

Theisit, sabelliit a tyrolit z ložiska Cu rud La Mina Delfina, Ortiguero (Španělsko)

Theisite, sabelliite and tyrolite from the Cu deposit La Mina Delfina, Ortiguero (Spain)

LUBOŠ VRTIŠKA^{1)*}, JIŘÍ SEJKORA¹⁾, JIŘÍ ČEJKA¹⁾, RADANA MALÍKOVÁ¹⁾, JAN LOUN²⁾ A RADEK ŠKODA²⁾

¹⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice;

*e-mail: lubos_vrtiska@nm.cz

²⁾Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 267/2, 611 37 Brno

VRTIŠKA L, SEJKORA J, ČEJKA J, MALÍKOVÁ R, LOUN J (2017) Theisit, sabelliit a tyrolit z ložiska Cu rud La Mina Delfina, Ortiguero (Španělsko). Bull Mineral Petrolog 25(1): 85-97 ISSN 2570-7337

Abstract

Orthorhombic $\text{Cu}_5\text{Zn}_5[(\text{As,Sb})\text{O}_4]_2(\text{OH})_{14}$, mineral theisit, was found in the mine dump material of the abandoned Cu deposit La Mina Delfina, Ortiguero, Spain. Theisit occurs there as turquoise blue flattened crystals with pearly luster forms radial and spherical aggregates up to 6 mm in size in limestone in association with sabelliite and tyrolite. Theisit is orthorhombic, the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data are: a 8.231(1), b 7.121(1), c 14.906(1) Å and V 873.7(2) Å³. Chemical analyses of theisit correspond to empirical formula $(\text{Cu}_{5.12}\text{Zn}_{4.81}\text{Ca}_{0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{Ni}_{0.01})_{\Sigma 10.00}[(\text{AsO}_4)_{1.74}(\text{SbO}_4)_{0.65}(\text{PO}_4)_{0.02}(\text{SiO}_4)_{0.05}]_{\Sigma 2.46}(\text{OH})_{12.68}$ on the basis of $(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Ni}+\text{Co}) = 10$ apfu. Rare sabelliite forms thin tabular crystals up to 50 µm in length composed light blue hemispherical aggregates up to 1 mm across with pearly luster. Sabelliite is trigonal (space group $P\bar{3}$) with unit-cell parameters a 8.2116(7), c 7.3261(6) Å and V 427.82(7) Å³. Its chemical composition is possible to express by empirical formula $(\text{Cu}_{1.83}\text{Zn}_{0.14}\text{Ni}_{0.03})_{\Sigma 2.00}\text{Zn}_{1.00}[(\text{AsO}_4)_{0.72}(\text{SbO}_4)_{0.19}(\text{SiO}_4)_{0.05}(\text{PO}_4)_{0.01}]_{\Sigma 0.97}(\text{OH})_{3.15}$. Abundant tyrolite was found as emerald green to bluish green aggregates up to 1 cm in size, it is monoclinic (space group $P2_1/c$) with following unit-cell parameters: a 25.557(3), b 5.5672(7), c 10.465(1) Å, β 98.07(5)° and V 1589.5(3) Å³ and empirical formula $(\text{Ca}_{2.22}\text{Cu}_{8.60}\text{Zn}_{0.18})_{\Sigma 11.00}[(\text{AsO}_4)_{3.91}(\text{SO}_4)_{0.04}(\text{SiO}_4)_{0.02}(\text{PO}_4)_{0.01}]_{\Sigma 3.98}(\text{CO}_3)_{1.07}(\text{OH})_8 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Tentative interpretation of Raman spectra of theisit and tyrolite is given in the paper.

Key words: theisit, tyrolite, sabelliite, powder X-ray diffraction data, unit-cell parameters, chemical composition, Raman spectra, Mina Delfina, Ortiguero, Spain

Obdrženo: 3. 7. 2017; přijato: 3. 9. 2017

Úvod

Theisit, ortorombický minerál s ideálním vzorcem $\text{Cu}_5\text{Zn}_5[(\text{As,Sb})\text{O}_4]_2(\text{OH})_{14}$ (Williams 1982; Bonazzi, Olmi 1989), tvořící se ve oxidační zóně Cu rud za přítomnosti arsenu a antimonu, patří v rámci světového měřítku k poměrně vzácným minerálům. Jako nový minerální druh objevený během uranové prospekce nedaleko Duranga v Coloradu v USA byl uznán v roce 1980 (Williams 1982). Pojmenován byl po svém objeviteli, geologu Nicholasu J. Theisovi. Studium theisitu z nově zjištěného výskytu na španělské lokalitě Mina Delfina včetně bližšího studia doprovodného sabelliitu a tyrolitu je námětem této práce.

Charakteristika výskytu

Měděný důl Mina Delfina se nachází v podhůří Picos de Europa 1.5 km jz. od vesnice Ortiguero de Cabrales, 75 km v. od Ovieda, hlavního města autonomní oblasti Asturias (severní Španělsko). Pohoří Picos de Europa se skládá téměř výhradně z dolomitických vápenců. Jedná se o největší horskou masu vápence v Evropě (vrstva vápence zde dosahuje mocnosti až 2.5 km). Geograficky náleží do Kantaberského pohoří, což je rozsáhlý horský systém na severu Španělska s délkou 350 km, který na východě navazuje na Pyreneje. Horniny dnešních Picos

de Europa vznikly v období karbonu kompresí původních oceánských sedimentů, které byly pozdějšími procesy vzdvihnuty, což bylo současně doprovázeno vrásněním a četnými zlomy a pozdější erozí vápenců, která postupně zformovala současný reliéf. Oblast je bohatá na rozsáhlé jeskynní systémy, které se na povrchu projevují četnými závrti, místy i značných rozměrů. Pohoří Picos je hojně prstoupeno epigenetickými žilami s hydrotermální mineralizací a těžba kovů, především Cu, Fe, Zn, Pb a Mn zde má dlouhou tradici (Nuche et al. 2002).

Těžba mědi v oblasti dolu Delfina probíhala patrně již od pravěku, což dokládají nálezy nástrojů velmi podobné těm, používaným ve známých pravěkých dolech Aramo v Asturias (Blas Cortina 1989). Důl Delfina, spolu s ostatními doly v oblasti, reprezentuje zárodky nejstarší těžby na severu Španělska. Nedaleko se nachází známý důl Milagro, kde datování nálezů kosterních pozůstatků (známé „zelené lebky“, tedy zbarvené sekundárními minerály mědi) metodou C¹⁴ prokázalo stáří více než 4000 let (O'Brien 2016), což odpovídá eneolitu. O několik kilometrů dále byly objeveny dva nejvýznamnější doklady těžby a metalurgie ve starověku: poklad Gamonedo, skládající se z řady ingotů získaných prvními redukcemi Cu rudy, a sklad bronzových seker Asiego, které dokládají cirkulaci kovů v rámci této hornické oblasti (O'Brien 2016). Poměr-

ně nedávno byly v 10 km vzdálené jeskyni Arangas objeveny nejstarší pozůstatky metalurgie na celém pobřeží a velmi pravděpodobně se jednalo o rudu z dolu Delfina. Důl Delfina byl poté dle archeologů těžen i v době románské. Další důležitou etapou dolování, i když s nepravidelnou aktivitou, byla druhá polovina devatenáctého století (Blas Cortina 1989).

Na začátku dvacátého století byl důl Delfina ve vlastnictví vícekonzula Anglie sídlícího v Bilbao (Jaime Innes Reid), který jej později předal do vlastnictví svým potomkům, Johnu Hugo Luisovi a Jessie-Delphine, podle níž dostal důl své jméno. Po smrti Jessie-Delphine připadl důl do vlastnictví jejího manžela Thomase Winfielda Pearse. V roce 1953 byl důl pronajat společností Socie-



Obr. 1 Nakládání rudy na dole Mina Delfina v roce 1956. Archiv J. M. Sanchis (zdroj: <https://mti-minas-asturias.blogspot.cz/2008/05/mina-delfina.html>)



Obr. 2 Pozůstatky těžní věže dolu Mina Delfina, stav v říjnu 2015. Foto L. Vrtiška.



Obr. 3 Zbytky částečně rozvezených hald dolu Mina Delfina, stav v říjnu 2015. Foto L. Vrtiška.

dad Minero-Química Española, S. A. Smlouva byla podepsána na jeden rok a ačkoliv zahrnovala možnost prodloužení na 30 let a více, byla po roce zrušena. Později, v roce 1956, byl majetek prodán společnosti Sociedad Cobre Electrolítico y Metales de Gijón (CEYMSA; obr. 1), která zažádala o tři průzkumné licence o rozloze více než 12 000 hektarů a vybuodovala v roce 1957 úpravnu (čpavkárnu) ve vesnici Ortiguero. Odtud se koncentráty mědi posílaly do Gijónu na další úpravu elektrolýzou. Těžba byla ukončena a důlní i průmyslové objekty byly definitivně opuštěny v roce 1958 (Terente et al. 2006). Poté byl důl využíván například na skladování a zrání sýrů. Místní lidé znají důl spíše pod názvem Alda (Minas de Alda), ten ale není jediným známým jménem, další názvy byly také důl Minona a v 19. století Mina Suerte (v překladu důl štěstí nebo šťastný důl). Širší okolí dolu je místními nazýváno Hoyos de Alda, tedy doly (nebo také závrt) Alda. Největší závrt La Hoya de Alda, který je situován hned vedle dolu, má oválný tvar a je 700 metrů široký (Terente et al. 2006).

