

Alterační produkty z experimentů řízené alterace pyritu a markazitu

Alteration products from experiments of controlled alteration of pyrite and marcasite

Jiří SEJKORA^{1)*}, RADANA MALÍKOVÁ¹⁾ A MICHAL NOVÁK²⁾

¹⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice;
*e-mail: jiri_sejkora@nm.cz

²⁾Ústav chemické technologie restaurování památek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

Sejkora J., Malíková R., Novák M. (2015) Alterační produkty z experimentů řízené alterace pyritu a markazitu. *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha) 23, 2, 261-270. ISSN 1211-0329.*

Abstract

Three types of samples - large crystals of pyrite from Navajún (Spain), crystals of pyrite from San Jose de Huanzala (Peru) and crystals of marcasite from Bílina (Czech Republic) were altered in controlled conditions with RH in the range 30 - 97 %. Eight mineral phases - coquimbite, copiapite, ferricopiapite, kornelite, paracoquimbite, rhomboclase, rozenite and szomolnokite were identified by PXRD as alteration products. The descriptions and refined unit-cell parameters are given for all determined mineral phase. The differences between studied mineral association and mineral phases formed by alteration of Fe-sulphides in the museum collection are discussed in the paper.

Keywords: alteration, museum collections, coquimbite, copiapite, ferricopiapite, kornelite, paracoquimbite, rhomboclase, rozenite, szomolnokite, Fe-sulphates, Fe-sulphides, X-ray powder diffraction data, unit-cell parameters.

Obdrženo: 10. 11. 2015; přijato: 18. 1. 2016

Úvod

Přirozené zvětrávání Fe-sulfidů, zejména pyritu a markazitu, představuje výrazný problém pro sbírky v oboru mineralogie, petrologie, ložiskové geologie a paleontologie. Degradabilita Fe-sulfidů závisí na řadě vnitřních i vnějších faktorů (Newman 1998; Kolesar 1998; Sklenář et al. 2015); z vnitřních faktorů je to zejména charakter sulfidů (méně stabilní jsou mikrokrytalické až framboidální agregáty), jejich chemické složení (stabilitu zpravidla snižují izomorfní příměsi) a vliv okolní horniny (stabilitu výrazně snižuje např. přítomnost uhelné hmoty, naopak obvykle působí prostředí s převahou karbonátů). Z vnějších faktorů je to pak relativní vlhkost prostředí, teplota (včetně jejich kolísání) a v neposlední řadě přístup kyslíku ke vzorkům. Při zvětrávání Fe-sulfidů ve sbírkách se vedle primární degradace agregátů sulfidů uplatňují vznikající síranové anionty (až různě koncentrované roztoky kyseliny sírové) se silnými hygroskopickými vlastnostmi a korozivním působením nejen na vlastní agregáty sulfidů, ale i na okolní minerály na vzorcích. Jejich působením vzniká široké spektrum druhotných sulfátů (Newman 1998; Sklenář et al. 2015), které dále degradují uchovávané vzorky díky objemovým změnám, redoxním a hygroskopickým vlastnostem.

Při výzkumu degradace Fe-sulfidů v rámci projektu NAKI-DF12P010VV031 jsme se vedle sbírkových materiálů (Sejkora et al. 2014a; Sklenář et al. 2015) a výzkumu zvětrávání Fe-sulfidů v přírodních podmínkách (Sejkora et al. 2014b; Pauliš et al. 2015) zaměřili i na experimentální studium řízené alterace v laboratorních podmínkách. Výsledky mineralogického studia vzniklých alteračních produktů jsou předloženy v tomto příspěvku.

Charakteristika experimentů řízené alterace

Pro účely experimentu byly použity tři typy vzorků: monokrystaly pyritu ve formě krychlí o rozměrech cca 2 × 2 × 2 cm (Navajún, Španělsko), drúzy pyritu o velikosti krystalů do 5 mm (San Jose de Huanzala, Peru) a drúzy markazitu o velikosti krystalů do 5 mm (Bílina, Česká republika). Vzorky byly nejprve odmaštěny ponořením do isopropylalkoholu po dobu 2 hodin. Následně byly sušeny do konstantní hmotnosti při teplotě 40 °C, aby došlo k odstranění zbytků vlhkosti a isopropylalkoholu. V šesti uzavřených boxech byly spolu se vzorky umístěny nádoby s nasycenými roztoky solí, pomocí kterých byla v boxech udržována relativní vlhkost (RH) v rozmezí 11 - 97 % a nádoby s 30% roztokem peroxidu vodíku (H₂O₂), jehož postupným rozkladem byl v krabici udržován zvýšený obsah kyslíku. Přítomnost roztoku peroxidu vodíku vedla k mírnému zvýšení relativní vlhkosti nad hodnotu odpovídající jednotlivým roztokům nasycených solí. Tento nárůst byl způsoben dynamickou rovnováhou mezi vypařováním

