

# REE-bohatý zálesiit z Bělovi u Náchoda (Česká republika)

## REE-rich zálesiite from Běloves near Náchod (Czech Republic)

JIRÍ SEJKORA\*, PAVEL ŠKÁCHA A JIRÍ ČEJKA

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

SEJKORA J, ŠKÁCHA P, ČEJKA J (2019) REE-bohatý zálesiit z Bělovi u Náchoda (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 27(2): 297-303 ISSN 2570-7337

### Abstract

A rare Cu-Ca arsenate - mineral zálesiite, was found in the material from the abandoned quarry at Běloves near Náchod, eastern Bohemia, Czech Republic. It occurs there as light green crystalline aggregates up to 1.5 mm in size formed by tiny acicular crystals up to 0.3 mm in length. It is hexagonal, space group  $P6_3/m$ , the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data are:  $a$  13.598(2),  $c$  5.895(2) Å, and  $V$  944.0(3) Å<sup>3</sup>. Chemical analyses of zálesiite correspond to the empirical formula  $\text{Ca}_{0.59}(\text{Y}_{0.18}\text{Nd}_{0.08}\text{La}_{0.04}\text{Sm}_{0.03}\text{Gd}_{0.03}\text{Dy}_{0.03}\text{Pr}_{0.02}\text{Ce}_{0.01}\text{Eu}_{0.01}\text{Tb}_{0.01}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.01})_{\Sigma 0.43}\text{Bi}_{0.15}\text{Cu}_{5.75}[(\text{AsO}_4)_{2.26}(\text{AsO}_3\text{OH})_{0.65}(\text{SiO}_4)_{0.07}(\text{PO}_4)_{0.02}\Sigma_{3.00}(\text{OH})_{6.00}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  on the basis of  $\text{As}+\text{Si}+\text{P} = 3$  apfu. The Raman spectrum of studied zálesiite and its tentative interpretation are given.

**Key words:** zálesiite, X-ray powder data, chemical composition, Raman spectroscopy, Běloves near Náchod, Czech Republic

Obdrženo 4. 9. 2019; přijato 8. 11. 2019

### Úvod

Chemické složení minerálů skupiny mixitu lze vyjádřit obecným vzorcem  $\text{ACu}_6(\text{TO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Na základě obsazení A- a T- pozic obecného vzorce jsou pak definovány jednotlivé minerální druhy této skupiny (tab. 1). Zejména v A-pozici strukturního vzorce je možná široká izomorfie - zjištěny zde byly obsahy Bi, Al, Y a REE, Ca, Pb a menší míře i Fe a dalších prvků, v aniontové T-pozici se izomorfne zastupují především As a P a v menší míře i Si a další prvky (Olmí et al. 1991).

Ca-As dominantní člen skupiny mixitu popsali jako nový minerál zálesiit Sejkora et al. (1999) z materiálu z křemenného tělesa ve štole 2 na opuštěném uranovém ložisku Zálesí v Rychlebských horách. Výskyt REE-bohatého zálesiitu v Bělovi u Náchoda, který je námětem tohoto příspěvku, je teprve druhým nálezem tohoto minerálního druhu v České republice, přestože zálesiit už byl nalezen na více než devadesáti lokalitách v celém světě (www.mindat.org).

### Geologické a mineralogické poměry na lokalitě Běloves u Náchoda

Opuštěný Jiráskův lom, který se nachází 1 km jihovýchodně od Bělovi u Náchoda (východní Čechy), je známou lokalitou minerálů již od počátku 20. století. Vyhledávací práce na rudní minerály (pravděpodobně měděné zrudnění) v okolí této lokality jsou uváděny již v 17. století (Baudiss 1974). Těžba šterku v Jiráskově lomu probíhala od přelomu 19. a 20. století a skončila na konci 40. let 20. století. Na počátku 60. let 20. století zde byl proveden geologický průzkum pomocí rýh, šachtic a výlomu v kamenolomu, který zjistil pouze nevýznamný rozsah měděného zrudnění (Hošek 1964). To se podle tohoto

**Tabulka 1** Ideální obsazení strukturních pozic v minerálech skupiny mixitu

|                 | A  | T  |
|-----------------|----|----|
| agardit-(Ce)    | Ce | As |
| agardit-(La)    | La | As |
| agardit-(Nd)    | Nd | As |
| agardit-(Y)     | Y  | As |
| goudeyit        | Al | As |
| mixit           | Bi | As |
| plumboagardit   | Pb | As |
| zálesiit        | Ca | As |
| kalcioepetersit | Ca | P  |
| petersit-(Ce)   | Ce | P  |
| petersit-(La)   | La | P  |
| petersit-(Y)    | Y  | P  |

A, T - označení strukturních pozic ideálního vzorce  $\text{ACu}_6(\text{TO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

autora vyskytuje v cementační zóně v porfyru na křížení se dvěma poruchovými systémy v místech s největší cirkulací povrchových vod. Cementační zóna byla později vystavena oxidačním procesům, o čemž svědčí pestrá supergenní mineralizace vyskytující se v dutinách a na puklinách primárních minerálů.

