_4)_{1.44}(\text{PO}_4)_{0.56}]_{\Sigma 2.00} \cdot 7.77\text{H}_2\text{O}$. V krystalochemické posici *A* je vedle dominantního Zn (0.63-0.78 *apfu*) zastoupeno zejména Fe (0.07-0.12 *apfu*), další kationty se vyskytují již jen v minoritním zastoupení (Obr. 18). V tetraedrických pozicích se vedle aniontu $(\text{AsO}_4)^{3-}$ (1.17-1.54 *apfu*), uplatňuje jako izomorfní komponenta anionty $(\text{PO}_4)^{3-}$, přičemž se jeho obsah pohybuje v rozmezí 0.44-0.79 *apfu* (Obr. 19). Fosforem bohatý metaloděvit z Příbrami je prokazatelně členem izomorfní řady mezi metaloděvitem a nepojmenovaným oktahydrátem fosforečnanu uranylu a zinku (Pozas Tormo et al. 1986, Chernorukov et al. 2000). Termická dekompozice (viz kapitola termická analýza) studovaného metaloděvitu v teplotním rozmezí 20 - 240°C naznačuje hmotnostní úbytek 13.70 % což odpovídá obsahu 7.77 molekul H₂O.

Tab. 15 Kvantitativní chemické složení fosforem bohatého metaloděvitu z Příbrami

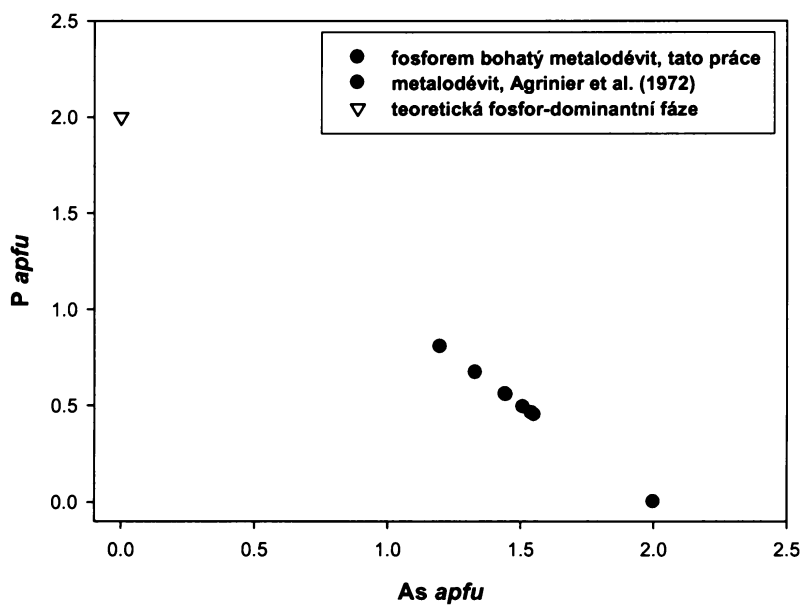
	průměr*	rozmezí 7 bodových analýz
FeO	0.68	0.40 - 0.85
MgO	0.22	0.08 - 0.30
ZnO	5.73	4.67 - 6.34
Al ₂ O ₃	0.26	0.05 - 0.63
As ₂ O ₅	16.16	10.71 - 16.17
P ₂ O ₅	3.91	2.83 - 4.44
UO ₃	59.34	51.89 - 58.86
H ₂ O*	13.70	-
total	100.00	73.16 - 86.16
Fe	0.097	-
Mg	0.055	-
Zn	0.719	-
ΣM(+2)	0.871	-
Al	0.052	-
ΣM(+3)	0.052	-
ΣA pozice	0.922	-
As	1.437	-
P	0.563	-
ΣT pozice	2.000	-
U	2.119	-
H ₂ O	7.769	-

*průměr přepočtený na sumu 100.00 hm. % po doplnění hm. příspěvku H₂O získaného na základě TG analýzy

*H₂O – z termické analýzy



Obr. 18 Ternární diagram obsahů zjištěných prvků v kationtových *A* pozicích ve zkoumaných fázích (v molárních jednotkách). Jedna bodová analýza materiálu označeného grafu jako metanováčekit (Jáchymov) spadá již do pole metarauchitu (Ni 0.54 *apfu*).



Obr. 19 Graf závislosti obsahů *apfu* As^{5+} na P^{5+} v tetraedricky koordinovaných aniontových pozicích metaloděvitu.

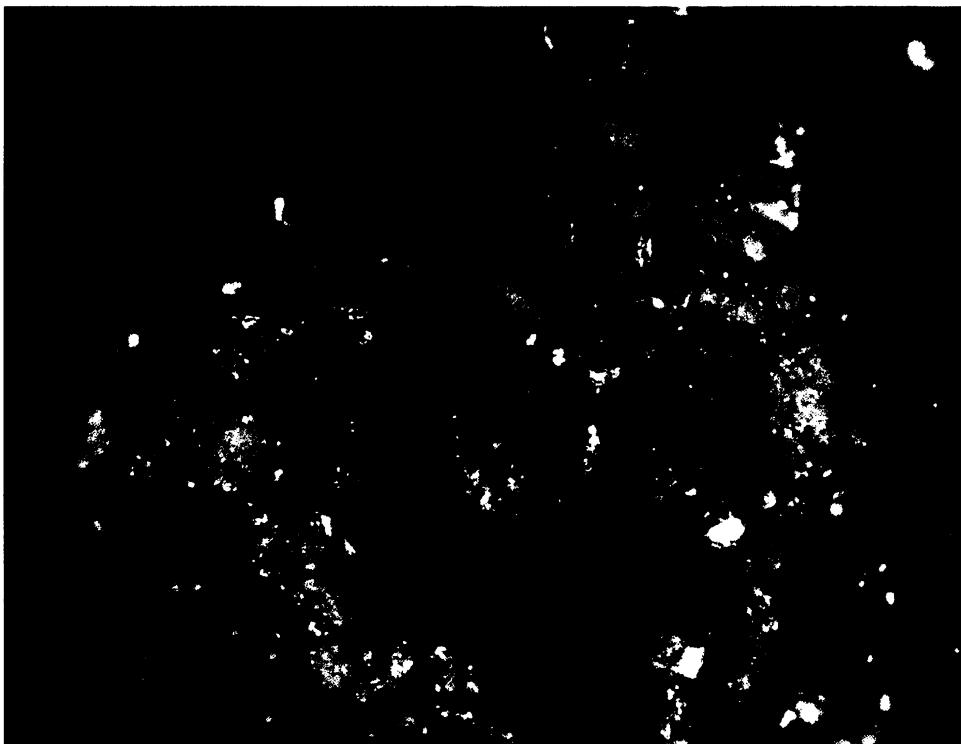
Hydratované arseničnany a fosforečnany uranilu dvojmocných přechodných kovů a hořčíku

9. „loděvit“ $Zn(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 10H_2O$

9.1. Předchozí výzkumy – rešerše publikovaných dat

Jak již bylo uvedeno v předchozí kapitole, zabývající se metaloděvitem, Agrinier et al. (1972) udává ve svém popisu značně nejednotné údaje, co se týče obsahu molekulární vody v tomto minerálu. Udané rozmezí 8-12 H_2O odpovídá jak metafázi, tak i plně hydratovaným fázím. Na základě práce Lococka (2004; 2007a, b) a Lococka et al. (2004) můžeme analogicky uvažovat také u Zn dominantních členů skupiny hydratovaných arseničnanů-fosforečnanů o teoreticky třech stabilních fázích vyznačujících se různými obsahy molekulární vody: s 8 molekulami (metaloděvit), 10 a 12 molekulami („loděvit“). Nicméně „loděvit“ není minerálním druhem uznaným komisí pro nové minerály a minerální nomenklaturu při Mezinárodní mineralogické asociaci (CNMNC při IMA).

Krystalické agregáty „loděvitu“ mají, na rozdíl od metaloděvitu, sytější odstín žluté barvy. „Loděvit“ byl zjištěn v těsné asociaci s metaloděvitem¹ a metazeuneritem.



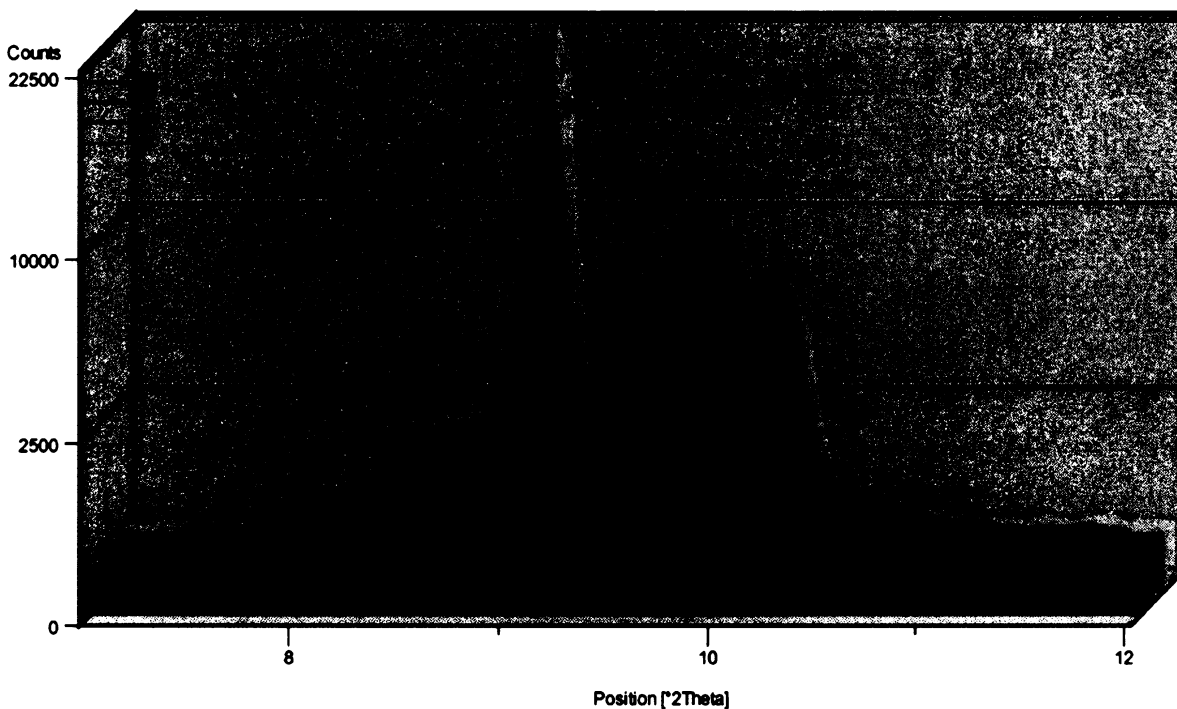
Obr. 20 Srostlice polokulovitých krystalických agregátů „loděvitu“ narůstající na křemennou žilovinu (Příbram). Velikost spodní strany snímku je 1.5 mm (foto J. Sejkora).

¹ který vznikl s největší pravděpodobností právě dehydratací „loděvitu“

9.2. Výsledky - rentgenová prášková difrakční analýza

Fáze odpovídající „loděvitu“ byla zjištěna při rentgenovém difrakčním studiu preparátů metaloděvitu. Při použití Bragg-Brentanova uspořádání rentgenového difraktometru byly pozorovány, kromě difrakcí typu 011 náležejících metaloděvitu s $d_{011} \sim 10 \text{ \AA}$ (100 % rel. int.), i maxima, která odpovídala difrakcím na rovinách s větší mezirovinnou vzdáleností, nejčastěji $\sim 10.30 \text{ \AA}$ a $\sim 9.70 \text{ \AA}$. Většinou se v difrakčních záznamech uplatňovala všechna tři maxima, přičemž však maximum odpovídající největší mezirovinné vzdálenosti vykazovalo nejnižší intenzitu.

U práškového preparátu „loděvitu“, který byl vystavený delší dobu zvýšené teplotě (cca $60^\circ\text{-}70^\circ\text{C}$), došlo k postupné dehydrataci a přeměně na nižší hydráty. Tento proces je dobře patrný z Obr. 21, který zachycuje přítomnost existujících „mezifází“. Tyto prokazatelně přítomné „mezifáze“ však budou mít pravděpodobně jiný, než prozatím uvažovaný obsah molekulární vody (např. 9 molekul). V Tab. 16 jsou uvedeny změny mezirovinných vzdáleností zaznamenané v čase (relativně). Na základě pozic difrakčních maxim v práškovém difrakčním záznamu (Tab. 17) byly vypřesněny mřížkové parametry pro „loděvit“ (Tab. 18), odpovídající objemem základní buňky syntetickým fázím připraveným Locochem (2004).



Obr. 11 Prášková difrakční data dokumentující postupnou přeměnu „loděvitu“ (1) na méně hydratovanou fázi (2-4). Změny trvaly několik dní, přičemž byl preparát vystaven přes noc mezi jednotlivými experimenty teplotě $\sim 70^\circ\text{C}$. 1 – 8. 10. 2008, 2 – 13. 10. 2008, 3 – 14. 10. 2008, 4 – 18. 10. 2008.

Tab. 16 Záznam změn pozorovaných v jednotlivých difrakčních záznamech z obrázku 1

datum	d [Å]	I [rel.%]	$FWHM$
8.10.2008	10.33	6	0.17
	9.84	100	0.22
	9.74	39	0.10
	8.95	53	0.49
	8.67	14	0.16
13.10.2008	10.30	7	0.14
	10.15	3	0.11
	9.78	100	0.22
	9.71	53	0.09
	9.35	3	0.25
	8.95	96	0.48
	8.65	24	0.17
14.10.2008	10.23	2	0.43
	9.69	12	0.25
	9.46	11	0.30
	8.99	100	0.47
	8.67	15	0.18
18.10.2008	8.94	100	0.34
	8.69	24	0.22

Tab. 17 Prášková difrakční data pro „loděvit“ z Příbrami porovnaná se záznamem dekahydrátu arseničnanu uranly zinečnatého (Chernorukov et al. 1998)¹⁾

I_{rel}	h	k	l	d_{obs}	d_{calc}	$d_{obs}^{1)}$	$I_{rel}^{1)}$
100	0	2	0	9.77	9.76	9.74	100
						6.56	10
7	0	3	1	4.95	4.95		
25	0	4	0	4.87	4.88	4.901	50
3	-1	2	1	4.51	4.52	4.732	17
2	1	2	1	4.41	4.41		
1	1	4	0	3.95	3.94		
3	0	0	2	3.813	3.814		
5	0	2	2	3.553	3.552		
7	-1	4	1	3.530	3.524	3.534	29
3	1	5	0	3.365	2.368	3.395	25
5	2	0	0	3.336	3.327	3.325	22
4	-1	1	2	3.304	3.306		
3	0	6	0	3.261	3.254		
1	1	1	2	3.230	3.221		
1	0	4	2	2.999	3.005		
1	-2	3	1	2.785	2.788		
1	-1	6	1	2.738	2.742	2.655	10
2	-2	1	2	2.527	2.525	2.590	12
1	1	5	2	2.502	2.505		
1	0	6	2	2.477	2.475	2.468	25
3	0	8	0	2.439	2.441		
1	2	3	2	2.307	2.309		
2	0	4	3	2.256	2.255	2.241	7
2	1	8	1	2.189	2.188	2.193	9
4	3	2	0	2.161	2.163		

Bragg-Brentano, $\text{CuK}\alpha_{1,2}$, 40kV/40mA, 7-50°2 θ , krok 0.02°/350s, rotovaný vzorek

Tab. 18 Mřížkové parametry pro „loděvit“ porovnané s údaji pro syntetické dekahydráty Lococka et al. (2004) (pro monoklinickou prostorovou grupu $P2_1/n$).

	„loděvit“	MgUAs10	NiUP10
a	6.658(6)	7.133(1)	6.9506(4)
b	19.53(1)	20.085(3)	19.822(1)
c	7.632(7)	7.157(1)	6.9711(4)
β	91.8(2)	90.585(3)	90.418(1)
V	992(1)	1025.3(3)	960.39(9)

Hydratované arseničnany a fosforečnany uranylu dvojmocných přechodných kovů a hořčíku

10. metakirchheimerit $\text{Co}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

10.1. Předchozí výzkumy – rešerše publikovaných dat

Minerál metakirchheimerit byl popsán Walentou (1958) z haldy šachty Sophia ve Wittichen, Baden (SRN). Minerál tvoří čtverečné tabulkovité krystaly narůstající v asociaci s metakahleritem, nováčekitem, metaheinrichitem a erytrínem na uraninit. Walenta (1958) popisuje povlaky metakirchheimeritu jako světle růžové, jednotlivé krystaly pak uvádí jako zeleno-žluté¹ až bezbarvé, je nepleochoický, s perleťovým leskem na štěpných plochách, přičemž štěpnost je výborná dle (001). Tvrdost 2 - 2.5 dle Mohse, hustotu udává Walenta (1958) vyšší než $3.33 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Metakirchheimerit je opticky jednoosý až dvojosý, negativní, ω 1.644(2), ε 1.617(2) s 2V 0° - 20° . Dle mikrochemických analýz jsou hlavními konstituenty Co, As a U, minoritními Fe a stopy Ni. Walenta (1958) navrhuje ideální vzorec metakirchheimeritu jako $\text{Co}(\text{UO})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ a uvádí jej jako člen metatorbernitové skupiny. Nejsilnější difrakční linie práškového záznamu uvádí Walenta (1958): (d_{hkl} , I_{rel}) 8.55(10), 3.56(10), 5.07(6), 4.30(6), 3.00(6), 3.41(5), 2.52(5).

