

Výskyt vzácného seleničitanu, munakataitu, na haldě dolu Lill v Příbrami (Česká republika)

The occurrence of rare selenate, munakataite, at mine dump of the Lill mine, Příbram (Czech Republic)

JIRÍ SEJKORA¹⁾, PAVEL ČERNÝ²⁾ A PETR ČERNÝ²⁾

¹⁾ Národní muzeum, Václavské náměstí 68, 115 79 Praha 1

²⁾ Gorkého 257, 261 01 Příbram IV

SEJKORA J., ČERNÝ P., ČERNÝ P. (2010): Výskyt vzácného seleničitanu, munakataitu, na haldě dolu Lill v Příbrami (Česká republika). - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 18/2, 87-90. ISSN 1211-0329.

Abstract

The rare Pb-Cu selenate/sulphate, munakataite, was found at mine dump of the mine Lill, the Černojamské ore deposit, Příbram, central Bohemia (Czech Republic). Munakataite forms thin (1 - 3 μm) acicular crystals up to 400 μm in length forming hemispherical aggregates up to 1 mm in size on quartz gangue with brown sphalerite. Munakataite is brittle and its aggregates have staring sky-blue colour. The Fe- and Mn-oxides, tiny gypsum crystals and aggregates of Ca-rich pyromorphite were found in the close association. Chemical analyses of munakataite yielded average composition CaO 0.07 (0.00 - 0.11), PbO 52.52 (49.50 - 53.90), CuO 21.38 (20.47 - 22.25), ZnO 0.13 (0.00 - 0.23), SeO₂ 9.89 (8.24 - 10.77), P₂O₅ 0.07 (0.00 - 0.17), SO₃ 12.12 (11.27 - 13.11), H₂O_{calc.} 4.77, total 100.95 wt. %, corresponding to empirical formula (Pb_{1.89}Ca_{0.01})_{Σ1.90}(Cu_{2.15}Zn_{0.01})_{Σ2.16}[(SO₄)_{1.21}(Se⁴⁺O₃)_{0.71}(PO₄)_{0.01}]_{Σ1.93}(OH)_{4.25} on the basis 6 *apfu*. The find of munakataite at mine dump of the Lill mine is the first occurrence of this rare mineral phase in the Czech Republic and also the first indicia of selenium mineralization in the Březové Hory ore district.

Key words: munakataite, selenate, chemical composition, Lill mine, Příbram, Czech Republic

Úvod

Munakatait byl jako nový minerál s ideálním chemickým vzorcem Pb₂Cu₂(Se⁴⁺O₃)(SO₄)(OH)₄ popsán z dolu Kato u města Munakata (prefektura Fukuoka) v Japonsku (Matsubara et al. 2008). Již dříve však byl uváděn jako nepojmenovaný S-bohatý analog schmiederitu z dolu Condor u La Rioja (Sierra de Cacheuta) v Argentině (Sarp, Burri 1987). Další výskyty munakataitu jsou dosud známy z dolu Kisamori (prefektura Akita) v Japonsku (Matsubara et al. 2008), z Aga Mine a Bird Nest drigt v Otto Mountain (San Bernardino County) v Kalifornii (Kampf et al. 2010), dolu Silver Coin u Valmy (Humboldt County) v Nevadě (Marty et al. 2010), dolu Tonopah-Belmont (Maricopa County) v Arizoně (Marty et al. 2010) a z lokality Mammoth-Saint Anthony mine (Pinal County) také v Arizoně (podle www.mindat.org). S-bohatý schmiederit popsáný z lokality Baccu Locci mine na Sardinii (Campostrini, Gramaccioli 2001) také nepochybně náleží munakataitu.

Charakteristika výskytu

Halda dolu Lill je lokalizována v sz. okrajové části městské zástavby v Příbrami (střední Čechy, Česká republika). Z dolu Lill byl s přestávkami od poloviny 19. století do roku 1964 báňsky prozkoumáván žilný systém černojamského ložiska v severovýchodní části březohorského polymetalického rudního revíru. Základní charakteristika černojamského ložiska je uvedena v práci Plášila et al. (2005). Postupné rozvážení haldy Lill od počátku 90. let 20. století před následující aplanací a zastavěním výrobními a skladovými objekty (2001) poskytlo mineralogicky jedinečný materiál, reprezentující různé paragenetické typy primární i supergenní mineralizace. Postup-

ně probíhající podrobný mineralogický výzkum vzorků shromážděných za období let 1990 - 2001 stále přináší řadu nových poznatků o mineralizaci této části březohorského rudního revíru (Plášil et al. 2009).

