

## ARAGONIT Z LOŽISKA Cu RUD MINA LA PROFUNDA, CÁRMENES, LEÓN (ŠPANĚLSKO)

ARAGONITE FROM Cu ORE DEPOSIT LA PROFUNDA MINE, CÁRMENES, LEÓN (SPAIN)

EVA VÍŠKOVÁ, JAN LOUN, VLADIMÍR HRAZDIL & JIŘÍ TOMAN

### Abstract

Víšková, E., Loun, J., Hrazdil, V., Toman, J., 2018: Aragonit z ložiska Cu rud Mina La Profunda, Cármenes, León (Španělsko). - Acta Mus. Moraviae, Sci. geol., 103, 2, 3-15.

*Aragonite from Cu ore deposit La Profunda mine, Cármenes, León (Spain)*

In the historic mine La Profunda mine (Spain) copper and cobalt ores were mined from Roman times. Besides the source ore mineralization (chalcocite, bornite, tennantite, chalcopyrite) in sedimentary altered (dolomitized) Carbonaceous limestones, a massive aragonite with zonal texture was found in a karst system which was exposed by the mine. It has a bluish-green color due to a slight Cu content (less than 0.25% CuO; 0.003 apfu Cu). Unlike similar locations, it was not replaced by calcite but probably was formed from low-temperature solutions in connection with limestone dolomitization, where Mg has been acting as an inhibitor of calcite growth. The blue-green polished aragonite can be used as a nice precious stone.

*Key words:* bluish-green aragonite, copper, ore deposit, La Profunda mine, Spain

Eva Víšková: Department of Mineralogy and Petrography, Moravian Museum, Zelný trh 6, 659 37 Brno, Czech Republic; eviskova@mzm.cz

Jan Loun: Institute of Geological Sciences, Masaryk University, Kotlářská 2, 611 37, Brno, Czech Republic; loun.jan@seznam.cz

Vladimír Hrazdil: Department of Mineralogy and Petrography, Moravian Museum, Zelný trh 6, 659 37 Brno, Czech Republic; vhradzil@mzm.cz

Jiří Toman: Department of Mineralogy and Petrography, Moravian Museum, Zelný trh 6, 659 37 Brno, Czech Republic; jtoman@mzm.cz

### 1. ÚVOD

Aragonit, ortorombický polymorf  $\text{CaCO}_3$ , byl pojmenován A. G. Wernerem v r. 1797 podle typové lokality Molina de Aragón ve Španělsku. Vytváří různé formy agregátů v sedimentárních karbonátových horninách a prizmatické pseudohexagonální (často zdvojitěné) či jehličkové krystaly v hydrotermálních paragenezích a dutinách vulkanických hornin. Vzácněji než kalcit je znám z krasových systémů různých typů, převážně tam, kde se uplatnily temperované hydrotermální roztoky, někdy (sub)recentního stáří. Podobný vznik má i aragonit z některých historických důlních děl. Tvoří krusty i mocnější nátekové agregáty s vrstevnatou texturou, vzácněji i krápníky různých tvarů, často s vláknitou až radiálně paprscitou stavbou. Specifický je výskyt sněhobílých heliktitů aragonitu, označovaných tradičně jako „flos ferri“ (= železný květ) a vyvinutých v dutinách sideritových železných rud a známých zejména z lokality Erzberg-Eisenerz v Rakousku (CHANG *et al.* 1998, ROWLING 2004).

Aragonit se vyznačuje nejčastěji bílou barvou nebo je bezbarvý. Podle rozdílného chemického složení, příp. barvy, lze rozlišit několik variet aragonitu (*zeiringit*, *nicholsonit*, *tarnowitzit*, *mossottit*).

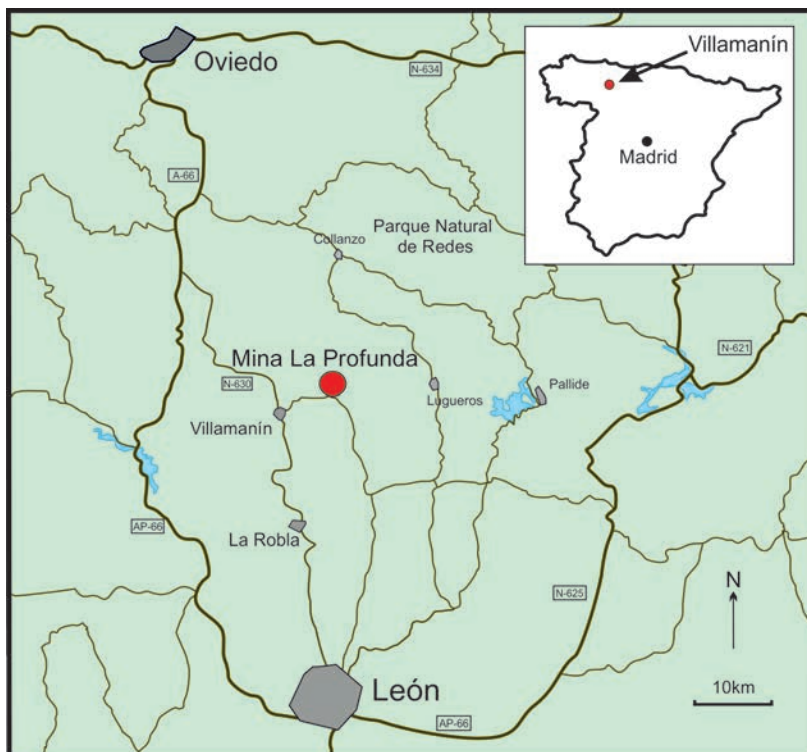
Nejvzácnější z nich je světle modře či modrozeleně až tyrkysově zbarvený *zeiringit*, pojmenovaný podle klasického naleziště Zeiring (Oberzeiring) ve Štýrsku v Rakousku. Jako *zeiringit* tam byl označován modře zbarvený vápnatý sintr (dříve také nazývaný 'štýrský tyrkys'), který byl původně pokládán za niklem bohatý aragonit, niklem bohatý stroncianit nebo také stronciem bohatý aragonit. Pozdějším výzkumem se ale ukázalo, že se jedná o směs aragonitu a aurichalcitu, přesněji o mikroskopické orientované inkluze aurichalcitu v aragonitu, nejedná se tedy o samostatný minerál (MEIXNER 1962). To však neplatí pro všechny modrozeleně zbarvené aragonity, jejichž barva je způsobena přítomností dalších prvků ve struktuře nebo inkluzemi. Modře až modrozeleně zbarvený aragonit se často nachází na ložiskách polymetalických rud ve vápencích. Tyto aragonity s příměsí Cu-fází se vyskytují i na rudních ložiskách mimo vápencové horniny; podmínkou je většinou alespoň jejich částečná karbonátová výplň a Cu obsažená v hlavních nebo doprovodných rudních minerálech. Ve střední Evropě je hojný mj. na Slovensku, převážně na žilách Fe-karbonát (siderit) - sulfidických ložisek. Jako samostatný minerál, *igloit* či *iglit* podle Spišské Nové Vsi (maďarsky Igló), byl popsán ESMARKEM (1798), ZIPSER (1817) ale zjistil, že se jedná pouze o modrozelenou varietu aragonitu. Pěkné ukázky tohoto typu aragonitu se nacházely na lokalitách Dobšiná (např. štoly na Kruhovej), Špania Dolina, Hodruša-Hámre, Kremnica, Banská Štiavnica, Slovinky aj. (OZDÍN a DOJČANSKÝ 2010). Mimo Slovensko lze zmínit modře zbarvený aragonit z hydrotermálních žil Březohorského ložiska v Příbrami. Ze světa jsou známy ukázky z Řecka (Laurion), Rakouska (Schwaz a Egger Alp), Číny (Wenshan), aj.

