Nové nálezy natrolitu a gonnarditu v alkalických pegmatitech - Tvedalen (Norsko) a Lugar da Nave (Portugalsko)

New finds of natrolite and gonnardite in alkaline pegmatites - Tvedalen (Norway) and Lugar da Nave (Portugal)

JIŘÍ TOMAN^{1,3)*}, VLADIMÍR HRAZDIL¹⁾, RADANA MALÍKOVÁ^{2,3)}, JIŘÍ SEJKORA²⁾ A PETR MAGDÍK⁴⁾

¹⁾Mineralogicko-petrografické oddělení, Moravské zemské muzeum, Zelný trh 6, 659 37 Brno; *e-mail: jtoman@mzm.cz

²⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha - Horní Počernice ³⁾Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno ⁴⁾ Maršovská 1522, 415 01 Teplice

TOMAN J, HRAZDIL V, MALÍKOVÁ R, SEJKORA J, MAGDÍK P (2017) Nové nálezy natrolitu a gonnarditu v alkalických pegmatitech - Tvedalen (Norsko) a Lugar da Nave (Portugalsko). Bull Mineral Petrolog 25(2): 149-157 ISSN 2570-7337

Abstract

Alkaline pegmatites attached to nepheline syenite bodies often contain rare and species rich mineral associations. A typical late-hydrothermal cavities mineral assemblage represents minerals of the zeolites group. Significant new finds of the zeolite mineralization were made in 2015 and 2016 at the localities Tvedalen (Norway) and Lugar da Nave (Portugal). Natrolite dominates in both localities and at Lugar da Nave also gonnardite occurs. Natrolite forms the perfect prismatic crystals up to several centimeters in size, chemically homogeneous with Na-dominance (\geq 1.88 *apfu* Na) in cation position without further elements. Genetically interesting is the occurrence of gonnardite epitaxially clustered with two generations of natrolites. Gonnardite forms 1 - 2 mm thick crust on older prismatic natrolite I and it is covered of fine needle-like natrolite II. The dominant cation is Na (7.00 - 7.07 *apfu*), K (0.17 - 0.28 *apfu*) and Ca (0.12 - 0.15 *apfu*) are present in trace amounts. The representative composition can be expressed by the empirical formula (Na_{7.04}K_{0.21}Ca_{0.13})_{27.38}[Al_{8.85}Si_{11.48}]_{220.33}O₄₀·12H₂O. Gonnardite represents probably (sub)recent mineral phase formed by the dehydration of primary paranatrolite (monoclinic polymorph of natrolite) under supergene conditions. The unit cell parameters of natrolite from Tvedalen refined from powder X-ray data are: *a* 18.330(6) Å, *b* 18.582(5), *c* 6.584(2) Å and *V* 2242.6(9) Å³. The unit cell parameters of natrolite refined from powder X-ray data are: *a* 18.341(5) Å, *b* 18.570(4), *c* 6.528(3) Å and *V* 2243.3(9) Å³. The unit cell parameters of gonnardite refined from powder X-ray data are: *a* 13.204(9), *c* 6.6292(13) Å and *V* 2145(1) Å³.

Key words: zeolites, natrolite, gonnardite, paranatrolite, analcime, Tvedalen, Lugar da Nave, pegmatite, syenite Obdrženo: 2. 11. 2017; přijato: 20. 11. 2017

Úvod

Minerály zeolitové skupiny jsou poměrně běžnou součástí silně frakcionovaných pegmatitů. Jedná se o minerály, které většinou vznikají v závěrečných fázích vývoje pegmatitových těles a často proto tvoří dobře vyvinuté krystaly a jejich agregáty v dutinách těchto hornin. V silně diferencovaných granitických pegmatitech dominují především zeolity s převahou Ca, Ba, Cs a vzácněji Na (chabazit, stilbit, thomsonit, phillipsit, harmotom, pollucit, analcim).

Zeolity patří také mezi typické pozdně hydrotermální minerály alkalických pegmatitů. Ty díky svému specifickému alkalickému složení produkují především zeolity s dominancí Na a Ca (natrolit, paranatrolit, gonnardit, analcim, thomsonit). Často je tento systém obohacen řadou vzácnějších prvku (např. Th, Zr, Nb, La, Ce a Be), z nichž některé rovněž vstupují do zeolitové struktury a tvoří raritní asociace s Na-K-Ca-Be-Mn-Zn zeolity (např. alflarsenit, chiavennit, ferrochiavennit, gaultit, lovdarit, nabesit, perlialit). Tyto mineralogicky velmi pestré minerální asociace jsou často unikátní a ojedinělé ve světovém měřítku, ve střední Evropě není tento typ mineralizace dosud známý. Typické výskyty zeolitové mineralizace alkalických pegmatitů jsou známé především z okolí Langensundsfjordu v jižním Norsku, v Chibinském a Lovozerském masivu na poloostrově Kola v Rusku a z okolí Montrealu v provincii Québec v Kanadě.

Dva níže popsané nové nálezy natrolitu a gonnarditu pocházejí z alkalických pegmatitů odkrytých v lomech u Tvedalenu (lom Johs. Nilsen´s Vevja) v regionu Vestfold v Norsku (obr. 1) a Lugar da Nave u Monchique v oblasti Faro v jižním Portugalsku.

Charakteristika lokalit

Tvedalen - Norsko

Lokalita se nachází v centrální části plutonického komplexu Larvik (dále jen LPK), přibližně 10 km zjz. od města Larvik na východním pobřeží Langesundsfjordu.



Jde o dva rozsáhlé lomové komplexy severně a severovýchodně od obce Tvedalen.

První zmínky o minerálech zdejších pegmatitů pocházejí již z přelomu 18. a 19. století. V současnosti je odtud popsáno přibližně 185 minerálních druhů (Larsen et al. 2010), u šesti z nich se jedná o jejich typovou lokalitu (alflarsenit, ferrochiavennit, hansesmarkit, peterandresenit, sphaerobertrandit, tvedalit). Z minerálů náležících do skupiny zeolitů jsou odtud známy několik cm dlouhé bílé krystaly natrolitu, tvořící bohaté drúzy na živcích, dále až 10 cm velké bílé krystaly analcimu (největší nalezené krystaly dosáhly velikosti až 30 cm), tabulkovité krystaly thomsonitu-Ca, několik milimetrů velké bílé, žluté a oranžové kulovité agregáty a tabulkovité krystaly velmi vzácného chiavennitu; méně běžný gonnardit, heulandit-Ca, raritní ferrochiavennit (Grice et al. 2013), alflarsenit (Raade et al. 2009) a tvedalit (Larsen et al. 1992).

