

<https://doi.org/10.46861/bmp.32.019>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

Ferrarisit z uranového ložiska Zálesí u Javorníka v Rychlebských horách (Česká republika)

Ferrarisite from the uranium deposit Zálesí in Rychlebské hory Mountains (Czech Republic)

BOHUSLAV BUREŠ

Plevenská 3111, 143 00 Praha 4; e-mail: bohuslav.bures@seznam.cz

BUREŠ B (2024) Ferrarisit z uranového ložiska Zálesí u Javorníka v Rychlebských horách (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 32(1): 19-22 ISSN 2570-7337

Abstract

Very rare hydrated calcium arsenate, mineral ferrarisite, was found at the adit K4-2/1-3C (4th vein, level of the Gallery No. 2) of the abandoned uranium deposit Zálesí, Rychlebské hory Mountains, Silesia, Czech Republic. Ferrarisite occurs as colorless to white crystalline aggregates up to 9 × 6 mm with pearly lustre, formed by elongated tabular crystals resting on supergene altered carbonate gangue with nickelskutterudite and rammelsbergite. Associated minerals are arsenolite, annabergite, picropharmacolite, pharmacolite and guérinite. Ferrarisite is triclinic, space group *P*-1, the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data are: *a* 18.2918(16), *b* 6.7217(13), *c* 11.190(2) Å, α 106.206(14)°, β 92.923(16)°, γ 99.166(15)° and *V* 588.2(2) Å³. Chemical analyses of ferrarisite correspond to the empirical formula $(\text{Ca}_{5.00}\text{Ni}_{0.01})_{\Sigma 5.01}(\text{AsO}_3\text{OH})_{1.99}(\text{AsO}_4)_{2.01} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ on the basis of As 4 *apfu*. The origin of ferrarisite is interpreted as product of (sub)recent supergene alteration of primary arsenides in calcite gangue in environment of abandoned mine adits.

Key words: ferrarisite, arsenates, supergene mineralization, X-ray powder data, unit-cell parameters, chemical composition, Zálesí deposit, Czech Republic

Obdrženo 20. 4. 2024; přijato 3. 6. 2024

Úvod

Opuštěné malé uranové ložisko Zálesí v Rychlebských horách patří k mineralogicky nejpestřejším lokalitám v České republice, aktuálně je odsud popsáno ke stopadesátiminerálním druhům (Sejkora 1994; Pauliš et al. 2016; <https://www.mindat.org/loc-5560.html>). V primární mineralizaci se vedle uranového a arsenidového zrudnění (Fojt et al. 2005; Dolníček et al. 2009; Dolníček 2018) uplatňuje i druhově bohatá asociace selenidů včetně odsud poprvé popsaného lithochlebitu (Sejkora et al. 2011, 2012, 2014). Extrémně pestré jsou pak zejména supergenní minerální asociace vázané zejména na zvětrávání v podmínkách supergenní zóny *in-situ* (Sejkora et al. 2007; Pauliš et al. 2016), kde byl mimo jiné poprvé definován i zálesit jako nový minerální druh (Sejkora et al. 1999). Naopak výskyty arsenátů (sub)recentně vznikajících v prostředí opuštěných důlních chodeb jsou až na hojně minerály blízké annabergitu poměrně vzácné. Harapát, Med (1985) uvádějí z materiálu ze štoly č. 3 výskyty pikrofarmakolitu a guérinitu; obdobná asociace byla v roce 1999 ověřena i na odžilku 4. žíly v zavalující se části chodby K5-3/1 -S na úrovni štoly č. 3 (Novák et al. 2004). V roce 2004 byla zjištěna na úrovni štoly č. 2 ložiska (sub)recentní arsenátová mineralizace s výskytem velmi vzácného ferrarisitu, jehož popis je námětem tohoto příspěvku.

Charakteristika výskytu

Ferrarisit byl zjištěn v materiálu v chodbě K4-2/1-3C (4. žíla, úroveň štoly č. 2), kde narůstal na navětralou karbonátovou žilovinu s arsenidovou mineralizací. K nejrozšířenějším minerálům patřil niklskutterudit, který zde vytvářel drobné krystaly do velikosti 5 mm a zrnité agregáty stříbrné barvy. Dalším hojným minerálem pak byl rammelsbergit, který vytvářel typické kostrovité a keříčkovité agregáty a rovněž pseudomorfózy po stříbře, šedostříbrné barvy. Vzácně byly v drobných dutinách rammelsbergitu nalezeny až 5 mm velké, dokonale omezené, bezbarvé, silně lesklé oktaedry arsenolitu (obr. 1a). Z dalších supergenních minerálů zde byl nalezen velmi hojný nazelenalý annabergit (obr. 1b), bílý drobně jehlicovitý pikrofarmakolit, bělavé průsvitné krystalické agregáty farmakolitu (obr. 1c) a typické bílé, růžicovitě seskupené, až 3 mm velké krystaly vzácného guérinitu (obr. 1d), který zde vytvářel i souvislé povlaky složené z drobných tenec tabulkovitých krystalů a vzácněji i jehlicovitých agregátů vstupujících na ploše až několika cm².