Další odrůdy aragonitu mají většinou světlé barvy s odstíny od bílé po šedou. Jako *nicholsonit* se označuje Zn bohatý aragonit, který byl popsán z dolů Wolfton a Robert Emmett na ložisku Leadhill v Coloradu, USA, kde obsahuje až 12 % Zn (BUTLER 1913, EMMONS *et al.* 1927) i z Glenwood Springs v Coloradu, USA (ECKEL 1961). Autoři studii zmiňují, že se jedná nejspíše o mikroskopické prorůstání aragonitu s dalšími Zn bohatými minerály. Pěkné sběratelské ukázky se nachází v Tsumebu v Namibii. *Tarnowitzit*, nazývaný podle německého názvu polských Tarnowskich Gór (původním nalezištěm je důl Friedrich v Horním Slezsku), je Pb bohatý aragonit. ECKEL (1961) uvádí obsahy 3 až 10 % Pb v homogenním aragonitu z dolu Evelyn na ložisku Leadhill v Coloradu, USA, často se však jedná o aragonit prostlý cerusitem (až 5 %). Pěkné ukázky se rovněž nachází v Tsumebu v Namibii, dále např. v Touissitu v Maroku. *Mossottit*, aragonit bohatý stronciem (6,68 % SrCO<sub>3</sub> spolu s 1,21 % CuCO<sub>3</sub>) uvádí DOELTER (1912) z lokality Gerfalco v Toskánsku (Itálie). FAUST (1950) analyzoval Sr a Ba bohatý aragonit z lokality Lindsey Cove v Arkansasu (USA) s výsledkem 0,86 % SrO (= 1,23 % SrCO<sub>3</sub>) spolu s 0,56 % BaO (= 0,72 % BaCO<sub>3</sub>).

Nejatraktivnější pro sběratelské, šperkařské a v poslední době i léčitelské účely však zůstává zmíněný modře či modrozeleně zbarvený aragonit (*zeiringit*) jednak díky svému zbarvení, ale i díky hedvábnému lesku. Brousí se obvykle do tvarů muglí. Prvním místem výroby šperků z této suroviny byl Oberzeiring, tamní naleziště je však v současnosti již vyčerpané.

## 2. CHARAKTERISTIKA LOKALITY

Důl ‚La Profunda‘ se nachází 40 km severně od města León v autonomním společenství Castilla y León (Kastilie a León), mezi městečkem Villamanín de la Tercia a vesnicí Cármenes, na jižním svahu hřebenu Sierra de Currilliles, v nadmořské výšce kolem 1450 m (obr. 1). Název dolu v překladu znamená ‚hluboká‘ podle velkých krasových a důlních prostor, místní lidé toto místo nazývají Las Cuevas (jeskyně). Měděný důl Profunda byl téžen od neolitu, jak dokládají nálezy kamenných seker a dlát, později zde byly rudy těženy Římany počátkem našeho letopočtu, což dokládají zbytky římského sídliště a 30 m dlouhé štoly (RODRÍGUEZ *et al.* 2000).



Obr. 1. Schématická mapa oblasti a studované lokality.

Fig. 1. Schematic map of the area with the studied locality marked.

V novodobé historii byl důl otevřen v roce 1859 (SOLER 1883) a od této doby hrál významnou roli v produkci mědi i kobaltu (největší producent kobaltu ve Španělsku) až do roku 1930. Mezi lety 1870 a 1883 (majitelem dolu byl Juan Madrazo de la Torre) se vytěžilo 18 000 tun rudy, ze které byl produkován koncentrát s 18–20 % Cu a 4 % Co. Mezi lety 1883 a 1890 se pak vytěžilo dalších 20 000 tun rudy, ze které se získávaly jednak Cu (33 % Cu a 1 % Ni) a jednak Co koncentrát (14 % Co, 4 % Ni a 5–6 % Cu, SIEMCALSA 2013). Od roku 1895 se majitelem dolu stala La Compañía de Tratamiento de Minerales s anglicko-španělským kapitálem a majitele důl v budoucnu změnil ještě několikrát. Současně s těžbou probíhal i průzkum ložiska, který vedl Ruperto Sanz. Za dva roky nechal vyrazit v hloubce 100 m pod starými pracemi 180 m dlouhou štolu ve směru od J na S, která po 90 m zastihla rudní těleso v 22 m širokém pásu. Z tohoto místa byly vyraženy štolky deseti různými směry a v jedné z nich, která měla na délku 40 m, byly zaraženy dvě vertikální šachty za účelem ověření mocnosti mineralizované zóny. Ve všech štolách byla důlní dráha, která usnadňovala dopravu (na dole se elektřina začala používat roku 1905). Vedle ústí hlavní štolky byl vybudován dům pro ubytování zaměstnanců a provozovatelů a silnice pro dopravu rudy od dolu k hlavní cestě mezi Villamanínem a Cármenes.