V roce 2016 byly ve střední části lomu "Johs. Nilsen's Vevja", který je součástí západněji situovaného lomového komplexu sdružujícího několik původně samostatných historických lomů, nalezeny dvě rozsáhlé dutiny se zeolitovou mineralizací (natrolit, analcim). Dutiny byly z velké části již odtěženy, přesto se podařilo získat několik typických ukázek. Dutiny byly vyvinuty v žíle pegmatitu, která byla sledována v délce přibližně 8 m. Mocnost žíly v pozorovaném profilu se pohybovala v rozmezí od 15 do 80 cm, největší byla v místech s dutinovým vývojem. Dutiny byly od sebe vzdálené přibližně 5 m. Pegmatitové těleso bylo tvořeno dominantně hrubě krystalovaným

- **Obr. 1** Pohled na spodní (jižní) část lomového komplexu u Tvedalenu v roce 2016; foto: J. Toman.
- **Obr. 2** Jedna z nalezených dutin (dutina II) se zeolitovou mineralizací v lomu "Johs. Nilsen's Vevja" u Tvedalenu; foto: J. Toman.
- Obr. 3 Dutiny vyplněné natrolitem a gonnarditem s ostře ohraničenou alterační zónou odkryté na řezu lomové stěny v lomu Lugar da Nave, Portugalsko; foto: P. Magdík.

mikroklinem bílé až růžové barvy, nazelenalým nefelínem a sloupečkovitým, černozeleně až černě zbarveným egirínem. Pegmatit nevykazoval žádný zonální vývoj, zeolitová mineralizace byla přítomna pouze v dutinách. Dutina I měla horizontální průběh o délce přibližně 4 m a výšce oválného profilu až 70 cm a směřovala k JV. Dutina II byla již z velké části zasypána a nebylo možné zjistit její celkovou délku, dostupná část měla výšku přibližně 50 cm a strmě se ukláněla k JV (obr. 2).

Celkový geologický vývoj oblasti Langesundsfjordu je spjat s riftovou zónu směru SSV - JJZ (tzv. Oslo rift), která se táhne v délce zhruba 200 km od jezera Mjösa na severu až k Langesundsfjordu na jihu. LPK buduje oblast mezi východním pobřežím Langesundsfjordu a západním pobřežím Oslofjordu. Dominují zde plutonická tělesa různých typů alkalických magmatitů, které se navzájem liší složením i texturou, jedná se především o larvikit, lardalit, foyait a nefelinický syenit, méně hojné jsou křemenné syenity a alkalické syenity. Plutonický vývoj je zakončen peralkalickými granity (tzv. ekerit). LPK je tvořen dílčími plutonickými tělesy různého charakteru a stáří. Nejstarší jsou larvikity s významným zastoupením křemene ve východní časti komplexu. Západní část je tvořena naopak mladším nefelinickým larvikitem. Oba tyto typy jsou odděleny dvěma intruzemi přechodného typu larvikitu bez křemene nebo nefelínu. Nejmladší tělesa představují v rámci LPK nefelinické syenity (západní okraj komplexu) a lardality spolu s foyaity a ekerity. Horniny LPK jsou protkány řadou lamprofyrových a pegmatitových těles. Stáří LPK bylo stanoveno na 298.6 ±1.4 Ma - 292.1 ±0.8 Ma (Larsen et al. 2010).

Pegmatitů je v rámci LPK několik typů, lišících se texturními vlastnostmi a mineralogickým složením. Charakteristické je pro ně obohacení o Th, Zr, Nb, La, Ce a Be. Studovaná mineralizace je vázána na pegmatitový typ Tvedalen. Hlavními horninovými minerály tohoto typu jsou

mikroklin a nefelín, přítomen může být také egirín, ferro-edenit, magnetit a biotit. Obvyklé akcesorické minerály jsou apatit, pyrochlor, zirkon, wöhlerit a vzácněji melifanit. Kromě primárního magmatického vývoje pegmatitu se zde významně uplatňuje i hydrotermální fáze, která je charakteristická pokročilou zeolitizací a alterací primárních minerálů, především živců, s následnou krystalizací nízkoteplotních hydratovaných silikátů a hydroxidů. S hydrotermálním vývojem je spjat vznik řady minerálů REE a minerálů beryllia. Zdrojem taveniny tohoto typu pegmatitu jsou okolní larvikity (Heldal et al. 2008; Larsen et al. 2010).

Lugar da Nave - Portugalsko

Lokalita se nachází 2.5 km jz. od Monchique na východním okraji obce Nave v nejjižnější části Portugalska. Celkově je zdejší mineralizace výrazně chudší než v Tvedalenu, je odtud popsáno pouze 18 minerálních druhů (např. egirín, fluorit, nefelín, mikroklin, sodalit, zirkon a zeolity). Známé jsou především ukázky několik cm velkých krystalů natrolitu, spolu s analcimem a gonnarditem. Předmětem zdejší těžby je stejně jako na výše popsané lokalitě nefelínový syenit. Vzácný nález zeolitové mineralizace (natrolit, gonnardit) se podařil jednomu z autorů (PM) v lomu Lugar da Nave v roce 2015. Na jednom z etážových řezů byl nalezen pegmatit s dvěma dutinami vyplněnými zeolitovou mineralizací. Pegmatit tvořil čočkovité těleso protáhlého kapkovitého tvaru, s ostře vymezeným tmavě šedým okrajem vůči okolnímu syenitu. Větší z dutin dosahovala velikosti 70 × 30 × 25 cm, nad ní byla pak odkryta ještě jedna menší dutina o průměru zhruba 20 cm (obr. 3).

