https://doi.org/10.46861/bmp.30.197 PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

Ferrierit-Mg a Ba bohatý heulandit z Chvaletic u Přelouče (Česká republika)

Ferrierite-Mg and Ba-rich heulandite from Chvaletice near Přelouč (Czech Republic)

Petr Pauliš[1,2]*, Luboš Vrtiška[2], Zdeněk Dolníček[2] a Radana Malíková[2]

[1]Smíškova 564, 284 01 Kutná Hora; *e-mail: petr.paulis@post.cz
[2]Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice

Pauliš P, Vrtiška L, Dolníček Z, Malíková R (2022) Ferrierit-Mg a Ba bohatý heulandit z Chvaletic u Přelouče (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 30(2): 197-204 ISSN 2570-7337

Abstract

Two zeolites are described from the pyrite-manganese deposit Chvaletice near Přelouč, central Bohemia, Czech Republic. Ferrierite-Mg forms brown, up to 5 mm long flat needles, radially arranged, which grow on grey-brown fine-grained rock composed of quartz, pyrite and Mn-silicates. The unit-cell parameters of ferrierite-Mg, refined from the powder X-ray diffraction data, are a = 19.162(14), b = 14.125(13), c = 7.495(6) Å and V = 2028.8(9) Å^3 (space group *Immm*). Chemical analyses correspond to the empirical formula $(Mg_{2.66}Ca_{0.44}Mn_{0.41}Fe_{0.30}Ba_{0.29}K_{0.16}Na_{0.10}Sr_{0.03})_{\Sigma 4.39}(Al_{7.77}Si_{27.96}O_{72})\cdot 18\ H_2O$. The Ba-rich heulandite forms aggregates up to several cm in size composed of transparent gold-brown grains with characteristic pearly luster at cleavage planes. The unit-cell parameters of heulandite, refined from the powder X-ray diffraction data, are a = 17.732(2), b = 17.823(4), c = 7.4290(15) Å, β = 116.3(2) ° and V = 2104.2(6) Å^3 (space group *Cm*). In BSE images, its aggregates are not homogenous. Ba-poor part of analyses corresponds to heulandite-Ca and heulandite-K, Ba-rich part beside Ca- and K-dominant members also to very rare heulandite-Ba. Both studied zeolites contain a significant content of Mn, ranging between 0.32 - 0.70 *apfu* (ferrierite-Mg) and 0.09 - 0.28 *apfu* (Ba-rich heulandite).

Key words: *ferrierite-Mg, Ba-rich heulandite, powder X-ray diffraction data, unit-cell parameters, chemical composition, Chvaletice near Přelouč, Czech Republic*

Obdrženo 17. 10. 2022; přijato 9.12. 2022

Úvod

Opuštěné a zčásti vytěžené ložisko pyritu a manganových rud Chvaletice se nachází východně od stejnojmenné obce, cca 10 km z. od Přelouče. Z hlediska objemu manganových rud jde o jeho největší ložisko v ČR. Z mineralogického hlediska patřily Chvaletice k významným nalezištím České republiky, odkud bylo popsáno kolem 90 minerálních druhů, z toho řada poměrně vzácných (alabandin, armenit, cronstedtit, helvin, pyrofanit, pyroxmangit aj.). Toto široké druhové spektrum úzce souvisí se zdejší existencí řady minerálních asociací různé geneze (synsedimentární, regionální a kontaktní metamorfózy, žil alpského typu bohatých Mn, supergenní mineralizace).

V tomto příspěvku přinášíme nové poznatky o zeolitové mineralizaci lokality. Oba studované zeolity patří na ložisku k velmi vzácným a ojedinělým minerálům, které však i z hlediska jejich chemického složení patří k zajímavým objektům mineralogického studia.

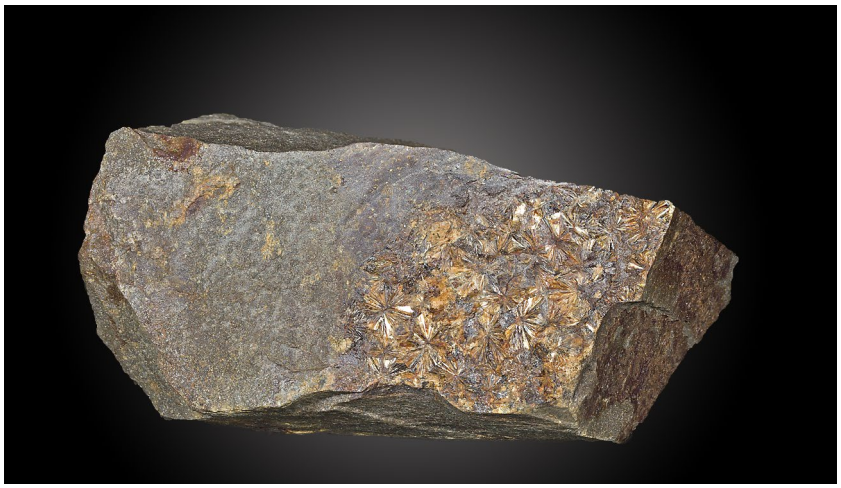
Charakteristika lokality

Historie těžby železných rud u Chvaletic zasahuje až do středověku, konkrétní informace se začínají objevovat až na konci 18. století, kdy tu byla provozována drobná těžba limonitických rud z gossanu v okolí Chvaletic, Zdechovic a Telčic. Nevelké epizodní těžební aktivity pokračovaly i v 19. století, kdy se železné a manganové rudy využívaly při výrobě železa. Od sedmdesátých let 19. století byl důl mimo provoz, pouze při kutacích pracích České montánní společnosti se kolem roku 1885 vytěžilo 700 t rudy. Za první světové války a krátce po ní byly v okolí Chvaletic dobývány především manganové rudy pro válečné účely. Střediskem jeho těžby byla šachta Konrád, západně od Chvaletic, kterou otevřela v roce 1914 Pražská železářská společnost. Rozvoj provozu se datoval po 1. světové válce. Pražská železářská společnost využívala zdejší rudy těžené v povrchovém lomu v kladenských železárnách až do roku 1945 (Kolektiv 2003).