V lomu byla těžena žíla biotitického žulového porfyru (Černý et al. 2003), některými autory označovaného také jako granodioritový porfyrit (Opletal, Domečka 1971). Lokalita se nachází v nejsevernějším výběžku orlicko-sněžnického krystalinika lužické oblasti. Směr žíly je severovýchod - jihozápad, sklon 40° k jihovýchodu, mocnost



**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 za použití programu NIS Elements AR verze 4.20.

Rentgenová prášková difrakční data byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým

**Tabulka 3** Parametry základní cely As-dominantních členů skupiny mixitu (pro hexagonální prostorovou grupu  $P6_3/m$ )

| <i>zálesit</i>       |                             | <i>a</i> [Å] | <i>c</i> [Å] | <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ] |
|----------------------|-----------------------------|--------------|--------------|----------------------------|
| Běloves              | tato práce                  | 13.598(2)    | 5.895(2)     | 944.0(3)                   |
| Zálesí               | Sejkora et al. (1999)       | 13.571(1)    | 5.880(1)     | 937.8(2)                   |
| Zálesí               | Čejka et al. (2011)         | 13.570(2)    | 5.887(2)     | 938.9(4)                   |
| Fuka mine            | Tanaka et al. (2009)        | 13.656(9)    | 5.850(4)     | 945(1)                     |
| S. Lucia             | Olimi et al. (1991)         | 13.631       | 5.906        | 950.8                      |
| S. Lucia             | Olimi et al. (1991)         | 13.615       | 5.900        | 946.4                      |
| S. Lucia             | Olimi et al. (1991)         | 13.641       | 5.898        | 946.4                      |
| S. Lucia             | Olimi et al. (1991)         | 13.625       | 5.903        | 949.2                      |
| M. Cidro             | Olimi et al. (1991)         | 13.650       | 5.915        | 953.6                      |
| M. Cidro             | Olimi et al. (1991)         | 13.613       | 5.899        | 946.4                      |
| S. Duchesa           | Olimi et al. (1991)         | 13.633       | 5.906        | 950.8                      |
| Setoda               | Aruga, Nakai (1985)         | 13.583(2)    | 5.895(1)     | 941.9(2)                   |
| <i>agardit-(Y)</i>   |                             |              |              |                            |
| Bou Skour            | Dietrich et al. (1969)      | 13.55(5)     | 5.87(2)      | 933(10)                    |
| Jáchymov             | Ondruš et al. (1997)        | 13.52(1)     | 5.86(1)      | 928                        |
| Medvědí              | Plášil et al. (2009)        | 13.552(1)    | 5.877(3)     | 934.7(4)                   |
| S. Lucia             | Olimi et al. (1991)         | 13.625       | 5.906        | 950.8                      |
| M. Cidro             | Olimi et al. (1991)         | 13.647       | 5.912        | 953.6                      |
| M. Cidro             | Olimi et al. (1991)         | 13.650       | 5.815        | 953.6                      |
| S. Duchesa           | Olimi et al. (1991)         | 13.618       | 5.900        | 947.8                      |
| S. Duchesa           | Olimi et al. (1991)         | 13.481       | 5.905        | 930                        |
| S. Duchesa           | Olimi et al. (1991)         | 13.623       | 5.902        | 947.8                      |
| S. Duchesa           | Olimi et al. (1991)         | 13.39        | 5.87         | 911.4                      |
| Jote West mine       | Morrison et al. (2013)      | 13.5059(5)   | 5.8903(2)    | 930.50(6)                  |
| <i>agardit-(Ce)</i>  |                             |              |              |                            |
| Clara mine           | Walenta, Theye (2004)       | 13.59(2)     | 5.89(1)      | 942.1                      |
| S. Lucia             | Olimi et al. (1991)         | 13.622       | 5.901        | 947.8                      |
| M. Cidro             | Olimi et al. (1991)         | 13.682       | 5.930        | 961.0                      |
| Clara mine           | Aksenov et al. (2018)       | 13.598(6)    | 5.594(3)     | 953.5(2)                   |
| Vrančice             | Sejkora et al. (2008)       | 13.564(3)    | 5.895(2)     | 939.3(4)                   |
| <i>agardit-(La)</i>  |                             |              |              |                            |
| S. Duchesa           | Olimi et al. (1991)         | 13.640       | 5.913        | 952.2                      |
| <i>agardit-(Nd)</i>  |                             |              |              |                            |
| Laurion              | Pekov et al. (2011)         | 13.548(8)    | 5.894(6)     | 937(2)                     |
| <i>mixit</i>         |                             |              |              |                            |
| Přísečnice           | Sejkora et al. (2019)       | 13.631(17)   | 5.9336(5)    | 955(1)                     |
| Krupka               | Sejkora et al. (2013)       | 13.631(1)    | 5.912(1)     | 951.3(1)                   |
| H. Slavkov           | Sejkora et al. (2006)       | 13.605(2)    | 5.909(1)     | 947.2                      |
| Jáchymov             | Frost et al. (2010)         | 13.620(1)    | 5.903(1)     | 948.2(2)                   |
| Smrkovec             | Sejkora et al. (1997)       | 13.6482(9)   | 5.9148(8)    | 954.1(1)                   |
| Smrkovec             | Frost et al. (2010)         | 13.637(1)    | 5.910(1)     | 951.8(2)                   |
| Cínovec              | Sejkora, Šrein (1996)       | 13.598(6)    | 5.916(6)     | 947(1)                     |
|                      | Mereiter, Preisinger (1986) | 13.646(2)    | 5.920(1)     | 954.7                      |
| <i>goudeyit</i>      |                             |              |              |                            |
| Majuba Hill mine     | Wise (1978)                 | 13.472(1)    | 5.902(4)     | 927.7                      |
| <i>plumboagardit</i> |                             |              |              |                            |
| Aitern Süd mine      | Walenta, Theye (2005)       | 13.77(2)     | 5.94(1)      | 975.4                      |

detektorem LynxEye za užití CuK $\alpha$  záření (40 kV, 40 mA). Práškové preparáty byly nanášeny v acetonové suspenzi na nosič zhotovený z monokrystalu křemíku a následně pak byla pořízena difrakční data ve step-scanning režimu (krok 0.01°, načítací čas 20 s/krok detektoru, celkový čas experimentu cca 38 hod.). Pozice a intenzity jednotlivých difrakčních maxim byly zpřesněny pomocí programu ZDS (Ondruš 1993) za užití profilové funkce Pearson VII. Mřížkové parametry byly zpřesněny metodou nejmenších