Lokalita Lugar da Nave geograficky náleží do pohoří Serra de Monchique. Z geologického hlediska leží v centrální části alkalického komplexu Monchique. Tento alkalický komplex oválného tvaru zaujímá území o rozloze 20 × 8 km a je protažen ve směru V - Z. Hlavní tektonická linie Vale do Barrocal probíhající ve směru SV - JZ jej dělí na dva bloky - Foia (na západě) a Picota (na východě). Jedná se o hluboce erozně vypreparovanou subvulkanickou intruzi lakolitového tvaru pronikající okolní křemenné pískovce a břidlice pozdně karbonského sedimentárního komplexu (střední namur - spodní westphal). Okolo celého masivu je vyvinuta až 200 m mocná kontaktní aureola. Jedná se o polyfázové těleso, kde převažujícími horninami jsou nefelínové svenity, spolu s alkalickými gabry a diority. Dále jsou zde vyvinuty zóny brekciového charakteru složením odpovídající trachytu a syenitu a izolovaná tělesa více frakcionovaných bazaltů, trachytů, spolu s enklávami sedimentárních pelitů. Tato intruze je také typovou lokalitou foyaitu (Blum 1861) a monchiquitu (Hunter, Rosenbusch 1890), přítomné jsou i některé další specifické typy alkalických magmatitů (Rock 1978). Masiv je často pronikán čočkami i žilami aplitů, alkalických foyaitových pegmatitů a žilami lamprofyrů. Mineralogicky jsou tyto pegmatity v porovnání s pegmatity z oblasti Langesunsfjordu chudší. Některá tělesa mají jednoduchou zonálnost představovanou biotit-živcovým jádrem a inter-



Obr. 4 Prizmatické krystaly natrolitu s terminálním zakončením o velikosti 15 mm - Tvedalen, Norsko; foto: J. Toman.

mediální aplitickou zónou přecházející směrem k okraji do hrubozrnného nefelínu. Datování pomocí různých metod stanovilo stáří této pozdně křídové intruze na 71.5 ±3.6 Ma (Rb-Sr), 72.0 ±2.0 Ma (K-Ar) až 72.7 ±2.6 Ma (Ar-Ar) (Miranda et al. 2009). Genetická spojitost s riftovou tektonikou, jako je tomu u většiny alkalických masivů, není v tomto případě potvrzena, je pravděpodobné, že toto těleso má spojitost se vznikem riftové zóny v severním Atlantiku (vznik před 76 Ma, Rock 1978).

Metodika výzkumu

Rentgenová difrakční data natrolitu a gonnarditu byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití CuKα záření (40 kV, 40 mA). Práškový preparát byl nanesen v acetonové suspenzi na nosič zhotovené z monokrystalu křemíku a následně pak byla pořízena difrakční data ve step-scanning režimu (krok 0.01°, načítací čas 8 s/krok

 Tabulka 1 Rentgenová prášková data natrolitu z Tvedalenu

h	k	Ι	d _{obs}	I _{obs}	d _{calc}	h	k	Ι	d _{obs}	I _{obs}	d _{calc}	h	k	Ι	d _{obs}	I _{obs}	d _{calc}
2	2	0	6.510	100	6.525	0	8	0	2.3231	3	2.3228	8	4	2	1.7408	1	1.7432
1	1	1	5.866	15	5.878	3	7	1	2.2852	3	2.2836	5	9	1	1.7337	2	1.7354
0	4	0	4.651	12	4.646	0	6	2	2.2562	3	2.2557	9	5	1	1.7256	4	1.7237
4	0	0	4.565	11	4.582	2	8	0	2.2510	1	2.2516	4	10	0	1.7214	4	1.7220
1	3	1	4.378	9	4.381	6	0	2	2.2419	1	2.2393	10	4	0	1.7022	6	1.7051
3	1	1	4.342	11	4.354	8	2	0	2.2296	1	2.2246	5	5	3	1.6795	1	1.6797
2	4	0	4.145	20	4.144	2	6	2	2.1920	3	2.1903	7	1	3	1.6754	1	1.6752
4	2	0	4.100	16	4.110	6	6	0	2.1742	23	2.1749	0	0	4	1.6458	<1	1.6460
3	3	1	3.623	<1	3.629	1	3	3	2.0555	2	2.0556	8	8	0	1.6316	3	1.6312
4	4	0	3.259	31	3.262	3	1	3	2.0516	2	2.0528	1	11	1	1.6277	2	1.6298
1	5	1	3.189	18	3.187	5	7	1	2.0461	1	2.0439	0	10	2	1.6178	1	1.6182
5	1	1	3.146	25	3.156	1	9	1	1.9586	1	1.9588	6	8	2	1.6124	1	1.6121
2	0	2	3.102	6	3.098	1	5	3	1.8795	1	1.8798	8	6	2	1.6060	2	1.6074
2	6	0	2.936	12	2.934	5	1	3	1.8751	1	1.8734	10	0	2	1.6020	1	1.6015
3	5	1	2.859	35	2.860	8	6	0	1.8400	1	1.8419	2	10	2	1.5946	<1	1.5936
5	3	1	2.839	25	2.845	2	10	0	1.8213	2	1.8212	6	10	0	1.5897	1	1.5876
2	4	2	2.577	2	2.578	3	5	3	1.8055	2	1.8054	7	9	1	1.5756	3	1.5743
4	6	0	2.566	4	2.566	10	2	0	1.8006	3	1.7983	9	7	1	1.5688	1	1.5693
6	4	0	2.550	1	2.552	7	7	1	1.7940	8	1.7937	11	3	1	1.5647	1	1.5631
1	7	1	2.4384	6	2.4401	4	8	2	1.7552	2	1.7535						