Největší rozkvět zdejšího dolování nastal po 2. světové válce, kdy byl chvaletický závod začleněn do Středočeských uhelných a rudních dolů v Nučicích. V roce 1949 tu vznikl národní podnik Manganorudné a kyzové závody se zaměřením na těžbu pyritových břidlic. V roce 1951 - 1954 byla vybudována velká flotační úpravna rud a zahájena povrchová etážová těžba pyritu, který sloužil pro výrobu síry pro chemický průmysl. Postupně zde vznikl velký jámový lom dlouhý 2.5 km s maximální šířkou 500 m a hloubkou 150 m (10 pater) (obr. 1). Těženy byly grafitické pyritové břidlice obsahující 5 - 8 % síry, roční těžba se pohybovala kolem 1.5 milionu tun. Vzhledem k objevu ložisek síry u polského Tarnobrzegu byla těžba ve Chvaleticích pro nerentabilitu v roce 1975 ukončena. Celkově tu bylo vytěženo přes 36 milionů tun rudy s průměrným obsahem 11 % síry, ze které bylo získáno 7.5 milionu tun koncentrátu s obsa-

Obr. 1 *Celkový pohled na chvaletický velkolom v roce 1974, archiv V. Macháček.*

Obr. 2 *Prostor po bývalé těžbě pyritických rud s chvaletickou elektrárnou, foto D. Smutek, stav 2003.*



Obr. 3 *Ferrierit-Mg z Chvaletic. Velikost vzorku 8 x 3.5 cm, foto B. Bureš.*

hem síry 38 %. Následně byl prostor lomu využíván jako úložiště popílku nedaleké tepelné elektrárny Chvaletice, která byla postavena ve druhé polovině 70. let 20. století (Kolektiv 2003; Hruška 2000; Švenek 1974). V současné době je lom popílkem zcela zaplněn (obr. 2). Během těžby tu vznikly mohutné haldy a tři odkaliště flotačního odpadu, které představují evidovaná ložiska manganové rudy (Chvaletice, odkaliště 1 a 2, Řečany, odkaliště 3). Perspektivním využitím zbylého flotačního odpadu s průměrným obsahem cca 8 % Mn se v současnosti zabývá holdingová společnost Mangan Chvaletice.

Z geologického hlediska se ložisko nachází na severním okraji železnohorského krystalinika, který je zde budován horninami proterozoického stáří, řazenými do chvaletické skupiny. Petrograficky jde o fylitizované jílové břidlice, jílovito-grafitické břidlice a droby, které ve svých svrchních partiích zvětrávají v hlinité eluvium. Na tyto horniny je vázáno významné zrudnění, které bylo předmětem dřívější těžby. Jde o vulkanicko-sedimentární ložisko, které vzniklo v mořském prostředí, posléze byly horniny postiženy slabou regionální a kontaktní metamorfózou. Je tvořeno kyzovými břidlicemi a polohami Fe-Mn karbonátů v jeho podloží. Mocnost karbonátových vrstev kolísá od několika dm na jihovýchodě až do několika desítek metrů na severozápadě. Ruda obsahuje hlavně jemnozrnný železem bohatý rodochrozit. Na východě, kde bylo ložisko regionálně metamorfováno, se objevuje mineralizace se silikáty manganu. Jižní okolí lokality je tvořeno jemnozrnnými dvojslídnými granity chvaletického masivu proterozoického stáří, odkrytými v činném kamenolomu Chvaletice. Od severu nasedají na toto skalní podloží svrchnokřídové sedimenty, které se v prostoru ložiska vyskytovaly nepravidelně a v denudačních zbytcích. Stratigraficky jde o perucko-korycanské souvrství cenomanského stáří, petrograficky o jílovce, pískovce, slepence a vápnité pískovce (příbojová facie) (Douček 2012; Cháb et al. 1982).

Z mineralogického hlediska patřily Chvaletice k významným nalezištím, mineralogickému studiu se zde věnoval především L. Žák (např. Žák 1972a,b, 1978, 1991; Žák, Obst 1989; Žák, Povondra 1981, 1984), v menší míře P. Povondra, F. Novák, F. Čech a další. Supergenní mineralizaci studovali Pašava et al.

(1986a,b), kteří odtud publikovali nový minerál, hydratovaný sulfát manganu chvaleticeit. Z významných a hojných minerálů se v ložiskové výplni vyskytovaly především pyrit a rodochrozit, který tu tvořil až 4 cm velké klencové krystaly, zarůstající do rodonitu, pyritu a neotokitu. K velmi pěkným minerálům ložiska patřil též rodonit vytvářející ojediněle až několikacentimetrové červené průhledné krystaly. Do rodonitu zarůstal dlouze vláknitý *dannemorit* (nyní klinosuenoit), ojediněle růžový pyroxmangit či pyrit. K vyhledávaným minerálům patřila žlutá zrna či tetraedrické krystaly helvínu, černý cronstedtit, tabulky pyrofanitu a až 2 cm velké sytě modré krystaly vivianitu.

