

JIŘÍ ČEJKA — ZDENĚK URBANEC

Národní muzeum, Praha - Přírodovědecké muzeum —
Ústav jaderného výzkumu ČsKAE, Rež

mineralogie

SEKUNDÁRNÍ MINERÁLY URANU VE SBÍRKÁCH NÁRODNÍHO MUZEA V PRAZE - III. Sharpit

Významnou skupinu sekundárních minerálů uranu tvoří komplexní uhličitany. Tyto minerály obsahují buď pouze uranylové a uhličitánové ionty vedle proměnlivého množství vody, např. rutherfordin $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, nebo vedle uranylu vázaného v komplexním uhličitánovém aniontu typu $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ resp. $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ různé kationty — Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} a krystalovou vodu, popříp. i OH^- - ionty. Byly popsány minerály, obsahující v komplexním aniontu další složky, např. schröckingerit, $\text{NaCa}_3[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3\text{SO}_4\text{F}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Ve wyartitu byl vedle U^{6+} nalezen i U^{4+} . Tomuto minerálu je připisován vzorec $\text{UO}_2 \cdot 6 \text{UO}_3 \cdot 2 \text{CO}_2 \cdot 3 \text{CaO} \cdot 12-14 \text{H}_2\text{O}$. Řada těchto sloučenin byla připravena i synteticky. Rozsah našich vědomostí i experimentálních materiálů však pro celou skupinu uhličitánů uranu dosud není příliš bohatý, o některých minerálech se ví skutečně jen velmi málo. Další komplikací je, že často jsou údaje starého data a nedostatek původního materiálu znemožňuje provést srovnávací analýzy. Jedním z velmi nedostatečně popsaných sekundárních minerálů uranu je sharpit, jemuž je věnována tato práce.

Sharpit byl popsán J. Mélonem v r. 1938 (Mélon 1938). Nazván byl podle R. R. Sharpa, objevitele uranového naleziště v Shinkolobwe, Katanga (Zaire). Původní materiál, uložený na univerzitě v Lutychu (Liège), byl zničen během druhé světové války (Frondele, Meyrowitz 1956). Malá část zůstala přece jen zachována. Vzorek původního sharpitu dostal Hw. Bültemann od svého přítele A. Schoepa (Bültemann, soukromé sdělení). Nepatrné množství původního sharpitu bylo nalezeno ve sbírce Radima Nováčka. Tento vzorek je zařazen do mineralogických sbírek Národního muzea v Praze pod inv. č. 45 146. V obou případech jde však o množství nedovolující zatím žádné podrobnější studium. Relativně větší množství sharpitu vlastní Musée Royal de l'Afrique Centrale, Tervuren. Menší množství má ve svých sbírkách i U. S. National Museum, Smithsonian Institution, Washington, získané prostřednictvím Harvardské univerzity rovněž z Tervuren (White, soukromé sdělení). Chervetem popsané vzorky údajného sharpitu z francouzských lokalit (Chervet, Branche 1955, Chervet 1960) nejsou již k dispozici (Sainfeld, soukromé sdělení), rovněž Bültemannem nalezený sharpit (Bültemann 1965, 1970) byl spotřebován při identifikaci (Bültemann, soukromé sdělení). Ani Banašův údajný sharpit není k dispozici (Banaš 1964, 1965, 1965/68, 1966). Srovnání jednotlivých vzorků z různých lokalit je proto velmi obtížné.

J. Mélon popsal sharpit jako orthorhombický, opticky dvojosý minerál o tvrdosti $\sim 2,5$, $d > 3,33$, indexech lomu $\alpha = 1,633$, $\gamma \approx 1,72$, dvojlomu 0,09, tvořící zelenavě žluté resp. olivově zelené velmi světlé jehličky, spolu s uranotilem, curitem, becquerelitem a masuyitem (Mélon 1938, Guillemin et al. 1958). V sovětských pramenech se objevuje zmínka o sharpitu z uran-vanadového naleziště, na kterém byl popsán spolu s liebigitem, schröckingeritem, nasturanem, uranylvanadičnany, popříp. i sírany uranu (Geceva, Saveljeva 1956, Soboleva, Pudovkina 1957, Bur'janova 1972). Podrobnější informace nejsou k dispozici. Mélon studoval rovněž termický rozklad sharpitu. K uvolnění vody dochází v rozmezích 200—275 °C, při 325 °C neobsahuje vzorek ani H_2O ani CO_2 (nalezený váhový úbytek dle Mélona činí 16,85 %), oranžový zbytek přechází žháním na vyšší teplotu pravděpodobně v důsledku ztráty kyslíku rozkladem UO_3 na U_3O_8 , čemuž odpovídá váhový úbytek 1,45 %. Rovněž jediná chemická analýza pochází od Mélona. Nutno

ovšem zdůraznit, že analyzovaný materiál byl předem vysušen při 105—110 °C, což nevylučuje uvolnění části hydrátové nebo strukturní vody.