Tabulka 2 Rentgenová prášková data natrolitu z Lugar da Nave

h	k	Ι	d _{obs}	I _{obs}	d _{calc}	h	k	Ι	d _{obs}	I _{obs}	d _{calc}	h	k	Ι	d _{obs}	I _{obs}	d _{calc}
2	2	0	6.518	100	6.525	6	4	0	2.550	1	2.553	5	3	3	1.8012	3	1.8022
1	1	1	5.865	12	5.880	1	7	1	2.4391	5	2.4389	7	7	1	1.7941	7	1.7937
0	4	0	4.642	11	4.643	4	4	2	2.3164	1	2.3176	4	8	2	1.7512	1	1.7531
4	0	0	4.581	7	4.585	3	7	1	2.2856	1	2.2828	5	9	1	1.7337	1	1.7349
1	3	1	4.380	7	4.380	0	6	2	2.2579	2	2.2553	9	5	1	1.7260	4	1.7243
2	4	0	4.145	20	4.142	2	8	0	2.2526	1	2.2503	4	10	0	1.7219	1	1.7212
4	2	0	4.099	20	4.111	8	2	0	2.2289	1	2.2258	5	5	3	1.6799	1	1.6800
3	3	1	3.624	1	3.630	2	6	2	2.1924	3	2.1900	8	8	0	1.6318	<1	1.6312
4	4	0	3.259	13	3.262	6	6	0	2.1747	20	2.1749	1	11	1	1.6277	3	1.6289
1	5	1	3.184	8	3.186	4	8	0	2.0704	<1	2.0710	6	8	2	1.6135	2	1.6120
2	0	2	3.101	3	3.099	8	4	0	2.0557	2	2.0557	8	6	2	1.6070	2	1.6078
2	2	2	2.937	6	2.940	1	9	1	1.9582	1	1.9578	10	0	2	1.6026	1	1.6024
2	6	0	2.930	5	2.933	1	5	3	1.8801	1	1.8799	2	10	2	1.5946	1	1.5930
3	5	1	2.861	13	2.859	3	9	1	1.8717	1	1.8742	6	10	0	1.5861	3	1.5871
5	3	1	2.841	16	2.846	8	6	0	1.8405	<1	1.8423	9	7	1	1.5689	1	1.5696
2	4	2	2.578	2	2.578	2	10	0	1.8217	5	1.8201	11	3	1	1.5653	1	1.5640
4	6	0	2.566	4	2.565	3	5	3	1.8061	1	1.8056						

Tabulka 3 Parametry základní cely natrolitu (pro ortorombickou prostorovou grupu Fdd2)

	Tvedalen (tato práce)	Lugar da Nave (tato práce)	Alberti et al. (1995)	Pauliš et al. (2014)	Pauliš et al. (2017)
a [Å]	18.330(6)	18.341(5)	18.3469(70)	18.376(5)	18.344(3)
b [Å]	18.582(5)	18.570(4)	18.5610(40)	18.552(5)	18.558(4)
c [Å]	6.584(2)	6.586(3)	6.587(4)	6.585(2)	6.587(1)
V [ų]	2242.6(9)	2243.3(9)	2243.12	2244(1)	2242.4(9)

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 bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru CAMECA SX 100 na společném pracovišti Ústavu geologických věd, PřF MU a ČGS v Brně (operátor R. Škoda) za podmínek: napětí 15 kV, proud 4 nA, průměr svazku elektronů 8 µm. Jako standardy byly použity dobře definované přírodní minerální fáze: wollastonit (CaK α), albit (NaK α), sanidin (KK α , SiK α , AlK α), Rb leucit (RbL α), spessartin (MnK α), pyrop (MgK α), almandin (FeK α), gahnit (ZnK α), baryt (BaL α), celestin (SrL α), polucit (CsL α), fluorapatit (PK α) a topaz (FK α). Získaná data byla zpracována pomocí korekce PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

Charakteristika nalezené zeolitové asociace

Tvedalen

Natrolit představoval jednu z hlavních složek nalezených dutin, v nichž tvořil přibližně 2 cm dlouhé prizmatické krystaly v bohatém drúzovém vývoji (obr. 4). Největší nalezené krystaly dosáhly délky až 4 cm a šířky 0.5 cm. Krystaly jsou definovány plochami prizmatu {110} s terminálním zakončením nízkou pyramidou {111}; jedná se tak o nejběžnější habitus krystalů natrolitu (Tschernich 1992). Jsou většinou bíle zbarvené s čirým zakončením. Na nalezených vzorcích nebyly pozorovány žádné epitaktické srůsty s dalšími zeolity, přestože jsou z této lokality uváděny srůsty s gonnarditem (Larsen et al. 2010). Z hlediska složení je natrolit homogenní s dominancí Na v kationtové pozici (1.91 - 1.94 *apfu*). Průměrný empirický vzorec lze vyjádřit jako Na_{1.92}[Al_{1.97}Si_{3.04}]_{25.01}O₁₀·2H₂O. Reprezentativní složení natrolitu je uvedeno v tabulce 4. Poměr Si/Al (1.53 - 1.56) a Tsi (0.60 - 0.61) u měřných vzorků dobře korelují s vyššími hodnotami udávanými v literatuře pro tento minerál (Tschernich 1992; Coombs et al. 1997). Hodnota E% v rozsahu od 1.03 do 3.03 odpovídá přípustnému rozsahu pro skupinu zeolitů (Deer et al. 2004).

Rentgenová prášková data natrolitu z Tvedalenu (tab. 1) dobře odpovídají publikovaným údajům pro tento minerální druh. Zpřesněné parametry jeho základní cely jsou v tabulce 3 porovnány s publikovanými údaji.

V asociaci s natrolitem se běžně vyskytuje analcim, který vytváří až 2 cm velké, dobře vyvinuté, křídově bílé krystaly tvaru tetragon-trioktaedru; tyto krystaly bývají často zploštělé (obr. 5). Z chemického hlediska se jedná o čistý analcim s dominancí Na v kationtové pozici (0.94 - 0.97 *apfu*), bez příměsi dalších prvků (tab. 4). Analcim tvoří podklad krystalů natrolitu a představuje tak starší zeolitové stádium. Tento sukcesní vztah naznačuje, že natrolit krystalizoval za teplot nižších než 200 °C (Senderov, Khitarov 1971). Spolu se zeolity se vyskytuje na vzorcích kalcit, tvořící bílé až slabě nažloutlé tenké lištovité agre-

Tabulka 4 Chemické složení zeolitů z lokalit Tvedalen v Norsku a Lugar da Nave v Portugalsku; uvedené analýzy pro jednotlivé vzorky (hm. %) jsou průměrem tří bodových analýz

