

# Kryštalochemické štúdium a Ramanova spektroskopia arzenolitu z Dobšinej (Slovensko)

## Crystal chemistry and Raman spectroscopy of arsenolite from Dobšiná (Slovakia)

DANIEL OZDÍN<sup>1)\*</sup>, KLAUDIA LÁSKOVÁ<sup>1)</sup>, GABRIELA KUČEROVÁ<sup>1)</sup> A LENKA VÁCHOVÁ<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Katedra mineralógie a petrológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava; \*e-mail: daniel.ozdin@uniba.sk

<sup>2)</sup>Paleontologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice, Česká republika

OZDÍN D, LÁSKOVÁ K, KUČEROVÁ G, VÁCHOVÁ L (2018) Kryštalochemické štúdium a Ramanova spektroskopia arzenolitu z Dobšinej (Slovensko). Bull Mineral Petrolog 26(2): 206-212. ISSN 2570-7337

### Abstract

Arsenolite is a cubic form of  $As_2O_3$  with space group  $Fd\bar{3}m$  and a diamond - type structure which is mostly chemically homogeneous with only arsenic cations in its structure. Arsenolite from Dobšiná is characterized by increased amounts of Ni (up to ~ 4.4 wt. % NiO; 0.340 *apfu*), Mg (MgO content up to 0.51 wt. %; 0.073 *apfu*) and Ca (CaO content 0.17 wt. %; 0.017 *apfu*). In most cases, it forms simple isometric cubic crystals with mainly octahedral, but very rarely also hexahedral faces. Crystals with longitudinally elongated faces (1-11) are also usual. The PXRD pattern of arsenolite from Dobšiná gave following unit-cell dimensions: 1)  $a = 11.0497(8) \text{ \AA}$  and  $V = 1349.1(3) \text{ \AA}^3$ ; 2)  $a = 11.0742(4) \text{ \AA}$  and  $V = 1358.1(2) \text{ \AA}^3$ . In the diffraction patterns, two characteristic background bulges occur, which probably indicate nanocrystalline imogolite. Based on unit-cell dimensions, arsenolites from the mines and also from the waste dumps were formed at temperatures below 30°C. At the Dobšiná deposit, arsenolite is formed as the latest supergene mineral ever after the crystallization of Ni and Co arsenates. It originated from the decomposition of annabergite or in paragenesis with erythrite and gypsum.

**Key words:** arsenolite, Raman spectroscopy, PXRD, supergene arsenates, Dobšiná, Slovakia

Obdrženo 19. 11. 2018; přijato 20. 12. 2018

### Úvod

Arzenolit  $As_2O_3$  je sekundárny minerál, ktorý vzniká ako produkt oxidácie arzenu alebo rôznych sulfidov obsahujúcich arzén. Z územia Slovenska bol arzenolit opísaný z Dobšinej (Kodéra et al. 1986 - 1990) ako produkt zvetrávania arzenidov a sulfoarzenidov. V Smolníku tvoril paramorfózy po claudetite a vznikol pri banskom požiari spolu s ďalšími vzácnejšími sulfátmi (Szabó 1888). Iným genetickým typom výskytu arzenolitu sú výskytu viazané na nízko-termálne mineralizácie spojené s vulkanickou činnosťou odkiaľ s paragenézou s realgárom a auripigmentom ho z lokality Tajov opísal ešte pod starým nemeckým názvom *arsenit* Zepharovich (1859). V rovnakej paragenéze sa vyskytoval aj na Hg-ložisku pri Dubníku (Ďuďa et al. 1977, 1981). Ďuďa et al. (1992) opisujú arzenolit aj zo štôlne Gemerka pri Zlatej Bani, kde arzenolit tvorí časť globulárnych agregátov zložených z bližšie neidentifikovaných sulfátov.

O arzenolite z Dobšinej sa prvý zdieľuje na základe vzorky zo zbierok Mineralogického kabinetu Dvorskej komory vo Viedni (Wiener Hof-Mineralien-Kabinet) Tóth (1882). Melczer (1907) uvádza, že arzenolit vzácne tvoril guľičkovité a práškovité agregáty na hydrotermálnych žilách ložiska Zemberg v asociácii s annabergitom. Neskôr z oblasti toho istého ložiska, ale v asociácii s erytritom, uvádzajú maximálne 1 mm veľké kryštály arzenolitu Turecký a Štefko (2010). Novšie sa zdieľujú aj o arzenolite z Dobšinej Fehér et al. (2016) na základe revízie

starej zbierky Eugena Ruffíniho (= Jenö Ruffinyi; bývalý riaditeľ dobšinských baní a objaviteľ Dobšinskej ľadovej jaskyne). Arzenolit autori uvádzajú ako súčasť zvetralinových kôr, v ktorých identifikovali aj annabergit, erytrit, nikelhexahydrit, retgersit a sadrovec. Najnovší údaj je z abstraktu Ozdína et al. (2017), ktorí však neuvádzajú žiadne analýzy, len že bol potvrdený niektorými typmi analýz. Všetky doterajšie zmienky o arzenolite z Dobšinej majú spoločné to, že nikde doteraz neboli uvedené žiadne exaktné analytické údaje o tomto minerále. Preto cieľom tohto príspevku je mineralogicko-paragenetická a analytická charakteristika arzenolitu z historického ložiska Dobšiná.

### Metodika

Vzorky na výskum pochádzali: 1. z Mineralogického múzea Univerzity Komenského v Bratislave (inv. č. 2274; arzenolit s erytritom; vzorka zbieraná pravdepodobne na ložisku Zemberg v rokoch 1930 - 1980) a 2. zo súkromnej zbierky jedného z autorov (D.O.) (arzenolit s annabergitom; vzorka zbieraná na tom istom ložisku niekedy v 80 - 90-tych r. 20. stor.).

