Acta Mus. Moraviae, Sci. geol.
LXXXIV(1999):49–59, 1999

CHLOREM BOHATÝ HYDROXYLELLESTADIT ZE ZASTÁVKY U BRNA

CL-RICH HYDROXYLELLESTADITE FROM ZASTÁVKA NEAR BRNO

JIŘÍ SEJKORA, STANISLAV HOUZAR & VLADIMÍR ŠREIN

Abstract

Sejkora, J., Houzar, S., Šrein, V., 1999: Chlorem bohatý hydroxylellestadit ze Zastávky u Brna. *Acta Musei Moraviae, Sci. geol.*, 84:49–59 (with English summary).

Cl-rich hydroxylellestadite from Zastávka near Brno.

At burning mine dumps of abandoned mines at Zastávka near Brno (southern Moravia), Czech Republic, was found mineral from the ellestadite group – Cl-rich hydroxylellestadite. It forms rare pale blue transparent acicular crystals, up to 1 mm in length, and rich bright blue fine-grained aggregates, up to 1 cm in size, in fragment of burned rock. The X-ray powder diffraction pattern, unit cell parameters, chemical analysis, TG curve and infrared absorption spectrum are given.

Key words: hydroxylellestadite, ellestadite, apatite group, mineralogy, burning coal mine dump, Zastávka near Brno, Moravia, Czech Republic

Jiří Sejkora, Department of Mineralogy and Petrography, National Museum, Václavské nám. 68, 115 79 Prague, Czech Republic, e-mail: jiri.sejkora@nm.cz.

Stanislav Houzar, Department of Mineralogy and Petrography, Moravian Museum, Zelný trh 6, 659 37 Brno, Czech Republic, e-mail: mineral@mzm.anet.cz.

Vladimir Šrein, Institute for Rock Structure and Mechanics, Czech Academy of Science, V Holešovičkách 41, 182 09. Prague, Czech Republic, e-mail:srein@alpha.irsm.cas.cz.

Úvod

Ellestadit, Si-S analog apatitu, byl poprvé popsán McConnellem (1937, 1938) jako jeden ze skarnových minerálů na lokalitě Crestmore, Riverside Co. (Kalifornie). Růžový nebo oranžový ellestadit zde vystupuje v asociaci s diopsidem, wollastonitem, vesuvianem, monticellitem, okenitem a kalcitem. Hydroxyl- a chlorellestadit byly syntetizovány již Dihnem a Klementem (1942), syntetický hydroxylellestadit byl později také popsán v práci Takemota a Kata (1968). Přírodní hydroxylellestadit byl zjištěn poprvé Haradou et al. (1971) na skarnovém ložisku Doshinkubo v revíru Chichibu (Japonsko) v podobě až 100 kg těžkých, světle purpurových štěpných mas v asociaci s diopsidem, wollastonitem, clintonitem, vesuvianem a kalcitem. Nalezen byl i v mramorech na Kubě (Organova et al. 1994). Původní „ellestadit" byl na základě nového studia série vzorků z původní lokality Crestmore (Rouse a Dunn 1982) redefinován jako série pevných roztoků mezi konečnými členy obecného vzorce $Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3Z_2$, kde Z = OH (hydroxylellestadit), F (fluorellestadit) a Cl (chlorellestadit). Rouse a Dunn (1982) současně diskreditují minerál „wilkeit" (Crestmore, Eakle a Rogers 1914), který je pouze přechodným členem mezi skupinou „ellestaditu" (Si-S) a „apatitu" (P). Koncový fluorový člen – fluorellestadit byl poprvé zjištěn Česnokovem et al. (1987) v materiálu hořících hald v okolí Kopejska, kde vytváří jasně modré až modrozelené agregáty v přepálených

útvarech petrifikovaného dřeva. Vystupuje v asociaci s CaO, periklasem, srebrodolskitem, spurritem, anhydritem a dalšími minerálními fázemi.

Stručná charakteristika místa nálezu

Chlorem bohatý hydroxylellestadit byl nalezen v roce 1974 na odvalech kamenouhelných dolů u Zastávky u Brna v rosicko-oslavanské pánvi. Vzorek s hydroxylellestaditem pochází z jv. části prohořelé haldy, uložené mezi jižním okrajem obce Zastávka u Brna a opuštěným dolem Ferdinand. Materiál původně tvořený pískovci, břidlicemi, jílovci, slepenci a pelosiderity permokarbonu pochází jak z blízkého dolu Ferdinand (katastr Babic u Brna), tak z třídírny dolu Julius (s. okraj Zastávky). Materiál z obou zdrojů byl na haldy společně ukládán už od minulého století do roku 1955. Po přeložení těžby z jámy Ferdinand byl na tento odval ukládán materiál z třídírny dolu Julius (1955–1959). Zprávy o prohořívání hald v tomto prostoru pocházejí už z minulého století; přesněji minerály hořících hald charakterizuje až BURKART (1934), uvádějící lokalitu jako „der brennenden gemeinsamen Halde des Julius- und Ferdinandschachtes" Kromě síry, salmiaku a běžnějších síranů popisuje thenardit a především hojné sírany amonné – tschermigit a mascagnin.