čtverců pomocí programu Burnhama (1962).

Chemické složení bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta, MU Brno, analytik J. Sejkora, R. Škoda), vlnově disperzní analýza, za podmínek: napětí 15 kV, proud 10 nA, průměr svazku 5  $\mu$ m, standardy a použité vlnové délky: albit (NaK $\alpha$ ), andalusit (AlK $\alpha$ ), andradit (FeK $\alpha$ ), bismut (BiM $\beta$ ), CePO $_4$  (CeL $\alpha$ ), DyPO $_4$  (DyL $\alpha$ ), ErPO $_4$  (ErL $\alpha$ ), EuPO $_4$  (EuL $\beta$ ), fluorapatit (PK $\alpha$ ), GdPO $_4$  (GdL $\beta$ ), HoPO $_4$  (HoL $\beta$ ), lammerit (CuL $\alpha$ , AsL $\alpha$ ), LaPO $_4$  (LaL $\alpha$ ), Mg $_2$ SiO $_4$  (MgK $\alpha$ ), NdPO $_4$  (NdL $\beta$ ), ortoklas (K $\alpha$ ), PrPO $_4$  (PrL $\beta$ ), SmPO $_4$  (SmL $\beta$ ), SrSO $_4$  (SK $\alpha$ ), TbPO $_4$  (TbL $\alpha$ ), topaz (FK $\alpha$ ), vanadinit (PbM $\alpha$ ), wollastonit (SiK $\alpha$ , Ca K $\alpha$ ), YAG (YL $\alpha$ ) a YbPO $_4$  (YbL $\alpha$ ). Obsahy měřených prvků, které nejsou uvedeny v tabulce, byly pod mezí detekce přístroje (cca 0.03 - 0.05 hm. %). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

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 50 - 4000 cm $^{-1}$ , doba expozice 10 s, celkový počet expozic 100, výkon laseru 1 mW, použitá apertura 50  $\mu$ m pinhole, velikost měřené stopy 2  $\mu$ m. Reprezentativní spektrum bylo vybráno ze setu spekter měřených na různých krystalech zálesíitu pro získání nejlepšího odstupu signálu od pozadí a minimálního rozsahu fluorescence. Možné termické poškození měřených bodů bylo sledováno pomocí vizuální kontroly povrchu vzorku po měření a případných změn spektra v průběhu měření. 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). Získaná spektra byla zpracována pomocí programu Omnic 9 (Thermo Scientific).

## Výsledky

Studovaný vzorek byl nalezen Miroslavem Blažkem v roce 2015. Zálesíit byl na lokalitě zjištěn velmi vzácně; vytváří na trhlině granodioritového porfyritu jemně krystalické agregáty světle zelené barvy s olivovým nádechem a perleťovým leskem o velikosti do 1.5 mm (obr. 1), které jsou tvořeny vějířovitě srůstajícími, velmi tenkými (1-3  $\mu$ m), průhlednými jehlicovitými krystaly se skelným leskem a délkou do 0.3 mm (obr. 2). Vystupuje v asociaci s rozpraskanými, světle zelenými agregáty rentgenamorfního Cu-silikátu (*chryzokol*).

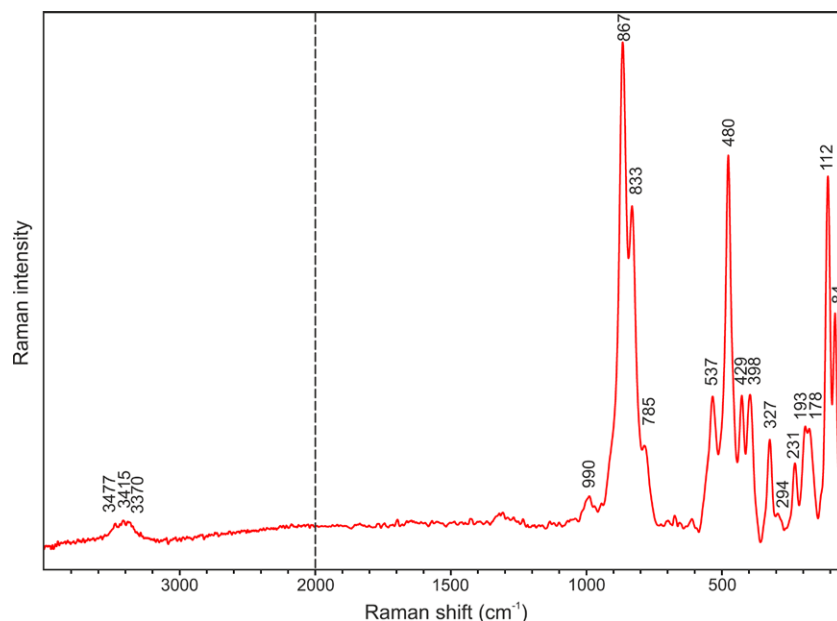
Rentgenová prášková data studovaného zálesíitu (tab. 2) odpovídají teoretickým hodnotám vypočteným z krystalové struktury publikovaným v práci Aruga, Nakai (1985); zjištěné intenzity jednotlivých difrakčních maxim jsou ovlivněny přednostní orientací vzorku a velmi malým množstvím materiálu dostupného pro studium. Zpřesněné parametry jeho základní cely jsou v tabulce 3 porovnány s publikovanými daty pro As-dominantní členy skupiny mixitu. Vzhledem k rozsahu izomorfie v A- (REE-Y, Ca, Pb apod.) a T-pozici obecného vzorce (As-P) nelze na základě rentgenových práškových dat ani zpřesněných mřížkových parametrů jednotlivě Bi-Ca-REE As-dominantní členy skupiny mixitu zcela jednoznačně rozlišit (Olimi et al. 1991; Sejkora, Šrein 1996; Plášil et al. 2009).