Postupný útlum začal po roce 1912, kdy průval vody zaplavil spodní patra dolu včetně strojů. Po několika letech nečinnosti znovuotevřela roku 1923 důl společnost Sociedad Coto Minero La Profunda, která v roce 1927 vybudovala lanovku na dopravu rudy do vesnice Golpeja poblíž města Villamanín, kde bylo zařízení na mletí rudy, nakládací místo pro

rudu a kanceláře. Ve stejném roce společnost Sociedad Metalúrgica del Cobre y del Cobalto S. A. instalovala dílnu pro elektrolytickou úpravu Cu a Co ve městě Villamanín. V roce 1930 bylo ze starých hald zpracováno cca 500 tun rudy, veškerá činnost v oblasti však v západě skončila o rok později. Po občanské válce (1936–1939) byl závod opuštěný, důlní lanovka byla rozmontována a lidé z okolních měst ji rozprodali do šrotu. Poté ještě společnost Metalúrgica del Cobre y Cobalto provozovala důl mezi lety 1941 a 1944 a nakonec společnost Electrólisis del Cobre S. A. těžila ložisko do roku 1953, kdy ho prohlásila za vyčerpané. V posledním roce těžby se objevily i zásoby U (průzkum dělala Junta de Energía Nuclear), nicméně těžbu tento objev neprodloužil, stejně tak ani navazující průzkum na začátku 60. let (HERNÁNDEZ 1932; PANIAGUA 1993).

Důl Profunda byl tedy v provozu s přestávkami necelých 100 let a jednalo se o jedno z nejdůležitějších ložisek mědi na severu Španělska (RODRÍGUEZ *et al.* 2000). Nové průzkumy na začátku 21. století odhalily nevyužitě zásoby Co, Ni a U, není tedy vyloučeno, že k těžbě v budoucnu dojde znovu. Pozůstatky po těžbě dnes představují v podzemí částečně přístupné šachty a štolý včetně velké komory (tzv. La Cueva s rozměry 22×15 m a výškou 46 m, obr. 2), a na povrchu zbytky budov a haldy, kde lze některé níže popisované minerály sbírat.

Na začátku 20. století byl severně od dolu Profunda poblíž vesnice Villanueva de Ponedo otevřen nový důl Mina La Providencia (někdy také nazýván Divina Providencia), který byl v provozu mezi lety 1906–1963. Tento důl je typovou lokalitou minerálu villamanínitu (vzácný sulfid ze skupiny pyritu), který zde byl objeven v roce 1919 (SCHOELLER a POWELL 1920).



Obr. 2. Ústí velké komory „La Cueva“ (foto: J. Loun).

Fig. 2. Mouth of the large chamber „La Cueva“ (photo: J. Loun).

### 3. GEOLOGIE

Důl Profunda se nachází v Kantabrijské zóně iberského poloostrova, která je tvořena vápenci karbonského stáří (stupeň namur). Širší zájmová rudní oblast je reprezentována hydrotermální (epitermální) polymetalickou mineralizací Cu-Co-Ni (+/- Au-Mn-U) v tzv. horských vápencích (Caliza de Montaña) formace Valdeteja. Tato komplexní mineralizace, která vystupuje ve zřetelném vztahu k tektonické zóně Falla de León, je představována Cu a As jako hlavními prvky a doprovodnými prvky jsou Co a Ni (S část), U (střed), Pb a Zn (J část) (PANIAGUA CONDADO a RODRÍGUEZ PEVIDA 1988). Mimo silné tektonické postižení došlo podél zmíněné zóny k dolomitizaci, silicifikaci a argilitizaci, doprovázené remobilizací organické hmoty. Procesy supergenních změn spočívají v kyselém loužení, oxidaci a v poslední řadě v hydrotermální endokarstifikaci (PANIAGUA *et al.* 1987), s níž velmi pravděpodobně souvisí popisovaný výskyt aragonitu (CALVO 2012).

Mineralizace v dolomitizovaném vápenci je velmi nepravidelně distribuována. Hlavními Cu-Co rudními minerály jsou masivní sulfidy (především chalkopyrit, chalkozin a bornit) a arzenidy (především tennantit, který tvoří spíše drobné žilky). Intenzivní supergenní přeměnou vznikly z Cu primárních rud sekundární arzenáty (tyrolit, konichalcit) a karbonáty (azurit a malachit). O přítomnosti dalších kovů svědčí nálezy annabergitu (Ni), erytrínu a heterogenitu (Co) a zeuneritu (U), který je častěji přeměněný na metazeunerit.

### 4. METODIKA VÝZKUMU

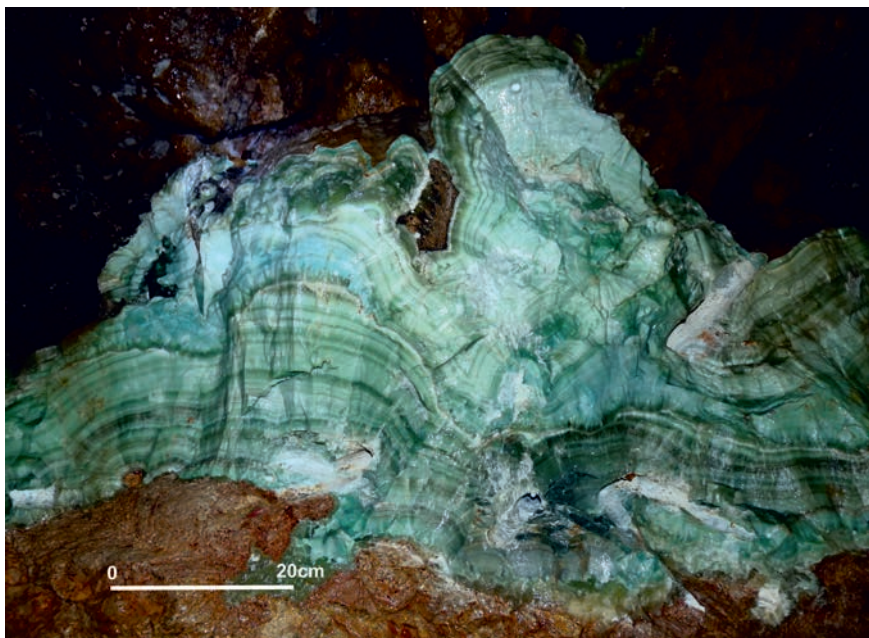
Byly zhotoveny dva leštěné nábrusy z nejvíce barevně i morfologicky variabilních partií.