Na charakteristiku chemického zloženia boli vyhotovené vlnovodisperzné elektrónové mikroanalýzy (CAMECA SX100, Prírodovedecká fakulta, Masarykova univerzita v Brne). Lokálne bola využitá na identifikáciu aj energiovodisperzná mikroanalýza. Na štúdium vzájomných vzťahov supergenných minerálov ako aj na dokumentáciu boli

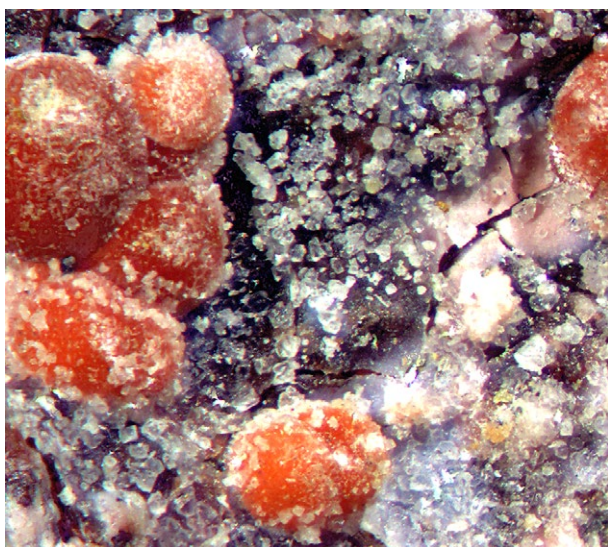
vyhotovené fotografie v spätné rozptýlených elektrónoch (BSE). Kvantitatívne (WDS) analýzy arzenolitu boli získané pri nasledovných podmienkach: urýchľovacie napätie 15 kV, vzorkový prúd 10 nA, priemer elektrónového lúča 5 a 8  $\mu\text{m}$ , štandardy a spektrálne čiary: fluóropatit (Ca K $\alpha$ ), Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Mg K $\alpha$ ), Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Ni K $\alpha$ ), lammerit (As L $\alpha$ ). Obsahy K, Na, Pb, Co, Fe, Mn, Cu, Zn, Al, P, V, Sb, Bi, Si, S, Cl, ktoré nie sú uvedené v tabuľke, boli na hranici respektíve pod hodnotou detekčného limitu alebo štandardnej odchýlky prístroja. Empirické vzorce jednotlivých minerálnych fáz boli prepočítané na dva kationy.

Fotografie morfológie kryštálov a povrchu vzoriek boli vyhotovené na rastrovacom elektrónovom mikroskope Hitachi S-3700N (Národné múzeum, Praha, ČR) za nasledovných podmienok: urýchľovacie napätie 15 kV, vzorkový prúd 10 nA, pracovná vzdialenosť 10.4 - 15 mm. Vzorky použité na výskum boli pozorované pri nízkom vákuu a neboli pozlátené ani naprášené uhlíkom. Fotografie zosnímané v rôznych výškových hladinách boli spájané a upravené v programe Zerene Stacker.

Farebná mikrofotografia arzenolitu s erytritom bola vyhotovená na stereomikroskope Olympus SZ61 so CCD kamerou Infinity 2.5, osvetľovacím zariadením Olympus KL 1500 LCD s 3 svetlometmi, ovládacím softvérom QuickPHOTO MICRO 3.1 a Deep Focus 3.1 (Katedra mineralógie a petrológie, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava).

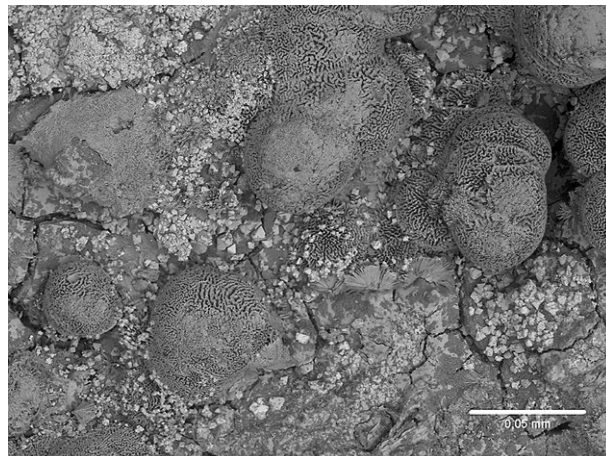
Zo vzoriek s arzenolitom boli vyhotovené neorientované práškové preparáty a boli analyzované na prístroji Bruker D8 Advance (Katedra mineralógie a petrológie, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava). Podmienky merania: Cu antikatóda ( $\lambda\alpha_1 = 1.54060 \text{ \AA}$ ), Ni K $\beta$  filter, detektor LynxEye, urýchľovacie napätie 40 kV, prúd 40 mA, krok 0.009° 2 $\theta$  pri čase 1 s, meraný rozsah 2 - 65° 2 $\theta$ . Difrakčné záznamy boli spracované pomocou programu DiffracPLUS EVA (Bruker 2008). Mriežkové parametre arzenolitu boli vypočítané pomocou programu UnitCell (Holland, Redfern 1997).

Ramanova spektroskopia bola použitá na identifikáciu vzoriek supergénnych minerálov. Analýzy boli vykonané

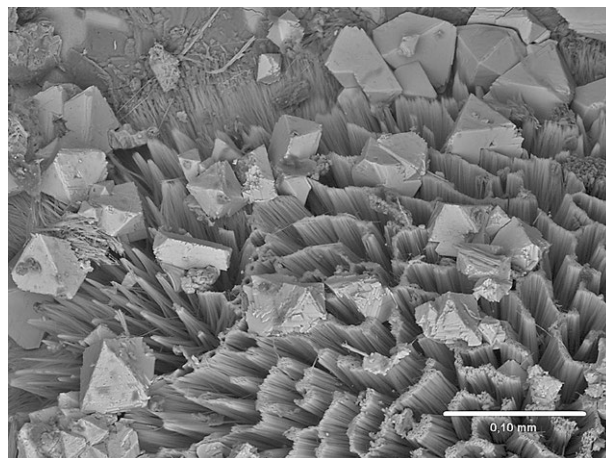


**Obr. 1** Drobnokryštalický bezfarebný až sivobiely arzenolit narastený na erytrite (oranžovoružový) a ďalších supergénnych mineráloch z ložiska Dobšiná. Veľkosť sféry erytritu v strede obrázku dole je 0.42 mm. Foto D. Ozdín.