Hydroxylellestadit pochází ze zcela prohořelé, ale již chladné části haldy, dnes porostlé vegetací (obr. 1). Materiál haldy je tvořen převážně červeně zbarvenými vypálenými horninami a struskovitým až mourovitým materiálem. Pro místo nálezu jsou charakteristické bílé krusty až krápníky hexahydritu (blíže nestudován), produktu dehydratace epsomitu, vyskytující se v asi 2 m mocném horizontu několik metrů pod povr-

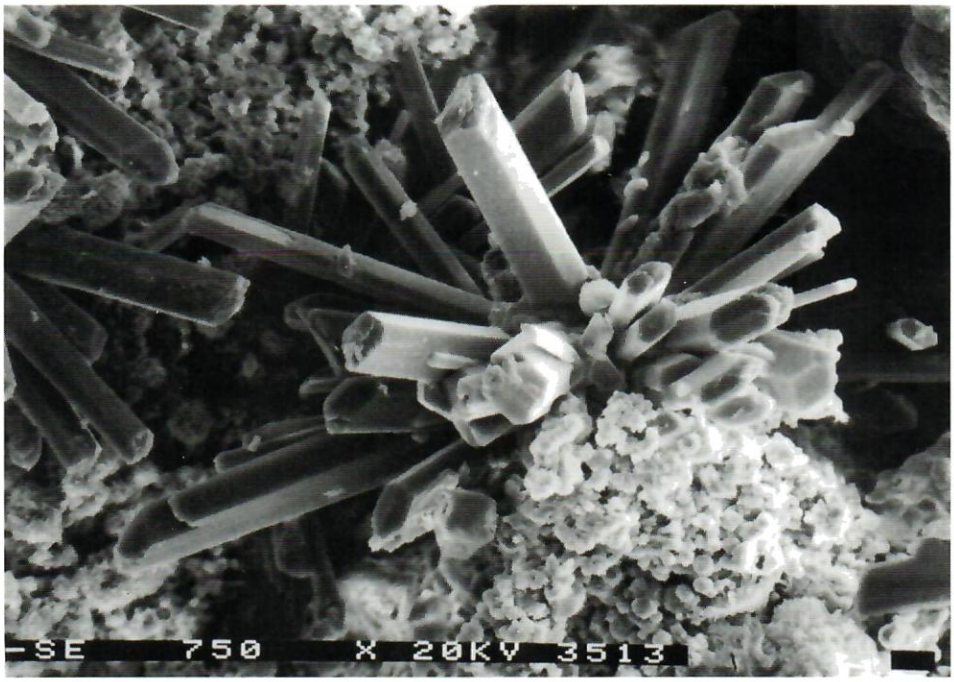
Obr. 1. Prohořelá halda dolů Ferdinand a Julius v Zastávce u Brna zčásti pokrytá vegetací (foto S. Houzar, 1998).
Fig. 1. Burned down dump of Ferdinand and Julius coal mines partly covered by vegetation in Zastávka u Brna (Photo S. Houzar, 1998).

chem. Vznikají recentně reakcí povrchových srážkových vod s materiálem haldy. Hojný je dále bílý a růžový drobně krystalický sádrovec, vzácnější anhydrit a jiné blíže neurčené sírany.

Popis Cl-hydroxylellestadtitu

Chlorem bohatý hydroxyellestadit vytváří bohaté agregáty a prožilky o velikosti až 1 cm ve vypáleném úlomku horniny o velikosti 3×5×6 cm, který byl původně pravděpodobně bochníkovitého tvaru o průměru asi 20 cm. Velikost jednotlivých zrn se pohybuje zpravidla pod 0,1–0,5 mm, jsou průsvitná až průhledná s výrazným mastným až skelným leskem. Barva studovaného minerálu je blankytně až jasně modrá, má světle namodralý vryp a v UV záření (254 a 366 nm) nevykazuje luminiscenci. V drobných dutinkách byly vzácně zjištěny i jeho průhledné, čiré až světle modré, jehlicovité krystaly o délce až 1 mm, radiálně seskupené do drobných trsů (obr. 2).

V asociaci s Cl-hydroxyellestaditem vystupují drobné krystaly sádrovce a další bělavé až hnědavé, dosud blíže neurčené sulfáty. Vznik Cl-hydroxylellestaditu je pravděpodobně vázán na teplotní přeměnu původně pelosideritového materiálu. Nálezy bochníkovitých pelosideritů jsou podle BURKARTA (1953) na haldách uhelných dolů v oblasti Zastávky u Brna dosti běžné. Vznik blízkého fluorellestaditu na hořících haldách v okolí Kopejska (ČESNOKOV et al. 1987) je úzce vázán na teplotně přepracované úlomky („orechy") petrifikovaného (zejména karbonatizovaného) dřeva (ČESNOKOV a ŠČERBAKOVA 1991).



Obr. 2. Jehlicovité agregáty Cl-hydroxylellestaditu ze Zastávky u Brna. Velikost nejdelšího krystalu 0,1 mm (foto J. Sejkora).
Fig. 2. Needle-like aggregates of Cl-hydroxylellestadite from Zastávka u Brna. Size of the longest crystal is 0.1 mm (Photo J. Sejkora).

Fyzikálně-chemické vlastnosti

RTG-data

Rentgenová prášková data studovaného minerálu byla získána na difraktometru Phillips X'pert System ve step – scanning režimu 0,01°/8 s v rozmezí 9–70 °2θ CuKα při použití grafitového sekundárního monochromátoru. Získaný záznam byl zpracován pomocí softwaru ZDS (ONDRUŠ 1995), k vypřesnění polohy jednotlivých difrakčních maxim bylo využito profilové funkce Pearson VII. Zjištěná rentgenová prášková data Cl-hydroxylellestaditu ze Zastávky (tab. 1) velmi dobře odpovídají datům publikovaným HARADOU et al. (1971) pro hydroxylellestadit z ložiska Doshinkubo (Japonsko) a ROUSEM a DUNNEM (1982) pro Cl-hydroxylellestadit z Crestmore (Kalifornie). Jak vyplývá z tabulky 1, byla ve studovaném vzorku přítomna minoritní příměs sádrovce.