Chemické složení minerálů skupiny mixitu lze vyjádřit obecným vzorcem ACu $_6$ (TO $_4$ ) $_3$ (OH) $_6$ ·3H $_2$ O (Olimi et al. 1991). Ve strukturní pozici A studovaného minerálu z Bě-

**Tabulka 4** Chemické složení zálesíitu z Bělovsi

|                | mean   | 1      | 2      | 3      | 4      |
|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| CuO            | 44.32  | 44.57  | 44.65  | 43.68  | 44.36  |
| CaO            | 3.18   | 3.20   | 2.64   | 3.62   | 3.25   |
| Bi $_2$ O $_3$ | 3.29   | 3.40   | 4.04   | 2.61   | 3.13   |
| Y $_2$ O $_3$  | 1.95   | 1.97   | 2.05   | 1.85   | 1.95   |
| Ce $_2$ O $_3$ | 0.11   | 0.00   | 0.31   | 0.00   | 0.14   |
| Pr $_2$ O $_3$ | 0.26   | 0.32   | 0.20   | 0.29   | 0.24   |
| Nd $_2$ O $_3$ | 1.29   | 1.35   | 1.49   | 1.13   | 1.17   |
| Sm $_2$ O $_3$ | 0.41   | 0.46   | 0.43   | 0.30   | 0.47   |
| Eu $_2$ O $_3$ | 0.15   | 0.17   | 0.03   | 0.23   | 0.17   |
| Gd $_2$ O $_3$ | 0.54   | 0.43   | 0.47   | 0.69   | 0.58   |
| Tb $_2$ O $_3$ | 0.09   | 0.03   | 0.08   | 0.08   | 0.19   |
| Dy $_2$ O $_3$ | 0.45   | 0.42   | 0.47   | 0.42   | 0.48   |
| Ho $_2$ O $_3$ | 0.06   | 0.00   | 0.13   | 0.03   | 0.09   |
| Er $_2$ O $_3$ | 0.19   | 0.28   | 0.18   | 0.12   | 0.17   |
| Yb $_2$ O $_3$ | 0.11   | 0.09   | 0.08   | 0.13   | 0.15   |
| La $_2$ O $_3$ | 0.63   | 0.68   | 0.51   | 0.61   | 0.71   |
| As $_2$ O $_5$ | 32.37  | 32.42  | 32.11  | 32.67  | 32.28  |
| P $_2$ O $_5$  | 0.14   | 0.08   | 0.20   | 0.10   | 0.18   |
| SiO $_2$       | 0.41   | 0.40   | 0.49   | 0.36   | 0.39   |
| H $_2$ O*      | 11.03  | 10.91  | 11.02  | 11.28  | 10.93  |
| total          | 100.98 | 101.17 | 101.58 | 100.18 | 101.01 |
| Cu             | 5.754  | 5.799  | 5.799  | 5.647  | 5.771  |
| Ca             | 0.585  | 0.591  | 0.486  | 0.664  | 0.599  |
| Bi             | 0.146  | 0.151  | 0.179  | 0.115  | 0.139  |
| Y              | 0.179  | 0.181  | 0.187  | 0.169  | 0.179  |
| Ce             | 0.007  | 0.000  | 0.019  | 0.000  | 0.009  |
| Pr             | 0.016  | 0.020  | 0.012  | 0.018  | 0.015  |
| Nd             | 0.079  | 0.083  | 0.092  | 0.069  | 0.072  |
| Sm             | 0.025  | 0.027  | 0.026  | 0.017  | 0.028  |
| Eu             | 0.009  | 0.010  | 0.002  | 0.013  | 0.010  |
| Gd             | 0.031  | 0.024  | 0.027  | 0.039  | 0.033  |
| Tb             | 0.005  | 0.002  | 0.004  | 0.004  | 0.011  |
| Dy             | 0.025  | 0.023  | 0.026  | 0.023  | 0.026  |
| Ho             | 0.003  | 0.000  | 0.007  | 0.002  | 0.005  |
| Er             | 0.010  | 0.015  | 0.010  | 0.006  | 0.009  |
| Yb             | 0.006  | 0.005  | 0.004  | 0.007  | 0.008  |
| La             | 0.040  | 0.043  | 0.032  | 0.038  | 0.045  |
| $\Sigma$ Y+REE | 0.434  | 0.433  | 0.449  | 0.406  | 0.450  |
| AsO $_4$       | 2.257  | 2.383  | 2.254  | 2.049  | 2.345  |
| AsO $_3$ OH    | 0.652  | 0.536  | 0.633  | 0.875  | 0.561  |
| PO $_4$        | 0.021  | 0.012  | 0.030  | 0.015  | 0.026  |
| SiO $_4$       | 0.070  | 0.069  | 0.084  | 0.061  | 0.068  |
| OH             | 6      | 6      | 6      | 6      | 6      |
| H $_2$ O       | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      |