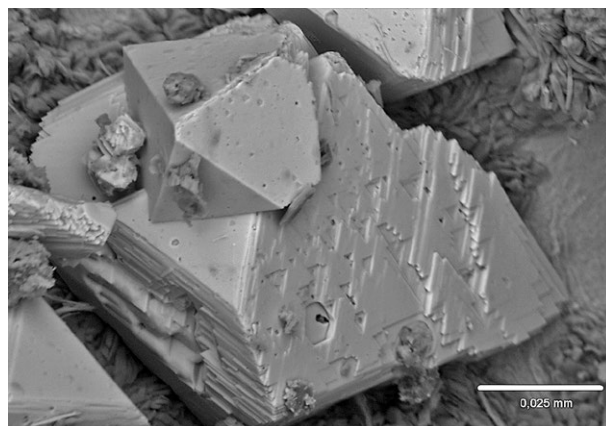
na prístroji HORIBA LabRAM-HR Evolution (Horiba Jobin-Yvon) mikrospektrometer s CCD detektorom na mikroskope Olympus BX-41 (Masarykova univerzita, Ústav geologických vied). Pri meraní bol použitý červený laser (633 nm) a kremíkový štandard (520.6  $\text{cm}^{-1}$ ). Čas snímania bol 15 - 30 s pri minimálne dvoch a maximálne štyroch akumuláciách. Záznamy boli vyhodnotené pomocou softvéru LabSpec 6 a PeakFit4.



**Obr. 2** Geneticky najmladšie drobnozrnné kubické kryštály arzenolitu narastené na globulárnych agregátoch erytritu. SEM foto L. Váchová.

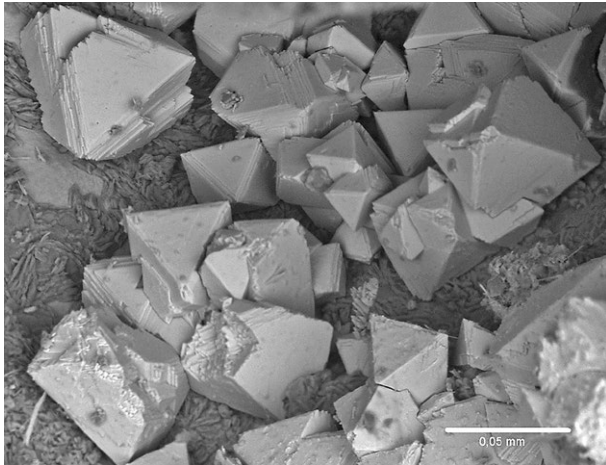


**Obr. 3** Detail oktaedrických kryštálov arzenolitu na erytrite. SEM foto L. Váchová.

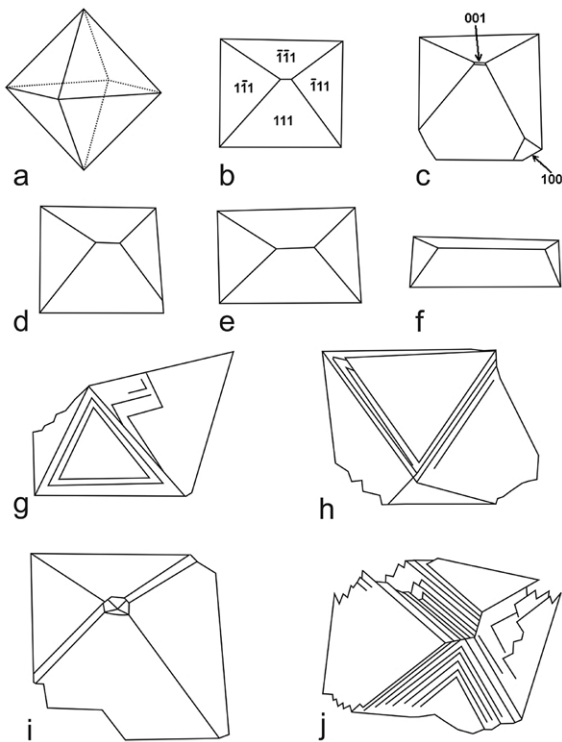


**Obr. 4** Charakteristické trojuholníkové leptové obrazce arzenolitu z Dobšinej. BSE foto L. Váchová.





Obr. 5 Arzenolit z Dobšinej vytvára jednoduché oktaedrické kryštály, ale aj polysyntetické zrasty (kryštály v hornej časti obrázku). SEM foto L. Váchová.



Obr. 6 Typické tvary kryštálov (a-f) a polysyntetických zrastov arzenolitu z Dobšinej (g-j).

Tabuľka 1 Elektronové mikroanalýzy arzenolitu z Dobšinej (v hm. %)

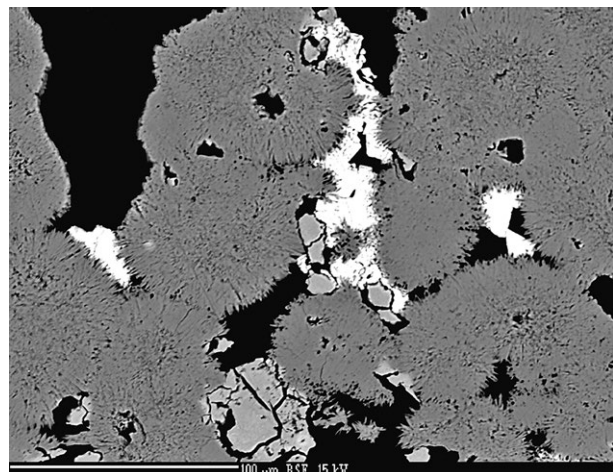
anal. č.	1	2	3	priemer
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	94.49	97.94	97.19	96.54
NiO	4.44	1.70	2.45	2.86
MgO	0.51	0.01	0.25	0.26
CaO	0.17	0.09	0.07	0.11
suma	99.61	99.74	99.96	99.77
Kryštalochemický vzorec				
As	1.570	1.841	1.750	1.714
Ni	0.340	0.147	0.204	0.234
Mg	0.073	0.002	0.038	0.040
Ca	0.017	0.010	0.008	0.012
suma kat.	2.000	2.000	2.000	2.000
O	3	3	3	3

## Výsledky a interpretácia

Arzenolit As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sa vzácné vyskytuje v podobe mikroskopických do 0.4 mm veľkých idiomorfnych oktaedrických kryštálov. Je bezfarebný až sivobielej farby. Vyskytuje sa v paragenéze s erytritom (obr. 1) a sadrovcom alebo spolu s annabergitom, ktorý je produktom zvetrávania gersdorffitu. Je geneticky najmladším minerálom a jeho kryštály vždy narastajú na ihličkovitých, radiálnych a globulárnych agregátoch erytritu (obr. 2, 3) alebo annabergitu. Jeho priamy vzťah k sadrovcu nebol pozorovaný. Arzenolit vytvára charakteristické oktaedrické kryštály s jednoduchými plochami [111], len veľmi zriedkavo sa objavujú aj plochy hexaédra [100]. Kryštály sú najčastejšie izometrické avšak pomerne často sa vyskytujú aj kryštály s pozdĺžne predĺženými plochami (1-11) (obr. 3 a 6). Na niektorých plochách sú vyvinuté trojuholníkové leptové obrazce (obr. 4). Časté sú tiež aj polysyntetické zrasty (obr. 5 a 6) známe najmä z diamantu, pre ktorý sú charakteristické, a ktorý kryštalizuje v tej istej priestorovej grupe *Fd3m* ako arzenolit.