Měděné zrudnění zde bylo v podzemí těženo ze dvou pater, která jsou propojena komplexní sítí chodeb a komor sledujících žíly až na povrch. Třetí patro, které je dnes částečně zatopené, dosahuje hloubky přes 100 m (VVAA 1994). Těžba probíhala hlavní šachtou obdélníkového průřezu se svislou hloubkou 48 metrů, která dále pokračuje po žíle se strmým úklonem. Na povrchu se dodnes zachovala těžní věž (obr. 2) se dvěma klecemi (i přes pokusy o její stržení v 90. letech), těžební stroj, který byl shozen do jámy, násypka, sklad stříelného prachu a haldy, které byly v roce 2010 z velké části rozvezeny (obr. 3). Podzemí je přístupné a zachovalé na všech patrech. První patro je přístupné po schodech od cesty a dvěma bočními štolami, další patra jsou přístupná z hlavní komory dvěma hlavními úpadnicemi. Dodnes zachovalé jsou pozůstatky po elektrické síti i vedení stlačeného vzduchu. Pozůstatky úpravny (komín) se nachází v areálu činného lomu u vesnice Ortiguero (VVAA 1994).

Těžba sledovala sérii žil prorážejících vápence formace pohoří Picos de Europa karbonského stáří (stupeň westphal). Výplň žil je kalcitová nebo dolomitová. Hlavní žíla dolomitu mocná cca 1 m, s úklonem 70°, která je uložena mezi dvěma lavicemi vápence, byla sledována hlavní šachtou v konstantní mocnosti a úklonu přes dvě patra až do hloubky 100 m, kde je však již zcela jalová. Mineralizace je ovlivněna pokročilými supergenními změnami a původní masivní sulfidy (pyrit, chalkopyrit, tennantit) byly téměř zcela nahrazeny produkty přeměn, což se v podzemí projevuje nápadným zbarvením. Primární sulfidy se přeměnily na *limonit* a supergenní minerály Cu (velmi hojný malachit a azurit, méně hojný tyrolit a chryzokol), které se vyskytují v okolí i uvnitř žil (VVAA 1994; Bernárdes Gómes, Guisado di Monti 2000).

Malachit vytváří povlaky, ledvinité agregáty a izolované kulovité útvary v dutinách vápence. Azurit se vyskytuje velmi hojně v masivní podobě, jako povlaky a vzácněji jako lesklé prizmatické průhledné krystaly o velikosti do 3 mm. Azurit místy kompletně pseudomorfoval primární sulfidy a zachoval tvar jejich původních agregátů. Často se objevuje spolu s tyrolitem. Tyrolit je poměrně hojný v žilách v podzemí dolu, avšak nejlepší ukázky byly nalezeny na haldách. Vyskytuje se spolu s *limonitem*, chryzokolem a kalcitem a tvoří nejčastěji radiálně paprscité polokulovité agregáty či monominerální žilky. Na haldách je možno nalézt tabulkovité poloprůhledné krystaly s vysokým perleťovým až skelným leskem na zakřivených plochách, vzácně jsou pseudomorfované chryzokolem. Tyto krystaly se nacházejí v dutinách vápence, nejsou tedy přímo prostorově spjaty s rudními žilami. Klencové či sklenoedrické krystaly kalcitu bývají v dutinách místy zbarveny povlaky chryzokolu do zelených tónů. Hojně jsou také dendritické útvary oxidů Mn, které se vyskytují samostatně či spolu s chryzokolem na puklinách vápence (VVAA 1994; Bernárdes Gómes, Guisado di Monti 2000). Nuche et al. (2002) uvádějí mezi primárními minerály ještě tetradrit, mezi supergenními pak zelený konichalcit a farmakolit v podobě drobných shluků bílých jehličkovitých krystalů.



Obr. 4 Radiálně paprscité agregáty theisitu na puklině vápence, šířka záběru 33 mm. Foto L. Vrtiška.



Obr. 5 Radiálně paprscité agregáty theisitu na puklině vápence, šířka záběru 12 mm. Foto L. Vrtiška.



Obr. 6 Lupenité krystaly theisitu spolu s polokulovitými agregáty malachitu, šířka záběru 4 mm. Foto L. Vrtiška.

Tabulka 1 Rentgenová prášková data theisitu z Mina Delfina

<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.}
0	0	1	14.943	41.8	14.906	0	0	6	2.4847	0.8	2.4844
0	0	2	7.458	28.9	7.453	2	2	3	2.3682	0.9	2.3674
0	1	0	7.116	0.4	7.121	0	1	6	2.3469	0.4	2.3457
0	1	1	6.429	0.4	6.425	1	3	0	2.2828	0.4	2.2807
0	1	2	5.151	0.4	5.149	1	1	6	2.2556	0.3	2.2559
0	0	3	4.971	1.8	4.969	1	3	2	2.1816	1.0	2.1809
2	0	0	4.115	2.3	4.116	0	0	7	2.1288	1.0	2.1295
2	0	1	3.964	0.8	3.967	0	1	7	2.0398	0.2	2.0402
0	0	4	3.727	0.5	3.727	4	1	2	1.9123	0.7	1.9108
2	0	2	3.602	100.0	3.603	0	0	8	1.8630	1.3	1.8633
0	1	4	3.303	0.4	3.302	2	2	6	1.8252	1.5	1.8259
2	1	2	3.212	1.4	3.215	2	0	8	1.6970	0.4	1.6974
0	2	2	3.212	1.4	3.213	2	2	7	1.6724	0.8	1.6703
2	0	3	3.168	0.9	3.170	0	2	8	1.6503	0.4	1.6509
0	0	5	2.982	21.1	2.981	4	3	0	1.5540	0.7	1.5549
2	1	3	2.895	0.6	2.896	2	4	3	1.5513	0.8	1.5522
0	2	3	2.895	0.6	2.894	2	2	8	1.5321	1.3	1.5322
0	1	5	2.752	3.4	2.750	0	0	10	1.4905	1.8	1.4906
2	2	1	2.650	0.6	2.650	5	2	2	1.4654	0.9	1.4651
0	2	4	2.574	0.5	2.574	0	1	10	1.4591	0.7	1.4590
2	2	2	2.531	4.1	2.532	4	3	4	1.4350	0.8	1.4350

Tabulka 2 Parametry základní cely theisitu (ortorombická cely)

	tato práce	Williams (1982)	Bonazzi, Olmi (1989)
<i>a</i> [Å]	8.231(1)	8.225	8.220-8.225
<i>b</i> [Å]	7.121(1)	7.123	7.123
<i>c</i> [Å]	14.906(1)	14.97	14.934-15.019
<i>V</i> [Å ³]	873.7(2)	877	874-880

Tabulka 3 Chemické složení theisitu z Mina Delfina (hm. %)

	Mean	1	2	3	4	5
CuO	31.53	32.20	30.99	32.00	30.99	31.48
ZnO	30.30	30.90	29.10	30.33	31.02	30.17
CaO	0.11	0.10	0.15	0.10	0.11	0.10
MgO	0.09	0.12	0.00	0.11	0.08	0.13
CoO	0.03	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00
NiO	0.07	0.19	0.16	0.00	0.00	0.00
SiO ₂	0.22	0.17	0.56	0.13	0.11	0.13
Sb ₂ O ₅	8.16	8.04	7.99	8.22	8.05	8.48
As ₂ O ₅	15.48	15.87	13.54	16.29	16.47	15.24
P ₂ O ₅	0.10	0.08	0.10	0.15	0.10	0.09
H ₂ O*	8.84	9.11	8.82	8.74	8.70	8.82
total	94.93	96.79	91.41	96.06	95.78	94.63
Cu	5.120	5.112	5.182	5.162	5.016	5.130
Zn	4.809	4.794	4.756	4.781	4.907	4.805
Ca	0.026	0.023	0.035	0.023	0.026	0.022
Mg	0.028	0.038	0.000	0.034	0.027	0.042
Co	0.005	0.000	0.000	0.000	0.025	0.000
Ni	0.012	0.032	0.028	0.000	0.000	0.000
Σ	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000
Si	0.048	0.037	0.124	0.028	0.024	0.028
Sb	0.652	0.628	0.657	0.652	0.641	0.679
As	1.739	1.744	1.567	1.819	1.845	1.720
P	0.019	0.014	0.018	0.027	0.019	0.016
Σ	2.457	2.423	2.366	2.526	2.528	2.443
OH	12.676	12.768	13.025	12.450	12.439	12.699

Mean - průměr pěti bodových analýz; *H₂O obsahy dopočteny na základě vyrovnání rozdílů nábojových bilancí; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi Cu+Zn+Ca+Mg+Co+Ni = 10 *apfu*.

Metodika výzkumu

Povrchová morfologie vzorků byla sledována v dopadajícím světle pomocí optického mikroskopu Nikon SMZ 1000 (Národní muzeum Praha); tento mikroskop byl použit také pro separaci jednotlivých fází pro další výzkum. Barevné mikrofotografie byly pořízeny pomocí mikroskopu Nikon SMZ 25 s digitální kamerou Nikon DS-Ri2 a funkce skládání obrazu za použití programu NIS Elements AR verze 4.20.

Rentgenová prášková difrakční data theisitu, sabelliitu a tyrolitu byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití CuK α 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.). Pozice jednotlivých difrakčních maxim tyrolitu 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). Data theisitu a sabelliitu byla vyhodnocena pomocí software ZDS pro DOS (Ondruš 1993) za použití profilové funkce Pearson VII a indexována na základě teoretického záznamu vypočteného programem Lazy Pulverix (Yvon et al. 1977) z publikovaných krystalových strukturních dat sabelliitu (Olmi et al. (1995a) a navržené ortorombické cely theisitu (Williams 1982). Parametry základní cely pak byly zpřesněny pomocí programu Burnham (1962).