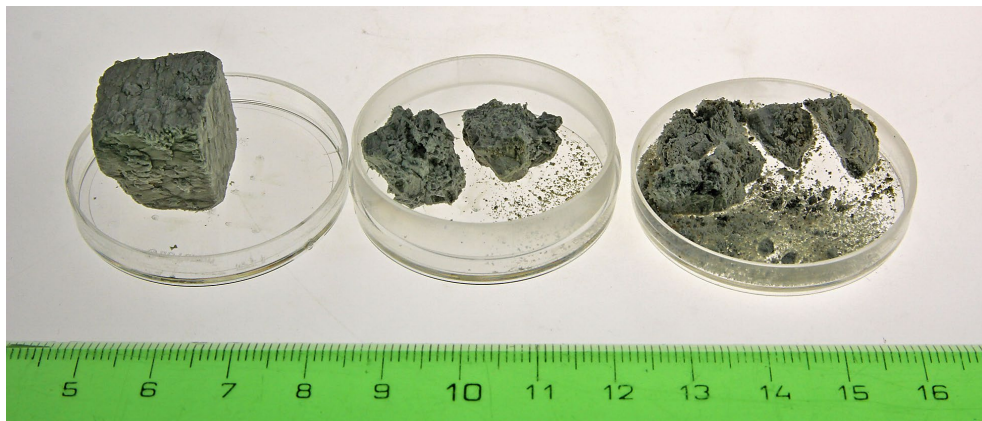
Tabulka 1 Použité roztoky solí a hodnota relativní vlhkosti (RH) v jednotlivých boxech

použitá sůl	RH [%]	RH [%] za přítomnosti roztoku H ₂ O ₂
LiCl	11	30
MgCl ₂	33	45
K ₂ CO ₃	43	64
MgNO ₃	54	69
NaCl	75	75
K ₂ SO ₄	97	97

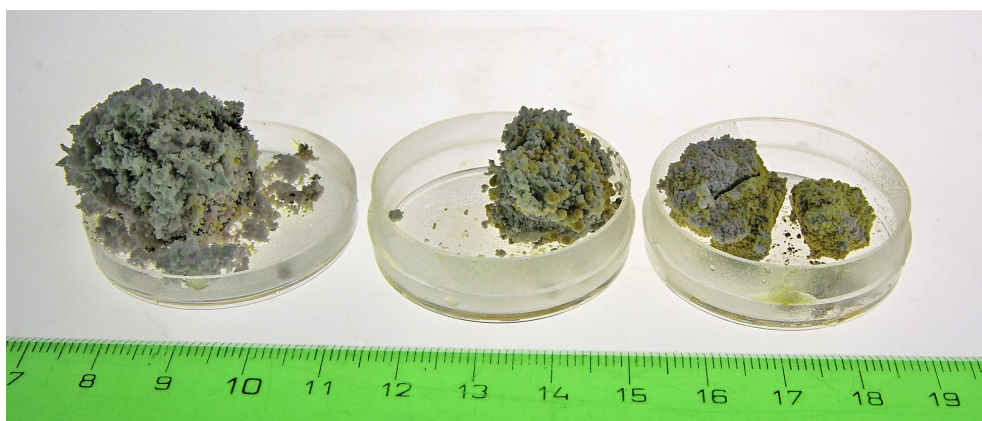
rozkládajícího se roztoku peroxidu vodíku a účinkem nasycených roztoků solí. Seznam použitých roztoků solí je uveden v tabulce 1.

Krabice se vzorky byly pravidelně po dvou týdnech otevírány za účelem doplnění nasycených roztoků solí a kontroly vzorků. Roztok peroxidu vodíku doplňován ne-

byl, po úplném odpaření roztoku (přibližně dva týdny) již byla i tato část vzorků vystavena atmosféře s obvyklým obsahem kyslíku. Po úplném odpaření peroxidu vodíku postupně došlo k vyrovnání relativní vlhkosti na hodnotu odpovídající příslušnému nasycenému roztoku soli. Toto uspořádání mělo za cíl ukázat, zda po vzniku počátečního



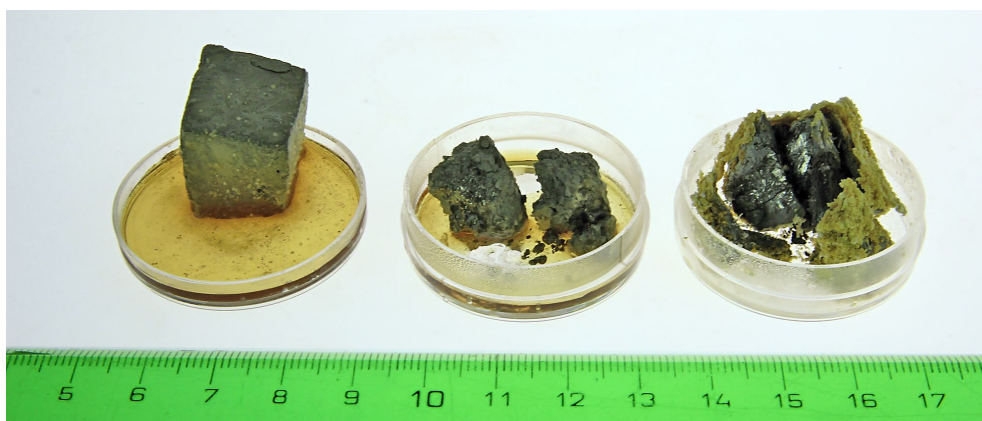
Obr. 1 Vzorky exponované při RH = 30 % v prostředí se zvýšením obsahem kyslíku po dobu 12 měsíců, zleva pyrit monokrystal, pyrit drúzy, markazit drúzy; foto M. Novák.