Tabulka 1. Rentgenová prášková data Cl-hydroxylellestaditu ze Zastávky u Brna.
Table 1. X-ray powder diffraction pattern of Cl-hydroxylellestadite from Zastávka u Brna.

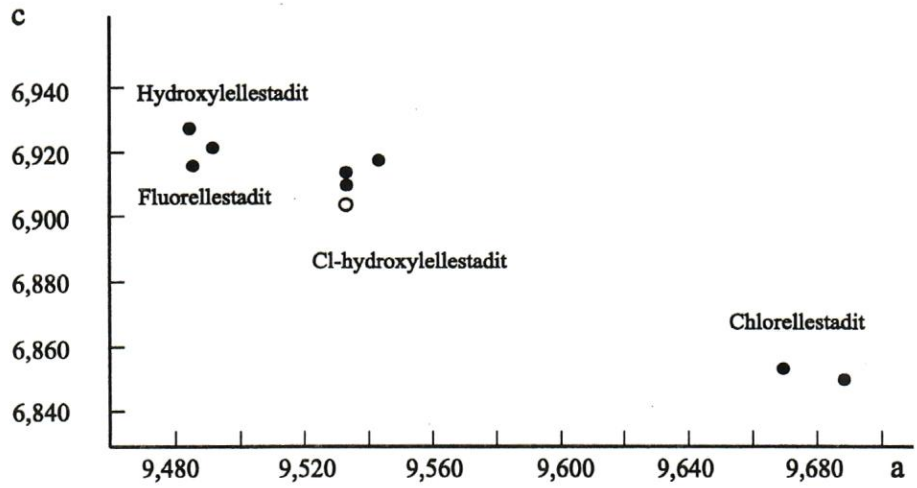
h	k	l	d_{obs}	I/I_o	d_{calc}	sádrovec	*1	h	k	l	d_{obs}	I/I_o	d_{calc}	sádrovec	*1
1	0	0	8,262	13	8,256			2	2	2	1,9613	40	1,9613		
			7,619	17		7,630	100	3	1	2	1,9082	22	1,9082		
1	0	1	5,299	9	5,297			1	3	2	1,9082	22	1,9082		
1	1	0	4,771	8	4,767			3	2	0	1,8943	14	1,8941	1,8988	16
			4,282	14		4,283	100	2	1	3	1,8521	42	1,8522		
2	0	0	4,130	9	4,128			1	2	3	1,8521	42	1,8522		
1	1	1	3,926	14	3,923			3	2	1	1,8267	28	1,8266		
			3,805	8		3,799	17	2	3	1	1,8267	28	1,8266		
2	0	1	3,543	8	3,543			4	1	0	1,8017	29	1,8016		
0	0	2	3,454	40	3,452			1	4	0	1,8017	29	1,8016		
1	0	2	3,186	18	3,185			4	0	2	1,7714	22	1,7715	1,7785	12
1	2	0	3,121	31	3,120			0	0	4	1,7263	23	1,7262		
			3,066	15		3,065	75	1	0	4	1,6895	6	1,6896		
			2,872	4		2,873	45	2	3	2	1,6605	16	1,6606		
2	1	1	2,844	100	2,844			3	1	3	1,6232	13	1,6233		
1	2	1	2,844	100	2,844			1	3	3	1,6232	13	1,6233	1,6209	9
1	1	2	2,797	59	2,796			4	2	0	1,5604	12	1,5602		
3	0	0	2,752	83	2,752			3	3	1	1,5486	12	1,5484		
			2,677	12		2,685	35	4	2	1	1,5221	12	1,5219		
2	0	2	2,649	33	2,648			1	2	4	1,5106	12	1,5105		
3	0	1	2,557	13	2,556			2	1	4	1,5106	12	1,5105		
2	1	2	2,315	16	2,315			5	0	2	1,4892	25	1,4896		
1	2	2	2,315	16	2,315			2	3	3	1,4624	23	1,4625		
3	1	0	2,290	44	2,290			3	0	4	1,4624	23	1,4623		
2	2	1	2,253	7	2,253			1	5	1	1,4500	18	1,4500		
1	0	3	2,217	5	2,217	2,219	15	5	1	1	1,4500	18	1,4500		
3	1	1	2,173	15	2,173			2	4	2	1,4219	9	1,4218		
1	3	1	2,173	15	2,173			4	1	3	1,4188	8	1,4187		
			2,105	11		2,086	25	1	4	3	1,4188	8	1,4187		
1	1	3	2,072	13	2,073	2,074	15	5	1	2	1,3626	9	1,3625		
2	0	3	2,010	7	2,010			1	5	2	1,3626	9	1,3625		

*1 syntetický sádrovec ICDD-PDF 33-311.

HARADA et al. (1971), kteří první uvedli název hydroxylellestadit pro přírodní fázi, uvádí na základě precesních snímků, že tento minerál z ložiska Doshinkubo (Japonsko) je hexagonální s prostorovou grupou $P6_3/m$. Později však SUNDARSANAN (1980) popisuje

přírodní hydroxylellestadit jako pseudohexagonální monoklinickou fázi s prostorovou grupou $P2_1/m$ a parametry a = 9,476(2), b = 9,508(2), c = 6,919(1) a γ = 119,53°. ROUSE a DUNN (1982), kteří studovali celou řadu minerálů skupiny ellestaditu a jejich přechodných členů ke skupině apatitu („wilkeit"), nezjistili odchylky od hexagonální symetrie (prostorové grupy $P6_3$ nebo $P6_3/m$). Hexagonální symetrii ($P6_3/m$) uvádí pro synteticky připravený chlorellestadit a jeho Pb, Sr analogy i NEUBAUER a PÖLLMANN (1992). ORGANOVA et al. (1994), kteří nově vypřesnili krystalovou strukturu hydroxylellestadtitu z Kuby, však opět uvádějí monoklinickou (pseudohexagonální) buňku v prostorové grupě $P\,2_1$ s parametry a = 9,526(2), b = 9,506(4), c = 6,922(1), γ = 120,0°. Pravděpodobné je, že ve skupině ellestaditu, obdobně jako ve skupině apatitu, existují minerály jak s hexagonální, tak i s monoklinickou symetrií.