Pro rozlišení jednotlivých zón vzorků byl využit Ramanův spektrometr. Ramanova spektra aragonitu a kalcitu byla pořízena za pomoci mikrospektrometru HORIBA LabRam HR na ÚGV PřF MU a vyhodnocena za použití softwaru LabSpec 6. Podmínky měření: červený laser 633 nm, zvětšení objektivu 50×, mřížka 600, filtr 100 %, délka načtení 10 s, rozsah 100–1500 cm<sup>-1</sup>.

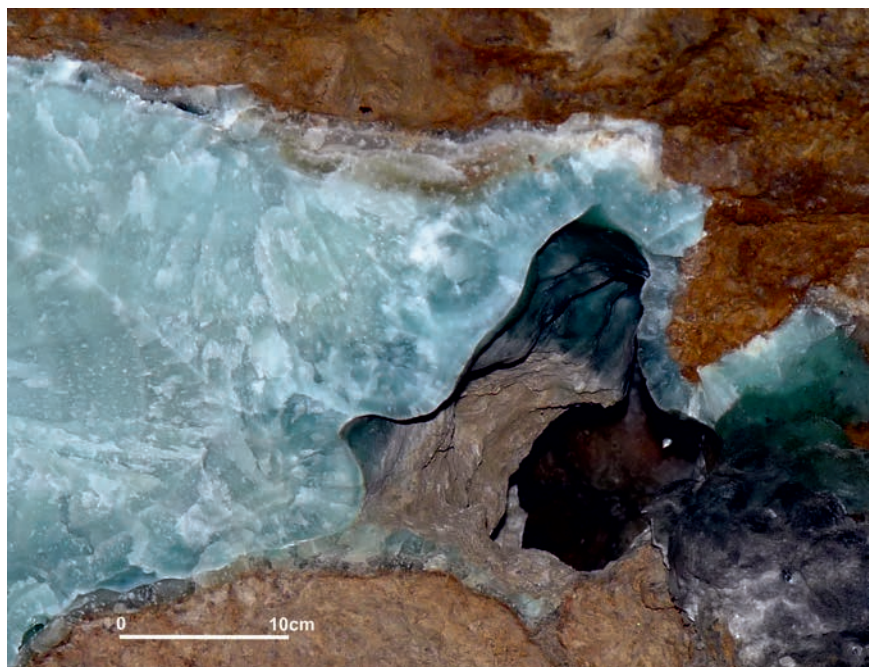
Chemismus byl studován elektronovou mikrosondou Cameca SX 100 (Laboratoř elektronové mikroskopie a mikroanalýzy, společné pracoviště MU a České geologické služby, Brno). Analýzy byly provedeny ve vlnově disperzním módu (WDX) za těchto podmínek: urychlovací napětí 15 kV, proud svazku 10 nA, průměr svazku 7 μm, načítací čas 10–30 s. Jako standardy byly použity syntetické fáze a dobře definované minerály (v závorce jsou uvedeny použité linie): wollastonit (CaKα), lammarit (CuKα), gahnit (ZnKα), Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (NiKα), Co (CoKα), SrSO<sub>4</sub> (SrLα, SKα), sanidin (AlKα, SiKα, KKα), almandin (FeKα), fluoapatit (PKα), albit (NaKα), baryt (BaLα), Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (MgKα) a Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (MnKα). Změřená data byla upravena PAP korekcí podle POUCHOU a PICHOR (1985). Hodnota *apfu* udává počet atomů na vzorcovou jednotku.

### 5. VÝSLEDKY

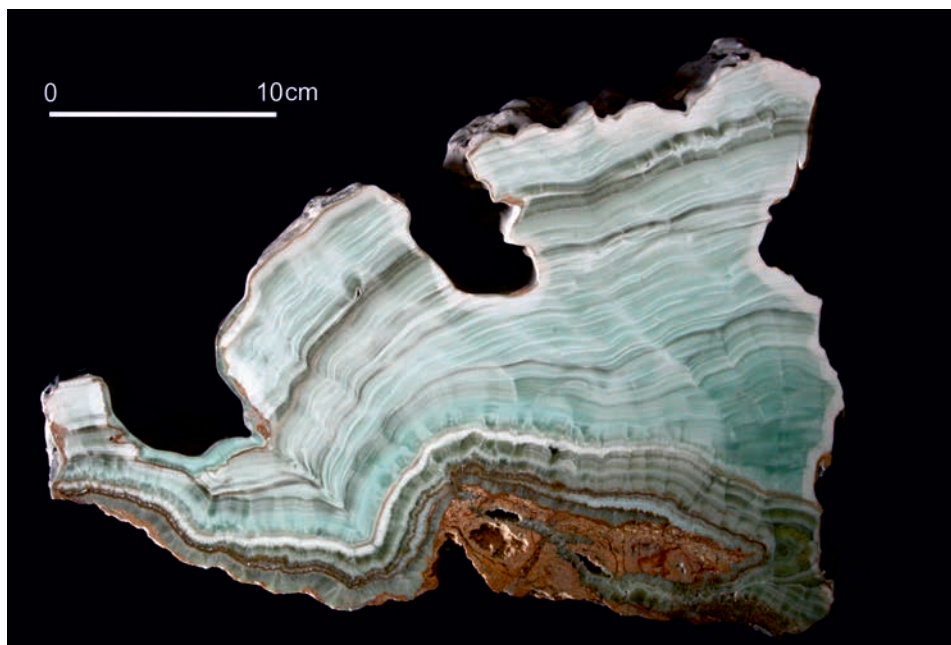
Studovaný aragonit tvoří krasovou výplň v podobě sintrových kolomorfních agregátů o mocnosti ≤ 60 cm a masivních krápníků pravidelných i nepravidelných tvarů (obr. 3 a 4). Mají koncentrickou stavbu a jsou tvořeny vodorovnými a zprohýbanými vrstvami až laminami s vnitřní vláknitou až radiálně paprscitou strukturou, zdůrazněnou střídajícími se různě sytými odstíny modrozelené až zelené barvy (obr. 5 a 6). Někdy je patrný hedvábný lesk charakteru „kočičího oka“.



