

Jarosit a doprovodné minerály z opuštěného lomu Milina u Zaječova (Česká republika)

Jarosite and accompanying minerals from abandoned quarry Milina near Zaječov (Czech Republic)

PAVEL ČERNÝ^{1)*}, PETR ČERNÝ²⁾, LUBOŠ VRTIŠKA³⁾, RADANA MALÍKOVÁ³⁾ A PETR EXNAR⁴⁾

¹⁾Gorkého 257, 261 02 Příbram IV; *e-mail: cerny.pav@seznam.cz

²⁾4C Minerals s.r.o., Korunní 29, 120 00 Praha 2

³⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice

⁴⁾Fakulta přírodovědně-humanitní a pedagogická, Technická univerzita v Liberci, Studentská 2, 461 17 Liberec

ČERNÝ P., ČERNÝ P., VRTIŠKA L., MALÍKOVÁ R., EXNAR P. (2015) Jarosit a doprovodné minerály z opuštěného lomu Milina u Zaječova (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 23, 2, 242-246. ISSN 1211-0329.*

Abstract

A new occurrence of jarosite in ordovician sediments of the Barrandian area was found in the abandoned quarry Milina near Hořovice, Czech Republic. Jarosite forms there yellow, amber yellow, yellow-brown to brown tabular, rhombohedral or pseudo-octahedral crystals up to 1.5 mm in size. Jarosite is trigonal, space group $R\bar{3}m$, with a 7.286(3), c 17.2189(1) Å, V 791.7(3) Å³ and its average composition Na₂O 0.20, Al₂O₃ 1.40, Fe₂O₃ 44.52, K₂O 8.33, SO₃ 30.62, P₂O₅ 0.76, MoO₃ 0.71, H₂O_{calc.} 10.28, total 96.81 wt. % corresponding to the formula (K_{0.89}Na_{0.03})_{Σ0.92}(Fe_{2.80}Al_{0.14})_{Σ2.94}[(SO₄)_{1.92}(PO₄)_{0.05}(MoO₄)_{0.03}]_{Σ2.00}(OH)_{5.73} on the basis of P+S+Mo = 2 apfu.

Key words: jarosite, phosphates, chemical composition, powder X-ray diffraction data, unit-cell parameters, ordovician sediments, Milina, Czech Republic

Obdrženo: 14. 10. 2015; přijato: 17. 12. 2015

Úvod

Nenápadný hřbítek Milina s kótou 563 m n. m. (obr. 1) nacházející se mezi Olešnou a Zaječovem (obr. 2) cca 10 km jz. od Hořovic (GPS souřadnice: 49°46'18.099"N 13°48'52.232"E) je znám více než 130 let převážně hojným výskytem hydratovaných fosfátů Al a Fe. Již v druhém polovině 19. století (Zepharovich 1867; Bořický 1869a, 1869b; Krejčí, Feistmantel 1885) zde byly popsány minerály *barrandit* (v současné době neplatný minerální druh; jedná se o přechodný člen mezi strengitem a variscitem), *wavellit*, *kakoxen* a *sférit* (dnes ztotožněn s *variscitem*). Krejčí a Feistmantel (1885) se dále zmiňují o krystalech křemene, *pyrrhosideritu* a *psilomelanu*. Lokality se ve 20. letech 20. století zabývali také Kettner (1916), Slavík (1918), Slavíková (1921) a Hynie (1923), jejich práce ale nerozšířily počet dosud známých minerálů na studované lokalitě. Po provedení podrobného mineralogického výzkumu zdejšího *psilomelanu* Dadákem (1976) bylo zjištěno, že se ve skutečnosti jedná o lithioforit.

Výskyt zmiňovaných minerálů je zde vázán na systém četných puklin v ordovických sedimentech. Nejhojněji se zde vyskytující minerál ze skupiny fosfátů je bílý, perleťově lesklý

wavellit, tvořící ploché či vzácněji polokulovité radiálně paprscité agregáty o průměru až 15 mm. Méně častý je výskyt čirých či nazelenalých polokulovitých agregátů variscitu, šedých až fialovošedých kuličkovitých agregátů hliníkem bohatého strengitu či povlaků drobně jehličkovitého zlatožlutého kakoxenu (Zepharovich 1867; Bořický 1869a, 1869b). Souhrnné informace o lokalitě jsou nověji zpracovány v publikaci Pauliše (2003).