Chemická analýza sharpitu [váhová procenta] /Fronde1 1958/

	1.	2.	3.
CaO	—	2,70	—
UO ₃	82,50	81,04	84,38
CO ₂	10,57	10,30	8,53
H ₂ O	6,93	6,81	7,09
	100,0 %	100,85 %	100,00 %

1. Teoretické složení [UO₂]₆(CO₃)₅ · 7 H₂O
2. Analýza původního vzorku /Mélon 1938/
3. Přepočet analýzy 2) po odečtení CaO jako CaCO₃

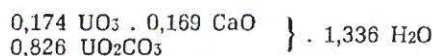
Byly proměřeny rentgenogramy sharpitu ze Shinkolobwe [Guillemin et al., 1958, Neumann, Bryn 1958, ASTM 12—164, Neumann, soukromé sdělení, Leper-sonne, soukromé sdělení]. V tab. I jsou uvedeny hodnoty stanovené Guilleminem a Neumannem. Indexování rentgenogramů a výpočet mřížkových parametrů nebyly dosud provedeny. Pokusy o syntézu sharpitu dosud nebyly úspěšné. Např. Kašpar [Kašpar 1959] připravil hydroxokarbonát uranylu složením se blížící sharpitu, strukturně však zcela odlišný.

Základní otázkou je složení sharpitu. Podle jediné dostupné analýzy nelze odpovědně prohlásit, zda skutečně jde o uhličitan, obsahující pouze UO₂²⁺, CO₃²⁻, OH⁻, H₂O, nebo zda obsahuje další složky — kationty, např. Ca²⁺. Na základě původní analýzy jsme provedli řadu přepočtů. Prostému molárnímu přepočtu

	%	molární poměry
UO ₃	81,04	1
CO ₂	10,30	0,826
H ₂ O	6,81	1,336
CaO	2,70	0,169

odpovídá sumárně vzorec

0,826 UO₂CO₃ · 0,174 UO₃ · 1,336 H₂O · 0,169 CaO neboli



Podle toho bychom mohli považovat sharpit za směs UO₂CO₃ · 1,62 H₂O a CaUO₄ resp. UO₂CO₃ · (1,62—x) H₂O a CaUO₄ · x H₂O. Srovnání rentgenogramů dostupných uhličitanů uranylu a uranů vápenatých však nenaznačuje přítomnost některého z nich. Podle toho lze v podstatě vyloučit, že je sharpit tvořen směsí hydratovaného uhličitanu uranylu a uranu vápenatého.

Jestliže v původním sumárním vzorci 0,826 UO₂CO₃ · 0,174 UO₃ · 1,336 H₂O · 0,169 CaO vyjádříme ionty UO₂²⁺, CO₃²⁻, OH⁻ ve formě aniontu, dospějeme postupně ke vzorcům [(UO₂)(CO₃)_{0,826}(OH)_{0,348}] · 0,169 CaO · 1,162 H₂O ———>
 ———> [(UO₂)(CO₃)_{0,826}(OH)_{0,348}] · 0,169 Ca(OH)₂ · 0,993 H₂O ———>
 ———> Ca_{0,169} [(UO₂)(CO₃)_{0,826}(OH)_{0,686}] · 0,993 H₂O ———>
 ———> Ca_{1,014} [(UO₂)₆(CO₃)_{4,956}(OH)_{4,116}] · 5,958 H₂O, což zaokrouhleně odpovídá vzorci Ca[(UO₂)₆(CO₃)₅(OH)₄] · 6 H₂O. Můžeme pozorovat určitou souvislost mezi takto formulovaným sharpitem a becquerelitem, který má složení CaO · 6 UO₃ · 11 H₂O. Analyzovaný sharpit byl předem vysušen při 105—110 °C, přičemž mohlo dojít k částečné dehydrataci. Proto je vhodnější psát vzorec sharpitu Ca[(UO₂)₆(CO₃)₅(OH)₄] · (6+x)H₂O. Neobsahuje-li minerál vápník, aniž bychom provedli další přepočet lze vzorec sharpitu vyjádřit jako

$(\text{H}_3\text{O})_2[(\text{UO}_2)_6(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_4] \cdot (4+x) \text{H}_2\text{O}$ nebo zcela obecně v souladu s dnešními představami o úloze oxoniových iontů v molekulách urananů (Brasseur 1962, Péters 1967, Sobry 1971, 1973a, 1973b, Sobry, Rinne 1973)

$[\text{Me}_{1-x}^{2+}(\text{H}_3\text{O})_{2x}^+][(\text{UO}_2)_6(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_4] \cdot (6-2x) \text{H}_2\text{O}$, kde $\text{Me}^{2+} = \text{Ca}, \text{Ba}$, v soulase s kationty, nalezenými v Mélonově resp. francouzském sharpitu (Mélon 1938, Chervet, Branche 1955). Pokud analyticky zjištěný Ca^{2+} považujeme za součást CaCO_3 , což je skutečně velmi problematické (přítomnost CaCO_3 — např. kalcitu nebyla ve vzorcích rentgenograficky prokázána), vyjádříme sharpit známým vzorcem $[(\text{UO}_2)_6(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_2] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ resp. s přihlédnutím k výše citovaným autorům jako $(\text{H}_3\text{O})_x^+ [(\text{UO}_2)_6(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_{2+x}] \cdot (7-2x) \text{H}_2\text{O}$.

