

<https://doi.org/10.46861/bmp.29.241>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

Zýkait z dolu Lehnschafter u Mikulova v Krušných horách (Česká republika) - popis a Ramanova spektroskopie

Zýkaite from the Lehnschafter mine near Mikulov in the Krušné hory Mts. (Czech Republic) - description and Raman spectroscopy

JIŘÍ SEJKORA^{1)*} A ROMAN GRAMBLIČKA²⁾¹⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice; *e-mail: jiri.sejkora@nm.cz²⁾Severočeské doly a.s., ul. 5. května 213, 418 29 Bilina

SEJKORA J, GRAMBLIČKA R (2021) Zýkait z dolu Lehnschafter u Mikulova v Krušných horách (Česká republika) - popis a Ramanova spektroskopie. Bull Mineral Petrolog 29(2): 241-248 ISSN 2570-7337

Abstract

The zýkaite samples were found at abandoned Lehnschafter mine near Mikulov in the Krušné hory Mts. (Czech Republic). It occurs as irregular white to light greenish rounded to spherical aggregates up to 1.5 cm in size composed of tiny acicular crystals up to 5 - 10 µm in length. Its empirical formula can be expressed as $(\text{Fe}_{3.79}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 3.81}[(\text{AsO}_4)_{2.66}(\text{PO}_4)_{0.20}(\text{SiO}_4)_{0.07}]_{\Sigma 2.93}(\text{SO}_4)_{1.07}(\text{OH})_{0.44} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (mean of 3 spot analyzes; on the basis of As+P+S+Si = 4 apfu). Zýkaite is probably monoclinic, with the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data: a 21.195(8), b 7.052(2), c 36.518(17) Å, β 91.07(2)° and V 5458(2) Å³. Raman spectroscopy documented the presence of both $(\text{AsO}_4)^{3-}$ and $(\text{SO}_4)^{2-}$ units in the crystal structure of zýkaite. Multiple Raman bands connected with vibrations of water molecules and $(\text{AsO}_4)^{3-}$ groups indicate the presence of more structurally non-equivalent these groups in the crystal structure of zýkaite.

Key words: zýkaite, supergene minerals, Raman spectroscopy, Lehnschafter mine, Mikulov, Krušné hory Mts., Czech Republic

Obdrženo 25. 10. 2021; přijato 6. 12. 2021

Úvod

Zýkait, relativně vzácný arsenát a sulfát Fe^{3+} s ideálním vzorcem $\text{Fe}^{3+}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ byl popsán jako nový minerální druh z haldového materiálu dolu Šafary na Kaňku v kutnohorském rudním revíru (Čech et al. 1978), kde vystupuje v asociaci s kaňkitem, jarositem a sádrovcem (Majzlan et al. 2012). Později byl zýkait zjištěn v podzemních prostorách arsenopyritem bohatých výskytů v jáchymovském rudním revíru (Ondruš et al. 1997) a na ložisku Radzimowice v Polsku (Siuda 2012). Uváděn je i z oblasti Skippers na Novém Zélandu (Haffert et al. 2010), Laurionu v Řecku (Rieck et al. 2018) a lokalit Chyžné na Slovensku a Rotgülden v Rakousku (Majzlan et al. 2015). Několik lokalit zýkaitu bylo popsáno i v Německu - Munzig, Brand-Erbisdorf, Großschirma (Witzke, Hocker 1993) a Freiberg (Drechsel et al. 2021).

Výskyt zýkaitu v dolu Lehnschafter v Mikulově byl poprvé zmíněn Drahotou et al. (2014), kteří jeho vzorky využili pro hodnocení selektivity postupu sekvenční extrakce arsenu, později Majzlanem et al. (2015) pro stanovení jeho termodynamických vlastností a naposledy Culkem et al. (2016) pro ověření identifikace arsenátových minerálů *in-situ* pomocí přenosných Ramanových spektrometrů. Přes výše uvedené publikace dosud vlastní popis zýkaitu z této lokality publikován nebyl.

Charakteristika výskytu

Polymetalický rudní revír Mikulov - Hrob je lokalizován cca 9 km sz. od Teplic ve východních Krušných horách (Česká republika). První zmínky o dolování v tomto revíru pocházejí z konce 15. století, ale největší rozmach těžby trval od počátku 16. století až do třicetileté války. Již v roce 1530 vzniklo ve zdejších rudním revíru snad až 155 dolů a povrchových dobývek. Uspokojivé rudní nálezy v Mikulově podnítily majitele bílinského panství, bratry Lobkowitze, k podání žádosti pro udělení horní svobody, které bylo králem Ferdinandem I. vyhověno (Chaloupka 2015). Třicetiletá válka a následné konflikty měly na těžbu velmi negativní dopady, nicméně v roce 1714 došlo ke sloučení dvou nejvýznamnějších mikulovských dolů a následný rozmach těžby trval několik desetiletí. Od poloviny 18. století však těžba už jen živořila a poslední práce v této oblasti skončily na konci 19. století. Odhaduje se, že za celou dobu těžby bylo získáno 16 t stříbra (Dvořák et al. 2012).