, . ,			,	- 1		,		<i>,</i>						
hm. %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO ₂	47.68	47.19	47.20	47.06	47.13	47.05	47.31	47.28	42.39	42.25	42.79	53.84	54.23	51.93
$Al_2 O_3$	25.96	25.74	26.14	26.10	25.96	26.33	26.09	26.23	28.01	27.79	27.50	23.01	22.95	22.87
CaO	-	_	_	_	_	_	_	_	2.22	2.67	2.08	_	_	_
K₂O	-	_	_	_	_	_	_	_	0.49	0.34	0.29	_	_	_
Na₂O	15.39	15.52	15.40	15.04	15.67	15.48	15.44	15.53	13.50	13.32	13.50	13.49	13.13	12.84
MgO	_	_	_	_	_	_	_	_	0.06	_	_	_	_	_
F	_	—	_	—	—	—	_	_	_	0.10	_	—	—	_
H ₂ O*	9.36	9.28	9.32	9.28	9.31	9.33	9.33	9.34	13.34	13.27	13.30	8.06	8.08	7.83
total	98.39	97.73	98.06	97.48	98.07	98.19	98.17	98.38	100.01	99.74	99.46	98.40	98.39	95.47
Si	3.05	3.05	3.03	3.04	3.03	3.02	3.04	3.03	11.42	11.45	11.56	2.00	2.01	1.99
Al	1.96	1.96	1.98	1.99	1.97	1.99	1.98	1.98	8.90	8.88	8.76	1.01	1.00	1.03
ΣΤ	5.01	5.01	5.01	5.03	5.00	5.01	5.02	5.01	20.32	20.33	20.32	3.01	3.01	3.02
Са	-	_	_	_	_	_	_	_	0.13	0.15	0.12	_	_	_
K	_	—	—	—	—	—	_	-	0.28	0.19	0.17	—	—	_
Na	1.91	1.94	1.92	1.88	1.96	1.93	1.92	1.93	7.05	7.00	7.07	0.97	0.94	0.95
Mg	-	—	—	—	—	—	_	—	0.02	_	_	—	—	_
Σ cat	1.91	1.94	1.92	1.88	1.96	1.93	1.92	1.93	7.48	7.34	7.36	0.97	0.94	0.95
F	_	_	_	_	_	_	_	_	_	0.02	_	_	_	_
H ₂ O	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	12.00	12.00	12.00	1.00	1.00	1.00
E%	2.62	1.03	3.03	5.85	0.51	3.11	3.13	2.59	16.64	18.56	17.11	4.12	6.38	8.42
Si/Al	1.56	1.56	1.53	1.53	1.54	1.52	1.54	1.53	1.28	1.29	1.32	1.98	2.01	1.93
T _{si}	0.61	0.61	0.60	0.60	0.61	0.60	0.61	0.60	0.56	0.56	0.57	0.66	0.67	0.66

1 - 3 natrolit - Tvedalen; 4 - 6 natrolit I - Lugar da Nave; 7 - 8 natrolit II - Lugar da Nave; 9 - 11 gonnardit - Lugar da Nave; 12 - 14 analcim - Tvedalen

* obsah H₂O byl dopočten na bázi 2H₂O (natrolit), 12H₂O (gonnardit), 1H₂O (analcim); koeficienty empirických vzorců byly dopočteny na základě 10 atomů kyslíku (natrolit), 40 atomů kyslíku (gonnardit), 6 atomů kyslíku (analcim) podle idealizovaného složení (Coombs et al. 1997); vyrovnání náboje bylo vypočteno podle vzorce E% = 100 × [(Al) - (Na+K) - 2 × (Mg+Ca+Sr+Ba)] / [(Na+K) + 2 × (Mg+Ca+Sr+Ba)] (Deer et al. 2004). Složení základních tetraedrů je vyjádřeno pomocí poměru T_e = Si/Si+Al (Tschernich 1992).

gáty velikosti až několik cm, prorůstané krystaly natrolitu. Celkovou asociaci doplňuje fluorapofylit-(K), který je nejméně zastoupeným minerálem. Na nalezených vzorcích vytváří maximálně 8 mm velké, bílé až slabě nažloutlé krystaly, které nasedají na krystaly natrolitu a agregáty kalcitu. Jedná se tak o nejmladší minerální fázi dutinové asociace.

Lugar da Nave

Zeolitová mineralizace na této lokalitě je relativně primitivní a je představována převažujícím natrolitem a gonnarditem. Analcim, který je v této asociaci z lokality také znám, nebyl ve studovaných dutinách přítomen.

Na lokalitě se vyskytují celkem dva makroskopicky rozlišitelné typy natrolitu. První typ představují bílé až čiré sloupcovité krystaly s typickým skelným leskem a běžným habitem s dominujícími plochami prizmatu {110} a terminálním zakončením plochou pyramidou {111}. Svým vzhledem jsou srovnatelné s natrolitem z Tvedalenu, velikost krystalů tohoto typu však dosahuje maximálně 1.5 cm. Druhý typem natrolitu jsou větší až několik cm dlouhé silně prizmatické krystaly bílé barvy bez lesku a křídového vzhledu. Tento typ tvořil dominantní výplň nalezených dutin.

Z dutin bylo získáno několik desítek vzorků; převážně se jednalo o jednostranně ukončené krystaly a jejich srůsty. Ve vrchní části větší dutiny krystaly přirůstaly bazálními i

the byly or metal si fikk or her je zon v provins si fikk or h

Obr. 5 Krystaly analcimu o velikosti 10 mm - Tvedalen, Norsko; foto: J. Toman.

