

NEUSTÄDTELIT Z MOLDAVY V KRUŠNÝCH HORÁCH (ČESKÁ REPUBLIKA)

NEUSTÄDTELITE FROM MOLDAVA, KRUŠNÉ HORY MOUNTAINS (CZECH REPUBLIC)

JIŘÍ SEJKORA

Abstract

Sejkora, J., 2024: Neustädteleit z Moldavy v Krušných horách (Česká republika). – Acta Musei Moraviae, Scientiae geologicae, 109, 2, 185–196 (with English summary).

Neustädteleit from Moldava, Krušné hory Mountains (Czech Republic)

A rare mineral neustädteleit, $\text{Bi}_2\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2$, was found in material from the mine dump of now abandoned Moldava fluorite deposit, Krušné hory Mountains, northern Bohemia. This is the second occurrence of this mineral in the Czech Republic. Neustädteleit occurs there as light brown crystalline coatings covering on the area of some mm^2 , formed by elongated tabular crystals 5–30 μm in size in association with acanthite, fluorite, quartz, preisingerite and mixite. Neustädteleit is triclinic, space group $P-1$, with the unit-cell parameters refined from X-ray powder diffraction data: a 4.5620(19), b 6.1564(19), c 9.011(3) Å, α 95.39(3), β 99.31(3), γ 92.86(3)° and V 248.09(16) Å³. Chemical analyses of neustädteleit correspond to the empirical formula $(\text{Bi}_{1.87}\text{Pb}_{0.08}\text{Ca}_{0.08})_{\Sigma 1.97}\text{Fe}^{3+}_{1.00}(\text{Fe}_{0.58}\text{Ni}_{0.19}\text{Co}_{0.13}\text{Cu}_{0.10}\text{Zn}_{0.10})_{\Sigma 1.10}[(\text{AsO}_4)_{1.83}(\text{PO}_4)_{0.07}(\text{SO}_4)_{0.10}]_{\Sigma 2.00}[\text{O}_{1.58}(\text{OH})_{2.74}]_{\Sigma 4.32}$, calculated based on the sum of As+P+S = 2 *apfu*. Its origin is connected with simultaneous weathering of primary tennantite, bismuth, galena and Ni-Co arsenides in the conditions of supergene zone *in-situ*.

Key words: neustädteleit, unit-cell parameters, chemical composition, Raman spectroscopy, Moldava, Czech Republic

Jiří Sejkora, Department of Mineralogy and Petrology, National Museum, Cirkusová 1740, 193 00 Prague 9-Horní Počernice, e-mail: jiri.sejkora@nm.cz

ÚVOD

Dnes opuštěné fluoritové ložisko Moldava v Krušných horách (obr. 1) je lokalizováno v katastru obce Moldava, v údolí při prameni říčky Moldavy (Muldy) v těsné blízkosti státní hranice se SRN, cca 20 km sz. od Teplic v Krušných horách (Česká republika). Počátek dolování zde spadá pravděpodobně do období začátku mikulovského podnikání v 15. století; na žilách S-J směru se zde patrně těžily Ag, Pb a Cu rudy; rozsah historické těžby byl ale zcela minimální. Nejstarší známá zmínka o výskytu fluoritu na Moldavě pochází z první poloviny 19. století (KRATOCHVÍL 1961). V 19. století byly v moldavském revíru pokusně těženy stříbrné rudy, avšak bez většího významu; těžba zde nikdy nedosáhla ani takového rozsahu jako v blízkých historických revírech Hrob a Mikulov. V druhé polovině 19. století pak zde dochází k úpadku těžby i průzkumné činnosti (FENGL 1982).

Vlastní fluoritové ložisko Moldava, představované hlavní žilou Josef a o 300 m jižněji probíhajícím žilným systémem Papoušek, bylo objeveno v roce 1953 pracovní skupinou dr. J. Chrtu v rámci prospekce tzv. moldavské muldy (CHRT 1964). V letech 1955–1959 bylo prozkoumáno Severočeským rudným průzkumem n. p. a v roce 1960 bylo předáno do

těžby n.p. Rudné doly Příbram, závod Fluorit Sobědruhy. Ložisko patřilo dlouhou dobu mezi nejvýznamnější producenty fluoritu v Československu, celkem zde bylo vyraženo přes 24 km chodeb a vytěženo téměř 690 tisíc t fluoritové suroviny (FENGL 1998a). Vzhledem ke změně ekonomických podmínek po roce 1989 bylo ložisko v červenci 1994 likvidováno a záhy byla zahlazena i většina stop po důlní činnosti na zemském povrchu.

Ložisko bylo otevřeno třemi štolami (Josef, provozní a větrací), dvěma jámami z povrchu (Papoušek H-2 a Starý Papoušek) a slepou jámou H-1 raženou ze štoly Josef (FENGL, SCHELLINGER 1998). Báňsky bylo bilanční zruzení ověřeno do hloubky 450–470 m pod povrch, vrty ještě o 150 m hlouběji (FENGL *et al.* 1994).

LOŽISKOVÁ A MINERALOGICKÁ CHARAKTERISTIKA

Fluoritové ložisko Moldava je tvořeno systémem žil v asi 5 km dlouhé zóně směru SZ – JV od státní hranice se SRN až k z. okraji teplického křemenného porfyru. Žíly procházejí složitým komplexem metamorfovaných hornin altenberské kry krušnohorského krystalinika, který je představován biotitovými a dvojslídnyými pararulami, migmatity, svorovými rulami až svory, muskovitovými a dvojslídnyými rulami, místy proniklým žilami variských křemenných a žulových porfyrů a ojediněle i žilnými ekvivalenty neoidního olivnického bazaltu. V hloubce 220 až 300 m pod povrchem byla báňskými pracemi a vrty ověřena skrytá elevace granitoidů tří typů – alterované facie flájské žuly, drobnozrnné leukokratiní moldavské žuly a porfyrického mikrogranitu (FENGL *et al.* 1994).