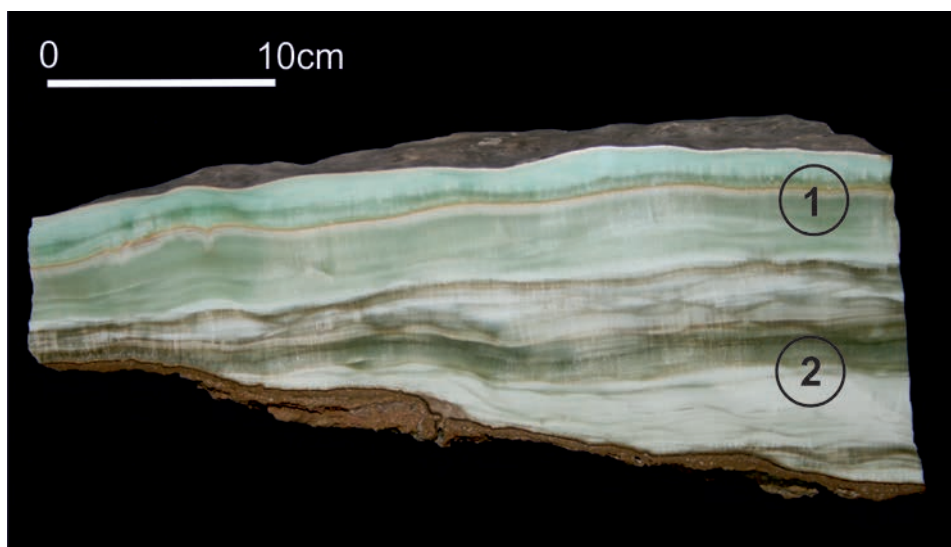
Obr. 3. Polohy kolomorfního, nerovnoměrně zbarveného aragonitu na dolomitové hornině (foto: J. Loun).  
Fig. 3. Layers of colomorphic, unequal colored aragonite over dolomite rock (photo: J. Loun).



Obr. 4. Modrozelený aragonit v krasové dutině zbarvený sazemi do černa (foto: J. Loun).  
Fig. 4. Carst cavity filled by a blue-green aragonite colored in black due to soot cover (photo: J. Loun).



Obr. 5. Vrstvy světlého kolomorfního nerovnoměrně zbarveného aragonitu na dolomitu (foto: J. Toman).  
 Fig. 5. Layers of light colomorphic unequal colored aragonite over dolomite (photo: J. Toman).

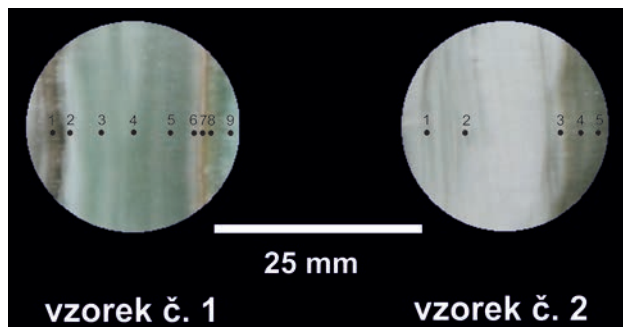


Obr. 6. Studovaný vzorek aragonitu s různě zbarvenými zónami a vyznačenými místy zhotovených nábrusů (foto: J. Toman).  
 Fig. 6. The studied aragonite sample with differently colored zones and places of polished mounts taken (photo: J. Toman).

Podrobněji byly studovány dva vzorky:

**Vzorek č. 1** je barevně i texturně variabilnější a byla mu věnována větší pozornost, jak při identifikaci jednotlivých vrstev, tak i při zjištění jejich chemismu (obr. 7, tab. 1). V okrajové části převládá sytě olivově zelená zóna (bod 1), střední část nábrusu je složená ze 4 zón o mocnosti 1–2 mm (body 2–5); je světlejší a také nejvíce porézni, často s efektem „kočičího oka“. Následuje úzká bílá zóna (bod 6). V poslední třetině vzorku je tenká hnědá zóna (bod 7). Za ní následuje tmavě zelená část vzorku (bod 8). Zbytek nábrusu je homogenní, světle modrozelený (bod 9).

Ramanova spektroskopie prokázala ve všech případech, že se jedná o aragonit (obr. 8), pouze v jednom případě (bod 7; obr. 7) jde o kalcit (obr. 9).



Obr. 7. Leštěné nábrusy s vyznačenými analyzovanými body.

Fig. 7. Polished mounts with analytical points marked.

Tabulka 1. Reprezentativní chemické analýzy aragonitu a kalcitu (\*).

Table 1. Representative chemical analyses of aragonite and calcite (\*).

