

Agardit-(Ce) ze supergenní zóny ložiska Vrančice u Příbrami (Česká republika)

Agardite-(Ce) from supergene zone of the Vrančice ore deposit near Příbram, Czech Republic

JÍŘÍ SEJKORA¹⁾, VLASTIMIL TOEGEL²⁾ A PETR PAULIŠ³⁾

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

²⁾ Medlov 251, 783 91 Uničov

³⁾ Smíškova 564, 284 01 Kutná Hora

SEJKORA J., TOEGEL V., PAULIŠ P. (2008): Agardit-(Ce) ze supergenní zóny ložiska Vrančice u Příbrami (Česká republika). - *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **16/2**, 217-220. ISSN: 1211-0329.

Abstract

Samples containing agardite-(Ce) were found in remnants of mine dumps of abandoned ore deposit Vrančice near Příbram, central Bohemia, Czech Republic. Agardite-(Ce) forms radial light green aggregates up to 1 mm in size associated with chrysocolla. Its individual acicular light greenish crystals up to 50 - 200 μm in length are transparent with vitreous luster. Agardite-(Ce) is hexagonal, space group $P6_3/m$, the unit-cell parameters refined from X-ray powder data are: $a = 13.564(3)$, $c = 5.895(2)$ Å, $V = 939.3(4)$ Å³. Chemical analyses yielded the average composition CuO 45.24, CaO 2.24, FeO 0.98, PbO 0.21, Y₂O₃ 1.72, Nd₂O₃ 1.31, Sm₂O₃ 0.47, La₂O₃ 1.13, Ce₂O₃ 2.65, SiO₂ 1.65, As₂O₅ 26.49, P₂O₅ 2.02, H₂O (10.59), F 0.20, O=F -0.08, total (96.83) wt. %, corresponding to empirical formula $(\text{Ca}_{0.42}\text{Ce}_{0.17}\text{Y}_{0.16}\text{Fe}_{0.14}\text{Nd}_{0.08}\text{La}_{0.07}\text{Sm}_{0.02}\text{Pb}_{0.01})_{\Sigma 1.07}\text{Cu}_{5.96}[(\text{AsO}_4)_{4.184}(\text{AsO}_3\text{OH})_{0.57}(\text{PO}_4)_{0.30}(\text{SiO}_4)_{0.29}\Sigma 3.00][(\text{OH})_{5.73}\text{F}_{0.11}\Sigma 5.84] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ on the basis of $(\text{As}+\text{P}+\text{Si}) = 3$ apfu.

Key words: agardite-(Ce), mixite-group minerals, chemical composition, X-ray powder data, Vrančice ore deposit, Czech Republic

Charakteristika výskytu

Polymetalické (Pb, Zn, Ag, U) ložisko Vrančice u Příbrami je lokalizováno na úbočí kóty Vraneč, asi 1 km j. od Milína, z. od silnice Milín - Písek a severně od obcí Vrančice a Životice. Počátek těžby na ložisku není znám, první písemné zprávy z roku 1563 již popisují stará důlní díla a několik šachet a štol v provozu. Po vyčerpání přepovrchových částí bylo ložisko v roce 1632 opuštěno. Novodobý průzkum a těžba na ložisku probíhaly v letech 1947 - 1991, vyraženo zde bylo několik šachet, z nichž nejvýznamnější byla hlavní těžební jáma Alexandr.

Výskyty velmi pozoruhodné supergenní mineralizace byly zjištěny v 80. letech 20. století (Mrázek, Švihnos 1980, 1982) na středověkých haldách lokalizovaných nad dolem Alexandr na úbočí a hřebenu kóty Vraneč v oblasti povrchových výchozů nejvýznamnější vrančické rudní struktury - žíly Pošepný.

Nově studovaný materiál byl nalezen v roce 2004 na rozsáhlejších obvalech na hřebenu vrchu (obr. 1), cca 350 m severovýchodně od vlastní kóty 608 m Vraneč (1.1 km ssv. od obce Vrančice). Vzorky byly odebrány asi 50 m nad přístupovou asfaltovou cestou v největší pince o průměru 8 m a hloubce 3 m. Spolu s nimi byly nalezeny agregáty chalkozínu o velikosti do 15 - 20 cm. Hojně zde byly i vzorky s povlaky chrysokolu a nalezeny byly i drobné krystaly jodargyritu, vésgniéit a

malachit. Na základě prvních předběžných chemických analýz Sejkora (2007) ne zcela správně zmiňuje tento nález jako výskyt „minerálu blízkého agarditu-(Y)“.

