

Fosforeskující whewellit z Mostecké pánve (Česká republika)

Phosphorescent whewellite from the Most Basin, Czech Republic

VLADIMÍR ŽÁČEK¹⁾, ZDENĚK DVOŘÁK²⁾, RADEK ŠKODA³⁾, FRANTIŠEK LAUFEK¹⁾ A JAROSLAV MRÁZ⁴⁾

¹⁾Česká geologická služba, Klárov 3, 118 21 Praha 1

²⁾Doly Bílina, ul. 5. května 213, 418 29 Bílina

³⁾Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Kotlářská 2, 611 37 Brno

⁴⁾Státní zdravotní ústav, Šrobárova 48, 100 42 Praha 10

ŽÁČEK V., DVOŘÁK Z., ŠKODA R., LAUFEK F., MRÁZ J. (2008): Fosforeskující whewellit z Mostecké pánve (Česká republika). - Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) **16/2**, 208-211. ISSN: 1211-0329.

Abstract

Both yellow and white whewellite from the Most Basin (brown coal basin of Neogene age in the NW of Czech Republic) is strongly fluorescent and phosphorescent in long-wave ultraviolet light. Whewellite crystals display in UVA light intense green-yellow fluorescence (wavelength 366 nm) and subsequent phosphorescence (green-yellow glow) which is observable at least 15 - 20 seconds after irradiation. Less pronounced phosphorescence is observable also after the irradiation by UVC light (wavelength 254 nm) and even after the illumination by common artificial light. Whewellite from the Kladno Coal Basin (also Czech Republic) is not luminescent. Chemical composition and lattice parameters of both luminescent whewellite from the Most Basin and non-luminescent from the Kladno Basin are nearly identical.

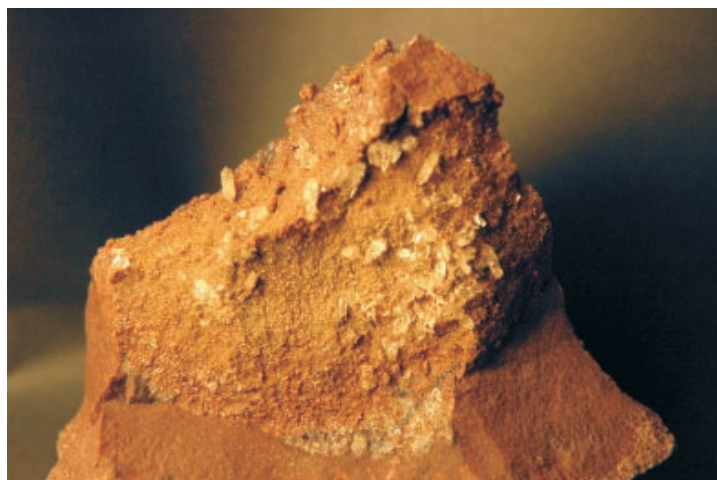
Key words: whewellite, fluorescence, phosphorescence, Bílina, Most Basin, Czech Republic

Úvod

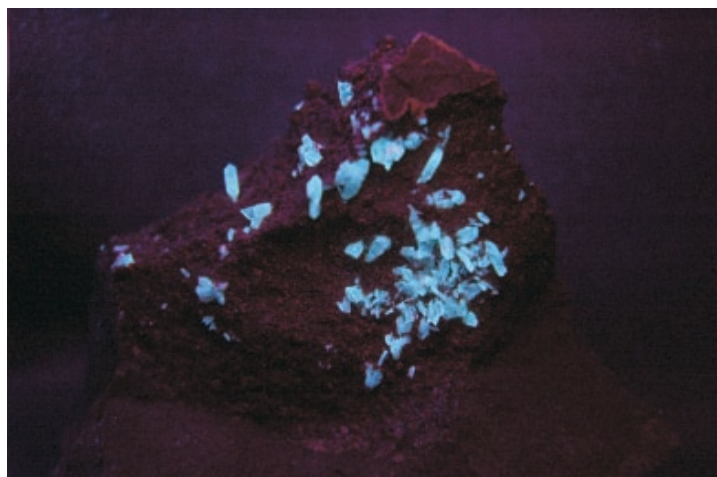
Whewellit byl prvně nalezen v Mostecké (Severočeské hnědouhelné) pánvi při hloubení jámy dolu Venuše u Kolobřže v šedých jílech v hloubce 110 - 120 m. Tvořil ploché radiálně paprscité agregáty o průměru do 6 cm připomínající sádrovec (Becke 1898). V roce 1899 byl nalezen také na trhlinách pelosideritových konkrécí pocházejících z hloubení větrné jámy dolu Julius II u Kopist (Becke 1908) a zejména pak na dole Guttman v Lomu u Mostu v roce 1910. Krystaly byly bezbarvé nebo medově hnědé a jejich morfoloii podrobně popsal Ježek (1908, 1911). Přes obrovský rozvoj těžby hnědého uhlí během 20. století nebyl potom whewellit v Mostecké pánvi zjištěn po dlouhých 76 let.