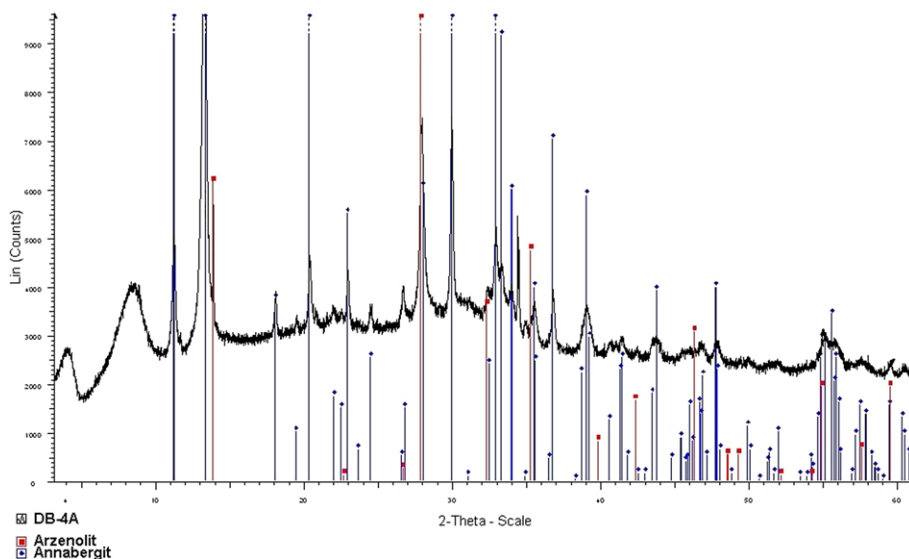
Chemické zloženie arzenolitu z Dobšinej (tab. 1) je charakteristické najmä zvýšenými obsahmi niklu (do ~ 4.4 hm. % NiO resp. 0.34 *apfu*), menej aj horčíku (obsah MgO do 0.51 hm. % resp. 0.07 *apfu*) a vápnika (obsah CaO 0.17 hm. %, resp. 0.02 *apfu*). Napriek tomu, že kryštály arzenolitu sa nachádzali v dutinách globulárnych agregátov annabergitu (Ni<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) zložených z jemných ihličiek v asociácii s gersdorffitom (NiAsS) (obr. 7), kontaminácia niklu z týchto minerálov je málo pravdepodobná, pretože bodové analýzy boli situované do miest takých kryštálov arzenolitu, do ktorých nezasahovali tieto minerály. Navyše to, že Ni v arzenolite nepochádzal z kontaminácie sulfoarzenidov dosvedčuje aj neprítomnosť najmä Fe a Co a najmä S v arzenolite, ktoré sú vždy prítomné v gersdorffite. Dominantný kation v asociujúcom annabergite (Ni), ako aj zvýšené koncentrácie ďalších prvkov v ňom poukazujú na prítomnosť týchto prvkov v roztoku, z ktorého kryštalizovali annabergit a arzenolit. Obsah ďalších prvkov v annabergite s arzenolitom bol nasledovný (v hm. %): MgO 4.92 - 7.02, CaO 2.35 - 3.34, CoO 0.92 - 1.66, FeO 0.00 - 0.05.

Prášková röntgenová difrakcia poukázala na arzenolit na vzorkách s erytritom a annabergitom. V jednom z práškových röntgenových záznamov bol zistený arzenolit spoločne s annaber-



Obr. 7 Idiomorfne kryštály arzenolitu (biele) narastené v dutinách annabergitu (tmavosivý) s reliktnými primárneho gersdorffitu (sivý) z Dobšinej. BSE foto D. Ozdín.

gitom, nakoľko sa nepodarilo naseparovať homogénnu arzenolitovú fázu. Ako vedľajší minerál sa v práškovom rtg. zázname arzenolit veľmi ťažko identifikuje, pretože väčšina jeho difrakčných maxim sa prekrýva s maximami erytritu/annabergitu (obr. 8). Napriek tomu sa podarilo získať také hodnoverné difrakcie (tab. 2), ktoré mohli byť použité na výpočet mriežkových parametrov. Mriežkové parametre (tab. 3; obr. 9) sú porovnané s publikovanými údajmi. Kým arzenolit zo vzorky s annabergitom má mriežkový parameter  $a$  zhodný s väčšinou publikovaných údajov, tak arzenolit v paragenéze s erytritom má tento parameter o niečo menší. Podobné údaje sú síce tiež známe z literatúry, ale pochádzajú väčšinou zo staršej literatúry (napr. Straumanis, Jevins 1936; Lihl 1932). Takýto nízky parameter  $a$  ( $a = 11.0497(8)$ ) môže byť spôsobený nepresnosťou pri výpočte mriežkových parametrov, ktorú zapríčinil malý počet vstupných údajov - difrakčných maxim. Podľa práce Ballirana (2012) je veľkosť mriežkového parametra  $a$  priamo úmerne závislá od teploty vzniku arzenolitu. Čím nižšia je teplota vzniku arzenolitu, tým je parameter  $a$  menší (obr. 10). Ak by sa tieto experimentálne údaje dali aplikovať na prírodné vzorky, tak arzenolit z Dobšinej vznikol pri teplote nižšej ako 30 °C, čo je určite reálna teplota vzniku, nakoľko priemerná ročná teplota je v Dobšinej



Obr. 8 Rtg práškový difrakčný záznam arzenolitu a annabergitu z Dobšinej.