Minerál byl pojmenován po profesoru Franzi Waldemaru Kirchheimerovi (1917-1984), významném německém geologovi a paleontologovi, řediteli bádenského Geologisches Landesanstalt, mimo jiné autorovi významné monografie o uranu (Kirchheimer 1963).

Nabar a Iyer (1977) uveřejnili studii o přípravě a fyzikálně – chemických charakteristikách oktahydrátů uranyl – arseničnanů obsahující v pozici kationtu Zn, Ni a Co. Na základě systematického vyhasínání reflexí přiřadili syntetickému metakirchheimeritu tetragonální prostorovou grupu $P4_2/m$, s mřížkovými parametry $a = 6.98(2)$ a $c = 16.93(2)$ Å s objemem základní buňky $V = 825 \text{ Å}^3$ a s hustotou $4.042 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (měřená), $4.111 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (vypočítaná).

Vochten a Goemmine (1984) publikovali syntézu, krystalografická data, hodnoty rozpustnosti a elektro-kinetické údaje pro syntetické analogy metazeuneritu, metakirchheimeritu a uranylarsenátu nikelnatého. Syntetický metakirchheimerit uvádějí jako heptahydrát (!). Na základě práškové difrakce konstatují, že nelze spolehlivě přiřadit indexy hkl všem difrakcím na bázi mřížkových parametrů, uváděných Walentou (1964), a řada difrakčních maxim zůstává bez přiřazení. K tomuto problému se však vyjadřuje i Walenta (1964), který uvádí, že kompletní přiřazení všech maxim lze realizovat poté,

¹ tato barva by odpovídala spíše metanováčekitu-metarauchitu

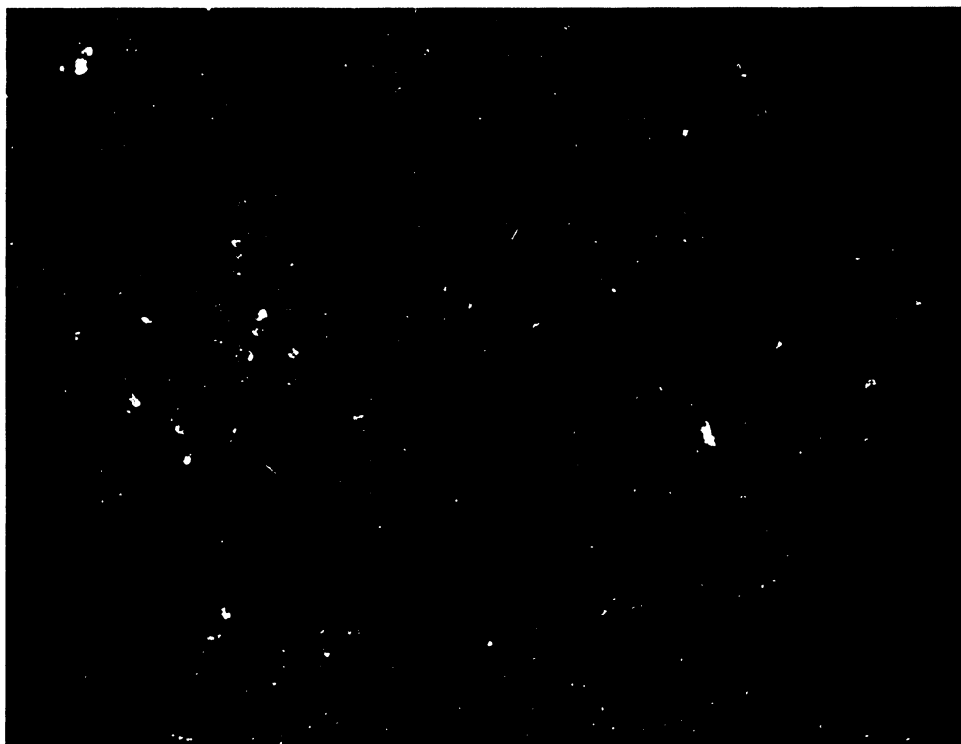
kdy parametr a vynásobíme $2\sqrt{2}$ a c zdvojnásobíme. Difrakční záznam syntetického metakirchheimeritu se, navíc, liší i od záznamu publikovaného Nabarem a Iyerem (1977). Na základě DSC měření a TG analýzy konstatují, že syntetický metakirchheimerit termálně dehydratuje v následujících krocích: fáze 7 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow (45^\circ\text{C})$ fáze 6 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow (122^\circ\text{C})$ fáze 2.5 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow (275^\circ\text{C})$ bezvodá fáze. Infračervené absorpční spektrum není uveřejněno, nejsou udané ani vlnočty, pouze autoři konstatují, že se shoduje s Cu i Ni syntetickou fází.

Ondruš et al. (2003c) uvádí krátkou zprávu o identifikaci metakirchheimeritu z jáchymovského ložiska ze žíly Jan Evangelista.

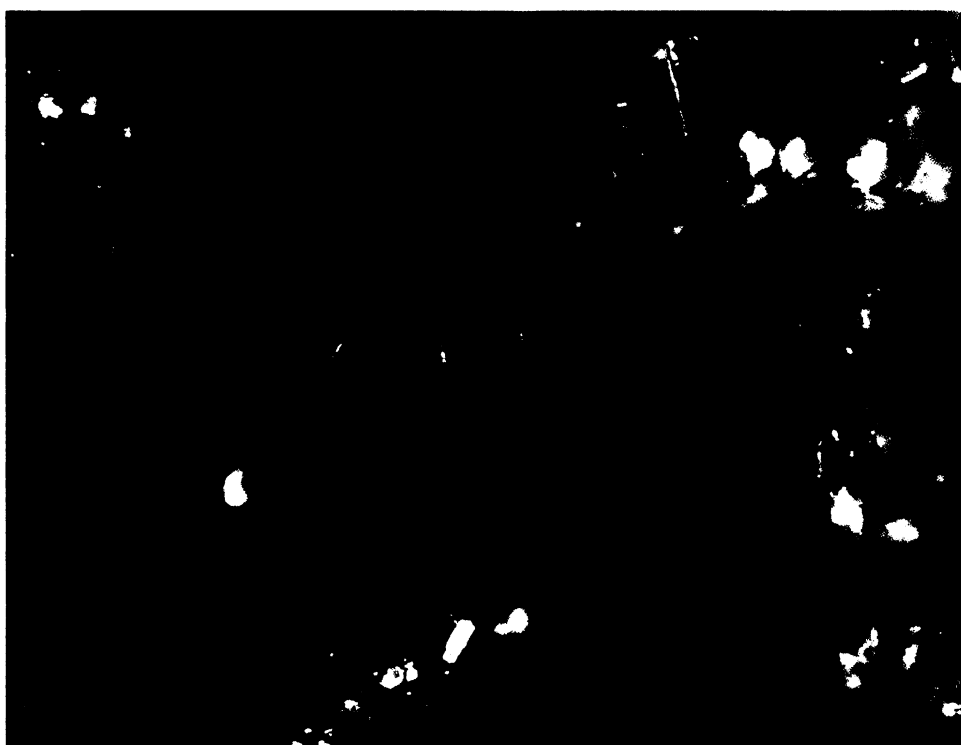
Locock et al. (2004) publikoval vyřešenou krystalovou strukturu jak pro syntetický analog metakirchheimeritu (tzv. „CoUAs8“), tak i fázi obsahující 10 molekul H_2O , „kirchheimerit“ („CoUAs10“), což však není platný minerální druh.

10.2. Výsledky

Studovaný vzorek s metakirchheimeritem pochází ze žíly Jan Evangelista (štolové patro šachty Svornost) v Jáchymově. Jedná se o identický materiál, který byl studován a popsán Ondrušem et al. (2003c). Vzorek je tvořen malým ($1.5 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$) fragmentem karbonátové žiloviny, které jsou lokálně obrostlé povlaky krystalických agregátů, náležejících metakirchheimeritu (Obr. 22, 23). Primární fáze nebyly na vzorku zjištěny. Jedná se o jediný dostupný a autorovi známý vzorek této vzácné minerální fáze.



Obr. 22 Agregát tabulkovitých krystalů metakirchheimeritu narůstajících karbonátovou žilovinu (žila Jan Evangelista, Jáchymov). Velikost delší strany snímku je 4 mm (foto J. Sejkora).



Obr. 23 Detailní snímek předešlého vzorku zachycující tabulkovitý průhledný krystal metakirchheimeritu dosahující velikosti 0.1 mm (žila Jan Evangelista, Jáchymov). Velikost delší strany snímku je 0.4 mm (foto J. Sejkora).



Obr. 24 Agregát tabulkovitých paralelně srůstajících krystalů metakirchheimeritu, které jsou porostlé fází chemickým složením odpovídající metakahleritu (ED). SE foto J. Plášil (Cameca SX100).

10.2.1. Fyzikální vlastnosti a krystalografie

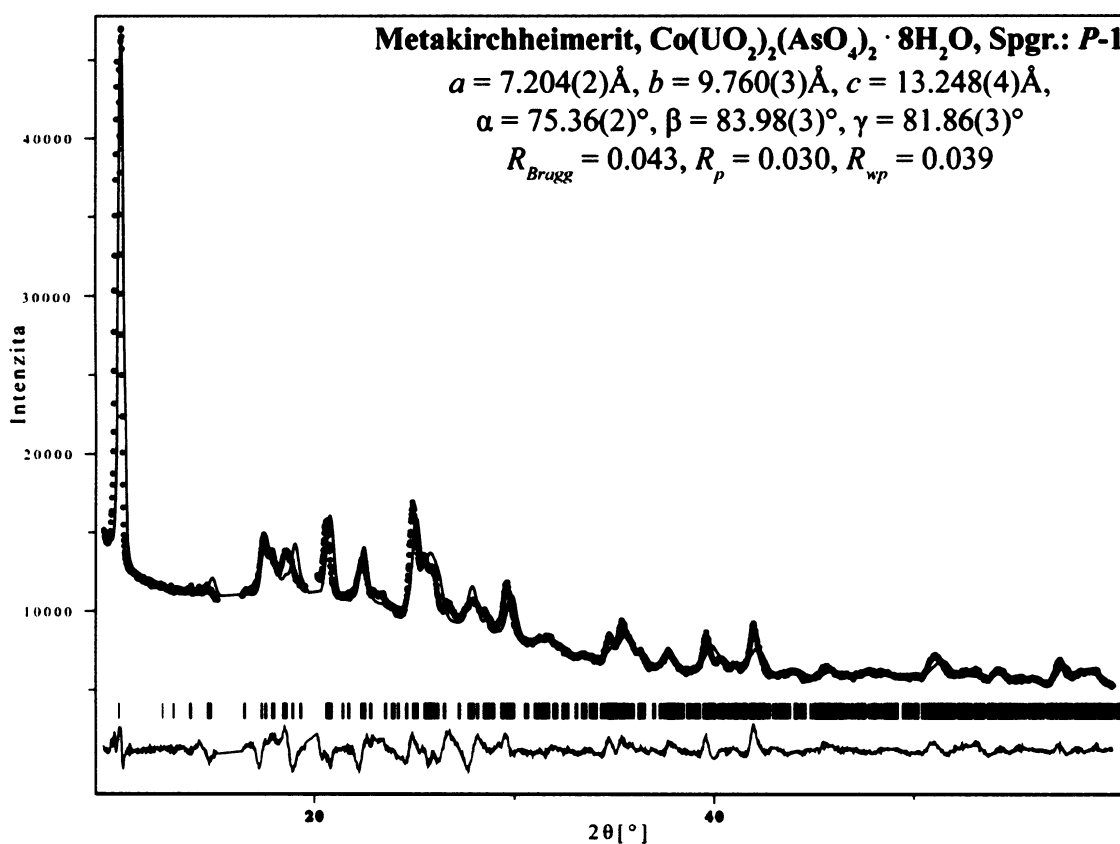
Metakirchheimerit tvoří tabulkovité krystaly srůstající v agregáty, dosahující maximální velikosti 0.5 mm (Obr. 24). Minerál má broskvově oranžovou až šedorůžovou barvu, perleťový lesk a je velmi dobře štěpný. Všechny makroskopické fyzikální vlastnosti jsou těžce pozorovatelné vzhledem k malé velikosti krystalických jedinců.

Tabulkovité krystaly metakirchheimeritu z Jáchymova jsou vzhledem ke své velikosti a zejména charakteru srůstů nevhodné pro studium pomocí rentgenové monokrystalové difrakce.

Pro vypřesnění mřížkových parametrů metakirchheimeritu, na základě práškových difrakčních dat, bylo využito jednak celoprofilového fitu – Rietveldovy metody, a jednak i upřesnění na základě pozic jednotlivých difrakčních maxim. Použit byl experimentální záznam z Debye-Scherrerova uspořádání (viz metodika). V obou případech byl tvar difrakčních maxim popsán profilovou pseudo-Voigtovou funkcí.

Vypřesňován byl škálový faktor, koeficientu polynomu funkce pozadí (Chebyshev, 8 členů), vyosení vzorku („specimen displacement“), parametry V a W Cagliottiho funkce, Lorentzovský parametr Y, přednostní orientace (March-Dollasova funkce, pro směr [011]) a mřížkové parametry. I přes značné *FWHM* profilů difrakčních maxim² bylo dosaženo konvergence (Obr. 25). Mřížkové parametry získané Rietveldovou metodou jsou uvedeny v Obr. 25 a v Tab. 20. Role statistických faktorů byla zmíněna již v případě metarauchitu. χ^2 v případě upřesnění metakirchheimeritu činil 13.72 (pro 20 proměnných).

Mřížkové parametry získané na základě pozic 37 difrakčních maxim (Tab. 19) (profilové „fitování“) jsou uvedeny v Tab. 20. Parametry získané dvěma rozdílnými metodikami se od sebe odlišují více než v případě metarauchitu, nicméně se neliší více než o 3 sigma.



Obr. 25 Rietveldovo zpřesnění rentgenových práškových dat pro metakirchheimerit z Jáchymova při Debye-Scherrerově uspořádání difrakčního experimentu. Pozorovaný (plná kolečka), napočítaný (plná čára) a rozdílový profil Rietveldova zpřesnění. Úsečky pod profilem udávají Braggovské pozice difrakčních maxim. V pravém rohu jsou uvedeny zpřesněné mřížkové parametry a faktory shody.

² pro difrakci 011 činilo *FWHM* získané z profilového „fitování“ (software Xfit) 0.29°2θ

Tab. 19 Prášková difrakční data pro metakirchheimerit z Jáchymova získaná na základě „single peak profile fitting“

l_{obs}	h	k	l	d_{obs}	d_{calc}
100	0	1	1	8.68	8.62
12	-1	-1	1	5.07	5.05
9	1	0	2	4.96	4.94
15	0	2	2	4.31	4.31
18	0	1	3	4.29	4.29
11	1	2	2	3.970	3.978
24	0	-1	3	3.573	3.571
14	2	1	1	3.492	3.491
11	0	-2	2	3.420	3.410
7	0	0	4	3.194	3.197
6	-2	1	1	3.122	3.120
12	2	2	0	3.015	3.014
3	1	3	3	2.822	2.826
1	2	-2	0	2.684	2.686
5	-2	1	3	2.583	2.582
8	2	-1	3	2.546	2.541
8	-1	1	5	2.532	2.530
3	2	0	4	2.473	2.470
3	-1	1	5	2.386	2.388
7	-3	-1	1	2.275	2.275
3	3	2	2	2.235	2.234
1	-3	1	1	2.199	2.200
10	0	4	4	2.156	2.156
9	-2	2	4	2.146	2.146
2	3	3	3	1.9912	1.9916
<1	2	-3	3	1.8752	1.8764
3	0	-5	1	1.7962	1.7964
4	0	-1	7	1.7849	1.7855
1	2	4	6	1.7244	1.7240
2	-4	1	1	1.6904	1.6905
<1	2	5	5	1.6596	1.6589
<1	1	-4	4	1.6412	1.6412
4	-2	-3	5	1.6045	1.6048
3	4	0	4	1.6047	1.6055
2	1	6	4	1.5771	1.5775
2	0	6	4	1.5622	1.5619
<1	4	3	5	1.5143	1.5150

geometrie Debye-Scherrer, 40kV/30mA, $CuK\alpha_{1,2}$, 5° - $100^\circ 2\theta$, $0.02^\circ/2500$ s, rotovaný vzorek

Tab. 20 Parametry základní buňky metakirchheimeritu z Jáchymova porovnané se syntetickým analogem (pro triklinickou prostorovou grupu $P\bar{1}$)

	Jáchymov, tato práce (Rietveld)	Jáchymov, tato práce („single peak“)	syn., Locock et al. (2004)
a [Å]	7.204(2)	7.210(4)	7.1955(3)
b [Å]	9.760(3)	9.771(6)	9.7715(4)
c [Å]	13.248(4)	13.252(9)	13.2319(6)
α [°]	75.36(2)	75.39(4)	75.525(1)
β [°]	83.98(3)	83.94(6)	84.052(1)
γ [°]	81.86(3)	81.88(6)	81.661(1)
V [Å ³]	889.9(4)	892(1)	889.08(7)

10.2.2. Chemické složení

Chemické složení jáchymovského metakirchheimeritu (Tab. 21) odpovídá empirickému vzorci $(\text{Co}_{0.53}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{0.08}\text{Zn}_{0.07}\text{Fe}_{0.05}\text{Ca}_{0.03})_{\Sigma 1.01}(\text{UO}_2)_{2.06}[(\text{AsO}_4)_{1.99}(\text{PO}_4)_{0.01}]_{\Sigma 2.00} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ reprezentujícím průměr tří bodových analýz (na bázi $\text{As} + \text{P} = 2 \text{ apfu}$). Vedle dominantního Co (0.46-0.63 *apfu*) se v kationtové pozici *A* uplatňuje Mg (0.22-0.29 *apfu*) (Obr. 11, 18). Elektronová mikroanalýza dále prokázala minoritní obsahy Ni (0.07-0.09 *apfu*), Zn (0.05-0.1 *apfu*), Fe (0.02-0.08 *apfu*) a Ca (0.02-0.04 *apfu*). Tetraedrické pozice jsou vedle dominantních $(\text{AsO}_4)^{3-}$ minoritně substituovány izomorfními $(\text{PO}_4)^{3-}$ ionty (0.01-0.02 *apfu*) (Obr. 13).