V roce 1995 byla při postupném odtěžování haldy dolu Lill zastížena v její střední části partie s materiálem ze svrchních gossanových partií těžených žil. Nalézány zde byly relativně hojně ukázky wulfenitu a pyromorfitu, doprovázené na povrchu vzorků pravděpodobně sub-recentně vzniklými povlaky žlutého jarositu, sytě modrého linaritu, světle modrého serpieritu a aurichalcitu, zeleného brochantitu a drobnými krystaly čirého až mléčně bílého sádrovce. Z rudních minerálů byly v supergenně silně alterované žilovině zjištěny relikty sfaleritu a ojedinele i galenitu. Munakatait zde byl zjištěn pouze na několika vzorcích křemenné žiloviny s tmavě hnědým sfaleritem.

Metodika výzkumu

Povrchová morfologie vzorků byla sledována v dopadajícím světle pomocí optického mikroskopu Nikon SMZ1500, její detaily pak v obrazu sekundárních elektronů na elektronovém scanovacím mikroskopu Jeol JSM-6380 (Přírodovědecká fakulta UK, Praha).

Rentgenová prášková data byla získána pomocí difraktometru HZG4/Arem-Seifert za podmínek: 50 kV, 40 mA, záření CuKα, step-scanning 0.05°/20 s. Pro snížení pozadí záznamu byl připravený vzorek nanesen pomocí acetonu na nosič zhotovený z monokrystalu Si. Získaná data byla vyhodnocena pomocí softwaru ZDS pro DOS (Ondruš 1993).

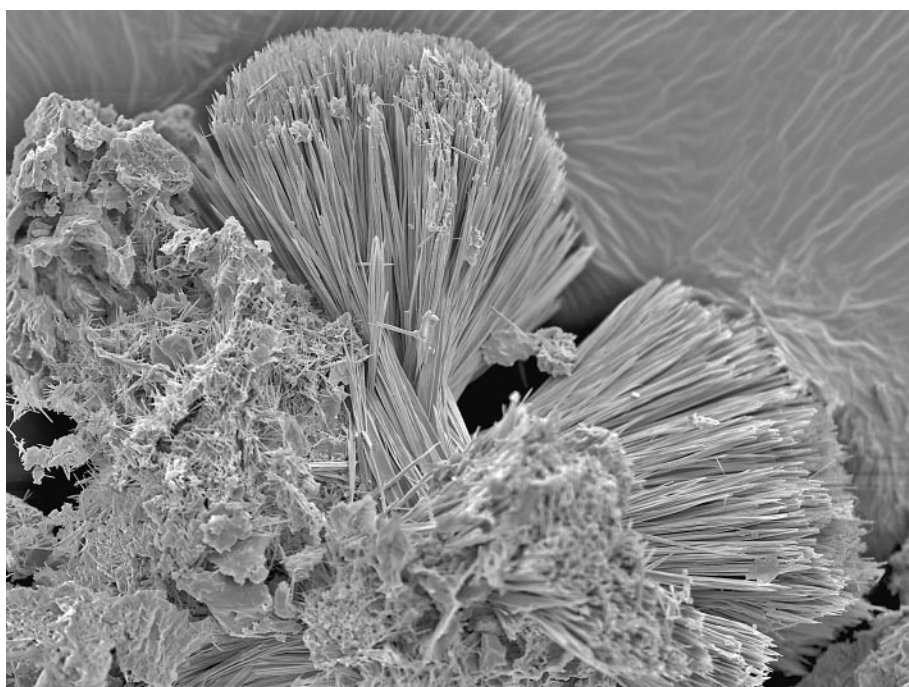
Chemické složení bylo kvantitativně sledováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Camexa SX100 (Pří-

rodovědecká fakulta, MU Brno) za podmínek: vlnově disperzní analýza, napětí 15 kV, proud 10 nA, průměr svazku elektronů 5 μm . Použity byly následující linie a standardy: K α : andradit (Ca, Fe), baryt (S), vanadinit (V), fluorapatit (P), ZnO (Zn); L α : Se (Se), diopas (Cu), InAs (As); L β : baryt (Ba); M α : vanadinit (Pb); M β : Bi (Bi). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulce, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0.02 - 0.05 hm. % pro jednotlivé prvky). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