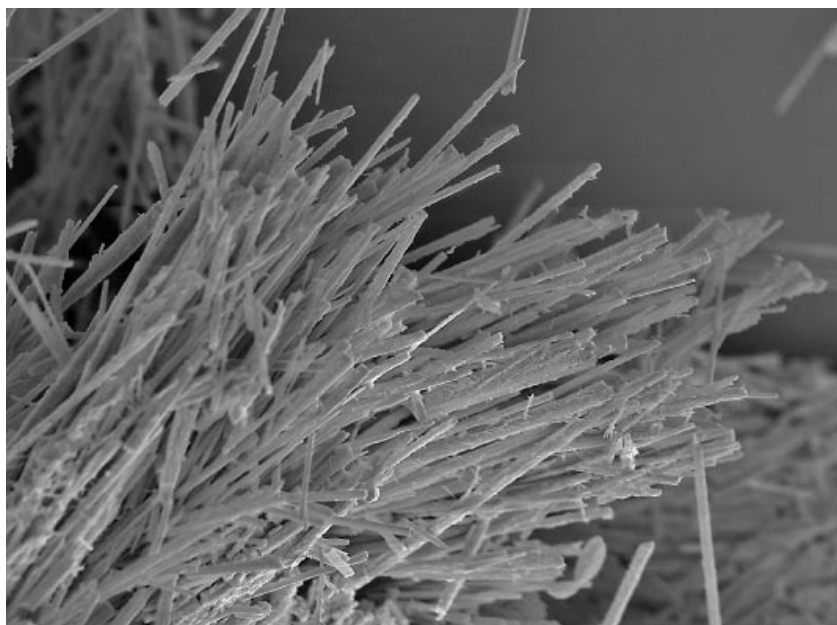
Agardit-(Ce) zde byl zjištěn v několika fragmentech supergenně silně alterované a místy hematizované horniny se zrní bílého křemene a nehojnými agregáty drobně lupenitého ocelově šedého hematitu. Popisovaná hornina obsahuje místy hojné dutiny o velikosti od mm do 1 cm, povrch dutin i trhlin v hornině je potažen slabými povlaky



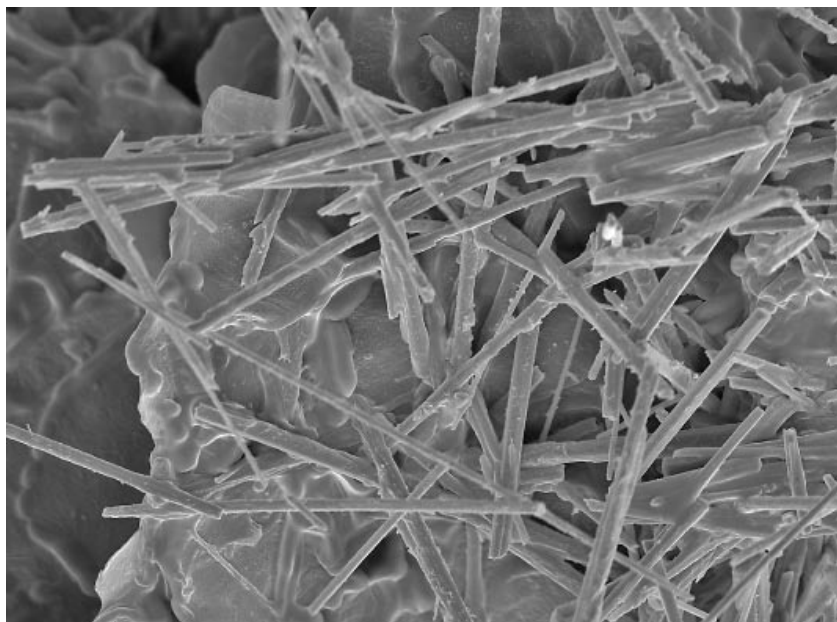
Obr. 1 Středověké obvaly na hřebenu kóty Vraneč, Vrančice u Příbrami. Foto J. Sejkora, 2007.



Obr. 2 Zelený radiálně paprscitý agregát agarditu-(Ce), narůstající na bělavý chryzokol, Vrančice u Příbrami. Šířka obrázku 2 mm. Foto J. Sejkora.



Obr. 3 Část radiálně paprčitého agregátu agarditu-(Ce), Vrančice u Příbrami. SEM foto JEOL JSM-6380, šířka obrázku 160 μm . Foto J. Sejkora.