Mean - průměr čtyř bodových analýz; koeficienty empirických vzorců počítány na bázi As+P+Si = 3 apfu; H $_2$ O\* - obsah vypočtený na základě ideálního vzorce zálesíitu a vyrovnání nábojů (6 OH, 3 H $_2$ O a dopočtené OH ve skupině AsO $_3$ OH)



Obr. 3 Ramanovo spektrum zálesiitu z Bělouš u Náchoda (split u 2000  $\text{cm}^{-1}$ ).

lovsi (tab. 4) vždy převládá složka zálesiitová (0.49 - 0.66 *apfu* Ca) nad agarditovou (0.41 - 0.45 *apfu* Y+REE) a mixitovou (0.12 - 0.18 *apfu* Bi); obsahy plumboagarditové (Pb) a goudeyitové (Al) komponenty ve studovaném vzorku zjištěny nebyly. V aniontové *T* pozici vzorce je dominantní As doprovázený jen minoritními obsahy Si (do 0.08 *apfu*) a P (do 0.03 *apfu*); zastoupení hydrogenarsenátové komponenty dopočtené pro vyrovnání nábojů (Sejkora et al. 1999) se pohybuje v rozmezí 0.54 - 0.88 *pfu*. Empirický vzorec studovaného zálesiitu (průměr čtyř bodových analýz) lze na bázi  $\text{As}+\text{Si}+\text{P} = 3$  *apfu* vyjádřit jako  $\text{Ca}_{0.59}\text{Y}_{0.18}\text{Nd}_{0.08}\text{La}_{0.04}\text{Sm}_{0.03}\text{Gd}_{0.03}\text{Dy}_{0.03}\text{Pr}_{0.02}\text{Ce}_{0.01}\text{Eu}_{0.01}\text{Tb}_{0.01}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.01}\text{Bi}_{0.15}\text{Cu}_{5.75}[(\text{AsO}_4)_{4}^{2.26}(\text{AsO}_3\text{OH})_{0.65}(\text{SiO}_4)_{0.07}(\text{PO}_4)_{0.02}\text{S}_{3.00}(\text{OH})_{6.00} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Ramanovo spektrum studovaného vzorku (obr. 3) odpovídá v základních rysech publikovaným spektrům zálesiitu ze Zálesí (Čejka et al. 2011; R070455 - Lafuente et al. 2015) a dolu Hilarion v Řecku (R060228 - Lafuente et al. 2015). Zálesiit obsahuje vedle kationů  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Ca}^{2+}$  v krystalové struktuře (Aruga, Nakai 1985) anionty  $(\text{AsO}_4)^{3-}$ ,  $(\text{AsO}_3\text{OH})^2-$  a  $\text{OH}^-$  molekuly vody. Anion  $(\text{AsO}_4)^{3-}$  přísluší k bodové grupě  $T_d$ . Z hlediska klasifikace molekulárních vibrací se celková reprezentace redukuje na  $\Gamma = A_1 + E + 2F_2$ :  $\nu_1$  ( $A_1$ ) symetrická valenční vibrace,  $\nu_2$  ( $E$ ) dvojnásobně degenerovaná deformační vibrace,  $\nu_3$  ( $F_2$ ) trojnásobně degenerovaná antisymetrická valenční vibrace,  $\nu_4$  ( $F_2$ ) trojnásobně degenerovaná deformační vibrace. Všechny tyto vibrace jsou aktivní v Ramanově spektru, zatímco pouze  $\nu_3$  a  $\nu_4$  jsou aktivní také v infračerveném spektru. Snížení symetrie  $T_d$  vede až k aktivaci všech vibrací v Ramanově a infračerveném spektru a rozštěpení degenerovaných vibrací. Anion  $(\text{AsO}_3\text{OH})^2-$  přísluší k bodové grupě  $C_{3v}$ . Pro módy, týkající se As a O, se celková reprezentace redukuje na  $\Gamma = 3A_1 + 3E$ . V Ramanově i infračerveném spektru je předpokládána přítomnost šesti fundamentálních vibrací (Nakamoto 2009; Mielke, Ratajczak 1972; Keller 1971; Vansant et al. 1973; Čejka et al. 2011; Makreski et al. 2018).

Méně intenzivní Ramanovy pásy při 3477, 3415 a 3370  $\text{cm}^{-1}$  lze přiřadit k valenčním vibracím v OH vodíkovými vazbami vázaných molekul vody a hydroxylových iontů. Délka vodíkových vazeb  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  se pohybuje v rozmezí  $\sim 2.81 - 2.71$  Å (Libowitzky 1999). Čejka et al.