Kratochvíl (1957 - 1966) sestavil seznam místních minerálů a Sattran (1959) publikoval přehlednou studii o tomto rudním revíru a jeho minerálních asociacích. Pro revír jsou charakteristické křemenné žíly s As-Ag-Pb mineralizací v rulách krystalinického pláště flájského žulového masivu, kde převážně vyplňují nejstarší postmetamorfní zlomy severního směru (0 - 30°) a jsou



Obr. 1 Obnovené ústí štoly Lehnshafter, Mikulov; foto R. Gramblička (říjen 2021).



Obr. 2 Recentně vznikající agregáty zýkaitu a kaňkitu na pilíři rudní žíly ve štole Lehnshafter, Mikulov; foto R. Gramblička (říjen 2021).

mladovariského věku (Sattran 1959). Většina žil obsahuje pouze nejstarší vysokoteplotní stadium šedého křemene s rozptýleným pyritem a arsenopyritem; mladší druhé stadium drúzového křemene s běžnými sulfidy (arsenopyrit, galenit, sfalerit, pyrit, tetraedrit, chalkopyrit) je méně hojná a třetí stadium s Ag-sulfidy a sulfosolemi (akantit, pyrargyrit, proustit, miargyrit a argentopearceit) v bílém křemenu s dolomitem a kalcitem se vyskytuje jen sporadicky v mocnějších žilách (Sattran 1959).

Největším a pravděpodobně nejvýznamnějším dolem tohoto rudního revíru byl důl Lehnshafter, jehož ústí se nachází na konci ulice U Hřiště, cca 320 m severně od Tržního náměstí (GPS 50°41'26.960"N, 13°43'16.547"E). Důl Lehnshafter i s přidruženými štolami je patrně nejvýznamnější a nejrozsáhlejší důlní komplex v celém horním revíru. Práce na novodobém zpřístupnění dolů v okolí Mikulova byly prováděny již od roku 1988. Průzkum se zpočátku zabýval veškerými doly v revíru, posléze se práce soustředily na důlní komplex Lehnshafter Stollen, spojený s důlními díly Kreuz Stollen, Allerheilige Stollen a Liebenfrauen Stollen. V rámci těchto prací byly zjištěny letopočty vytesané na důlních zdech, přičemž nejstarší z nich pochází z roku 1563 a byl nalezen na základním patře štoly Lehnshafter. Vzhledem ke skutečnosti, že nejvyšší

štolová patra jsou starší, než patro základní, lze předpokládat, že dolování zde bylo zahájeno podstatně dříve. Postupně tu bylo vyraženo 12 pater do hloubky 200 m pod úroveň štoly Lehnshafter a celkový vertikální rozsah dobývek činí 250 m. Z celkového množství důlních prostor bylo do dnešních dnů zpřístupněno kolem 12 km chodeb. Původně bylo patro štoly Lehnshafter zcela zatopené nebo založené základkou, takže první práce v letech 1990 - 2000 se soustředily na spodní partie dolu (štoly Kreuz, Allerheiligen, Liebenfrauen a Francisci). Od roku 2001 se pokračovalo ve zpřístupňování základního patra štoly Lehnshafter, včetně zřízení pomocné dopravy na drážce o délce 1.3 km, po které byl nadbytečný materiál transportován pryč. Od roku 2013 byla zahájena obnova důlní výztuže a oprava některých podlah, ale i hloubení, která jsou vybavena leznými odděleními až do hloubky 74 m a v ústí štoly byl postaven kamenný portál (obr. 1) pocházející z hnědouhelné štoly Karolína v Ohníči (Chaloupka 2015). V současnosti je štola Lehnshafter zpřístupněná pro veřejnost a nadále v ní i za pomoci nadšenců a dobrovolníků pokračují zmačací a opravné práce.

Zýkait zde byl druhým z autorů (RG) objeven v roce 2011 v prostorách za hlavní šachtou, cca 150 - 200 m od ústí, kde se vyskytoval jak na stěnách chodeb, tak na kamenech základky. Nově byl nalezen tamtéž na stěně chodby a pilíři rudní žíly (obr. 2, 3) v doprovodu bohatých porostů hráškově zeleného kaňkitu (obr. 4). Zýkait zde vystupuje jako nepravidelně zaoblené až kulovité agregáty o velikosti do 15 mm (obr. 5) tvořené měkkým až zemitým nebo plastickým agregátem tence jehlicovitých krystalů o délce do 5 - 10 μm a síle pod 1 μm . Agregáty zýkaitu mají matný až sametový lesk, jsou neprůhledné a bílé až světle nazelenalé. Dle sdělení provozovatele dolu, Pavla Chaloupky, se stejné agregáty ve větším množství lokálně vyskytují i v nižších patrech. V asociaci se zýkitem byl pomocí přenosných Ramanových spektrometrů zjištěn kaňkit, skorodit a dvě neidentifikované arsenátové fáze (Culka et al. 2016).