Tab. 21 Kvantitativní chemické složení metakirchheimeritu z Jáchymova

	průměr	1	2	3
CaO	0.17	0.14	0.22	0.13
MgO	0.96	0.80	0.87	1.13
FeO	0.34	0.29	0.56	0.14
CoO	3.88	3.49	3.22	4.58
NiO	0.57	0.52	0.63	0.50
ZnO	0.57	0.72	0.36	0.57
P ₂ O ₅	0.07	0.03	0.03	0.15
As ₂ O ₅	22.23	21.08	21.51	22.04
UO ₃	57.19	58.86	55.15	52.25
H ₂ O	14.01	-	-	-
total	100.00	85.92	82.55	81.48
Ca	0.031			
Mg	0.245			
Fe	0.049			
Co	0.533			
Ni	0.078			
Zn	0.071			
Σ <i>A</i> pozice	1.007			
P	0.011			
As	1.989			
Σ <i>T</i> pozice	2.000			
U	2.056			
H ₂ O	8.000			

Průměr – rekalkulovaný průměr na 100 hm. % doplněný o teor. množství H₂O (v hm. %) odpovídající obsahu 8 molekulám H₂O

Hydratované arseničnany a fosforečnany uranlyl dvojmocných přechodných kovů a hořčíku

11. metanováčekit $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

11.1. Předchozí výzkumy – rešerše publikovaných dat

Nováčekit byl popsán a pojmenován prof. Cliffordem Frondelem (1907-2002) na paměť soukromého docenta Radima Nováčka (1905-1942), profesora Univerzity Karlovy *in memoriam*, zavražděného nacisty v koncentračním táboře Mauthausen v Rakousku (Frondel 1951). Prof. Radim Nováček svými inovativními pracemi (Nováček 1935, 1939, 1941; Steinocher a Nováček 1939) přispěl k porozumění krystalové chemie uranových minerálů a de facto tím položil základ této vědní specializace (Veselovský et al. 2005, Čejka 2007) Typovou lokalitou nováčekitu je Walpurgis Flacher Gang, důl Weisser Hirsch, Neustädtel, Schneeberg ve Spolkové republice Německo (Frondel 1951).

Metanováčekit je nižší hydrát arseničnanu uranlyl hořečnatého, obsahující ideálně 8 molekul H_2O . Vzniká velmi často parciální dehydratací nováčekitu. Typovou lokalitou metanováčekitu je důl St. Anton, Heubach Valley, Wittichen, Schwarzwald ve Německé spolkové republice (Walenta 1964). Metanováčekit však poprvé uvádějí Donnay a Donnay (1955) ve studii o nováčekitu ze Schneebergu. Metanováčekit je jimi popisován jako tetrahydrát, neobsahující izomorfní $(\text{PO}_4)^{3-}$ komponentu. Na základě optických dat uvádějí, že nováčekit i metanováčekit by měly mít nižší symetrii, než tetragonální. Studie Walenty (1958, 1964) ukázaly, že existuje více hydratačních stavů nováčekitu, a to 12 (nováčekit I), 10 (nováčekit II) a 8 vodý (metanováčekit). Nicméně tyto fáze nejsou oficiálně uznané IMA. Hofmann (1972) a Weigel a Hoffman (1976) studovali syntetické Mg uranyl-arseničnanové fáze: 10 vodý, 8-9 vodý, dále obsahující 6 a 2 molekuly H_2O a bezvodou fázi. Jejich závěry se shodují se studii předeslých autorů. Skvortsova et al. (1978) popisují první nález metanováčekitu na území tehdejšího SSSR. Obsah molekulární vody v jimi studovaném materiálu odpovídá 8 molekulám. Dále uvádějí, že jde o vrstevnatou strukturu s monoklinickou symetrií (posun vrstev) se změněnými parametry a a b . Mrázek a Novák (1984) popisují „nováčekit II“ a metanováčekit ze Zálesí u Javorníka. Jde o první popis těchto fází z bývalého Československa. Fáze, tvořící směs, byly určeny rentgenovou práškovou difrakční analýzou. Autoři též uvádějí infračervené absorpční spektrum s přiřazením vlnočtů. Vzhledem ke zjištěným vibračním pásům fosforečnanových aniontů (potvrzených spektrální analýzou) diskutují možnou přítomnost saléeitu, který však nebyl jejich dalším studiem potvrzen. Z Cornwallu popisují metanováčekit Elton et al. (1994). Minerál zde tvoří součást agregátů nováčekitu, jehož parciální dehydratací pravděpodobně vzniká. Z Jáchymova jej popisují jako směs s nováčekitem Ondruš et al. (1997a) a uvádějí mřížkové parametry pro tetragonální buňku. Plášil et al. (2006) jej uvádí z Horního Slavkova jako součást agregátů nováčekitu v asociaci s zeuneritem a uranofánem.

Nové krystalografické údaje pro syntetické analogy „nováčekitu I a II“ (10 a 12 H₂O) byly publikovány Locockem et al. (2004). Publikace o krystalové struktuře přírodního metanováčekitu neexistuje, syntetický analog se nepodařilo nově laboratorně připravit. Jak však uvádí Locock (2007b), měl by být metanováčekit triklinický a izostrukturální s dalšími členy skupiny hydratovaných arseničnanů uranylu.

11.2. Výsledky

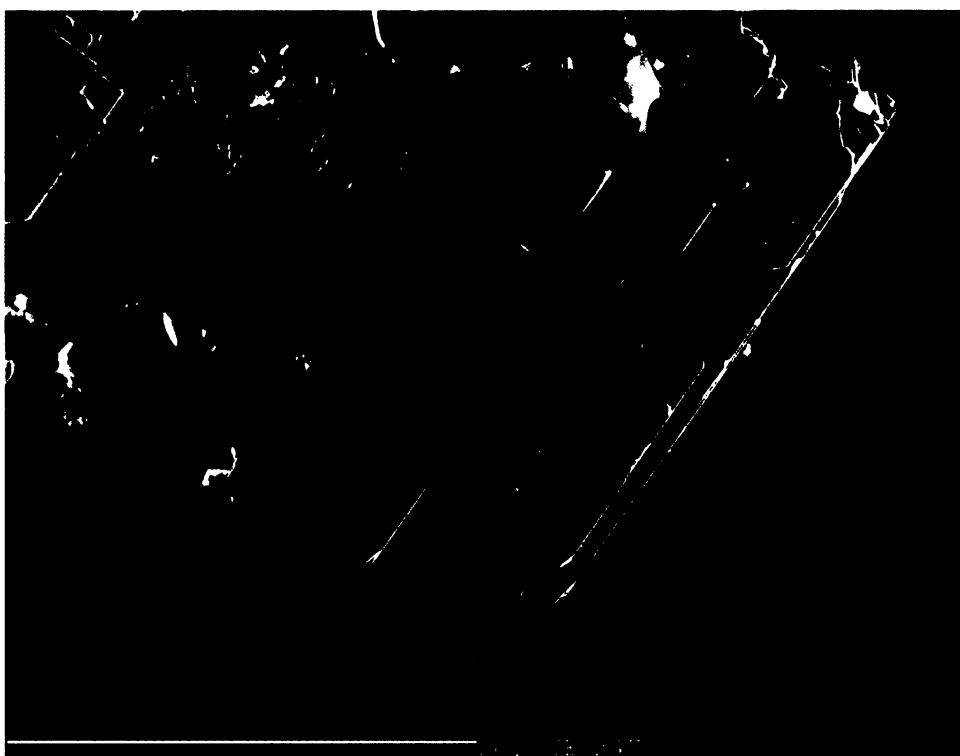
V rámci této práce byl podroben výzkoumu vzorek metanováčekitu z Jáchymova, pocházející z žíly Jan Evangelista, z úrovně patra štola Daniel (šachta Svornost). Metanováčekit tvoří na vzorku krystalické povlaky, náteky, i samostatné krystaly zelenožluté až žluté barvy, které dosahují maximální velikosti 1 mm (Obr. 26, 27). Metanováčekit vystupuje na vzorku v asociaci s metazeuneritem.



Obr. 26 Srostlice průsvitných tabulkovitých krystalů metanováčekitu narůstajících narůstající na karbonátovou žilovinu (žíla Jan Evangelista, Jáchymov). Velikost dolní strany snímku je 0.6 mm (foto J. Sejkora).



Obr. 27 Detail paralelního srůstu dvou krystalů (prostřední skupina krystalů) a šikmého ukončení krystalu metanováčekitu z Jáchymova. Velikost dolní strany snímku je 0.8 mm (foto J. Sejkora).



Obr. 28 Izometrický agregát paralelně srůstajících krystalů metanováčekitu. SE foto J. Plášil (Cameca SX100).

11.2.1. Krystalografie

Pokus o získání experimentálních dat za použití monokrystalového difraktometru nebyl úspěšný. Nejlépe difraktující krystal, ze čtyř zkoumaných, přesto vykazoval vysokou mozaicitu, navíc byl evidentně tvořen srůstajícími jedinci. Integrace dat a přiřazení difrakčních indexů *hkl* jednotlivým difrakčním stopám sice naznačují triklinickou symetrii fáze, nejedná se však o spolehlivý důkaz.

K vypřesnění mřížkových parametrů bylo nejprve užito Rietveldovy metody, zejména kvůli četným koincencím v práškovém difrakčním záznamu metanováčekitu. Postupováno bylo jako v již naznačených upřesněních metarauchitu a metakirchheimeritu. Neboť neexistují relevantní recentní krystalografická data pro tuto fázi, bylo jako startovacího modelu použito strukturních dat pro metakirchheimerit (Locock et al. 2004). Vzhledem k tomu, že se práškový difrakční záznam metanováčekitu z Jáchymova vyznačoval výrazně nižší kvalitou než záznamy výše uvedených fází, byly získány mřížkové parametry sice s relativně nízkými chybami, ale výsledek a průběh fitu záznamu byl neuspokojivý. Proto byly tyto získané mřížkové parametry znovu vypřesněny programem Celref na základě pozic získaných profilovým „fitováním“ jednotlivých difrakčních maxim (Tab. 22). Výsledné vypřesněné mřížkové parametry (Tab. 23) dobře odpovídají údajům, uváděným Locockem et al. (2004) pro jím připravené oktahydráty.

Tab. 22 Prášková difrakční data pro metanováčekit z Jáchymova

I_{obs}	h	k	l	d_{obs}	d_{calc}
100	0	1	1	8.64	8.61
8	-1	1	1	5.11	5.10
11	-1	-1	1	5.05	5.05
9	1	0	2	4.95	4.95
5	1	-1	1	4.80	4.82
17	0	2	2	4.30	4.30
5	1	2	0	4.14	4.15
7	1	2	2	3.965	3.974
11	0	-1	3	3.587	3.579
12	-2	0	0	3.551	3.554
11	2	1	1	3.496	3.487
9	0	-2	2	3.431	3.416
5	2	2	0	3.012	3.010
4	-2	1	3	2.578	2.578
5	-2	2	2	2.549	2.548
8	-2	-2	2	2.520	2.522
2	2	2	4	2.478	2.478
4	1	4	2	2.376	2.379
14	-2	1	4	2.280	2.279
17	-3	-1	1	2.271	2.272
4	1	-1	5	2.243	2.244
1	-3	1	1	2.199	2.200
8	0	4	4	2.153	2.152
13	-2	2	4	2.142	2.142
2	1	5	3	1.9032	1.9016
2	0	-3	5	1.7839	1.7844
3	2	-4	2	1.7162	1.7172
2	-3	-2	4	1.6870	1.6875
2	4	0	4	1.6063	1.6059
2	0	-6	0	1.5631	1.5631
3	-2	4	10	1.1372	1.1373

geometrie Debye-Scherrer, 40kV/30mA, $CuK\alpha_{1,2}$, 7° - $90^\circ 2\theta$, $0.02^\circ/1900$ s, rotovaný vzorek

Tab. 23 Mřížkové parametry metanováčekitu z Jáchymova porovnané s daty pro syntetický metakirchheimerit Lococka et al. (2004)

	metanováčekit, Jáchymov (tato práce)	syn. metakirchheimerit (Locock et al. 2004)
$a[\text{Å}]$	7.201(5)	7.1955(3)
$b[\text{Å}]$	9.755(7)	9.7715(4)
$c[\text{Å}]$	13.27(1)	13.2319(6)
$\alpha [^\circ]$	75.54(5)	75.525(1)
$\beta [^\circ]$	83.84(6)	84.052(1)
$\gamma [^\circ]$	81.87(6)	81.661(1)
$V[\text{Å}^3]$	891(1)	889.08(7)

11.2.2. Chemické složení

Chemické složení metanováčekitu z Jáchymova (Tab. 24) lze charakterizovat empirickým vzorcem $(\text{Mg}_{0.65}\text{Ni}_{0.27}\text{Cu}_{0.09}\text{Zn}_{0.05})_{\Sigma 1.06}(\text{UO}_2)_{2.14}[(\text{AsO}_4)_{1.99}(\text{PO}_4)_{0.01}]_{\Sigma 2.00} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (průměr 5 bodových analýz, báze $\text{As}+\text{P} = 2 \text{ apfu}$). Vedle dominantního Mg se v kationtové pozici *A* uplatňuje zejména izomorfní metarauchitová komponenta (Ni, 0.19-0.33 *apfu*). Minoritně vystupuje metazeuneritová (Cu, 0.00-0.25 *apfu*) a metaloděvitová (Zn, 0.00-0.08 *apfu*) izomorfní komponenta. Obsahy Co, odpovídající metakirchheimeritové komponentě, nebyly zjištěny (Obr. 11, 18). V tetraedrických pozicích se uplatňuje jen velmi omezeně izomorfní substituce AsP_{-1} , a to v rozmezí 0.00-0.02 *apfu* $(\text{PO}_4)^{3-}$. Obsah vody (v hm. %) byl odvozen na základě teoretického obsahu 8 molekul H_2O .

Tab. 24 Kvantitativní chemické složení metanováčekitu z Jáchymova

	Průměr	1	2	3	4
MgO	2.53	2.77	2.86	2.70	2.01
CuO	0.71	0.40	0.00	0.58	1.93
NiO	1.97	2.29	2.54	1.84	1.37
ZnO	0.37	0.40	0.64	0.46	0.00
As ₂ O ₅	21.92	22.69	23.81	20.79	22.40
P ₂ O ₅	0.07	0.14	0.06	0.05	0.02
UO ₃	58.65	61.20	62.38	58.09	58.37
H ₂ O*	13.80	-	-	-	-
total	100.00	89.89	92.29	84.51	86.1
Mg	0.629				
Cu	0.077				
Ni	0.336				
Zn	0.052				
Σ <i>A</i> pozice	1.094				
As	1.990				
P	0.010				
Σ <i>T</i> pozice	2.000				
U	2.153				
H ₂ O	8.000				

Průměr – rekalkulovaný průměr na sumu 100 hm. % na základě pěti bodových analýz po doplnění příspěvku teoretického obsahu H_2O

* H_2O – obsah molekulární vody v hm.% vypočítán na základě teor. obsahu 8 H_2O

12. Termická analýza hydratovaných arseničnanů uranylu dvojmocných přechodných kovů

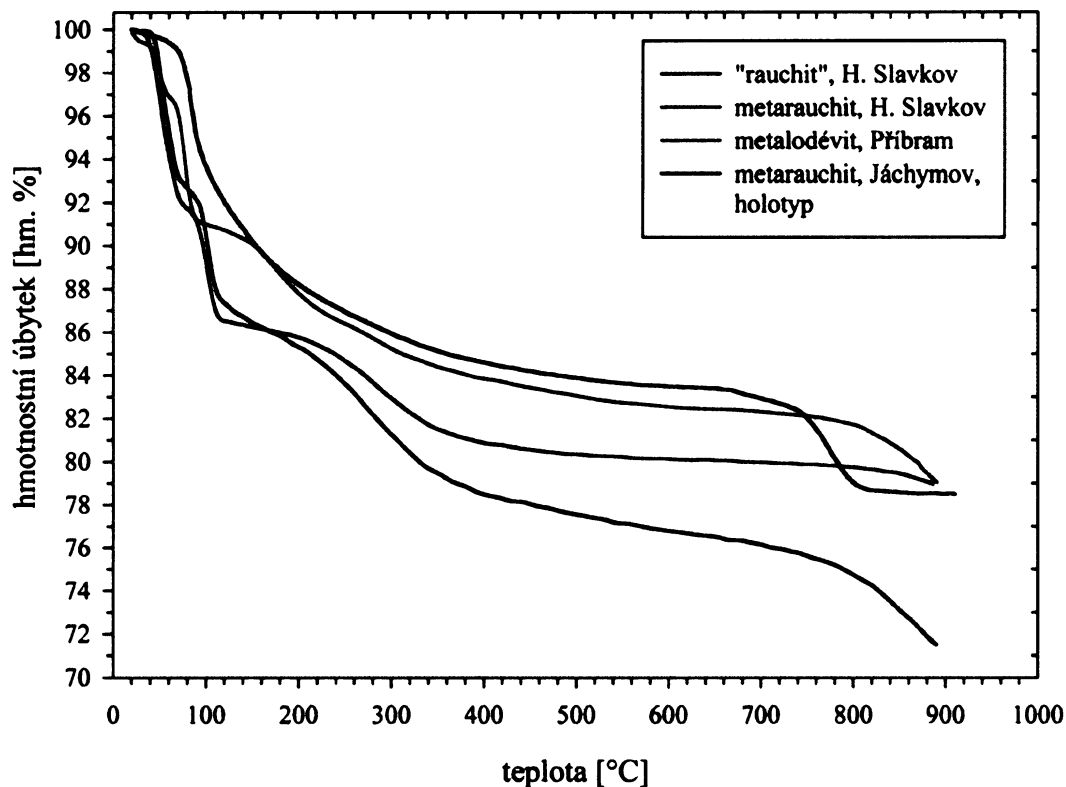
12.1. Úvod

Termická analýza minerálních fází přináší často specifické komplikace, které se týkají zejména omezené navážky dané látky a homogenity analyzovaného materiálu (fázové i chemické). Analýzy DTA či TG přírodního metakahleritu (Fe^{+II} dominantní arseničnan uranylu) a metakirchheimeritu byly publikovány Walentou (1964).