Při soustavném mineralogickém výzkumu této lokality byla v roce 1997 zjištěna přítomnost drobně krystalované-



Obr. 1 Lokalita Milina nacházející se v zalesněné části nenápadného hřbítku. Pohled od jihu, foto L. Vrtiška, březen 2015.

ho jarositu v asociaci s variscitem, Al-strengitem (*barranditem*), kakoxenem a kalcitem. V ordovických sedimentech Barrandienu byl jarosit (resp. natrojarosit) popsán ve formě hojných povlaků na stěnách štol po těžbě železných rud v Chrustenicích, Jáchymově (pravděpodobně myšlen Nový Jáchymov u Berouna) a Nučicích (Ulrich 1935). Výskyt krystalovaných ukázek jarositu dosud z těchto hornin znám nebyl.

Geologická situace lokality

Lokalita Milina je součástí teplesko-barrandienské oblasti, která je zde reprezentována především svrchně kambrickými andezity, bazalty a jejich pyroklastiky náležícími strašickému komplexu, ordovickými bazalty (diabasy), pyroklastiky a tufy komárovského vulkanického komplexu a dále ordovickými sedimenty zastoupenými převážně křemenými pískovci, slepenci, silicity a jílovitými břidlicemi. Samotná lokalita byla v minulosti otevřena několika menšími, v současné době zašlými zalesněnými lomy (obr. 3), které v antiklinálním ohybu odkrývají nejvyšší část třenického souvrství, celou mocnost milinského a spodní část klabavského souvrství. Vznik těchto souvrství časově spadá do období spodního ordoviku. Třenické souvrství je zde zastoupeno převážně světlými šedo zelenými hrubozrnnými drobnými. Milinské souvrství, které zde dosahuje mocnosti asi 20 m, je tvořeno lavicemi a deskami šedo zelených a hnědočervených silicitů, navzájem oddělených tenkými vložkami jemnozrnných drob. V nadloží těchto hornin vystupuje asi 5 m mocný sled rudohnědých drob, které směrem vzhůru přecházejí do rudohnědých prachovců klabavského souvrství (Mergl, Vohradský 2000).

Metodika výzkumu

Povrchová morfologie vzorků byla sledována v dopadajícím světle pomocí optického mikroskopu Nikon SMZ 1000 (Národní muzeum Praha); tento mikroskop byl použit také pro separaci jednotlivých fází pro další výzkum. Barevné mikrofotografie byly pořízeny pomocí mikroskopu Nikon SMZ 25 s digitální kamerou Nikon DS-Ri1 a funkce skládání obrazu za použití programu NIS Elements AR verze 4.20. Fotografie obrazu sekundárních elektronů byly pořízeny za pomoci elektronového mikroanalyzátoru Camerra SX100 (Národní muzeum, Praha).

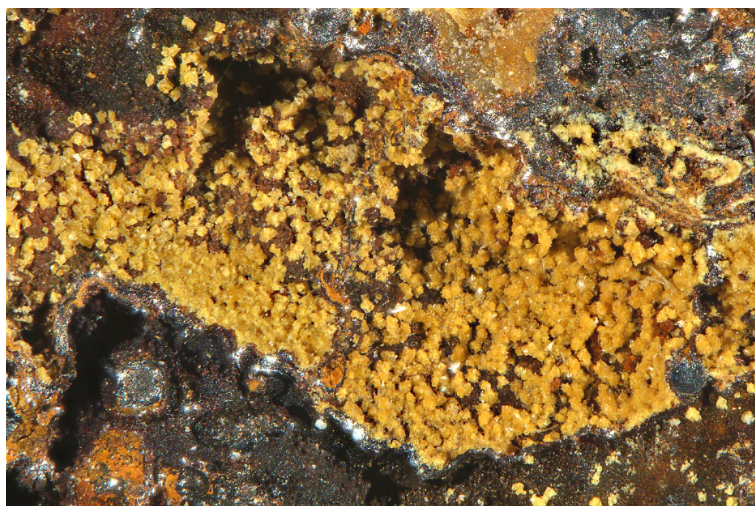
Rentgenová prášková difrakční data jarositu byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití CuK α záření (40 kV, 40 mA). Práškové preparáty byly nanášeny v acetonové suspenzi na nosič zhotovený z monokrystalu křemíku a následně pak byla pořízena difrakční data ve step-scanning režimu (krok 0.01°, načí-



