

# Minerální asociace fosfátů z Čížové u Písku (Česká republika)

## The phosphate mineral association from Čížová near Písek (Czech Republic)

JIŘÍ SEJKORA<sup>1)</sup>, JAROSLAV CÍCHA<sup>2)</sup> A IVANA JEBAVÁ<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice

<sup>2)</sup> Prácheňské muzeum v Písku, Velké nám. 114, 397 24 Písek

SEJKORA J., CÍCHA J., JEBAVÁ I. (2011): Minerální asociace fosfátů z Čížové u Písku (Česká republika). - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 19/1, 1-26. ISSN 1211-0329.

### Abstract

An interesting phosphate mineral assemblage was found in temporary open cut 700 m W from Čížová near Písek, southern Bohemia, Czech Republic. Fluorapatite forms abundant white veins up to 1 cm thick and white spherical aggregates in cavities; minor contents of carbonate ions were observed; its empirical formula is  $(\text{Ca}_{4.95}\text{Al}_{0.02}\text{Mg}_{0.01}\text{Fe}_{0.01})_{\Sigma 5.00}[(\text{PO}_4)_{2.82}(\text{CO}_3)_{0.18}\Sigma 3.00]\text{F}_{0.18}[\text{F}_{0.93}(\text{OH})_{0.09}\Sigma 1.02]$  and refined unit-cell parameters are  $a$  9.3607(5),  $c$  6.8860(9) Å,  $V$  522.53(7) Å<sup>3</sup>. Leucophosphite was found only as very rare irregular crystals and their aggregates up to 50 - 80 µm in size on hemispherical variscite; its empirical formula is  $(\text{K}_{0.82}\text{Na}_{0.01}\Sigma 0.83)(\text{Fe}_{1.32}\text{Al}_{0.61}\text{Ba}_{0.04}\text{Ca}_{0.02}\text{Mg}_{0.01}\text{Cu}_{0.01}\text{Zn}_{0.01}\Sigma 2.02)[(\text{PO}_4)_{4.197}(\text{SiO}_4)_{0.03}\Sigma 2.00][(\text{OH})_{0.70}\text{F}_{0.03}\Sigma 0.73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Meurigit-K forms rare yellow spherical aggregates up to 0.4 mm in size growing on hemispherical green natrodufrénite aggregates; its empirical formula is  $(\text{K}_{0.60}\text{Ca}_{0.09}\text{Na}_{0.02}\Sigma 0.71)(\text{Fe}_{6.72}\text{Al}_{1.01}\text{Mg}_{0.04}\text{Zn}_{0.01}\Sigma 7.78)[(\text{PO}_4)_{5.60}(\text{SiO}_4)_{0.25}(\text{VO}_4)_{0.11}(\text{AsO}_4)_{0.04}\Sigma 6.00](\text{OH})_{5.84} \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ . Natrodufrénite was found as dark green to bluish green aggregates with light green or yellowish green zones forming reniform crusts (1 - 2 mm thick) on rocks; its empirical formula is  $(\text{Na}_{0.68}\text{Ca}_{0.08}\Sigma 0.76)(\text{Fe}^{2+}_{0.96}\text{Zn}_{0.03}\text{Mg}_{0.01}\Sigma 1.00)(\text{Fe}^{3+}_{4.42}\text{Al}_{0.51}\Sigma 4.93)[(\text{PO}_4)_{3.86}(\text{SiO}_4)_{0.09}(\text{AsO}_4)_{0.03}(\text{VO}_4)_{0.02}\Sigma 4.00](\text{OH})_{5.49}\text{F}_{0.02} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and refined unit-cell parameters are  $a$  25.883(6),  $b$  5.152(1),  $c$  13.830(3) Å,  $\beta$  111.37(2)° and  $V$  1717.2(9) Å<sup>3</sup>. Opal as the youngest mineral phase forms thin transparent colourless coatings on older phosphates and tiny irregular or dropstone-like aggregates in cavities. Perhamite was determined as irregular aggregates up to 0.2 mm in size in close association with wavellite; its empirical formula is  $(\text{Ca}_{3.03}\text{Ba}_{0.11}\text{Mg}_{0.07}\text{Sr}_{0.02}\Sigma 3.23)(\text{Al}_{7.65}\text{Fe}_{0.08}\Sigma 7.73)\text{Si}_{2.56}(\text{P}_{0.06}\text{V}_{0.06}\Sigma 0.12)\text{O}_{23.65}(\text{OH})_{14.17}\text{F}_{0.63} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Turquoise