Rentgenová prášková data

Rentgenová prášková difrakční data zýkaitu byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití $\text{CuK}\alpha$ 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 0.01° , načítací čas 8 s/krok detektoru, celkový čas experimentu cca 15 hod.). Získaná data byla vyhodnocena pomocí softwaru ZDS pro DOS (Ondruš 1993) za použití profilové funkce Pearson VII. Charakter experimentálního záznamu zýkaitu z Mikulova (tab. 1) nasvědčuje jeho nedokonalému krystalickému charakteru, což pro tuto fázi uvádí i Majzlan et al. (2015) nebo Culka et al. (2016); zjištěná data jsou bližší publikovaným hodnotám pro zýkait z Jáchymova (Ondruš et al. 1997) než pro vzorky z Kaňky (Čech et al. 1978), zejména absencí difrakce s maximem u 10.4 Å. Vzhledem k tomu, že krystalová struktura zýkaitu dosud nebyla určena, byla experimentální data indexována na základě metriky cely navržené Ondrušem et al. (1997); parametry jeho základní cely byly následně zpřesněny pomocí programu Burnhama (1962) a v tabulce 2 jsou porovnány s publikovanými údaji.

Chemické složení

Chemické složení zýkaitu bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (vlnově disperzní analýza) za podmínek: urychlovací napětí 15 kV, proud elektronového svazku 5 nA, průměr svazku 2 - 10 μm ; použité standardy: almandin ($\text{FeK}\alpha$), fluorapatit ($\text{PK}\alpha$, $\text{CaK}\alpha$), gahnit ($\text{ZnK}\alpha$),

Obr. 4 Světle nazelenalé agregáty zýkaitu narůstající na hráškově zelený kaňkít ve štole Lehnschaf-ter, Mikulov; šířka záběru 20 cm, foto R. Gramblička (říjen 2021).

Obr. 5 Polokulovitě až zaoblené agregáty zýkaitu, Mikulov; šířka záběru 12 mm, foto J. Sejkora.



Obr. 3 Agregáty zýkaitu na pilíři rudní žíly ve štole Lehnschaf-ter, Mikulov; šířka záběru 12 cm, foto R. Gramblička (říjen 2021).



lammerit (CuK α , AsL α), Mg₂SiO₄ (MgK α), sanidin (SiK α , KK α , AlK α), ScVO₄ (VK α), SrSO₄ (SK α), topaz (FK α) a vanadinit (ClK α). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulce, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (většinou cca 0.03 - 0.1 hm. % pro jednotlivé prvky. Získaná data byla přepočítána na hm. % oxidů za použití PAP algoritmu (Pouchou, Pichoir 1985).

Vzhledem k velmi tenké jehlicovitému charakteru vzorku vykázala experimentální data sumy analýz v rozmezí pouze 55 - 66 hm. %, proto byly výsledky přepočteny na teoretickou sumu analýzy bez obsahu H₂O 72.72 hm. %. Získané výsledky jsou v tabulce 3 porovnány s publikovanými analýzami zýkaitu z Mikulova z ICP-OES a EPMA (Majzlan et al. 2015) a původní analýzou vzorku z Kutné Hory (Čech et al. 1978). Empirický vzorec (průměr 3 bodových analýz) nově studovaného vzorku z Mikulova je možno na bázi As+P+S+Si = 4 apfu vyjádřit jako (Fe_{3.79}Al_{0.02})_{Σ3.81}[(AsO₄)_{2.66}(PO₄)_{0.20}(SiO₄)_{0.07}]_{Σ2.93}(SO₄)_{1.07}(OH)_{0.44}·15H₂O.

Ramanovo spektrum

Ramanovo spektrum bylo pořízeno za pomoci disperzního spektrometru DXR (Thermo Scientific) spojeného s konfokálním mikroskopem Olympus (Národní muzeum Praha). Podmínky měření: zvětšení objektivu 100 \times , použitý laser 633 nm, rozsah měření 30 - 4000 cm⁻¹, doba expozice 10 s, celkový počet expozic 100, výkon laseru 4 mW, apertura 50 μ m pinhole. Reprezentativní spektrum bylo vybráno ze setu spekter měřených na různých krystalech zýkaitu pro získání nejlepšího odstupu signálu od pozadí a nejmenšího rozsahu fluorescence. Možné termické poškození měřených bodů, sledované pomocí vizuální kontroly povrchu vzorku po měření a případných změn spektra v průběhu měření, nebylo zjištěno. Spektrometr byl kalibrován pomocí softwarově řízené procedury s využitím emisních linií neonu (kalibrace vlnočtu), Ramanových pásů polystyrenu (kalibrace frekvence laseru) a standardizovaného zdroje bílého světla (kalibrace intenzity). Získané spektrum bylo zpracováno pomocí programu Omnic 9 (Thermo Scientific); pro dekonvolu-