Tabuľka 2 Práškové rtg záznamy arzenolitu z Dobšinej

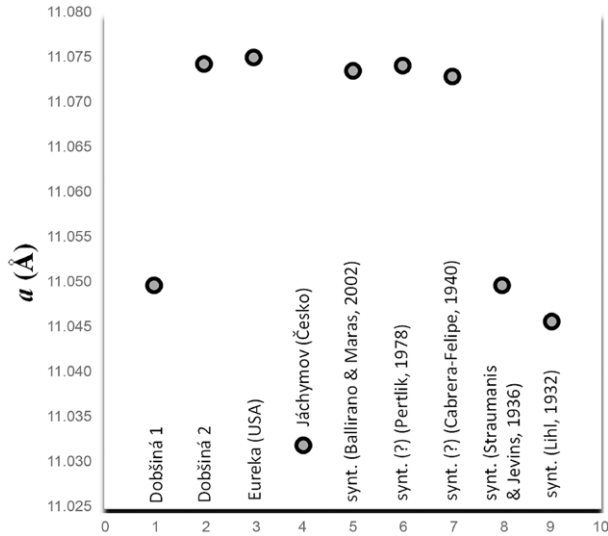
WWW-MINCRYST (2018)					Dobšiná 1		Dobšiná 2		
h	k	l	d	I	d	I	d	I	
1	1	1	6.39358	73.5	6.39002	68.2	6.38006	39.6	
2	2	0	3.91525	1.1	3.91587	45.6	3.90840	84.2	
1	1	3	3.33894	2.2	3.33822	54.7	3.33279	95.1	
2	2	2	3.19679	100.0	3.19750	100.0	3.19003	100.0	
4	0	0	2.76850	28.0	2.76757	55.4	2.76197	92.1	
3	3	1	2.54055	35.2	2.54094	45.6	2.53465	81.0	
2	2	4	2.26047	7.3	2.26049	36.5	2.25551	55.9	
1	1	5	2.13119	15.1	2.13111	35.7	2.12669	46.4	
4	4	0	1.95763	25.8	1.95793	37.5	1.95327	41.0	
5	3	1	1.87185	4.9	1.87203	34.5	1.86776	33.5	
4	4	2	1.84567	5.4	1.84588	34.4	1.84173	33.1	
2	2	6	1.66947	21.2	1.66979	40.3	1.66572	27.9	
4	4	4	1.59839	8.1	1.59813	35.2	1.59502	23.5	
5	5	1	1.55067	22.1	1.55093	33.0	1.54741	21.2	
6	4	2	1.47983	2.3	1.47977	31.8	1.47657	23.6	
7	3	1	1.44171	13.0	1.44175	30.0	1.43871	21.6	

Hodnoty  $d$  (v Å) a  $I$  (v %); 1 - vzorka DB-4A (s annabergitom); 2 - vzorka DO021216-2 (s erytritom)

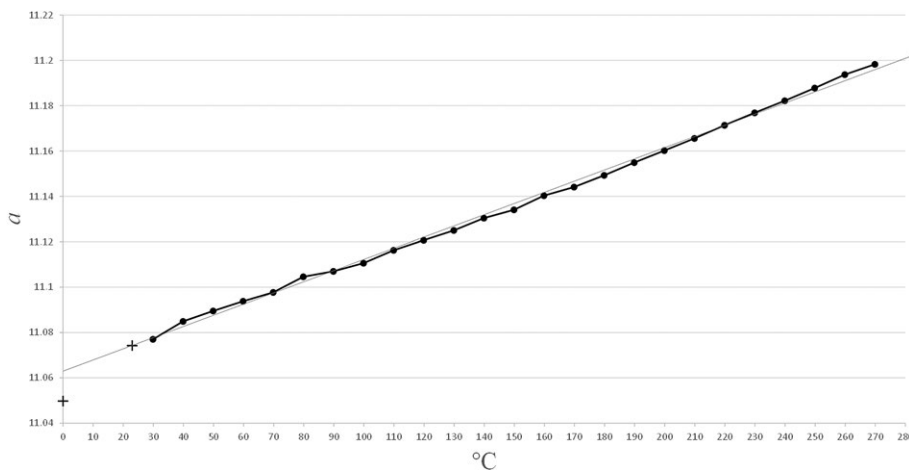
Tabuľka 3 Porovnanie mriežkových parametrov arzenolitu z Dobšinej s publikovanými údajmi

	pôvod	$a$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	citácia
1	Dobšiná (DO021216-2)	11.0497(8)	1349.1(3)	táto práca <sup>1</sup>
2	Dobšiná (DB-4A)	11.0742(4)	1358.1(2)	táto práca <sup>2</sup>
3	Eureka, Nevada, USA	11.0749(3)	1358.4(1)	Lafuente et al. (2015)
4	Jáchymov, ČR	11.032(8)	1342.5(3)	Lafuente et al. (2015)
5	synt.	11.07343(5)	1357.83	Ballirano, Maras (2002)
6	synt. (?)	11.074	1358.04	Pertlik (1978)
7	synt. (?)	11.0728(5)		Cabrera-Felipe (1940) in Pertlik (1978)
8	synt.	11.0497(8)		Straumanis, Jevins (1936)
9	synt.	11.0457(2)		Lihl (1932)

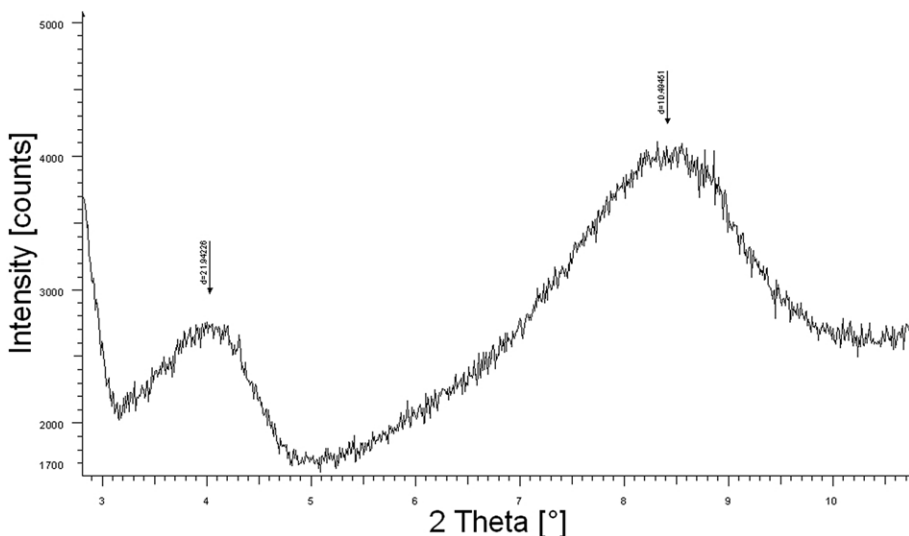
<sup>1</sup> - arzenolit s erytritom; <sup>2</sup> - arzenolit s annabergitom



Obr. 9 Porovnanie mriežkového parametra  $a$  vzoriek arzenolitu z Dobšinej, z iných lokalít (zdrojové údaje ako v tab. 3) a syntetických fáz.