Obr. 4 Jehlicovité krystaly agarditu-(Ce) narůstající na agregáty chryzokolu, Vrančice u Příbrami. SEM foto JEOL JSM-6380, šířka obrázku 140 μm . Foto J. Sejkora.

bělavého až světle modrého chryzokolu. Agardit-(Ce) byl zjištěn pouze v několika dutinách o velikosti do 4 mm, jeho radiálně paprskité světle zelené agregáty (obr. 2) o průměru do 1 mm narůstají na ledvinité až polokulovité agregáty chryzokolu. Jednotlivé jehlicovité krystaly agarditu-(Ce) o délce 50 - 200 μm (obr. 3 a 4) jsou průhledné, světle nazelenalé a vykazují intenzivní skelný lesk.

Rentgenová prášková data

Rentgenová prášková data studovaného agarditu byla získána pomocí difraktometru HZG4/Arem-Seifert za podmínek: 50 kV, 40 mA, záření $\text{CuK}\alpha$, step-scanning $0.05^\circ/12$ s. Pro snížení pozadí záznamu byl práškový preparát nanesen pomocí etanolu na nosič zhotovený z monokrystalu Si. Získaná data byla vyhodnocena pomocí softwaru ZDS pro DOS (Ondruš 1993) za použití profilové funkce Pearson VII. Rentgenová prášková data studované fáze z Vrančic (tab. 1) jsou blízká datům publikovaným pro As a REE-dominantní minerály skupiny mixitu. Zjištěná data byla indexována na základě teoretického záznamu vypočteného programem Lazy Pulverix (Yvon et al. 1977) z krystalových strukturních dat Ca bohatého agarditu-(Y), publikovaných v práci Aruga a Nakai (1985).

Parametry základní cely studovaného agarditu-(Ce) byly vypřesněny z rentgenových práškových dat pomocí programu Burnhama (1962). Nižší hodnoty mřížkových parametrů ve srovnání s publikovanými daty pro tuto minerální fázi (tab. 2) jsou pravděpodobně vyvolány zvýšenými obsahy Ca a Y. Pro synteticky připravený agar-

dit-(Y) uvádějí Frost et al. (2005) objem cely 934 $\text{\AA}^3$, pro Ca bohatý zálesit ze Zálesí byla zjištěna hodnota 938 $\text{\AA}^3$ (Sejkora et al. 1999). Vzhledem k širokému rozsahu izomorfie v A- (REE-Y, Ca, Pb apod.) a T-pozici obecného vzorce (As-P, Si) však nelze na základě rentgenových práškových dat ani vypřesněných mřížkových parametrů jednotlivé členy skupiny mixitu zcela jednoznačně rozlišit (Olmi et al. 1991; Sejkora, Šrein 1996; Frost et al. 2005).

Tabulka 3 Chemické složení agarditu-(Ce) (v hm. %)

	průměr	1	2	3
CuO	45.24	46.07	45.39	44.24
CaO	2.24	2.19	2.38	2.16
FeO	0.98	1.13	0.88	0.94
PbO	0.21	0.21	0.26	0.17
Y_2O_3	1.72	1.68	1.70	1.77
Nd_2O_3	1.31	1.33	1.39	1.22
Sm_2O_3	0.47	0.50	0.47	0.45
La_2O_3	1.13	1.13	1.14	1.13
Ce_2O_3	2.65	2.87	2.60	2.48
SiO_2	1.65	1.96	1.58	1.41
As_2O_5	26.49	26.01	26.53	26.94
P_2O_5	2.02	2.20	1.97	1.89
$\text{H}_2\text{O}_{\text{calc.}}$	10.59	10.77	10.69	10.29
F	0.20	0.21	0.20	0.19
O=F	-0.08	-0.09	-0.08	-0.08
total	96.83	98.18	97.10	95.19
Cu^{2+}	5.956	5.992	6.009	5.865
Ca^{2+}	0.419	0.403	0.447	0.407
Fe^{2+}	0.143	0.163	0.129	0.137
Pb^{2+}	0.010	0.010	0.012	0.008
ΣA^{2+}	0.572	0.576	0.588	0.552
Y^{3+}	0.159	0.154	0.159	0.165
Nd^{3+}	0.082	0.082	0.087	0.077
Sm^{3+}	0.019	0.019	0.019	0.018
La^{3+}	0.073	0.072	0.074	0.073
Ce^{3+}	0.169	0.181	0.167	0.159
$\Sigma \text{Y+REE}$	0.502	0.508	0.505	0.492
Si^{4+}	0.287	0.337	0.276	0.248
As^{5+}	2.414	2.342	2.431	2.472
P^{5+}	0.298	0.321	0.293	0.280
Σaniont	3.000	3.000	3.000	3.000
H^+	12.312	12.369	12.497	12.046
F^-	0.111	0.114	0.111	0.108
$(\text{AsO}_3\text{OH})^{2-}$	0.572	0.576	0.588	0.552
$((\text{As,P})\text{O}_4)^{3-}$	2.141	2.087	2.136	2.200
$(\text{OH})^-$	5.733	5.785	5.910	5.504
$\text{OH}+\text{F}$	5.844	5.899	6.021	5.611
H_2O	3.003	3.004	2.999	2.995