Termické analýzy syntetických, laboratorně připravených hydratovaných arseničnanů a fosforečnanů uranylu vybraných dvojmocných přechodných kovů byly publikovány v práci Chernorukova et al. (2000), která představuje prakticky jediný, aktuálnější, zdroj informací na tomto poli, o němž je možné se při srovnání opřít.

Pro provedení termických analýz vybraných přírodních hydratovaných arseničnanů uranylu byl separován materiál, jehož fázové složení bylo kontrolováno rentgenovou práškovou diffrakcí, přičemž byla sledována přítomnost či absence bazálních difrakčních maxim jednotlivých hydrátů (viz předchozí kapitoly).

12.2. Výsledky

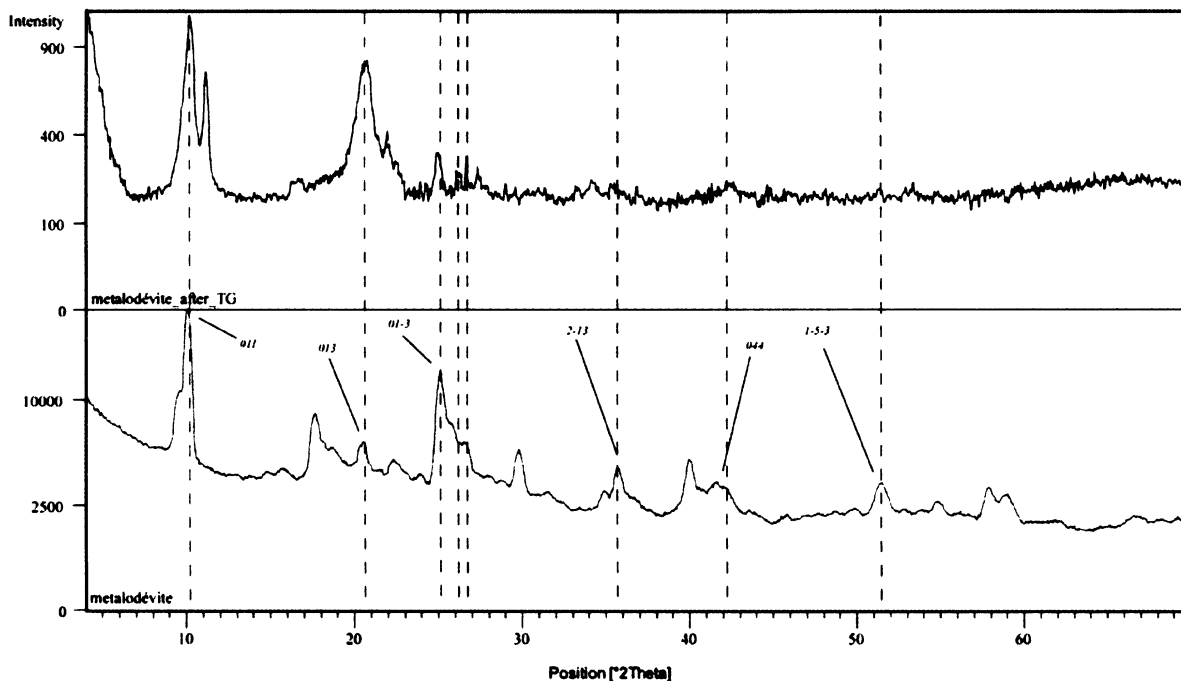


Obr. 29 Průběh termického rozkladu (křivky TG) studovaných Ni^{+II} a Zn^{+II} hydratovaných arseničnanů uranuly. Teoretický obsah $12 \text{ H}_2\text{O}$ odpovídá ~ 19 hm. %.

Co se týká podrobné interpretace výsledků termických analýz (Obr. 29), je nutné konstatovat, že se jedná o problém, který svým charakterem přesahuje rámec této práce. A to zejména z důvodu, že nelze, jen na základě interpretace křivek termického rozkladu, jednoznačně interpretovat děje, které se při rozkladu odehrávají. Zbytky (výpražky) po termogravimetrických analýzách byly dále podrobeny rentgenové difrakční fázové analýze pro zjištění finálních produktů termického rozkladu.

12.2.1. Metalodévit

Termická analýza metalodévitu ukázala tři skokové dehydratace v teplotním rozsahu $20\text{-}250^\circ\text{C}$ (hmotnostní úbytek 13.70 hm. % ($\sim 7.77 \text{ H}_2\text{O}$)). V rozmezí $250\text{-}600^\circ\text{C}$ došlo k hmotnostnímu úbytku cca. 4 hm. % ($\sim 2 \text{ H}_2\text{O}$). V rozmezí $600\text{-}900^\circ$ následuje další úbytek hmotnosti, a to zhruba 3 hm. %. Interpretace těchto úbytků, je prakticky nemožná bez dalšího, rozsáhlého studia. Může se jednat o částečnou dekompozici $(\text{AsO}_4)^{3-}$, kdy by mohlo dojít k částečné redukci $\text{As}^{+V} \rightarrow \text{As}^{+III}$, uvolnění těkavého As_2O_3 a části O_2 .



Obr. 30 Rentgenový práškový difrakční záznam výpražku po termické analýze metaloděvitu (horní), porovnaný se záznamem metaloděvitu před termickou analýzou. Přerušované linie odpovídají formálně shodným pozicím v obou pozicích. Indexy hkl (spodní záznam), jsou přiřazeny pro nejintenzivnější difrakční maxima ($F_{hkl}^{calc. \text{ max.}}$) metaloděvitu.

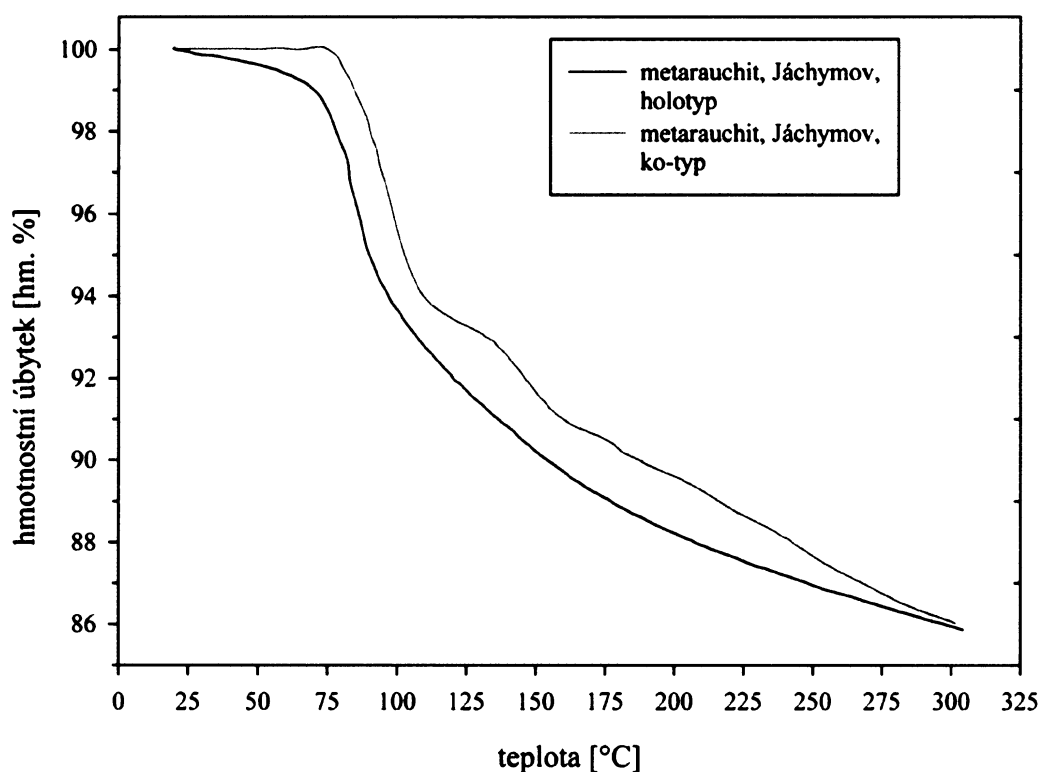
Výsledek rentgenové difrakční fázové analýzy je poměrně překvapivý, neboť nebyla identifikována žádná známá fáze. Pozoruhodná je přítomnost nejintenzivnějšího maxima, které pozicí odpovídá difrakci 011 původního metaloděvitu. Srovnání difrakčních záznamů výpražků metaloděvitu a metarauchitu uvádí Tab. 25.

Tab. 25 Práškové difrakční záznamy zbytků (výpražků) metalodévit a metarauchitu po TG analýzách

Metalodévit (výpražek)		Metarauchit (výpražek)	
d_{obs}	I_{rel}	d_{obs}	I_{rel}
8.70	100	8.71	10
7.92	60		
5.33	5		
		4.67	100
4.31	57	4.37	7
		4.28	8
4.04	25		
3.947	12		
3.563	16	3.568	4
3.403	8		
3.343	15		
3.260	19		
		3.141	6
2.694	5		
2.623	7		
2.531	6		
		2.334	13
2.439	5		
2.131	6		
		1.5560	10

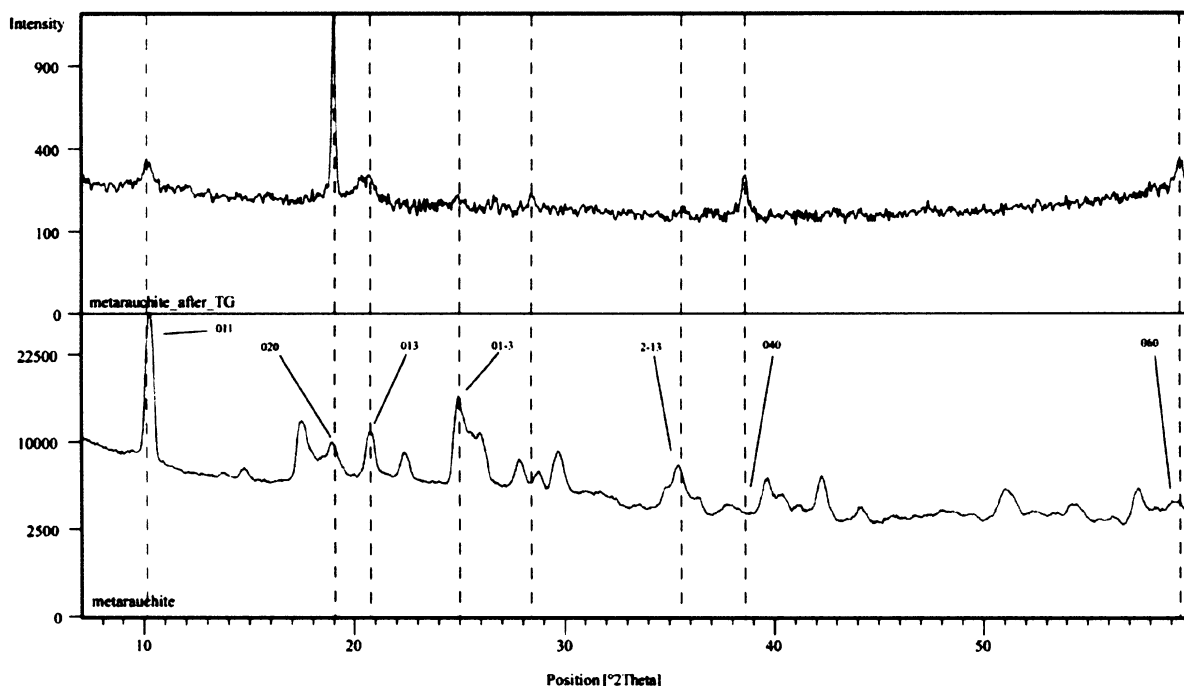
12.2.2. Metarauchit

Hmotnostní úbytek studovaných metarauchitů v teplotním rozmezí 20-300°C činí 14 hm. % (8 H₂O), s tím, že termický rozklad není ukončen (Obr. 31). Křivka TG získaná analýzou větší navážky holotypového materiálu je výrazně méně prokreslená, než navážka o nižší hmotnosti, připravená z ko-tyrového materiálu (hraje samozřejmě roli rychlost ohřevu). Dehydratační kroky by bylo lze interpretovat jako ztrátu ~4 H₂O (→ 120°C), 1 H₂O (120-150°C) a 3 H₂O (150-300°C). V teplotním intervalu 300-800°C dochází k dalšímu úbytku, a to celkově 6 hm. %, přičemž skokově se uvolňují 4 hm. % (740-800°C). Přiřazení tohoto úbytku konkrétnímu ději je opět diskutabilní. Může jít o částečnou dekompozici aniontů (AsO₄)³⁻ při uvolnění As₂O₃ a O₂.



Obr. 31 Srovnání průběhu termického rozkladu (do 300°C) pro rozdílné navážky předpokládaných oktahydrátů uranyl - arseničnanů Ni (holotyp - 0.7 mg, ko-tyr - 0.2 mg).

Rentgenová prášková difrakční analýza (Obr. 32) výpražku metarauchitu po analýze TG ukázala podstatné odlišnosti oproti difrakčnímu záznamu metaloděvitu (Obr. 30). Opět se jedná o látku neznámou strukturou, zajímavá je dominance difrakcí, které by odpovídaly v původním metarauchitu rovinám s indexy *0k0*.



Obr. 32 Rentgenový práškový difrakční záznam výpražku po termické analýze metarauchitu (horní), porovnaný se záznamem metarauchitu před termickou analýzou. Přerušované linie odpovídají formálně shodným pozicím v obou pozicích. Indexy hkl (spodní záznam), jsou přiřazeny pro nejintenzivnější difrakční maxima ($F_{hkl}^{calc. \text{ max.}}$) metarauchitu.

12.3. Diskuze

Pro termickou (TG) analýzu syntetického metakirchheimeritu uvádí Walenta (1964) následující hodnoty uvolněné molekulární vody: 6 H₂O (do 115°C), 2 H₂O (115-240°C) s endotermickými maximy (DTA) na 115, 195 a 300°C, které souvisejí s dehydratací. Chernorukov udává pro syntetický n-hydrát arseničnanu uranlylu zinečnatého následující hodnoty dehydratací (TG): 110 (cca. 2 hm. % ~ 1 H₂O), 140 (cca. 7 hm. % ~ 4 H₂O), 205 (cca. 2 hm. % ~ 1 H₂O) a 315°C (3 hm. % ~ 2 H₂O).

Jak je patrné z obrázku 1 průběhy TG křivek se od sebe v při každém experimentu odlišují, co se týká velikosti a posloupnosti dehydratačních kroků. Dehydratace metarauchitu schematicky dobře odpovídá datům Walenty (1964). Pokud srovnáme TG křivky hydratovaných Ni uranyl-arseničnanů z Horního Slavkova a z Jáchymova, dospějeme také k výrazným diferencím, zejména, co se charakteru a průběhu dehydratace týče.

Odlišnosti ve velikosti a posloupnosti dehydratačních kroků lze v tuto chvíli jen stěží interpretovat. Mohou se v nich odrážet jak odlišné konfigurace vodíkových vazeb v mezivrstvích, tak i substituce na kationtových pozicích v mezivrstvích, což by mohlo souviset s jistým druhem polytypismu u těchto fází. ale se ve studovaných minerálních fázích uplatňují výrazně izomorfní substituce, a to NiCo_{0.1} a NiMg_{0.1} (případ metarauchitu), ZnFe_{0.1} a ZnMg_{0.1} (případ metaloděvitu). Druhý, naznačený typ substituce s Mg

by teoreticky mohl souviset s jistou stabilizací struktur (vzhledem k charakteru Mg^{+II}) těchto látek a zároveň s možnou změnou charakteru jejich termické dekompozice.

Řešení této problematiky přesahuje rámec této diplomové práce; bude zapotřebí provést jak další experimenty TG a DTA-MS, tak i rentgenové práškové difrakční studium na vysokoteplotní komůrce, popř. *in-situ* difrakční experimenty na synchrotronovém zdroji spojené s ohříváním vzorku.