Vzhledem k nejednoznačnosti publikovaných dat pro minerály skupiny ellestaditu byly vypočteny (program Lazy Pulverix, YVON et al. 1977) teoretické práškové záznamy jak pro monoklinický hydroxylellestadit (na základě práce Organova et al. 1994), tak i pro hexagonální OH, Cl, F-ellestadit (na základě krystalové struktury apatitu publikované v práci HUGHESE et al. 1990). Všechna experimentálně zjištěná difrakční maxima lze indexovat na základě hexagonální symetrie. Protože indexování pro monoklinickou základní celu vedlo k prakticky identickému závěru (a ≅ b, γ ≅ 120°) bylo pro vypřesnění mřížkových parametrů použito hexagonální cely. Parametry základní cely (tab. 2) zjištěné pomocí programu BURNHAMA (1962) velmi dobře odpovídají datům uváděným pro Cl-hydroxylellestadity z Crestmore (MCCONNELL 1937; ROUSE a DUNN 1982). Vypočtené i publikované parametry pro minerály skupiny ellestaditu s minoritním obsahem P_2O_5 (pod 4 hm. %) byly vyneseny do diagramu c/a (obr. 3). Jak z tohoto grafu vyplývá se vzrůstajícím obsahem Cl v Z pozici obecného vzorce vzrůstá hodnota parametru *a* a klesá hodnota parametru *c*. Pole náležející Cl bohatým hydroxylellestaditu leží mezi oblastmi, ve kterých se nacházejí hodnoty pro hydroxyl- a chlorellestadity. F-koncový člen (fluorellestadit) vykazuje hodnoty velmi blízké hydroxylellestaditu.



Obr. 3. Hodnoty mřížkových parametrů *a* a *c* (Å) pro minerály skupiny ellestaditu s minoritním obsahem P_2O_5 (méně než 4 hm. %).

Fig. 3. Unit cell parameters *a* and *c* (Å) for minerals of ellestadite group with minor P_2O_5 (4 hm. %) content.
○ – Cl-hydroxylellestadit, Zastávka u Brna Cl-hydroxylellestadite from Zastávka u Brna.
● – publikované hodnoty pro přírodní i synteticky připravené členy skupiny ellestaditu, published data for natural and synthetic members of ellestadite group.

Tabulka 2. Mřížkové parametry ellestaditu.
Table 2. Unit cell parameters of ellestadite.

			X	a	c	V
Cl-hydroxylellestadit	Zastávka	tato práce	OH, Cl	9,5332(2)	6,9047(2)	543,44(2)
Cl-hydroxylellestadit	Crestmore	McConnell (1937)	OH, Cl	9,53(1)	6,91(1)	543
Cl-hydroxylellestadit	Crestmore	Rouse, Dunn (1982)	OH, Cl	9,530(2)	6,914(2)	543,8(2)
Cl-hydroxylellestadit	hypotetický	Rouse, Dunn (1982)	OH, Cl	9,543	6,917	545,5
hydroxylellestadit	syntetický	Takemoto, Kato (1968)	OH	9,484	6,927	539,6
hydroxylellestadit	Doshinkubo	Harada et al. (1971)	OH	9,491(1)	6,921(1)	539,9
chlorellestadit	syntetický	Chen, Wang (1988)	Cl	9,688	6,849	556,7
chlorellestadit	syntetický	Neubauer, Pöllmann (1992)	Cl	9,669	6,853	554,8
fluorellestadit	Kopejsk	Česnokov et al. (1987)	F	9,485(2)	6,916(2)	538,82

X – obsazení pozice v obecném vzorci $Ca_{10}[(SiO_4)_3(SO_4)_3)]X_2$.