průměr tří bodových analýz a jednotlivé analýzy (1-3); přepočet na bázi (As+P+Si) = 3 *apfu*; $\text{H}_2\text{O}_{\text{calc.}}$, $(\text{AsO}_3\text{OH})^{2-}$, $((\text{As,P})\text{O}_4)^{3-}$, (OH) a H_2O počítáno na základě nábojové bilance a obsahu v ideálním vzorci $(\text{A}^{2+}_x \text{A}^{3+})\text{Cu}_6(\text{AsO}_3\text{OH})_x(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Tabulka 1 Rentgenová prášková data agarditu-(Ce)

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$d_{\text{obs.}}$	l/l_o	$d_{\text{calc.}}$
1	0	0	11.741	100	11.747
1	2	0	4.445	47	4.440
3	0	0	3.918	29	3.916
1	2	1	3.548	18	3.547
2	2	0	3.390	23	3.391
3	1	0	3.257	18	3.258
2	2	1	2.937	33	2.939
4	0	0			2.937
1	3	1	2.850	6	2.852
2	3	0	2.698	17	2.695
4	1	0	2.563	23	2.563
2	1	2	2.4568	19	2.4557
1	2	2			2.4557
2	2	2	2.2206	9	2.2246
5	0	1	2.1850	4	2.1824
5	1	0	2.1094	5	2.1098
4	0	2	2.0821	3	2.0804
2	4	1	2.0765	3	2.0775
4	3	0	1.9319	4	1.9312
1	2	3	1.7982	2	1.7969
3	3	2	1.7921	3	1.7938
4	2	2	1.7729	3	1.7733
2	4	2			1.7733

Tabulka 2 Parametry základní cely agarditu-(Ce) (pro hexagonální prostorovou grupu $P6_3/m$)

		A	T	a	c	V
Vrančice	tato práce	Ca, Ce, Y, Fe...	As, P, Si	13.564(3)	5.895(2)	939.3(4)
Grube Clara	Walenta, Theye (2004)	Ce, Ca, La, Nd...	As, Si	13.59(2)	5.89(1)	942.1
synt.	Frost et al. (2005)	Ce	As	13.683(3)	5.929(2)	961.4(3)

A a T: pozice obecného vzorce $\text{ACu}_6(\text{TO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Chemické složení

Chemické složení agarditu z Vrančic (tab. 3) bylo kvantitativně sledováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta, MU Brno) za podmínek: vlnově disperzní analýza, napětí 15 kV, proud 4 nA, průměr svazku 0.7 μm , standardy: andradit (Ca, Fe), vanadinit (Pb), fluorapatit (P, F), diopas (Cu), sanidin (Si, Al), InAs (As), YAG (Y), CeAl_2 (Ce), NdF_3 (Nd), SmF_3 (Sm) a LaB_6 (La). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985). Nižší sumy chemických analýz jsou pravděpodobně vyvolány minimálními rozměry analyzovaných jehlicovitých krystalů.

Chemické složení agarditu jako minerálu skupiny mixitu lze vyjádřit obecným vzorcem $\text{ACu}_6(\text{TO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Na základě obsazení A- a T- pozic obecného vzorce jsou definovány jednotlivé minerální druhy této skupiny. V A-pozici strukturního vzorce je možná široká izomorfie - zjištěny zde byly obsahy Bi, Al, Y a REE, Ca, Pb a menší míře i Fe a dalších prvků, v aniontové T-pozici se izomorfne zastupují především As a P a v menší míře i Si a další prvky (Olmi et al. 1991).