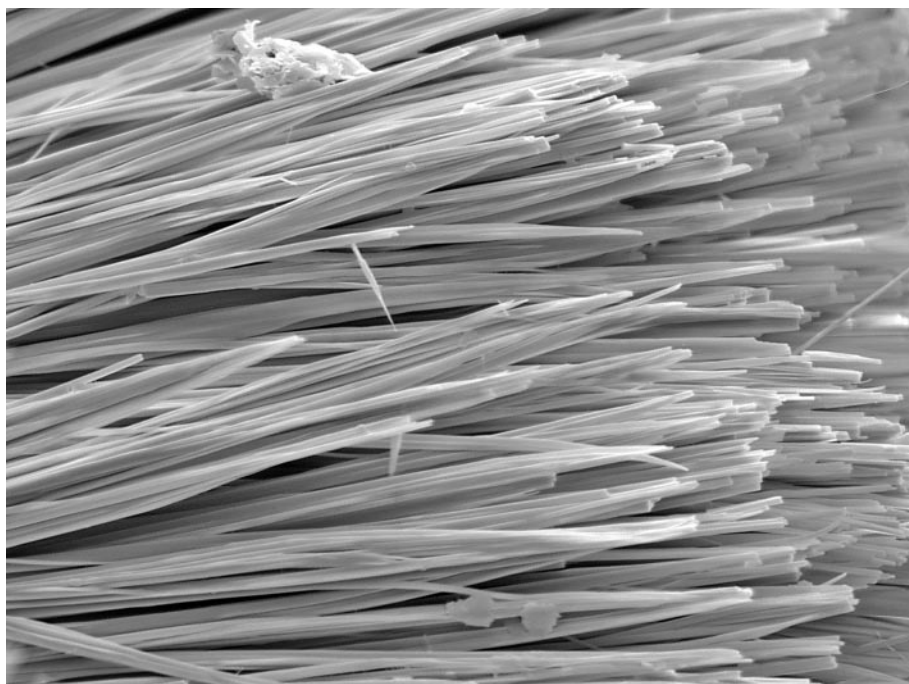
Charakteristika munakataitu

Munakatait byl zjištěn v křemenných žilkách mm mocností s tmavě hnědým sfaleritem prostupujících alterovanou břidličnatou horninu. Munakatait vytváří na trhlinách křemenných žilek relativně hojně, nápadně blankytně

modré, radiálně paprscité polokulovité agregáty o velikosti do 1 mm (obr. 1) tvořené srůstajícími křehkými jehlicovitými krystaly o průměru 1 - 3 μm (obr. 2). Vzácněji byly na vzorcích pozorovány i neuspořádané shluky světleji modrých jehlicovitých krystalů munakataitu o velikosti do 0.3 mm narůstající v drobných dutinách žiloviny. V blízké asociaci byly pozorovány tmavě hnědé až černé beztvaré Fe a Mn oxidy, drobné krystaly sádrovce (do 1 mm) a nevelké žlutavé agregáty Ca-bohatého pyromorfitu, který je munakataitem lokálně zatlačován (obr. 3). Podle pozice munakataitu na studovaných vzorcích a jeho vztahu k Ca-bohatému pyromorfitu předpokládáme jeho vznik v podmínkách supergenní zóny *in-situ*; tj. nejedná se o produkt subrecentního zvětrávání v podmínkách haldového materiálu deponovaného na zemském povrchu jako v případě linaritu, serpieritu a dalších minerálních fází zjištěných ve stejné části haldy dolu Lill.



Obr. 1 Radiálně uspořádané jehlicovité krystaly munakataitu z haldy dolu Lill v Příbrami. SEM foto J. Sejkora, šířka obrázku 220 μm .



Obr. 2 Detail jehlicovitých krystalů munakataitu z haldy dolu Lill v Příbrami. SEM foto J. Sejkora, šířka obrázku 45 μm .