Vlastní ložisko Moldava je představováno fluorit – baryt – křemennými žilami generálního směru SZ – JV s úklonem 60–90° střídavě k SV nebo JZ. Nejvýznamnější strukturou ložiska byla žíla Josef, dále zde byly ověřovány žíly systému Papoušek, žilný uzel v oblasti Vápenice a tzv. spojená struktura. Žíla Josef byla ověřena do hloubky 450–470 m pod povrchem, směrně v délce přes 1 km. Stejně jako na ostatních žilách je i toto zruzení dlouze čockovité a odstavcovité. Mocnosti jsou značně variabilní, pohybující se od cm až po více než 6 m (FENGL *et al.* 1994).



Obr. 1. Celkový pohled na areál dolu Moldava I – štola Josef, foto M. Fengl (1993).

Fig. 1. General view of the area of the mine Moldava I – Josef gallery, photo M. Fengl (1993).

Hydrotermální žíly ložiska Moldava patří ke křemen-fluoritovému typu s červeným barytem a jsou produktem postvariské, staroalpidské metalogenní epochy. Na žilách je vyvinuto lokálně ve velkém rozsahu mladší sulfidické mineralizační stádium (Ag-Cu-Pb) a ložisko bylo intenzivně zasaženo supergenními procesy. Vzhledem k těmto skutečnostem patří Moldava k mineralogicky nejpestřejším fluoritovým lokalitám v ČR (zjištěno přes 90 minerálních druhů – SEJKORA 1994; PAULIŠ *et al.* 2022).

Pozoruhodná je zdejší supergenní mineralizace, které zahrnuje přes 45 minerálních druhů. Řada z nich reprezentuje prvé výskyty v České republice a současně i světově velmi vzácné nerosty jako např. arsentsumebit, bayldonit, cornwallit, preisingerit, thometzekit, rooseveltit, zavarickit a další (FENGL 1998b; FENGL *et al.* 1981; NOVÁK a JANSÁ 1981; PAULIŠ *et al.* 2013; SEJKORA 1987, 1994; SEJKORA a FENGL 1997; SEJKORA *et al.* 1998, 2001). Moldava je i typovou lokalitou dvou nových minerálních druhů – tetRAROSEVELTITU (SEJKORA a ŘÍDKOŠIL 1994) a ARGENTOPEARCEITU (SEJKORA *et al.* 2020). Přehled a popis všech minerálů zjištěných na Moldavě i s příslušnými literárními citacemi uvádějí PAULIŠ *et al.* (2022).

CHARAKTERISTIKA NÁLEZU

Studované vzorky byly nalezeny kolem roku 1990 v haldovém materiálu před štolou Josef fluoritového ložiska Moldava (obr. 2) a jsou představovány křemennou žilovinou s významným zastoupením fialového fluoritu a hojnými agregáty kovové šedého akantitu. Neustádtelit vytváří světle hnědé drobně krystalické agregáty (povlaky) na ploše několika mm², které narůstají na agregáty akantitu (obr. 3) nebo drobná zrna křemene a jsou tvořeny náhodně srůstajícími krystaly (obr. 4). Jednotlivé mikroskopické krystaly neustádtelitu jsou mírně protažené tenké tabulky o velikosti 5–30 μm (obr. 5), jsou průsvitné a vykazují skelný lesk. V asociaci s neustádtelitem byly dále zjištěny preisingerit (obr. 6) a nehojné zelené jehlicovité krystaly mixitu.



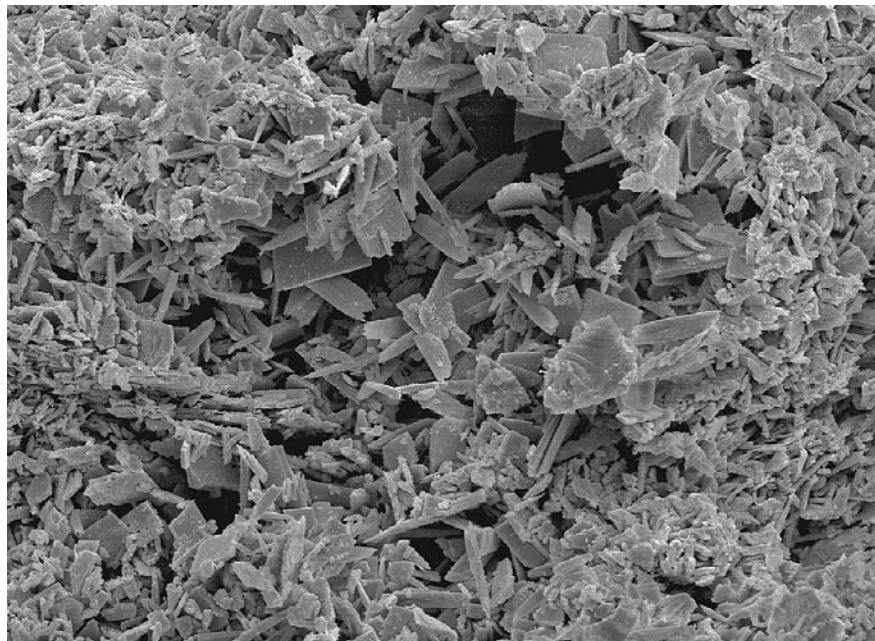
Obr. 2. Haldy dolu Moldava I – štola Josef, foto M. Fengl (1993).

Fig. 2. Mine dumps the mine Moldava I – Josef gallery, photo M. Fengl (1993).