Chemické složení

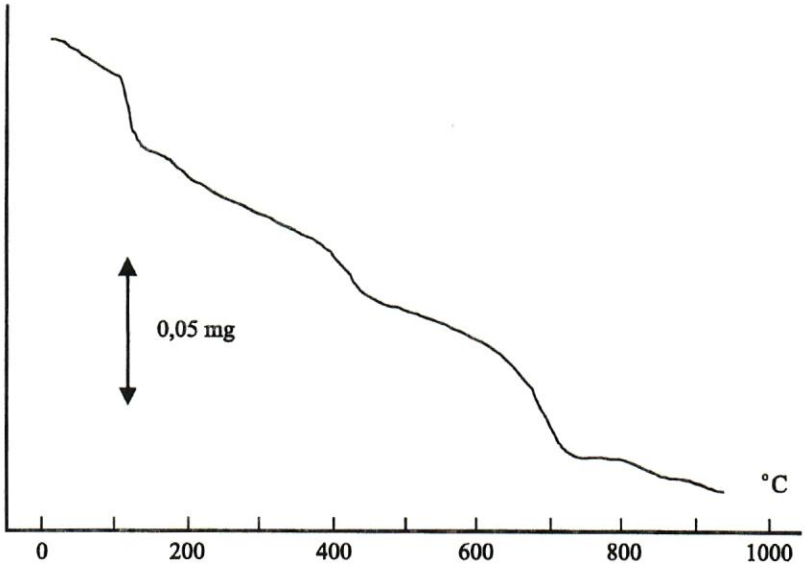
Chemické složení Cl-hydroxylellestaditu (tab. 3) bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru JEOL JXA-50A s energiově disperzním analyzátorem EDAX PV 9400 za podmínek: 30 kV, 5,7 . 10^{-10} A a průměr svazku elektronů 1–2 μm. Získané analýzy byly po doplnění obsahu vázané vody a odpočtu O = Cl, F přepočteny na 100 hm. %. Celkový obsah H_2O kvantitativně zjištěný pomocí CHN analyzátoru (1,61 hm. %) byl rozpočten na základě výsledků termické analýzy na vodu povrchově absorbovanou (0,63 hm. % do cca 100 °C) a na vodu náležející OH skupinám v krystalové struktuře chlorellestadtitu (0,98 hm. % do 150 °C). Obsah C a N nebyl zjištěn (mez citlivosti CHN analyzátoru méně než 0,1 hm. %). Na základě 26 (O,OH) byl rozpočten empirický vzorec:

$$Ca_{9,72}[(SiO_4)_{3,00}(SO_4)_{2,97}(PO_4)_{0,16}]_{\Sigma 6,13}[(OH)_{1,03}Cl_{0,70}F_{0,23}]_{\Sigma 1,96}$$

Tabulka 3. Chemické analýzy hydroxylellestaditu.
Table 3. Chemical analyses of hydroxylellestadite.

	Cl-hydroxylellestadit				hydroxylellestadit
	Zastávka		Crestmore		Doshinkubo
	průměr	rozmezí	*1	*2	*3
CaO	54,18	53,57–54,89	55,18	55,7	54,51
SiO_2	17,95	17,49–18,22	17,31	16,8	17,30
P_2O_5	1,12	0,77– 1,50	3,06	3,2	0,66
SO_3	23,62	23,53–23,69	20,69	21,2	21,56
F	0,44	0,29– 0,60	0,57	0,3	0,28
Cl	2,45	2,15– 2,63	1,64	1,7	0,91
H_2O^+	0,98		0,53		2,04
–O=F, Cl	0,74		0,61		0,32
H_2O^-	0,63		0,10		0,72
suma	100,63		99,91	98,4	100,25
na bázi 26 (O,OH)					
Ca	9,716				
Si	3,004				
P	0,159				
S	2,967				
F	0,231				
Cl	0,695				
OH	1,034				

*1 McConnell (1937) + 0,47 MgO, 0,01 MnO, 0,61 CO_2, 0,13 Al_2O_3, 0,22 Fe_2O_3
*2 Rouse, Dunn (1982) – obsah H_2O neanalyzován
*3 Harada et al. (1971) + 0,04 MnO, 0,28 SrO, 0,34 Na_2O, 0,07 K_2O, 1,65 CO_2, 0,21 Fe_2O_3



Obr. 4. Termogravimetrická křivka Cl-hydroxylellestaditu ze Zastávky u Brna.
Fig. 4. Thermogravimetrical curve of Cl-hydroxylellestadite from Zastávka u Brna.

Typickým jevem pro studovaný chlorellestadtit ze Zastávky je takřka úplná absence fosfátu v aniontu, ve kterém vystupuje 48 mol. % sulfátové a 49 mol. % silikátové komponenty. Poměr S:Si blízký 1:1 je charakteristický pro všechny známé minerály ze skupinu ellestaditu včetně fází s významným obsahem (PO_4) komponenty (ROUSE a DUNN 1982). V izomorfní řadě chlor – fluor – hydroxyellestadit není námi zkoumaný minerál čistým koncovým členem. Obsahuje vedle 53 mol. % převládající (OH) komponenty i 36 mol. % chlor- a 12 mol. % fluorellstaditové složky. Podle relativně významného obsahu Cl by bylo vhodné minerál ze Zastávky označovat jako chlorem bohatý hydroxylellestadit. Chemické složení „ellestaditu" ze Zastávky je nejvíce podobné vzorkům pocházejícím z původní lokality Crestmore v Kalifornii (MCCONNELL 1937; ROUSE a DUNN 1982)

Vzhledem k relativně malému množství čisté minerální fáze byla pro Cl-hydroxylellestadit změřena pouze termogravimetrická křivka (obr. 4). Pro termickou mikroanalýzu byl použit přístroj Stanton Redcroft TG 750 Thermobalance za následujících podmínek: hmotnost vzorku 1,933 mg, rychlost ohřevu 10 °C.min^{-1} a dynamická atmosféra (vzduch) 10 ml.min^{-1}. Zjištěny byly následující hmotností úbytky: 0,63 hm % do 105 °C lze přiřadit adsorbované vodě, následující prudký pokles takřka o 1 hm. % v intervalu pouze 45 °C je pravděpodobně spojen s uvolněním H_2O z (OH) skupin v aniontu. Další hmotnostní úbytky (1,79 % do 370 °C, 0,96 % do 440 °C, 1,66 % do 680 °C, 1,20 % do 720 °C a 0,65 % do 950 °C, tj. celkem v rozmezí 150–950 °C 6,26 hm. %) lze pravděpodobně spojit s únikem O_2 a možná i části SO_x. Únik Cl a F nelze očekávat, vzhledem k jejich stabilitě pozorované při termickém rozkladu izostrukturních apatitů různého chemického složení (HARADA et al. 1971).