Obr. 2 Zjednodušená mapa s vyznačením pozice lokality Milina.



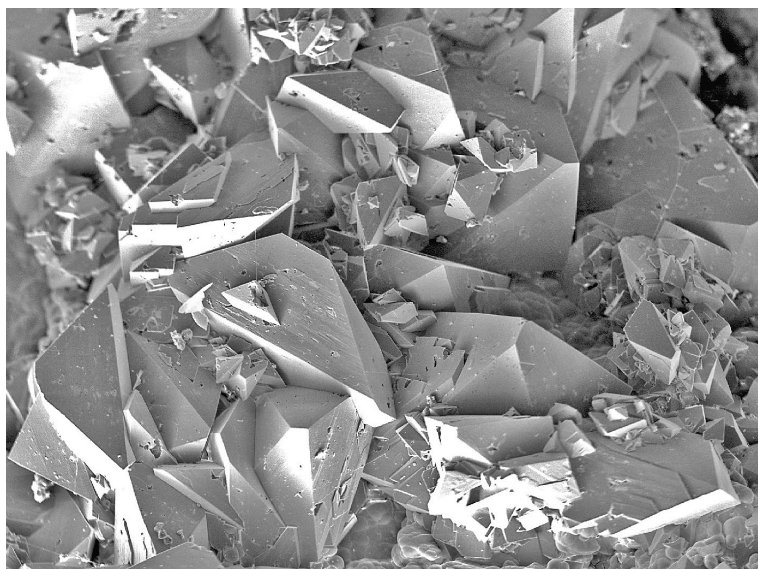
Obr. 3 Výchozy ordovických hornin v zašlém lomu Milina. Foto P. Černý, 2007.



Obr. 4 Jarosit z Miliny v dutině silicitu, šířka záběru 3.1 mm; foto L. Vrtiška.



Obr. 5 Jarosit z Miliny v dutině silicitu, šířka záběru 3 mm; foto L. Vrtiška.



Obr. 6 Romboedrické krystaly jarositu z Miliny, šířka záběru 1.2 mm; SE foto L. Vrtiška.



Obr. 7 Kulovité, radiálně paprscité agregáty Al-strengitu s jarositem z Miliny, šířka záběru 7 mm; foto L. Vrtiška.

tačí čas 8 s/krok detektoru, celkový čas experimentu cca 15 hod.). Pozice jednotlivých difrakčních maxim byly popsány profilovou funkcí Pseudo-Voigt a upřesněny profilovým fitováním v programu HighScore Plus. Mřížkové parametry byly vypřesněny metodou nejmenších čtverců pomocí programu Celref (Laugier, Bochu 2011).

Chemické složení studovaných fází bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta, MU Brno, analytik R. Škoda) za podmínek: WD analýza. 15 kV, 4 nA, průměr svazku elektronů 5 μm , použité standardy: andradit (Ca, Fe), baryt (S), benitoit (Ba), albit (Na), sanidin (Al, Si, K), olivín (Mg), rodonit (Mn), fluorapatit (P), vanadinit (Cl), InAs (As). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0.01 - 0.05 hm. % pro jednotlivé prvky). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

Charakteristika jarositu

Jarosit se vyskytl v brekciovité, drčené, přibližně 1 m mocné vislé zóně v šedozeleňých ordovických silicitech. Jeho výskyt je vázaný na rozevřené pukliny a drobné dutiny o velikosti do 4 cm často pokryté lesklými kůrami a drobnými kulovitými agregáty černých oxidů a hydroxidů železa. Jarosit byl dále zjištěn v šedozeleňých drobách, kde vystupuje spolu s radiálně paprscitým bílým variscitem.