Tabulka 1 Rentgenová prášková data zýkaitu z Mikulova

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}
1	0	-3	10.645	100	10.640	6	0	-1	3.520	11	3.522	2	2	7	2.807	4	2.809
2	0	4	6.858	13	6.852	1	2	0	3.475	4	3.478	5	0	10	2.741	2	2.741
3	0	2	6.534	7	6.547	4	1	-7	3.306	3	3.312	4	2	-6	2.657	3	2.655
1	1	-2	6.291	4	6.295	1	2	4	3.247	13	3.247	1	2	9	2.636	3	2.637
2	1	-2	5.607	12	5.606	3	2	-3	3.064	3	3.060	6	0	-11	2.4410	4	2.4417
3	1	0	5.009	8	4.991	7	0	-2	2.995	10	2.996	6	2	4	2.3987	1	2.3990
2	1	-4	4.962	7	4.961	7	0	2	2.976	7	2.978	8	1	-10	2.0690	2	2.0683
0	0	8	4.568	3	4.564	0	2	7	2.922	1	2.921	7	0	-14	1.9954	1	1.9944
4	0	-6	4.034	6	4.033	3	2	5	2.886	4	2.887	7	1	13	1.9603	2	1.9597
5	0	4	3.818	5	3.817	4	0	-11	2.834	15	2.837						

Tabulka 2 Parametry základní cely zýkaitu (pro monoklinickou cely)

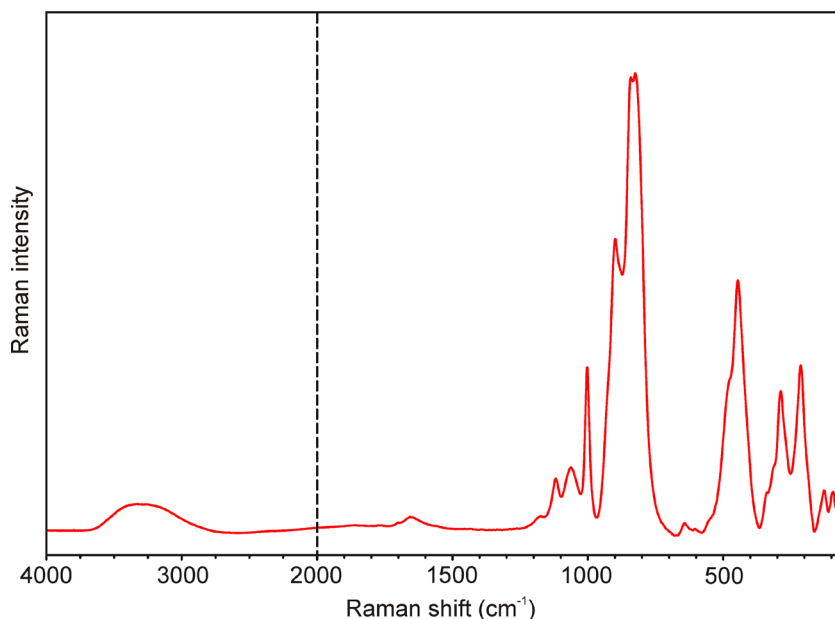
	tato práce	Ondruš et al. (1997)
<i>a</i> [Å]	21.195(8)	20.911(5)
<i>b</i> [Å]	7.052(2)	7.062(2)
<i>c</i> [Å]	36.518(17)	36.794(7)
β [°]	91.07(2)	90.99(1)
<i>V</i> [Å ³]	5458(2)	5432.7

Tabulka 3 Chemické složení zýkaitu (hm. %)

	Mikulov				Kutná Hora		
	tato práce EPMA	ICP	Majzlan et al. (2015) ICP	EPMA	EPMA	Čech et al. (1978)	ideální složení
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.08	0.05	0.00	
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	0.00	
CaO	0.00	0.15	0.14	0.06	0.09	0.00	
MgO	0.00	0.04	0.04	0.02	0.03	0.00	
MnO	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	
Al ₂ O ₃	0.12	0.08	0.08	0.00	0.06	0.00	
Fe ₂ O ₃	30.84	28.84	28.61	31.40	32.00	30.83	31.21
SiO ₂	0.44	0.00	0.00	0.15	0.12	0.00	
P ₂ O ₅	1.45	1.41	1.37	1.07	0.16	0.12	
As ₂ O ₅	31.18	31.48	31.31	30.60	32.10	33.94	33.69
SO ₃	8.69	7.15	7.14	6.70	7.33	8.40	7.82
total	72.72	69.16	68.70	70.10	72.00	73.29	72.72

ci komponent pásů ve spektru bylo využita profilová funkce Gaussian/Lorentzian (pseudo-Voigt) a dekonvoluce byla založena na minimalizaci rozdílů v experimentálních a kalkulovalých profilech dokud nebyl koeficient (r^2) vyšší než 0.995.