Infračervená spektra

Infračervené vibrační spektrum Cl-hydroxylellestaditu ze Zastávky (tab. 4) bylo získáno pomocí FTIR spektrofotometru Nicolet 740. Změřeno bylo absorpční spektrum studované látky rozptýlené v KBr tabletě. Získané spektrum je do značné míry (obr. 5) analogické

spektrům publikovaným pro hydroxylellestadit z lokality Doshinkubo HARADOU et al. (1971) a pro synteticky připravený chlorellestadit (NEUBAUER a PÖLLMANN 1992).

Velmi výrazný široký absorpční pás (s raménky) v rozmezí 3 800–2 854 cm^{-1} náleží valenčním vibracím O-H vazeb, jak v hydroxylových skupinách krystalové struktury studované fáze, tak částečně i v adsorbované vodě (slabý pás při 3 693 cm^{-1} nasvědčuje O-H vazbám v relativně slabě vázané vodě). Zastoupení adsorbované vody zjištěné při termické analýze bylo potvrzeno i v infračerveném spektru relativně výrazným projevem deformační vibrace H_2O s maximem 1 625 cm^{-1} a raménkem s vlnočtem 1 688 cm^{-1}.

Tabulka 4. Infračervené spektrum Cl-hydroxylellestaditu ze Zastávky u Brna.
Table 4. Infrared vibrational spectrum of Cl-hydroxylellestadite from Zastávka u Brna.

Cl-hydroxylellestadit			*1	*2	Pravděpodobné přiřazení
3693	w				
3554	s	sh	3600		
3423	vs				
3247	m	sh			valenční vibrace O-H vazeb
2961	vw				
2925	w				
2854	vw				
2365	vw				
2265	vw	br			kombinanční a vyšší harmonické vibrace
2117	w				
1688	mw	sh			deformační vibrace δ H_2O
1625	m				
1480	ms	sh	1470		
1425	s		1420		
1384	ms	sh			
1141	vs		1140	1137	antisymetrická vibrace ν_3 $(SO_4)^{2-}$
1121	vs				
1004	m	sh			symetrická vibrace ν_1 $(SO_4)^{2-}$ (?)
913	vs	br	920	920	antisymetrická vibrace ν_3 $(SiO_4)^{4-}$
878	vs	sh			
797	m	sh			symetrická vibrace ν_1 $(SiO_4)^{4-}$ (?)
645	vs		640	647	deformační vibrace ν_4 $(SO_4)^{2-}$
620	vs		610	621	
560	vs			561	deformační vibrace ν_4 $(SiO_4)^{4-}$
513	vs			510	

FTIR Nicolet 740, KBr tableta
*1 hydroxylellestadit, Doshinkubo (HARADA et al. 1971)
*2 synt. chlorellestadit (NEUBAUER, PÖLLMANN, 1992)

Ve studovaném infračerveném spektru se zřetelně projevují zejména absorpční pásy náležející skupinám $(SiO_4)^{4-}$ a $(SO_4)^{2-}$, které mají sníženou bodovou symetrii. Snížení symetrie se projevuje především v aktivaci vibrací 1 (pro plně symetrické skupiny jsou aktivní pouze v Raman spektrech) a v rozštěpení trojnásobně degenerovaných vibrací 3 a 4 na minimálně dva pásy. Se skupinou $(SO_4)^{2-}$ jsou spojeny výrazné pásy s maximy 1 141 a 1 121 cm^{-1} (ν_3), 645 a 620 cm^{-1} (ν_4) a pravděpodobný projev aktivované vibrace 1 (raménko s vlnočtem 1 004 cm^{-1}). Absorpční pásy s maximy u 913 a 879 cm^{-1} lze interpretovat jako projevy vibrací ν_3 $(SiO_4)^{4-}$ skupiny, obdobně pak pásy u 560 a 513 cm^{-1} a raménko s vlnočtem 797 cm^{-1} k vibraci ν_1 $(SiO_4)^{4-}$.

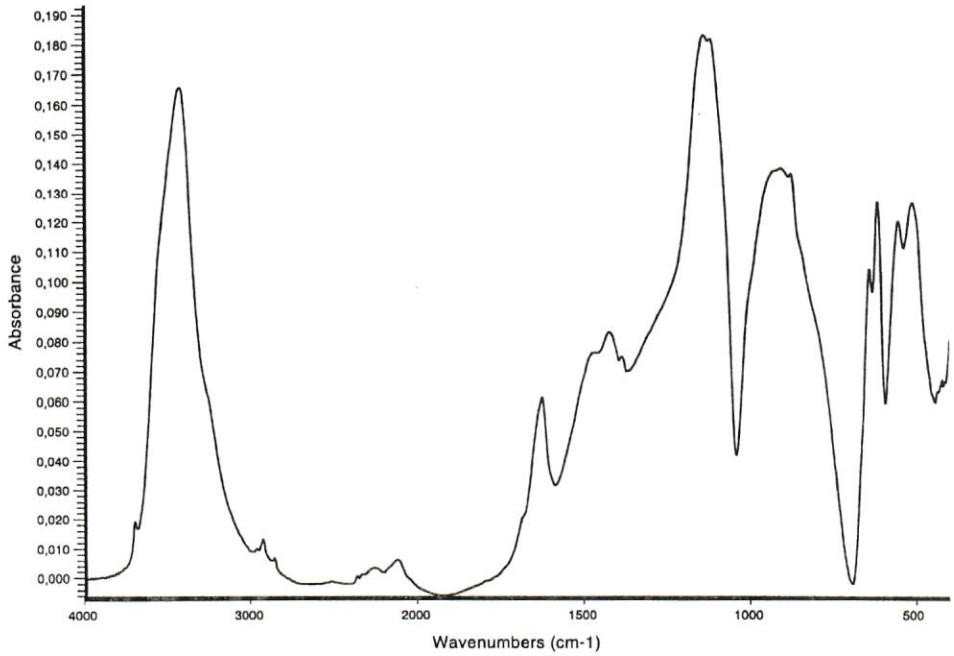
Librační módy O-H vazeb uváděné (FARMER et al. 1974) pro blízce příbuzné hydroxylapatity kolem 630 cm^{-1} se ve studovaném spektru překrývají s intenzívními pásy vibrací 4 $(SO_4)^{2-}$. Nevýrazné absorpční pásy v oblasti 2 854–2 000 cm^{-1} lze přiřadit nejspíše kombinačním a vyšším harmonickým vibracím.