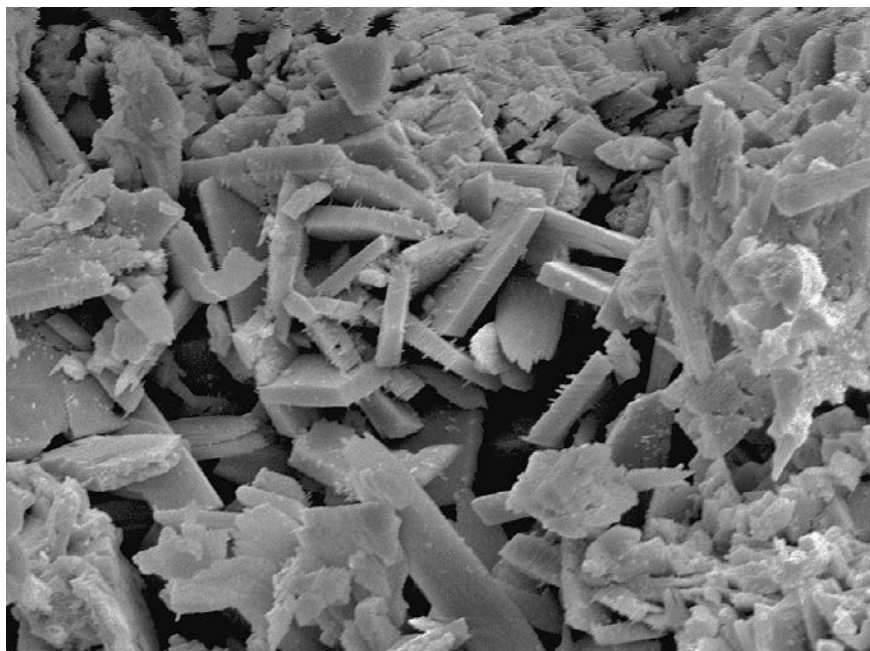
Obr. 3. Světle hnědé krystalické povlaky neustädtelitu na agregátu akantitu, Moldava, šířka záběru 1,05 mm, foto J. Sejkora.

Fig. 3. Light brown crystalline coatings of neustädtelite on acanthite aggregate, Moldava, field of view 1.05 mm, photo J. Sejkora.

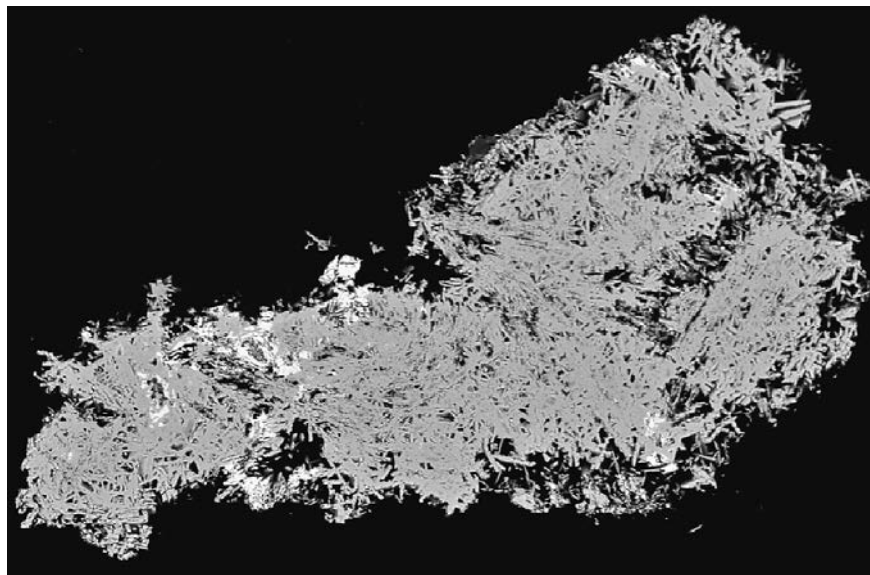


Obr. 4. Krystalické povlaky neustädtelitu, Moldava, šířka záběru 120 μm , SEM foto J. Sejkora.

Fig. 4. Crystalline coatings of neustädtelite, Moldava, field of view 120 μm , SEM photo J. Sejkora.



Obr. 5. Nepravidelné tabulkovité krystaly neustädtelitu, Moldava, šírka záběru 35 μm , SEM foto J. Sejkora.
Fig. 5. Irregular tabular crystals of neustädtelite, Moldava, field of view 35 μm , SEM photo J. Sejkora.



Obr. 6. Agregát tabulkovitých krystalů neustädtelitu (šedý) v asociaci s preisingeritem (bílý), Moldava, šírka záběru 300 μm , BSE foto J. Sejkora.
Fig. 6. Aggregate of tabular crystals of neustädtelite (grey) in association with preisingerite (white), Moldava, field of view 300 μm , BSE photo J. Sejkora.

RENTGENOVÁ PRÁŠKOVÁ DIFRAKCE

Rentgenová prášková difrakční data byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití $\text{CuK}\alpha$ záření (40 kV, 40 mA). Práškový preparát byl nanesen v acetonové suspenzi na nosič zhotovený z monokrystalu křemíku a následně pak byla pořízena difrakční data ve step-scanning režimu (krok $0,01^\circ$, načítací čas 20 s/krok detektoru, celkový čas experimentu cca 40 hod.). Získaná data byla vyhodnocena pomocí softwaru ZDS pro DOS (ONDRUŠ 1993) za použití profilové funkce Pearson VII, indexována byla na základě teoretického záznamu vypočteného z krystalové struktury neustádtelitu (KRAUSE *et al.* 2002), parametry základní cely byly následně zpřesněny pomocí programu BURNHAMA (1962).