Obr. 10 Graf závislosti mriežkového parametra  $a$  od teploty (Ballirano 2012). Analýzy arzenolitu z Dobšinej sú vynesené v obrázku vzhľadom na teoretické pokračovanie trendovej línie hodnôt mriežkových parametrov syntetického arzenolitu.



Obr. 11 Vyduťie spektra v rtg. práškovom difrakčnom zázname arzenolitu s annabergitom zodpovedá najpravdepodobnejšie minerálu imogolitu ( $\text{Al}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_4$ ). Táto minerálna fáza sa nachádza pravdepodobne v podobe nanokryštálov.

7.6 °C (www.naturalminevita.sk). Podobná teplota je aj v banských dielach, takže arzenolit môže vznikáť tak na haldách, ako aj v štôlniach. Stranski et al. (1958) zistili, že claudetit ako monoklinický  $\text{As}_2\text{O}_3$  je pri teplote nižšej ako 50 °C menej stabilný ako arzenolit. Novšia práca Pokrovského et al. (1996) poukázala na vyššiu rozpustnosť a tým aj väčšiu nestabilitu arzenolitu, na rozdiel od claudetitu, pri teplotách do 250 °C.

Na práškovom difrakčnom zázname arzenolitu s annabergitom sa v rozmedzí 3 - 10° 2 $\theta$  nachádzajú 2 charakteristické vyduťia spektra pomerne vysokej intenzity, ktoré nebolo možné presne identifikovať (obr. 11). Prvé v rozmedzí 3.2 - 4.8° 2 $\theta$  s hodnotou medzirovinej vzdialenosti  $d = 21.9423$  Å a druhé v rozmedzí 5.2 - 10.1° 2 $\theta$  s hodnotou medzirovinej vzdialenosti  $d = 10.4945$  Å. Druhé vyduťie spektra by teoreticky mohlo zodpovedať aj illitu, ktorého ďalšie difrakčné maximá sa prekrývajú s annabergitom a nie je ich možné odlišiť. Podľa tvaru difrakčných maxim v celom spektre obidve vyduťia patria jednému minerálu. Porovnávanie polohy, šírky a intenzity vyduťia spektra s rôznymi potenciálnymi amorfnými aj kryštalickými fázami poukázalo na to, že nejde o minerál zo skupiny smektitu, sk. kaolinitu, sk. chloritu, vermikulit, amorfné arzenáty, evansit a ani alofán a pravdepodobne ani o amorfnú formu arzenolitu (Soignard et al. 2008). Práškový difrakčný záznam amorfného arzenolitu (Mellor 1922; Safarzadeh et al. 2014) pravdepodobne nie je známy napriek tomu, že rôzne fázy  $\text{As}_2\text{O}_3$  (arzenolit, claudetit, amorfné a syntetické fázy) sú pomerne študovanými fázami (Ballirano 2012; Ballirano, Maras 2002; Gilliam et al. 2003; Grzechnik 1999; Pertlik 1978 atď.). Sklovitá forma  $\text{As}_2\text{O}_3$  má podobnú štruktúru ako claudetit, ale jeho makromolekulárna štruktúra je menej pravidelná (Smith 1973). Najpravdepodobnejšie týmto dvom ma-



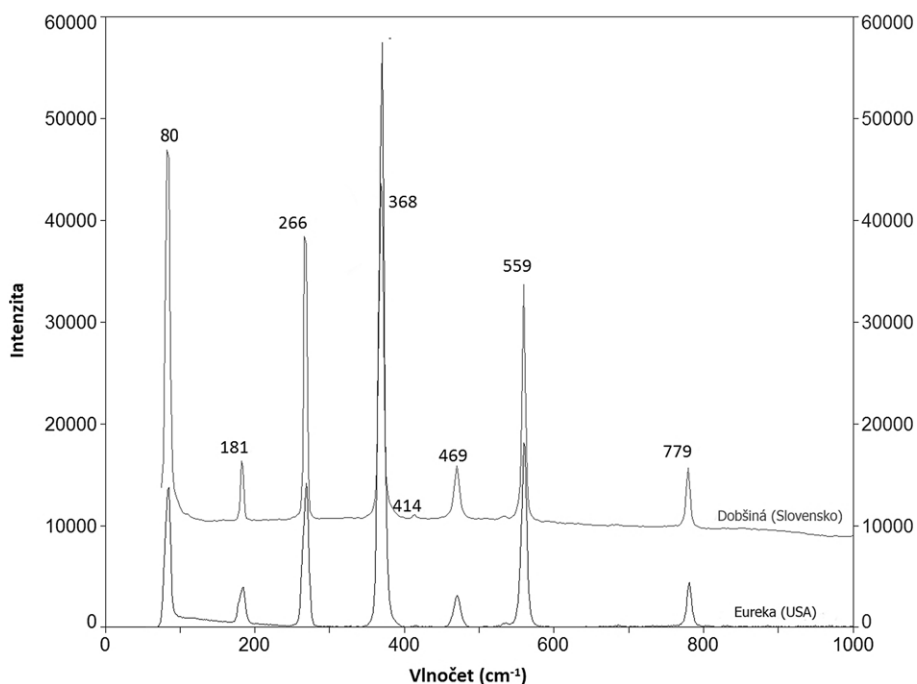
ximám respektíve vydutiam spektra zodpovedá minerál imogolit ( $\text{Al}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_4$ ) - je to alofánu podobná fáza tvoriaca nanokryštály s rúrkovitou morfológiou (Bottero et al. 2011; Russell et al. 1969). Podľa pôvodnej práce Russella et al. (1969) má imogolit 2 široké a výrazné maxima pri hodnotách medzirovinných vzdialeností  $d = 21$  a  $11.5-11.8$  Å.