(2011) uvádějí v této oblasti pásy při 3457, 3351, 3124 a 3106  $\text{cm}^{-1}$ . Posledně uvedený pás byl jimi přiřazen v OH valenční vibraci  $(\text{AsO}_3\text{OH})^2-$ . V oblasti deformačních vibrací molekulární vody nebyly patrné žádné pásy, na rozdíl od velmi slabých pásů pozorovaných od 1200 do 1400  $\text{cm}^{-1}$ , které byly přiřazeny deformačním vibracím  $\delta$  As-OH, zatímco v citované práci v infračerveném spektru zálesiitu byly uvedeny četné pásy mezi 1780 - 2929  $\text{cm}^{-1}$ , přičemž ty nejvyšší byly přiřazeny k valenčním vibracím v OH v  $(\text{AsO}_3\text{OH})^2-$ , další pak k vyšším harmonickým a kombinačním pásům, popřípadě i k valenčním vibracím v OH v  $(\text{AsO}_3\text{OH})^2-$ .

Méně intenzivní pás při 990  $\text{cm}^{-1}$  lze přiřadit k libračnímu modu molekul vody nebo rovinné vibraci  $\delta$  As-OH. Čejka et al. (2011) uvádějí široký Ramanův pás při 1102  $\text{cm}^{-1}$ , pásy mezi 1125 - 992  $\text{cm}^{-1}$  (RRUFF - Lafuente et al. 2015) a infračervené pásy mezi 1238 - 992  $\text{cm}^{-1}$ , které jsou spojeny s rovinnou deformační vibrací  $\delta$  As-OH, ale připouští i možnost, že některé z nich mohou souviset s vyššími harmonickými a kombinačními pásy.

Velmi intenzivní pásům při 867 a 833  $\text{cm}^{-1}$  byla přiřazena symetrická valenční vibrace  $\nu_1$  ( $\text{AsO}_4$ )<sup>3-</sup>. V publikovaném Ramanově spektru (Čejka et al. 2011) jsou uvedeny středně intenzivní pás při 870 a velmi intenzivní pás 867  $\text{cm}^{-1}$  a další velmi intenzivní pás při 839 a 828  $\text{cm}^{-1}$ . V citované práci jsou první dva pásy přiřazeny rozštěpené trojnásobně degenerované antisymetrické valenční vibraci  $\nu_3$  ( $\text{AsO}_4$ )<sup>3-</sup>, zatímco další dva symetrické valenční vibraci  $\nu_1$  ( $\text{AsO}_4$ )<sup>3-</sup>, odpovídající infračerveným pásům ležícím při 888, 876, 825 a 798  $\text{cm}^{-1}$ . Se zřetelem k intenzitě pásů pozorovaných v této oblasti a celkovému charakteru spekter lze předpokládat, že může docházet k překrývání valenčních vibrací  $(\text{AsO}_4)^{3-}$ ,  $(\text{AsO}_3\text{OH})^2-$  popřípadě i deformační vibrace  $\delta$  As-OH (a  $\delta$  M-OH?) (např. Makreski et al. 2018). Méně intenzivní Ramanův pás při 785  $\text{cm}^{-1}$  je pravděpodobně spojen s libracemi vodíkovými vazbami vázaných molekul vody, nelze ale vyloučit i projevy trojnásobně degenerované vibrace  $\nu_3$  ( $\text{AsO}_4$ )<sup>3-</sup> a valenčních vibrací v As-OH.

Velmi slabé Ramanovy pásy v oblasti 740 - 570  $\text{cm}^{-1}$  přísluší valenčním vibracím v As-OH a libračním modům molekulární vody a hydroxylů. V publikovaných Ramanových spektrech byly zaznamenány pásy při 623  $\text{cm}^{-1}$

(Čejka et al. 2011) a 687 a 631  $\text{cm}^{-1}$  (RRUFF - Lafuente et al. 2015) a v infračerveném spektru (Čejka et al. 2011) při 694 a 631  $\text{cm}^{-1}$ , které byly přiřazeny překrývajícím se valenční vibraci v As-OH a libracím vodíkovými vazbami vázaných molekul vody.

Ramanův pás střední intenzity při 537  $\text{cm}^{-1}$  s rame-nem při 557  $\text{cm}^{-1}$  lze přiřadit k deformačním vibracím  $\delta$  As-OH a libracím molekulární vody a hydroxylů. Intenzivní Ramanův pás při 480  $\text{cm}^{-1}$  a pásy střední intenzity při 429, 398 a 327  $\text{cm}^{-1}$  přísluší překrývajícím se deformačním vibracím  $\nu_4$  ( $\delta$ ) ( $\text{AsO}_4$ )<sup>3-</sup>,  $\nu_2$  ( $\delta$ ) ( $\text{AsO}_4$ )<sup>3-</sup>,  $\nu_4$  ( $\delta$ ) ( $\text{AsO}_3\text{OH}$ )<sup>2-</sup> a  $\nu_2$  ( $\text{AsO}_3\text{OH}$ )<sup>2-</sup>. Slabé Ramanovy pásy při 294 a 231  $\text{cm}^{-1}$  byly přiřazeny k valenčním vibracím Cu-O a Ca-O a zbý-vající pásy při 93, 178, 134, 112 a 84  $\text{cm}^{-1}$  k mřížkovým modům. Tomu v podstatě odpovídají Ramanova spektra popsaná například Čejkou et al. (2011) a Makreskím et al. (2018).