Z rozboru vyplývají pro sharpit následující tři alternativy:

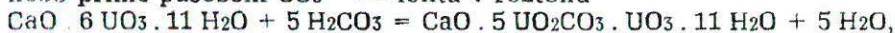
I. Směs $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 1,62 \text{H}_2\text{O}$ a CaUO_4 resp. směs $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot (1,62-x) \text{H}_2\text{O}$ a $\text{CaUO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$. Chybí ovšem např. důkaz přítomnosti urananové fáze pomocí rentgenometrické analýzy.

II. $[\text{Me}_{1-x}^{2+}(\text{H}_3\text{O})_{2x}^+][(\text{UO}_2)_6(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_4] \cdot (6-2x) \text{H}_2\text{O}$; Mélonův sharpit obsahuje Ca^{2+} — ionty, Chervetův a Brancheův Ba^{2+} — ionty. O možné přítomnosti hydroxoniových iontů v sharpitu možno usuzovat z námi proměřeného infračerveného spektra sharpitu (Urbanec, Čejka 1974).

III. $(\text{H}_3\text{O})_x^+ [(\text{UO}_2)_6(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_{2+x}] \cdot (7-2x) \text{H}_2\text{O}$ resp. $[(\text{UO}_2)_6(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_2] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Je to vlastně obdoba alternativy II. Rozdíl je pouze v tom, že se nepředpokládá přítomnost dalších kationtů. Je pravděpodobné, že i u alternativy II by šlo pouze o tuhé roztoky s omezenou rozpustností v řadě $\text{Me}^{2+} - \text{H}_3\text{O}^+$.

Sledujeme-li tento problém z hlediska vzniku sharpitu, nabízejí se dvě základní schémata:

a) reakce mezi becquerelitem a CO_3^{2-} — ionty, tj. absorpce CO_2 ze vzduchu nebo přímé působení CO_3^{2-} — iontů v roztoku



což je vlastně sharpit s vyšším obsahem vody, jak ukazuje toto porovnání (váhová procenta)

	7 H ₂ O (teorie)	8 H ₂ O	9 H ₂ O	10 H ₂ O	11 H ₂ O	sharpit (analýza)	sharpit (přepočít na 100 %)
CaO	2,65	2,62	2,60	2,58	2,56	2,70	2,68
UO ₃	81,01	80,33	79,66	79,00	78,35	81,04	80,36
CO ₂	10,39	10,30	10,21	10,13	10,04	10,30	10,21
H ₂ O	5,95	6,75	7,53	8,29	9,05	6,81	6,75

100,00 % 100,00 % 100,00 % 100,00 % 100,00 % 100,85 % 100,00 %

Stejným způsobem může vznikat sharpit z ostatních hydratovaných urananů obecného typu $\text{Me}^{2+} \text{O} \cdot 6 \text{UO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ resp. $\text{Me}_2^+ \text{O} \cdot 6 \text{UO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ — v případě Chervet-Branche jde o vznik sharpitu z billietitu $\text{BaO} \cdot 6 \text{UO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$. O vzniku uhličitanu uranulu blíže neurčeného složení z becquerelitu se zmiňují např. Protas (Protas 1959) a Guillemin a spolupracovníci (Guillemin et al. 1958).

b) reakce mezi ianthinitem $\text{UO}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (Cordfunke et al. 1968), vzdušným kyslíkem a kysličníkem uhličitým, jak jí předpokládají při přeměně ianthinitu v sharpit v muzejních sbírkách Guillemin a spolupracovníci (Guillemin et al. 1958) a jak byla námi podrobně diskutována na jiném místě (Čejka, Urbanec 1974). Ianthinit neobsahující další kationty se přeměnil v uhličitán typu sharpitu o složení odpovídajícímu v podstatě alternativě III.