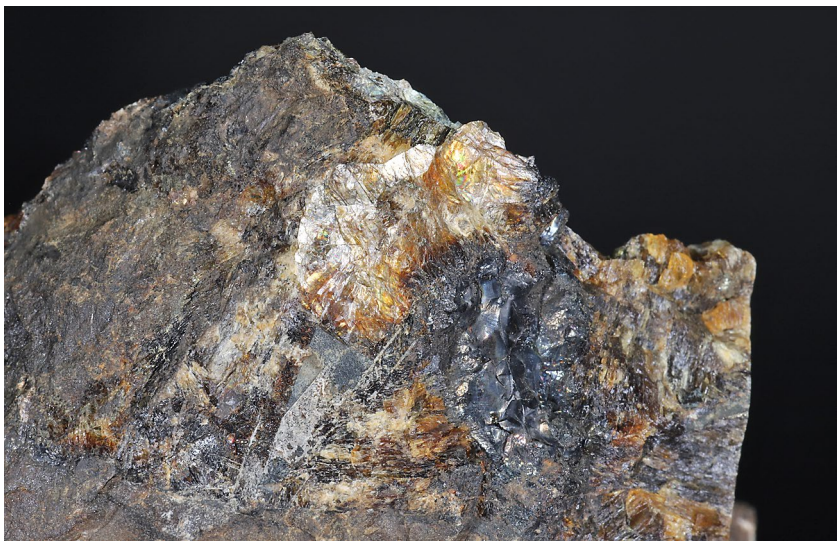
Metodika výzkumu

Rentgenová prášková difrakční data obou studovaných zeolitů byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití Cu*Kα* záření (40 kV, 40 mA). Práškové preparáty byly naneseny v acetonové suspenzi na nosič zhotovený z monokrystalu křemíku a následně pak byla pořízena difrakční data ve step-scanning režimu (krok 0.01°, načítací 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 zpřesněny metodou nejmenších čtverců pomocí programu Celref (Laugier, Bochu 2011).

Chemické složení zájmových minerálů bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum, Praha, analytik Z. Dolníček) za podmínek: vlnově disperzní analýza, napětí 15 kV, proud 5 nA, průměr svazku 7 μm, použité standardy a vlnové délky: albit (Na*Kα*), apatit (P*Kα*), baryt (Ba*Lα*), celestin (S*Kα*, Sr*Lα*), diopsid (Mg*Kα*), F (F*Kα*), hematit (Fe*Kα*), halit (Cl*Kα*), chalkopyrit (Cu*Kα*), N (N*Kα*), RbGe sklo (Rb*Lα*), rodonit (Mn*Kα*), sanidin (Al*Kα*, Si*Kα*, K*Kα*), wollastonit (Ca*Kα*), wulfenit (Pb*Mα*), ZnO (Zn*Kα*). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0.03 - 0.05 hm. % pro jednotlivé prvky). Získaná data byla korigována za použití algoritmu PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

Obr. 4 *Ferrierit-Mg z Chvaletic. Šířka záběru 22 mm, foto B. Bureš.*

Obr. 5 *Ba-bohatý heulandit z Chvaletic. Šířka záběru 19 mm, foto L. Vrtiška.*



Obr. 6 *Ba-bohatý heulandit z Chvaletic. Šířka záběru 65 mm, foto L. Vrtiška.*

Tabulka 1 *Rentgenová prášková data ferrieritu-Mg z Chvaletic*

h	*k*	*l*	d_{obs}	I_{obs}	d_{calc}
2	0	0	9.660	100	9.581
3	1	0	5.862	2	5.820
3	0	1	4.830	2	4.862
0	3	1	3.991	2	3.987
0	4	0	3.535	2	3.531
2	4	0	3.322	<1	3.313
5	4	1	2.4531	<1	2.4538
2	1	3	2.3821	1	2.3829
8	1	1	2.2532	<1	2.2524
3	5	2	2.1233	1	2.1271
8	3	1	2.0582	<1	2.0532
5	4	3	1.8018	<1	1.8005
4	5	3	1.7422	<1	1.7432
5	7	2	1.6109	1	1.6119
12	0	0	1.5957	<1	1.5968
1	0	5	1.4955	<1	1.4945
11	2	3	1.3999	<1	1.4006

Tabulka 2 *Parametry základní cely ferrieritu (pro ortorombickou prostorovou grupu Immm)*

	tato práce	Vaughan (1966)
a [Å]	19.162(14)	19.16
b [Å]	14.125(13)	14.13
c [Å]	7.495(6)	7.49
V [Å^3]	2028.8(9)	2027.8

Výsledky mineralogického výzkumu

Ze zástupců zeolitů byl na chvaletickém ložisku dosud znám pouze vzácný Ba-bohatý heulandit (Žák 1978). Nově byl ve sbírce M. Stehlíčka z Chvaletic objeven jeden historický vzorek ferrieritu, který se stal předmětem našeho výzkumu. Ferrierit-Mg patří v ČR k poměrně řídkým zeolitům, bohaté vzorky radiálně paprsčitého růžového a zelenohnědého ferrieritu-Mg se vyskytovaly v kamenolomu ve Svojanově u Poličky (Rychlý et al. 1996; Toman 2011). Na Moravě byly zjištěny mléčně bílé snopečkovité a plstnaté agregáty ferrieritu-Mg narostlé na heulanditu v pikritu Hončovy hůrky u Příbora (Kudělásková et al. 1990; Smutný 1997) a v opuštěném lomu u Žiliny (Urubek, Dolníček 2013).

Ferrierit-Mg z Chvaletic tvoří hnědé, maximálně 5 mm dlouhé ploché jehlice, radiálně uspořádané, které porůstají na ploše 3 × 3 cm šedohnědou jemnozrnnou horninu (obr. 3, 4), tvořenou z převážné většiny jemnozrnným křemenem a Mn-silikáty, hojně impregnované drobnými (0.X mm) zrny pyritu.

Rentgenová prášková data ferrieritu-Mg z Chvaletic (tab. 1) jsou blízká datům pro tento minerální druh, zpřesněné parametry jeho základní cely (tab. 2) dobře odpovídají publikovaným údajům pro tento zeolit.