forms apple green crusts (0.5 - 1 mm thick) with reniform surface; its empirical formula is  $(\text{Cu}_{0.68}\text{Zn}_{0.21}\text{Fe}^{2+}_{0.03}\text{Ca}_{0.02}\Sigma 1.00)(\text{Al}_{5.52}\text{Fe}^{3+}_{0.48}\Sigma 6.00)[(\text{PO}_4)_{4.35}(\text{PO}_4\text{OH})_{0.29}(\text{SiO}_4)_{0.34}(\text{AsO}_4)_{0.01}(\text{VO}_4)_{0.01}\Sigma 4.00](\text{OH})_{7.28}\text{F}_{0.09} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and unit-cell parameters are  $a$  7.426(8),  $b$  7.634(8),  $c$  9.91(1) Å,  $\alpha$  68.67(8)°,  $\beta$  69.70(8)°,  $\gamma$  65.01(8)° and  $V$  461.5(9) Å<sup>3</sup>. Two varieties of variscite was observed; variscite I with empirical formula  $(\text{Al}_{0.98}\text{Fe}_{0.01}\Sigma 0.99)(\text{PO}_4)_{1.00}\text{F}_{0.01}$  forms massive white to bluish green aggregates up to 2 cm in weathered quartzite; and variscite II with  $(\text{Al}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}\Sigma 1.00)[(\text{PO}_4)_{0.98}(\text{VO}_4)_{0.02}\Sigma 1.00]\text{F}_{0.04}$  was found as light green hemispherical to reniform aggregates up to 1.5 mm in size forming crusts with some tens cm<sup>2</sup> in area; both varieties belong to variscite of Messbach type with following unit-cell parameters: I  $a$  9.894(1),  $b$  9.6586(7),  $c$  17.175(2) Å,  $V$  1641.2(3) Å<sup>3</sup>; II  $a$  9.895(6),  $b$  9.659(4),  $c$  17.206(7) Å and  $V$  1645(1) Å<sup>3</sup>. Lamellar aggregates up to 0.2 mm in size probably of berlinite were observed in the centre of variscite II aggregates; its empirical formula is  $(\text{Al}_{0.81}\text{Fe}_{0.19}\text{Ca}_{0.01}\Sigma 1.01)[(\text{PO}_4)_{0.99}(\text{VO}_4)_{0.01}\Sigma 1.00]\text{F}_{0.05}$ . Wavellite is the most abundant phosphate in the studied mineral association, it usually occurs as acicular crystals up to 1 cm in length forming rich spherical aggregates and veins in rock fissures. Its colour is significantly zonal, from yellowish green in the centre of aggregates through greenish blue and blue to colourless part in the marginal part. Yellow wavellite with empirical formula  $(\text{Al}_{2.78}\text{V}_{0.10}\text{Fe}_{0.05}\text{K}_{0.05}\Sigma 2.98)(\text{PO}_4)_{2.00}(\text{OH})_{2.16}\text{F}_{0.67} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  has unit-cell parameters  $a$  9.6184(7),  $b$  17.357(2),  $c$  6.9893(9) Å,  $V$  1166.9(2) Å<sup>3</sup>; blue wavellite  $(\text{Al}_{2.80}\text{V}_{0.07}\text{Fe}_{0.04}\text{K}_{0.04}\Sigma 2.95)(\text{PO}_4)_{2.00}(\text{OH})_{1.99}\text{F}_{0.77} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and  $a$  9.616(1),  $b$  17.357(2),  $c$  6.991(1) Å,  $V$  1166.8(2) Å<sup>3</sup>; and colourless wavellite  $(\text{Al}_{2.85}\text{V}_{0.04}\text{Fe}_{0.03}\text{K}_{0.03}\Sigma 2.95)(\text{PO}_4)_{2.00}(\text{OH})_{2.07}\text{F}_{0.73} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and  $a$  9.613(1),  $b$  17.354(2),  $c$  6.991(1) Å,  $V$  1166.4(3) Å<sup>3</sup>, respectively. The studied assemblage of phosphates from Čížová is interpreted as young (subrecent - maximum up to some thousand years) low-temperature (up to 10° C) association; and its origin is connected with weathering of graphite quartzites in depth of few metres under the present surface.