Všechny procesy, spojené se vznikem sharpitu, probíhají velmi pravděpodobně za normální nebo od ní nepříliš odlišné teploty, o čemž lze usuzovat z hodnot

Tabulka I

Debyeogramy sharpitu

A.S.T.M. 12—164		Neumann 1972	
d (Å)	I	d (Å)	I
11,00	40	7,8	20
7,85	20	6,4	20
6,34	20	5,3	30
5,34	40	4,5	20
4,49	100	4,29	100
4,30	40	3,92	30
3,93	60	3,31	50
3,67	5	2,99	30
3,34	5	2,77	20
3,18	40	2,62	60
2,99	60	2,45	40
2,74	5	2,36	40
2,62	40	2,24	10
2,447	60	2,15	10
2,355	20	2,06	50
2,237	20	2,00	30
2,153	40	1,90	30
2,071	40	1,83	50
1,990	20	1,78	20
1,899	40	1,52	20
		1,50	10
		1,44	10
		1,39	20
		1,35	10
		1,28	20
		1,19	10
		1,18	10

A.S.T.M. 12—164 uvádí hodnoty pro sharpit ze Shinkolobwe [no. 2887 S. Sorbonne. Spectre BJE.B.R.G.G.M.), komůrka 240 mm (typ PS 240, Beaudouin), publikované C. Guilleminem a spolupracovníky (Guillemin et al. 1958). Použité záření není uvedeno. Neumann uvádí hodnoty sharpitu rovněž ze Shinkolobwe, získané na 9 cm Debye-Scherrerově komůrce (Neumann, Bryn 1958).

Poznámky k tabulce II

a) Infračervená spektra byla proměřena na přístroji Perkin-Elmer 225 metodou KBr mikrotablet s použitím mikroiluminátoru.

b) Studovány byly rutherfordin (Shinkolobwe) — věnoval W. W. Pinch (Pinch Mineralogical Museum, Rochester, USA) — vzorky M 1 a M 2; sharpit (Shinkolobwe) — M 22, U. S. National Museum, Smithsonian Institution, Washington, (USNM 115 318, RGM 2767); M 24, Musée de l'Afrique Centrale, Tervuren (RGM 2768); hodnoty pro syntetický schoepit (UO₃·2H₂O) byly použity z práce Z. Urbance, Podmínky vzniku modifikací kysličníku uranového a jeho hydratovaných forem a systematika infračervených spekter těchto fází; kandidátská disertační práce, Ústav jaderného výzkumu ČSAV 1966.

c) Interpretace: ν = valenční vibrace, δ = deformační vibrace, ν rovině skupiny atomů, γ = mimorovinná deformační vibrace. Indexy s = symetrická, as = antisymetrická. Stupnice intenzity: VS = velmi silný, S = silný, M = střední, W = slabý, VW = velmi slabý.

Charakter maxima: o = ostré, b = široké, vb = velmi široké, r = pouhá reflexe, {xxx} = vlnočet je odečten s menší přesností než 0,5 %. Číslování pásů vibrační skupiny CO₃ vychází ze vztahu k vibračním volného iontu s bodovou symetrií D_{3h}. Označení kyslíkových atomů: O_I = v uranylové skupině, O_{II} = ligandové kyslíky v ekvatoriální rovině uranilu.

d) Vlnočty jsou vyjádřeny v cm⁻¹.

e) Studované vzorky rutherfordinu a sharpitu obsahují pravděpodobně malá množství síranů.

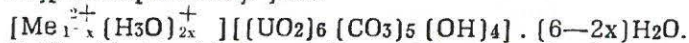
Tabulka II

Infračervená spektra sharpitu, rutherfordinu a syntetického schoepitu

Interpretace	Rutherfordin		Sharpit		Schoepit (synt.)
	M 1	M 2	M 22	M 24	
ν (U—O _{II})	e { 607 VW 638 VW	614 W, o	612 W		445 ± 1/2 W 464 ± 4 VW, r 545 ± 1 M
		635 VW, o	688 VW	691 VW	
ν_4 (CO ₃) — δ	{ [691] r 702 W, o [770] r	678 r 695 r 704 M, o	702 W 759 M, o 773 W, o	705 W 761 M, o 776 W, o	
ν_4 (CO ₃) — δ	781 M, o	781 S, o			
ν_2 (CO ₃) — γ	804 W, o	806 M, o	811 VW, o 825 W, o 845 VW	813 VW, o 825 W, o 845 W	
ν_5 (O _I —U—O _I) nebo δ (U—OH)	{ [940] r	[945] r	913 S	914 S	839 až 40 VW-W 910 až 15 W-VW
ν_{as} (O _I —U—O _I)		981 VS	954 S, o 982 VW [1020] W [1090] VW	953 S, o 982 r 1010 W [1070] VW	960 ± 3 S 1005 ± 5 W
δ (U—OH)	1070 W 1100 M, b	{ [1105] r 1112 W, o 1115 W, b [1160] r	1118 M	[1110] VW	
ν_1 (CO ₃) — ν_5	1112 M, o		{ [1155] r [1190] r 1381 S, o		
ν_3 (CO ₃) — ν_{as}	{ 1415 S, o	1415 S, o	1418 S 1445 M 1455 r	1381 M, o 1418 S 1445 M 1455 r	
ν_3 (CO ₃) — ν_{as}	1503 S	1510 S	1540 VS 1622 M	1540 VS 1622 M	1590 až 95 VW, r 1628 ± 3 M
δ (H ₂ O)	{ 1740 VW, b	1788 W 1830 VW 1900 W, o	1740 W	1740 W	
	1900 VW		2635 VW 3250 J 3150 J r	2635 VW (3200) r	3360 až 70 VW, vb
ν (OH)	{ 3430 M	3435 S	3425 S {3540} rW	3435 S {3540} rW	3540 až 45 M 3590 ± 1 W-VW, o 3625 ± 2 W-VW, o