V BSE obraze je studovaný minerál chemicky homogenní. Při studiu jeho chemického složení (tab. 3) byly zjištěny obsahy Si, Al, Fe^{3+}, Ca, Mg, Mn, Ba, Sr, Na a K; ostatní měřené prvky byly pod mezí detekce. Empirický vzorec ferrieritu-Mg (průměr sedmi bodových analýz) je na bázi 72 kyslíků možno vyjádřit jako $(Mg_{2.66}Ca_{0.44}Mn_{0.41}Fe_{0.30}Ba_{0.29}K_{0.16}Na_{0.10}Sr_{0.03})_{\Sigma 4.39}(Al_{7.77}Si_{27.96}O_{72})\cdot 18H_2O$. Vedle dominujícího Mg, jehož obsahy se pohybují v roz-

Tabulka 3 *Chemické složení ferrieritu-Mg z Chvaletic (hm. %)*

	mean	1	2	3	4	5	6	7
SiO_2	61.30	59.99	59.97	62.59	61.84	61.36	61.66	61.67
Al_2O_3	14.46	13.55	14.72	14.41	14.61	14.54	14.63	14.74
Fe_2O_3	0.87	1.57	0.66	0.71	0.73	0.75	0.74	0.91
MgO	3.91	3.66	4.04	3.98	4.08	3.99	3.86	3.76
CaO	0.91	0.53	1.08	1.06	0.60	1.05	1.00	1.08
SrO	0.11	0.17	0.08	0.17	0.13	0.05	0.15	0.00
MnO	1.06	1.77	0.86	0.87	1.43	0.86	0.86	0.83
BaO	1.62	1.26	1.68	1.64	1.37	2.03	1.69	1.63
K_2O	0.27	0.30	0.24	0.26	0.36	0.25	0.25	0.22
Na_2O	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.26	0.41	0.08
H_2O	11.83	11.54	11.65	12.00	11.93	11.87	11.91	11.90
Total	96.45	94.34	94.98	97.69	97.08	97.01	97.12	96.82
Si^{4+}	27.964	28.044	27.773	28.135	27.983	27.907	27.943	27.970
Al^{3+}	7.773	7.466	8.036	7.633	7.792	7.794	7.815	7.881
Fe^{3+}	0.296	0.550	0.228	0.238	0.250	0.257	0.251	0.311
Mg^{2+}	2.659	2.550	2.788	2.666	2.752	2.705	2.609	2.543
Ca^{2+}	0.444	0.267	0.534	0.510	0.291	0.511	0.458	0.526
Sr^{2+}	0.030	0.045	0.022	0.043	0.035	0.014	0.038	0.000
Mn^{2+}	0.408	0.702	0.337	0.332	0.549	0.331	0.329	0.319
Ba^{2+}	0.290	0.230	0.303	0.289	0.242	0.361	0.299	0.289
K^+	0.159	0.180	0.139	0.151	0.207	0.142	0.142	0.125
Na^+	0.099	0.000	0.000	0.000	0.000	0.229	0.359	0.071
Σkat	4.385	4.524	4.351	4.229	4.326	4.550	4.512	4.184
H_2O	18	18	18	18	18	18	18	18
T_{Si}	0.79	0.79	0.78	0.78	0.79	0.78	0.78	0.78

Empirický vzorec byl přepočten na bázi 72 kyslíků. H_2O bylo dopočítáno na základě teoretického obsahu 18 H_2O; Σkat = Mg+Ca+Mn+Ba+Sr+K+Na+Fe.

mezí 2.54 - 2.79 *apfu*, byly v kationtové části molekuly zdejšího ferrieritu zjištěny zvýšené obsahy Ca (0.27 - 0.53 *apfu*), Ba (0.23 - 0.36 *apfu*), Fe^{3+} (0.23 - 0.55 *apfu*), Mn (0.32 - 0.70 *apfu*) a K (0.13 - 0.21 *apfu*). Vedle toho jsou tu v malém množství přítomny i Sr (do 0.05 *apfu*) a Na (do 0.36 *apfu*). Zvýšené obsahy Ba jsou u ferieritů celkem běžné, jeho obdobné či vyšší koncentrace byly zjištěny například u ferierritu-Mg ze Silver Mountain v Kalifornii (Wise, Tschernich 1976) či z Tape na Novém Zélandu (Sameshima 1986). Zvýšené obsahy Fe^{3+} byly u tohoto zeolitu také popsány, 3.19 hm. % Fe_2O_3 obsahuje ferrierit-Mg z Alberto Bassi v Itálii (Alietti et al. 1967), kolem 2.5 hm. % ferrierit-Mg ze Svojanova (Toman 2011). Z obvyklého složení ferrieritu vybočují neobvykle vysoké obsahy Mn, které nebyly dosud u zeolitů v autorům dostupné literatuře publikovány (obsahy MnO se u zeolitů obvykle ani neuvádějí, protože se většinou pohybují pod mezí detekce). Na ložisku všudypřítomný mangan se tedy uplatnil i při tvorbě tohoto zeolitu. Hodnota T_{Si} = Si/(Si+Al) = 0.79 tohoto ferrieritu je při spodní hranici rozmezí publikovaného pro ferrierit (Coombs et al. 1997).

Druhým, opět velmi vzácným zeolitem chvaletického ložiska, je Ba-bohatý **heulandit**. Byl zjištěn na třetím patře centrální části lomu v podobě až několikacentimetrových agregátů zlatohnědě průhledných zrn (0.X - 5 mm), která mají charakteristicky perleťový lesk na plochách dokonalé štěpnosti. Zarůstají do jemnozrnného hnědorůžového rodochrozitu v asociaci s hojným pyritem, červeným rodonitem, neotokitem a žilným křemenem. Podklad vzorků tvoří hnědý rohovec, hojně pronikaný pyritem. Heulandit zde byl v minulosti identifikován na základě rentgenových práškových dat a kvalitativní chemické spektrografické analýzy (Žák 1978). K podrobnějšímu studiu tohoto zeolitu byl využit vzorek ze sbírky Mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze (P1N 53.468), který byl získán v roce 1966 od Pavla Černého. Heulandit tvoří na ukázce o rozměrech 10 × 6 cm bohatá, medově hnědá, perleťově lesklá štěpná zrna do velikosti 15 mm v asociaci s neotokitem (obr. 5, 6). Spolu s heulanditem byly v provedeném nábrusu z tohoto vzorku dále zjištěny rodochrozit, pyrit, rodonit, albit a spessartin.