Až v roce 1987 objevili důlní geologové na Dole Bílina pelosideritové konkrce, které obsahovaly whewellit (Brus, Dvořák 1989; Bouška, Dvořák 1997). V letech 1997 - 1998 byly na dole Bílina nálezy whewellitu čtenější a whewellit se vyskytl prvně v roce 1996 a pak epizodicky i v dalších letech také v lomu v Kopistech u Mostu (Dvořák, Žáček 1999).

Whewellit z povrchového velkolomu u Bíliny byl nalezen v dutinách (septáriích) rozpukavých pelosideritových konkrécí, které vystupují v jílech s uhelnými proplásky při bázi uhelné sloje. Whewellit byl jen v některých konkrécích, velká většina byla bez mineralizace nebo pouze s povlaky sideritu. Krystaly z Bíliny jsou 1 - 12



Obr. 1 Skupina tabulkovitých až 1 cm dlouhých krystalů whewellitu vínově žluté barvy nasedajících na bradavčité siderit v dutině pelosideritové konkrce. Velkolom Bílina.



Obr 1a Výrazná fluorescence whewellitu téhož vzorku v dlouhovlnném UV záření. Patrně vlivem delší expozice došlo k posunu barev do fialova. Foto V. Žáček.

mm velké, bezbarvé, vínově až medově žluté a mají tabulkovitý až čočkovitý habitus (obr. 1, 2). V labyrintu některých pelosideritových konkréci jich nasedaly desítky až stovky na jemně bradavčitý siderit, takže skládaly až souvislé krystalické kůry whewellitů (obr. 3). V některých konkrécích byly krystalky více nebo méně korodované, z některých zbyly jen reliktky. Doprovodná mineralizace byla dost chudá. Vedle sideritu byl sporadicky nalezen kalcit, sfalerit, baryt a vzácně organický minerál hartit (Bouška, Dvořák 1997; Bouška et al. 1998).

V dnes již opuštěném lomu v Kopistech u Mostu (dříve důl Ležáky) byl nalezen whewellit v pelosideritových konkrécích do maximální velikosti 80 cm v nadloží uhelné sloje (obr. 4). Whewellit z Mostu je zcela jiného habitu než v Bílině; je bílý nebo čirý a tvoří až 6 cm dlouhé tabulkovité až izometrické krystaly a jejich skupiny narostlé často na krystalickou kůru žlutého dolomitu (obr. 5). Karbonátová kůra se skládá z těsně srostlých, izometrických, krystalů pseudokubického vzhledu, 0.5 - 2.5 mm velkých, vzácnější jsou žluté kůry dolomitu složené z těsně srostlých hrotitých příkrých klenců jen několik desetin mm velkých. Mnohem vzácněji byl whewellit doprovázen také světle zeleným kalcitem tvořícím spíše izolované drúzovité vysoké skalenoedry o velikosti do cca 5 mm. Chemické složení těchto karbonátů bylo také zkoumáno. Konečně na konci roku 2008 a na jaře 2009 byly nalezeny v Kopistech v nadložních jílech i velké terčovitě whewellity, podobné těm, co popsal Becke (1898).