Tabulka 1. Rentgenová prášková data neustádtelitu z Moldavy.

Table 1. X-ray powder diffraction data of neustádtelite from Moldava.

$d_{obs.}$	$I_{obs.}$	$d_{calc.}$	h	k	l
8,885	22	8,844	0	0	1
6,119	12	6,116	0	1	0
5,295	90	5,293	0	-1	1
4,426	6	4,422	0	0	2
4,309	11	4,307	-1	0	1
3,775	100	3,774	0	-1	2
3,743	12	3,740	-1	1	0
3,547	43	3,543	-1	1	1
3,509	11	3,511	1	1	0
3,503	29	3,500	-1	-1	1
3,422	26	3,420	0	1	2
3,057	15	3,058	0	2	0
2,972	9	2,969	-1	1	2
2,916	35	2,917	1	0	2
2,801	24	2,802	0	2	1
2,770	20	2,770	0	-1	3
2,680	22	2,679	-1	0	3
2,647	47	2,646	0	-2	2
2,553	16	2,554	0	1	3
2,4983	21	2,4967	1	-2	1
2,4582	15	2,4534	1	2	0
2,3213	13	2,3241	-1	-2	2
2,2699	2	2,2694	-2	0	1
2,2381	17	2,2386	1	-2	2
2,1286	23	2,1300	-1	0	4
2,0356	22	2,0364	2	-1	1
2,0008	4	2,0023	1	2	2
1,9285	12	1,9287	0	-3	2
1,8865	7	1,8868	0	-2	4
1,8520	6	1,8520	-1	3	1
1,8436	6	1,8430	1	-1	4
1,7703	11	1,7716	-2	2	2
1,6947	4	1,6944	-1	2	4

Rentgenový práškový záznam neustádtelitu z Moldavy (tab. 1) dobře odpovídá publikovaným datům pro tento minerál i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury (KRAUSE *et al.* 2002) co se týká pozice jednotlivých difrakčních maxim. Pozorované rozdíly mezi experimentálními a teoretickými hodnotami intenzit jednotlivých difrakcí jsou pravděpodobně vyvolány minimálním množstvím materiálu pro experimenty a texturními efekty; obdobné rozdíly v intenzitách maxim jsou uváděny i pro vzorky neustádtelitu ze Schneebergu (KRAUSE *et al.* 2002) a Jáchymova (SEJKORA *et al.* 2024). Zpřesněné parametry základní cely neustádtelitu z Moldavy jsou v tabulce 2 porovnány s publikovanými údaji pro tento minerál.

Tabulka 2. Parametry základní cely neustádtelitu (pro triklinickou prostorovou grupu $P-1$).

Table 2. Unit-cell parameters of neustádtelite (for triclinic space group $P-1$).

	Moldava	Schneeberg*	Schneeberg**	Jáchymov
	tato práce	KRAUSE <i>et al.</i> (2002)	KRAUSE <i>et al.</i> (2002)	SEJKORA <i>et al.</i> (2024)
a [Å]	4,5620(19)	4,556(1)	4,566(3)	4,551(2)
b [Å]	6,1564(19)	6,153(2)	6,158(4)	6,134(4)
c [Å]	9,011(3)	8,984(2)	8,972(5)	9,024(5)
α [°]	95,39(3)	95,43(2)	95,52(3)	95,26(6)
β [°]	99,31(3)	99,22(2)	99,51(3)	99,40(4)
γ [°]	92,86(3)	92,95(3)	92,85(3)	92,89(5)
V [Å ³]	248,09(16)	246,9	247	246,9(2)

* rentgenová prášková data; ** data z monokrystalové rentgenové difrakce

* powder X-ray data; ** single-crystal X-ray data

CHEMICKÉ SLOŽENÍ

Chemické složení bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Brno) za podmínek: vlnově disperzní analýza, urychlovací napětí 15 kV, proud elektronového svazku 10 nA, průměr svazku 2 μm ; standardy: albit ($\text{NaK}\alpha$), Bi ($\text{BiL}\beta$), BN ($\text{NK}\alpha$), celestin ($\text{SK}\alpha$, $\text{SrL}\beta$), Co ($\text{CoK}\alpha$), Cr_2O_3 ($\text{CrK}\alpha$), diopsid ($\text{MgK}\alpha$), fluorapatit ($\text{PK}\alpha$, $\text{CaK}\alpha$), halit ($\text{ClK}\alpha$), hematit ($\text{FeK}\alpha$), chalkopyrit ($\text{CuK}\alpha$), klinoklas ($\text{AsL}\alpha$), LiF ($\text{FK}\alpha$), rodonit ($\text{MnK}\alpha$), sanidin ($\text{SiK}\alpha$, $\text{KK}\alpha$, $\text{AlK}\alpha$), Sn ($\text{SnL}\alpha$), U ($\text{UM}\alpha$), V ($\text{VK}\alpha$), vanadinit ($\text{PbM}\alpha$), YVO_4 ($\text{YL}\alpha$) a ZnO ($\text{ZnK}\alpha$). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulce, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (většinou cca 0.03–0.1 hm. % pro jednotlivé prvky). Získaná data byla přepočítána na hm. % oxidů za použití PAP algoritmu (POUCHOU, PICHOR 1985). Obsahy H_2O byly dopočteny na základě vyrovnání náboje, nižší sumy chemických analýz po dopočtu vody pravděpodobně odrážejí pozorovanou porozitu vzorků.