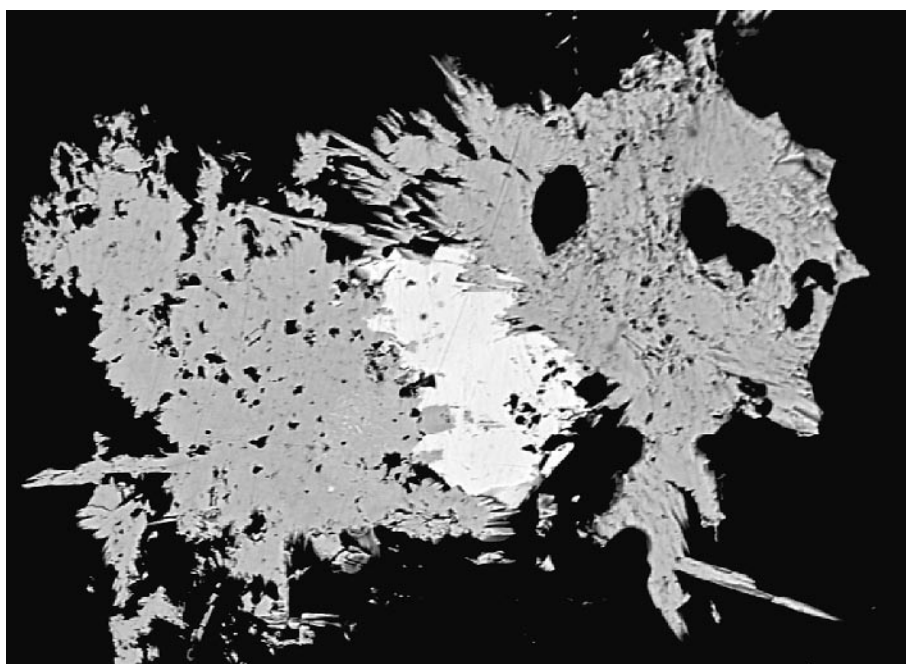
Studium munakataitu z haldy dolu Lill pomocí rentgenových práškových dat poskytlo vzhledem ke zcela minimálnímu množství dostupného materiálu pouze několik nevýrazných difrakčních maxim u 4.9, 4.5 a 3.20 - 3.15 Å, které v principu odpovídají údajům uváděným pro minerály řady schmiederit - munakatait (Effenberger 1987; Matsubara et al. 2008).

Chemické složení studovaného munakataitu z haldy dolu Lill (tab. 1) odpovídá stechiometrii minerálů řady linarit - munakatait - schmiederit (Effenberger 1987; Matsubara et al. 2008; Kampf et al. 2010). Z minoritních prvků byly v kationtových pozicích zjištěny jen nevelké obsahy Ca a Zn do 0.02 *apfu*. V aniontových pozicích se vedle dominantních Se a S lokálně projevují obsahy P do 0.02 *apfu*; obsahy S (1.15 - 1.31 *apfu*) a Se (0.59 - 0.77 *apfu*) se mírně odchylojí od ideálního poměru 1:1. Obdobná SSe_{-1} izomorfie (obr. 4) je uváděna i pro munakatait z dolu Con-