Chemické složení jednotlivých fází bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátora Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta, MU Brno, analytik R. Škoda a J. Sejkora) za podmínek: WD analýza; 15 kV, 10 nA, průměr svazku elektronů 8 μ m, použité standardy: almandin (FeK α), albit (NaK α), sanidin (AlK α , SiK α , KK α), Mg₂SiO₄ (MgK α), spessartin (MnK α), fluorapatit (PK α , CaK α), topaz (FK α), SrSO₄ (SL α), gahnit (ZnK α), vanadin (ClK α , PbK α), lammerit (AsL α , CuK α), ScVO₄ (VK α), Ni₂SiO₄ (NiK α), Sb (SbL β), Bi (BiM β), Co (CoK α). Obsahy výše uvedených prvků, kte-

ré nejsou zahrnuty v tabulkách, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0.01 - 0.05 hm. % pro jednotlivé prvky). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

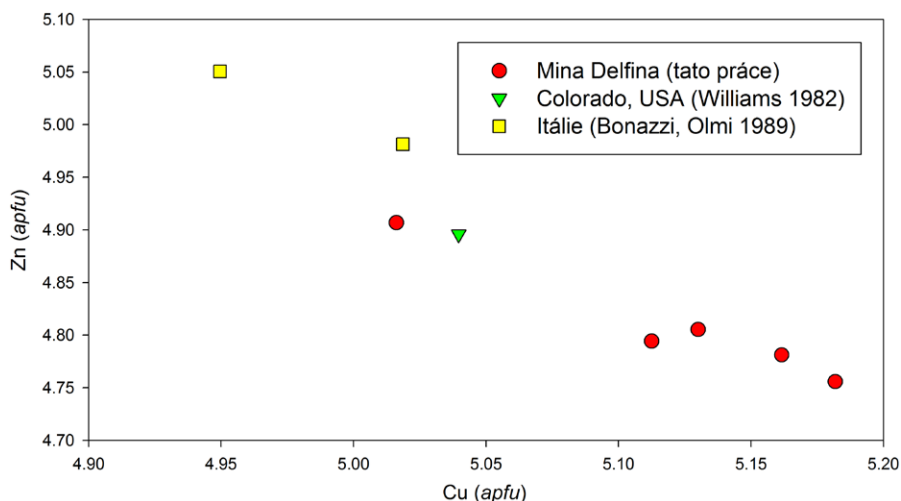
Ramanova spektra tyrolitu a theisitu byla pořízena za pomoci disperzního spektrometru DXR (Thermo Scientific) spojeného s konfokálním mikroskopem Olympus (Národní muzeum Praha). Podmínky měření: zvětšení objektivu 10 \times , použitý laser 532 nm, rozsah měření 70 - 3576 cm⁻¹, doba expozice 1 s, celkový počet expozic 3600, výkon laseru 10 mW, použitá apertura 50 μ m spot (kruhová), velikost měřené stopy 2.1 μ m. Spektrometr byl kalibrován pomocí softwarově řízené procedury za využití emisních linií neonu (kalibrace vlnočtu), Ramanových pásů polystyrenu (kalibrace frekvence laseru) a standardizovaného zdroje bílého světla (kalibrace intenzity). Zpracování získaných spekter bylo provedeno pomocí software Omnic 9 (Thermo Scientific).

Charakteristika nově studované mineralizace

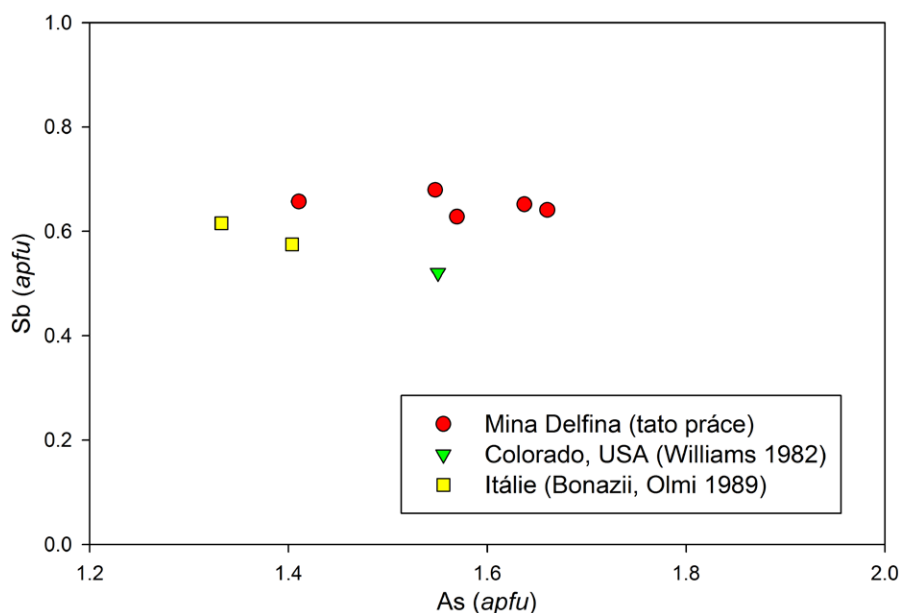
Vzorky s theisitem, sabellitem a doprovodným tyrolitem byly nalezeny autory (LV a RM) během terénní pracovní cesty po španělských a portugalských lokalitách v říjnu roku 2015 v haldovém materiálu opuštěného dolu Mina Delfina. Zjištěná Cu mineralizace se vyskytuje na puklinách šedých až okrových vápenců nebo v dutinách kalcitových žil, které tyto horniny prostupují. Mezi hlavní doprovodné minerály zjištěné na lokalitě patří drobné tabulkovité krystaly diamantově lesklého azuritu, kulovité agregáty malachitu a ledvinité agregáty chryzokolu. Z primárních rudních minerálů byl zjištěn převážně chalkopyrit.

Theisit

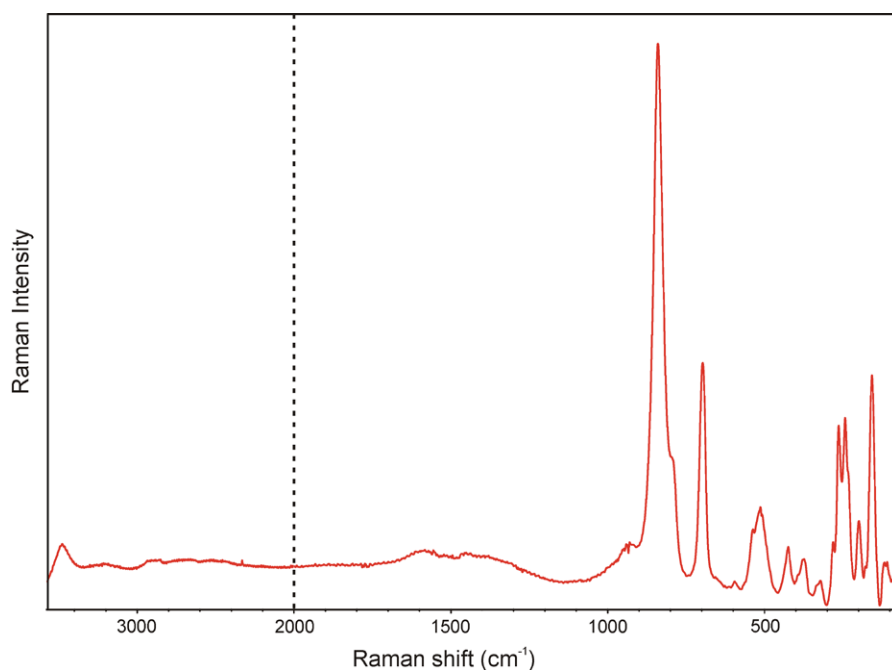
Theisit byl na lokalitě zjištěn na puklinách hornin v podobě tyrkysově modrých, perleťově lesklých, lupenitých krystalů, tvořících radiální agregáty o



Obr. 7 Graf obsahů Cu vs. Zn (apfu) v theisitu z různých lokalit.



Obr. 8 Graf obsahů As vs. Sb (apfu) v theisitu z různých lokalit.



Obr. 9 Ramanovo spektrum theisitu z Mina Delfina.