Chemické složení neustádtelitu (stejně jako analogického kobaltneustádtelitu a medenbachitu) je možno vyjádřit obecným vzorcem $\text{Bi}_2\text{Fe}^{3+}(\text{M}^{2+}_x\text{M}^{3+}_y)\Sigma_1\text{O}_{2+y}(\text{OH})_{2+x}(\text{AsO}_4)_2$. Stechiometrie studovaného minerálu z Moldavy velmi dobře odpovídá uvedenému obecnému vzorci. V M -pozici (tab. 3) je převažující Fe^{3+} (0,53–0,59 apfu) doprovázeno obsahy Cu (do 0,29 apfu), Ni (do 0,20 apfu), Co (do 0,17 apfu) a Zn (do 0,13 apfu). Rozsáhlá izomorfie v této pozici je pro neustádtelit charakteristická (KRAUSE *et al.* 2002; SEJKORA *et al.* 2024). V aniontové části vzorce je dominantní As v nevelké míře substituován P (do 0,09 apfu) a S (do 0,20 apfu). Empirický vzorec neustádtelitu z Moldavy (průměr 4 bodových analýz) lze na základě $\text{As}+\text{P}+\text{S}=2$ apfu vyjádřit jako $(\text{Bi}_{1,87}\text{Pb}_{0,08}\text{Ca}_{0,08})\Sigma_{1,97}\text{Fe}^{3+}_{1,00}(\text{Fe}_{0,58}\text{Ni}_{0,19}\text{Co}_{0,13}\text{Cu}_{0,10}\text{Zn}_{0,10})\Sigma_{1,10}[(\text{AsO}_4)_{1,83}(\text{PO}_4)_{0,07}(\text{SO}_4)_{0,10}]\Sigma_{2,00}[\text{O}_{1,58}(\text{OH})_{2,74}]\Sigma_{4,32}$.

Tabulka 3. Chemické složení neustádtelitu z Moldavy (hm. %).

Table 3. Chemical composition of neustádtelite from Moldava (wt. %).

	průměr	rozmezí
CaO	0,15	0,10-0,19
PbO	2,04	1,70-2,58
CuO	0,87	0-2,52
CoO	1,04	0,88-1,40
NiO	1,52	1,28-1,65
ZnO	0,90	0,72-1,14
Bi ₂ O ₃	47,62	45,97-49,05
Fe ₂ O ₃	13,77	13,30-14,56
As ₂ O ₅	22,92	21,86-24,13
P ₂ O ₅	0,57	0,38-0,72
SO ₃	0,84	0,04-1,74
H ₂ O*	2,69	
total	94,93	

Průměr a rozmezí 4 bodových analýz; H₂O* - obsah vypočtený na základě nábojové bilance.
The mean composition and range of 4 spot analyses; the H₂O* content was calculated on the base of charge balance.

RAMANOVA SPEKTROSKOPIE

Ramanovo spektrum bylo pořízeno pomocí disperzního spektrometru DXR (Thermo Scientific) spojeného s konfokálním mikroskopem Olympus (Národní muzeum Praha). Podmínky měření: zvětšení objektivu 100×, použitý laser 532 nm, rozsah měření 40–4000 cm⁻¹, doba expozice 10 s, celkový počet expozic 100, výkon laseru 1 mW, apertura 50 μm pinhole. Reprezentativní spektrum bylo vybráno ze setu spekter měřených na různých krystalech neustádtelitu pro získání nejlepšího odstupu signálu od pozadí a nejmenšího rozsahu fluorescence. Možné termické poškození měřených bodů sledované pomocí vizuální kontroly povrchu vzorku po měření a případných změn spektra v průběhu měření, nebylo zjištěno. Spektrometr byl kalibrován pomocí softwarově řízené procedury s využitím emisních linií neonu (kalibrace vlnočtu), Ramanových pásů polystyrénu (kalibrace frekvence laseru) a standardizovaného zdroje bílého světla (kalibrace intenzity). Získané spektrum bylo zpracováno pomocí programu Omnic 9 (Thermo Scientific); pro dekonvoluci komponent pásů ve spektru byla využita profilová funkce Gaussian/Lorentzian (pseudo-Voigt) a dekonvoluce byla založena na minimalizaci rozdílů v experimentálních a kalkulovaných profilech, dokud nebyl koeficient (*r*²) vyšší než 0,995. Ramanovo spektrum neustádtelitu z Moldavy dobře odpovídá spektru uváděnému pro tuto minerální fázi z Jáchymova (SEJKORA *et al.* 2024); jiná spektra pro tento minerál dosud publikována nebyla a nejsou obsažena ani v databázi RRUFF (LAFUENTE *et al.* 2015). Následující interpretace spektra je založena na publikacích ROSSE (1974), ČEJKY (1999) a NAKAMOTA (2009).