## Závěr

V materiálu z lokality Běloves u Náchoda byl zjištěn výskyt arsenátu Cu a Ca se zvýšenými obsahy Y a REE - minerálu zálesiitu. Jde o druhý nález této vzácné minerální fáze v České republice. Vznik zálesiitu je vázán na zvětrávání primární Cu-As mineralizace lokality, zdrojem Ca, Y a REE byly okolní horniny, z kterých byly prvky uvolněny působením kyselých supergenních fluid.

## Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat Mgr. Radku Škodovi PhD. z Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity (Brno) za spolupráci při laboratorním výzkumu. Předložená práce vznikla za finanční podpory Grantové agentury ČR v rámci projektu 17-09161S.

## Literatura

- AKSENOV SM, CHUKANOV NV, GÖTTLICHER J, MÖCKEL S, VAR-LAMOV D, VAN KV, RASTSVETAEVA R K (2018) New insights into the crystal chemistry of agardite-(Ce): refinement of the crystal structure, hydrogen bonding, and epitaxial intergrowths with the Sb-analogue of auriacsite. *Phys Chem Mineral* 45(1): 39-50
- ARUGA A, NAKAI I (1985) Structure of Ca-rich agardite,  $(\text{Ca}_{0.40}\text{Y}_{0.31}\text{Fe}_{0.09}\text{Ce}_{0.06}\text{La}_{0.04}\text{Nd}_{0.01})\text{Cu}_{6.19}[(\text{AsO}_4)_{2.42}(\text{HAsO}_4)_{0.49}](\text{OH})_{6.38}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . *Acta Cryst C* 41 (2): 161-163
- BAUDIŠ J (1974) Dolování na Náchodsku. *Národohosp propagace Československa C* 11: 32-34
- BURNHAM CHW (1962) Lattice constant refinement. *Carne-gie Inst Washington Year Book* 61: 132-135
- ČEJKA J, SEJKORA J, PLÁŠIL J, KEEFFE EC, BAHFENNE S, PALMER SJ, FROST RL (2011) A Raman and infrared spectroscopic study of Ca<sup>2+</sup> dominant members of the mixite group from the Czech Republic. *J Raman Spectrosc* 42: 1154-1159
- ČERNÝ P, DOUBEK Z, VESELOVSKÝ Z (2003) Nerosty z Bělovsí u Náchoda - Jiráskova lomu. *Minerál* 11(6): 406-418
- DIETRICH JE, ORLIAC M, PERMINGEAT F (1969) L'agardite, une nouvelle espèce minérale et le problème du chlorite. *Bull Minéral* 92(5): 420-434
- DOUBEK Z (1996) Jiráskův lom a Dračí díra v Bělovsí u Náchoda. *Minerál* 4 (6): 381-384
- FROST RL, ČEJKA J, SEJKORA J, PLÁŠIL J, BAHFENNE S, PALMER SJ (2010) Raman spectroscopy of the mixite mineral  $\text{BiCu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  from the Czech Republic. *J Raman Spectrosc* 41: 566-570
- HOŠEK M (1964) K výskytům Cu-zrudení v magmatitech Podkrkonoší. *Čas Mineral Geol* 9(3): 261-266
- JANOTA L, KRAUS S (1938) Nerost ze skupiny domeykitové. *Věda přírodní* 14: 152
- KAŠPAR J (1942) Kuprit z Bělovsí u Náchoda. *Zpr Geol úst pro Čechy a Moravu* 18: 24-27
- KELLER P (1971) Die Kristallchemie der Phosphat- und Arsenatminerale unter besonderer Berücksichtigung der Kationen-Koordinationspolyeder und des Kristallwassers Teil I: Die Anionen der Phosphat- und Arsenatminerale. *N Jb Miner, Mh* 1971(11): 491-510
- 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*, Berlin, Germany, W. De Gruyter, 1-30
- LIBOWITZKY E (1999) Correlation of O-H stretching frequencies and O-H...O hydrogen bond lengths in minerals. *Monat Chem* 130(8): 1047-1059
- MAKRESKI P, TODOROV J, MAKRIEVSKI JV, PEJOV L, JOVANOVSKI G (2018) Vibrational spectra of the rare-occurring complex hydrogen arsenate minerals pharmacolite, picropharmacolite, and vladimirite: Dominance of Raman over IR spectroscopy to discriminate arsenate and hydrogen arsenate units. *J Raman Spectrosc* 49(4): 747-763
- MEREITER K, PREISINGER A (1986) Kristallstrukturdaten der Wismutminerale Atelestit, Mixit und Pucherit. *Oest Akad Wissen, math - naturwiss Kl* 123: 79-81
- MIELKE Z, RATAJCZAK H (1972) The force constants and vibrational frequencies of orthoarsenates. *Bulletin de l'Academie Polonaise des Sciences, Serie des sciences chimiques* 20(3): 285-270
- MORRISON SM, DOMANIK KJ, ORIGLIERI MJ, DOWNS RT (2013) Agardite-(Y),  $\text{Cu}^{2+}\text{Y}(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . *Acta Cryst E* 69(9): i61-i62
- NAKAMOTO K (2009) Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds Part A: Theory and applications in inorganic chemistry. John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey
- OLMI F, SABELLI C, TROSTI FERRONI R (1991) A contribution to the crystal chemistry of mixite group minerals from Sardinia (Italy). *N Jb Mineral, Mh* (1991): 487-499
- 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
- ONDRUŠ P, VESELOVSKÝ F, HLOUŠEK J, SKÁLA R, FRÝDA J, ČEJKA J, GABAŠOVÁ A (1997) Secondary minerals of the Jáchymov (Joachimsthal) ore district. *J Czech Geol Soc* 42: 3-76
- OPLETAL M, DOMEČKA K (1971) Přehledná geologická mapa Orlických hor, listy M-33 57-C-b, M-33-57-C-d, M-33-57-D-c. *Ústř Úst Geol*
- PADĚRA K (1947) Nerosty z Jiráskova lomu v Bělovsí. *Národohospodářská propagace Československa*, řada C, 11: 34-34
- PADĚRA K (1951) Revise nerostů ze skupiny domeykitu a algodonitu. *Rozpr Čes Akad Věd Umění Tř II* 61(4): 1-22
- PEKOV IV, CHUKANOV NV, ZADOV AE, VOUDOURIS P, MAGGANAS A, KATERINOPOULOS A (2011) Agardite-(Nd)  $\text{NdCu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  from the Hilarion Mine, Lavrion, Greece: mineral description and chemical relations with other members of the agardite-zalesiite solid-solution system. *J Geosci* 56(3): 249-255