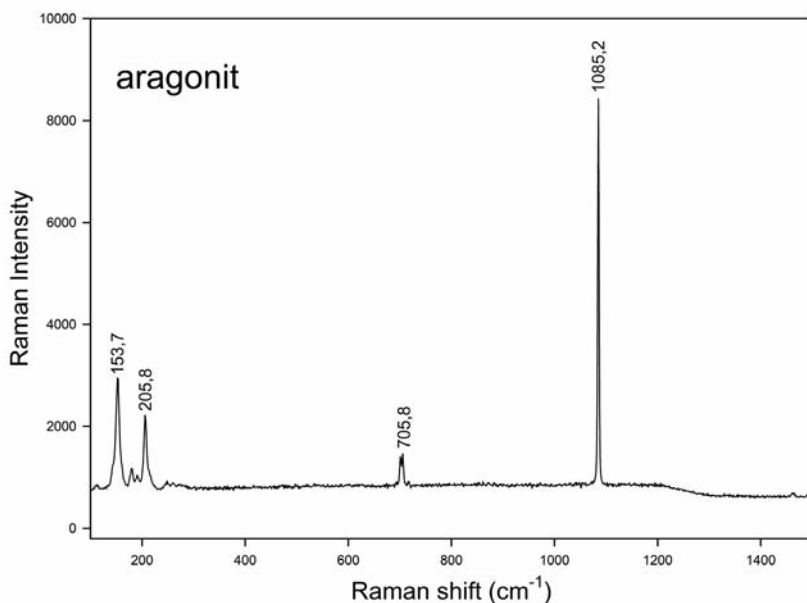
vzorek/anal. bod (sample/anal. point)	1./1.	1./2.	1./3.	1./4.	1./5.	1./6.	1./7.*	1./8.	1./9.	2./1.	2./2.	2./3.	2./4.	2./5.
<b>hm. % - wt. %</b>														
CaO	56,23	55,64	55,82	55,60	56,64	56,98	55,37	56,18	54,97	56,11	53,56	54,40	56,49	56,49
CuO	0,10	b.d.l.	0,07	0,06	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0,19	0,07	b.d.l.	0,13	0,14	0,25	b.d.l.
ZnO	b.d.l.	b.d.l.	0,05	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0,07	b.d.l.	0,10	b.d.l.	b.d.l.	0,11	b.d.l.	b.d.l.
NiO	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0,07
CoO	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0,06	b.d.l.	b.d.l.	0,09	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
SrO	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0,08	b.d.l.	b.d.l.	0,07	b.d.l.	b.d.l.	0,07	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
FeO	b.d.l.	0,05	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0,04	b.d.l.	b.d.l.	0,05	b.d.l.	b.d.l.	0,05	b.d.l.
SiO <sub>2</sub>	0,10	0,07	0,05	0,05	0,05	0,17	0,31	b.d.l.	b.d.l.	0,09	0,24	0,09	0,09	0,07
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05	b.d.l.	0,05	b.d.l.	0,05	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0,10	b.d.l.	b.d.l.
CO <sub>2</sub>	44,00	43,69	43,80	43,65	44,40	44,24	43,50	44,22	43,22	44,10	42,00	42,75	44,45	44,28
Σ	100,48	99,45	99,84	99,42	101,22	101,39	99,38	100,66	98,36	100,35	96,00	97,59	101,33	100,91
<b>rozpočet na O = 3 apfu/calculated on O = 3 apfu</b>														
Ca <sup>2+</sup>	1,000	0,998	0,998	0,999	0,999	1,005	0,993	0,997	0,998	0,998	0,997	0,996	0,996	1,000
Cu <sup>2+</sup>	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,002	0,001	0,000	0,002	0,002	0,003	0,000
Zn <sup>2+</sup>	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ni <sup>2+</sup>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
Co <sup>2+</sup>	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sr <sup>2+</sup>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
Fe <sup>2+</sup>	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000
Σ	1,001	0,999	1,000	1,000	1,000	1,005	0,996	1,000	1,000	0,998	0,999	0,998	1,000	1,001
Si <sup>4+</sup>	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,006	0,005	0,000	0,000	0,001	0,004	0,002	0,001	0,001
P <sup>5+</sup>	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
C <sup>4+</sup>	0,997	0,999	0,998	0,999	0,998	0,994	0,995	1,000	1,000	0,999	0,996	0,997	0,999	0,999
Σ	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,001	1,000	1,000	1,000	1,000



**Vzorek č. 2** je méně variabilní, s celkově jemnozrnnější zónou cca 1,5 cm mocnou (obr. 7; bod 1 a 2), v druhé části je tmavší s úzkými zónami olivově zelené barvy (body 3–5). Ramanovou spektroskopií byl identifikován pouze aragonit.

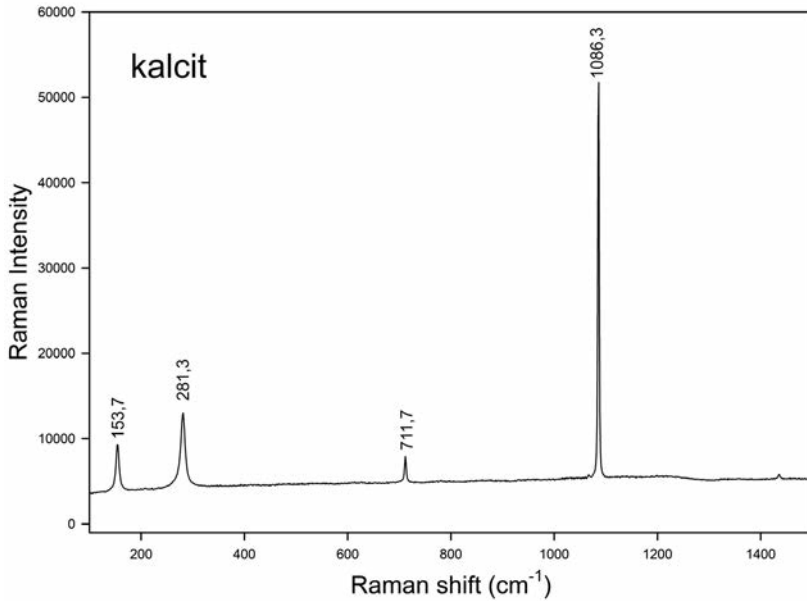
Chemismus studovaného *aragonitu* je poměrně jednoduchý, reprezentativní analýzy aragonitu (a kalcitu) jsou uvedeny v tab. 1. V žádném případě nebyly zjištěny inkluze jiných minerálů ani zonálnost karbonátů v BSE obrazu, aragonit se blíží teoretickému složení. Pravidelný, avšak relativně nízký je podíl mědi (CuO 0,06–0,25 hm. %; 0,001 do 0,003 apfu). U nejtmašších olivově zelených zón byly pozorovány vyšší obsahy  $\text{Cu}^{2+}$  (CuO  $\leq$  0,25 hm. %;  $\leq$  2000 ppm Cu). Jiné prvky se zde neuplatňovaly, lokálně jen ZnO  $\leq$  0,11 hm. % ( $\leq$  900 ppm Zn). Stroncium je ve většině analýz pod mezí stanovení, maximální obsah je ojediněle 0,08 hm. % SrO (0,001 apfu Sr;  $\leq$  670 ppm). V dalších bodových analýzách byl zastoupen rovněž Co (470 ppm), Ni ( $\leq$  550 ppm) a Fe ( $\leq$  420 ppm). V případě *kalcitu*, který byl zastižen pouze v jediné úzké zóně (obr. 10), je dominujícím kationtem pouze  $\text{Ca}^{2+}$  (55,37 hm. % CaO). Za zmínku stojí pouze obsah Co (0,09 hm. % CoO;  $\leq$  700 ppm Co), obsahy Zn a Fe (na hranici detekce) jsou srovnatelné se složením aragonitu.