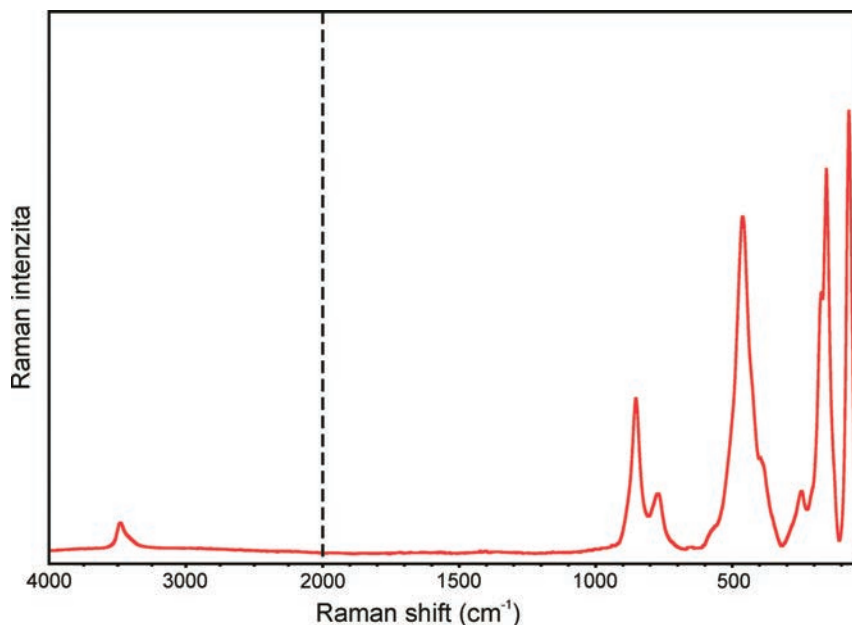
V asymetrické části triklinické (prostorová grupa *P*-1) základní cely neustádtelitu (KRAUSE *et al.* 2002) jsou dva atomy Bi, dva symetricky rozdílné atomy Fe³⁺ (jeden s možnou Co, Ni, Zn substitucí), jedna skupina (AsO₄)³⁻ a jedna skupina (OH) (v případě významnějšího zastoupení M²⁺ prvků se částečně protonuje další atom kyslíku). Krystalová struktura neustádtelitu je založena na hranami sdílených oktaedrech Fe³⁺(O,OH)₆ a (Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺...)(O,OH)₆, které střídavě uspořádané tvoří řetězce paralelní k [010]. Tyto řetězce jsou pak rohově propojeny arsenátovými tetraedry do vrstev rovnoběžných s (001). Atomy Bi jsou spojeny atomy O do sloupců rovnoběžných s [100], které jsou pak vloženy mezi vrstvami o složení ¹⁶¹M₂(OH)₂(AsO₄)₂ (M = Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺...) (KRAUSE *et al.* 2002).

Hydroxylové skupiny OH⁻ (symetrie $C_{\infty v}$) jsou většinou charakterizovány ostrými (polarizovanými) pásy přibližně v oblasti 3700–3450 cm⁻¹ a deformačními pásy δ M-OH v široké oblasti vlnočtů pod 1500 cm⁻¹. K posunu těchto pásů, podobně jako v případě vibrací molekul vody dochází, pokud jsou ve struktuře přítomny vodíkové vazby (LUTZ 1995).

Volné tetraedry (AsO₄)³⁻ (symetrie bodové grupy T_d) vykazují čtyři fundamentální vibrace (NAKAMOTO 2009): symetrickou valenční vibraci ν_1 (A_1) (~ 837 cm⁻¹), dvojnásobně degenerovanou deformační vibraci ν_2 (δ) (E) (~ 349 cm⁻¹), trojnásobně degenerovanou antisymetrickou valenční vibraci ν_3 (F_2) (~ 878 cm⁻¹) a trojnásobně degenerovanou deformační vibraci ν_4 (δ) (F_2) (~ 463 cm⁻¹). Vibrace ν_1 a ν_2 jsou aktivní v Ramanově spektru, vibrace ν_3 a ν_4 v Ramanově a infračerveném spektru. Změny v délkách vazeb As–O spolu s pravděpodobným snížením symetrie tetraedrů ($T_d \rightarrow C_{3v}, C_{2v}, C_1$) mohou způsobit posuny pásů a rozštěpení degenerovaných vibrací, popřípadě i aktivaci jinak neaktivních vibrací v infračerveném spektru (ČEJKA 1999; NAKAMOTO 2009).

Oktaedry XY₆ jsou charakterizovány šesti normálními módy vibrací. Vibrace ν_1 (v XY, A_{1g}), ν_2 (v XY, E_g), a ν_5 (δ YXY, F_{2g}) jsou Raman aktivní, zatímco ν_3 (v XY, F_{1u}) a ν_4 (δ YXY, F_{1u}) jsou pouze IR aktivní. Vibrace ν_6 (δ YXY, F_{2u}) je neaktivní jak v IR, tak v Ramanově spektru (NAKAMOTO 2009).

Ramanovo spektrum studovaného neustádtelitu je v plném rozsahu uvedeno na obrázku 7, vlnočty jednotlivých pásů s interpretací v tabulce 4. Nepříliš intenzivní pás s maximem 3482 cm⁻¹ a raménkem u 3434 cm⁻¹ (obr. 8a) je spojen s v OH stretching vibracemi OH skupin vázaných vodíkovými vazbami. Pro jednotlivé komponenty je podle empirického vztahu mezi vlnočty vibrací a délek vodíkových vazeb O-H...O (LIBOWITZKY 1999) možno odvodit délky vazeb 2,88 a 2,84 Å, které jsou v souladu s hodnotou 2,88 Å, zjištěnou při studiu krystalové struktury (KRAUSE *et al.* 2002).



Obr. 7. Ramanovo spektrum neustádtelitu z Moldavy (rozdělené u 2000 cm⁻¹).

Fig. 7. The Raman spectrum of neustádtelite from Moldava (split at 2000 cm⁻¹).

Tabulka 4. Interpretace pásů v Ramanově spektru neustádtelitu z Moldavy.