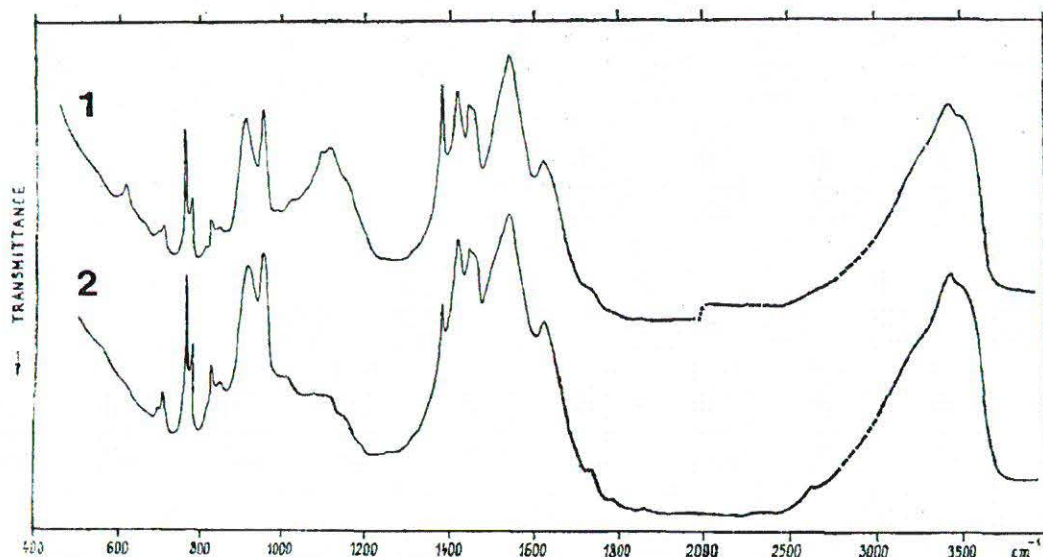
antisymetrické valenční vibrace ν_3 uranylové skupiny, jež se neliší od $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a fází $\text{UO}_3\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ připravených za normální teploty a tlaku v nadbytku kyslíčnicku uhličitého (Urbanec, Čejka 1974). Infračervená spektra sharpitu (obr. 1.), rutherfordinu a syntetického $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jsou uvedena v tab. II.

Na základě provedených úvah a srovnání je možno sharpit obecně formulovat nejpravděpodobněji jako



Z důvodů, které byly uvedeny výše, je oprávněná domněnka, že sharpit obsahuje více vody než odpovídá Mélonově analýze, a že se obsah vody v něm může blížit obsahu vody ve fázích typu becquerelitu, billietitu a konec konců i schoepitu.