Tab	ulka	5 F	Rentgen	ová práš	ková d	ata gon	naro	ditu z	Lugar	da Nave
h	k	Ι	d _{obs}	I _{obs}	d _{calc}	h	k	1	d _{obs}	I _{obs}

	N	'	obs	obs	Calc		N		obs	obs	Calc
0	2	0	6.535	53	6.602	1	2	3	2.0705	3	2.0696
1	0	1	5.897	24	5.924	5	1	2	2.0492	1	2.0406
2	2	0	4.632	48	4.668	5	4	1	1.9725	<1	1.9690
2	1	1	4.382	28	4.409	3	6	1	1.8887	9	1.8868
3	1	0	4.140	43	4.175	1	4	3	1.8199	15	1.8188
3	2	1	3.184	47	3.205	7	0	1	1.8163	19	1.8142
1	1	2	3.118	7	3.124	3	7	0	1.7376	<1	1.7337
2	4	0	2.955	13	2.952	0	0	4	1.6577	1	1.6573
4	1	1	2.864	100	2.884	6	5	1	1.6383	3	1.6381
1	5	0	2.585	21	2.589	5	5	2	1.6284	6	1.6269
4	4	0	2.3303	3	2.3341	7	4	1	1.5908	3	1.5899
0	6	0	2.1946	26	2.2006	1	6	3	1.5441	2	1.5485
1	0	3	2.1841	8	2.1794						

Tabulka 6 Parametry základní cely gonnarditu (pro tetragonální prostorovou grupu I-42d)

	Lugar da Nave (tato práce)	Artioli, Torres Salvador (1991)
a [Å]	13.204(9)	13.2163(3)
c [Å]	6.6292(13)	6.6233(4)
V [ų]	1156(1)	1156.9

terminálními konci ke stěně dutiny a tuto část tak zcela vyplňovaly. Krystaly byly nejčastěji kolem 5 cm dlouhé a 1 cm široké, největší nalezený krystal měří na délku 13 cm a dosahuje šířky 2.6 cm ve spodní části a 2.2 cm v horní časti (obr. 6). Makroskopicky je na vzorcích možné pozorovat zonální vývoj krystalů. Krystaly mají v příčném řezu jasně ohraničené jádro tvořené čirým skelně lesklým natrolitem, tvořícím dominantní hmotu krystalů, na tuto fázi narůstá 1 - 2 mm mocná bílá kůra, která porůstá celé krystaly a dává jim typický křídový vzhled (obr. 6). Laboratorním studiem bylo zjištěno, že vývoj krystalů je vícegenerační a jsou tvořeny celkem dvěma minerálními fázemi, kromě natrolitu byl zjištěn zeolit odpovídající gonnarditu.

Na studovaných vzorcích byl natrolit zjištěn celkem ve dvou generacích. První generace tvoří čiré jádro krystalů (natrolit I), zatímco druhá generace (natrolit II) je součástí tenké kůry a drobných několik milimetrů velkých agregátů narostlých na prizmatických plochách krystalů. Natrolit II epitakticky narůstá na zeolit gonnarditového složení a tvoří tak povrch krystalů (obr. 7).

2

Obě generace natrolitu jsou z chemického hlediska homogenní a mají stejné složení. Kationtová pozice je plně obsazena Na (1.88 - 1.96 apfu), obsahy dalších měřených prvků nebyly zjištěny. Reprezentativní složení obou generací je uvedeno v tabulce 4. Vypočítané poměry Si/Al (1.52 - 1.54) a Tsi (0.60 - 0.61) u všech vzorků dobře korelují se středními hodnotami pro tento minerální druh (Tschernich 1992; Coombs et al. 1997). Hodnota E% je v rozsahu od 0.51 do 5.85 a odpovídá přípustnému rozsahu pro skupinu zeolitů (Deer et al. 2004). Průměrný empirický vzorec natrolitu z lokality Lugar da Nave lze vyjádřit jako Na_{1.92}[Al_{1.98}Si_{3.03}]_{$\Sigma 5.01$} O₁₀·2H₂O.

Rentgenová prášková data natrolitu z Lugar da Nave (tab. 2) dobře odpovídají publikovaným údajům pro tento minerální druh. Zpřesněné parametry jeho základní cely jsou v tabulce 3 porovnány s publikovanými údaji.

Gonnardit tvoří souvislou kůru složenou z jemně jehlicovitých agregátů narůstajících na starší generaci natrolitu (obr. 6). Gonnarditové agregáty jsou porostlé mikroskopickými krystaly natrolitu druhé generace (Ntr II - obr. 7). Tento typ srůstů je typický pro tyto minerální fáze (Tschernich 1992). Je bílé barvy s matným leskem a křídového vzhledu. Mocnost kůry se pohybuje v rozmezí 1 - 2 mm. Tato forma výskytu je známa i z dalších geneticky podobných lokalit, například Mont Saint Hilaire v Kanadě, masivu Lovozero v Rusku a Tvedalenu v Norsku (Chao 1980; Tschernich 1992; Pekov 2000; Larsen et al. 2010). Při studiu příčného řezu krystalů natrolitu s výše uvedenou kůrou gonnardit-natrolitu bylo zjištěno, že gonnardit tvoří přibližně 2/3 z celkové hmoty této vrstvy. Gonnardit se v BSE zobrazení jeví chemicky homogenní, je však plošně postižen dehydratačními procesy, což se projevuje jeho silným popraskáním (obr. 7). Reprezentativní chemické složení této fáze je uvedeno v tabulce 4. V kationtové pozici dominuje Na (7.00 - 7.07 apfu), pouze ve stopovém množství jsou přítomny K (0.17 - 0.28 apfu) a Ca (0.12 - 0.15 i nepatrné množství Mg (0.02 apfu analýza č. 9). Poměr Si/Al (1.28 - 1.32) a Tsi (0.56 - 0.57) u měřených vzorků dobře korelují se středními hodnotami pro tyto minerály udávané v literatuře (Tschernich 1992; Coombs et al. 1997). Hodnota E% je v rozsahu od 16.64 do 18.56 a překračuje přípustný rozsah pro skupinu zeolitů (Deer et al. 2004), tato skutečnost může být způsobena vysokým stupněm neuspořádanosti Al a Si ve struktuře gonnarditu, svou roli může hrát i hydratační nestabilita fází paranatrolit-gonnardit nebo termické podmínky analytických metod. Z chemického hlediska je studovaný gonnardit značně bohatý Na a naopak deficitní Ca. Průměrný empirický vzorec gonnarditu lze vyjádřit jako $(Na_{7.04}^{}K_{0.21}^{}Ca_{0.13}^{})_{27.38}^{}[Al_{8.85}^{}Si_{11.48}^{}]_{220.33}^{}O_{40}^{}\cdot12H_2^{}O.$ Z publikovaných analytických dat (Tschernich 1992; Deer et al. 2004) vyplývá, že gonnardity pocházející z prostředí alkalických pegmatitů mají vyšší obsahy Na (6.0-7.4 apfu) než gonnardity z bazických vulkanitů (< 7.0 apfu). Tato skutečnost dobře koreluje s naměřenými hodnotami (tab. 4).