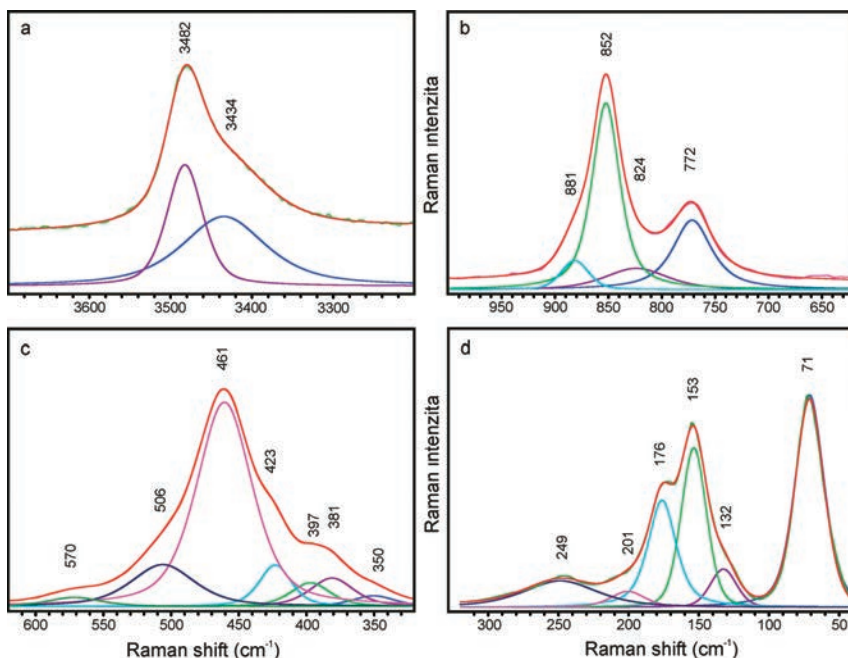
Table 4. Tentative assignment of Raman spectrum of neustádtelite from Moldava.

pozice [cm ⁻¹]	FWHH [cm ⁻¹]	<i>I</i> _{rel.} height	<i>I</i> _{rel.} area	interpretace pásů
3482	52	4	6	v OH stretching vibrace OH skupin
3434	122	2	9	
881	31	5	4	antisymetrická stretching vibrace ν_3 (AsO ₄) ³⁻
852	31	31	29	symetrická stretching vibrace ν_1 (AsO ₄) ³⁻
824	69	4	7	
772	43	11	16	
571	46	3	4	bending vibrace M-O (M=Fe, Co, Ni, Zn...) vazeb
506	55	15	24	
461	49	72	100	bending vibrace ν_4 (AsO ₄) ³⁻
423	28	15	12	
397	35	8	8	
381	38	10	11	bending vibrace ν_2 (AsO ₄) ³⁻
350	37	4	4	
249	62	12	23	stretching vibrace M-O (M=Fe, Co, Ni, Zn...) vazeb a mřížkové vibrační módy
201	29	7	6	
176	24	50	36	
153	21	75	41	
132	22	18	10	
71	24	100	67	

*I*_{rel.} vypočtená z výšky (height) a plochy (area) pásu.

*I*_{rel.} calculated from the band height and its area.

Středně intenzivní pás s maximem 852 cm⁻¹ a komponenty 824 a 772 cm⁻¹ (obr. 8b) náleží symetrické stretching vibraci ν_1 (AsO₄)³⁻, raménko u 881 cm⁻¹ je pravděpodobně projevem antisymetrické stretching vibrace ν_3 (AsO₄)³⁻. Nevýrazné pásy u 571 a 506 cm⁻¹ mohou být spojeny s bending vibracemi M-O (M=Fe, Co, Ni, Zn...) vazeb v oktaedrech. Velmi intenzivní pás s maximem 461 cm⁻¹ a komponentami u 423 a 397 cm⁻¹ (obr. 8c) lze přiřadit rozštěpené trojnásobně degenerované bending vibraci ν_4 (AsO₄)³⁻; raménka u 381 a 350 cm⁻¹ pak dvojnásobně degenerované bending vibraci ν_2 (AsO₄)³⁻. Další pozorované intenzivní pásy s komponentami 249, 201, 176, 153, 132 a 71 cm⁻¹ (obr. 8d) jsou pak spojeny se stretching vibracemi M-O (M=Fe, Co, Ni, Zn...) vazeb v oktaedrech a mřížkovými vibračními módy.



Obr. 8. Výsledky dekonvoluce komponent pász v Ramanové spektru neustädteleit z Moldavy: a) 3700–3200 cm^{-1} ; b) 1000–620 cm^{-1} ; c) 620–320 cm^{-1} ; d) 320–40 cm^{-1} .

Fig. 8. Results of the band component analysis in the Raman spectrum of neustädteleit from Moldava: a) 3700–3200 cm^{-1} ; b) 1000–620 cm^{-1} ; c) 620–320 cm^{-1} ; d) 320–40 cm^{-1} .

ZÁVĚR

Vzácný neustädteleit, v ČR recentně popsáný pouze z jáchymovského rudního revíru (SEJKORA *et al.* 2024), byl nově určen v materiálu z opuštěného dolu Moldava v Krušných horách na základě rentgenových práškových dat a kvantitativní elektronové mikroanalýzy. Ramanova spektroskopie potvrdila přítomnost molekulární vody, OH skupin a arsenátu v krystalové struktuře neustädteleit. Vznik studovaného minerálu je spojen se zvětráváním převládajícího primárního bismutu a tennantitu a minoritního galenitu a Ni-Co arsenidů v podmínkách supergenní zóny *in-situ*.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2024-2028/1.II.a, 00023272). Poděkování patří i Zdeňku Dvořákovi z Bíliny za laskavé poskytnutí archivních fotografií studované lokality. Recenzentům Zdeňku Lososovi, Danielu Ozdínovi a Martinovi Stevkovi děkujeme za připomínky, které přispěly ke zvýšení kvality rukopisu.

LITERATURA

- BURNHAM, Ch. W., 1962: Lattice constant refinement. – Carnegie Institut Washington Year Book, 61, 132–135.
 ČEJKA, J., 1999: Infrared spectroscopy and thermal analysis of the uranyl minerals. – Reviews in Mineralogy, 38, 521–622.