Tabulka 4 Interpretace Ramanova spektra theisitu z Mina Delfina

pozice pološířka	$I_{rel.}$	*1	pravděpodobné přiřazení
3482	159	9.6	
3247	250	2.6	valenční vibrace ν OH
1584	185	4.1	
1452	55	1.2	vyšší harmonické nebo kombinační pásy
1366	195	2.9	
971	66	2.5	
930	51	3.7	antisymetrické valenční vibrace ν_3 (AsO ₄) ³⁻
839	37	100.0	835 vs
792	25	14.1	800 sh symetrické valenční vibrace ν_1 (AsO ₄) ³⁻
697	22	42.1	690 s valenční vibrace Sb-O (?)
594	16	1.5	
541	27	5.1	
538	10	2.6	524 sh valenční a deformační vibrace vazeb
515	35	14.5	500 ms Cu-(O,OH), Zn-(O,OH), Sb-(OH)
505	10	0.5	
493	32	4.5	
470	36	0.4	
426	32	8.1	
424	9	2.6	418 w deformační vibrace ν_4 (AsO ₄) ³⁻
394	15	2.1	
376	27	9.0	374 w
368	9	1.5	
335	21	1.8	deformační vibrace ν_2 (AsO ₄) ³⁻
320	30	6.1	326 w
282	11	9.8	
263	14	31.0	263 m
243	18	31.9	237 m
229	14	13.9	
198	19	16.6	195 w valenční a deformační vibrace vazeb
179	7	4.0	176 vw O-Cu-O, O-Zn-O, O-Cu-OH, O-Zn-OH, O-Sb-O
157	20	46.4	155 s a mřížkové módy
121	11	7.2	
109	17	9.7	
95	18	6.1	
84	10	5.1	
75	19	7.4	

Pozice a pološířka pásů jsou uvedeny v cm⁻¹; $I_{rel.}$ odvozeno z výšky pásů při dekonvoluci spektra; *1 - theisit, Tucker's Tunnel, Tuckerville, Hinsdale County, Colorado, USA (RRUFF R50326)

Tabulka 5 Rentgenová prášková data sabelliitu z Mina Delfina

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$d_{obs.}$	$l_{obs.}$	$d_{calc.}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$d_{obs.}$	$l_{obs.}$	$d_{calc.}$
0	0	1	7.331	56.7	7.326	0	0	3	2.4417	0.3	2.4420
1	0	1	5.103	0.6	5.103	0	1	3	2.3102	0.4	2.3097
0	0	2	3.664	100.0	3.663	1	2	-2	2.1666	1.9	2.1671
1	1	-1	3.581	2.0	3.582	1	1	-3	2.0979	1.5	2.0989
1	0	2	3.257	3.7	3.256	3	1	-1	1.9043	0.2	1.9045
0	2	1	3.200	0.4	3.199	0	0	4	1.8318	2.5	1.8315
1	1	-2	2.734	1.0	2.733	1	2	-3	1.8072	2.6	1.8075
1	2	0	2.689	1.6	2.688	2	0	4	1.6284	0.4	1.6282
0	2	2	2.552	1.3	2.551	4	1	1	1.5184	0.3	1.5182
1	2	-1	2.523	5.1	2.523	1	2	-4	1.5134	2.0	1.5136

Tabulka 6 Parametry základní cely sabelliitu pro trigonální prostorovou grupu P-3

	tato práce	Olimi et al. (1995a)	Olimi et al. (1995b)
<i>a</i> [Å]	8.2116(7)	8.197(2)	8.201(1)
<i>c</i> [Å]	7.3261(6)	7.312(1)	7.315(1)
<i>V</i> [Å ³]	427.82(7)	425.5	426.07(9)

průměru do 6 mm (obr. 4 a 5). Pozorovány byly také kúry tvořené lu-penitými krystaly (do 0.1 mm), spolu s tmavě zelenými polokulovitými agregáty malachitu (obr. 6). Makroskopicky je theisit podobný z tohoto naleziště známému tyrolitu, od kterého se liší zejména barvou, která je u tyrolitu modrozelená až smaragdově zelená.

Rentgenová prášková data theisitu z dolu Mina Delfina (tab. 1) odpovídají údajům publikovaným pro tento minerální druh. Zpřesněné parametry základní cely (tab. 2) jsou ve velmi dobré shodě s publikovanými daty pro theisit.

Při studiu chemického složení theisitu (tab. 3) byly v kationtu zjištěny dominantní obsahy Cu (5.02 - 5.18 *apfu*) a Zn v rozmezí 4.76 - 4.91 *apfu* a příměsi Ca (0.02 - 0.03 *apfu*), Mg (do 0.04 *apfu*), Ni (do 0.03 *apfu*) a v případě jedné bodové analýzy (tab. 3; analýza č. 4) také Co (0.02 *apfu*). Z nových i publikovaných analýz theisitu (obr. 7) je zřejmé, že poměr Cu:Zn se blíží ideálnímu zastoupení 5:5. V aniontové části vzorce byly vedle dominantních obsahů As (1.57 - 1.85 *apfu*) a Sb v rozmezí 0.63 - 0.68 *apfu* zjištěny zvýšené obsahy Si (do 0.12 *apfu*) a minoritní obsahy P (do 0.03 *apfu*). Z obrázku 8 je patrné, že poměr As:Sb se v theisitu příliš neodchyluje od hodnot 3:1. Empirický vzorec theisitu z dolu Mina Delfina (průměr pěti bodových analýz) lze na základě sumy kationtů (Cu+Zn+Ca+Mg+Co+Ni) = 10 *apfu* vyjádřit jako (Cu_{5.12}Zn_{4.81}Ca_{0.03}Mg_{0.03}Ni_{0.01})_{Σ10.00}[(AsO₄)_{1.74}(SbO₄)_{0.65}(PO₄)_{0.02}(SiO₄)_{0.05}]_{Σ2.46}(OH)_{12.68}.

Ramanovo spektrum theisitu z dolu Mina Delfina (obr. 9) dobře odpovídá spektru uváděnému pro theisit z lokality Tucker's Tunnel, Tuckerville, Hinsdale County, Colorado, USA (RRUFF R50326) i spektru theisitu se zřetelně horším rozlišením z lokality u Grand Junction, Mesa County, Colorado, USA (RRUFF R60478).

Pro theisit je uváděn ideální vzorec Cu₅Zn₅[(As,Sb)O₄]₂(OH)₁₄ (Williams 1982; Bonazzi, Olmi 1989); pro všechny dosud popsané výskytu theisitu je charakteristický poměr As:Sb blízký 3:1. Vzhledem k dosud nevyřešené krystalové struktuře theisitu je nejasná zejména role Sb; předpoklad SbAs₁ substituce v (XO₄)³⁻ tetraedru je podle Kolitsche et al. (1999) nepřilíživě pravděpodobná. Jediný další známý minerální druh, kde Sb⁵⁺ možná substituje As⁵⁺ v tetraedru je sabelliit (Cu,Zn)₂Zn[(As,Sb)

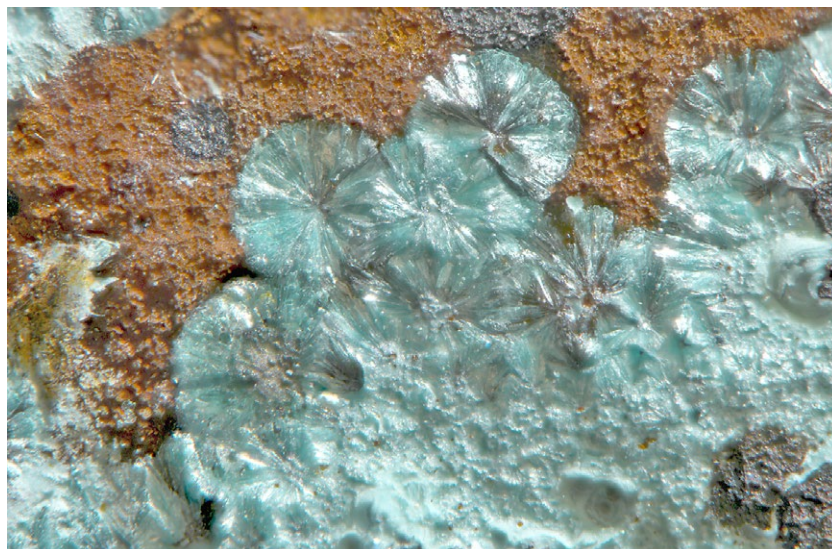
$O_4](OH)_3$; zpřesnění jeho krystalové struktury (Olmí et al. 1995a) však vykazuje jisté nesrovnalosti; zjištěny zde byly tři As pozice, z nichž pro jednu je uvažováno částečné obsazení disorder atomy Sb a As obklopené čtyřmi atomy O, které vytvářejí trigonální pyramidu (Kolitsch et al. 1999).

Podle Wellse (1986) existují v podstatě dvě skupiny oxidických sloučenin Sb^{5+} : (a) soli, které obsahují ionty $Sb(OH)_6^-$ a (b) složené oxidy typů $MSbO_3$, $M^{3+}SbO_4$, $M^{2+}Sb_2O_6$, $M^{2+}Sb_2O_7$, základ jejichž struktury tvoří oktaedry SbO_6 . Vlastní ionty typu SbO_4^{3-} , SbO_3^- a $Sb_2O_7^{4-}$ ve skutečnosti podle Wellse (1986) neexistují. Všechny původně takto popsané sloučeniny obsahují Sb^{5+} buď ve formě iontů $Sb(OH)_6^-$ ve sloučeninách uváděných jako hydratované meta- nebo pyroantimonáty nebo ve formě oktaedrů SbO_6 , které je podle něho lépe označit za složené oxidy.