13. Infračervená vibrační spektroskopie oktahydrátů arseničnanů uranylu dvojmocných přechodných kovů a hořčíku

13.1. Obecný úvod

Infračervená vibrační spektroskopie přináší důležitou informaci o souvislostech symetrie částic a symetrie struktury těmito částicemi tvořené. Při užití přístupu site-grupové a faktor-grupové analýzy se vibrační spektroskopie stává významným doplňkem strukturní analýzy. Užitím tohoto přístupu se lze dopracovat k informacím o počtu symetricky neekvivalentních skupin atomů, obsazení krystalografické pozice, počtu vzorcových jednotek Z, typu Bravaisovy mřížky, symetrie polyedrů jednotlivých skupin – v závislosti na prostorové grupě krystalové struktury sloučeniny, a k významným informacím o charakteru vodíkových vazeb (Halford 1946; Bhagavantam a Venkatarayudu 1969; Rousseau et al. 1981; Muck 1987, 2006; Čejka 1999; Libowitzky 1999, Lutz 2003 a mnoho dalších). Vibrační spektroskopii minerálů uranylu se zabývá řada prací. Mezi nejvýznamnější patří souborná publikace Čejky (1999), shrnující výsledky infračervené spektroskopie všech v té době známých minerálů uranylu. Dalšími důležitými zdroji informací jsou práce Čejky Jr. et al. (1984, 1985).

13.2. Předchozí výzkumy – rešerše publikovaných dat

Infračervené absorpční spektrum tehdy ještě nepojmenovaného hydratovaného nikluranylarseničnanu uvádí Vochten a Goeminne (1984) s diskuzí o přiřazení pásů. Grafický náhled spektra dává tušit, že jde o analogickou látku metarauchitu. Čejka (1999) doplňuje přiřazení vibračních pásů nepojmenované fáze Ondruše et al. (1997b), odpovídající metarauchitu: $\nu_1 \text{UO}_2^{2+}$ 897 cm^{-1} , $\nu_3 \text{UO}_2^{2+}$ 945 cm^{-1} , $\nu_3 \text{AsO}_4^{3-}$ 811 cm^{-1} , $\nu_4 \text{AsO}_4^{3-}$ 477 cm^{-1} , νOH 3417 cm^{-1} s raménkem, $\delta \text{H}_2\text{O}$ 1628 cm^{-1} s raménkem. Vypočtené hodnoty délek vazeb v uranylu za užití výše uvedených vlnočtů jsou poměrně nevěrohodné. Čejka (1999) dále uvádí přiřazení vibrací ve spektru metanováčekitu: $\nu_1 \text{UO}_2^{2+}$ 899 cm^{-1} , $\nu_3 \text{UO}_2^{2+}$ 945 cm^{-1} , $\nu_3 \text{AsO}_4^{3-}$ 819 cm^{-1} , $\nu_4 \text{AsO}_4^{3-}$ 472 cm^{-1} , νOH 3398 cm^{-1} s raménky, $\delta \text{H}_2\text{O}$ 1636 cm^{-1} . Chernorukov et al. (2000) uvádí vlnočty infračervených spekter pro syntetické n-hydráty uranylarseničnanů M^{2+} ($M^{2+} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$), kde $n = 12, 8, 7, 3$ a 2. Vlnočty vibrací náležející jednotlivým funkčním skupinám jsou uvedeny výše. Nelze opomenout, že jedno z prvních vibračních spekter těchto fází publikovali v r. 1984 Mrázek a Novák (Mrázek a Novák 1984) pro metanováčekit ze Zálesí. Přiřazují takto: $\nu_3 \text{AsO}_4^{3-}$ 860 cm^{-1} , $\nu_4 \text{AsO}_4^{3-}$ 478 a 482 cm^{-1} , $\nu_3 \text{PO}_4^{3-}$ 1002 cm^{-1} , $\nu_4 \text{PO}_4^{3-}$ 568 cm^{-1} , $\nu_3 \text{UO}_2^{2+}$ 938 cm^{-1} , νOH 3440 cm^{-1} , $\delta \text{H}_2\text{O}$ 1630 cm^{-1} .

13.3. Korelační analýzy vibračních spekter

Krystalové struktury syntetických oktahydrátů arseničnanů a fosforečnanů uranylu dvojmocných přechodných kovů a hořčíku (dle Lococka et al. 2004; Lococka 2007a, b) jsou tvořeny dvěma strukturálně neekvivalentními atomy As nebo P, tvořících tetraedry $(XO_4)^{3-}$, 1 atomem U^{+VI} , tvořícím uranylový iont koordinovaný jako UO_2O_4 , a 1 atomem dvojmocného přechodného kovu nebo Mg, tvořící polyedry $M^{II}(H_2O)_6$. Počet vzorcových jednotek je $Z = 2$, obecný strukturální vzorec je $M^{II}[(UO_2)(XO_4)]_2 \cdot 8 H_2O$, kde M^{II} je pozice dvojmocného přechodného kovu, nebo hořčíku a X je pozice pětímocného aniontu (Locock et al. 2004). Site-grupa (G_S) je $C_1(1)$, faktorová grupa (G_F) potom $C_i (P\bar{1})$.

Tab. 26 Korelace krystalové symetrie uranylu $(UO_2)^{2+}$ ve strukturách triklinických oktahydrátů arseničnanů uranylu.

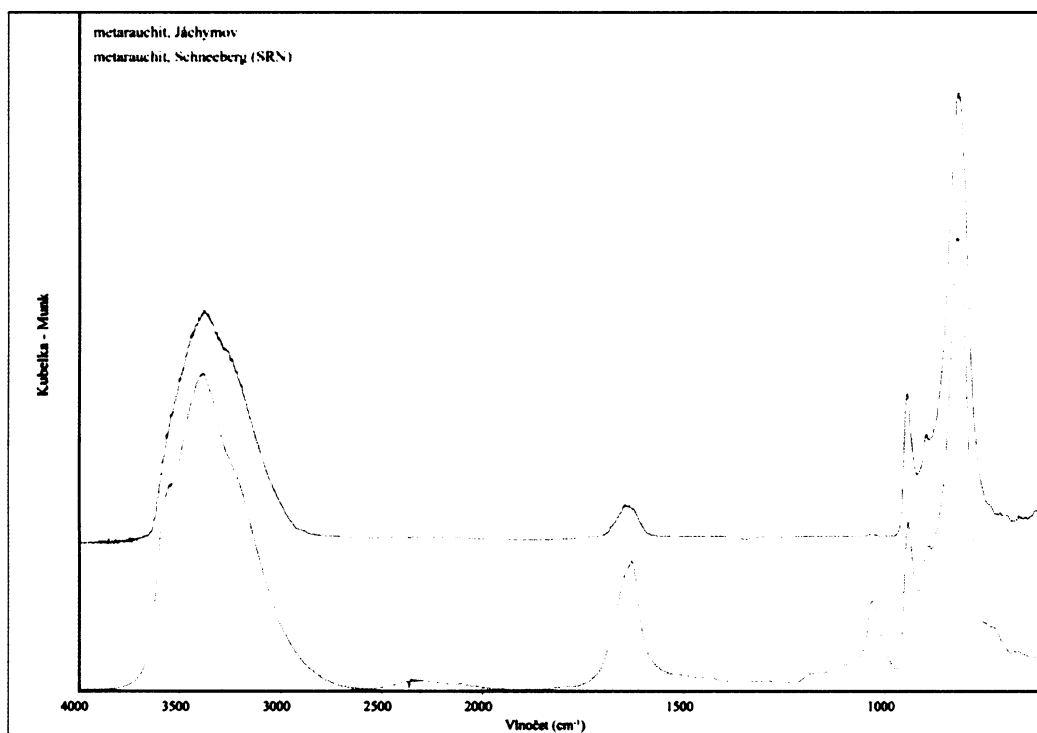
módy volné částice	Z_p	$(G_M)D_{zh}$	$(G_S)C_I$	$(G_F)C_i$	vibrační módy	aktivita
ν_1		Σ_g^+		A_g	$2\nu_1, 4\nu_2, 2\nu_3$	RA
ν_2	4	Π_u	A			
ν_3		Σ_u^+		A_u	$2\nu_1, 4\nu_2, 2\nu_3$	IR

Tab. 27 Korelace krystalové symetrie tetraedrické částice $(AsO_4)^{3-}$, resp. $(PO_4)^{3-}$ ve strukturách triklinických oktahydrátů arseničnanů uranylu.

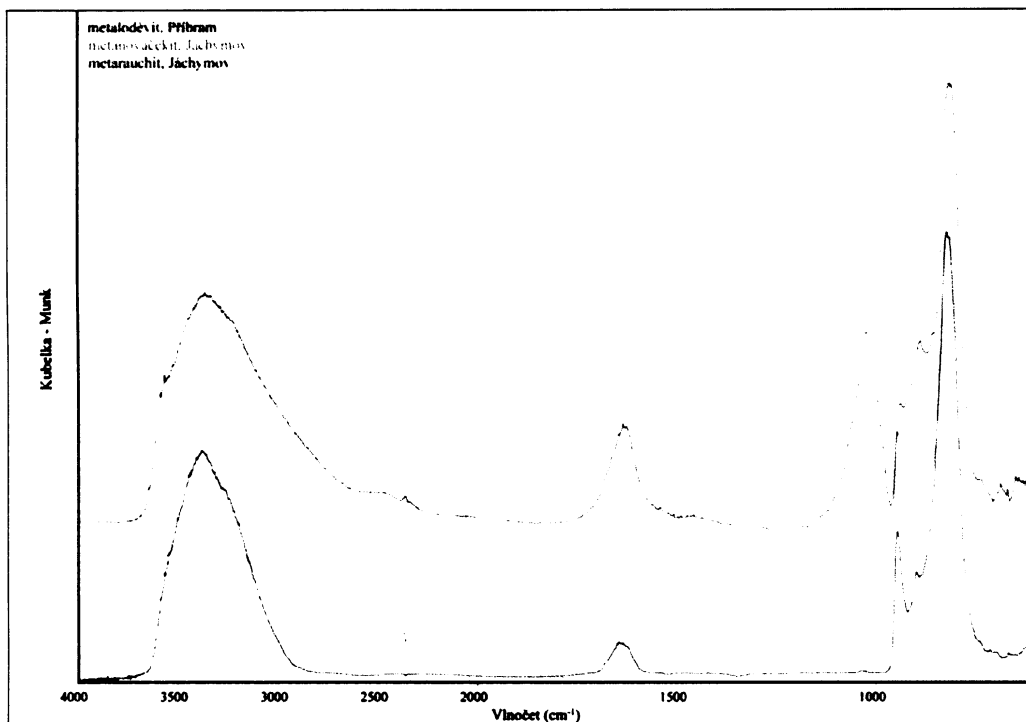
módy volné částice	Z_p	$(G_M)T_d$	$(G_S)C_I$	$(G_F)C_i$	vibrační módy	aktivita
ν_1		A_1		A_g	$2\nu_1, 4\nu_2, 6\nu_3, 6\nu_4$	RA
ν_2	4	E	A			
ν_3		F_2		A_u	$2\nu_1, 4\nu_2, 6\nu_3, 6\nu_4$	IR
ν_4		F_2				

13.4. Výsledky

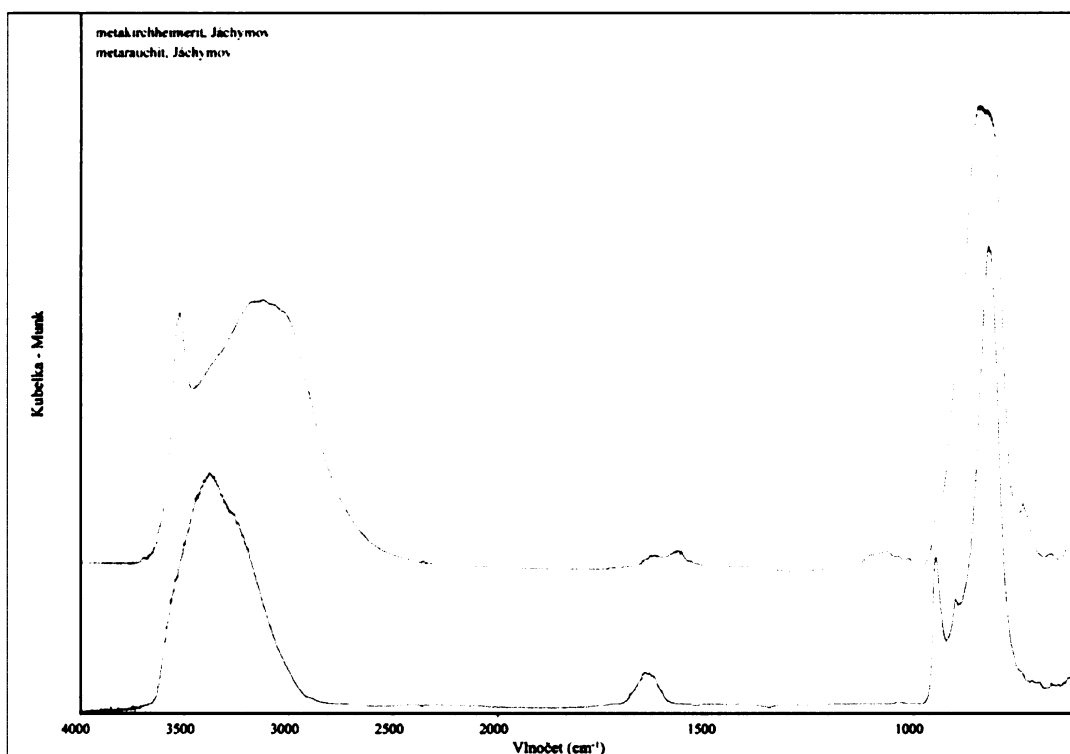
Infračervená vibrační spektra byla získána pro vzorky metarauchitu z Jáchymova a Schneebergu, metakirnehimeritu a metanováčekitu z Jáchymova a metalodévitu z Příbrami. Následující text je členěn do oblastí fundamentálních vibračních módů jednotlivých funkčních skupin atomů přítomných v krystalových strukturách zkoumaných fází. Následující text obsahuje pravděpodobná přiřazení jednotlivých vibračních módů experimentálně získaným vlnočtům.



Obr. 33 MicroDRIFTS spektra metarauchitu z Jáchymova a Schneebergu (SRN). Vertikální posun je pouze z důvodu lepšího čtení spekter. U spektra metarauchitu ze Schneebergu je evidentní přítomnost vibrací $\nu(\text{PO}_4)^{3-}$.



Obr. 34 MicroDRIFTS spektra metaloděvítu, metanováčekitu a metarauchitu. Vertikální posun je pouze z důvodu lepšího čtení spekter. U spektra fosforem bohatého metaloděvítu je patrná přítomnost $\nu(\text{PO}_4)^{3-}$ vibrací nad 1000 cm^{-1} .



Obr. 35 MicroDRIFTS spektra metakirchheimeritu a metarauchitu z Jáchymova. Vertikální posun je pouze z důvodu lepšího čtení spekter. Spektrum metakirchheimeritu se od ostatních studovaných fází odlišuje v oblasti $\nu(\text{OH})$ vibrací.

Tab. 28 Hodnoty vlnočtů získaných dekonvolucí infračervených vibračních spekter studovaných minerálních fází (J – Jáchymov, Sch – Schneeberg)

metarauchit J	metarauchit Sch	“mkirch.”	“mnov.”	“mlod.”	přiřazení
3540	3570	3530	3560	3570	
-	-	-	3480	-	
3400	3410	3400	3400	-	
-	-	-	3320	3370	
3260	-	-	-	3240	v O–H
3200	3180	3190	3200	-	
-	-	-	3010	-	
-	-	3000	-	-	
-	-	2830	-	-	
1640	1650	-	1644	1636	
-	1626	1625	1624	-	δ H ₂ O
-	-	1568	1578	-	
-	-	-	1490	-	
-	-	-	1471	-	
-	-	-	1431	-	svrchní a kombinační frekvence
-	-	-	1416	-	
-	-	-	1399	-	
-	-	1241	-	-	
-	1187	1191	1193	-	
-	1164	1164	1159	-	
-	-	1147	-	-	v ₃ (PO ₄) ³⁻ antisymetrická valenční vibrace
-	1120	1110	1116	-	
-	1080	1088	-	-	
-	1060	1062	-	-	
1033	1035	1035	1034	1027	v ₁ (PO ₄) ³⁻ symetrická valenční vibrace
-	1022	1011	-	-	
947	943	943	945	943	
936	927	906	-	-	v ₃ (UO ₂) ²⁺ antisymetrická valenční vibrace + v ₃ (AsO ₄) ³⁻
899	897	-	900	891	
-	874	-	873	-	
869	863	-	-	-	
844	839	845	847	-	
818	818	811	820	816	v ₁ (UO ₂) ²⁺ symetrická valenční vibrace + v ₁ (AsO ₄) ³⁻
-	-	-	803	-	
745	744	733	-	742	
-	722	-	-	-	
695	-	-	702	688	H ₂ O librace
680	-	-	-	-	
660	-	668	-	-	
637	-	-	-	-	
633	-	-	-	-	v ₄ (δ)(PO ₄) ³⁻ deformační vibrace
622	616	614	-	620	
609	-	-	-	-	

mkirch. – metakirchheimerit, mnov. – metanováčekit, mlod. - metalodévit

13.4.1. O–H valenční vibrace, H–O–H deformační vibrace

Široké, poměrně intenzivní pásy v infračervených spektrech studovaných minerálů v oblasti mezi 2800 a 3600 cm^{-1} (Tab. 28; Obr. 33, 34, 35) jsou charakteristické pro valenční vibrace O–H (náležejícím H_2O v krystalové struktuře těchto minerálů), zapojených do vodíkových vazeb přítomných v krystalové struktuře těchto minerálů. V krystalové struktuře syntetického metakirchheimeritu lze nalézt vodíkové vazby o délkách 2.7-3.2 Å (Locock et al. 2004). Na základě korelačních křivek Libowitzkého (1999) mezi vlnočtem v O–H vibraci a délkou příslušné vodíkové vazby je možné přiřadit z experimentálních spekter rozmezí předpokládaných délek přítomných vodíkových vazeb. V případech metarauchitu, metaloděvitu a metanováčekitu je tento rozsah prakticky stejný, a to od 3.1 Å do 2.7 Å. Ve spektru metakirchheimeritu bylo pozorováno jednak rozčlenění pásu na relativně ostřejší maximum při 3530 cm^{-1} (u zbývajících studovaných minerálů se projevovalo raménkem) a druhé výraznější maximum širokého vibračního pásu bylo posunuto do oblasti nižších vlnočtů (Obr. 35), které by odpovídali dle Libowitzkého (1999) vazbám s délkou <2.7 Å.