Obr. 2 Vzorky exponované při RH = 45 % v prostředí se zvýšením obsahem kyslíku po dobu 12 měsíců, zleva pyrit monokrystal, pyrit drúzy, markazit drúzy; foto M. Novák.



Obr. 3 Vzorky exponované při RH = 64 % v prostředí se zvýšením obsahem kyslíku po dobu 12 měsíců, zleva pyrit monokrystal, pyrit drúzy, markazit drúzy; foto M. Novák.



Obr. 4 Vzorky exponované při RH = 69 % v prostředí se zvýšením obsahem kyslíku po dobu 12 měsíců, zleva pyrit monokrystal, pyrit drúzy, markazit drúzy; foto M. Novák.

napadení degradace dále pokračuje. Stav vzorků byl vyhodnocen po třech měsících a následně po jednom roce experimentu. Kromě vzhledu byla zkoumána i soudržnost vzorků (pomocí kovové špachtle) a charakter produktů rozpadu pomocí rentgenové difrakční fázové analýzy.

U vzorků původně uchovávaných za přítomnosti peroxidu vodíku při nejnižší relativní vlhkosti vzduchu - okolo 30 % (nasycený roztok LiCl) se napadení pyritu ani po 12 měsících výrazně nerozvinulo oproti původnímu stavu po třech měsících expozice (obr. 1). Povrch monokrystalu pokrývá velmi jemný šedobílý povlak, který velmi přesně kopíruje povrchovou strukturu. Obdobný je i vzhled napadení pyritové drúzy. V případě markazitu je napadení

výraznější, fragmenty markazitu ve velké míře odprýskávají od povrchu. Při aplikaci nevelkého tlaku dojde v případě markazitu k úplnému rozpadnutí vzorku na malé úlomky. Barva produktů je stejná jako po třech měsících expozice, jedná se o šedobílé až šedé, velmi jemné krystaly.

U vzorků původně uchovávaných za přítomnosti peroxidu vodíku při relativní vlhkosti vzduchu okolo 45 % (nasycený roztok $MgCl_2$) je rozvoj napadení patrnější (obr. 2). Došlo k nárůstu celkového objemu produktů rozkladu. Zatímco po třech měsících expozice byl povrch pokryt převážně žlutými agregáty směsi copiapitu, ferricopiapitu a paracoquimbitu, během roční expozice se výrazně zvýšilo množství jemných bílých krystalů paracoquimbitu. Při aplikaci tlaku na monokrystal pyritu dojde k odloupení cca 1 - 2 mm silné povrchové vrstvy, která je zcela rozrušená. Při aplikaci tlaku na drúzu pyritu dojde k jejímu rozpadu podél hranic jednotlivých zrn. V případě markazitu dojde opět k rozpadu na menší úlomky.

U vzorků původně uchovávaných za přítomnosti peroxidu vodíku při relativní vlhkosti vzduchu okolo 64 % (nasycený roztok K_2CO_3) lze pozorovat výrazné zvýšení podílu bílých krystalů paracoquimbitu, které nebyly na vzorcích exponovaných po dobu tří měsíců prakticky vůbec patrné (obr. 3). Oproti tomu nebyl pozorován výraznější nárůst objemu žlutých agregátů copiapitu a ferricopiapitu, které byly přítomny již po tříměsíční expozici. Jako zajímavé se jeví zjištění, že nejmenší rozdíl v míře napadení byl pozorován u markazitu, jehož povrch je pokryt velmi jemnými žlutými a bílými agregáty. Naopak největší rozdíl v míře napadení se projevil u monokrystalu pyritu.

U vzorků původně uchovávaných za přítomnosti peroxidu vodíku při relativní vlhkosti vzduchu okolo 70 % (nasycený roztok $Mg(NO_3)_2$) se vzhled napadení výrazně změnil (obr. 4). V případě monokrystalu

pyritu došlo k rozpuštění většiny žlutých agregátů paracoquimbitu, které na povrchu vznikly během tříměsíční expozice. Množství silně kyselého roztoku na dně Petriho misky dosáhlo objemu přibližně 2 ml. Povrch monokrystalu je matně šedý a na některých místech dochází k jeho odlupování. Velmi podobný je i vzhled pyritové drúzy, zde navíc dochází k rozpadu vzorku podél hranic jednotlivých zrn. V případě markazitu došlo k vytvoření kompaktní vrstvy (krusty) tvořené převážně žlutými krystaly. Krušta od povrchu vzorku ve větší ploše odpadává a na obnaženém povrchu je možné vidět počátek vzniku dalších krystalů. Vzorek je silně porušený a při manipulaci s ním dochází k jeho rozpadání.