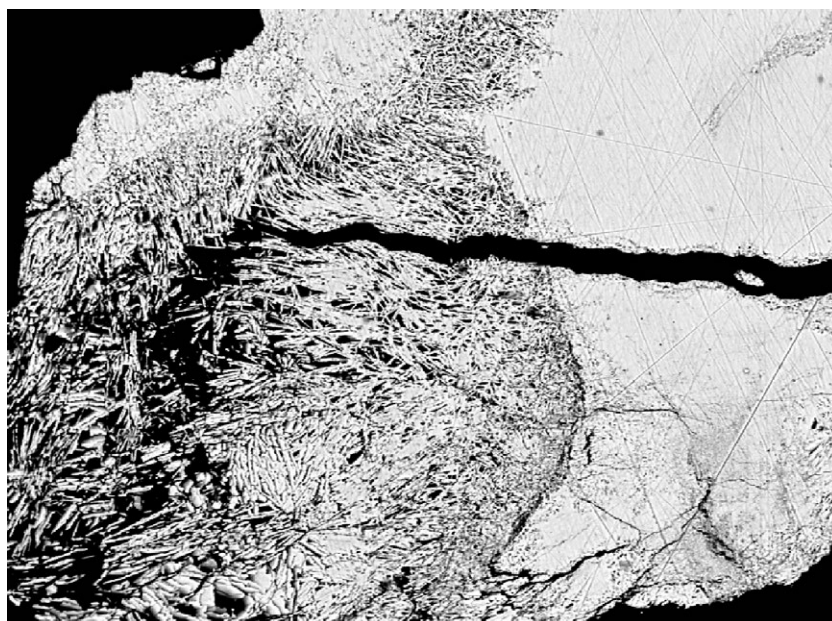
Ve struktuře theisitu by tudíž měly být vedle tetraedrů $(AsO_4)^{3-}$ přítomny oktaedry $Sb(OH)_6^-$ a nikoliv polyedry $(SbO_4)^{3-}$ (Wells 1986). Volným tetraedrum $(AsO_4)^{3-}$ (symetrie T_d) přísluší fundamentální vibrace: $\nu_1 (A_1)$ symetrická valenční vibrace, $\nu_2(\delta) (E)$ dvojnásobně degenerovaná deformační vibrace, $\nu_3 (F_2)$ trojnásobně degenerovaná antisymetrická valenční vibrace, a $\nu_4(\delta) (F_2)$ trojnásobně degenerovaná deformační vibrace. Všechny vibrace jsou aktivní v Ramanově spektru, zatímco vibrace ν_3 a ν_4 jsou aktivní v infračerveném spektru. Snížení symetrie T_d způsobuje rozštěpení degenerovaných vibrací a aktivaci vibrací v infračerveném i Ramanově spektru (Nakamoto 2009). Volné oktaedry $XY_6 - Sb(OH)_6$ (symetrie O_h) jsou charakterizovány šesti normálními vibracemi $\nu_1 [(A_{1g}) \nu(XY)]$, $\nu_2 [(E_g) \nu(XY)]$, $\nu_3 [(F_{1u}) \nu(XY)]$, $\nu_4 [(F_{1u}) \delta(YXY)]$, $\nu_5 [(F_{2g}) \delta(YXY)]$ a $\nu_6 [(F_{2u}) \delta(YXY)]$. Vibrace ν_1 , ν_2 a ν_5 jsou aktivní v Ramanově spektru, ν_3 a ν_4 v infračerveném spektru. Vibrace ν_6 není aktivní ani v infračerveném ani Ramanově spektru (Nakamoto 2009). Z komplexního Ramanova spektra lze na základě analogie ve struktuře theisitu předpokládat také přítomnost oktaedrů $Cu(O,OH)_6$ a $Zn(O,OH)_6$ (viz např. Nakamoto 2009).



Obr. 10 Polokulovitě agregáty sabelliitu na puklině vápence, šířka záběru 1.4 mm. Foto L. Vrtiška.



Obr. 11 Radiálně paprskité agregáty sabelliitu na puklině vápence, šířka záběru 1.8 mm. Foto L. Vrtiška.



Obr. 12 Tence tabulkovité agregáty sabelliitu narůstající na starší celistvé agregáty theisitu, šířka záběru 220 μm . BSE foto R. Škoda.

Tabulka 7 Chemické složení sabelliitu z Mina Delfina (hm. %)

	mean	1	2	3
CaO	0.04	0.00	0.07	0.06
CuO	35.55	35.42	35.84	35.38
CoO	0.07	0.13	0.09	0.00
NiO	0.61	0.62	0.67	0.54
ZnO	22.35	21.73	22.52	22.80
SiO ₂	0.77	0.78	0.81	0.73
Sb ₂ O ₅	7.39	7.53	7.28	7.36
As ₂ O ₅	20.11	19.48	20.72	20.14
P ₂ O ₅	0.13	0.15	0.12	0.14
H ₂ O*	6.93	6.88	6.93	6.97
total	93.96	92.71	95.04	94.12
Ca	0.003	0.000	0.005	0.004
Cu	1.833	1.850	1.830	1.820
Co	0.004	0.007	0.005	0.000
Ni	0.033	0.034	0.036	0.030
Zn	1.126	1.109	1.124	1.146
Σ	3.000	3.000	3.000	3.000
Si	0.053	0.054	0.055	0.050
Sb	0.187	0.193	0.183	0.186
As	0.718	0.704	0.732	0.717
P	0.008	0.009	0.007	0.008
Σ	0.966	0.960	0.976	0.961
OH	3.155	3.173	3.126	3.167

Mean - průměr tří bodových analýz; *H₂O obsahy dopočteny na základě vyrovnání rozdílů nábojových bilancí; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi Cu+Zn+Ca+Co+Ni = 3 apfu.

Tabulka 8 Rentgenová prášková data tyrolitu z Mina Delfina

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs.}	<i>l</i> _{obs.}	<i>d</i> _{calc.}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs.}	<i>l</i> _{obs.}	<i>d</i> _{calc.}
2	0	0	13.656	100	13.642	1	0	4	2.546	<1	2.545
3	0	0	9.102	2	9.095	5	2	0	2.4800	7	2.4796
4	0	0	6.836	1	6.821	3	0	4	2.4056	<1	2.4039
5	0	0	5.457	1	5.457	-11	0	2	2.3721	<1	2.3705
-1	0	2	5.226	<1	5.226	-10	1	2	2.3309	<1	2.3313
-1	1	1	4.879	<1	4.884	4	0	4	2.3168	<1	2.3160
1	1	1	4.775	<1	4.772	12	0	0	2.2730	<1	2.2736
2	0	2	4.626	<1	4.632	-12	0	2	2.1952	<1	2.1986
6	0	0	4.551	2	4.547	8	2	0	2.1558	<1	2.1565
-3	1	1	4.437	<1	4.442	13	0	0	2.0992	1	2.0987
3	0	2	4.255	<1	4.252	-12	1	2	2.0446	<1	2.0449
3	1	1	4.196	<1	4.201	-11	1	3	2.0167	<1	2.0167
-4	1	1	4.123	<1	4.113	12	0	2	1.9810	<1	1.9821
-5	0	2	4.048	<1	4.052	14	0	0	1.9494	1	1.9488
5	1	0	3.897	2	3.897	-13	1	2	1.9213	<1	1.9219
-1	1	2	3.813	<1	3.810	2	2	4	1.8523	<1	1.8524
1	1	2	3.700	<1	3.705	3	3	0	1.8181	<1	1.8183
-3	1	2	3.634	<1	3.636	-14	1	2	1.8108	1	1.8107
6	1	0	3.523	<1	3.522	-5	3	1	1.7460	<1	1.7452
-4	1	2	3.467	<1	3.469	16	0	0	1.7055	<1	1.7052
8	0	0	3.411	7	3.410	-3	2	5	1.6691	<1	1.6687
-7	0	2	3.345	1	3.349	0	1	6	1.6493	<1	1.6493
7	1	0	3.192	<1	3.193	-2	3	3	1.6362	<1	1.6360
-6	1	2	3.072	<1	3.072	17	0	0	1.6054	<1	1.6049
7	1	1	2.957	1	2.957	6	0	6	1.5435	<1	1.5440
7	0	2	2.923	<1	2.924	18	0	0	1.5161	<1	1.5158
-8	1	1	2.893	2	2.891	14	0	4	1.4620	<1	1.4618
6	1	2	2.773	<1	2.776	8	3	3	1.4374	<1	1.4373
2	2	0	2.727	2	2.727	15	0	4	1.3990	<1	1.3991
-9	1	1	2.658	<1	2.659	-9	2	6	1.3874	<1	1.3873
-1	0	4	2.614	1	2.613	3	4	1	1.3598	<1	1.3600
4	1	3	2.587	<1	2.586						

Přiřazení jednotlivých pásů v experimentálně získaném spektru theisitu z Mina Delfina (tab. 4) je založeno na údajích Rosse (1974), Sieberta (1966), Nakamota (2009) a experimentálních studiích Drátovského a Karlíčka (1981), Frosta et al. (2009), Frosta, Bahfenne (2010a, b), Frosta et al. (2011, 2015), Chukanova (2014), Čejky et al. (2015), Bittarella et al. (2015) a Zhao et al. (2016).

Velmi intenzivní pás při 3482 cm⁻¹ s ramenem při 3247 cm⁻¹ byl přiřazen valenčním vibracím v OH hydroxylových skupin. Libowitzkyho (1999) empirický vztah umožňuje odvodit přibližné délky vodíkových vazeb O-H×××O, pohybujících se v rozmezí od 2.88 do 2.73 Å. Přítomnost molekulární vody nelze z Ramanova spektra odvodit, protože pás příslušející deformační vibraci $\nu_2(\delta)$ H₂O nebyl pozorován. Slabý pás při 1584 cm⁻¹ by mohl signalizovat přítomnost adsorbované či velmi slabě vázané vody, ale spíše spolu se slabými pásy při 1452 a 1366 cm⁻¹ jde o vyšší harmonické nebo kombinační pásy. Široké pásy při 971 a 930 cm⁻¹ souvisejí s trojnásobně degenerovanými antisymetrickými vibracemi ν_3 (AsO₄)³⁻.

Symetrické valenční vibraci ν_1 (AsO₄)³⁻ je přiřazen velmi intenzivní pás při 839 s ramenem při 792 cm⁻¹. Pás při 697 lze přiřadit valenčním vibracím Sb-O, pásy při 594, 541, 538, 515, 505 a 493 cm⁻¹ valenčním a deformačním vibracím Sb-O, Cu-O, Cu-OH a Zn-O a Zn-OH. Pásy při 470, 426, 424 a 394 přísluší trojnásobně degenerované deformační vibraci $\nu_4(\delta)$ (AsO₄)³⁻ a pásy při 376, 368, 335 a 320 cm⁻¹ dvojnásobně degenerované deformační vibraci $\nu_2(\delta)$ (AsO₄)³⁻. V druhém případě může docházet ke koincidenci (překrývání) s valenčními a deformačními vibracemi Sb-O, Cu-(O,OH) a Zn-(O,OH). Pásy při 282, 263, 243, 229, 198, 179, 157, 121, 109, 95, 84 a 75 byly přiřazeny deformačním vibracím O-Cu-O, O-Zn-O, O-Cu-OH, O-Zn-OH a mřížkovým modům.