Rentgenová prášková data heulanditu z Chvaletic (tab. 4) jsou blízká datům pro tento minerální druh, zpřesněné parametry jeho základní cely (tab. 5) dobře odpovídají publikovaným údajům pro tento zeolit.

V BSE obraze se u studovaného zeolitu projevuje chemická nehomogenita, vyvolaná zejména variabilními obsahy Ba a Sr (obr. 7). Při studiu jeho chemického složení byly zjištěny obsahy Si, Al, Fe^{3+}, Ca, Mg, Mn, Ba, Sr, Na a K; ostatní měřené prvky byly pod mezí detekce. Chemické složení Ba-chudšího heulanditu (BaO < 5 hm. %) je uvedeno v tabulce 6 a z hlediska současné nomenklatury zeolitů odpovídá heulanditu-Ca a v menší míře i heulanditu-K (obr. 8). Pro heulandity nezvykle vysoký je obsah Mg (0.66 - 0.89 *apfu*). Obsahy Ba se pohybují mezi 0.52 a 0.82 *apfu*, u Sr mezi 0.08 a 0.18 *apfu*. Významný, i když nižší než u ferrieritu-Mg, je pro chvaletický heulandit obsah Mn (0.22 - 0.28 *apfu*).

Tabulka 4 *Rentgenová prášková data Ba bohatého heulanditu z Chvaletic*

d_{obs}	I_{obs}	d_{calc}	*h*	*k*	*l*	d_{obs}	I_{obs}	d_{calc}	*h*	*k*	*l*	d_{obs}	I_{obs}	d_{calc}	*h*	*k*	*l*
8.944	100	8.921	0	2	0	3.127	6	3.129	5	1	0	1.7944	3	1.7937	1	5	3
7.928	5	7.946	2	0	0	3.076	1	3.075	-1	3	2	1.7879	2	1.7899	-7	7	1
6.804	1	6.800	-2	0	1	2.993	7	2.992	3	3	1	1.7713	1	1.7719	-10	0	2
6.634	1	6.658	0	0	1	2.969	14	2.970	0	6	0	1.7687	1	1.7691	2	4	3
5.933	1	5.931	2	2	0	2.804	7	2.803	5	3	0	1.7433	<1	1.7441	6	6	1
5.321	1	5.334	0	2	1	2.736	10	2.735	-5	3	2	1.7324	1	1.7320	6	0	2
5.251	3	5.257	-3	1	1	2.680	3	2.679	1	3	2	1.6987	<1	1.6988	-9	5	1
5.111	2	5.127	1	1	1	2.5288	3	2.5309	-1	5	2	1.6479	<1	1.6472	-8	6	3
5.064	2	5.078	3	1	0	2.4900	1	2.4920	-7	1	1	1.6321	1	1.6325	-7	7	3
4.647	8	4.639	-1	3	1	2.4277	1	2.4267	4	4	1	1.5653	<1	1.5653	-9	3	4
4.478	4	4.456	0	4	0	2.3672	<1	2.3679	-4	2	3	1.5246	<1	1.5251	7	3	2
4.368	1	4.370	-4	0	1	2.3205	<1	2.3196	-2	6	2	1.4950	1	1.4958	-6	10	2
3.972	6	3.973	-4	0	0	2.1995	<1	2.1966	-6	2	3	1.4903	1	1.4904	-3	7	4
3.952	6	3.954	3	3	0	2.1547	<1	2.1547	6	0	1	1.4691	<1	1.4687	-11	5	2
3.838	1	3.842	2	2	1	2.1227	1	2.1219	-8	2	2	1.4604	<1	1.4600	2	12	0
3.709	2	3.713	-2	0	2	2.0933	1	2.0937	-6	6	1	1.4567	<1	1.4565	-12	0	3
3.562	3	3.564	-3	1	2	1.9784	<1	1.9795	-8	0	3	1.4401	<1	1.4400	11	1	0
3.475	1	3.476	-5	1	1	1.9612	1	1.9617	-8	4	2	1.4333	<1	1.4340	-5	11	2
3.426	4	3.427	-2	2	2	1.9401	<1	1.9398	6	4	1	1.4161	<1	1.4150	-11	3	4
3.398	3	3.400	3	1	1	1.9274	1	1.9275	2	0	3	1.3878	<1	1.3868	-10	8	2
3.178	4	3.177	-4	2	2	1.8290	1	1.8285	-3	1	4						

Tabulka 5 *Parametry základní cely heulanditu (pro monoklinickou grupu Cm)*

	tato práce	Merkle, Slaughter (1967)	Larsen et al. (2005)
	Ba bohatý heulandit	heulandit-Ca	heulandit-Ba
a [Å]	17.732(2)	17.73	17.738(3)
b [Å]	17.823(4)	17.81999	17.856(2)
c [Å]	7.4290(15)	7.43	7.419(1)
β [°]	116.3(2)	116.33	116.55(2)
V [Å^3]	2104.2(6)	2103.95	2102.0(7)

Tabulka 6 *Chemické složení Ba chudšího (BaO < 5 hm. %) heulanditu-Ca a -K z Chvaletic (hm. %)*