apfu), v jedné analýza bylo zjištěno **Obr. 6** Srostlice krystalů natrolitu I porostlých mladším gonnarditem (původně i nepatrné množství Mg (0.02 apfu - analýza č. 9). Poměr Si/Al (1.28 - 1.32) *Dara de service structure service s*



Obr. 7 Epitaktický srůst gonnarditu (Gnr) a mladšího natrolitu (Ntr II) - Lugar da Nave, Portugalsko. Nepravidelné popraskání gonnarditu je výsledkem dehydratačních procesů, zatímco natrolit tomuto procesu nepodléhá a je celistvý; foto BSE: R. Škoda.

Rentgenová prášková data gonnarditu z Lugar da Nave (tab. 5) dobře odpovídají publikovaným údajům pro tento minerální druh. Zpřesněné parametry jeho základní cely jsou v tabulce 6 porovnány s publikovanými údaji.

Diskuse a závěr

Prostředí alkalických pegmatitů se vyznačuje častou přítomností Na bohatých minerálních asociací, mezi něž lze zařadit i výše popsané nové nálezy. V obou případech představují dominantní mineralizaci Na-zeolity (natrolit, gonnardit, analcim), reprezentující nejmladší stádium frakcionace fluidní fáze v těchto pegmatitech. Celkový sukcesní vývoj dutinové asociace na lokalitě Tvedalen lze popsat v pořadí mikroklin -> analcim -> natrolit + kalcit → fluorapofylit-(K), zatímco krystalizační vývoj na lokalitě Lugar da Nave je charakterizován vývojem: natrolit I → gonnardit → natrolit II. Fluidní systém obsahoval menší podíl Ca, K a případně F, které se uplatnily ve složení gonnarditu a doprovodné mineralizace v Tvedalenu (kalcit, fluorapofylit). Zdrojem těchto prvků byly silně alterované živce a nefelín (K, Na, Ca) spolu s egirínem (Na) z přilehlých hornin.

Přítomnost Na-bohatého gonnarditu v prostředí dutinových mineralizací alkalických pegmatitů je známa, avšak jeho přesné určení je nezřídka problematické, vzhledem k jeho chemické podobnosti a paragenetické spojitosti s paranatrolitem (Chao 1980).

Paranatrolit (Na₂[Al₂Si₃O₁₀]·3H₂O) je pokládán za vysoce hydratovaný monoklinický polymorf natrolitu, který je na vzduchu značně nestabilní. Při dehydrataci dochází k jeho transformaci na tetragonální symetrii a vzniku Na-gonnarditu. Dlouhou dobu se mělo za to, že tato přeměna je nevratná, ale Seryotkin a Bakakin (2007) pomocí laboratorních experimentů dokázali, že se jedná o transformaci reversibilní. Dosud "jediný" dobře definovaný paranatrolit pochází z typové lokality Mont Saint-Hilaire v provincii Quebec v Kanadě. Kromě dominantního sodíku může obsahovat i minoritní zastoupení K a Ca (Tschernich 1992; Coombs et al. 1997). Stejné složení a strukturu jako gonnardit měl i dříve popsaný tetranatrolit (Chen, Chao 1980), který v současnosti již není uznáván jako samostatný minerální druh a byl ztotožněn s gonnarditem (Artioli, Galli 1999). O oprávněnosti zrušení tetranatrolitu polemizovali Ewans et al. (2000), Seryotkin et al. (2004) a Seryotkin a Bakakin (2007). Strukturními a chemickými vztahy gonnarditu (tetranatrolitu) a paranatrolitu se zabývalo několik dalších studií (Ross et al. 1992; Alberti et al. 1995), přesto názor na nomenklaturu a definici těchto třech fází dosud není jednotný. V současnosti uznávaná klasifikace zeolitů podle Coombse et al. (1997) uvádí paranatrolit i tetranatrolit jako tzv. "zeolitům příbuzné fáze"

Jak bylo uvedeno výše, u vysoce hydratovaného monoklinického paranatrolitu dochází k dehydrataci, ztrátě molekulární H₂O a postupné přeměně na tetragonální gonnardit. Je velmi pravděpodobné, že tomu tak bylo i v případě studovaného materiálu, relikty monoklinické fáze však nebyly zjištěny. Vzhledem k tomu, že studovaný materiál byl více než jeden rok uložen ve sbírce a k jeho zpracování došlo až nyní, není proto možné přesně stanovit, zda se původně jednalo o paranatrolit nebo primární gonnardit. Ewans et al. (2000) však přímé narůstání gonnarditu na natrolit bez předchozí transformace z paranatrolitu v obdobných paragenezích vylučuje. Hydratačním přeměnám studovaných zeolitů napovídá i křehnutí a částečné popraskání některých krystalů natrolitu s gonnardit-natrolitovou kůrou. S největší pravděpodobností se tak jedná o pseudomorfózu gonnarditu po paranatrolitu. Tato pseudomorfóza dokládá možnost (sub)recentního vzniku zeolitů.

V případě paranatrolitu je pravděpodobné, že se jedná o běžnější minerál, než se dosud předpokládalo a jeho výskyt je vysoce pravděpodobný na lokalitách s ověřeným výskytem Na bohatého gonnarditu. Nutností pro správné určení je analyzování čerstvého materiálu co nejdříve po odběru vzorku.

Oba studované výskyty poskytly množství mineralogicky zajímavých ukázek natrolitu a gonnarditu, zejména vzorky z lokality Lugar da Nave, lze označit za výjimečné, vzhledem k celkově malé četnosti nálezů na lokalitě a velikosti nalezených krystalů (až 13 cm dlouhé). Dokladový materiál je uložen ve sbírce Moravského zemského muzea a v soukromé sbírce čtvrtého autora (PM).