Vibrace v oblasti při 1600 cm^{-1} byly přiřazeny ν_2 (δ) deformačním vibracím molekul H_2O (Tab. 28). U většiny spekter je patrná buď výrazná asymetrie pásů (raménko), nebo štěpení pásu na dva, již rozlišitelné. V případě metakirchheimeritu je vlnočť 1568 cm^{-1} na deformační vibrace dosti neobvyklý, spíše by mohlo jít o kombinální vibraci, nebo svrchní frekvenci, zesílenou Fermiho rezonancí.

Libračním módům lze přiřadit vlnočty vibrací okolo ~ 745-650 cm^{-1} .

13.4.2. Vibrace uranylu (UO_2)²⁺

Valenční vibrace uranylu jsou lokalizovány v oblasti ~ 950-800 cm^{-1} . V případě zkoumaných fází, tedy arseničnanů uranylu s (PO_4)³⁻ izomorfií, vyvstává podstatný problém, neboť přiřazení jednotlivých módů vibrací uranylu komplikují četné koincidence. Jmenovitě se jedná o koincidence antisymetrické valenční vibrace ν_3 (UO_2)²⁺ s trojnásobně degenerovanou antisymetrickou valenční vibrací ν_3 (AsO_4)³⁻. Dále jde o překryv symetrické valenční vibrace ν_1 (UO_2)²⁺, která je aktivní v infračerveném spektru při působení (snížení) symetrie site-grupy (G_S) či faktorové grupy (G_F) (Tab. 26). Symetrická valenční vibrace aktivovaná v infračerveném spektru má vždy nižší intenzitu než antisymetrická a v případech arseničnanů koinciduje s valenčními vibracemi (AsO_4)³⁻, které se mohou též překrývat. Jistým vodítkem pro přiřazení valenčních vibrací uranylu je porovnání jejich vlnočtu s vypočtenou délkou vazby $R_{\text{U-O}}$ v uranylu z empirických vztahů (Bartlett a Cooney 1989), které by měly odpovídat délkám vazeb, získaných strukturální analýzou. Dvojnásobně degenerovaná deformační vibrace ν_2 uranylu leží mimo studovanou oblast, přibližně v rozmezí 200-300 cm^{-1} .

Přiřazení vlnočtů valenčním vibracím uranylu je uvedeno v Tab. 28. Pomocí empirických relací (Bartlett a Cooney 1989) byly vypočítány délky vazeb U-O v uranylu na základě vlnočtů valenčních vibrací uranylu. Vypočítané délky vazeb (Tab. 29) velmi dobře odpovídají hodnotám ~ 1.8 Å odvozených Burnsem et al. (1996, 1997) a Burnsem (1999) pro koordinační polyedry UO_2O_4 , UO_2O_5 a UO_2O_6 . Z vyřešené krystalové struktury syntetického metakirchheimeritu „CoUAs8“ (Locock et al. 2005) vyplývají vazebné vzdálenosti v uranylu v rozmezí 1.765 až 1.808 Å.

Z korelační analýzy (Tab. 26) vyplývá, že ν_1 i ν_3 (UO_2)²⁺ se mohou působením symetrie G_F objevit ve znásobeném počtu (2x). Tomu odpovídá přítomnost dvou neekvivalentních atomů U^{VI} ve strukturách syntetických oktahydrátů (Locock et al. 2004). Toto znásobení je v souladu s naměřenými spektry.

Závislost vlnočtu ν_3 (UO_2)²⁺ (většinou se využívá vlnočtu symetrické vibrace ν_1) na vazebné vzdálenosti U-O v uranylu je znázorněna pro analyzované minerály a údaje uváděné literaturou v příloze 4.

Tab. 29 Pozorované vlnočty vibrací uranylu (ν cm^{-1}) a odvozené délky vazeb U-O (ν Å) na základě empirických relací

1	2	3	4	5	přiřazení	$R_{\text{U-O B}}$
936					ν_3	1.759
	927				ν_3	1.765
		906			ν_3	1.780
			900		ν_3	1.785
899					ν_3	1.785
	897				ν_3	1.787
				891	ν_3	1.791
	874		873		ν_3	1.805
869					ν_3	1.808
	863				ν_3	1.812
844		845	847		ν_1 *koinc	1.767
	839				ν_1 *koinc	1.772
			820		ν_1 *koinc	1.791
818	818				ν_1 *koinc	1.793
				816	ν_1 *koinc	1.795
			803		ν_1 *koinc	1.808
		801			ν_1 *koinc	1.810

1 – metarauchit, Jáchymov, 2 – metarauchit, Schneeberg, 3 – metakirchheimerit, 4 – metanováčekit, 5 – metaloděvit, $R_{\text{U-O B}}$ – empirické relace Bartlett a Cooney (1989).

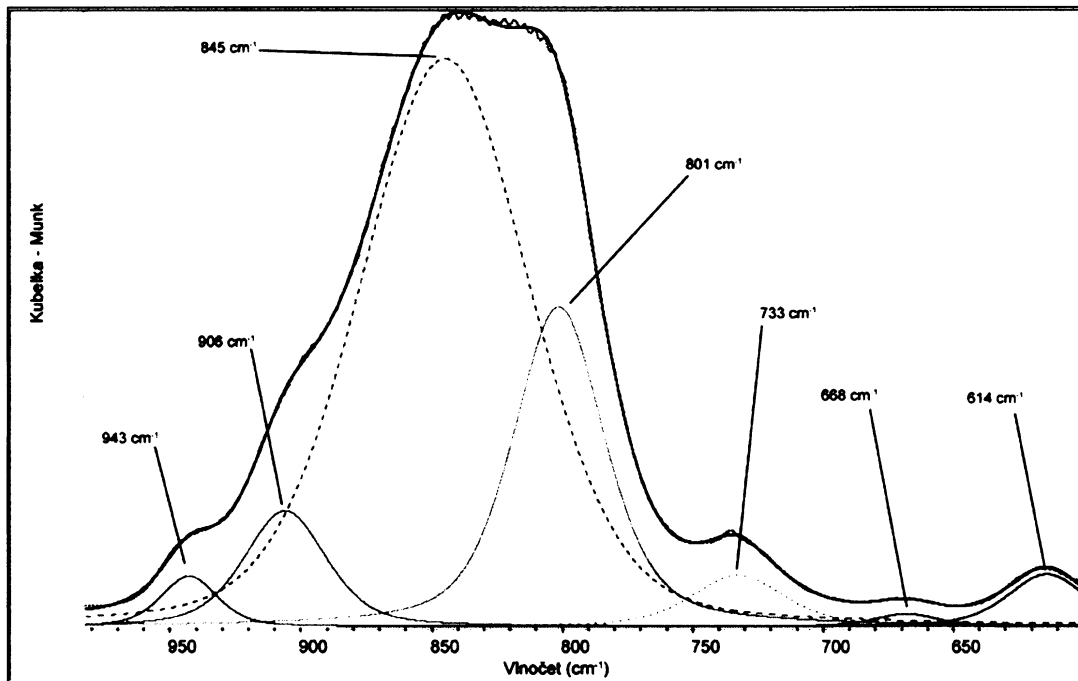
13.4.3. Valenční a deformační vibrace $(AsO_4)^{3-}$ a $(PO_4)^{3-}$

Valenční vibrace v $(AsO_4)^{3-}$ koincidují, jak již bylo výše uvedeno, s valenčními vibracemi uranly. Přiřazení jednotlivých módů pozorovaným frekvencím je proto nejednoznačné. Ilustrativní příklad je naznačen na případu metakirchheimeritu (Obr. 36). Přiřazení pozorovaných pásů jednotlivým módům je uvedeno v Tab. 28.

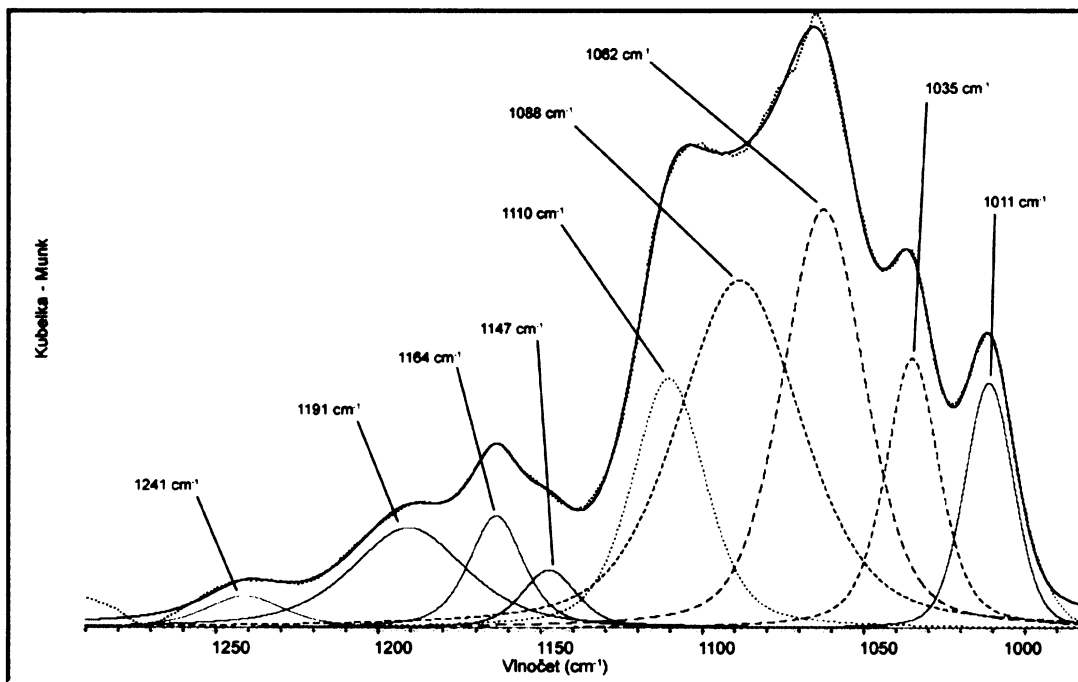
Z korelační analýzy vyplývá (Tab. 27), že v přiblížení site i faktorové grupy dochází k odstranění degenerací, aktivaci symetrických valenčních vibrací v infračerveném spektru a znásobení počtu vibrací.

Valenčním vibracím v $(PO_4)^{3-}$ byla přiřazena maxima v oblasti $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ (Tab. 26). Na Obr. 37 je uveden názorný příklad dekonvoluce oblasti v $(PO_4)^{3-}$ vibrací v infračerveném spektru metakirchheimeritu. Rozštěpené trojnásobně degenerované ν_4 (δ) $(PO_4)^{3-}$ vibraci byly přiřazena maxima při nejnižších pozorovaných vlnočtech.

Počet vibrací, plynoucí z výsledkům korelační analýzy (Tab. 27), z níž vyplývá štěpení degenerovaných vibrací (ν_3 , ν_4 (δ)) a znásobení počtu vibrací při působení symetrie G_S a G_F , zcela odpovídá počtu vibrací pozorovaných v naměřených spektrech.



Obr. 36 Příklad dekonvoluce infračerveného spektra: spektrum metakirchheimeritu v oblasti koincidujících valenčních vibrací ν_1 (UO_2)²⁺ a ν_3, ν_1 (AsO_4)³⁻.



Obr. 37 Dekonvoluce spektra metakirchheimeritu v oblasti ν_3 antisymetrických valenčních fosforečnanových vibrací.

13.5. Diskuze

Přiřazení valenčních vibrací O–H ve infračervených spektrech studovaných minerálů se neliší od přiřazení uváděných literaturou (např. Čejka 1999; Čejka et al. in press a,b; Čejka Jr. et al. 1984, 1985; Chukanov et al. 2009). Většina citovaných prací navíc odlišuje jednotlivé hodnoty délek vodíkových vazeb získané z vlnočtů valenčních O–H vibrací. Díky tomu, že se na struktuře pásu valenčních O–H vibrací podílí celá řada jevů (harmonické násobné vibrace deformačních H-O-H; kombinační módy, zesílené Fermiho rezonancí a.d.) je mírně diskutabilní přesné čtení vlnočtů a podrobná dekonvoluce těchto pásů (I. Němec ústní sdělení 2009).

Infračervená vibrační spektroskopie poukázala na přítomnost valenčních vibrací $(\text{PO}_4)^{3-}$ i u metakirchheimeritu a metanováčekitu z Jáchymova, kde byl obsah těchto aniontů dle elektronové mikroanalýzy minoritní. Nicméně je jejich přítomnost věrohodná, neboť o hmotnostním, a tedy i energiovém odlišení As od P, není pochyb.

13.6. Shrnutí dosažených výsledků

Účelným použitím korelační analýzy pro studium vibračních projevů přírodních triklinických arseničnanů uranylu, bylo možné na základě známé krystalové struktury jejich syntetických analogů (Locock et al. 2004) tyto fáze porovnat. Výsledkem této analýzy je závěr, že naznačené štěpení a znásobení vibračních projevů působením site a faktorové symetrie minerální fáze odpovídá výsledkům strukturního studia syntetických oktahydrátů arseničnanů uranylu Lococka et al. (2004). Dále lze, na základě velmi podobných vibračních charakteristik konstatovat, že struktury přírodních triklinických oktahydrátů arseničnanů uranylu jsou velmi podobné, což podporuje koncepci navrženou Locockem (2007b).

14. Závěr

- 1) Obtíže při strukturálním studiu přírodních krystalů hydratovaných arseničnanů uranyle pomocí monokrystalového difraktometru se ukázaly být v rámci možností této práce prakticky nepřekonatelné. Jedinou vhodnou, dostupnou metodou zůstává rentgenová prášková difrakce, jejíž limity byly naznačeny.
- 2) Rentgenová prášková difrakční data byla zpracována jak metodou „single peak fitting“, tak celoprofilovou Rietveldovou metodou. Vzhledem k charakteru práškového záznamu, vlivu textury a strukturní komplexity studovaných fází nebyly zpřesněny pozice atomů v krystalových strukturách jednotlivých fází. Na základě upřesněných mřížkových parametrů a porovnanými intenzitami vypočítanými ze strukturních dat, je možné konstatovat, že studované oktahydráty uranyle – arseničnanů Zn (metaloděvit), Ni (metarauchit), Co (metakirchheimerit) a Mg (metanováčekit), jsou triklinické fáze (prostorová grupa $P\bar{1}$) s velmi málo odlišnými parametry základních buněk.
- 3) Na základě rentgenových práškových difrakčních dat byla ověřena existence přírodních dekahydrátů Zn a Ni: nepojmenovaných fází „loděvitu“ a „rauchitu“. Tyto fáze mají monoklinickou symetrii (prostorová grupa $P2_1/n$), s objemem základní buňky $\sim 1000 \text{ \AA}^3$ a v práškovém difrakčním záznamu v Bragg – Brentanovu uspořádání jsou charakterizovány basálními difrakčními maximy $\sim 10 \text{ \AA}$. Při dlouhodobější expozici vyšším teplotám dehydratují dekahydráty za vzniku oktahydrátů.
- 4) Hydratované uranyle – arseničnany vykazují bohaté izomorfní substituce jak na pozicích kationtových, tak na pozicích aniontových.
 - a) Nejvýraznější substituce tetraedrických pozic byla pozorována v případě metaloděvitu, kde je dominantní As zastupován P, a to až do výše 48 mol. % $(\text{PO}_4)^{3-}$. Fosfor dominantní členy nebyly dosud v přírodních podmínkách pozorovány (kromě Mg – saléit). Substituční trend AsP_{-1} je doprovázen kontrakcí struktury a tedy i zmenšením parametrů základní buňky, vzhledem k rozdílné velikosti iontových poloměrů $^{41}\text{As}^{+V}(0.34\text{\AA})$ a $^{31}\text{P}^{+V}(0.17\text{\AA})$.
 - b) Na pozici oktaedricky koordinovaných kationtů dochází k výrazným substitucím mezi komponentami Ni^{+II} a Co^{+II} , popřípadě Mg^{+II} (metarauchit – metakirchheimerit, metarauchit – metanováčekit ad.), dále Zn^{+II} a Mg^{+II} , popřípadě Zn^{+II} a Fe^{+II} (metaloděvit – metanováčekit, metaloděvit – metakahlerit). Tyto substituce jsou umožněny obdobnými iontovými poloměry jednotlivých zastupujících prvků: Ni (0.69Å), Co^I (0.65Å), Mg (0.72Å), Zn (0.74Å) a Fe^{+II} (0.61Å). Téměř nikdy nedochází k substitucím s atomy Cu^{+II} (kromě prokázaného případu

¹ pro nízko spinový stav atomu

metanováčekitu), a to nikoliv z důvodu většího iontového poloměru atomu Cu (0.73Å), nýbrž díky odlišnosti struktur Cu-dominantních fází. Těmto fázím je vlastní tetragonální symetrie, ovlivněná rozdílnou symetrií mezivrstev - koordinací $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6$, a to tetragonálně bipyramidální, což je způsobeno Jahn-Tellerovým efektem.