	heulandit-Ca						heulandit-K	
	1	2	3	4	5	6	1	2
SiO_2	58.91	59.06	59.41	59.68	60.95	61.54	61.23	59.25
Al_2O_3	14.91	15.36	15.78	15.14	15.38	15.42	15.71	15.10
Fe_2O_3	0.09	0.09	0.32	0.12	0.11	0.10	0.47	0.19
MgO	0.94	1.16	1.19	1.28	1.20	1.27	1.18	1.22
CaO	2.92	2.64	3.00	2.87	2.88	2.75	2.51	2.47
SrO	0.54	0.49	0.53	0.29	0.66	0.41	0.37	0.65
MnO	0.69	0.67	0.56	0.60	0.70	0.66	0.59	0.57
BaO	3.36	3.64	3.66	3.39	3.52	3.19	3.78	3.72
K_2O	1.39	1.82	2.12	1.65	1.58	1.83	2.27	2.22
Na_2O	0.09	0.14	0.00	0.21	0.10	0.25	0.28	0.03
H_2O	15.23	15.34	15.56	15.42	15.75	15.87	15.90	15.36
Total	99.07	100.41	102.13	100.65	102.83	103.29	104.29	100.79
Si^{4+}	27.827	27.700	27.484	27.848	27.850	27.911	27.706	27.763
Al^{3+}	8.299	8.488	8.605	8.327	7.909	8.241	8.380	8.339
Fe^{3+}	0.034	0.034	0.111	0.045	0.037	0.033	0.158	0.068
Mg^{2+}	0.661	0.811	0.820	0.892	0.781	0.858	0.800	0.853
Ca^{2+}	1.479	1.327	1.487	1.436	1.345	1.335	1.215	1.239
Sr^{2+}	0.148	0.132	0.142	0.079	0.168	0.109	0.098	0.177
Mn^{2+}	0.275	0.265	0.220	0.236	0.260	0.253	0.226	0.231
Ba^{2+}	0.823	0.668	0.664	0.524	0.608	0.567	0.669	0.684
K^+	0.834	1.088	1.251	0.981	0.881	1.057	1.310	1.329
Na^+	0.079	0.130	0.000	0.191	0.084	0.218	0.244	0.028
Σkat	4.333	4.455	4.695	4.384	4.164	4.430	4.720	4.609
H_2O	24	24	24	24	24	24	24	24
T_{Si}	0.77	0.77	0.76	0.77	0.78	0.77	0.77	0.77

Empirický vzorec byl přepočten na bázi 72 kyslíků. H_2O bylo dopočítáno na základě teoretického obsahu 24 H_2O; Σkat = Mg+Ca+Mn+Fe+Sr+Ba+K+Na.

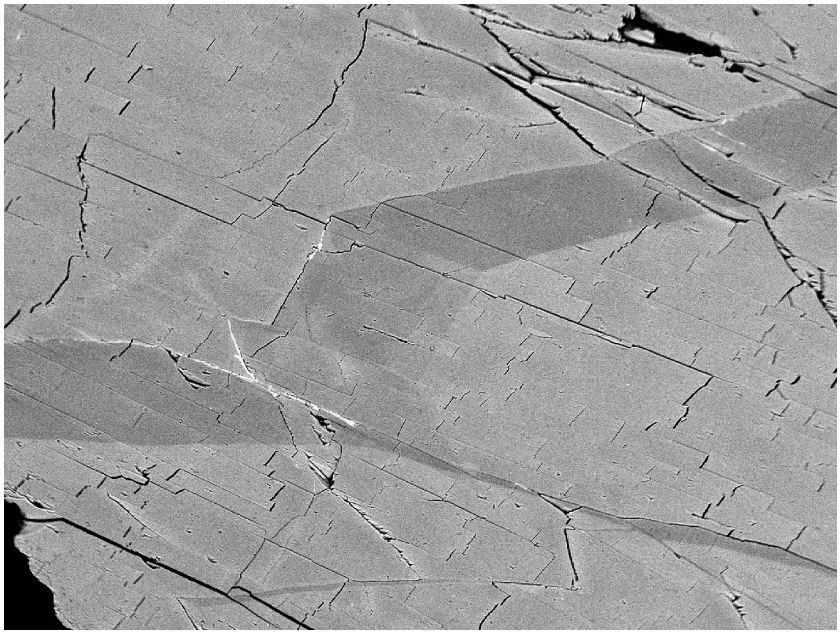
Tabulka 7 *Chemické složení Ba bohatšího (BaO > 5 hm. %) heulanditu-Ca, -Ba, -K z Chvaletic (hm. %)*

	heulandit-Ca					heulandit-K	heulandit-Ba	
	1	2	3	4	5	1	1	2
SiO_2	57.76	55.73	55.53	58.97	56.18	58.04	53.65	54.66
Al_2O_3	15.67	16.53	16.51	16.00	16.67	16.07	16.91	16.76
Fe_2O_3	0.18	0.12	0.12	0.00	0.74	0.67	0.08	0.16
MgO	0.68	0.70	0.76	0.98	0.63	1.08	0.46	0.46
CaO	2.76	2.71	2.77	2.69	2.94	2.34	2.57	2.45
SrO	1.05	1.47	1.67	0.77	1.03	0.48	2.61	1.85
MnO	0.49	0.41	0.51	0.58	0.55	0.59	0.21	0.29
BaO	5.43	7.06	7.11	5.45	6.72	5.47	7.97	8.07
K_2O	1.48	1.73	1.74	1.96	1.89	2.44	0.80	1.62
Na_2O	0.00	0.11	0.00	0.00	0.13	0.30	0.37	0.17
H_2O	15.15	14.99	14.97	15.48	15.17	15.40	14.63	14.80
Total	100.69	101.56	101.69	102.88	102.67	102.88	100.26	101.29
Si^{4+}	27.439	26.750	26.694	27.410	26.646	27.113	26.384	26.571
Al^{3+}	8.797	9.350	9.352	8.764	9.319	8.847	9.798	9.604
Fe^{3+}	0.063	0.046	0.046	0.000	0.268	0.236	0.030	0.058
Mg^{2+}	0.482	0.502	0.543	0.679	0.445	0.752	0.337	0.333
Ca^{2+}	1.404	1.419	1.427	1.341	1.493	1.170	1.353	1.276
Sr^{2+}	0.288	0.409	0.465	0.207	0.282	0.129	0.745	0.520
Mn^{2+}	0.197	0.167	0.208	0.229	0.219	0.233	0.089	0.120
Ba^{2+}	1.010	1.327	1.340	0.991	1.248	1.002	1.536	1.536
K^+	0.896	1.061	1.069	1.162	1.145	1.454	0.502	1.005
Na^+	0.000	0.104	0.000	0.000	0.120	0.269	0.354	0.158
Σkat	4.340	5.035	5.098	4.609	5.220	5.245	4.946	5.006
H_2O	24	24	24	24	24	24	24	24
T_{Si}	0.76	0.74	0.74	0.76	0.74	0.75	0.73	0.73