Ramanovo spektrum zýkaitu (Kaňk u Kutné Hory) včetně interpretace bylo publikováno Frostem et al. (2011), nepřítomnost charakteristických pásů sulfátové skupiny ve spektru však nasvědčuje záměně studovaného minerálu za nejspíše skorodit, jak si všimli již Culka et al. (2016). Vzorky zýkaitu z Mikulova byly využity pro ověření identifikace arsenátových minerálů *in-situ* pomocí přenosných Ramanových spektrometrů (Culka et al. 2016); jejich získaná spektra přes horší rozlišení (a omezený rozsah měřeného vlnočtu) dobře odpovídají nově studovanému vzorku zýkaitu z této lokality v rámci této práce.



Obr. 6 Ramanovo spektrum zýkaitu z Mikulova (split u 2000 cm^{-1}).

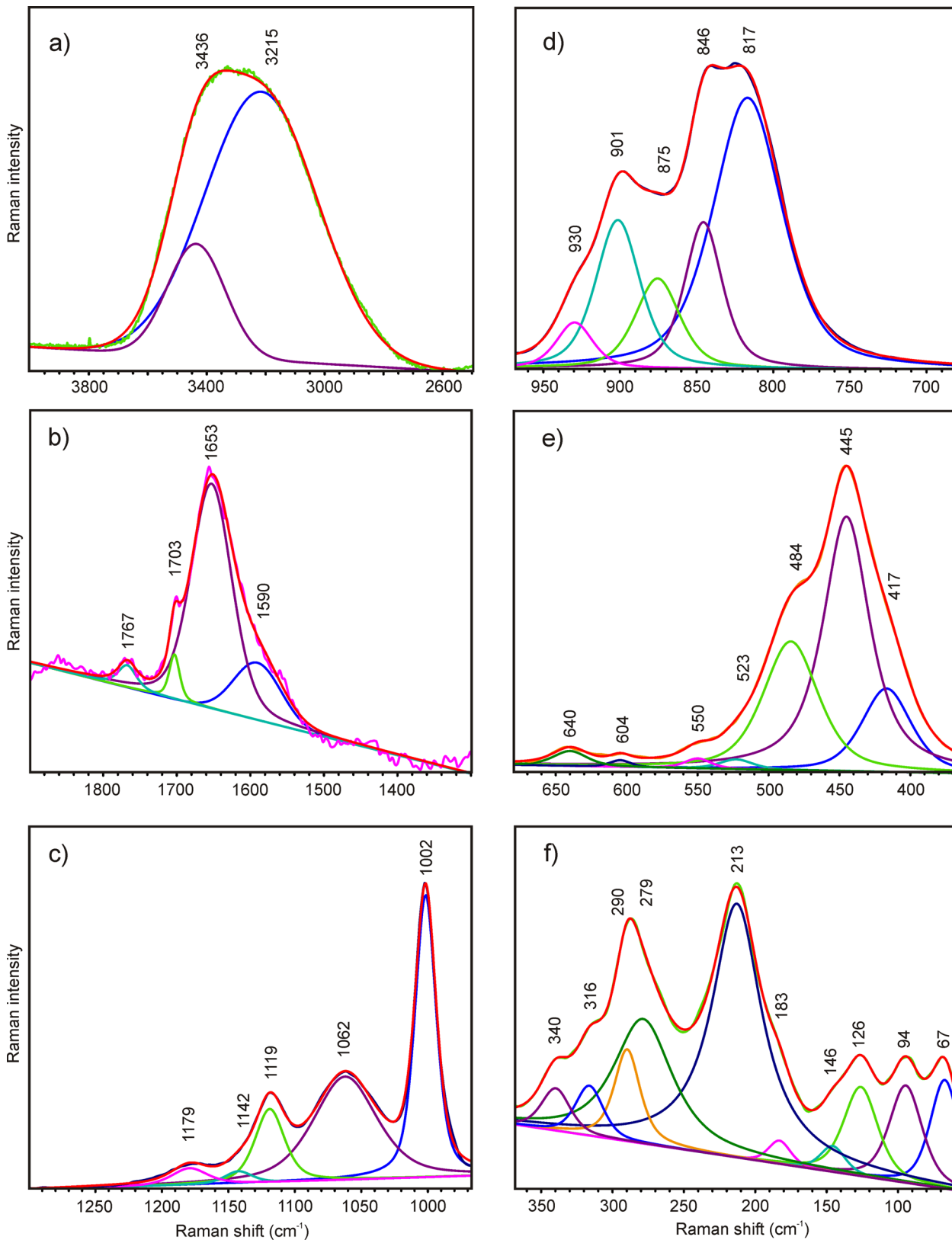
Tabulka 4 Interpretace Ramanova spektra zýkaitu z Mikulova