Obr. 5 Polokulovitě mikrokrytalické agregáty coquimbitu; šířka obrázku 1.4 mm; foto J. Sejkora.

Tabulka 2 Parametry základní cely coquimbitu (pro trigonální prostorovou grupu P-3c)

	tato práce	Fang, Robinson (1970)	Majzlan et al. (2006)
a [Å]	10.925(8)	10.922(9)	10.9153(4)
c [Å]	17.0809(3)	17.084(14)	17.0770(8)
V [Å ³]	1765(1)	1764.92	1762.0



Obr. 6 Polokulovitě mikrokrytalické agregáty copiapitu narůstající na bělavé agregáty romboklasu; šířka obrázku 4.5 mm; foto J. Sejkora.



Obr. 7 Polokulovité mikrokrystalické agregáty copiapitu narůstající na bělavé agregáty romboklasu v asociaci s radiálně uspořádanými jehlicovitými krystaly kornelitu; šířka obrázku 3 mm; foto J. Sejkora.



Obr. 8 Polokulovité mikrokrystalické agregáty ferricopiapitu v asociaci s jehlicovitými krystaly kornelitu; šířka obrázku 2.4 mm; foto J. Sejkora.



Vzhled napadení vzorků původně uchovávaných za přítomnosti peroxidu vodíku při relativní vlhkosti vzduchu okolo 97 % (nasycený roztok K_2SO_4) a okolo 75 % (nasycený roztok NaCl) se na první pohled výrazně nelišil. Na povrchu žádného vzorku nedochází k růstu krystalů, povrch vzorku je však vlhký a v Petriho miskách se hromadí žlutohnědý viskózní roztok. Po aplikaci tlaku dochází u monokrystalů pyritu k odlupování povrchové vrstvy. Jedná se především o místa, kde byl krystal původně poškozen, tedy o místa, kde je pravděpodobná přítomnost prasklin či trhlin. Povrch monokrystalů je matně šedý. Podobný vzhled mají i pyritové drúza a markazitové drúzy. V obou případech dojde po aplikaci tlaku k rozpadu vzorku.

Po ukončení předcházející části experimentů byly vzorky přemístěny do otevřeného boxu umístěného v laboratoři (teplota 20 - 25 °C, RH = 45 - 55 %). Během osmi měsíců uložení v tomto relativně „suchém“ prostředí na všech vzorcích došlo ke vzniku bohatých agregátů Fe-sulfátů, jejichž mineralogická charakteristika je předmětem tohoto příspěvku.

Metodika výzkumu

Povrchová morfologie vzorků byla sledována pomocí optického mikroskopu Nikon SMZ1500 (Národní muzeum, Praha); tento mikroskop byl použit i pro detailní separaci monominerálních fází pro další podrobný výzkum. Dokumentace povrchové morfologie vzorků v dopadajícím světle byla provedena na mikroskopu Nikon SMZ25 s digitální kamerou D-Ri1 metodou skládání Z-řezů pomocí programu NIS-Elements.

Rentgenová prášková difrakční data byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití $CuK\alpha$ záření (40 kV, 40 mA). Práškové preparáty byly nanášeny v acetonové suspenzi na nosič zhotovený z monokrystalu křemíku a následně pak byla pořízena difrakční data ve step-scanning režimu (krok 0.02°, načítací čas 2 s/krok

Obr. 9 Mikrokrystalické agregáty ferricopiapitu narůstající na agregáty romboklasu; šířka obrázku 1.1 mm; foto J. Sejkora.

detektoru). 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).

Charakteristika alteračních produktů

Coquimbit $\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Coquimbit byl zjištěn jen relativně vzácně na vzorcích obou typů pyritu exponovaných v rozmezí RH 30 - 64 %, vystupuje v asociaci s romboklasem, kornelitem a paracoquimbitem. Vytváří bělavé krystalické agregáty (obr. 5) o velikosti do 1 mm složené z průhledných velmi drobných tabulkovitých krystalů. Zpřesněné parametry jeho základní cely jsou v tabulce 2 porovnány s publikovanými údaji pro tento minerální druh.

Copiapit

$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$

Copiapit byl pozorován v hojném zastoupení na vzorcích všech studovaných typů Fe-sulfidů alterovaných v rozmezí hodnot RH 45 - 97%; relativně nejvzácnější je na vzorcích exponovaných při 30 % RH, kde byl zjištěn jen vzácně na vzorcích markazitu. Copiapit vytváří žluté mikrokrystalické hroznovité, polokulovité až kulovité agregáty o velikosti do 3 mm (obr. 6 - 7) narůstající na nealterovaný povrch Fe-sulfidů i ostatní Fe-sulfáty. Jen ojediněle na vzorcích vystupuje ve směsích s ferricopiapitem. Zpřesněné parametry základní cely studovaného copiapitu odpovídají publikovaným údajům pro tento minerální druh (tab. 3).