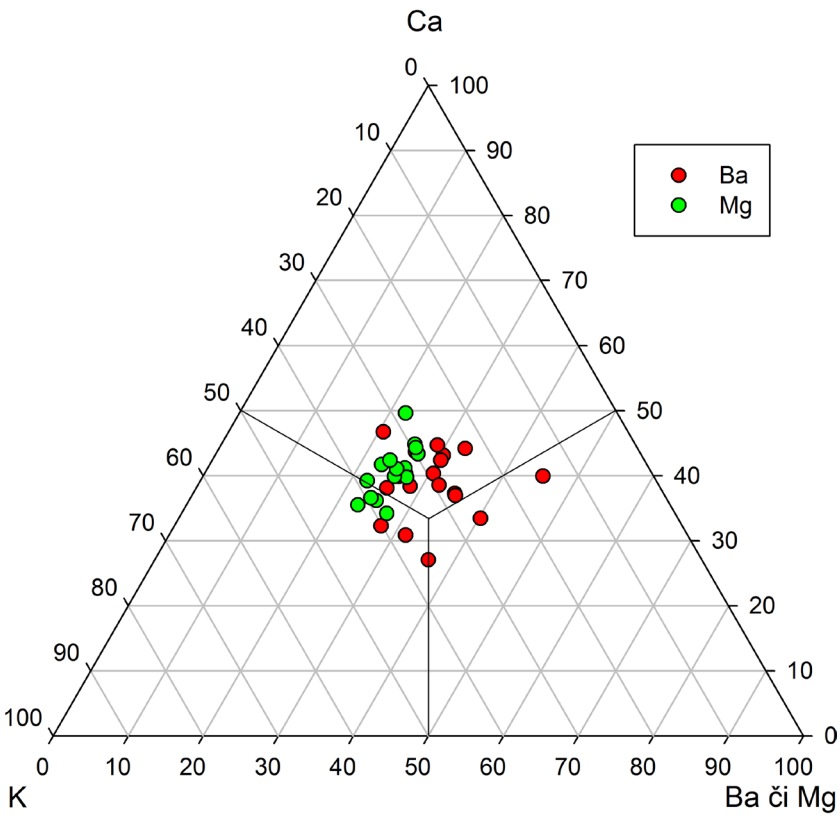
Empirický vzorec byl přepočten na bázi 72 kyslíků. H_2O bylo dopočítáno na základě teoretického obsahu 24 H_2O; Σkat = Mg+Ca+Mn+Fe+Sr+Ba+K+Na.

Chemické složení Ba-bohatšího heulanditu (BaO > 5 hm. %) je uvedeno v tabulce 7. Obdobně jako v předchozím případě, tak i u Ba-bohatších heulanditů převládá v kationtové části molekuly obvykle Ca, vzácněji K a dvě bodové analýzy již odpovídají heulanditu-Ba (obr. 8). Heulandity s vysokým podílem Ba složky jsou celosvětově vzácné. Z našich analyzovaných heulanditů byl zvýšený podíl tohoto prvku zjištěn na Kozákově (0.46 *apfu*; 2.44 hmot. %) (Černý, Povondra 1969). Nověji byl zjištěn Ba bohatý heulandit-Ca s obsahem 7.4 hmot. % BaO (1.35 *apfu*) v opuštěném lůmku nedaleko Svoru u Nového Boru (Pauliš et al. 2016). Samostatný nový druh heulandit-Ba, který byl popsán v roce 2005 z Northern Ravnas prospect v Norsku (Larsen et al. 2005) a který obsahuje 12.77 hmot. % BaO (2.49 *apfu*), je celosvětově vzácný a byl dosud zjištěný jen na několika většinou norských lokalitách. Ba-bohaté heulandity z Chvaletic obsahují také zvýšený obsah Sr (0.13 - 0.75 *apfu*), který pozitivně koreluje s obsahem Ba. Vyšší obsahy Sr (4.44 hm. %) byly u nás zjištěny u heulanditu z Kozákova (Černý, Povondra 1969). I v tomto heulanditu z Chvaletic byly zjištěny obsahy Mn (0.09 - 0.23 *apfu*).

Hodnoty T_{Si} Ba-chudšího heulanditu z Chvaletic (0.76 - 0.78) se pohybují při horní hranici, Ba-bohatšího (0.73 - 0.76) ve střední části publikovaného rozmezí pro heulandit (Coombs et al. 1997).



Obr. 7 *Zřetelná zonalita Ba-bohatého heulanditu z Chvaletic. Šířka záběru 1.8 mm, BSE foto Z. Dolníček.*



Obr. 8 *Ternární diagram vztahu tří nejzastoupenějších výměnných kationů pro studovaný heulandit z Chvaletic.*

Závěr

Zeolitová mineralizace se na mangan-pyritovém ložisku Chvaletice vyskytuje jen velmi vzácně. Vedle Ba bohatého heulanditu-Ca a -K, ve kterém byly zjištěny i domény heulanditu-Ba, tu byl nově zjištěn ferrierit-Mg. V obou zeolitech byly zjištěny neobvykle vysoké obsahy manganu, který většinou v zeolitech nebývá přítomen. Geneze obou studovaných zeolitů je odlišná. Žák (1972b) na základě studia parageneze zde vyčlenil tři hlavní etapy metamorfózy (křemennou, silikát-sulfidickou a karbonátovou). Poslední z nich má ráz alpské parageneze, která se projevuje v celé oblasti kutnohorského krystalinika (Žák 1972c). Metamorfní proces druhé etapy doprovází vznik charakteristické asociace rodonitu, tefroitu, spessartinu a *Mn-cummingtonitu*. Právě do této etapy řadí Žák (1972a) i ojedinělý výskyt Ba-heulanditu. Na základě nových pozorování zařadil tento autor většinu této minerální asociace včetně Ba-heulanditu do první metamorfní etapy (Žák 1978). Oproti tomu ferrierit-Mg je podstatně mladší, vznikl patrně až v rámci nízce temperované hydrotermální mobilizace prvků starších minerálů v rámci procesu vzniku alpských žil.