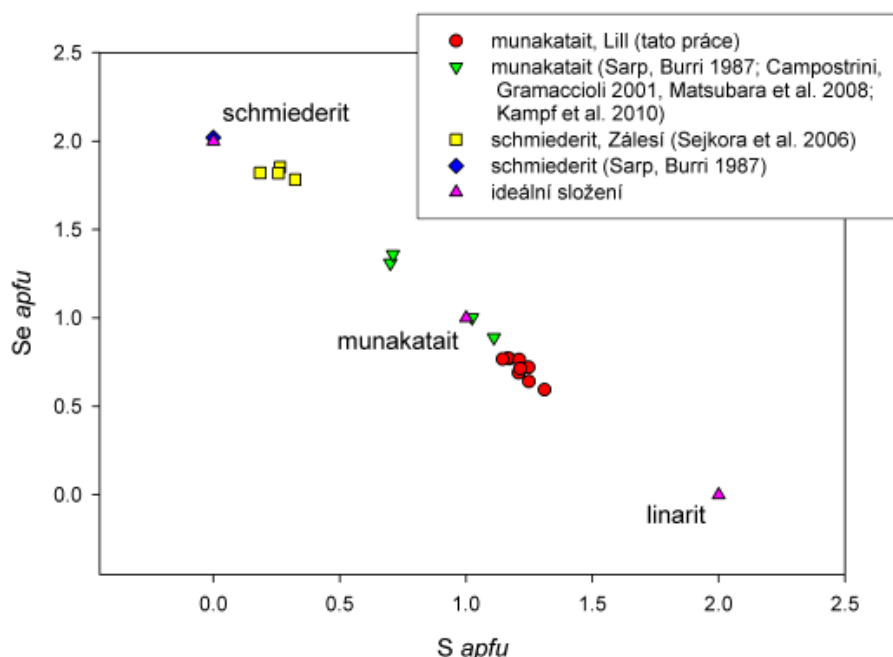
dor v Argentině (Sarp, Burri 1987) a z lokality Otto Mountain v Kalifornii (Kampf et al. 2010). Zvýšené obsahy S ve schmiederitu z ložiska Zálesí v Rychlebských horách uvádějí Sejkora et al. (2006). Průměrný (8 bodových analýz) empirický vzorec munakataitu z haldy dolu Lill je možno vyjádřit na bázi 6 *apfu* jako $(Pb_{1.89}Ca_{0.01})_{\Sigma 1.90}(Cu_{2.15}Zn_{0.01})_{\Sigma 2.16}[(SO_4)_{4.121}(Se^{4+}O_6)_{3.071}(PO_4)_{0.01}]_{\Sigma 1.93}(OH)_{4.25}$.

Závěr

Nález vzácného seleničitanu, munakataitu, na haldě dolu Lill v Příbrami je nejen prvním nálezem tohoto minerálního druhu v České republice, ale i první jasnou indicií dosud nezjištěné přítomnosti primární selenové mineralizace v březohorském polymetalickém revíru. Výskyty primární selenové mineralizace byly dosud uváděny jen z blízkého příbramského uran-polymetalického revíru (Litchleb et al. 2004; Škácha et al. 2009, 2010).



Obr. 3 Krystalické agregáty munakataitu (šedé) zatlačují Ca-bohatý pyromorfit (bílý). Halda dolu Lill v Příbrami. BSE foto J. Sejkora, šířka obrázku 200 μm .



Obr. 4 Graf obsahů S a Se v minerálech řady linarit - munakatait - schmiederit.

Tabulka 1 Chemické složení munakataitu z haldy dolu Lill v Příbrami (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8
CaO	0.07	0.11	0.11	0.08	0.00	0.08	0.11	0.00	0.07
PbO	52.52	52.48	53.90	52.81	52.36	53.16	49.50	53.05	52.88
CuO	21.38	21.56	22.25	21.59	20.47	21.61	21.47	21.44	20.69
ZnO	0.13	0.12	0.20	0.23	0.06	0.16	0.10	0.00	0.15
SeO ₂	9.89	10.77	9.10	8.24	9.78	9.58	10.47	10.74	10.47
P ₂ O ₅	0.07	0.13	0.04	0.00	0.00	0.00	0.08	0.16	0.17
SO ₃	12.12	11.82	12.79	13.11	12.20	12.10	11.39	12.26	11.27
H ₂ O*	4.77	4.72	5.10	4.94	4.54	4.97	4.62	4.58	4.71
total	100.95	101.71	103.49	101.02	99.42	101.65	97.74	102.22	100.40
Ca ²⁺	0.010	0.015	0.016	0.012	0.000	0.011	0.016	0.000	0.010
Pb ²⁺	1.886	1.866	1.887	1.892	1.920	1.904	1.816	1.878	1.927
Cu ²⁺	2.155	2.151	2.185	2.170	2.106	2.171	2.210	2.130	2.116
Zn ²⁺	0.013	0.012	0.019	0.023	0.006	0.016	0.010	0.000	0.015
Σ kationt	4.064	4.044	4.106	4.097	4.032	4.102	4.052	4.008	4.068
Se ⁴⁺	0.715	0.770	0.641	0.594	0.722	0.690	0.773	0.765	0.767
P ⁵⁺	0.008	0.015	0.005	0.000	0.000	0.000	0.010	0.017	0.020
S ⁶⁺	1.213	1.171	1.248	1.309	1.247	1.208	1.165	1.210	1.145
Σ aniont	1.936	1.956	1.894	1.903	1.968	1.898	1.948	1.992	1.932
OH	4.245	4.158	4.423	4.385	4.124	4.410	4.200	4.018	4.254

mean - průměr z 8 bodových analýz; obsahy H₂O* vypočteny na základě vyrovnání náboje; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi 6 apfu