- FENGL, M., 1982: Minerogenetický výzkum starší polymetalické mineralizace žil směrů S-J (SSV-JJZ) a žil č. 0 (Nová) a O/A fluoritového ložiska Moldava v Krušných horách. – MS, Dipl. práce, kat. lož. geol. PrF UK, Praha.
- FENGL, M., 1998a: Fluoritové ložisko Moldava. Uhlí, rudy, Geologický průzkum, 1, 3–12.
- FENGL, M., 1998b: Mineralogické poměry některých fluoritových ložisek v ČR (2.). – Minerál, 6, 4, 243–252.
- FENGL, M., JANSÁ, J., NOVÁK, F., REICHMANN, F., 1981: Mineralogie supergenní zóny fluoritového ložiska Moldava v Krušných horách. – Sborník geologických věd, Technologie, geochemie, 17, 107–125.
- FENGL, M. a kolektiv, 1994: Moldava 1957–1994. – Informačně text Rudných dolů s.p., závod Teplice, 1–22. Teplice.
- FENGL, M., SCHELLINGER, V., 1998: Vertikální a horizontální rozsah rozfárání těžených fluoritových ložisek. – Rudné doly s.p., Příbram, provoz Teplice, 1–19. Teplice.
- CHRT, J., 1964: Moldava – důl Josef – fluoritové ložisko. – Sborník k sjezdu Československé společnosti pro mineralogii a geologii, 79–80, Teplice.
- KRATOCHVÍL, J., 1961: Topografická mineralogie Čech. Díl IV. – NČSAV, Praha.
- KRAUSE, W., BERNHARDT, H. J., MCCAMMON, C., EFFENBERGER, H., 2002: Neustädtelite and cobaltneustädtelite, the Fe³⁺- and Co²⁺-analogues of medenbachite. – American Mineralogist 87(5-6), 726–738.
- LAFUENTE, B., DOWNS, R. T., YANG, H., STONE, N., 2015: The power of databases: the RRUFF project. – In: Armbruster, T., Danisi, R. M., 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. – Monatshefte für Chemie 130, 1047–1059.
- LUTZ, H. D., 1995: Hydroxide ions in condensed materials – Correlation of spectroscopic and structural data. In Structure and bonding, Vol. 82, p. 86–103, Springer Berlin
- NAKAMOTO, K., 2009: Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds Part A: Theory and applications in inorganic chemistry. – John Wiley and Sons Inc. Hoboken, New Jersey
- NOVÁK, F., JANSÁ, J., 1981: Minerogenetický výzkum fluoritových ložisek Moldava a Harrachov. – Informační zpravodaj Nerostné Suroviny, 3, 1–88. Kutná Hora.
- ONDRUŠ, P., 1993: ZDS – A computer program for analysis of X-ray powder diffraction patterns. – Materials Science Forum, 133–136, 297–300, EPDIC-2. Enschede
- PAULIŠ, P., DVOŘÁK, Z., JEBAVÁ, I., ZEMAN, M., 2013: Bariofarmakosiderit-Q z fluoritového ložiska Moldava v Krušných horách. – Bulletin mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze, 21, 1, 74–77.
- PAULIŠ, P., DVOŘÁK, Z., BABKA, K., FUCHS, P., 2022: Nerostné bohatství Krupky, Cinovce a Moldavy. – Kuttna, Kutná Hora.
- POUCHOU, J. L., PICOIR, F., 1985: “PAP” (φρZ) procedure for improved quantitative microanalysis. – In: ARMSTRONG, J., T., (ed): Microbeam Analysis. San Francisco Press, San Francisco: 104–106.
- ROSS, S. D., 1974: Chapter 17. Phosphates and other oxy-anions of Group V. In: The Infrared Spectra of Minerals (Ed.: V. C. Farmer), 383–422. The Mineralogical Society, London.
- SEJKORA, J., 1987: Supergenní mineralizace ložiska Moldava. – Národní muzeum v Praze a Společnost přátel Národního muzea, 4, 1–12.
- SEJKORA, J., 1994: Minerály ložiska Moldava v Krušných horách. – Bulletin mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze, 2, 110–116.
- SEJKORA, J., FENGL, M., 1997: Moldava: Flussspatlagerstätte im böhmischen Erzgebirge. – Lapis, 10, 25–37.
- SEJKORA, J., ŘÍDKOŠIL, T., 1994: Tetraaroseveltite, β-Bi(AsO₄), a new mineral species from Moldava deposit, the Krušné hory Mts., Northwestern Bohemia, Czech Republic. – Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte, 4, 179–184.
- SEJKORA, J., ČEJKA, J., ŠREIN, V., NOVOTNÁ, M., EDEROVÁ, J., 1998: Minerals of the plumbogummitite – philipsbornite series from Moldava deposit, Krušné hory Mts., Czech Republic. – Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte 4, 145–163.
- SEJKORA, J., ČEJKA, J., ŠREIN, V., 2001: Pb-dominant members of crandallite group from Cinovec and Moldava deposits, Krušné hory Mts. (Czech Republic). – Journal of the Czech geological society, 46, 1, 53–68.
- SEJKORA, J., PLÁŠIL, J., MAKOVICKÝ, E., ŠKÁCHA, P., DOLNÍČEK, Z., GRAMBLÍČKA, R., 2020: Argentopearceite, IMA 2020-049, in: CNMNC Newsletter 57 – European Journal of Mineralogy, 32, <https://doi.org/10.5194/ejm-32-495-2020>.
- SEJKORA, J., ŠKÁCHA, P., PLÁŠIL, J., 2024: Minerály skupiny neustädtelitu z Jáchymova v Krušných horách (Česká republika). – Bulletin Mineralogie Petrologie, 32, 1, 54–60.