pozice	FWHH	I_{height}	I_{area}	pravděpodobná interpretace pásů
3436	231	2.6	9.1	ν (OH) v molekulách H ₂ O
3215	452	6.2	42.5	
1767	30	0.2	0.1	overtón nebo kombinovaný pás
1703	17	0.5	0.1	deformační vibrace δ H ₂ O
1653	65	2.4	2.7	
1590	75	0.6	0.7	
1179	32	2.1	1.3	antisymetrická valenční vibrace ν ₃ (SO ₄) ²⁻
1142	24	1.5	0.7	
1119	26	9.4	4.6	
1062	56	13.2	14.0	
1002	19	36.1	12.7	symetrická valenční vibrace ν ₁ (SO ₄) ²⁻
930	28	16.9	8.8	antisymetrická valenční vibrace ν ₃ (AsO ₄) ³⁻
901	34	54.7	34.8	
875	34	33.2	21.2	
846	29	54.1	30.1	symetrická valenční vibrace ν ₁ (AsO ₄) ³⁻
817	53	100.0	100.0	
640	28	3.1	1.6	deformační vibrace ν ₄ (SO ₄) ²⁻
604	17	1.4	0.4	
550	22	2.0	0.8	librační módy H ₂ O
523	28	2.0	1.0	
484	46	26.7	23.1	deformační vibrace ν ₂ (SO ₄) ²⁻ + ν ₄ (AsO ₄) ³⁻
445	39	52.8	42.8	
417	41	17.3	13.1	
340	23	7.4	3.2	deformační vibrace ν ₂ (AsO ₄) ³⁻
316	23	8.7	3.7	
290	22	16.1	6.9	
279	49	21.8	22.1	
213	42	44.5	41.8	
183	18	4.1	1.4	valenční vibrace ν (O-H**xO)
146	21	4.5	1.7	
126	28	15.6	8.2	
94	27	17.0	8.7	
67	24	19.0	8.6	

FWHH - pološířka Ramanova pásu, I_{height} a I_{area} - relativní intenzity vypočtené z výšky a plochy pásů.

Jak již bylo zmíněno výše, krystalová struktura zýkaitu dosud nebyla vyřešena, z jeho chemického složení však lze usuzovat, že se v ní budou uplatňovat skupiny $(\text{AsO}_4)^{3-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, H_2O a (OH) : Volné tetraedry $(\text{AsO}_4)^{3-}$ nebo $(\text{SO}_4)^{2-}$ (symetrie T_d) vykazují čtyři fundamentální

vibrace (Nakamoto 1986): symetrickou valenční vibraci $\nu_1 (A_1)$ (S $\sim 983 \text{ cm}^{-1}$; As $\sim 837 \text{ cm}^{-1}$), dvojnásobně degenerovanou deformační vibraci $\nu_2 (\delta) (E)$ (S $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$; As $\sim 349 \text{ cm}^{-1}$), trojnásobně degenerovanou antisymetrickou valenční vibraci $\nu_3 (F_2)$ (S $\sim 1105 \text{ cm}^{-1}$; As $\sim 878 \text{ cm}^{-1}$)



Obr. 7 Výsledky dekonvoluce pásů Ramanova spektra zýkaitu z Mikulova v rozmezí: a) 3900 - 2500 cm^{-1} ; b) 1900 - 1300 cm^{-1} ; c) 1300 - 970 cm^{-1} ; d) 970 - 680 cm^{-1} ; e) 680 - 370 cm^{-1} ; f) 370 - 60 cm^{-1} .

a trojnásobně degenerovanou deformační vibraci ν_4 (δ) (F_2) ($S \sim 611 \text{ cm}^{-1}$; $As \sim 463 \text{ cm}^{-1}$). Vibrace ν_1 a ν_2 jsou aktivní v Ramanově spektru, vibrace ν_3 a ν_4 v Ramanově a infračerveném spektru. Změny v délkách vazeb As–O a S–O spolu s pravděpodobným snížením symetrie tetraedrů ($T_d \rightarrow C_{3v}, C_{2v}, C_1$) mohou způsobit posuny pásů a rozštěpení degenerovaných vibrací, popřípadě i aktivaci jinak neaktivních vibrací v infračerveném spektru.