Tabulka 3 Parametry základní cely copiapitu (pro triklinickou prostorovou grupu P-1)

	tato práce	Suesse (1972)
a [Å]	7.343(5)	7.342(7)
b [Å]	18.815(8)	18.818(10)
c [Å]	7.395(4)	7.389(4)
α [°]	91.43(5)	91.45(4)
β [°]	102.23(5)	102.15(11)
γ [°]	98.83(4)	98.85(9)
V [Å ³]	984.9(10)	984.37

Tabulka 4 Parametry základní cely ferricopiapitu (pro triklinickou prostorovou grupu P-1)

	tato práce	Majzlan, Kiefer (2006)	Majzlan et al. (2006)
a [Å]	7.387(3)	7.3926(1)	7.3867(6)
b [Å]	18.450(8)	18.3806(1)	18.363(2)
c [Å]	7.346(3)	7.3361(1)	7.3275(5)
α [°]	92.25(4)	93.933(1)	93.94(5)
β [°]	102.18(2)	102.212(1)	102.201(5)
γ [°]	98.31(3)	98.900(1)	98.916(4)
V [Å ³]	961.1(7)	957.23	954.4



Obr. 10 Jehlicovité agregáty kornelitu narůstající spolu ze žlutými agregáty ferricopiapitu na nealterovaný povrch úlomků pyritu; šířka obrázku 4.1 mm; foto J. Sejkora.

Obr. 11 Jehlicovité agregáty kornelitu narůstající spolu ze žlutými agregáty ferricopiapitu na nealterovaný povrch úlomků pyritu; šířka obrázku 4.9 mm; foto J. Sejkora.



Obr. 12 Jehlicovité agregáty kornelitu narůstající na agregáty romboklasu; šířka obrázku 1.9 mm; foto J. Sejkora.



Obr. 13 Krystalické agregáty paracoquimbitu; šířka obrázku 1.7 mm; foto J. Sejkora.



Ferricopiapit



Ferricopiapit patří k nejhojnějším minerálním fázím zjištěným na studovaných vzorcích Fe-sulfidů exponovaných v rozmezí hodnot RH 64 - 97 %; na vzorcích alterovaných v rozmezí 30 - 45 % RH zjištěn nebyl. Vyskytuje se ve formě žlutých, drobně krystalických celistvých, hroznovitých, protáhlých až polokulovitých agregátů (obr. 8 - 9) na nealterovaném povrchu Fe-sulfidů i ostatních Fe-sulfátů. Zpravidla vystupuje izolovaně od copiapitu, jejich vzájemné srůsty byly pozorovány jen ojediněle. Zpřesněné parametry základní cely ferricopiapitu jsou v tabulce 4 porovnány s publikovanými údaji pro tento minerální druh.

Kornelit $\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Vyskyty kornelitu byly zjištěny na vzorcích všech typů Fe-sulfidů, alterovaných v celém rozmezí hodnot RH; jeho nejhojnější vyskyty jsou pak vázány na vzorky exponované v prostředí s hodnotami RH v rozmezí 30 - 64 %. Kornelit vytváří bohaté bělavé až nařevovělé agregáty o průměru do 3 mm, které jsou složeny z radiálně uspořádaných, dokonale vyvinutých, tenké jehlicovitých průhledných krystalů o délce do 1.5 mm. Agregáty kornelitu narůstají na nealterovaný povrch Fe-sulfidů (obr. 10 - 11) i na ostatní Fe-sulfáty (obr. 12). V tabulce 5 jsou porovnány zpřesněné parametry jeho základní cely s publikovanými údaji pro tento minerální druh.

Paracoquimbit $\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Paracoquimbit byl ověřen jen na obou typech pyritu exponovaných v prostředí s hodnotami RH v rozmezí 45 - 64 %. Vytváří bělavé až nařevovělé krystalické agregáty o velikosti do 4 mm (obr. 13 - 14) tvořené drobnými průhlednými prizmatickými krystaly. Agregáty paracoquimbitu narůstají na nealterovaný povrch agregátů pyritu nebo na jiné Fe-sulfáty, v asociaci byl zjištěn coquimbit, kornelit, romboklas a ferricopiapit. Zpřesněné parametry základní cely paracoquimbitu jsou v tabulce 6 porovnány s publikovanými údaji pro tento minerální druh.

Obr. 14 Drobně krystalické agregáty paracoquimbitu; šířka obrázku 4 mm; foto J. Sejkora.

Romboklas $\text{HFe}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Romboklas byl zjištěn v relativně hojném zastoupení na vzorcích všech typů Fe-sulfidů, alterovaných v celém rozmezí hodnot RH. Vytváří bělavé až lehce nafialovělé agregáty o velikosti do 4 mm (obr. 15 - 16), které jsou složeny z drobných průhledných prizmatických až tence tabulkovitých krystalů. Obvykle vystupuje ve srůstech s ostatními Fe-sulfáty. Zpřesněné parametry základní cely studovaného romboklasu odpovídají publikovaným údajům pro tento minerální druh (tab. 7).