Obsahy  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{S}^{4+}$  a  $\text{As}^{5+}$  byly ve všech analýzách aragonitu i kalcitu na hranici a pod mezí stanovení. Pravidelný, avšak velmi nízký obsah  $\text{Si}^{4+}$  ( $\leq$  0,005 apfu) odpovídá patrně slabým projevům supergenní silicifikace.



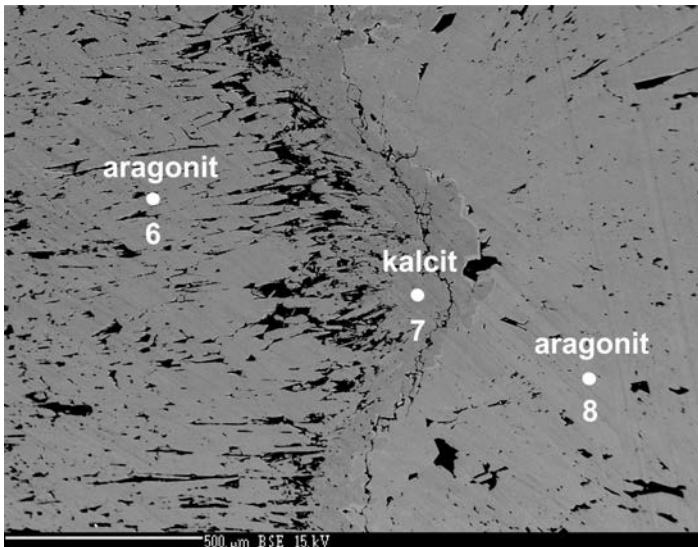
Obr. 8. Ramanovo spektrum aragonitu, vyměřené píky byly porovnány s databází RRUFF.

Fig. 8. Raman spectrum of aragonite, the measured peaks were compared with the RRUFF database.



Obr. 9. Ramanovo spektrum kalcitu, vyměřené píky byly porovnány s databází RRUFF.

Fig. 9. Raman spectrum of calcite, the measured peaks were compared with the RRUFF database.



Obr. 10. Aragonit s kalcitem v BSE obraze (foto: J. Haifler).

Fig. 10. BSE-images of aragonite with calcite (photo: J. Haifler).

## 6. DISKUSE A ZÁVĚR

Aragonit z opuštěného dolu La Profunda (Cármenes, León, Španělsko) představuje další zajímavý minerál z této významné historické rudní lokality, proslulé těžbou mědi a kobaltu.

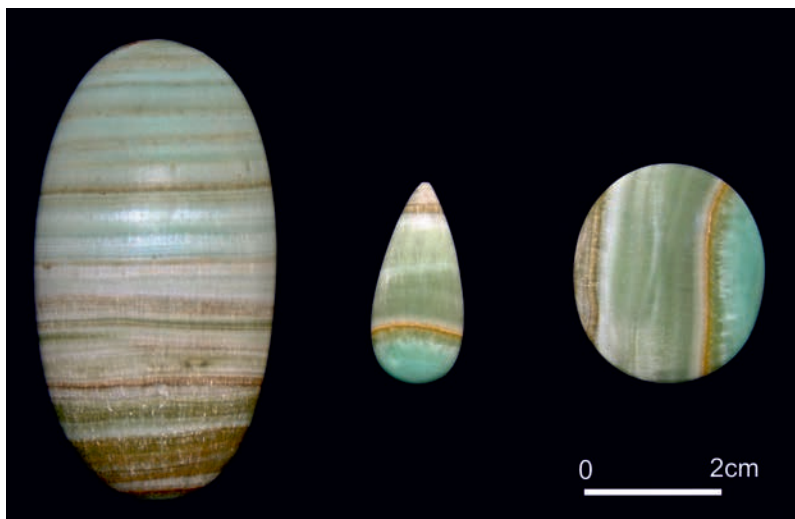
Je součástí speleotém, vytvořených pravděpodobně z nížce temperovaných roztoků neznámého původu, lokálně mírně obohacených Cu, Zn, Co, Ni a Fe, v souvislosti s endokarstifikací ložiska. Aragonit ve vzorcích výrazně dominuje, což prokázala Ramanova spektroskopie. Tím se tato zelenavě zbarvená varieta odlišuje od podobných bílých krust a krápníků na téže lokalitě, které obsahují významný podíl kalcitu (J. Sejkora, nepublikované analýzy).

V aragonitu nebyly pozorovány inkluze žádných dalších barvicích složek jako např. aurichalcitu (pozn. celkově je na této lokalitě malý obsah Zn, který je zde zastoupen pouze minimálně v tennantitu), tyrolitu, malachitu, alofanu, chryzokolu nebo brochantitu, takže název *zeiringit* v původním slova smyslu je pro aragonit z Profundy zavádějící.

I když do struktury aragonitu běžně může vstupovat řada kationtů, jako  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  apod. (SPEER 1983 aj.), chemické složení aragonitu z Profundy je extrémně jednoduché, blízké teoretickému  $\text{CaCO}_3$ . Modrozelené až světle zelené zbarvení aragonitu zapříčiňuje pouze stopový obsah mědi (480–2000 ppm), která nijak nekoreluje s dalšími podobnými prvky, jako např. se Zn nebo Co. Malé množství Zn však mohlo přispět k zamezení transformace aragonitu v kalcit (KITANO *et al.* 1976, ROWLING 2004). Spíše nahodilé a převážně nulové jsou obsahy dalších prvků (Fe, Sr, Ni a Co, aj); mírně vyšší, avšak rovněž relativně nízký, může být obsah Sr ( $\leq 670$  ppm).

Hořčík, který může v malém množství někdy vstupovat do aragonitu nebo asociujících minerálů (hydromagnezit, sepiolit), nebyl zjištěn. Tento prvek je v nízkotlakém a nízkoteplotním prostředí jeskyní, kterému se výskyt v dolu Profunda blíží, pokládán (vedle jiných možných faktorů) za zásadní pro vznik aragonitu namísto kalcitu. Podobnými inhibitory jsou Cu, Pb, Zn, Ni, Co a REE (MORSE 1983, ROWLING 2004).

Kromě větších sběratelských ukázek, které vyniknou hlavně při vyleštění, jde v případě barevného aragonitu z dolu Profunda o relativně novou, esteticky zajímavou surovinu využitelnou gemologicky jako ozdobný kámen k výrobě muglí (obr. 11).