Ferrarisit byl ve studované asociaci zjištěn jen vzácně jako krystalické agregáty o velikosti do 9 × 6 mm (obr. 2) narůstající na alterované žilovinu pokrytou zelenavým annabergitem. Je čirý, bezbarvý až bělavý s nápadným perleťovým leskem, jeho agregáty jsou tvořeny protáhlými tabulkovitými krystaly (obr. 3), které mohou dosahovat délky až 4 mm. Jeho agregáty jsou průsvitné až průhledné, velmi křehké a dokonale štěpné podle {001}. V UV-záření nevykazuje fluorescenci.

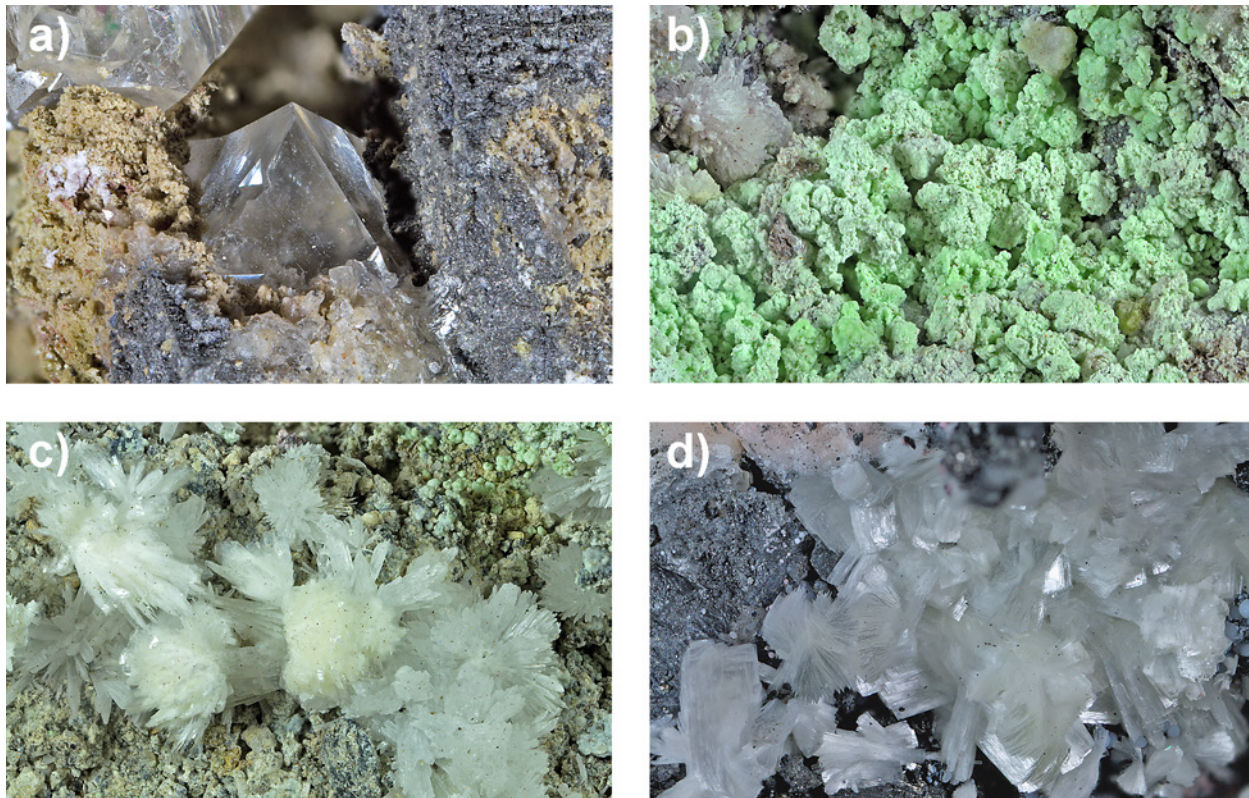
Rentgenové difrakční studium

Rentgenová prášková difrakční data byla získána pomocí práškového difraktometru HZG4-Arem-Seifert (Národní muzeum, Praha) za užití CuK α záření (50 kV, 40 mA). Práškový preparát byl nanesen v acetonové suspenzi na nosič zhotovený z monokrystalu křemíku a následně pak byla pořízena difrakční data ve step-scanning režimu (krok 0.05°, načítací 10 s/krok detektoru).