Sabelliit

Sabelliit byl ve studovaném materiálu nejdříve zjištěn jen pomocí rentgenových práškových dat jako minoritní příměs v některých agregátech theisitu; po systematickém výzkumu vzorků byly ojediněle zjištěny i nevelké prostorové polokulovité a radiálně paprscité, světle modré, perleťově lesklé agregáty o velikosti do 1 mm (obr. 10 a 11) makro- i mikroskopicky neodlišitelné od theisitu,

ve kterých tato vzácná minerální fáze převažovala. Při mikroskopickém výzkumu bylo zjištěno, že sabelliit vytváří tenké tabulkovité krystaly o délce do 50 μm , které narůstají na starší agregáty theisitu (obr. 12).

Rentgenová prášková data sabelliitu z dolu Mina Delfina (tab. 5) odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi (Olmi et al. 1995b) i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury publikované v práci Olmiho et al. (1995a); vzhledem k minimálnímu množství materiálu dostupného pro analýzu, zřetelné přednostní orientaci dané dokonalou štěpností minerálu i příměsí theisitu byla v experimentálním záznamu identifikována jen difrakční maxima s vyšší relativní intenzitou. Zpřesněné parametry základní cely sabelliitu z Mina Delfina jsou v tabulce 6 porovnány s publikovanými údaji pro tuto minerální fázi. Pokusy o získání Ramanova spektra sabelliitu nebyly úspěšné kvůli velmi výrazné fluorescenci pozorované při experimentech.

Pro chemické složení sabelliitu (tab. 7) jsou charakteristické obsahy Cu, Zn, As a Sb odpovídající vzorci $(\text{Cu,Zn})_2\text{Zn}(\text{AsO}_4)_2(\text{SbO}_4)(\text{OH})_3$ navrženému Olmim et al. (1995a); v kationtu byly vedle dominantní Cu (1.82 - 1.85 *apfu*) a Zn (1.11-1.15 *apfu*) zjištěny i minoritní obsahy Ni (do 0.03 *apfu*), Co a Ca (lokálně do 0.01 *apfu*). V aniontových pozicích vystupují As (0.70 - 0.73 *apfu*) a Sb (0.18 - 0.19 *apfu*), doprovázené minoritním Si (kolem 0.05 *apfu*) a P (do 0.01 *apfu*). Empirický vzorec sabelliitu z dolu Mina Delfina (průměr tří bodových analýz) lze na základě sumy kationtů $(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Ca}+\text{Co}+\text{Ni}) = 3$ *apfu* vyjádřit jako $(\text{Cu}_{1.83}\text{Zn}_{0.14}\text{Ni}_{0.03})_{\Sigma 2.00}\text{Zn}_{1.00}[(\text{AsO}_4)_{0.72}(\text{SbO}_4)_{0.19}(\text{SiO}_4)_{0.05}(\text{PO}_4)_{0.01}]_{\Sigma 0.97}(\text{OH})_{3.15}$.

Tyrolit

Tyrolit se na lokalitě Mina Delfina vyskytuje v podobě smaragdově zelených až modrozelených, radiálních a vějířovitých agregátů, tvořených částečně průhlednými lupenitými krystaly do velikosti 1 cm (obr. 13), vzácněji byl zjištěn také jako tenké tabulkovité průhledné krystaly světle zelenomodré barvy o velikosti do 1 mm, které narůstají v dutinách na krystaly dolomitu (obr. 14). Spolu s tyrolitem se v dutinách kalcitu vyskytují shluky diamantově lesklých, intenzivně modrých tabulkovitých krystalů azuritu o velikosti do 2.5 mm (obr. 15 a 16).

Rentgenová prášková data tyrolitu z dolu Mina Delfina (tab. 8) odpovídají údajům publikovaným pro tento mi-



Obr. 13 Radiální agregáty smaragdově zeleného tyrolitu, šířka záběru 9 mm. Foto L. Vrtiška.



Obr. 14 Tabulkovité průhledné krystaly tyrolitu narůstající na krystaly dolomitu, šířka záběru 2.5 mm. Foto L. Vrtiška.



Obr. 15 Shluk sytě modrých tabulkovitých krystalů azuritu, šířka záběru 4 mm. Foto L. Vrtiška.

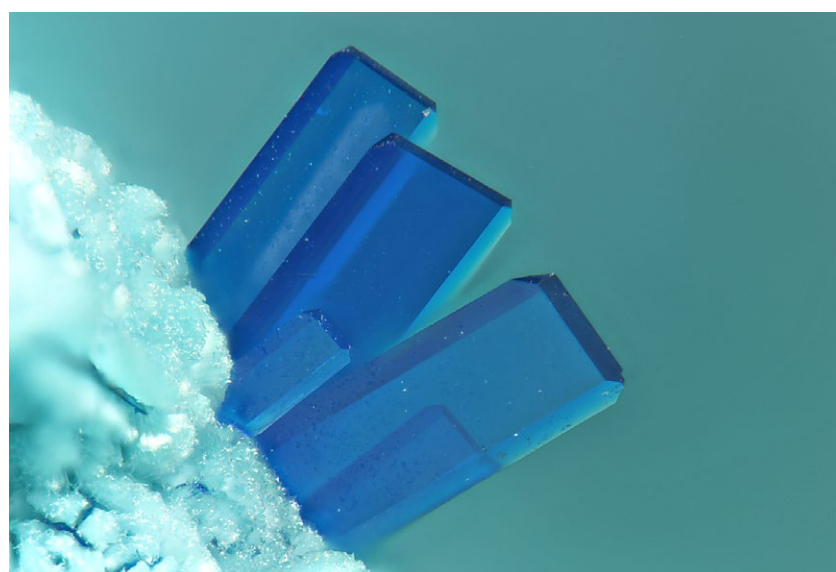
Tabulka 9 Parametry základní cely tyrolitu pro monoklinickou prostorovou grupu $P2_1/c$.

	tato práce	Krivovichev et al. (2006)	Števko et al. (2011)
a [Å]	27.557(3)	27.562(3)	27.543(3)
b [Å]	5.5672(7)	5.5684(7)	5.5681(6)
c [Å]	10.465(1)	10.4662(15)	10.4763(9)
β [°]	98.07(5)	98.074(11)	98.009(9)
V [Å ³]	1589.5(3)	1590.3(3)	1591.02(3)

Tabulka 10 Chemické složení tyrolitu z Mina Delfina (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6
CaO	7.67	7.68	7.76	7.65	7.58	7.70	7.67
CuO	42.23	41.58	43.26	42.01	42.37	43.04	41.12
ZnO	0.93	0.96	1.28	1.02	0.78	0.69	0.82
SiO ₂	0.09	0.23	0.05	0.10	0.05	0.10	0.00
As ₂ O ₅	27.71	28.08	27.99	28.67	26.89	28.36	26.28
P ₂ O ₅	0.04	0.09	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00
SO ₃	0.19	0.38	0.26	0.21	0.14	0.10	0.06
*H ₂ O	16.68	16.49	17.14	16.63	16.64	16.87	16.30
*CO ₂	2.90	2.22	3.28	2.25	3.42	2.75	3.46
total	98.43	97.69	101.03	98.59	97.86	99.69	95.70
Ca	2.217	2.243	2.180	2.216	2.196	2.199	2.266
Cu	8.599	8.564	8.572	8.581	8.648	8.664	8.567
Zn	0.184	0.193	0.248	0.203	0.156	0.136	0.167
Σ	11.000	11.000	11.000	11.000	11.000	11.000	11.000
Si	0.024	0.062	0.014	0.028	0.013	0.027	0.000
As	3.906	4.003	3.839	4.053	3.799	3.952	3.790
P	0.008	0.021	0.000	0.013	0.000	0.017	0.000
S	0.038	0.077	0.051	0.043	0.028	0.019	0.012
Σ	3.977	4.162	3.904	4.137	3.839	4.015	3.801
C	1.066	0.826	1.176	0.830	1.261	1.000	1.304
OH	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000
H ₂ O	11.000	11.000	11.000	11.000	11.000	11.000	11.000

Mean - průměr šesti bodových analýz; *H₂O obsahy dopočteny na základě teoretického obsahu 8 molekul OH a 12 molekul H₂O v ideálním vzorci tyrolitu. *Obsahy CO₂ dopočteny na základě vyrovnání rozdílů nábojových bilancí; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi Ca+Cu+Zn = 11 *apfu*.



Obr. 16 Shluk sytě modrých tabulkovitých krystalů azuritu, šířka záběru 1 mm. Foto L. Vrtiška.

nerální druh. Zpřesněné parametry základní cely tyrolitu jsou v tabulce 9 porovnány s publikovanými údaji pro tuto minerální fázi.