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat za poskytnutí fotografií B. Burešovi z Prahy a za zapůjčení vzorku ferrieritu-Mg M. Stehlíčkovi z Chvaletic. Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (00023272 - cíl DKRVO 1.II.d).

Literatura

Alietti A, Passaglia E, Scaini G (1967) A new occurrence of ferrierite. Am Mineral 52: 1562-1563

Coombs DS, Alberti A, Armbruster T, Artioli G, Colella C, Galli E, Grice JD, Liebau F, Mandarino JA, Minato H, Nickel EH, Passaglia E, Peacor DR, Quartieri S, Rinaldi R, Ross M, Sheppard RA, 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

Černý P, Povondra P (1969) A polycationic strontian heulandite; comments on crystal chemistry and classification of heulandite and clinoptilolite. N Jb Mineral, Mh: 349-361

Douček J (2012) Národní Geopark Železné hory - mapování. MS, závěrečná zpráva Vodní zdroje Chrudim, spol s.r.o.

Hruška J (2000) Železné hory - historie těžby nerostných surovin. Vydáno vlastním nákladem

Cháb J, Bouška V, Jelínek E, Pačesová M, Povondra P (1982) Petrology and geochemistry of the Upper Proterozoic Fe-Mn deposit Chvaletice (Bohemia, Czechoslovakia). Sbor geol Věd, ložisk Geol Mineral 23: 9-68

Kolektiv (2003) Rudné a uranové hornictví České republiky. Anagram Ostrava

Kuděláskova M, Kuděl ásek V, Matýsek D (1990) Zeolity v pikritech těšínitové asociace na lokalitě Hončova hůrka u Příbora (severní Morava). Čas Mineral Geol 35, 3: 317-321

Larsen AO, Nordrum FS, Döbelin N, Armbruster T, Petersen OV, Erambert M (2005) Heulandite-Ba, a new zeolite species from Norway. Eur J Mineral 17: 143-153

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

Merkle AB, Slaughter M (1967) The crystal structure of heulandite $(CaNa_2)(Al_2Si_7O_{18})(H_2O)$. Am Mineral 52: 273-276

Pašava J, Breiter K, Huka M, Korecký J (1986a) Chvaleticeite, $(Mn,Mg)SO_4.6H_2O$, a new mineral. N Jb Mineral, Mh 3: 121-125

Pašava J, Breiter K, Huka M, Korecký J (1986b) Parageneze druhotných železnatých, hořečnatých a manganatých síranů z Chvaletic. Věst Ústř Úst geol 61, 2: 73-82

Pauliš P, Hrůzek L, Laneček O, Sejkora J, Malíková R, Pour O, Fediuk F (2016) Zeolitová mineralizace ze Svoru u Nového Boru (Česká republika). Bull mineral -petrolog Odd Nár Muz (Praha) 24, 2: 194-204

Pouchou JL, Pichoir F (1985) "PAP" (φρZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: Armstrong JT (ed): Microbeam Analysis. San Francisco Press, San Francisco: 104-106

Rychlý R, Veselovský F, Ondruš P (1996) Dachiardite from Svojanov, Czech Republic. Scr Fac Sci Nat Univ Masaryk Brun, Geol 26: 42-43

Sameshima T (1986) Ferrierite from Tapu, Coromandel peninsula, New Zealand. Min Mag 50: 63-68

Smutný Z (1997) Hončova hůrka - stav lokality a nálezy minerálů v letech 1995 - 1996. Čas Slez Muz (A) 46, 2: 188-189

Švenek J (1974) Zanikající ložisko Chvaletice. Národní muzeum a společnost Nár muzea 5: 1-24

Toman J (2011) Železem bohaté zeolity z lokality Svojanov, Česká republika. Acta Mus Moraviae, Sci geol 96, 1: 3-10

Urubek T, Dolníček Z (2013) Ferrierit-Mg z kalcitové žíly v monchiquitu na lokalitě Žilina u Nového Jičína (slezská jednotka, Vnější Západní Karpaty). Geol výzk Mor Slez 2012: 84-87

Vaughan PA (1966) The crystal structure of the zeolite ferrierite. Acta Cryst 21: 983-990

Wise WS, Tschernich RW (1976) Chemical composition of ferrierite. Am Mineral 61: 60-65

Žák L (1972a) A contribution to the crystal chemistry of melanophlogite. Am Mineral 57: 779-796

Žák L (1972b) Metamorphic paragenesis of the manganese-pyrite horizon in the Železné hory Mts. (Bohemia). Čas Mineral Geol 17, 4: 345-356

Žák L (1972c) Genesis of the Chvaletice manganese-pyrite deposit. Čas Mineral Geol 17, 3: 183-191

Žák L (1978) Mineralogie chvaletického ložiska. Acta Univ Carol, Geol 3-4: 457-471

Žák L (1991) Hyalophane-zoisite vein from the pyrite-rhodochrosite deposit near Litošice in eastern Bohemia (Czechoslovakia). Čas Miner Geol 36, 1: 67-75

Žák L, Obst P (1989) Armenite-feldspar veins in basic volcanic rocks from Chvaletice (Czechoslovakia). Čas Mineral Geol 34, 3: 337-351

Žák L, Povondra P (1981) Kutnohorite from Chvaletice pyrite and manganese deposit, east Bohemia. Tscherm Min Petr Mitt 28: 55-63

Žák L, Povondra P (1984) Optically anomalous spessartine and grossular from Chvaletice (East Bohemia). Čas Miner Geol 29, 3: 279-286