Otevřenou otázkou je interpretace středně intenzívních pásů v oblasti 1 500–1 350 cm^{-1}. HARADA et al. (1971) v této oblasti zjištěné pásy přiřazují $(CO_3)^{2-}$ skupinám v krystalové struktuře hydroxylellestaditu, NEUBAUER a PÖLLMANN (1992) pro synteticky připravený chlorellestadit v této oblasti žádné pásy nezjistili. Vzhledem k tomu, že v Cl-hydroxylellestaditu ze Zastávky nebyl zjištěn obsah uhlíku elektronovým mikroanalyzátorem ani pomocí CHN analyzátoru a ve studovaném spektru se neprojevují další charakteristické vibrace $(CO_3)^{2-}$ skupin (zejména ostrý pás kolem 860 cm^{-1}) lze usuzovat, že i zjištěné absorpční pásy v této oblasti náleží nejspíše kombinačním vibracím.

Závěr

Na prohořelém odvalu dolů Julius a Ferdinand u obce Zastávka nedaleko Brna byl identifikován vzácný minerál ze skupiny apatitu – chlorem bohatý hydroxylellestadit. Tento nález je prvním známým výskytem minerálu skupiny ellestaditu v České republice.

Na základě experimentálního studia systémů CaO-$CaSO_4$-$CaCl_2$-SiO_2 (NEUBAUER a PÖLLMAN 1992) a CaO-SiO_2-$CaSO_4$ (TAKEMOTO a KATO 1968) lze teplotu vzniku minerálů skupiny ellestaditu vymezit jen velmi široce na rozmezí cca 200–1050 °C. Jestliže předpokládáme, že původním zdrojovým materiálem pro vznik studované fáze je pelosideritový materiál, tvořený především karbonáty (dolomit – ankerit, kalcit) s výrazným podílem jílovité příměsi, je pro vznik minerálu zjištěného chemického složení mimo tep-



Obr. 5. Infračervené absorpční spektrum Cl-hydroxylellestaditu ze Zastávky u Brna.
Fig. 5. Infrared absorption spectrum of Cl-hydroxylellestadite from Zastávka u Brna.

loty nutný i výrazný přínos SO_4, Cl a F. Přítomnost těchto prvků v horkých plynech vznikajících při prohořívání uhelného odvalu je zcela běžná – na stejném odvalu byly zjištěny bohaté krusty mascagninu $(NH_4)_2SO_4$ a dalších sulfátů a hojný výskyt salmiaku NH_4Cl. Minerály s podstatným obsahem F jsou známy z hořících odvalů Kladenska (cryptohalit – ŽÁČEK 1998) a dolnoslezské pánve (cryptohalit, bararit, fluorit – SEJKORA et al. 1998).

Určitou otázkou je, zda zkoumaný minerál nebyl původně tvořen především chlorellestaditem (s určitou příměsí F komponenty) a ke zvýšení zastoupení (OH) složky nedošlo až při delší interakci původního chlorellestaditu s meteorickými vodami. Pro tuto možnost hovoří především nález zkoumaného vzorku v již vychladlé části prohořelého odvalu (zarostlého vegetací), relativně velký obsah adsorbované vody (0,63 hm. %), uvolnění vody náležející OH skupinám (0,98 hm. %) v nízkoteplotním intervalu 105–150 °C a další termický rozklad (celkem 7,87 hm. % do 950 °C). NEUBAUER a PÖLLMAN (1992) při studiu syntetických „ellestaditů" zjistili, že vznik členů s vysokým obsahem Cl vyžaduje takřka absolutní nepřítomnost H_2O a při laboratorním loužení (kolem 25 °C) syntetických chlorellestaditů přechází určitá část Cl do vodného roztoku.

Poděkování

Je milou povinností autorů poděkovat zejména M. Novotné, J. Ederové (Vysoká škola chemicko-technologická, Praha), J. Čejkovi (Národní muzeum, Praha) a R. Skálovi (Český geologický ústav, Praha) za pomoc při laboratorním zpracování studovaných materiálů. Za informaci o vzniku haldy vděčíme L. Malému. Za recenzní posouzení práce děkujeme V. Vávrovi.

Předložená práce je součástí projektu „Minerální parageneze hořícího odvalu dolu Kateřina v Radvanicích u Trutnova a procesy jejího vzniku" realizovaného za finanční podpory Ministerstva kultury ČR (projekt KZ97P01OMG021) a dále grantu RK 99 P03 OMG 14.