Rozenit $\text{Fe}^{2+}(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Rozenit byl ve studovaném materiálu ověřen jen relativně vzácně a to pouze na vzorcích markazitu exponovaných při nejvyšších hodnotách RH (rozmezí 75 - 97 %). Vytváří protáhlé čiré až bělavé agregáty o délce do 3 mm (obr. 17) nebo bělavé pseudomorfozy, pravděpodobně po krystalech melanteritu (obr. 18). Vystupuje v asociaci s romboklasem, copiapitem, szomolnokitem a ferricopiapitem. V tabulce 8 jsou porovnány zpřesněné parametry jeho základní cely s publikovanými údaji pro tento minerální druh.

Obr. 15 Drobně krystalické agregáty romboklasu v asociaci se žlutým ferricopiapitem; šířka obrázku 2.6 mm; foto J. Sejkora.

Tabulka 5 Parametry základní cely kornelitu (pro monoklinickou prostorovou grupu $P2_1/n$)

	tato práce	Robinson, Fang (1973)	Ackermann et al. (2009)
a [Å]	14.303(2)	14.30(1)	14.3125(3)
b [Å]	20.131(3)	20.12(2)	20.1235(5)
c [Å]	5.424(2)	5.425(4)	5.4310(1)
β [°]	96.80(2)	96.8(1)	96.813(1)
V [Å ³]	1550.9(6)	1549.88	1553.8(6)

Tabulka 6 Parametry základní cely paracoquimbitu (pro trigonální prostorovou grupu R-3)

	tato práce	Robinson, Fang (1971)	Ackermann et al. (2009)
a [Å]	10.936(5)	10.926(9)	10.9658(1)
c [Å]	51.2996(5)	51.300(21)	51.468(5)
V [Å ³]	5312(2)	5303.6	5359.86

Tabulka 7 Parametry základní cely romboklasu (pro ortorombickou prostorovou grupu $Pnma$)

	tato práce	Mereiter (1974)	Majzlan et al. (2006)
a [Å]	9.714(4)	9.724(4)	9.7226(8)
b [Å]	18.329(8)	18.333(9)	18.2800(9)
c [Å]	5.423(2)	5.421(4)	5.4270(5)
V [Å ³]	965.6(9)	966.4	964.5



Obr. 16 Krystalické agregáty romboklasu; šířka obrázku 1.7 mm; foto J. Sejkora.



Obr. 17 Krystalické agregáty čirého rozenitu; šířka obrázku 4.5 mm; foto J. Sejkora.



Obr. 18 Bělavé agregáty rozenitu (pravděpodobně pseudomorfózy po krystalech melanteritu) v asociaci se žlutým ferricopiapitem; šířka obrázku 2.6 mm; foto J. Sejkora.

Tabulka 8 Parametry základní cely rozenitu (pro monoklinickou prostorovou grupu $P2_1/n$)

	tato práce	Baur (1962)	Sejkora et al. (2014a)
a [Å]	5.977(4)	5.979(4)	5.9651(2)
b [Å]	13.636(6)	13.648(4)	13.6104(5)
c [Å]	7.974(5)	7.977(3)	7.9653(2)
β [°]	90.43(5)	90.43(17)	90.488(3)
V [Å ³]	649.8(7)	650.92	646.65(3)

Tabulka 9 Parametry základní cely szomolnokitu (pro monoklinickou prostorovou grupu $C2/c$)

	tato práce	le Fur et al. (1966)
a [Å]	7.079(7)	7.075(7)
b [Å]	7.545(3)	7.541(6)
c [Å]	7.603(8)	7.600(7)
β [°]	116.20(7)	116.192(83)
V [Å ³]	364.3(6)	363.84

Szomolnokit $\text{Fe}^{2+}(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$

Szomolnokit byl na studovaných vzorcích určen jen v případě pyritu a markazitu exponovaném při RH 75 %. Nejčastěji vytváří velmi jemnozrnné, bílé, zemité až rozpadavé agregáty, vzácněji byl zjištěn i jako bělavé mikrokrytalické agregáty vytvářející pseudomorfózy po krystalech rozenitu nebo melanteritu (obr. 19). Zpřesněné parametry základní cely szomolnokitu jsou v tabulce 9 porovnány s publikovanými údaji pro tento minerální druh.

Diskuse a závěr

Při podrobném mineralogickém studiu alteračních produktů řízené degradace Fe-sulfidů bylo identifikováno osm minerálních fází - coquimbit, copiapit, ferricopiapit, kornelit, paracoquimbit, romboklas, rozenit a szomolnokit. Zastoupení alteračních



Obr. 19 Bílé agregáty rozenitu (pravděpodobně pseudomorfózy po krystalech rozenitu nebo melanteritu); šířka obrázku 2.9 mm; foto J. Sejkora.