Většina sekundárních minerálů uranu je charakterizována vrstevnatou strukturou s uranylovými polyedry ve vrstvách a kationty s molekulární vodou v mezivrstevném prostoru (Povarennych 1966, Povarennych, Bednář 1974). Uran obecně vytváří ve vrstvách tetragonální, pentagonální popř. hexagonální bipyramidy s uranylovými kyslíky ve vrcholech. Koordinační číslo uranu je 6, 7 a 8, koordinační číslo uranylu 4, 5 a 6. V ekvatoriální rovině uranylu jsou rozmístěny ligandy —O_2^- , OH^- , H_2O a monodentátně resp. bidentátně vázané uhličitanové ionty. U rutherfordinu se předpokládá, že v ekvatoriální rovině uranylu je šest kyslíkových atomů, pocházejících ze dvou bidentátně a dvou monodentátně vázaných uhličitanových iontů. Vedle toho se uvažuje i o možnosti tří bidentátně vázaných uhličitanových skupin. U teoreticky bezvodého uhličitanu uranylu jsou pouze kyslíkové atomy z uhličitanových skupin. Naproti tomu u fází $\text{UO}_3\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ se strukturou rutherfordinu (posuzováno na základě rentgenogramů) zůstává zachována submřížka uranu, vedle uhličitanových skupin se v ekvatoriální rovině uranylu objevují kyslíkové atomy O^{2-} i OH^- — ionty. Struktura rutherfordinu zůstává zachována i při relativně vysokém obsahu OH^- — iontů (Čejka, Urbanec 1973). U takových uhličitanových fází má uranyl koordinační číslo šest. U fází vzniklých v hydrotermálních podmínkách se nevyskytují neekvivalentní uhličitanové skupiny na rozdíl od fází vzniklých za normálních podmínek, u nichž se mohou neekvivalentní CO_3^{2-} — skupiny vyskytnout. U fází typu $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, jejichž struktura sice dosud nebyla uspokojivě vysvětlena, se předpokládá existence několika neekvivalentních uranylových skupin (Sobry 1973b, Urbanec, dosud nepublikováno). Není jasné, zda tato neekvivalence vyplývá z existence uranylových skupin s různým koordinačním číslem nebo zůstává koordinační číslo uranylu neměnné a mění se pouze lokální symetrie. Neekvivalenci šesti uranylových skupin při stálém koordinačním čísle uranylu pět zjistil Courtois právě u becquerelitu, který je pro nás zajímavý (Courtois 1968). Jak bylo již výše uvedeno, soudíme na přítomnost neekvivalentních CO_3^{2-} — skupin u fáze v systému $\text{UO}_3\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ se strukturou rutherfordinu, připravené sycením vodné suspence $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kysličníkem uhličitým za normální teploty (Čejka, Urbanec 1973, Urbanec, Čejka 1974). Použitý $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ byl získán oxidací vodné suspence tzv. „fialového hydrátu“, $\text{U}_3\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (syntetického ianthinitu) — přesněji $\text{UO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ (Cordfunke et al. 1968) vzdušným kyslíkem (Čejka 1959, 1960). Z infračerveného spektra sharpitu (Urbanec, Čejka — bude detailně publikováno samostatně), jehož vzorek byl rentgenograficky identifikován J. Lepersonnem, vyplývá, že i v této sloučenině jsou dva typy uranových koordinací. Jedna z nich si zachovává uranylový charakter, podobný jako u $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kdežto druhá má mimorovinné kyslíky značně ovlivněné buď vodíkovou vazbou molekulární vody nebo H_3O^+ — iontů, popř. i přítomností jiných kationtů. Na základě přítomnosti UO_2^{2+} — iontů v molekule lze předpokládat, že i sharpit patří do skupiny vrstevnatých sloučenin, což je v soulase s představou A. S. Povarennycha (Povarennych, Bednář 1974). Rovněž uhličitanové skupiny jsou dvojího typu. Předpokládáme-li symetrii CO_3^{2-} — skupiny nižší než D_{3h} , pak původně dvojnásobně degenerované módy (rovinná deformační vibrace, $\nu_4\text{CO}_3^{2-}$ a antisymetric-



Obr. 1. Infračervené spektrum sharpitu: 1 vzorek M 22
2 vzorek M 24 (podrobnosti viz poznámky k tab. II)

ká valenční vibrace, $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$) jsou rozštěpeny. Vzhledem k tomu, že v infračerveném spektru sharpitu nalézáme v oblasti $\nu_4\text{CO}_3^{2-}$ dvojici dubletů ($691+705\text{ cm}^{-1}$, $761 + 776\text{ cm}^{-1}$) a v oblasti $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$ čtyři pásy ($1381, 1418, 1445, 1540\text{ cm}^{-1}$), lze soudit, že ve struktuře sharpitu jsou dvě strukturně neekvivalentní uhličitanové skupiny s nižší symetrií než D_{3h} . Pás u vlnočtu 1622 cm^{-1} svědčí o přítomnosti molekulární vody. Vlnočty valenčních módů molekulární vody ukazují na dosti silné vodíkové vazby. Nemůžeme vyloučit, že struktura obsahuje i hydroxylové ionty, projevující se absorpčním pásem deformačního modu u 1010 cm^{-1} .

Autoři děkují profesoru J. Lepersonnovi (Musée Royal de l'Afrique Centrale, Tervuren) a dr. J. Whitovi (Smithsonian Institution, U. S. National Museum, Washington) za laskavé poskytnutí vzorků sharpitu ke studiu, profesoru Lepersonnovi za jeho rentgenografickou identifikaci, dr. P. Sainfeldovi (École des Mines, Paris) za informace o francouzském sharpitu, dr. Hw. Bültmannovi za informace o vlastních studovaných materiálech, panu W. W. Pinchovi (Rochester, N. Y.) za vzorky rutherfordinu a paní L. Šourkové (ÚJV Řež) za zhotovení infračervených spekter.