Získaná data byla vyhodnocena pomocí softwaru ZDS pro DOS (Ondruš 1993) za použití profilové funkce Pearson VII. Zjištěná rentgenová prášková data byla indexována na základě teoretického záznamu vypočteného programem Lazy Pulverix (Yvon et al. 1977) z publikova-

né krystalové struktury ferrarisitu (Catti et al. 1980), parametry základní cely byly následně zpřesněny pomocí programu Burnhama (1962).

Rentgenová prášková data ferrarisitu (tab. 1) dobře odpovídají publikovaným údajům i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury publikované v práci Catti et al. (1980). Zpřesněné parametry základní cely jsou v tabulce 2 porovnány s publikovanými údaji pro tento minerální druh. Při dlouhodobém uložení ferrarisitu v suchém prostředí při pokojové teplotě dochází u části materiálu k pozvolné dehydrataci doprovázené změnou barvy z čiré na bílou a vzniku nepříliš dobře krystalované fáze s hlavními difrakčními maximy 9.528(100) a 9.122(75) Å; obdobný jev byl pozorován i při studiu ferrarisitu z typ-



Obr. 1 Minerály zjištěné v asociaci s ferrarisitem: a) oktaedry arsenolitu v dutině žiloviny, FOV 8 mm; b) zelené agregáty annabergitu na alterované žilovině, FOV 11 mm; c) agregáty jehlicovitých krystalů farmakolitu s narůstajícími tabulkovitými agregáty guérinitu; d) agregáty tabulkovitých krystalů guérinitu na alterované žilovině, FOV 6.8 mm.



Obr. 2 Čiré až bílé tabulkovité agregáty ferrarisitu s charakteristickým perleťovým leskem narůstající na alterované žilovině, FOV 20 mm.

Obr. 3 Protáhlé tabulkovité krystaly ferrarisitu, SEM foto, JEOL JSM-6380 (Přírodovědecká fakulta UK, Praha); FOV 160 μm .



Tabulka 1 Rentgenová prášková data ferrarisitu ze Zálesí

$d_{obs.}$	$l_{obs.}$	$d_{calc.}$	h	k	l	$d_{obs.}$	$l_{obs.}$	$d_{calc.}$	h	k	l	$d_{obs.}$	$l_{obs.}$	$d_{calc.}$	h	k	l
10.681	100	10.691	0	0	1	3.190	3	3.191	2	-1	2	2.2414	7	2.2408	0	1	4
6.353	7	6.348	0	1	0	3.156	12	3.157	-1	2	0	2.1123	2	2.1145	-1	2	3
6.319	14	6.327	0	-1	1	3.109	4	3.106	1	1	2	2.0069	3	2.0064	-3	2	2
5.510	3	5.514	-1	1	0	3.077	5	3.077	1	-2	2	1.8787	5	1.8798	-1	1	5
5.314	2	5.317	1	-1	1	2.874	7	2.874	2	1	1	1.8740	2	1.8733	-4	-1	1
4.870	4	4.871	0	1	1	2.840	11	2.840	-1	2	1	1.8693	4	1.8683	0	1	5
4.840	8	4.843	0	-1	2	2.836	15	2.836	-1	-2	2	1.8620	3	1.8625	0	-1	6
4.720	2	4.728	-1	-1	1	2.826	11	2.826	-2	0	3	1.8463	3	1.8462	3	-3	2
4.693	5	4.691	-1	0	2	2.692	3	2.692	2	-1	3	1.8463	3	1.8463	-4	-1	2
4.072	8	4.072	2	0	0	2.613	7	2.612	3	-1	1	1.8371	3	1.8373	1	3	1
3.748	1	3.750	-2	1	0	2.602	10	2.601	1	-1	4	1.7708	4	1.7707	1	-3	5
3.628	4	3.630	2	-1	1	2.594	13	2.594	-1	-2	3	1.6956	3	1.6958	4	0	3
3.564	38	3.564	0	0	3	2.528	4	2.527	1	2	1	1.6898	2	1.6890	1	3	2
3.405	5	3.409	-2	0	2	2.511	3	2.513	1	1	3	1.6364	1	1.6355	-3	2	4
3.319	5	3.318	0	-2	1	2.4953	6	2.4958	2	1	2	1.6330	2	1.6327	-3	-2	5
3.285	4	3.282	1	-1	3	2.3930	18	2.3937	-2	-2	1	1.5977	1	1.5979	-3	-3	2

vých lokalit (Bari et al. 1980). Zjištěná difrakční maxima pro částečně dehydratovaný ferrarisit ze Zálesí však neodpovídají záznamu vypočtenému z krystalové struktury triklinického $\text{Ca}_5(\text{AsO}_3\text{OH})(\text{AsO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, připraveného dehydratací ferrarisitu při 60 °C (Catti, Ivaldi 1981), ani žádné další fázi známé v systému $\text{CaO-As}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$.