Tabulka 10 Fázové složení jednotlivých odebraných vzorků

minerál	lokality	RH %	popis alteračního produktu	výsledky PXRD
markazit	Bílina	30	nahnědlá	copiapit
markazit	Bílina	30	bílá jehlicovitá	romboklas - kornelit
pyrit	Huanzala	30	kulovité bílé agregáty	coquimbit
pyrit	Huanzala	30	jehlicovitá bílá	romboklas - kornelit
pyrit	Navajún	30	bílé prizmatické krystaly	romboklas
pyrit	Navajún	30	bílá jehlicovitá	romboklas -- kornelit
markazit	Bílina	45	bílá jemně jehlicovitá	kornelit -- romboklas
markazit	Bílina	45	tmavěji žlutá celistvá	copiapit - romboklas, kornelit
markazit	Bílina	45	světleji žlutá práškovitá	kornelit, romboklas, copiapit
pyrit	Huanzala	45	žluté agregáty s příměsí bílé	romboklas - copiapit
pyrit	Huanzala	45	bílé jemné krystaly	romboklas -- kornelit
pyrit	Navajún	45	celistvá až jemně krystalická bílá	paracoquimbit - coquimbit
pyrit	Navajún	45	jehlicovitá bílá	romboklas - kornelit
markazit	Bílina	64	bílé jemné krystaly	romboklas - kornelit
markazit	Bílina	64	žlutá	ferricopiapit
pyrit	Huanzala	64	nařalovělé jehlice	kornelit
pyrit	Huanzala	64	žluté kulovité agregáty	ferricopiapit
pyrit	Huanzala	64	nařalovělé jemné krystaly	paracoquimbit
pyrit	Navajún	64	drobně krystalická bílá	romboklas - coquimbit - paracoquimbit
pyrit	Navajún	64	jehlicovitá bílá	romboklas - kornelit
markazit	Bílina	69	žlutá hroznovitá	copiapit
markazit	Bílina	69	krémová jemně krystalická	copiapit
pyrit	Huanzala	69	bílá perletová až jehlicovitá	romboklas - kornelit
pyrit	Huanzala	69	bílá hruběji krystalická	romboklas
pyrit	Huanzala	69	tmavě žlutá	ferricopiapit
pyrit	Navajún	69	hojná žlutá krystalická	copiapit
pyrit	Navajún	69	bílá hrubozrnná	romboklas - ferricopiapit
pyrit	Navajún	69	bílá jehlicovitá	romboklas - kornelit
markazit	Bílina	75	minoritní čirá	rozenit -- szomolnokit
markazit	Bílina	75	bílá celistvá	szomolnokit - romboklas
markazit	Bílina	75	žlutá krystalická	copiapit - romboklas
pyrit	Huanzala	75	bílá	romboklas
pyrit	Huanzala	75	žlutohnědé drobně krystalické	ferricopiapit - copiapit
pyrit	Navajún	75	slabý bílý povlak na kostce	romboklas
pyrit	Navajún	75	čiré krystaly	romboklas
pyrit	Navajún	75	žlutá	ferricopiapit - kornelit
pyrit	Navajún	75	bílé prizmatické krystaly	romboklas - szomolnokit
markazit	Bílina	97	bílé prizmatické krystaly s příměsí žluté	rozenit - ferricopiapit
markazit	Bílina	97	žlutá hroznovitá	romboklas - ferricopiapit
pyrit	Huanzala	97	celistvá bílá se žlutou	romboklas -- ferricopiapit
pyrit	Huanzala	97	bílá jehlicovitá	romboklas - kornelit
pyrit	Navajún	97	bílá minoritní	romboklas
pyrit	Navajún	97	žlutá převažující	copiapit

V případě, že ve sloupci výsledky je uvedeno více minerálních fází, tak při použití pomlčky je první uvedená fáze převažující, u dvou pomlček za sebou vysoce převažující.

produktů na jednotlivých studovaných vzorcích je uvedeno v tabulce 10. Mimo rozenitu a szomolnokitu detemínovaných pouze na vzorcích exponovaných v prostředích s nejvyššími hodnotami RH, je pro všechny ostatní zjištěné Fe-sulfáty charakteristické výhradní zastoupení Fe³⁺ iontů nebo vysoká převaha Fe³⁺ nad Fe²⁺ (copiapit). Zjištěné asociace minerálních fází indikují jejich vznik v silně oxidačním a velmi kyselém prostředí (Majzlan et al. 2006), což je v plném souladu s podmínkami experimentu. Zachování Fe²⁺ iontů v rozenitu a szomolnokitu (zjištěné v omezeném množství na vzorcích exponovaných v prostředí s RH 75 - 97 %) je velmi pravděpodobně vyvoláno vznikem většího množství volné H₂SO₄ v průběhu alterace, která do značné míry zabraňuje oxidaci Fe²⁺ → Fe³⁺.