- 5) Termogravimetrické analýzy metaloděvitu a metarauchitu ukazují hmotnostní úbytky cca. 14 hm. %, což zhruba odpovídá teoretickému obsahu 8 molekul H_2O . Termogravimetrické analýzy však poukázaly na některé nejasnosti, spojené s rozdílnými výsledky při opakování experimentů. Tyto nejasnosti přesáhly rámec tohoto studia a bude je nutné dále řešit.
- 6) Teoretickým přístupem – korelační analýzou byl odvozen na základě znalosti krystalové struktury počet a charakter vibrací jednotlivých koordinačních polyedrů. Bylo provedeno pravděpodobné přiřazení vibrací jednotlivých skupin atomů v naměřených infračervených spektrech. Počet jednotlivých vibrací byl porovnán s korelační analýzou. Vypočítané vazebné vzdálenosti U-O v uranylu jsou v souladu se vzdálenostmi odvozenými strukturální analýzou uranyl obsahujících sloučenin. Studium oblasti valenčních vibrací O-H a deformačních vibrací H-O-H ukázalo na přítomnost odlišných vodíkových vazeb a strukturálně neekvivalentních H_2O molekul. Infračervená vibrační spektroskopie ukazuje prakticky identické chování, obecně na molekulární úrovni, studovaných minerálů, a tedy podporuje výše uvedené poznatky.

Zcela závěrem lze podotknout, že v rámci této práce byla shromážděna velmi cenná data z:

- 1) rentgenové práškové difrakční analýzy u nichž bylo využito celoprofilového přístupu – Rietveldovy metody
- 2) elektronové mikroanalýzy (EPMA-WDS), která představují nová kvantitativní chemická data pro studovanou skupinu minerálů, poukazující na substituční trendy v jejich krystalových strukturách
- 3) termické analýzy (TG), jediné umožňující stanovení obsahu podílu molekulární vody v krystalových strukturách těchto fází
- 4) teoretického i experimentálního přístupu k vibrační spektroskopii, podporující a doplňující údaje ze strukturální analýzy

15. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- Agrinier H., Chantret F., Geffroy J., Héry B., Bachet B., Vachey H. 1972. Une nouvelle espèce minérale: la méta-lodévite (arséniate hydrate d'uranium et de zinc). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **95**: 360-364. (in French with English abstract)
- Anthony J. W., Bideaux R. A., Bladh K. W., Nichols M. C., 2000. Handbook of mineralogy, Vol. IV, Arsenates, phosphates, vanadates. Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona.
- Babánek F., 1972. Zur Paragenese der Příbramer Mineralien. Jahrbuch der k. k. geol. Reichsanstalt (Wien) **22**: 27-39. (in German)
- Bambas J., 1990. Březohorský rudní revír. Příbram, s. 200.
- Barinova A. V., Rastsvetaeva R. K., Sidorenko G. A., Chukanov N. V., Pushcharovskii D. Y., Pasero M., Merlino S., 2003. Crystal structure of meta-uranocircite $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Dokl. Chem.* **389**, 58-61.
- 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.
- Beintema J., 1938. On the composition and crystallography of autunite and metaautunites. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **57**, 55-155.
- Bhagavantam S., Venkatarayadu T., 1969. Group theory and its application to physical problems. Academic Press, New York.
- Blanchard F., 1987. ICDD Grant in Aid metaautunite 9-A PDF #00-039-1351.
- Brown I. D., 1981. The bond valence method: an empirical approach to chemical structure and bonding. In: Structure and Bonding in Crystals II (M. O. Keeffe, A. Navrotsky eds.). Academic Press, New York, 1-30.
- Brown I. D., 2002. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry. The Bond Valence Model. Oxford University Press, Oxford, UK.
- Brugger J., Burns P. C., Meisser N., 2003. Contribution to the mineralogy of acid drainage of Uranium minerals: Marcottite and the zippeite-group. *Am. Min.* **88**, 676-685.
- Burns P. C., 1999. The crystal chemistry of uranium. In Uranium: Mineralogy, Geochemistry and the Environment (P. C. Burns, R. Finch, eds.). *Rev. Min.* **38**, 23-90.
- Burns P. C., 2005. U^{6+} minerals and inorganic compounds: Insights into an expanded structural hierarchy of crystal structures. *Can. Min.* **43**, 1839-1894.

- Burns P.C., Miller M. L., Ewing R. C., 1996. U⁶⁺ minerals and inorganic phases: a comparison and hierarchy of structures. *Can. Min.* **34**, 845-880.
- Burns P.C., Ewing R. C., Hawthorne F. C., 1997. The crystal chemistry of hexavalent uranium: polyhedron geometries, bond-valence parameters, and polymerization of polyhedra. *Can. Min.* **35**, 1551-1570.
- Cassedanne J. P., Cassedanne J. O., De Carvalho H. F., 1986. Loellingite, uraninite and their alteration products in the pegmatite from Urucum (Minas Gerais, Brazil). *An. Acad. Brasil. Cienc.* **58**, 249-266.
- Catalano J. G., Heald S. M., Zachara J. M., Brown G. E., Jr., 2004. Spectroscopic and diffraction study of uranium speciation in contaminated vadose zone sediments from the Hanford Site, Washington State. *Environ. Sci. Tech.* **38**: 2822-2828.
- Catalano J. G., McKinley J. P., Zachara J. M., Heald S. M., Smith S. C., Brown G. E., Jr., 2006. Changes in uranium speciation through a depth sequence of contaminated Hanford sediments. *Environ. Sci. Tech.* **40**, 2517-2524.
- Čejka J., 1999. Infrared spectra and thermal analysis of the uranyl minerals. In *Uranium: Mineralogy, Geochemistry and the Environment* (P.C. Burns a R. Finch, eds.). *Rev. Min.* **38**, 521-622.
- Čejka J., 2007. Radim Nováček, RNDr., docent, professor in memoriam Univerzity Karlovy v Praze. *Bull. mineral. – petrolog. Odd Nár. Muz. (Praha)* **14-15**, 273-277.
- Čejka J., Sejkora J., Frost R. L., Keeffe E. C., in press a. Raman spectroscopic study of the uranyl mineral natrourosphinite (Na₂,Ca)[(UO₂)(AsO₄)₂·5H₂O]. *J. Raman Spec.*, DOI 10.1002/jrs.2233.
- Čejka J., Sejkora J., Frost R. L., Keeffe E. C., in press b. Raman spectroscopic study of the uranyl mineral natrourosphinite Ca[(UO₂)(AsO₄)₂·8H₂O]. *J. Raman Spec.*, DOI 10.1002/jrs.2242.
- Čejka J. Jr., Muck A., Čejka J., 1984a. To the Infrared Spectroscopy of Natural Uranyl Phosphates. *Phys. Chem. Min.* **11**, 172-177.
- Čejka J. Jr., Muck A., Čejka J., 1985. Infrared spectra and thermal analysis of synthetic uranium micas and their deuterioanalogues. *N. Jb. Miner. Mh.* **3**, 115-126.
- Coelho A. A., Cheary R. W., 1997. X-ray Line Profile Fitting Program, XFIT. Program manual.
- Fayek M., Burns P. C., Guo Y.-X., Ewing R. C., 2000. Micro-structures associated with uraninite alteration. *J. Nucl. Mat.* **277**, 204-210.
- Fernandes H. M., Veiga L. H. S., Franklin M. R., Prado V. C. S., Taddei J. F., 1995. Environmental impact assessment of uranium mining and milling facilities; a study case at the Pocos de Caldas

- uranium mining and milling site, Brazil. In: Heavy metal aspects of mining pollution and its remediation (R. J. Allan and W. Salomons, Eds.), 161–173, Elsevier, Amsterdam-New York.
- Finch R., Murakami T., 1999. Systematics and paragenesis of uranium minerals. *In Uranium: Mineralogy, Geochemistry and the Environment* (P. C. Burns, R. Finch, eds.). *Rev. Mineral.* **38**, 91-179.
- Finch R., Buck E., Finn P., Bates J., 1999. Oxidative corrosion of spent UO₂ fuel in vapor and dripping groundwater at 90°C. *In: Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXII, Materials Research Symposium Proceedings.*
- Finn P., Hoh J., Wolf S., Slater S., Bates J., 1996. The release of uranium, plutonium, cesium, strontium, technetium and iodine from spent fuel under unsaturated conditions. *Radiochim. A.* **74**, 65-71.
- Fischer R., Gert-Dieter W., Lehmann T., Hoffmann G., Weigel F., 1981. The phosphates and arsenates of hexavalent actinides. Part IV. Plutonium. *J. Less Common Met.* **80**, 121-132.
- Forbes T. Z., Burns P. C., 2007. Hydrothermal synthesis and structure of neptunium(V) oxide. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **985**.
- Forbes T. Z., Wallace Ch., Burns P. C., 2008. Neptunyl compounds: Polyhedron geometries, bond valence parameters, and structural hierarchy. *Can. Min.* **46**, 1623-1645.
- Frondel C., 1958. Systematics mineralogy of uranium and thorium. *U.S. Geological Survey Bulletin* **1064**, s. 400.
- Frost R. L., 2004. An infrared and Raman spectroscopic study of uranyl micas. *Spec. A.* **A60**, 1469-1480.
- Gaines R. V., Skinner H. C. W., Foord E. E., Mason B., Rosenzweig A., King V. T., 1997. Dana's New Mineralogy, 8. vydání, s. 1819, Wiley, New York.
- Goldschmidt V., 1918. Atlas der Krystallformen, V, s. 5-6, Facsimile Reprint, 1986, Rochester Mineralogical Symposium, Rochester, New York.
- Halford R. S., 1946. Motions of Molecules in Condensed Systems: I. Selection Rules, Relative Intensities, and Orientation Effects for Raman and Infra-Red Spectra. *J. Chem. Phys.* **14** (8).
- Hanic F., 1960. The crystal structure of meta-zeunerite Cu(UO₂)₂(AsO₄)₂·8H₂O. *Czech J. Phys.* **B10**, 169-181.
- Hawthorne F. C., Schindler M., 2007. Understanding of the weakly bonded constituents in the oxysalt minerals. *Z. Kristallogr.* **223**, 41-68.

- Hennig C., Reck G., Reich T., Rossberg A., Kraus W., Sieler J., 2003. EXAFS and XRD investigations of zeunerite and meta-zeunerite. *Z. Krist.* **218**, 37-45.
- Hoffmann G., 1972. Private communication strontium uranyl phosphate hydrate PDF# 00-028-1261.
- Chernorukov N. G., Suleimanov E. V., Dzhabarova S. T., 1998. Sintez i issledovanije sojedinenij v sistemach Ni(PO₄)₂-H₂O i Ni(AsO₄)₂-H₂O. *Žurnal Neorganicheskoj Chimii* **43**, 1090-1095.
- Chernorukov N. G., Suleimanov E. V., Dzhabarova S. T., Barch S. V., 2000. Synthesis and investigation of compounds of the series A^{II}(B^VUO₆)₂.nH₂O (A^{II} – Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; B^V – P, As). *Radiokhimiya* **42**, 16-31. (in Russian)
- Chukanov N. V., Möckel S., Sidorenko G. A., Zaitsev V. A., 2009. Arsenuranospathite, Al(UO₂)₂(AsO₄)₂F · 20H₂O: Formula revision and relationships with allied uranyl arsenates and phosphates. *N. Jb. Miner. Abh.* **185**(3), 305-312.
- Khosrawan-Sazedj F., 1982a. The crystal structure of metauranocircite II, Ba(UO₂)₂(PO₄)₂·6H₂O. *Tscher. Miner. Petrogr. Mitt.* **30**, 111-115.
- Khosrawan-Sazedj F., 1982b. On the space group of threadgoldite. *Tscher. Miner. Petrogr. Mitt.* **30**, 111-115.
- Kirchheimer F. W., 1963. Uran und seine geschichte. E. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, s. 372.
- Kopchenova E. V., Skvortsova K. V., 1957. Sodium uranospinit. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **114**, 634.
- Larson A. C., Von Dreele R. B., 2004. General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748.
- Langmuir D., 1978. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochim. Cosmochim. A.* **42**, 547-569.
- Laugier J., Bochu B., 2002. Celref, version 3. Domaine Universitaire, Grenoble, France.
- Libowitzky E., 1999. Correlation of O-H stretching frequencies and O-H...O hydrogen bond lengths in minerals. *Monat. Chem.* **130**, 1047-1059.
- Locock J. A., 2004. Crystal chemistry of uranyl phosphates, arsenates and oxysalts of chromium(V): implications for remediation. MS dissertation thesis, University of Notre Dame, s. 477.
- Locock J. A., 2007a. Crystal chemistry of actinide phosphates and arsenates. In Structural chemistry of inorganic actinide compounds, Ch.6 (S. V. Krivovichev, P. C., Burns & I. G. Tananaev, Eds.), 217-278.
- Locock J. A., 2007b. Trends in actinide compounds with the autunite sheet-anion topology. *Proc. Russian Mineral. Soc.* **136** (7), 115-137.

- Locock J. A., Burns P. C., 2001. Investigations of the autunite and meta-autunite groups: crystal structure refinements of synthetic zeunerite, metatorbernite, trögerite and chernikovite. Eleventh Annual V. M. Goldschmidt Conference (abstract), 115.
- Locock J. A., Burns P. C., 2002. The crystal structure of triuranyl diphosphate tetrahydrate. *J. Solid State Chem.* **173**, 275-280.
- Locock J. A., Burns P. C., 2003a. The crystal structure of synthetic autunite, $\text{Ca}[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. *Am. Min.* **88**, 240-244.
- Locock J. A., Burns P. C., 2003b. Crystal structures and synthesis of the copper members of autunite and meta-autunite groups: torbernite, zeunerite, metatorbernite and metazeunerite. *Can. Min.* **41**, 489-502.
- Locock J. A., Burns P. C., Flynn T. M., 2004. Divalent transition metals and magnesium in structures that contain the autunite type sheet. *Can. Min.* **42**, 1699-1718.
- Locock J. A., Burns P. C., Flynn T. M., 2005. Structures of strontium- and barium-dominant compounds that contain the autunite type sheet. *Can. Min.* **43**, 721-733.
- Lutz H. D., 2003. Structure and strength of hydrogen bonds in inorganic solids. *J. Mol. Struct.* **646**, 227-236.
- Makarov E. S., Ivanov V. I., 1960. The crystal structure of meta-autunite, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **132**, 601-603.
- Makarov E. S., Tobelko K. I., 1960. The crystal structure of metatorbernite. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **131**, 87-89.
- Mandarino J. A., Back M. E., 2004. Fleischer's glossary of mineral species 2004. The Mineralogical Record Inc., Tucson.
- Miller S. A., Taylor J. C., 1986. The crystal structure of saléeite, $\text{Mg}[(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. *Z. Kristallogr.* **177**, 247-253.
- Muck A., 1987. Symetrie krystalů a vibrační spektra. 1.vydání, SNTL, Praha.
- Muck A., 2006. Základy srtrukturní anorganické chemie. 1. vydání, Academia, Praha.
- Murakami T., Ohnuki T., Isobe H., Sato T., 1997. Mobility of uranium during weathering. *Am. Min.* **82**, 888-899.
- Nabar M. A., Iyer V. J., 1977. Preparation and crystallographic characterization of uranyl double arsenates $\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (M=Zn, Ni and Co). *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* **100**, 272-274.