LITERATURA

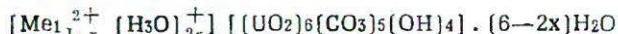
- A.S.T.M. card 12—164 (Sharpite).
 BANAS, M. (1964): Nasturan from the Metamorphic of Snieznik Kłodzki (Sudetes). — Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. géol. géogr. **12**, 169—172.
 BANAS, M. (1965): New site of Pb, Hg and Cu selenides in the Sudetes. — Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. géol. **13**, 267—271.
 BANAS, M. (1966): Products of oxidation of pitchblende from Kletno. — Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. géol. géogr. **14**, 23—26.
 BANAS, M. (1965/1968): soukromé sdělení.
 BRASSEUR, H. (1962): Essai de représentation des oxydes doubles $mX^{2+}O \cdot UO_3 \cdot nH_2O$ par une formule générale. — Bull. Soc. Franç. Minér. Crist. **85**, 242—44.
 BUR'JANOVA, JE. Z. (1972): Opredelitel mineralov urana i torija. 2. vyd., 52 str. — Nedra, Moskva.

- BÜLTEMANN, HW. (1965): Die Uranvorkommen Ellweiler in Rheinland-Pfalz und Menzenschwand im Schwarzwald. — *Erzmetall* **18**, 80—83.
- BÜLTEMANN, HW. (1970): Die Uranlagerstätte Bühlkopf bei Ellweiler. — *Idar-Oberstein, Sonderheft No. 19*, 129—134.
- BÜLTEMANN, HW. (1969): Uranvorkommen im Saar-Nahe-Gebiet. — *Der Aufschluss*, H. 7/8, 216—220.
- BÜLTEMANN, HW. (1972): soukromé sdělení.
- CORDFUNKE, E. H. P. (1969): The chemistry of uranium. 250 str. — Elsevier, Amsterdam.
- CORDFUNKE, E. H. P., FRANKS, G., VLAANDEREN, P. VAN (1968): Preparation and properties of the violet „U₃O₈ hydrate“. — *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 1745—50.
- COURTOIS, A. (1968): Contribution à la connaissance de la cristallographie de l'ion uranyle dans les oxydes d'uranium hydratés. Étude structurale de la curite (3PbO.8UO₃.5H₂O) et de la becquerelite (CaO.6UO₃.11H₂O). 113 str. — Thèse. Faculté des Sciences de l'Université de Nancy.
- ČEJKA, J. (1959): Herstellung von Uranylcarbonat. — *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* **24**, 3180—81.
- ČEJKA, J. (1960): Uhlíčitan uranylu. — *Chem. listy* **54**, 124—128.
- ČEJKA, J., URBANEC, Z. (1974): Alteration of minerals in museum collections I. Problem of alteration of some uranium minerals from the viewpoint of the geochemistry of the system U—O₂—CO₂—H₂O. — *Sborník Národního muzea v Praze, řada B* **30** (1/2), 1—21.
- ČEJKA, J., URBANEC, Z. (1973): Chemie der Uranylcarbonate I. System Rutherfordin — Sharpit — Schoepit. — *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* **38**, 2327—2346.
- FRONDEL, C. (1958): Systematic mineralogy of uranium and thorium. 400 str. — U. S. Geol. Survey Bull. 1064.
- FRONDEL, C., MEYROWITZ, R. (1956): Rutherfordine, diderichite and clarkeite (Studies on uranium minerals XIX.). — *Amer. Mineral.* **41**, 127—133.
- GECEVA, R. V., SAVEL'EVA, K. T. (1956): Rukovodstvo po opredeleniju uranovykh mineralov. 260 str. — Gosgeoltechizdat, Moskva.
- GUILLEMIN, C., VAES, J. F., DESTAS, A. (1958): Minéraux d'uranium du Haut Katanga. 86 str. — Les Amis du Musée Royal du Congo Belge, Tervuren.
- CHERVET, J. (1960): Les minerais uranifères français I, p. II, str. 89—297 [Les minéraux secondaires]. — Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, Presses Universitaires de France.
- CHERVET, J., BRANCHE, G. (1955): Contribution à l'étude des minéraux secondaires d'uranium français. — *Sciences de la Terre* **3**, 1—190.
- KÁŠPAR, J. (1959): Genetické vztahy mezi uhlíčitanu uranylu — liebigitem, uranohalitem a voglitem (syntéza uhlíčitanů III). — *Sborník Vysoké školy chemicko-technologické v Praze*, FAOT 197—210.
- LEPERSONNE, J. (1973): soukromé sdělení.
- MÉLON, J. (1938): La Sharpite, nouveau carbonate d'uranyle du Congo belge. — *Inst. Royal Colon. Belge Bull.* **9** (2) 333—336.
- NEUMANN, H. (1972): soukromé sdělení.
- NEUMANN, H., BRYN, K. Ø. (1958): X-Ray powder pattern for mineral identification. IV. Carbonates. — *Avh. norsk. Vidensk. Akad. Oslo, I. Mat. Naturv. Kl.*, No. 1, 1—15.
- PETERS, J.—M. (1967): Synthèses et étude radiocristallographique d'uranates synthétiques du type oxyde double d'uranyle. — *Mém. Soc. Royale des Sciences de Liège* (5ème série), **14** (3), 1—57.
- POVARENNYCH, A. S. (1966): Kristalloghičeskaja klassifikacija mineral'nych vidov. 548 str. — Naukova dumka, Kiev.
- POVARENNYCH, A. S., BEDNÁŘ, M. (1974): K sistematike uranovykh mineralov. — *Geol. ž.* **34**, 42—53.
- FROTAS, J. (1959): Contribution à l'étude des oxydes d'uranium hydratés. — *Bul. Soc. Franç. Minér. Crist.* **82**, 239—72.
- SAINFELD, P. (1972): soukromé sdělení.
- SOBOLEVA, M. V., PUDOVKINA, I. A. (1957): Mineraly urana. 408 str. — Gosgeoltechizdat Moskva.
- SOBRY, R. (1971): Water and interlayer oxonium in hydrated uranates. — *Amer. Mineral.* **56**, 1065—76.
- SOBRY, R. (1973a): Étude des uranates hydratés I. Propriétés radiocristallographiques des uranates hydratés de cations bivalents. — *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 1515—1524.