Na studovaných vzorcích silicitů byl zjištěn jarosit ve formě povlaků, tvořených nlesklými zelenožlutými krystaly o velikosti do 0.1 mm nebo hojněji skelně až diamantově lesklými žlutými, jantarově žlutými, žlutohnědými až hnědými krystaly o velikosti do 1.5 mm (obr. 4 - 5). Jarosit zjištěný v šedozeleňých drobách v asociaci s variscitem pak tvoří povlaky složené ze žlutohnědých až hnědých krystalů o velikosti do 0.1 mm nasadajících přímo na horninu. Krystaly jarositu jsou převážně idiomorfni prohnuté tabulkovité, romboedrické či pseudooktaedrické (obr. 6); na některých puklinách jsou krystaly jarositu navětralé a přeměněné na Fe oxidy.

Rentgenová prášková data jarositu (tab. 1) se shodují s publikovanými údaji pro tento minerální druh. Zpřesněné parametry jeho základní cely (tab. 2) jsou v dobré shodě s publikovanými údaji uvedenými v práci Sata et al. (2009). Jarosit je jedním z více než 40 členů alunit-jarositové superskupiny, které lze charakterizovat obecným vzorcem $\text{AB}_3[(\text{XO}_4)_2(\text{OH})_6]$ a až na výjimky trigonální symetrií. Je známa existence pevných roztoků mezi koncovými členy s ohledem na zastupování na všech místech obecného vzorce. Výsledky kvantitativní chemické analýzy studovaného jarositu (tab. 3) ukazují na dominantní zastoupení K (0.86 - 0.94 apfu) na

Tabulka 1 Rentgenová prášková data jarositu z Miliny

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}
1	0	1	5.919	24	5.925	0	2	4	2.545	18	2.545	1	2	8	1.5982	<1	1.5979
0	0	3	5.722	83	5.740	1	0	7	2.2902	49	2.2919	2	2	6	1.5394	8	1.5380
0	1	2	5.084	55	5.090	3	0	3	1.9732	21	1.9750	0	2	10	1.5115	15	1.5115
1	1	0	3.645	11	3.643	0	2	7	1.9405	7	1.9400	4	0	4	1.4834	4	1.4812
1	0	4	3.551	2	3.556	0	0	9	1.9128	14	1.9133	0	0	12	1.4358	2	1.4349
0	2	1	3.106	53	3.103	2	2	0	1.8211	17	1.8216	2	3	2	1.4268	3	1.4276
1	1	3	3.076	100	3.076	2	0	8	1.7784	5	1.7781	3	0	9	1.4151	1	1.4153
0	1	5	3.019	5	3.023	1	3	1	1.7392	2	1.7412	2	0	11	1.4032	2	1.4023
2	0	2	2.964	8	2.962	3	1	2	1.7140	2	1.7151	1	0	13	1.2964	2	1.2963
0	0	6	2.865	68	2.870	1	1	9	1.6934	3	1.6939						

Tabulka 2 Parametry základní cely jarositu pro trigonální prostorovou grupu R-3m

	tato práce	Sato et al. (2009)	Pauliš et al. (2015)
<i>a</i> [Å]	7.286(3)	7.2768(4)	7.295(7)
<i>c</i> [Å]	17.2189(1)	17.224(2)	17.198(1)
<i>V</i> [Å ³]	791.7(3)	789.85	792.5(8)