Metodika a fyzikálně-chemická charakteristika

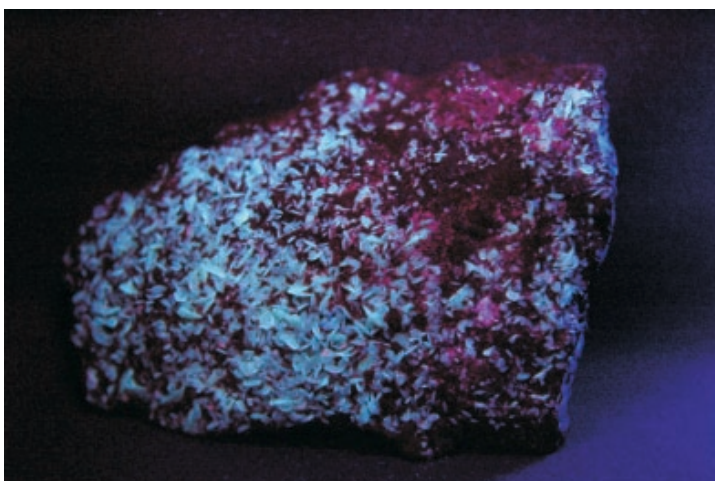
Studovaný materiál pochází ze sběrů Z. Dvořáka a V. Žáčka z let 1979 - 2005. S použitím přenosné UV lampy bylo prohlédnuto 5 vzorků whewellitu z Bíliny, 5 vzorků z Kopist a 10 vzorků z různých kladenských dolů. Vzorky byly následně ověřovány v monochromatickém ultrafialovém světle (UVC = 254 nm a UVA = 366 nm) v laboratořích Státního zdravotního ústavu v Praze. Na elektronové mikrosondě byly studovány 3 vzorky whewellitu: vínově žlutý whewellit tvořící krystaly 3 - 8 mm velké z dolu Bílina (vzorek WH2), bezbarvý whewellit srůstající se zeleným kalcitem z Kopist u Mostu (vzorek KO4) a bílý whewellit tvořící srostlice kopinatých krystalů z dolu Prago z Kladna (vzorek WH1). Analýzy zrn whewellitu zalitých v leštěných nábrusech byly provedeny na elektronové mikrosondě Cameca SX 100 na sdruženém pracovišti (MU Brno a ČGS Praha) se sídlem na Masarykově univerzitě v Brně. Analytické podmínky: 15 kV urychlovací napětí, proud 10 - 20 nA. Chemické složení studovaných vzorků je téměř totožné, s koncentracemi oxidů Al, Fe, Mn, Mg, Zn, Na, K, Ba, Sr a také SO_3 a PO_4 v rozmezí 0.00 - 0.04 hm. %, tj. vesměs pod detekčním limitem elektronové mikrosondy. Spolu s whewelitem z Kopist u Mostu byly analyzovány také sousední karbonáty. Žlutý karbonát, na který nasedá whewellit, je výhradně dolomit až železnatý dolomit - $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}) = 0.71 - 0.97$ velmi chudý MnO (0.02 - 0.08 hm. %) s obsahy



Obr. 2 Volné krystaly whewellitu vínově žluté barvy 5 - 7 mm velké z velkolomu Bílina. Foto V. Žáček.



Obr. 3 Krystalická kůra složená z hustě nahlučených čočkovitých krystalů whewellitu, 1 - 5 mm velkých. Velkolom Bílina, délka vzorku je 12 cm.



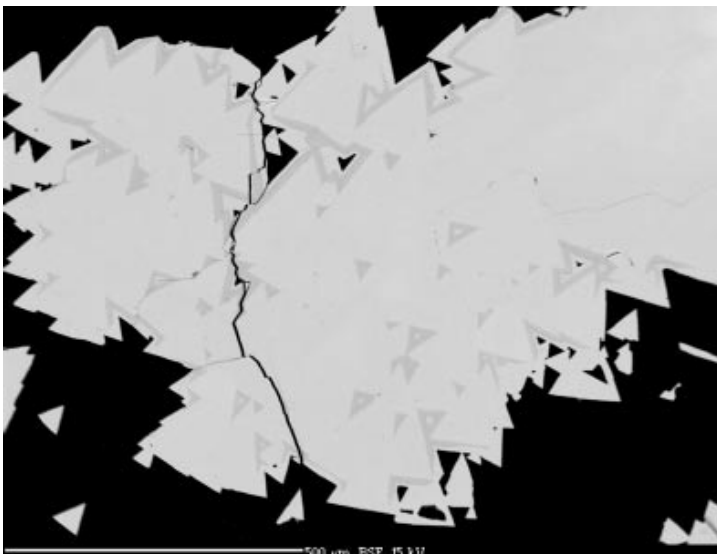
Obr. 3a Fluorescence whewellitu v dlouhovlnném UV záření. Foto V. Žáček.