Zjištěná asociace minerálních fází vzniklých v průběhu experimentů se zejména hojným zastoupením kornelitu, romboklasu, copiapitu a coquimbite blíží asociaci subrecentních Fe-sulfátů zjištěných jako produkty intenzivního zvětrávání pyritu, doprovázeného i zvýšením teplot až na 50 °C na ložisku Smolník v SR (Koděra et al. 1990). Při srovnání s alteračními produkty zjištěnými při degradaci Fe-sulfidů uložených ve sbírkách (Sklenář et al. 2015) je pro produkty řízené alterace charakteristické výrazně nižší uplatnění szomolnokitu a absence römeritu; naopak paracoquimbit, kornelit a minerály skupiny copiapitu dosud na degradovaných sbírkových ukázkách identifikovány nebyly (Sklenář et al. 2015).

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat prof. J. Majzlanovi (Univerzita Jena, SRN) za poskytnutí publikovaných podkladů k mineralogii Fe-sulfátů. Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci projektu NAKI-DF12P01OVV031.

Literatura

- Ackermann S., Lazic B., Armbruster T., Doyle S., Grevel K. D., Majzlan J. (2009) Thermodynamic and crystallographic properties of kornelite [Fe₂(SO₄)₃·~7.75H₂O] and paracoquimbite [Fe₂(SO₄)₃·9H₂O]. *Am. Mineral.* 94, 1620-1628.
- Baur W. H. (1962) Zur Kristallchemie der Salzhydrate. Die Kristallstrukturen von MgSO₄(H₂O)₄ (Leonhardtit) und FeSO₄(H₂O)₄ (Rozenit). *Acta Cryst.* 15, 815-826.
- Fang J. H., Robinson P. D. (1970) Crystal structures and mineral chemistry of hydrated ferric sulfates. I. The crystal structure of Coquimbite. *Am. Mineral.* 55, 1534-1540.
- le Fur Y., Coing-Boyat J., Bassi G. (1966) Structure des sulfates monohydrates, monocliniques, des métaux de transition, MSO₄(H₂O) (M = Mn, Fe, Co, Ni et Zn). *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C, Sciences Chimiques*, 262, 632-635.
- Koděra M. a kolektiv (1990) Topografická mineralogía Slovenska. 3, Sed-Ž. Veda, vydavateľstvo SAV Bratislava, 1005-1590.
- Kolesar P. (1998) Rozklad pyritu a markasitu ve sbírkách a možnosti konzervace. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 6, 307-310.
- Laugier J., Bochu B. (2011) LMGP-Suite of Programs for the Interpretation of X-ray Experiments. http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp.pristup_duben_2011.
- Majzlan J., Kiefer B. (2006) An X-ray and neutron-diffraction study of synthetic ferricopiapite, Fe_{14/3}(-SO₄)₆(OD,OH)₂((D₂O),(H₂O))₂₀ and ab initio calculations on the structure of magnesiocopiapite, MgFe₄(SO₄)₆(OH)₂(H₂O)₂₀. *Can. Mineral.* 44, 1227-1237.
- Majzlan J., Navrotsky A., McCleskey R. B., Alpers Ch. N. (2006) Thermodynamic properties and crystal structure refinement of ferricopiapite, coquimbite, rhomboclase, and Fe₂(SO₄)₃(H₂O)₅. *Eur. J. Mineral.* 18, 175-186.
- Mereiter K. (1974) Die Kristallstruktur von Rhomboklas, (H₅O₂)⁺(Fe(SO₄)₂(H₂O))₂. *Tschermaks Mineral. Petrograph. Mitt.* 21, 216-232.
- Newman A. (1998) Pyrite oxidation and museum collections: A review of theory and conservation treatments. *Geol. Curator* 6 (10), 363-371.
- Pauliš P., Venclík V., Malíková R., Pour O., Sejkora J. (2015) Fosfosiderit ze Zdechovic a Chvaletic u Přelouče v Železných horách (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 23, 2, 208-213.
- Robinson P. D., Fang J. H. (1971) Crystal structures and mineral chemistry of hydrated ferric sulphates. II. The crystal structure of paracoquimbite. *Am. Mineral.* 56, 1567-1571.
- Robinson P. D., Fang J. H. (1973) Crystal structures and mineral chemistry of hydrated ferric sulphates. III. The crystal structure of kornelite. *Am. Mineral.* 58, 535-539.
- Sejkora J., Sklenář J., Ekrt B., Macek I. (2014a) Recentní vznik rozenitu na fosilní uhelné hmotě z lokality Pecínov u Nového Strašecí (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)*, 22, 2, 356-362.
- Sejkora J., Špalek J., Macek I., Malíková R. (2014b) Fibroferrit z historické lokality Valachov (Skřivaň) u Rakovníka (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 22, 2, 371-375.
- Sklenář J., Ekrt B., Sejkora J., Kolesar P., Gazdová Z., Malíková R., Nohejlová M., Kotlík P., Novák M., Ďurovič M., Říhová Ambrožová J. (2015) Metodika preventivní a sanační konzervace sbírkových předmětů z oblasti paleontologie a mineralogie ohrožených produkty degradace sulfidů. *Národní muzeum, Praha*, 172 s.
- Suesse P. (1972) Crystal structure and hydrogen bonding of Copiapite. *Zeit. Krist.* 135, 34-55.