Ve strukturní pozici A studovaného minerálu z Vrančic vždy převládá $\Sigma\text{REE}+\text{Y}$ (0.49 - 0.51 *apfu*) nad Ca (0.40 - 0.45 *apfu*), jedná se tedy jednoznačně o agardit. Vzhledem k tomu, že mezi REE+Y vždy mírně převládá Ce (0.16 - 0.18 *apfu*) nad Y (0.15 - 0.17 *apfu*) i dalšími REE prvky, je nutné tento minerál podle Levinsonova (1966) pravidla označit názvem agardit-(Ce). V aniontové T pozici vzorce As se zjištěnými obsahy 2.34 - 2.47 *apfu* převládá nad P (0.28 - 0.32) a Si (0.25 - 0.34 *apfu*). Část As (tab. 3) pravděpodobně vystupuje ve formě $(\text{AsO}_3\text{OH})^{2-}$ skupiny, obdobně jak bylo zjištěno i Ca-dominantních členů skupiny mixitu (Sejkora et al. 1999, 2005). Empirický vzorec agarditu-(Ce) lze vyjádřit (průměr 3 bodových analýz) na bázi $(\text{As}+\text{P}+\text{Si}) = 3$ *apfu* jako $(\text{Ca}_{0.42}\text{Ce}_{0.17}\text{Y}_{0.16}\text{Fe}_{0.14}\text{Nd}_{0.08}\text{La}_{0.07}\text{Sm}_{0.02}\text{Pb}_{0.01})_{\Sigma 1.07}\text{Cu}_{5.96}[(\text{AsO}_4)_{1.84}(\text{AsO}_3\text{OH})_{0.57}(\text{PO}_4)_{0.30}(\text{SiO}_4)_{0.29}\Sigma 3.00](\text{OH})_{5.73}\text{F}_{0.11}\Sigma 5.84 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Závěr

Agardit-(Ce) je prvním nálezem REE minerálu v supergenní zóně ložiska Vrančice a současně prvním spolehlivě analyticky potvrzeným výskytem tohoto vzácného minerálního druhu v České republice.

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat za spolupráci při studiu R. Škodovi (elektronová mikroanalýza - Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Brno) a M. Mazuchovi (elektronová mikroskopie - Přírodovědecká fakulta, Karlova univerzita, Praha). Předložená práce vznikla v rámci projektů DE07P04OMG004 a MK00002327201, finančně podpořených Ministerstvem kultury ČR.

Literatura

- Aruga A., Nakai I. (1985): Structure of Ca-rich Agardite, $(\text{Ca}_{0.40}\text{Y}_{0.31}\text{Fe}_{0.09}\text{Ce}_{0.06}\text{La}_{0.04}\text{Nd}_{0.01})\text{Cu}_{6.19}[(\text{AsO}_4)_{2.42}(\text{HASO}_4)_{0.49}](\text{OH})_{6.38} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. - *Acta Cryst.* **C41**, 161-163.
- Burnham Ch. W. (1962): Lattice constant refinement. - *Carnegie Inst. Washington Year Book* **61**, 132-135.
- Frost R. L., McKinnon A. R., Williams P. A., Erickson K. L., Weier M. L., Leverett P. (2005): Studies of natural and synthetic agardites. - *N. Jb. Miner. Abh.* **181**, 11-19.
- Levinson A. A. (1966): A system of nomenclature for rare-earth minerals. - *Amer. Mineral.* **51**, 152-158.
- Mrázek Z., Švihnos I. (1980): Nové minerály z Vrančic. - *Čas. Mineral. Geol.* **25**, 1, 95-96.
- Mrázek Z., Švihnos I. (1982): Nové minerály z Vrančic II. - *Čas. Mineral. Geol.* **27**, 2, 206.
- 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.
- Olmi F., Sabelli C., Trosti Ferroni R. (1991): A contribution to the crystal chemistry of mixite group minerals from Sardinia (Italy). - *N. Jb. Miner. Mh.*, 487-499.
- Pouchou J. L., Pichoir F. (1985): „PAP” procedure for improved quantitative microanalysis. - *Microbeam Analysis* **20**, 104-105.
- Sejkora J. (2007): Minerály skupiny mixitu z lokalit v České republice. - *Minerál* **15**, 5, 410-415.
- Sejkora J., Novotný P., Novák M., Šrein V., Berlepsch P. (2005): Calciopetersite from Domašov nad Bystřicí, northern Moravia, Czech Republic, a new mineral species of the mixite group. - *Can. Mineral.* **43**, 1393-1400.
- Sejkora J., Řídkošil T., Šrein V. (1999): Zálesiite, a new mineral of the mixite group, from Zálesí, Rychlebské hory Mts., Czech Republic. - *N. Jb. Miner. Abh.* **175**, 105-124.
- Sejkora J., Šrein V. (1996): Příspěvek ke krystalochemii mixitu z lokalit v Českém masívu. - *Zprávy o geol. Výzk. v R.* 1995, 153-155.
- Walenta K., Theye T. (2004): Agardit-(Ce) von der Grube Clara im mittleren Schwarzwald. - *Aufschluss* **55**, 17-23.
- Yvon K., Jeitschko W., Parthé E. (1977): Lazy Pulverix, a computer program for calculation X-ray and neutron diffraction powder patterns. - *J. Appl. Cryst.* **10**, 73-74.