Poděkování

Předložená práce je součástí projektu DE07P04OMG003 finančně podpořeného Ministerstvem kultury ČR. Milou povinností autorů je poděkovat za spolupráci při studiu na elektronovém mikroanalýzátoru R. Škodovi z Přírodovědecké fakulty, Masarykova univerzita v Brně.

Literatura

- Campostrini I., Gramaccioli C. M. (2001): Selenium-rich secondary minerals from the Baccu Locci mine (Sardinia, Italy). - *N. Jb. Miner. Abh.* **177**, 37-59.
- Effenberger H. (1987): Crystal structure and chemical formula of schmiederite, Pb₂Cu₂(OH)₄(SeO₄)(SeO₃), with a comparison to linarite, PbCu(OH)₂(SO₄). - *Mineral. Petrol.* **36**, 3-12.
- Kampf A. R., Mills S. J., Housley R. M. (2010): The crystal structure of munakataite, Pb₂Cu₂(Se⁴⁺O₃)(SO₄)(OH)₄, from Otto Mountain, San Bernardino County, California, USA. - *Miner. Mag.* **74**, 991-998.
- Litochleb J., Sejkora J., Šrein V. (2004): Selenidy z ložiska Bytíz (příbramský uran-polymetalický revír). - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **12**, 113-123.
- Marty J., Kampf A., Housley R., Mills S., Weiss S. (2010): Seltene neue Tellurminerale aus Kalifornien, Utah, Arizona und New Mexico (USA). - *Lapis* **35**, 12, 42-51.
- Matsubara S., Mouri T., Miyawaki R., Yokoyama K., Nakahara M. (2008): Munakataite, a new mineral from the Kato mine, Fukuoka, Japan. - *J. Mineral. Petrol. Sci.* **103**, 327-332.
- Ondruš P. (1993): ZDS - A computer program for analysis of X-ray powder diffraction patterns. - *Materials Science Forum*, 133-136, 297-300, EPDIC-2. Enche-de.
- Plášil J., Sejkora J., Litochleb J., Goliáš V. (2005): Nález minerálu blízkého andoritu (tzv. „mineral F“) v asociaci s diaforem a dalšími minerály Pb-Ag-Sb na haldě dolu Lill (Černojské ložisko), Příbram. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **13**, 187-192.
- Plášil J., Sejkora J., Litochleb J., Škacha P. (2009): Výskyt vzácného Ag-Hg sulfidu - imiteritu - v materiálu z haldy dolu Lill (černojské ložisko), březohorský rudní revír, Česká republika. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **17/2**, 62-68.
- Pouchou J. L., Pichoir F. (1985): "PAP" (φρZ) procedure for improved quantitative microanalysis. - In: *Microbeam Analysis* (J. T. Armstrong, ed.). San Francisco Press, San Francisco, 104-106.
- Sarp H., Burri G. (1987): Etude de la schmiederite de la mine Condor, La Rioja (Sierra de Cacheuta) Argentine, un selenate et selenite hydrate de plomb et du cuivre. - *Schweiz. miner. petrograph. Mitt.* **67**, 3, 219-223.
- Sejkora J., Škoda R., Pauliš P. (2006): Selenium mineralization of the uranium deposit Zálesí, the Rychlebské hory Mts., Czech Republic. - *Mineral. Polonica, Spec. Papers* **28**, 196-198.
- Škacha P., Sejkora J., Litochleb J., Hofman P. (2009): Výskyt cuprostibitu v příbramském uran-polymetalickém revíru (šachta 16, Příbram - Háje), Česká republika. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **17/1**, 73-78.
- Škacha P., Vlček V., Sejkora J., Plášil J., Goliáš V. (2010): Compositional trends in hakite, possible discrepancies from ideal structure. - *Acta mineral.-petrograph., Abstract Series* **6**, 725.