SUMMARY

Cl-rich hydroxylellestadite, rare mineral from the ellestadite group, was found at burning mine dumps of the abandoned coal mines Ferdinand and Julius, Zastávka near Brno, southern Moravia, Czech Republic. It forms rare transparent acicular crystals up to 1 mm in length and rich fine-grained (0,1–0,5 mm) aggregates up to 1 cm in size in fragment of burned rock. It has pale to bright blue color, white streak with blue tint and greasy to vitreous lustre. No fluorescence at 254 and 366 nm of UV light was observed. Cl-rich hydroxylellestadite from Zastávka is probably hexagonal with space group $P6_3/m$, and with a = 9,5332 (2) $^{-}$, c = 5,9047(2) $^{-}$, V = 543,44(2) $^{-}$ ^{3}. A combination of CHN, TG and electron microprobe analysis gives CaO 54,18, SiO_2 17,95, P_2O_5 1,12, SO_3 23,62, F 0,44, Cl 2,45, H_2O^+ 0,98, –O=F,Cl 0,74, H_2O^- 0,63 and the empirical formula

$$Ca_{9,72}[(SiO_4)_{3,00}(SO_4)_{2,97}(PO_4)_{0,16}]_{\Sigma 6,13}[(OH)_{1,03}Cl_{0,70}F_{0,23}]_{\Sigma 1,96}$$

(based on 26 O,OH p.f.u.). The infrared absorption spectrum and TG curve of this mineral phase are given. Cl-rich hydroxylellestadite from Zastávka formed by intense thermal metamorphism (caustic process) of carbonate-bearing nodular mudstones and participation of hot gases enriched in SO_4, Cl_2 a F_2 comming from burning coal-waste dump.

LITERATURA

BURKART, E., 1934: Die Minerale von (Zastawka)-Zastávka u Brna [früher Segen Gottes-(Boží Požehnání)]. – Verhandl. des Naturforsch. Vereins in Brünn, 65:139–151.

BURKART, R., 1953: Moravské nerosty a jejich literatura. Mährens Minerale und ihre Literatur.– Nakl. ČSAV, 1008 p. Praha.

BURNHAM, CH. W., 1962: Lattice constant refinement. – Carnegie Inst. Washington Year Book, 61:132–135.

ČESNOKOV, B. V., BAŽENOVA, L. F., BUŠMAKIN, A. F., 1987: Fljuorellestadit $Ca_{10}[(SO_4)(SiO_4)]_6F_2$ – novyj mineral. – Zap. Všesojuz. Miner. Obšč. 6:743–746.

ČESNOKOV, B. V., ŠČERBAKOVA, E. I., 1991: Mineralogija gorelych otvalov Čeljabinskogo ugoľnogo bassejna (opyt mineralogii technogeneza). – Nauka, Moskva. 152 p.

DIHN, P., KLEMENT, R., 1942: Isomorphe Apatitarten. – Z. Elektrochem. 48:331–333.

EAKLE, A. S., ROGERS, A. F., 1914: Wilkeite, a new mineral of the apatite group, and okenite, its alteration product, from Southern California. – Amer. Journ. Sci., 4th Series, 37:262–267.

FARMER, V. C. ed., 1974: The infrared spectra of minerals. – 539 s., Mineralogical Society.

HARADA, K., NAGASHIMA, K., NAKAO, K., KATO, A., 1971: Hydroxylellestadite, a new apatite from Chichibu mine, Saitama prefecture, Japan. – Amer. Mineral. 56:1507–1518.

HUGHES, J. M., CAMERON, M., CROWLEY K. D., 1990: Crystal structures of natural ternary apatites: solid solution in the $Ca_5(PO_4)_3X$ (X=F, OH, Cl) system. – Amer. Mineral. 75:295–304.

CHEN, M., WANG, Yi., 1988: The chemical compositon and crystal parameters of calcium chlorosulfato-silicate. – Cem. Con. Res. 19:184–188.

MCCONNELL, D., 1937: The substitution of SiO_4- and SO_4-groups for PO_4-groups in the apatite structure; ellestadtite, the end member. – Amer. Mineral. 22:977–986.

MCCONNELL, D., 1938: A structural investigation of the isomorphism of the apatite group. – Amer. Mineral. 23:1–19.

NEUBAUER, J., PÖLLMANN, H., 1992: Synthesis and characterization of chloride bearing silico-sulfate – apatites. – N. Jb. Miner. Mh. 7:295–310.

ONDRUŠ, P., 1995: ZDS – software for analysis of X-ray powder diffraction pattern. Version 6.01. User's guide. – 208 s. Praha.

ORGANOVA, N. I., RASCVETAJEVA, R. K., KUZMINA, O. V., ARAPOVA, G. A., ROUSE, R. C., DUNN, P. J., 1982: A contribution to the crystal chemistry of ellestadite and the silicate sulfate apatites. – Amer. Mineral. 67:90–96.

SEJKORA, J. a kol., 1998: Minerální parageneze hořícího odvalu dolu Kateřina v Radvanicích u Trutnova a procesy jejího vzniku. – [MS] Závěr. zpráva program. projektu MK ČR. Národní muzeum. Praha.

SUDARSANAN, K., 1980: Structure of hydroxylellestadite. – Acta Cryst. B36:1636–1639.

TAKEMOTO, K., KATO, H., 1968: Hydroxyl ellestadite produced by hydrothermal reaction containing calcium sulfate. – Proc. 5th Internat. Symp. Chem. Cement, Tokio.

YVON, K., JEITSCHKO, W., PARTHE, E., 1977: Lazy Pulverix, a computer program for calculating theoretical X-ray and neutron diffraction powder patterns. – J. Appl. Cryst. 10:73–74.

ŽÁČEK, V., 1998: Recentní druhotná mineralizace na haldách a v dolech Kladenského revíru. – Bull. min.-petr. odd. NM v Praze, 6:161–174.