Tabulka 3 Chemické složení jarositu z Miliny (hm %)

	mean	1	2	3	4	5	6
Na ₂ O	0.20	0.18	0.20	0.00	0.15	0.29	0.36
Al ₂ O ₃	1.40	1.44	1.52	1.62	1.70	1.07	1.05
Fe ₂ O ₃	44.52	43.59	43.66	44.33	44.47	45.00	46.07
K ₂ O	8.33	8.49	8.09	8.07	8.73	8.43	8.18
SO ₃	30.62	29.96	30.13	28.68	30.86	32.32	31.77
P ₂ O ₅	0.76	0.95	1.03	1.78	0.36	0.21	0.23
MoO ₃	0.71	0.85	0.65	0.71	0.60	0.66	0.78
H ₂ O*	10.28	10.09	10.06	10.41	10.55	10.08	10.51
total	96.81	95.54	95.34	95.61	97.41	98.07	98.93
Na	0.031	0.029	0.033	0.000	0.024	0.046	0.057
Al	0.138	0.143	0.151	0.164	0.169	0.102	0.101
Fe ³⁺	2.800	2.772	2.764	2.858	2.820	2.739	2.845
K	0.888	0.915	0.868	0.882	0.939	0.870	0.857
S	1.921	1.902	1.904	1.845	1.953	1.963	1.958
P	0.054	0.068	0.073	0.129	0.025	0.015	0.016
Mo	0.025	0.030	0.023	0.026	0.021	0.022	0.027
OH	5.734	5.690	5.647	5.948	5.930	5.439	5.751
suma	11.592	11.549	11.463	11.852	11.882	11.196	11.610
Na+K	0.920	0.944	0.901	0.882	0.962	0.916	0.914

*H₂O - obsahy dopočteny na základě vyrovnání valencí. Koeficienty empirických vzorců počítány na bázi P+S+Mo = 2 *apfu*.

pozici A doprovázené jen minoritními obsahy Na (0 - 0.06 *apfu*). V pozici B byla vedle převládajících kationtů Fe³⁺ (2.74 - 2.86 *apfu*) zjištěna minoritní příměs Al v rozmezí 0.10 - 0.17 *apfu*. V pozici X obecného vzorce bylo stanoveno, vedle převažujících sulfátů (1.84 - 1.96 *apfu*), i minoritní zastoupení P (0.01 - 0.13 *apfu*) a Mo (0.02 - 0.03 *apfu*); obsahy Mo jsou uváděny i v jarositu z lokality Hůrky (Žáček et al. 2008). Empirický vzorec jarositu z Miliny (průměr šesti bodových analýz) lze na základě (P+S+Mo) = 2 *apfu* vyjádřit jako (K_{0.89}Na_{0.03})_{Σ0.92}(Fe_{2.80}Al_{0.14})_{Σ2.94}[(SO₄)_{1.92}(PO₄)_{0.05}(MoO₄)_{0.03}]_{Σ2.00}(OH)_{5.73}. Obsahy OH byly dopočteny na základě vyrovnání valencí. Vzhledem k malému deficitu alkálií proti ideálnímu vzorci, nelze vyloučit přítomnost skupiny H₃O⁺ (0.4 - 0.12 *apfu*), tj. cca do 12 mol. % hydroniumjarositové komponenty nebo přítomnost případné vakance.

Doprovodné minerály

Minerály zjištěné v asociaci s jarositem jsou zde zastoupeny především hydratovanými fosfáty. Mezi nejčastěji pozorované patří variscit a Al-bohatý strengit (*barrandit*). Oba tyto minerály se vyskytují v podobě mléčně bílých až namodralých, radiálně paprscitých kulovitých agregátů o průměru do 5 mm (obr. 7). Střed těchto agregátů bývá často dutý. Strengit místy narůstá na jarosit ve formě bílých, dutých kulovitých agregátů, na které jsou dále narostlé drobné bílé lesklé kuličky mladší generace strengitu o velikosti do 0.5 mm.

Dále byl zjištěn kakoxen v podobě zlatožlutých kompaktních, radiálně paprscitých kulovitých agregátů o velikosti do 2 mm a jehlicovitých paprsků nebo solitérních jehlic o délce do 4 mm.

Posledním zjištěným minerálem vyskytujícím se v asociaci s jarositem je mléčně bílý kalcit. Kalcit tvoří pupenčité agregáty velikosti do 3 mm, které narůstají jako nejmladší zjištěný minerál na pukliny a do dutinek horniny. Celistvý, křídově bílý kalcit bez patrné štěpnosti také někdy tvoří výplň horninových puklin.