Při studiu chemického složení tyrolitu (tab. 10) bylo v kationtu zjištěno dominantní zastoupení Ca v rozmezí 2.18 - 2.27 *apfu* a Cu (8.56 - 8.66 *apfu*) a minoritní obsahy Zn v rozmezí 0.14 - 0.25 *apfu*. V aniontové části vzorce byly vedle dominantního As (3.79 - 4.05 *apfu*) zjištěny nevelké obsahy Si (do 0.03 *apfu*), obsahy S (do 0.04 *apfu*) a P (do 0.01 *apfu*). Empirický vzorec tyrolitu z dolu Mina Delfina (průměr šesti bodových analýz) lze na bázi sumy kationtů (Ca+Cu+Zn) = 11 *apfu* vyjádřit jako $(Ca_{2.22}Cu_{8.60}Zn_{0.18})_{\Sigma 11.00}[(AsO_4)_{3.91}(SO_4)_{0.04}(SiO_4)_{0.02}(PO_4)_{0.01}]_{\Sigma 3.98}(CO_3)_{1.07}(OH)_8 \cdot 11H_2O$.

Ramanovo spektrum tyrolitu z dolu Mina Delfina (obr. 17) je blízké, ale nikoliv identické se spektry uváděnými pro tyrolit z lokalit Brixlegg, Tyrolsko, Rakousko (Klopprogge, Frost 2000), Penamellera, Španělsko (RRUFF R050571), Tyrolsko, Rakousko (RRUFF R05231) a Lovelock mine, Bolivia, Cottonwood Canyon, Churchill County, Nevada, USA (RRUFF R060264). Porovnání se spektry uváděnými pro tyrolit je komplikováno tím, že většina vzorků popisovaných jako tyrolit z lokalit v ČR, SR, Rakousku i USA svými obsahy sulfátového aniontu (J. Sejkora, *nepublikovaná data*) spíše koresponduje s nově definovaným minerálním druhem - tangdanitem s ideálním vzorcem $Ca_2Cu_9(AsO_4)_4(SO_4)_{0.5}(OH)_9 \cdot 9H_2O$ (Ma et al. 2014). Kvantitativní chemická data odpovídající karbonátem dominantnímu tyrolitu ($Ca_2Cu_9(AsO_4)_4(CO_3)(OH)_8 \cdot 11H_2O$ - Krivovichev et al. 2006) jsou uvedena jen pro vzorky z lokality Penamellera, Španělsko (RRUFF R050571). Infračervená spektra pro chemicky definovaný tyrolit i tangdanit z lokality Farbiště na Slovensku uvádí Števko et al. (2011).

Tyrolit s ideálním vzorcem $Ca_2Cu_9(AsO_4)_4(CO_3)(OH)_8 \cdot 11H_2O$ obsahuje ve své struktuře, vedle kationtů Cu²⁺ a Ca²⁺, také AsO₄³⁻, CO₃²⁻, OH⁻ a molekulární vodu (Krivovichev et al. 2006). Studovaný materiál z Mina Delfina svými velmi nízkými obsahy sulfátového aniontu velmi dobře odpovídá karbonátem dominantnímu tyrolitu. Experimentálně získané Ramanovo spektrum tyrolitu z Mina Delfina (tab. 11) bylo interpretováno zejména na základě prací Nakamoto (2009), Klopprogga a Frosta (2000),

Števková et al. (2011), Čejky et al. (2015), Frosta et al. (2015) a Chukanova (2014).

Volným tetraedrům (AsO_4)³⁻ (symetrie T_d) přísluší fundamentální vibrace: ν_1 (A_1) symetrická valenční vibrace, ν_2 (δ) (E) dvojnásobně degenerovaná deformační vibrace, ν_3 (F_2) trojnásobně degenerovaná antisymetrická valenční vibrace, a ν_4 (δ) (F_2) trojnásobně degenerovaná deformační vibrace. Všechny vibrace jsou aktivní v Ramanově spektru, zatímco vibrace ν_3 a ν_4 jsou aktivní v infračerveném spektru. Snížení symetrie T_d způsobuje rozštěpení degenerovaných vibrací a aktivaci vibrací v infračerveném i Ramanově spektru (Nakamoto 2009). Volnému planárnímu (CO_3)²⁻ (symetrie D_{3h}) přísluší fundamentální vibrace: symetrická valenční vibrace ν_1 (A_1'), mimorovinná deformační vibrace ν_2 (δ) (A_2'), dvojnásobně degenerovaná antisymetrická valenční vibrace ν_3 (E') a dvojnásobně degenerovaná rovinná vibrace ν_2 (δ) (E'). Snížením symetrie dochází k aktivaci vibrací v infračerveném a Ramanově spektru a štěpení degenerovaných vibrací (Nakamoto 2009).

Slabý pás při 3487 cm^{-1} byl přiřazen v OH valenční vibraci hydroxylových iontů, další slabé pásy při 3376 a 3036 cm^{-1} v OH valenčním vibracím molekul vody. Podle Libowitzkyho (1999) lze odvodit přibližné délky vodíkových vazeb O-H...O ve struktuře tyrolitu v rozmezí 2.88 - 2.67 Å. Velmi slabé pásy při 2939 a 2842 cm^{-1} často se ve spektrech vyskytující, mohou sice rovněž souviset s v OH vodíkovými vazbami vázaných hydroxylů, ale bývají způsobeny přítomností organických nečistot.

Deformační vibraci molekul vody $\nu_2(\delta)$ H_2O přísluší velmi slabý široký pás při 1600 cm^{-1} , zatímco velmi slabé široké pásy při 1445, 1376 a 1348 cm^{-1} jsou spojeny s dvojnásobně degenerovanými antisymetrickými valenčními vibracemi ν_3 (CO_3)²⁻. Částečnou koincidenci $\nu_2(\delta)$ H_2O a ν_3 (CO_3)²⁻ vibrací nelze vyloučit.

Pásy při 1100 cm^{-1} a 1071 cm^{-1} lze přiřadit k symetrickým valenčním vibracím ν_1 (CO_3)²⁻. Pásy při 1043 a 1030 cm^{-1} souvisí s deformačními vibracemi δ Cu-OH, zatímco pásy při 945, 919 a 886 cm^{-1} byly přiřazeny k trojnásobně degenerovaným antisymetrickým vibracím ν_3 (AsO_4)³⁻ s pravděpodobným překrýváním s deformačními vibracemi δ Cu-OH, a velmi intenzivní pásy při 844 a 806 cm^{-1} a intenzivní pás při 856 cm^{-1} k symetrickým valenčním vibracím ν_1 (AsO_4)³⁻. Pozorované počty těchto pásů signalizují přítomnost symetricky neekvivalentních (AsO_4)³⁻ skupin, což je v souladu s dvěma neekvivalentními As pozicemi, zjištěnými Krivovichevem et al. (2006) při

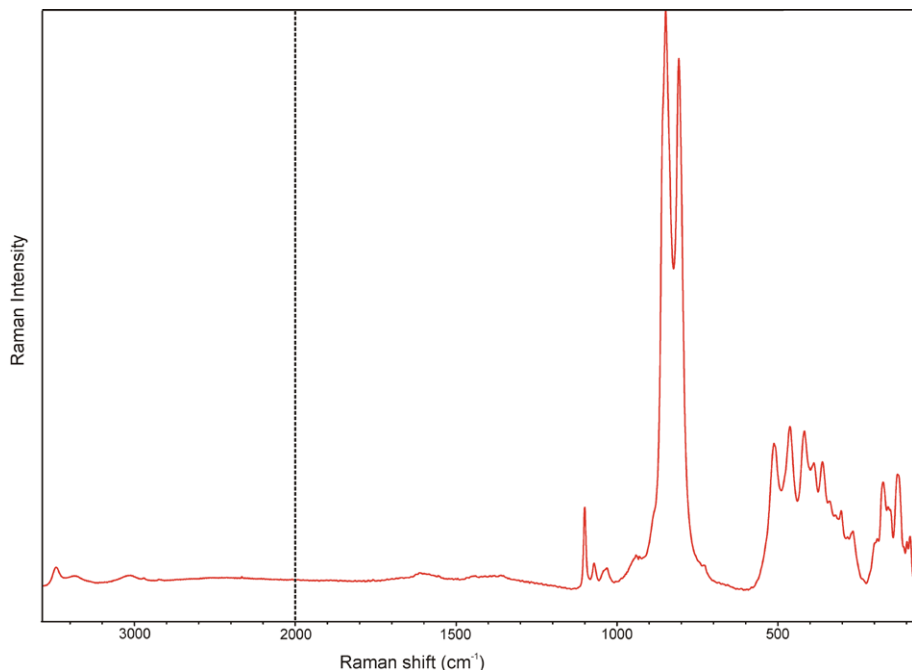
Tabulka 11 Interpretace Raman spektra tyrolitu z Mina Delfina

pozice pološířka	I_{rel}	1*	pravděpodobné přiřazení
3487	52	3.7	3470 vw valenční vibrace v OH
3376	172	2.2	3364 vw
3036	150	1.6	3045 vw valenční vibrace v OH v molekulách H_2O
2939	16	0.3	
2842	27	0.2	
1600	139	2.1	valenční vibrace δ H_2O
1445	43	0.7	
1376	74	0.7	antisymetrické valenční vibrace ν_3 (CO_3) ²⁻
1348	219	1.2	
1100	9	16.0	
1071	14	4.1	symetrické valenční vibrace ν_1 (CO_3) ²⁻
1043	18	1.8	1048 vw
1030	17	2.5	1023 vw deformační vibrace δ Cu-OH
945	25	3.2	968 vw
919	28	2.4	antisymetrické valenční vibrace ν_3 (AsO_4) ³⁻
886	24	9.8	887 sh
856	20	41.1	mimorovinná deformační vibrace ν_2 (δ) (CO_3) ²⁻
844	31	79.7	845 vs symetrické valenční vibrace ν_1 (AsO_4) ³⁻
806	26	100.0	797 vs
511	36	27.8	500 wm valenční a deformační vibrace Cu-(O,OH)
484	17	4.0	
462	31	27.1	461 w deformační vibrace ν_4 (AsO_4) ³⁻
418	30	26.1	410 sh
388	28	18.4	381 m
360	22	18.9	361 m deformační vibrace ν_2 (AsO_4) ³⁻
338	24	11.6	
318	21	8.7	
302	15	9.4	
285	19	5.5	
266	23	8.7	215 w
199	17	7.5	203 sh valenční a deformační vibrace Cu-OH, O-(Cu, Ca)-OH, O-Cu-O a mřížkové módy
190	7	3.3	190 sh
174	18	18.3	164 sh
154	22	13.8	151 s
147	7	3.3	
131	13	14.4	
121	16	17.1	
107	8	4.4	
98	9	7.8	
88	10	10.7	
72	8	10.2	

Pozice a pološířka pásů jsou uvedeny v cm^{-1} ; I_{rel} odvozeno z výšky pásů při dekonvoluci spektra; 1* - tyrolit, RRUFF 50571, Penamellera (Španělsko).

studiu krystalové struktury tyrolitu. Překrývání ν_1 (AsO_4)³⁻ s mimorovinnými deformačními vibracemi $\nu_2(\delta)$ (CO_3)²⁻ nelze vyloučit.