Obr. 11. Mugle zhotovené z aragonitu z dolu Profunda ve Španělsku (foto: J. Toman).  
Fig. 11. Mugle made of aragonite from Profunda mine in Spain (photo: J. Toman).

## PODĚKOVÁNÍ

Milou povinností autorů je poděkovat J. Haiflerovi a J. Cempírkovi (Přírodovědecká fakulta, MU Brno) za spolupráci při laboratorním studiu. Poděkování patří rovněž dvěma recenzentům za kritické zhodnocení článku a připomínky vedoucí k jeho zkvalitnění. Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné organizace Moravské zemské muzeum (DKRVO, MK000094862 – EV, VH a JT).

## LITERATURA

- BUTLER, G. M., 1913: Some recent developments at Leadville; Second paper, The oxidized zinc ores. – *Econ. Geology*, 8, 1, 1–18.
- CALVO, M., 2012: *Minerales y Minas de España. Vol. V, Carbonatos y Nitratos. Boratos*. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid. – Fundación Gómez Pardo. 711 p.
- DOELTER, C., 1912: *Handbuch der Mineralchemie – Dresden und Leipzig*, T. Steinkopf, 1, 338 p.
- ECKEL, E. B., 1961: Minerals of Colorado – A 100-year record. – *U. S. Geological. Survey Bull.* 1114, 399 p.
- EMMONS, S. F., IRVING, J. D., LOUGHLIN, G. F., 1927: *Geology and ore deposits of the Leadville Mining District, Colorado*. – *U. S. Geological Survey, Washington*, 148 p.
- ESMARK, J., 1798: *Kurze Beschreibung einer mineralogischen Reise durch Ungarn, Siebenbürgen, und das Banat*. – *Crazisches Buchhandlung, Freyberg*, 191 p.
- FAUST, G. T., 1950: Thermal Analysis Studies on Carbonates, I-Aragonite and Calcite. – *Amer. Mineralogist*, 35, 207–224.
- HERNÁNDEZ, S. P., 1932: *Reservas de Cobre de España*. – *Notas y Comunicaciones del Instituto Geológico y Minero de España*, IV, 99–131.
- CHANG, L. L. Y., HOWIE, R. A., ZUSSMAN, J., 1998: *Rock-Forming Mineral, Volume 5B: Non-silicates: Sulphates, Carbonates, Phosphates and Halides*. – London, UK, The Geological Society, 383 p.
- KITANO, Y., KANAMORI, N., YOSHIOKA, S., 1976: Adsorption of zinc and copper ions on calcite and aragonite and its influence on the transformation of aragonite to calcite. – *Geochem. J.*, 10, 175–179.
- MEIXNER, H., 1962: Ober die Aragonitabart „Zeiringit“ von Oberzeiring bei Judenburg. – *Fortschr. Min.* 40, 75–81.
- MORSE, J. W., 1983: The kinetics of calcium carbonate dissolution and precipitation In: Reeder, R. J. (Ed.), *Carbonates: Mineralogy and Chemistry*. – *Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Washington*, 227–264.
- OZDÍN, D., DOIČANSKÝ, L., 2010: Aragonity dobošinských ložisk. – *Minerál*, 18, 4, 354–359.
- PANIAGUA, A., RODRÍGUEZ PEVIDA, L. S., GARZÓN, L., PÉREZ, J. M., QUINTANA, A., 1987: Presencia de una paragénesis Cu-Ni-Co-V-As-S, en la Zona Cantábrica: la Mina Profunda, Cármenes (León). *Geogaceta*, 2, 22–24.
- PANIAGUA CONDADO, A., RODRÍGUEZ PEVIDA, L. S., 1988: Génesis y evolución de las mineralizaciones de Cu-Co-Ni-U-Pb- Zn-Au-Ag ligadas a las estructuras tardihercínicas en el área Pajares- Villamanin-Boñar (Norte de León). – *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 11, 2, 118–119.
- PANIAGUA, A., FONTBOTE, J., FENOLL, P., FALLICK, A. E., MOREIRAS, D., CORRETGE L., 1993: Tectonic setting, mineralogical characteristics, geochemical signatures and age dating of a new type of epithermal carbonate-hosted, precious metal-five element deposits: the Villamanin area, Cantabrian zone, (Northern Spain). In: Fenoll P, Torres J, Gervillia F (eds) *Current research in geology applied to ore deposits*. Granada, 531–534.
- POUCHOU, J. L., PICOIR, F., 1985: „PAP“ procedure for improved quantitative microanalysis. *Microbeam Analysis*, 20, 104–105.
- RODRÍGUEZ, R. M., CAMPOS, A. N., HERRERO, E. A., 2000: Explotación prehistórica del yacimiento de cobre de la mina “La Profunda” (Cármenes, León-España). *Primer Simposio sobre la Minería y la Metalurgia Antigua en el Sudoeste Europeo, Serós*, 117–130.
- ROWLING, J., 2004: Studies on Aragonite and its Occurrence in Caves including New SouthWales caves. – *Journal & Proceedings Royal Society of New South Wales*, 137, 123–149.
- SCHOELLER, W. R., POWELL, A. R., 1920: Villamaninite, a new mineral. – *Min. Mag*, 19, 14–18.
- SPEER, J. A., 1983. Crystal chemistry and phase relations of orthorhombic carbonates In: Reeder, R. J. (Ed.), *Carbonates: Mineralogy and Chemistry*. – *Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Washington*, 145–89.

ZIPSER, CH. A., 1817: Versuch eines topograpisch-mineralogischen Handbuchs von Ungarn. - Carl Friedrich Wigand, Oedenburg, 440 p.

#### INTERNETOVÉ ZDROJE

SIEMCALSA, 2013: Proyecto Cármenes-Valverdin. <http://www.siemcalsa.com/index.php/mineria-metalica/55-cobre-cobalto-niquel-qcarmenesq> [přístup 21/05/2017].

Soler, J. M., 1883: Reseña Geológico-Minera. Catálogo de minerales, rocas, etc. de la Provincia de León. Trabajo presentado en la Exposición Nacional de Minería. León: Diputación Provincial de León. Versión [online] <http://bdh-rd.bne.es/viewer.vm?id=0000088662&page=1> [přístup 20/05/2017].