Závěr

Během systematického výzkumu výskytu hydrátovaných fosfátů na lokalitě Milina nedaleko Zaječova byl zjištěn z této lokality dosud nepopsaný krystalovaný jarosit. Tento nález je prvním zdokumentovaným výskytem krystalovaného jarositu v ordovických sedimentech barrandienské oblasti. Dokladový materiál je uložen ve sbírce prvních dvou autorů a v mineralogické sbírce Mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze.

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat zesnulému RNDr. Jiřímu Litochlebovi za cenné připomínky k textu. Dále pak Mgr. Radku Škodovi PhD. za zhotovení analýz na elektronovém mikroanalyzátoru. Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci projektu NAKI-DF12P01OVV021.

Literatura

- Bořický E. (1869a) Zur Entwicklungsgeschichte der in dem Schichtencomplex der silurischen Eisensteinalger Böhmen's vorkommenden Minerale. *Sitz.-Ber. K. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl.* 59, 155-165.
- Bořický E. (1869b) O nerostech v pásnu železných rud silurských se objevujících. *Živa* 2, 3-22.
- Dadák V. (1976) Nálezy lithioforitu v Barrandienu. *Čas. Mineral. Geol.* 21, 4, 409-415.
- Hynie O. (1923) Geologické poměry okolí Komárova. *Sbor. Stát. geol. Úst. Čs. Republ.* 2, 299-323.
- Kettner R. (1916) Příspěvek k petrografii vrstev krušnohorských (d 1α), část 1. *Rozpr. II. Tř. Čes. Akad. Věd a Umění* 25, 16, 1-33.
- Krejčí J., Feistmantel K. (1885) Orograficko - tektonický přehled silurského útvaru ve středních Čechách. *Archiv přírodověd. Prozk. Čech* 5, 1, 124.
- Laugier J., Bochu B. (2011) LMGP-Suite of Programs for the Interpretation of X-ray Experiments. http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp.přístup_duben_2011.
- Mergl M., Vohradský P. (2000) Vycházky za geologickými zajímavostmi Plzně a okolí. *Koura*, 272 s. *Mariánské Lázně*.
- Pauliš P. (2003) Nejzajímavější mineralogická naleziště Čech II. *Kuttna*, 73-77. *Kutná Hora*.
- Pauliš P., Vrtiška L., Sejkora J., Malíková R., Hloušek J., Dvořák Z., Gramblička R., Pour O., Ludvík J. (2015) Supergenní mineralizace skarnového cínového ložiska Zlatý Kopec v Krušných horách (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz.(Praha)* 23, 2, 182-200.
- Pouchou J. L., Pichoir F. (1985) "PAP" (φρΖ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.)*, 104-106, *San Francisco Press, San Francisco*.
- Sato E., Nakai I., Miyawaki R., Matsubara S. (2009) Crystal structures of alunite family minerals: beaverite, corkite, alunite, natroalunite, jarosite, svanbergite and woodhouseite. *N. Jb. Mineral., Abh.* 185, 3, 313-322.
- Slavík F. (1918): Nové výskyty minerálů v Čechách. *Čas. Mus. Král. Čes., Odd. přírodověd.* 92, 38-42.
- Slavíková L. (1921): Nové výskyty minerálů v Čechách. *Čas. Mus. Král. Čes., Odd. přírodověd.* 95, 125.
- Ulrich F. (1935) Nové mineralogické nálezy z Čech I. Barrandien. *Čas. Nár. Mus.* 109, 79-88.
- Zepharovich V. (1867) Barrandit von Cerhovic und sphärit von Zaječov. *Sitz.-Ber. K. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl.* 56, 1-6.
- Žáček V., Škoda R., Laufek F. (2008) Molybdenem bohatý jarosit z oxidační zóny středověkého Au-Ag ložiska v Hůrkách u Rakovníka (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 16, 2, 190-192.