Středně intenzivní pás při 511 cm^{-1} může být přiřazen valenčním a deformačním vibracím Cu-O a Cu-OH. Pásy při 462 a 418 cm^{-1} spolu s pásem při 484 cm^{-1} jsou přiřazeny trojnásobně degenerované deformační vibraci $\nu_4(\delta)$ (AsO_4)³⁻ a pásy při 388, 360 a 338 cm^{-1} dvojnásobně degenerované deformační vibraci $\nu_2(\delta)$ (AsO_4)³⁻. Pásy střední intenzity při 318, 302, 285, 266, 199, 190, 174, 154, 147, 131, 121, 107, 98, 88, a 72 cm^{-1} lze přiřadit valenčním a deformačním vibracím Cu-OH, O-(Cu, Ca)-OH, O-Cu-O a mřížkovým módům.



Obr. 17 Ramanovo spektrum tyrolitu z Mina Delfina.

Závěr

Vznik nově zjištěného výskytu theisitu a doprovodného sabelliitu a tyrolitu z dolu Mina Delfina je vázán na procesy *in-situ* zvětvování sulfidů Cu a Zn - tennantitu a tetraedritu. Okolní horniny (převážně vápence) sloužily při vzniku těchto minerálů jako zdroj Ca. Přítomnost theisitu byla na této lokalitě patrně opomíjena pro jeho výraznou podobnost se zde známým tyrolitem, od kterého se makroskopicky jen nevýrazně odlišuje barvou. Dokladový materiál je uložen v mineralogické sbírce Národního muzea v Praze - Horních Počernicích.

Poděkování

Předložená práce vznikla za finanční podpory Grantové agentury ČR v rámci projektu 17-09161S. Poděkování za řadu připomínek zvyšujících odbornou úroveň práce patří recenzentům předložené práce.

Literatura

- BERNÁRDES GÓMEZ MJ, GUIADO DI MONTI JC (2000) La Mina Delfina. Přístup 1. srpna 2017 na adrese https://www.concejodecabrales.com/esp/articulos/mina_delfina.html
- BITTARELLO E, CÁMARA F, CIRIOTTI ME (2015) Ottensite, brizziite and mopungite from Pereta mine (Tuscany, Italy): new occurrences and crystal structure refinement of mopungite. *Mineral Petrol* 109: 431-442
- BLAS CORTINA, MA (1989) La Minería Prehistórica del cobre en las montañas astur-leonesas en Minería y metalurgia en las antiguas civilizaciones mediterráneas y europeas. I Coloquio Internacional Asociado, Madrid 143-153
- BONAZZI P, OLMI F (1989) Theisite from Forno (Alpi Apuane) and from Sa Duchessa (Sardinia), Italy. *N Jb Mineral Mh* 241-244
- BURNHAM CH W (1962) Lattice constant refinement. *Carnegie Inst Washington Year Book* 61: 132-135
- ČEJKA J, SEJKORA J, MACEK I, MALIKOVÁ R, WANG L, SCHOLZ R, XI W, FROST RL (2015) Raman and infrared study of turquoise minerals. *Spectrochim Acta A* 149: 273-182
- DRÁTOVSKÝ M, KARLÍČEK J (1981) Lithium and sodium antimonates. *Chemické Zvěsti* 35: 629-640
- FROST RL, BAHFENNE S (2010a) A review of the vibrational spectroscopies studies of arsenite, antimonite and antimonate minerals. *Appl Spectrosc Rev* 45: 101-129
- FROST RL, BAHFENNE S (2010b) Raman spectroscopic study of the antimonate mineral bottinoite $\text{Ni}[\text{Sb}_2(\text{OH})_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and in comparison with brandholzite $\text{Mg}[\text{Sb}^{5+}_2(\text{OH})_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *J Raman Spectrosc* 41: 1353-1356
- FROST RL, ČEJKA J, SEJKORA J, OZDÍN D, BAHFENNE S, KEEFFE EC (2009) Raman spectroscopic study of the antimonate mineral brandholzite $\text{Mg}[\text{Sb}_2(\text{OH})_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *J Raman Spectrosc* 40: 1907-1910
- FROST RL, RINTOUL L, BAHFENNE S (2011) Single crystal Raman spectroscopy of brandholzite $\text{Mg}[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and bottinoite $\text{Ni}[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and the polycrystalline Raman spectrum of mopungite $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. *J Raman Spectrosc* 42: 1147-1153
- FROST RL, SCHOLZ R, LÓPEZ A (2015) Raman and infrared spectroscopic characterization of the arsenate-bearing mineral tangdanite - and its comparison with the discredited mineral clinotyrolite. *J Raman Spectrosc* 46: 920-926
- CHUKANOV NV (2014) Infrared spectra of mineral species. Extended Library Vol.1, Springer Dordrecht
- KLOPPROGGE JT, FROST RL (2000) Raman microscopy study of tyrolite: A multi-anion arsenate mineral. *Appl Spectrosc* 54: 517-521
- KOLITSCH U, SLADE PG, TIEKINK ERT, PRING A (1999) The structure of antimonian dussertite and the role of antimony in oxysalt minerals. *Mineral Mag* 63: 17-26
- KRIVOVICHEV SV, CHERNYSCHEV DV, DOBELIN N, ARMBRUSTER T, KAHLBERG V, KAINDL R, TESSADRI R, KALTENHAUSER G (2006) Crystal chemistry and polytypism of tyrolite sample: Brixlegg, Schwaz, Tyrol, Austria. *Am Mineral* 91: 1378-1384
- LAUGIER J, BOCHU B (2004) LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray experiments. ENSP/Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Grenoble, France

- LIBOWITZKY E (1999) Correlation of O-H stretching frequencies and O-H...O hydrogen bond lengths in minerals. *Monatsh Chem* 130: 1047-1059
- MA Z, LI G, CHUKANOV NV, POIRIER G, SHI N (2014) Tangdinite, a new mineral species from the Yunan Province, China and the discreditation of clinotyrolite. *Mineral Mag* 78: 559-569
- NAKAMOTO K (2009) Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, Part A, Theory and applications in inorganic chemistry, Wiley Hoboken
- NUCHE R (Ed) (2002) Patrimonio Geológico de Asturias, Cantabria y País Vasco. Madrid 500
- O'BRIEN W (2016) Prehistoric Copper Mining in Europe, 5500-500 BC. *Archaeological Journal* 173(2): 358-359
- OLMI F, SABELLI C, TROSTI-FERRONI R (1995a) The crystal structure of sabelliite. *Eur J Mineral* 7: 1331-1338
- OLMI F, SANTUCCI A, TROSTI-FERRONI R (1995b) Sabelliite, a new copper-zinc arsenate-antimonate mineral from Sardinia, Italy. *Eur J Mineral* 7: 1325-1330
- ONDRUŠ P (1993) ZDS - A computer program for analysis of X-ray powder diffraction patterns. *Materials Science Forum*, 133-136, 297-300, EPDIC-2. Enchede
- POUCHOU JL, PICOIR F (1985) "PAP" ($\rho\rho Z$) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis* (J. T. Armstrong, ed.). San Francisco Press, San Francisco, pp 104-106
- ROSS SD (1974) Phosphates and other oxy-anions of Group V. In: *The infrared spectra of minerals* (v.C. Farmer, ed.), The Mineralogical Society London
- SIEBERT H (1966) *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*, Springer Berlin
- ŠTEVKO M, SEJKORA J, BAČÍK P (2011) Mineralogy and origin of supergene mineralization at the Farbište ore occurrence near Poniky, central Slovakia. *J Geosci* 56: 273-298
- TERENTE LMR, CABAL CL, CLAVEROL MG (2006): Los registros mineros para sustancias metálicas en Asturias. *Trabajos de Geología* 26: 19-55
- VVAA (1994) *Revista de Minerales y Yacimientos de España*. Bocamina, Grupo Mineralogista de Madrid 0: 50
- WELLS AF (1986) *Structural inorganic chemistry*. Clarendon Press Oxford
- WILLIAMS SA (1982) Theisite, a new mineral from Colorado, *Mineral Mag* 46: 49-50
- 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
- ZHAO X, MEI D, XU J, WU Y (2016) $ASb_2(SO_4)_2(PO_4)$ ($A=H_3O^+$, K, Rb): Layered structure containing ordered sulfate and phosphate anions. *Zeits Allgem Anorg Chem* 642: 343-349