- SOBRY, R. (1973b): Études des uranates hydratés II. Examen des propriétés vibrationnelles des uranates hydratés de cations bivalents. — *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 2753—68.
- SOBRY, R., RINNE, M. (1973): A least-squares methods for the identification of resonant groups from NMR powder spectra. Identification of oxonium and hydroxyl ions in hydrated uranates. — *J. Magn. Resonance* **12**, 152—67.
- URBANEC Z.: dosud nepublikováno.
- URBANEC, Z., ČEJKA, J. (1974): Chemie der Uranylcarbonate II. Beitrag zur Frage der Uranylcarbonatbildung unter normalen Bedingungen. — *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* **39**, 2891—910.
- URBANEC, Z., ČEJKA, J.: bude publikováno.
- WHITE, J. S., JR. (1972): soukromé sdělení.

SECONDARY URANIUM MINERALS IN THE COLLECTIONS OF THE NATIONAL MUSEUM IN PRAGUE — III, SHARPITE

The contemporaneous state of knowledge about the mineral sharpite available in the literature has been summarized in this article and a detailed tentative interpretation of the data from published chemical analysis and recorded infrared spectra with regard to the chemical structure of the mineral has been carried out. The authors suggest the most probable formula of sharpite as follows:



The infrared spectra of sharpite interpreted by the authors together with the interplanar spacings following from the debyeograms are given.

Remarks to Table II

a) Infrared spectra were obtained on a Perkin — Elmer 225 instrument. For minute amounts of minerals the method of KBr pressed discs with a microilluminator was employed.

b) M 1, M 2 — Rutherfordine (Shinkolobwe), material from W. W. Pinch (Pinch Mineralogical Museum, Rochester, USA),

M 22 — Sharpite (Shinkolobwe), U. S. National Museum, Smithsonian Institution, Washington (USNM 115 318 — RGM 2767),

M 24 — Sharpite (Shinkolobwe), Musée de l'Afrique Centrale, Tervuren (RGM 2768), Schoepite (synthetic) — data from Urbanec Z., Thesis, Nuclear Research Institute Czechoslov. Acad. Sci., Prague-Řež 1966.

c) Assignment: ν = stretching vibration, δ = deformation vibration (in plane), γ = deformation vibration (out of plane). Indexes: s = symmetric, as = antisymmetric. Intensity: VS = very strong, S = strong, M = middle, W = weak, VW = very weak. Character of maximum: o = sharp, b = broad, vb = very broad, r = reflection, (xxx) = frequencies estimated with accuracy lesser than 0,5 %. The notation of modes of the CO_3^{2-} ions used in this paper is based on Herzberg's convention for free carbonate ion with point symmetry D_{3h} . Oxygen atoms: O_I — primary U — O(I) bonds in UO_2^{2+} groups. O_{II} — secondary U — O(II) bonds, ligand oxygen in the uranyl equatorial plane.

d) Frequencies are given in cm^{-1} .

e) The studied specimens of rutherfordine and sharpite contain probably small amounts of sulphates.

Table I

d — spacings for sharpite

A.S.T.M. 12—164 (Data from Guillemin et al. 1958 on material from Shinkolobwe — no. 2887 S. Sorbonne, Spectrum BJE.B.R.G.G.M); Neumann 1972 (Data from Neumann, Bryn 1958 on material from Shinkolobwe).

Table II

Infrared spectra of sharpite, rutherfordine and synthetic schoepite

Assignment	Rutherfordine		Sharpite		Schoepite (synth.)
	M 1	M 2	M 22	M 24	

Fig. 1

Infrared spectra of sharpite: 1) Sharpite M 22, 2) Sharpite M 24 (For details see remarks to Table II)