- Nakamoto K., 1986. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. J. Wiley and Sons, New York, s. 484.
- Nawaz R. ICDD Private Communication lead uranyl arsenate hydrate, PDF no. 26-1161. 1967.
- Nováček R., 1935. Study on some secondary uranium minerals. *Věst. Král. Čes. Spol. Nauk II. tř. (přír.)*.
- Nováček R., 1939. The identity of dakeite and schroeckingerite. *Am. Min.* **24**, 324-338.
- Nováček R., 1941. K otázce chemického vzorce uranopilitu a β -uranopilitu. *Věst. Král. Čes. Spol. Nauk (třída mat.-přír.)*, 1-6.
- Ondruš P., Hyršl J., 1989. New finds and revision of the secondary minerals from Příbram district. *Acta Univ. Carol. (Prague), Geol., Czech Vol.*, 521-533.
- Ondruš P., Veselovský F., Hloušek J., Skála R., Vavřín I., Frýda J., Čejka J., Gabašová A., 1997a. Secondary minerals of the Jáchymov (Joachimsthal). *J. Czech Geol. Soc.* **42**, 3-76.
- Ondruš P., Veselovský F., Skála R., Císařová I., Hloušek J., Frýda J., Vavřín I., Čejka J., Gabašová A., 1997b. New naturally occurring phases of secondary origin from Jáchymov (Joachimsthal). *J. Czech Geol. Soc.* **42**, 77-107.
- Ondruš P., Veselovský F., Skála R., Frýda J., Gabašová A., Vavřín I., Hloušek J., Čejka J., 1997c. Nепublikovaná zpráva pro GA ČR.
- Ondruš P., Skála R., Císařová I., Veselovský F., Frýda J., Čejka J., 2002. Description and crystal structure of vajdakite, $[(\text{Mo}^{6+}\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{As}^{3+}_2\text{O}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ – A new mineral from Jáchymov, Czech Republic. *Am. Min.* **87**, 983-990.
- Ondruš P., Veselovský F., Gabašová A., Hloušek J., Šrein V., 2003a. Geology and hydrothermal vein system of the Jáchymov (Joachimsthal) ore district. *J. Czech Geol. Soc.* **48** (3-4), 3-18.
- Ondruš P., Veselovský F., Gabašová A., Hloušek J., Šrein V., Vavřín I., Skála R., Sejkora J., Drábek M., 2003b. Primary minerals of the Jáchymov ore district. *J. Czech Geol. Soc.* **48** (3-4), 19-147.
- Ondruš P., Veselovský F., Gabašová A., Hloušek J., Šrein V., 2003c. Supplement to a secondary and rock-forming minerals of the Jáchymov ore district. *J. Czech Geol. Soc.* **48** (3-4), 149-155.
- Parker F. J., Troy J., 1982. Arsenate minerals of the Sterling Hill Mine: an overview. *Min. Rec.* **13**, 35-38.
- Pittauerová D., Goliáš V., 2005. Late stage of weathering of uranium ores as a waste rock after historical silver mining, Joachimsthal, Czech Republic. In: *Uranium production and raw materials for the nuclear fuel cycle - Supply and demand, economics, the environment and energy security* (Proceedings series), str. 272-276, IAEA, Vienna.

- Piret P., Declercq J. P., Wauters-Stoop D., 1979. Structure of threadgoldite. *A. Cryst. B* **35**, 3017-3020.
- Plášil J., Sejkora J., Škácha P., Goliáš V., Hušák M., 2005. Compreignacit, uranofán a uranopilit z Jánské žíly, Březové Hory, Příbram. *Bull. mineral.- petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **13**, 192-195.
- Plášil J., Sejkora J., Ondruš P., Veselovský F., Beran P., Goliáš V., 2006. Supergene minerals in the Horní Slavkov uranium deposit. *J. Czech Geol. Soc.* **51**(1/2), 149-158.
- Plášil J., Sejkora J., Novák M., Škácha P., Čejka J., Ondruš P., Veselovský F., Laufek F., 2008. Proposal on the new mineral. interní dokument CNMMN IMA.
- Plášil J., Sejkora J., Čejka J., Škoda R., Goliáš V., 2009. Supergene mineralization of the Medvědin uranium deposit, Krkonoše Mountains, Czech Republic. *J. Geosci.* **54**, 15-56.
- Plášil J., Čejka J., Sejkora J., Škácha P., Goliáš V., Jarka P., Laufek F., Jehlička J., Němec I., Strnad L., in prep. Widenmannit from the Jánská vein, Příbram (Czech Republic), contribution to its physico-chemical properties.- submitted to *Min. Mag.*
- Plášil J., Sejkora J., Čejka J., Škácha P., Goliáš V., Ederová J., in prep. Crystal chemistry of natural hydrated $(\text{UO}_2)^{2+}$ arsenates and phosphates containing divalent transition metals: I. Phosphate-rich metaloděvite. submitted to *Can. Min.*
- Plášil J., Sejkora J., Čejka J., Novák M., Škácha P., Hloušek J., Ondruš P., Veselovský F., in prep., in prep. Crystal chemistry of natural hydrated $(\text{UO}_2)^{2+}$ arsenates and phosphates containing divalent transition metals: II. Metarauchite $\text{Ni}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, the new mineral from Jáchymov and Schneeberg.
- Plášil J., Sejkora J., Čejka J., Hloušek J., Císařová I., Jehlička J., in prep. Vibration characteristics of the uranyl mineral metakirchheimerite $\text{Co}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, regarding its crystal structure.
- Pozas R. T., Moreno L. R., Martínez M. L., Bruque S. G., 1986. Layered metal uranyl phosphates. Retention of divalent ions by amin intercalates of uranyl phosphates. *Can. J. Chem.* **64**, 30-34.
- Pouchou J. L., Pichoir F., 1985. "PAP" procedure for improved quantitative microanalysis. *Microb. Anal.* **20**, 104-105.
- Procházka R., 2007. Natural corrosion of the uranium-colored historical glasses. *J. Non-cryst. Sol.* **353** (18-21), 2052-2056.
- Pushcharovskii D. Y., Suleimanov E. V., Pasero M., Merlino S., Barinova A. V., Alekseev E. V., 2003. Crystal structure of $\text{Sr}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Cryst. Reports* (přeloženo z *Kristallografiya*) **48**, 212-215.

- Reuss E. A., 1963. Über die Paragenese der auf den Erzgangen von Příbram einbrechenden Mineralien. *Sitzungsber. K. Akad. Wiss.* **47**, 13-76. Wien
- Ross V., 1956. Studies of uranium minerals (XXII): Synthetic calcium and lead uranyl phosphate minerals. *Am. Min.* **41**, 915-926.
- Rousseau D. L., Bauman R. P., Porto S. P. S., 1981. Normal Mode Determination in Crystals. *J. Raman Spec.* **10**, 253-290.
- Sejkora J., Čejka, J., Škácha P., Gabašová A., Novotná M., 2003. Minerály skupiny zippeitu z Jánské žíly, Březové Hory, Příbram. *Bull. mineral.- petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **11**, 183-189.
- Sheldrick G. M., 1997. SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany.
- Shueneman R. A., Khaskelis A. I., Eastwood D., van Ooij W. J., Burgraff F. W., 2003. Uranium oxide weathering: spectroscopy and kinetics. *J. Nucl. Mat.* **323**, 8-17.
- Schindler M., Hawthorne F. C., 2008. The stereochemistry and chemical composition of interstitial complexes in uranyl-oxysalt minerals. *Can. Min.* **46**, 467-501.
- Steinöcher V., Nováček R., 1939. On β -uranotile. *Am. Min.* **24**, 324-338.
- Škácha P., Sejkora J., 2001. Kasolit z Jánské žíly, Březové Hory, Příbram. *Bull. mineral.- petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **9**, 272-273.
- Škácha P., Goliáš V., Sejkora J., Plášil J., Strnad L., Škoda R., Ježek J., 2009. Hydrothermal uranium-base metal mineralization of the Jánská vein, Březové Hory, Příbram, Czech Republic: lead isotopes and chemical dating of uraninite. *J. Geosci.* **54**(1), 1-13.
- Soboleva M. V., Pudovkina I. A., 1957. Mineraly Urana, Spravochnik. Moskva, 203-205.
- Sowder A. G., Clark S. B., Fjeld R. A., 1996. The effect of silica and phosphate on the transformation of schoepite to becquerelite and other uranyl phases. *Radiochim. A.* **74**, 45-49.
- Strunz H., Nickel E. H., 2001. Strunz Mineralogical Tables, 9. vydání, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, Germany.
- Suzuki Y., Sato T., Isobe H., Kogure T., Murakami T., 2005. Dehydration processes in the meta-autunite group minerals meta-autunite, metasaléeite and metatorbernite. *Am. Min.* **90**, 1308-1314.
- Takano Y., 1961. X-ray study of autunite. *Am. Min.* **46**, 812-822.
- Toby B. H., 2001. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *J. Appl. Cryst.* **34**, 210-213.
- Veselovský F., Gabašová A., Fišera M., 2005. Prof. RNDr. Radim Nováček (21. 3. 1905 – 13. 2. 1942). *Bull. mineral. – petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **13**, 288-298.

- Vochten R., 1990. Transformation of chernikovite and sodium autunite into lehnerite. *Am. Min.* **75**, 221-225.
- Vochten R., Goeminne A., 1984a. Synthesis, Crystallographic Data, Solubility and Electrokinetic Properties of Meta-Zeunerite, Meta-Kircheimerite and Nickel-Uranylarsenates. *Phys. Chem. Minerals* **11**, 95-100.
- Vochten R., De Grave E., Pelsmaekers J., 1984b. Mineralogical study of bassetite in relation to its oxidation. *Am. Min.* **69**, 967-978.
- Walenta K., 1964. Beiträge zur Kenntnis seltener Arsenatminerale unter besonderer Berücksichtigung von Vorkommen des Schwarzwaldes. *Tscherm. Mineral. Petrog. Mitt.* **9**, 111-174.
- Walenta K., 1965. Beiträge zur Kenntnis seltener Arsenatminerale unter besonderer Berücksichtigung von Vorkommen des Schwarzwaldes. *Tscherm. Mineral. Petrog. Mitt.* **9**, 252-282.
- Weigel F., Hoffmann G., 1976a. The phosphates and arsenates of hexavalent actinides. Part I. Uranium. *J. Less Common Met.* **44**, 99-123.
- Weigel F., Hoffmann G., 1976b. The phosphates and arsenates of hexavalent actinides. Part II. Neptunium. *J. Less Common Met.* **44**, 125-132.
- Wronkiewicz D., 1996. Ten-year results from unsaturated drip tests with UO₂ at 90°C: Implications for the corrosion of spent nuclear fuel. *J. Nucl. Mater.* **238** (1), 78-95.
- Wronkiewicz D., Bates J., Gerding T., Veleckis E., Tani B., 1992. Uranium release and secondary phase formation during unsaturated testing of UO₂ at 90°C. *J. Nucl. Mater.* **190**, 107-127.

PŘÍLOHA 1

- Plášil J., Sejkora J., Čejka J., Škácha P., Goliáš V., Pavlíček R. a Hofman P. (2008): Supergenní mineralizace z haldy šachty č. 16 Příbram-Háje. *Bull. Mineral. - petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **16** (1), 43-55.
- Plášil J., Tvrdý, J. (2008): Uranopilit a jáchymovit z uranového revíru Horní Slavkov. *Bull. Mineral. - petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **16** (1), 61-64.
- Plášil J., Sejkora J., Čejka J. a Goliáš V. (2008): Minerals of the phosphuranylite group: phosphuranylite, dewindtite and yingjiangite in a point of view of the new research. *Mineralogia (Special papers)* **32**, 132-133 (ISSN 1896-2203).
- Procházka R., Ettler V., Goliáš V., Plášil J. (2008): Uranium glasses: The experimental leaching compared to the long-term natural corrosion. In: *Uranium, Mining and Hydrogeology* (Eds. Broder J. Merkel, Andrea Hasche-Berge), ISBN: 978-3-540-87745-5, 791-798, Springer (Berlin, Heidelberg).
- Škácha P., Goliáš V., Sejkora J., Plášil J., Strnad L., Škoda R., Ježek J. (2009): Hydrothermal uranium - base metal mineralization of the Jánská vein, Březové Hory, Příbram, Czech Republic: Lead isotopes and chemical dating of uraninite. *J. Geosci.* **54** (1), 1-13.
- Plášil J., Sejkora J., Čejka J. Škoda R., Goliáš V. (2009): Supergene mineralization of the Medvědin uranium deposit, the Krkonoše Mountains, Czech Republic. *J. Geosci.* **54** (1), 15-56.
- Frost R. L., Plášil J., Čejka J., Sejkora J., Keeffe E. C., Bahfenne S. (in press): Raman spectroscopic study of the uranyl mineral pseudojohannite $\text{Cu}_{6.5}[(\text{UO}_2)_4\text{O}_4(\text{SO}_4)_2]_2(\text{OH})_5 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$. *J. Raman Spec.*, DOI: 10.1002/jrs.2268.
- Plášil J., Čejka J., Sejkora J., Škácha P., Goliáš V., Jarka P., Laufek F., Jehlička J., Němec I., Strnad L. (in prep.): Widenmannite from the Jánská vein, Příbram (Czech Republic), contribution to the knowledge of its physico-chemical properties. Accepted *Min. Mag.*
- Plášil J., Sejkora J., Čejka J., Škácha P., Goliáš V., Ederová J. (in prep.): Crystal chemistry of natural hydrated $(\text{UO}_2)^{2+}$ arsenates and phosphates containing divalent transition metals: I. Phosphate-rich metalodévite. Submitted to *Can. Min.*
- Vlček V., Čejka J., Císařová I., Goliáš V., Plášil J. (in prep.): Crystal structure of $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$: Full Anisotropic Refinement and Vibration Characteristics. Submitted to *J. Mol. Struct.*

**INTERNATIONAL MINERALOGICAL ASSOCIATION
COMMISSION ON NEW MINERALS, NOMENCLATURE
AND CLASSIFICATION**

Chairman: Professor Peter A. Williams
School of Natural Sciences
University of Western Sydney

Phone: +61 2 9685 9977
Fax: +61 2 9685 9915
E-mail: p.williams@uws.edu.au

Postal address: School of Natural Sciences, University of Western Sydney, Locked Bag 1797, Penrith South DC NSW 1797, Australia

2 December, 2008

Dear Jakub,

Congratulations on your new mineral, metarauchite (2008-050)!

The attached summary will appear in my next memorandum to the members of the Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification. You should consider the comments of the members when you write your final description.

Although the Commission has no strict rule dealing with publication, I would ask that you ensure that the first published record of your mineral is in the scientific literature.

The CNMNC has decided to announce new minerals (without their name) with some data on the CNMNC website, one month after their approval. The text that will appear is attached below.

One of the rules of our Commission is that the description of a new mineral must be published within **two years** of notification of the approval. If publication does not take place during that time, approval of the mineral and its name will be withdrawn.

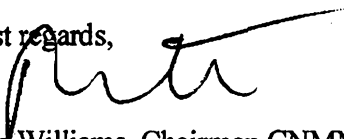
Proof of receipt of the type specimen(s) by the curator of the collection in which the type specimen(s) have been deposited must be sent to me as soon as possible to ensure approval.

The Commission strongly disapproves of the practice of providing specimens of new species to mineral dealers prior to the full description of the new species being published in the scientific literature.

Please send a copy of this letter with the manuscript of your description when you submit the paper for publication. This will indicate to the editor of the journal that the mineral and its name have been approved by the Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification of the International Mineralogical Association.

Please send a reprint of the description to me when it is published.

Best regards,



Peter Williams, Chairman CNMNC

Encl.

Monthly announcement of new minerals on the CNMNC website,
without their name, with a limited number of data.

The Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification has decided (Special Voting Notice 2004-01a) on 30 June 2004 the following:

After approval of a new mineral, the following data will be published one month after the approval date on the CNMNC website:

IMA No. **2008-050**

Eduard mine, Jáchymov district, Czech Republic

Jakub Plášil

$\text{Ni}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Autunite group

Triclinic: $P\bar{1}$

a 7.194(2), b 9.759(5), c 13.231(7) Å, α 75.53(3), β 84.01(3), γ 81.59(3)°

8.625(100), 5.078(25), 5.044(29), 4.277(26), 3.568(50), 3.492(28), 3.424(26), 2.990(21)

Příloha 3 Vybrané údaje pro oktahydráty arseničnanů uranuly dvojmocných přechodných kovů a hořčíku

minerál	metarauchit	metakirchheimerit	P-bohatý metalodévit	Ni-bohatý metanováčekit	metakahlerit
lokalita	Jáchymov	Jáchymov	Příbram	Jáchymov (CZ)	syn.
literatura	tato práce	tato práce	Plášil et al. (in prep.)	this paper	Locock et al. (2004)
$M(+2)$ (ideal.)	Ni	Co	Zn	Mg	Fe
$M(+2)$ (meas.)	$Ni_{0.81}Co_{0.13}Cu_{0.05}...$	$Co_{0.33}Mg_{0.23}Ni_{0.08}...$	$Zn_{0.72}Fe_{0.10}Mg_{0.06}$	$Mg_{0.63}Ni_{0.34}...$	As
T pozice	As>>P	As	As, P	As	8
n H ₂ O	8	8	8	8	8
d_{011} [Å]	8.63	8.62	8.71	8.64	
kryсталová soustava	triklinická	triklinická	triklinický	triklinický	triklinický
PG	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a	7.195(4)	7.210(4)	7.143(3)	7.201(5)	7.2072(3)
b	9.723(7)	9.771(6)	9.773(5)	9.755(7)	9.8242(4)
c	13.203(9)	13.252(9)	13.224(5)	13.27(1)	13.2708(6)
α	75.77(5)	75.39(4)	75.10(3)	75.54(5)	75.370(1)
β	83.84(5)	83.94(6)	81.90(3)	83.84(6)	84.024(1)
γ	81.51(5)	81.88(6)	83.70(4)	81.87(6)	81.839(1)
V	883(1)	892(1)	880.6(8)	891(1)	897.68(7)
Z	2	2	2	2	2
optická data		jednoosý, anomálně dvouosý negativní	dvouosý negativní		jednoosý negativní, anomálně dvouosý negativní
α, ϵ	$\alpha'=1.625(3)$	1.644(2)	1.615(5)	1.642(2)	
β	$\beta'=1.649(1.646?)$	1.617(2)	1.635(2)	1.608(2)	
γ, ω	$\gamma'=1.649(1.651?)$	0°-20°	1.638(2)		
2V	(52)°	*, 1)	27°-37°		0°-22°

* 1) prášková difrakční data a optické vlastnosti in Anthony et al. (2000), 1) teoretická prášková difrakční data napočítána ze strukturálních dat,

Příloha 4 Závislost hodnoty vlnočtu valenční antisymetrické vibrace uranylu ν_3 na vazebné délce R_{U-O} , vypočtené na základě empirického vztahu (Bartlett a Cooney 1989)