Na základe Ramanovho spektra arzenolitu z Dobšinej (obr. 12) sme po porovnaní spektra s tromi prírodnými spektrami arzenolitu (2 z databázy RRUFF a z práce Klopogge et al., 2006); a syntetickým arzenolitom (Gilliam et al., 2003) potvrdili dobrú zhodu nameraných údajov. Szymanski et al. (1968) opísali z tuhej fázy  $\text{As}_4\text{O}_6$  pyramídu  $\text{AsO}_3$  a dve vibrácie  $\text{As}_4\text{O}_6$  tetraédra. Pri porovnaní jednotlivých vlnočtov (tab. 4) pozorujeme pri vlnočte  $182\text{ cm}^{-1}$  strednú intenzitu  $E_g$  módu (režimu). V spektre sa vyskytujú dva  $A_g$  režimy reprezentujúce silné vibrácie pri  $368\text{ cm}^{-1}$  a  $559\text{ cm}^{-1}$ , kde je neaktívna symetrická vibrácia pre  $\text{As}_4\text{O}_6$  tetraéder.  $T_{2g}$  režimy sú všetky v spektre pozorované ako pásy pri vlnočtoch  $266\text{ cm}^{-1}$  (silná vibrácia);  $414\text{ cm}^{-1}$  (slabá);  $470\text{ cm}^{-1}$ ;  $779\text{ cm}^{-1}$  (obidve stredne silné). Väzba pri  $779\text{ cm}^{-1}$  bola priradená k As-O symetrickým ohybom (podľa Loehr, Plane 1968). Práve Loehr, Plane (1968) vibrácie okolo  $475$  a  $375\text{ cm}^{-1}$

priradujú k deformačnému režimu  $\text{AsO}_3$  pyramíd a vibráciu pri  $275\text{ cm}^{-1}$  deformačii  $\text{As}_4\text{O}_6$  tetraédra. V skúmanom spektre sa nachádza najintenzívnejší vibračný pás pri vlnočte  $80\text{ cm}^{-1}$ , ktorý už zaznamenali v prácach Beattie et al. (1970), Brumbach, Rosenblatt (1972) a Grzechnik (1999), ale podrobnejšie necharakterizovali o aký typ väzby ide. Beattie et al. (1970) ho identifikovali v prášku syntetického arzenolitu pri vlnočte  $86\text{ cm}^{-1}$  a jeho intenzita je závislá na Ramanovej polarizácii. Podobne sa táto vibrácia vyskytuje aj pri kubickom sénarmontite ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), ktorý pri vlnočte  $84\text{ cm}^{-1}$  má jeden z najintenzívnejších pásov (Bahfenne, Frost 2010).

## Záver

V Dobšinej bol v 2 paragenézach - s erytritom a sadrovcem, a annabergitom - pomocou elektrónových mikroanalýz, práškovej röntgenovej difrakcie a Ramanových spektier exaktne potvrdený arzenolit. Vzniká ako najmladší supergénny minerál, vždy až po kryštalizácii arzeničnanov Co a Ni. Arzenolit z Dobšinej tvorí jednoduché kubické kryštály, tvorené prevažne plochami oktaédra, veľmi zied-



Obr. 12 Ramanove spektrum arzenolitu z Dobšinej (táto práca) porovnané so spektrom arzenolitu z Databázy RRUFF.

Tabuľka 4 Ramanove spektrá arzenolitu (v  $\text{cm}^{-1}$ )

Typ vibrácie <sup>1</sup>	Dobšiná, Slovensko	Syntetický arzenolit <sup>1</sup>	Cobalt City, Ontario, Kanada <sup>2</sup>	Eureka, Nevada, USA <sup>3</sup>	Jáchymov, Česko <sup>3</sup>
?	80			85	
$E_g$	182	184	180	185	183
$T_{2g}$	266	268	265	269	268
$A_{1g}$	368	370	368	370	370
$T_{2g}$	414	415	413	416	414
$T_{2g}$	470	472	469	471	470
$A_{1g}$	559	561	560	560	560
$T_{2g}$	779	781	781	781	780

<sup>1</sup> - Gilliam et al. (2003); <sup>2</sup> - Klopogge et al. (2006); <sup>3</sup> - RRUFF

kavo aj hexaédra. Kryštály sú najčastejšie izometrické, nezriedka sa vyskytujú aj kryštály s pozdĺžne predĺženými plochami (1-11). Chemické zloženie je charakteristické zvýšeným obsahom Ni, Mg a Ca. Na základe práce Ballirana (2012) vypočítané mriežkové parametre arzenolitu z Dobšinej poukazujú na jeho vznik pri teplotách nižších ako  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , čo je v dobrej zhode z nálezovou situáciou (v bankských priestoroch ako aj na halde) a tiež priemernou ročnou teplotou v Dobšinej ( $7.6\text{ }^\circ\text{C}$ ). V difrakčných záznamoch sa objavili 2 charakteristické vydutia spektra, ktoré pravdepodobne patria nanokryštálom imogolitu. V prírode okrem kryštalického kubického arzenolitu sa môže vyskytovať ešte amorfný arzenolit a dva typy monoklinického claudetitu, avšak v Dobšinej sme identifikovali len kubicky kryštalický arzenolit.

## Podakovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-0375-12 a č. APVV-15-0050. Za cenné informácie a pripomienky autori ďakujú Ing. J. Čejkovi, DrSc. a Mgr. Š. Ferencovi, PhD.