Studium chemického složení

Chemické složení ferrarisitu bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Brno) za podmínek: vlnově disperzní analýza, napětí 15 kV, proud 10 nA, průměr svazku 6 μm , standardy a použité vlnové délky: andradit (CaK α , FeK α), baryt (SK α), olivín (MgK α), lammerit (CuK α , AsL α), albit (NaK α), sanidin (SiK α , AlK α , KK α), ZnO (ZnK α), Co (CoK α), fluorapatit (PK α), vanadin (PbM α , VK α , ClK α) a Ni (NiK α). Získaná data byla korigována za použití algoritmu PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

Chemické složení studované fáze je jednoduché a velmi dobře odpovídá stechiometrii ideálního vzorce, vedle Ca a As byly zjištěny jen minoritní obsahy Ni ne-

Tabulka 2 Parametry základní cely ferrarisitu ze Zálesí (pro triklinickou prostorovou grupu P-1)

	Zálesí	St. Marie-aux-Mines
	tato práce	Catti et al. (1980)
a [Å]	8.2918(16)	8.294(4)
b [Å]	6.7217(13)	6.722(3)
c [Å]	11.190(2)	11.198(4)
α [°]	106.206(14)	106.16(4)
β [°]	92.923(16)	92.94(4)
γ [°]	99.166(15)	99.20(4)
V [Å ³]	588.2(2)	588.9

převyšující 0.02 *apfu*, obsahy ostatních měřených prvků byly pod mezí detekce přístroje (cca 0.03 - 0.05 hm. %). Vyšší sumy chemických analýz po doplnění teoretického obsahu H_2O (103.56 - 109.31 hm.%) naznačují částečnou dehydrataci vzorku ve vakuu komory elektronového mikroanalýzátoru. Empirický vzorec ferrarisitu ze Zálesí (průměr osmi bodových analýz) lze na bázi 4 *As apfu* vyjádřit jako $(\text{Ca}_{5.00}\text{Ni}_{0.01}\text{Zs}_{0.01})(\text{AsO}_3\text{OH})_{1.99}(\text{AsO}_4)_{2.01} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Tabulka 3 Chemické složení ferrarisitu ze Zálesí (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8
CaO	32.33	32.52	32.66	32.53	32.28	32.13	32.16	31.97	32.38
NiO	0.04	0.09	0.13	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As ₂ O ₅	52.99	53.79	53.36	54.89	51.70	52.94	53.07	52.78	51.38
H ₂ O*	20.76	21.15	20.85	21.79	20.02	20.80	20.87	20.76	19.80
total	106.12	107.54	107.00	109.31	104.00	105.87	106.10	105.51	103.56
Ca	5.001	4.956	5.016	4.857	5.119	4.974	4.966	4.965	5.166
Ni	0.005	0.010	0.015	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
AsO ₃ OH	1.989	2.068	1.937	2.262	1.763	2.052	2.067	2.071	1.668
AsO ₄	2.011	1.932	2.063	1.738	2.237	1.948	1.933	1.929	2.332
H ₂ O	9	9	9	9	9	9	9	9	9

Mean - průměr osmi bodových analýz, koeficienty empirického vzorce počítány na bázi As = 4 *apfu*; H₂O* - dopočítaný obsah na základě vyrovnání náboje a teoretického obsahu 9 H₂O ve ferrarisitu.

Závěr

V materiálu ze štoly č. 2 uranového ložiska Zálesí v Rychlebských horách byl v asociaci s annabergitem, pikrofarmakolitem, farmakolitem a guérinitem jednoznačně určen velmi vzácný Ca arsenát - ferrarisit. Jeho výskyt je prvním potvrzeným nálezem v České republice. Vznik asociace arsenátů s ferrarisitem je vázán na (sub)recentní zvětrávání arsenidů vtroušených v karbonátové žilovně v podmínkách opuštěných důlních chodeb.

Poděkování

Milou povinností autora je poděkovat kolegům z Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity, Přírodovědecké fakulty Karlovy univerzity a Národního muzea za pomoc při laboratorním zpracování studovaného materiálu.