Obr. 4 Rozpukaná pelosideritová konkrce (cca 80 x 40 cm) se žlutou krystalickou kůrou železnatého dolomitu a s bílými krystaly whewellitu. Bývalý velkolom v Kopistech u Mostu. Foto Z. Dvořák, 2008.



Obr. 5 Skupina bílých až čirých krystalů whewellitu narostlá na krystalickou dolomitovou kůru. Skutečná šířka vzorku je 5 cm. Bývalý velkolom v Kopistech u Mostu. Foto V. Žáček.



Obr. 6 SEM mikrofoto dolomitové kůry z pelosideritové konkrce z Kopist u Mostu. Tmavší zóna při okraji je chudší železem. Foto R. Škoda.

SrO a BaO pod mezí detekce. Některé krystaly jsou koncentricky zonální, obsah Fe obvykle roste k okraji, někdy je naopak Fe-chudší zóna při okraji krystalů (obr. 6). Zelený kalcit srůstající s whewellitem obsahuje zvýšenou koncentraci MgO (až 0.68 hm. %), je chudý FeO (0.20 hm. %) a MnO (viz tab. 1).

Rentgenovou difrakcí byly studovány dva vzorky whewellitu: WH1 (Kladno) a WH2 (Bílina). Analýzy byly provedeny na difraktografu Phillips X'Pert, analyzovala paní I. Haladová (laboratoře ČGS v Praze na Barrandově). Podmínky záznamu: záření Cu, rozsah úhlů načítání 5 - 75°2 θ , krok 0.03°, doba načítání 10 s na jeden krok. Vypočtené mřížkové parametry (pro prostorovou grupu $P2_1/n$): WH1 (bílý, Kladno): $a = 6.288(2)$, $b = 14.583(3)$, $c = 10.114(3)$ Å, $\beta = 109.45(1)^\circ$; WH2 (žlutý, Bílina): $a = 6.296(2)$, $b = 14.597(4)$, $c = 10.124(3)$ Å, $\beta = 109.46(1)^\circ$.

Fluorescence a fosforescence whewellitu

Fluorescence je druh fotoluminiscence, tj. světélkování látky při ozáření určitým zářením, která nastane v čase kratším než 10^{-8} s, tj. prakticky okamžitě. Fosforescence je druh luminiscence, kdy světélkování trvá ještě po určitou dobu po zániku budícího záření. K vybuzení fosforescence může dojít také zahříváním, při chemických a biochemických reakcích aj. Fluoreskujících minerálů je veliké množství a je nad rámec tohoto článku je blíže specifikovat. Fosforescence byla pozorována u poněkud menšího počtu minerálních druhů: například u diamantu, barytu, aragonitu, stroncianitu, celestinu, barytokalcitu a některých sádrovců a opálů.

Krystaly whewellitu z Bíliny a Mostu silně zelenožlutě fluoreskují a také fosforeskují (obr. 1a, 3a). Tato luminiscence a fosforescence s velkou pravděpodobností nebyla u whewellitu dosud popsána. U whewellitu z Mostecké pánve je patrná při expozici dlouhovlnným UV-světlem intenzivní zelenožlutá fluorescence, jejíž pozvolné vyhasínání, tj. fosforescence, je pozorovatelné v naprosté tmě po dobu 15 - 20 sekund. Intenzivní fosforescenci vykazují jak vínově žluté whewellity z Bíliny, tak bílé i bezbarvé whewellity z Kopist u Mostu. K nejsilnější luminiscenci a fosforescenci došlo při použití světla UVA o vlnové délce 366 nm. Vzorky fosforeskují, ale méně intenzivně, i po osvětlení krátkovlnným UV světlem (UVC 254 nm) a dokonce i po expozici běžným umělým světlem. Je zřejmé, že fosforescence není typická pro všechny whewellity. Bylo zkoumáno také 10 vzorků whewellitu z kladenských dolů Prago, Ronna, Schoeller, Tuchlovice a Theodor. Tyto vzorky nevykazovaly pozorovatelnou fluorescenci ani fosforescenci s výjimkou jednoho vzorku z dolu Prago, který po expozici dlouhovlnným UVA světlem asi 4 s velmi slabě fosforeskoval. Co se týče luminiscence whewellitu, v literatuře i na webu je velmi málo informací. Stručná zmínka o bílé fluorescenci whewellitu byla nalezena jen na webové adrese webmineral.com a ve francouzské verzi Wikipedie. O případné fosforescenci zmínka chybí.