## Literatúra

- BAHFENNE S, FROST RL (2010) A Review of the Vibrational Spectroscopic Studies of Arsenite, Antimonite, and Antimonate Minerals Appl Spectr Rev 45: 101-129
- BALLIRANO P (2012) Thermal behavior of realgar  $As_4S_4$ , and of arsenolite  $As_2O_3$  and non-stoichiometric  $As_8S_{8+x}$  crystals produced from  $As_4S_4$  melt recrystallization. Am Min 97: 1320-1329
- BALLIRANO P, MARAS A (2002) Refinement of the crystal structure of arsenolite,  $As_2O_3$ . Z Kristall 217: 177-178
- BEATTIE I R, LIVINGSTON KMS, OZIN GA, REYNOLDS DJ (1970) Single-crystal Raman spectra of arsenolite ( $As_4O_6$ ) and senarmonite ( $Sb_4O_6$ ). The gas-phase Raman spectra of  $P_4O_6$ ,  $P_4O_{10}$ , and  $As_4O_6$ . Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical, 449-451
- BOTTERO I, BONELLI B, ASHBROOK SE, WRIGHT PA, ZHOU W, TAGLIABUE M, ARMANDI M., GARRONE E (2011) Synthesis and characterization of hybrid organic/inorganic nanotubes of the imogolite type and their behaviour towards methane adsorption. Phys Chem Chem Phys 13: 744-750
- BRUKER (2008) DIFFRACplus EVA. <http://www.brukeraxs.com/eva.html>.
- BRUMBACH SB, ROSENBLATT GM (1972) In—Cavity Laser Raman Spectroscopy of Vapors at Elevated Temperatures.  $As_4$  and  $As_4O_6$ . J Chem Phys 56: 3110
- ĎUĎA R, ČERNÝ P, KALIČIAK M, KALIČIAKOVÁ E, TÖZSÉR J, ULRYCH J, VESELOVSKÝ F (1981) Mineralógia severnej časti Slanských vrchov. Miner Slov - Monogr 2, Spišská Nová Ves
- ĎUĎA R, KOŠUTH M, KOTULAK P (1992) Príspevok k mineralógii polymetalického ložiska Zlatá Baňa (Slanské vrchy). Zbor Východoslov Múz 32-33: 183-192
- ĎUĎA R, TÖZSÉR J, BURDA P, KALIČIAK M (1977) Mineralogické pomery Hg-ložiska Dubník. Miner Slov 9: 463-478
- FEHÉR B, SZAKÁLL S, KRISTÁLY F, ZAJZON N (2016) Mineralogical mosaics from the Carpathian-Pannonian region 3. Földt Közl 146: 47-60
- GILLIAM SJ, MERROW CN, KIRKBY SJ, JENSEN JO, ZEROKA D, BANERJEE A (2003) Raman spectroscopy of arsenolite: crystalline cubic  $As_4O_6$ . J Solid State Chem 173: 54-58
- GRZECHNIK A (1999) Compressibility and Vibrational Modes in Solid  $As_4O_6$ . J. Solid State Chem 144: 416-422
- HOLLAND TJB, REDFERN SAT (1997) Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. Mineral Mag 61: 65-77
- KODÉRA M, ANDRUSOVÁ-VLČEKOVÁ G, BELEŠOVÁ O, BRIATKOVÁ D, DÁVIDOVÁ Š, FEJDIOVÁ V, HURAI V, CHOVAN M, NELIŠEROVÁ E, ŽENIŠ P (1986-1990) Topografická mineralógia Slovenska. I-III. Veda, Bratislava
- KLOPROGGE JT, DUONG LV, WEIER M, MARTENS WN (2006) Nondestructive Identification of Arsenic and Cobalt Minerals from Cobalt City, Ontario, Canada: Arsenolite, Erythrite, and Sphero-cobaltite on Pararammelsbergite. Appl Spectr 60: 1293-1296
- LAFUENTE B, DOWNS RT, YANG H, STONE N (2015) The power of databases: the RRUFF project. In: ARMBRUSTER T, DANISI RM (eds.) Highlights in Mineralogical Crystallography, W. De Gruyter, Berlin, 1-30
- LIHL F (1932) Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten von  $As_2O_3$ . Z Kristallogr 81: 142-147
- LOEHR TM, PLANE RA (1968) Raman spectra and structures of arsenious acid and arsenites in aqueous solution. Inorg Chem 7: 1708-1714
- MELCZER G (1907) Gömörmegye ásványai. In: Eisele: Gömör és Borsód vármegyék bányászati és kohászati monografiája. Selmeczbánya, 521-546
- MELLOR JW (1922) Modern Inorganic Chemistry. Longmans, Green and Co., London.
- NATURALMINEVITA. Prístup 22. 11. 2018 na adrese <https://www.naturalminevita.sk/pocasio/dobsina/>
- OZDÍN D, LÁSKOVÁ K, RAČKO M (2017) Supergénne minerály hydrotermálnych mineralizácií v okolí Dobšinej. In: Ondrejka M, Fridrichová J: Mineralogicko-petrologická konferencia Petros 2017, Bratislava, 39-40
- PERTLIK F (1978) Strukturverfeinerung von kubischem  $As_2O_3$  (Arsenolith) mit Einkristalldaten. Czechosl J Phys B28: 170-176
- POKROVSKI G, GOUT R, SCHOTT J, ZOTOV A, HARRICHOURY J (1996) Thermodynamic properties and stoichiometry of As(III) hydroxide complexes at hydrothermal conditions. Geochim Cosmochim Acta 60: 737-749
- RRUFF. Prístup 22. 11. 2018 na adrese <http://rruff.info/arsenolite/display=default/R050383>
- RUSSELL JD, McHARDY WJ, FRASER AR (1969) Imogolite: A unique aluminosilicate. Clay Min 8: 87-99
- SAFARZADEH MS, MILLER JD, HUANG HH (2014) The behavior of arsenic trioxide in non-ferrous extractive metallurgical processing. Metall Res Technol 111: 95-105
- SOIGNARD E, AMIN SA, MEI Q, BENMORE CJ, YARGER JL (2008) High-pressure behavior of  $As_2O_3$ : Amorphous-amorphous and crystalline-amorphous transitions. Phys Rev B77: 144113-1-8
- SMITH JD (1973) The Chemistry of Arsenic, Antimony, and Bismuth. Pergamon Press Ltd, Oxford
- STRANSKI IN, PLIETH K, ZOLL I (1958) The solution, solubility, and transitions of arsenolite and claudetite in water and aqueous solutions. Z Electrochem 62: 366-372
- STRAUMANIS M, JEVINS A (1936) Präzisionsaufnahmen nach dem Verfahren von Debye und Scherrer. II. Z Phys 98: 461-475
- SZABÓ J (1888) Claudetit von Szomolnok (Schmölnitz) in Nord-Ungarn. Földt Közl 18: 49-51
- SZYMANSKI HA, MARABELLA L, HOKE J, HARTER J (1968) Infrared and Raman studies of arsenic compounds. Appl Spectr 22: 297-304
- TÓTH M (1882) Magyarország ásványai különös tekintettel termőhelyeik megállapítására. Hunyadi Mátyás Int., Budapest
- TURECKÝ L, ŠTEVKO M (2010) Niklové, kobaltové a arzénové minerály z Dobšinej. Minerál 18: 336-350
- WWW-MINCRYST (2018) Crystallographic and Crystallochemical Database for minerals and their structural analogues. Prístup 23. 11. 2018 na adrese <http://database.iem.ac.ru/mincryst>
- ZEPHAROVICH V (1859) Mineralogisches Lexicon für das Kaiserthum Österreich. I. Band. Wilhelm Braumüller, Wien