Molekulární voda, H_2O (symetrie C_{2v}) je charakterizována třemi fundamentálními vibracemi: symetrickou valenční vibrací ν_1 (A_1) ($\sim 3655 \text{ cm}^{-1}$), deformační vibrací ν_2 (δ) (A_1) (1595 cm^{-1}), a antisymetrickou valenční vibrací ν_3 (B_1) (3755 cm^{-1}) (Ryskin 1974). Všechny vibrace jsou aktivní v Ramanově a infračerveném spektru. Librační módy se nacházejí přibližně v oblasti $900 - 300 \text{ cm}^{-1}$. Hydroxylové skupiny OH^- (symetrie C_{2v}) jsou většinou charakterizovány ostrými (polarizovanými) pásy přibližně v oblasti $3700 - 3450 \text{ cm}^{-1}$ a deformačními pásy δ M-OH v široké oblasti vlnočtů pod 1500 cm^{-1} . K posunu těchto pásů, podobně jako v případě vibrací molekul vody dochází, pokud jsou ve struktuře přítomny vodíkové vazby (Lutz 1995).

Ramanovo spektrum studovaného zýkaitu je uvedeno na obrázku 6, charakteristika pásů a jejich interpretace jsou přehledně zachyceny v tabulce 4. Široké pásy při 3436 a 3215 cm^{-1} (obr. 7a) pravděpodobně souvisejí s valenčními pásy vibrací v O–H ve strukturně neekvivalentních molekulách vody, těmto pásům odpovídají na základě empirického vztahu (Libowitzki 1999) přibližně délky vodíkových vazeb v rozmezí $2.7 - 2.8 \text{ \AA}$. Deformační vibrace molekul vody se projevují v oblasti $1500 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ s maximem u 1653 cm^{-1} ; pozorovaný charakter nepříliš intenzivního pásu (obr. 7b) také naznačuje přítomnost více strukturně neekvivalentních molekul vody. Slabý pás při 1767 cm^{-1} lze přiřadit overtonu nebo kombinovanému pásu.

V další části spektra (obr. 7c) se dominantně projevují pásy související s vibracemi sulfátových tetraedrů, pásy 1179 , 1142 , 1119 a 1062 cm^{-1} odpovídají trojnásobně degenerované antisymetrické valenční vibraci ν_3 (SO_4) $^{2-}$ a intenzivnější pás s maximem u 1002 cm^{-1} pak symetrické valenční vibraci ν_1 (SO_4) $^{2-}$. Nejvíce intenzivní pásy v oblasti $700 - 950 \text{ cm}^{-1}$ (obr. 7d) jsou spojeny s vibracemi arsenátových tetraedrů, pás s dílčími maximy 930 , 901 a 875 cm^{-1} s trojnásobně degenerovanou antisymetrickou valenční vibrací ν_3 (AsO_4) $^{3-}$ a pás se zřetelně oddělenými dvěma maximy 846 a 817 cm^{-1} symetrické valenční vibraci ν_1 (AsO_4) $^{3-}$. Dva zřetelně oddělené pásy vibrace ν_1 dokumentují přítomnost minimálně dvou strukturně neekvivalentních arsenátových skupin v krystalové struktuře zýkaitu. Nevýrazné pásy 640 a 604 cm^{-1} (obr. 7e) odpovídají deformační vibraci ν_4 (SO_4) $^{2-}$ a pásy u 550 a 523 cm^{-1} jsou pravděpodobně spojeny s libračními módy vody. Více intenzivní pás s maximem u 445 cm^{-1} a raménky u 484 a 417 cm^{-1} (obr. 7e) lze přiřadit překrývajícím se deformačním vibracím ν_2 (SO_4) $^{2-}$ a ν_4 (AsO_4) $^{3-}$. S dvojnásobně degenerovanou deformační vibrací ν_2 (AsO_4) $^{3-}$ jsou spojeny pásy s maximy 340 , 316 , 290 a 279 cm^{-1} (obr. 7f); pozorovaný počet pásů také nasvědčuje přítomnosti více neekvivalentních arsenátových tetraedrů ve struktuře. Ramanův pás s maximem u 213 cm^{-1} může být projevem valenční vibrace ν (O–H $\times\times\times$ O) a pásy pod 200 cm^{-1} je pak možno přiřadit mřížkových vibracím.

Závěr

V materiálu z dolu Lehnschaffer v Mikulově byl zjištěn relativně hojný výskyt hydratovaného arsenátu-sulfátu Fe - minerálu zýkaitu. Vzniká zde recentně na stěnách důlních chodeb za podmínek nízkého pH, vysoké aktivity arsenátových a sulfátových iontů a vysoké vzdušné vlhkosti (Majzlan et al. 2015). Výsledky Ramanovy spektroskopie zýkaitu potvrzují přítomnost (AsO_4) $^{3-}$ a (SO_4) $^{2-}$ skupin v jeho krystalové struktuře. Pozorované počty Ramanových pásů spojených s vibracemi molekul vody a (AsO_4) $^{3-}$ skupin indikují přítomnost více těchto strukturně neekvivalentních skupin ve struktuře zýkaitu.