Tabulka 1 Chemické složení karbonátů doprovázejících whewellit v Kopistech u Mostu, přepočteno na 6 a 3 atomy kyslíku ve vzorcové jednotce

	dolomit až železnatý dolomit				kalcit	
Al ₂ O ₃	0.05	0.00	0.12	0.10	0.00	0.00
FeO ^{tot}	1.09	3.96	9.83	10.87	0.20	0.16
MnO	0.03	0.02	0.03	0.08	0.02	0.03
MgO	20.98	19.65	14.39	15.18	0.68	0.66
CaO	29.71	28.95	29.81	28.41	55.12	55.73
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SrO	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02	0.03
CO ₂ ^{calc}	47.10	46.75	45.50	45.85	44.20	44.55
suma	98.98	99.33	99.67	100.49	100.24	101.16
Al	0.002	0.000	0.005	0.004	0.000	0.000
Fe ²⁺	0.028	0.104	0.265	0.290	0.003	0.002
Mn	0.001	0.000	0.001	0.002	0.000	0.000
Mg	0.973	0.918	0.690	0.723	0.017	0.016
Ca	0.990	0.972	1.029	0.972	0.978	0.981
Ba	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
C	2.000	2.000	2.000	2.000	1.000	1.000
suma	3.997	3.998	3.995	3.996	2.000	2.000
Mg/(Mg+Fe)	0.97	0.90	0.72	0.71		

Závěr

Žluté i bílé whewelity nalázané od konce 80. let 20. století na hnědouhelných lomech u Bíliny a Kopist u Mostu v Mostecké pánvi silně zelenožlutě fluoreskují v dlouhovlnném ultrafialovém světle UVA (vlnová délka 366 nm). Po několika sekundové expozici UVA je patrné silná zelenožlutá fosforescence, tj. pomalé „vyhasínání“ které je okem pozorovatelné po dobu 15 - 20 s. Vzorky fosforeskují, ač méně intenzivně a po kratší dobu také po osvětlení krátkovlnným UVC světlem (vlnová délka 254 nm) a dokonce i po osvětlení běžným umělým světlem. Whewelity z Kladenska nelumineskují. V chemickém složení whewellitů z Kladna a z Mostecké pánve přitom nebyly zjištěny významné rozdíly ani zvýšené koncentrace stopových prvků, které by mohly být příčinou luminiscence. Tím ovšem nelze vyloučit přítomnost nějakého „luminifonního“ elementu, jehož koncentrace může být velmi nízká.

Literatura

- Becke F. (1898): Whewellit von Venustiefbau bei Brux. - *Lotos*, 92-96. Praha.
- Becke F. (1908): Whewellit von Brux. - *Tscherm. mineral. petrogr. Mitt.* **26**, 394.
- Bouška V., Dvořák Z. (1997): Nerosty severočeské uhelné pánve SD, a.s. - Nakl. Dick, 1-158. Praha.
- Bouška V., Císařová H., Dvořák Z., Skála R., Zelinka J. (1998): Hartite from Bílina. - *Am. Miner.* **83**, 1340-1346.
- Brus Z., Dvořák Z. (1989): Nový nález whewellitu ze severočeské hnědouhelné pánve. - *Čas. Mineral. Geol.* **34**, 4, 441-442.
- Dvořák Z., Žáček V. (1999): Whewellit aus dem Nordböhmischem Braukohlenbecken. - *Mineralien Welt* **10**, 4, 47-51.
- Ježek B. (1908): Příspěvek k morfologii whewellitu - *Rozpr. Čs. Akad. Věd, Ř. mat.-přír. Věd* **17**, 1-12.
- Ježek B. (1911): Whewellit z Lomu (Bruch) u Duchcova. - *Rozpr. Čs. Akad. Věd, Ř. mat.-přír. Věd* **20**, 1-9.
- Řehoř M., Dvořák Z., Janeček O. (1997): Nové poznatky o mineralogii oblasti severočeské uhelné pánve. - *Zprav. Hnědé uhlí II/97*, 39-49.