Literatura

- BARI H, PERMINGEAT F, PIERROT R, WALENTA K (1980) La ferrarisite Ca₅H₂(AsO₄)₄·9H₂O, une nouvelle espèce minérale dimorphe de la guérinite. Bull Minéral 103(5): 533-540
- BURNHAM CHW (1962) Lattice constant refinement. Carnegie Inst Washington Year Book 61: 132-135
- CATTI M, IVALDI G (1981) Mechanism of the reaction Ca₅H₂(AsO₄)₄·9H₂O (ferrarisite) → Ca₅H₂(AsO₄)₄·5H₂O (dimorph of vladimirite), and structure of the latter phase. Z Kristall 157(1-2): 119-130
- CATTI M, CHIARI G, FERRARIS G (1980) The structure of ferrarisite, Ca₅(HAsO₄)₂(AsO₄)₂·9H₂O, disorder, hydrogen bonding and polymorphism with guérinite. Bull Minéral 103(5): 541-546
- DOLNÍČEK Z (2018) Vanadem, niklem a olovem bohaté fylosilikáty z U-Ni-Co-As-Ag/Bi ložiska Zálesí u Javorníka. Bull Mineral Petrolog 25(2): 196-205
- DOLNÍČEK Z, FOJT B, PROCHASKA W, KUČERA J, SULOVSKÝ P (2009) Origin of the Zálesí U-Ni-Co-As-Ag/Bi deposit, Bohemian Massif, Czech Republic: fluid inclusion and stable isotope constraints. Mineral Deposita 44: 81-97
- FOJT B, DOLNÍČEK Z, KOPA D, SULOVSKÝ P, ŠKODA R (2005) Paragenetická charakteristika hypogenních minerálních asociací uranového ložiska Zálesí u Javorníka ve Slezsku. Acta Mus Siles (A) 54: 223-280
- HARAPÁT L, MED L (1985) Sekundární minerály z lokality Zálesí u Javorníka ve Slezsku. Čas Miner Geol 30(2): 212-213
- NOVÁK F, PAULIŠ P, HYKŠ J, BUREŠ B, ADAM M (2004) Guérinit a farmakolit z uranového ložiska Zálesí u Javorníka ve Slezsku. Bull mineral-petrolog odd Nár muz Praha 12: 140-142
- ONDRUŠ P (1993) ZDS - A computer program for analysis of X-ray powder diffraction patterns. Materials Science Forum, 133-136, 297-300, EPDIC-2. Enschede
- PAULIŠ P, BABKA K, SEJKORA J, ŠKÁCHA P (2016) Uranové minerály ČR a jejich nejvýznamnější naleziště. Kuttna, Kutná Hora.
- POUCHOU JL, PICOIR F (1985) "PAP" (φρZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: Microbeam Analysis (ARMSTRONG JT, ed.). San Francisco Press, San Francisco: 104-106
- SEJKORA J (1994) Uranové ložisko Zálesí v Rychlebských horách. Bull mineral-petrogr odd Nár muz Praha 2: 105-110
- SEJKORA J, ŘÍDKOŠIL T, ŠREIN V (1999) Zálesíte, a new mineral of the mixite group, from Zálesí, Rychlebské hory Mts., Czech Republic. N Jb Mineral Abh 175(2): 105-124
- SEJKORA J, PAULIŠ P, ŠKODA R (2007) Uranové ložisko Zálesí v Rychlebských horách. Minerál 15(4): 305-238
- SEJKORA J, MAKOVICKÝ E, TOPA D, PUTZ H, ZAGLER G, PLÁŠIL J (2011) Litochlebite, Ag₂PbBi₄Se₈, a new mineral species from Zálesí, Czech Republic: description and crystal-structure determination. Can Mineral 49: 639-650
- SEJKORA J, PLÁŠIL J, LITOCHEB J, ŠKÁCHA P, PAVLÍČEK R (2012) Asociace selenidů s makroskopickým umangitem z opuštěného uranového ložiska Zálesí v Rychlebských horách (Česká republika). Bull mineral-petrolog odd Nár muz Praha 20: 187-196
- SEJKORA J, MACEK I, ŠKÁCHA P, PAULIŠ P, PLÁŠIL J, TOEGEL V (2014) Výskyt asociace Hg a Tl selenidů na opuštěném uranovém ložisku Zálesí v Rychlebských horách (Česká republika). Bull mineral-petrolog odd Nár muz Praha 22: 333-345
- YVON K, JEITSCHKO W, PARTHÉ E (1977) Lazy Pulverix, a computer program for calculation X-ray and neutron diffraction powder patterns. J Appl Cryst 10: 73-74