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat R. Škodovi (Přírodovědecká fakulta, MU Brno) za spolupráci při laboratorním studiu. Poděkování patří rovněž dvěma recenzentům za kritické zhodnocení článku a připomínky vedoucí k jeho zkvalitnění. Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné organizace Moravské zemské muzeum (DKRVO, MK000094862 - JT a VH) a výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2017/02, 00023272 - RM a JS).

Literatura

- ALBERTI A, CRUCIANI G, DAURU I (1995) Order-disorder in natrolite group minerals. Eur J Mineral 7: 501-508
- ARTIOLI G, GALLI E (1999) Gonnardite: Re-examination of holotype material and discreditation of tetranatrolite. Am Mineral 84: 1445-1450
- ARTIOLI G, TORRES SALVADOR MR (1991) Characterization of the natural zeolite gonnardite. Structure analysis of natural and cation exchanged species by the Rietveld method. Materials Science Forum 79: 845-850
- BLUM R (1861) Foyait, ein neues Gestein aus Sud-Portugal. Neues Jb Miner Geol Paläont: 426-433
- COOMBS SD, ALBERTI A, ARTIKULA G, COLLELLA C, GALLI E, GRICE DJ, LIEBAU F, MANDARINO AJ, MINUTO H, NICKEL HE, PASSAGLIA E, PEACOR RD, QUARTIERI S, RINALDI R, ROSS M, SHEPPARD AR, TILLMANNS E, VEZZALINI G (1997) Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the international mineralogical association, commission on new minerals and mineral names. Can Mineral 35: 1571-1606
- DEER AW, HOWIE AR, WISE SW, ZUSSMAN J (2004) Rock-forming minerals. Framework Silicates: Silica Minerals, Feldspathoids and the Zeolites. 1-982, The Geological Society, London
- EWANS HTJ, KONNERT JA, ROSS M (2000) The crystal structure of tetranatrolite from Mont Saint-Hilaire, Québec, and its chemical and structural relationship to paranatrolite and gonnardite. Am Mineral 85: 1808-1815
- GRICE JD, KRISTIANSEN R, FRIIS H, ROWE R, POIRIER GG, SEL-BEKK RS, COOPER MA, LARSEN AO (2013) Ferrochiavennite, a new beryllium silicate zeolite from syenite pegmatites in the Larvik Plutonic Complex, Oslo region, Southern Norway. Can Mineral 51: 285-296

- HELDAL T, KJØLE I, MEYER GB, DAHLGREN S (2008) National treasure of global significance. Dimension-stone deposits in larvikite, Oslo igneous province, Norway. In Slagstad T (eds.) Geology for Society 5-18. Geological Survey of Norway Special Publication, Oslo
- HUNTER M, ROSENBUSCH H (1890) Ueber Monchiquit ein camptonitisches Gangstein aus de Gefolgeschaft der Elaeolithsyenit. Tschermaks miner petrogr Mitt 11: 445-466
- CHAO GY (1980) Paranatrolite, a new zeolite from Mont St-Hilaire, Québec. Can Mineral 18: 85-88
- CHEN TT, CHAO GY (1980) Tetranatrolite from Mont St-Hilaire, Québec. Can Mineral 18: 77-84
- LARSEN AO, ÅSHEIM A, RAADE G, TAFTØ J (1992) Tvedalite, (Ca,Mn)₄Be₃Si₆O₁₇(OH)₄• 3H₂O, a new mineral from syenite pegmatite in the Oslo Region, Norway. Am Mineral 77: 438-443
- LARSEN AO, LARSEN KE, ANDERSEN F, BURVALD I, BERGE SA (2010) The Langesundsfjord - History, Geology, Pegmatites, Minerals. 1-240, Bode verlag GmbH, Salzhemmendorf
- LAUGIER J., BOCHU B. (2011) LMGP-Suite of Programs for the Interpretation of X-ray Experiments. Přístup 25. dubna 2011 na adrese http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/Imgp
- MIRANDA R, VALADARES V, TERRINHA P, MATA J, DO ROSARIO AZEVEDO M, GASPARA M, KULLBERG JC, RIBEIRO C. (2009) Age constraints on the Late Cretaceous alkaline magmatism on the West Iberian Margin. Cretaceous Research 30: 575-586
- PAULIŠ P, HRŮZEK L, JANEČEK O, SEJKORA J, MALÍKOVÁ R (2014) Cowlesit a doprovodná mineralizace z vrchu Hackenberg u České Kamenice (Česká republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 22: 248-260

- PAULIŠ P, JANEČEK O, HRŮZEK L, SEJKORA J, MALÍKOVÁ R, FEDIUK F, POUR O (2017) Nordstrandit a zeolitová mineralizace fonolitu Tachovského vrchu u Doks (Česká republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 25: 69-84
- PEKOV IV (2000) Lovozero Massif: History, Pegmatites, minerals. 1-479, Ocean Pictures Ltd., Moscow
- Pouchou JL, Pichoir F (1985) "PAP" (φ ρ Ζ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: Armstrong JT (ed.) Microbeam Analysis 104-106. San Francisco Press, San Francisco.
- RAADE G, GRICE JD, COOPER MA (2009) Alflarsenite, a new beryllium-silicate zeolite from a syenitic pegmatite in the Larvik plutonic complex, Oslo region, Norway. Eur J Mineral 21: 893-900
- Rock NMS (1978) Petrology and petrogenesis of the Monchique alkaline complex, southern Portugal. J Petrol 19: 171-214
- Ross M, FLOHR MJK, Ross DR (1992) Crystalline solution series and order-disorder within the natrolite mineral group. Am Mineral 77: 685-703
- SERYOTKIN YV, BAKAKIN VV (2007) The reversibility of the paranatrolite-tetranatrolite transformation. Eur J Mineral 19: 593-598
- SERYOTKIN YV, BAKAKIN VV, BELITSKY IA (2004) The crystal structure of paranatrolite. Eur J Mineral 16: 545-550
- TSCHERNICH RW (1992) Zeolites of the World. 1-563, Geoscience Press, Phoenix