- PETRASCHECK W (1903) Die Mineralquellen der Gegend von Náchod und Cudowa. Jahrb der k k geol Reichsanstalt 53(3): 459-472
- PETRASCHECK W (1909) Über permische Kupfererze Nordostböhmens. Verhdl k k geol Reichsanstalt 185: 283-293
- PLÁŠIL J, SEJKORA J, ČEJKA J, ŠKÁCHA P, GOLIÁŠ V (2009) Supergene mineralization of the Medvědn uranium deposit, Krkonoše Mountains, Czech Republic. J Geosci 54: 15-56
- POUCHOU JL, PICOIR F (1985) "PAP" ( $\phi\rho Z$ ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.). San Francisco Press, San Francisco, 104-106
- ROSICKÝ V (1905) O rudonosných břidlách českého severovýchodu. Živa 15: 157-158
- ROSICKÝ V (1906) Úvahy o vzniku měďnatých rud českého Podkrkonoší. Rozpr Čs Akad Vědy Slovesn Umění, tř mat - přír 15 (37): 1-60
- SEJKORA J, GABAŠOVÁ A, NOVOTNÁ M (1997) Mixit ze Smrkovce u Mariánských Lázní. Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 4-5: 185-187
- SEJKORA J, ONDRUŠ P, FIKAR M, VESELOVSKÝ F, MACH Z, GABAŠOVÁ A, ŠKODA R, BERAN P (2006) Supergene minerals at the Huber stock and Schnöd stock deposits, Krásno ore district, the Slavkovský les area, Czech Republic. J Czech Geol Soc 51: 57-101
- SEJKORA J, PAULIŠ P, GRAMBLIČKA R, MALÍKOVÁ R, POUR O, DOLNÍČEK Z, ULMANOVÁ J, VRTIŠKA L (2019) Nově zjištěná Bi-Co-Ni-As-U-V mineralizace přísečnického rudního revíru v Krušných horách (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 27(1): 1-37
- SEJKORA J, PAULIŠ P, MALÍKOVÁ R, ZEMAN M, KRTEK V (2013) Supergenní minerály As ze štoly č. 2 Preisselberg, rudní revír Krupka (Česká republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 21: 201-209
- SEJKORA J, ŘÍDKOŠIL T, ŠREIN V (1999) Zálesíte, a new mineral of the mixite group, from Zálesí, Rychlebské hory Mts., Czech Republic. N Jb Mineral, Abh 175(2): 105-124
- SEJKORA J, ŠREIN V (1996) Příspěvek ke krystalochemii mixitu z lokalit Českého masívu. Zpr geol výzk v r 1995: 153-155
- SEJKORA J, TOEGEL V, PAULIŠ P (2008) Agardit-(Ce) ze supergenní zóny ložiska Vrančice u Příbrami (Česká republika). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha) 16(2): 217-220
- SLÁNSKÝ E (1961) Mineralogický posudek z lokality Běloves u Náchoda. MS Geofond
- TANAKA T, MINAKAWA T, KUSACHI I, TANABE M (2009) Bi-bearing and REE-free zálesíte from the Fuka mine, Okayama Prefecture, Japan. J mineral petrolog sci 104(3): 164-167
- TUČEK K (1943) Erythrin z Bělovsi u Náchoda. Rozpr Čes Akad Věd Umění, Tř II 53(11): 1-5
- VANSANT FK, VAN DER VEKEN BJ, DESSEYN HO (1973) Vibrational analysis of arsenic acid and its anions I. Description of the Raman spectra. J Mol Struct 15: 425-437
- VEJLUPEK Z (1990) Geologická mapa ČR, 1 : 50 000, list 04-33 Náchod. ÚUG, Praha
- VRTIŠKA L, ŠTEVKO M, SEJKORA J, MALÍKOVÁ R (2016) Gilmarit, triklinický  $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$ , z Bělovsi u Náchoda - první výskyt v České republice. Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz 24(2): 230-233
- WALENTA K, THEYE T (2004) Agardit-(Ce) von der Grube Clara im mittleren Schwarzwald. Aufschluss 55: 17-23
- WALENTA K, THEYE T (2005) Plumboagardite, a new mineral of the mixite group from an occurrence in the Southern Black Forest, Germany. N Jb Mineral, Abh 181(3): 219-222
- WISE WS (1978) Parnauite and goudeyite, two new copper arsenate minerals from the Majuba Hill Mine, Pershing County, Nevada. Am Mineral 63(7-8): 704-708