Poděkování

Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2019-2023/1.II.c, 00023272).

Literatura

- BURNHAM CHW (1962) Lattice constant refinement. Carnegie Inst Washington Year Book 61: 132-135
- CULKA A, KINDLOVÁ H, DRAHOTA P, JEHLIČKA J (2016) Raman spectroscopic identification of arsenate minerals in situ at outcrops with handheld (532 nm, 785 nm) instruments. Spectrochim Acta Part A: Mol Biomol Spectrosc 154: 193-199
- ČECH F, JANSÁ J, NOVÁK F (1978) Zýkaite, $Fe_4^{3+}(AsO_4)_3(-SO_4)(OH)\cdot 15H_2O$, a new mineral. N Jb Mineral, Mh: 134-144
- DRAHOTA P, GRÖSSLÖVÁ Z, KINDLOVÁ H (2014) Selectivity assessment of an arsenic sequential extraction procedure for evaluating mobility in mine wastes. Anal Chim Acta 839: 34-43
- DRECHSEL M, MARUSCHKE T, KÖRBER T (2021) Reiche Silbererze, klassische Mineralien: Die Beschert Glück Fundgrube bei Freiberg, Sachsen. Lapis 46(7-8): 12-43; 90
- DVOŘÁK Z, GRAMBLIČKA R, RADOŇ M, ŠTEVKO M (2012) Rudní revír Hrob - Mikulov v Krušných horách. Minerál 20: 37-43
- FROST RL, PALMER SJ, XI Y (2011) Vibrational spectroscopy of the multi-anion mineral zykaite $Fe_4(AsO_4)_3(SO_4)(OH)\cdot 15H_2O$ -implications for arsenate removal. Spectrochim Acta A: Mol Biomol Spectrosc 83(1): 444-448
- HAFERT L, CRAW D, POPE J (2010) Climatic and compositional controls on secondary arsenic mineral formation in high-arsenic mine wastes, South Island, New Zealand. N Zeal J Geol Geophys 53: 91-101
- CHALOUPKA P (2015) Historie a současnost prohlídkové štoly Lehnschaffer v Mikulově v Krušných horách. Minerál 23: 368-372
- KRATOCHVÍL J (1957-1966) Topografická mineralogie Čech. I-VIII. ČSAV, Praha
- LIBOWITZKY E (1999) Correlation of O-H stretching frequencies and O-H $\times\times\times$ O hydrogen bond lengths in minerals. Monat Chem 130: 1047-1059
- LUTZ HD (1995) Hydroxide ions in condensed materials – Correlation of spectroscopic and structural data. In Structure and bonding, Vol. 82, p. 86-103, Springer Berlin

- MAJZLAN J, LAZIC B, ARMBRUSTER T, JOHNSON MB, WHITE MA, FISHER RA, PLÁŠIL J, LOUN J, ŠKODA R, NOVÁK M (2012) Crystal structure, thermodynamic properties, and paragenesis of bukovskýite, $\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. *J Mineral Petrol Sci (Jpn)* 107: 133-148
- MAJZLAN J, AMOAKO FY, KINDLOVÁ H, DRAHOTA P (2015) Thermodynamic properties of zýkaite, a ferric sulfoarsenate. *Appl Geochem* 61: 294-301
- NAKAMOTO K (1986) Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. J. Wiley and Sons, New York
- 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
- ONDRUŠ P, VESELOVSKÝ F, HLOUŠEK J, SKÁLA R, VAVŘÍN I, FRÝDA J, ČEJKA J, GABAŠOVÁ A (1997) Secondary minerals of the Jáchymov (Joachimsthal) ore district. *J Czech Geol Soc* 42: 3-76
- POUCHOU J, PICHOIR F (1985) „PAP“ (φρζ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: Armstrong JT (ed): *Microbeam Analysis*: 104-106. San Francisco Press San Francisco
- RIECK B, KOLITSCH U, VOUDOURIS P, GIESTER G, TZEFERIS P (2018) Weitere Neufunde aus Lavrion, Griechenland. *Mineralien-Welt* 29(5): 32-77
- RYSKIN YAI (1974) The vibrations of protons in minerals: Hydroxyl, water and ammonium. In *The infrared spectra of minerals* (V.C. Farmer, ed.): 111-118. Mineralogical Society London
- SATTRAN V (1959) Polymetalické zrudnění ve východních Krušných horách. *Sbor Ústř Úst geol* 25:135-185
- SIUDA R (2012) Supergene parageneses of the Radziłowice deposit (Kaczawa Ms., Poland). *Przegl Geol* 60: 422-449
- WITZKE T, HOCKER M (1993) Neue Vorkommen von Bukovskýit, Zýkait und Kankit. *Lapis* 18(6): 49-50