**Key words:** phosphates, X-ray powder diffraction, unit-cell parameters, chemical composition, Čížová near Písek, southern Bohemia, Czech Republic

### Úvod

Jednou z charakteristických vložek v převažujících parulách pestré skupiny moldanubika jsou grafitem bohaté horniny. Jsou zde zastoupené grafitickými kvarcicity, grafitickými pararulami, grafitickými vápenato-silikátovými horninami a grafitickými mramory. Zajímavou a poměrně vzácnou minerální paragenézí, která je typicky vázaná na grafitické kvarcicity, resp. grafitické pararuly v určitých litologických sekvencích moldanubika, je puklinová mineralizace mladších fosfátů (především wavellitu a vzácnějšího variscitu) se zvýšeným podílem vanadu. Vizuálně se

vanadová komponenta projevuje pestrým, někdy zonálním zbarvením wavellitu, který nabývá různých odstínů modré, zelené a žluté barvy (Bouška, Povondra 1969).

V Čechách je známou historickou lokalitou modrého wavellitu v grafitických kvarcitech dnes již neexistující lůmek u Černovic na Tábořsku (Orlov 1929); později byly modré wavellity nalezeny i na grafitovém ložisku v Kolodějích nad Lužnicí u Týna nad Vltavou (Bouška et al. 1969). Více lokalit barevných wavellitů s dalšími fosfáty (variscit, metavariscit, dufrénit) z puklin grafitických hornin je známo na západní Moravě. Poprvé zde byly popsány

z Řehořova u Jihlavy (Cornu, Himmelbauer 1905), další výskyty jsou uváděny z Bitováněk, Čechočovic, Předína a Lesné (souhrnně Houzar 1995; Sejkora et al. 1999).

### Grafitické kvarcicity v moldanubiku

Podle modelu vzniku a vývoje jihočeských grafitových ložisek (Kadounová et al. 1992), založeném na předpokladu sedimentace pestré skupiny moldanubika v pávni extenzního typu na kontinentální kůře, spadá předmetamorfni původ grafitických kvarcicitů spolu s vápenato-silikátovými grafitickými horninami do prvního vývojového stadia - stadia ranného riftového údolí. Mělké poklesové struktury ve vyklenujícím se moldanubickém prostoru se staly přírodními drahami bimodálního, tholeiitického a vápenato-alkalického vulkanismu, zčásti subaerického charakteru, a vulkanická činnost byla přitom doprovázena sedimentací křemenných hornin se zvýšenými obsahy organické hmoty (vznik nejvýznamnějších grafitových poloh sdružených s většími tělesy karbonátů je pak kladen do pozdějšího stadia zralého riftového údolí). Původ samotného grafitu bývá přisuzován ropě (např. Tichý 1983) nebo černým břidlicím (Jiřele, Kříbek 1984), v novější době je také uvažováno o významné roli hydrotermálních procesů při vzniku akumulací grafitu (Petáková et al. 2008).

Grafitické horniny v jihočeském moldanubiku prošly polyfázovým deformačním a metamorfním vývojem s vyvrcholením metamorfních procesů ve stadiu sillimanit-almandinové subfacie při teplotě 490 - 610 °C podle grafitového termometru (Čížek et al. 1984). Pro minerální asociaci grafitických kvarcicitů s muskovitem bohatým V v moravském moldanubiku udávají Houzar a Šrein (2000) při  $p < 700$  MPa  $T < 650$  °C a při  $p < 300 - 400$  MPa  $T < 570$  °C.

Podle zatím největšího souboru analýz grafitických hornin jihočeského moldanubika se grafitické horniny oproti okolním horninám vyznačují zvýšenými obsahy Cu, Co, Ni, Mn, V, P a S (Jiřele 1983), u Cu, Co, Ni, V a P došli k obdobným výsledkům Petáková et al. (2008). Cu, Co a Ni jsou převážně vázány v sulfidech, V tvoří

izomorfní příměs v biotitu, amfibolitech a granátech, Mn zčásti nahrazuje Ca v Ca-silikátech a karbonátech, P je přítomen v apatitu (Kadounová et al. 1992). V grafitických kvarcitech je hlavním nositelem V vanadem bohatý muskovit, ten však nebývá zastoupen u všech těles a i v rámci jednotlivých těles se vyskytuje nerovnoměrně (Houzar, Šrein 2000). U studovaných grafitických kvarcicitů moravského moldanubika uvádějí Houzar a Šrein (2000) obsahy V v rozmezí 0.03 - 0.84 apfu.

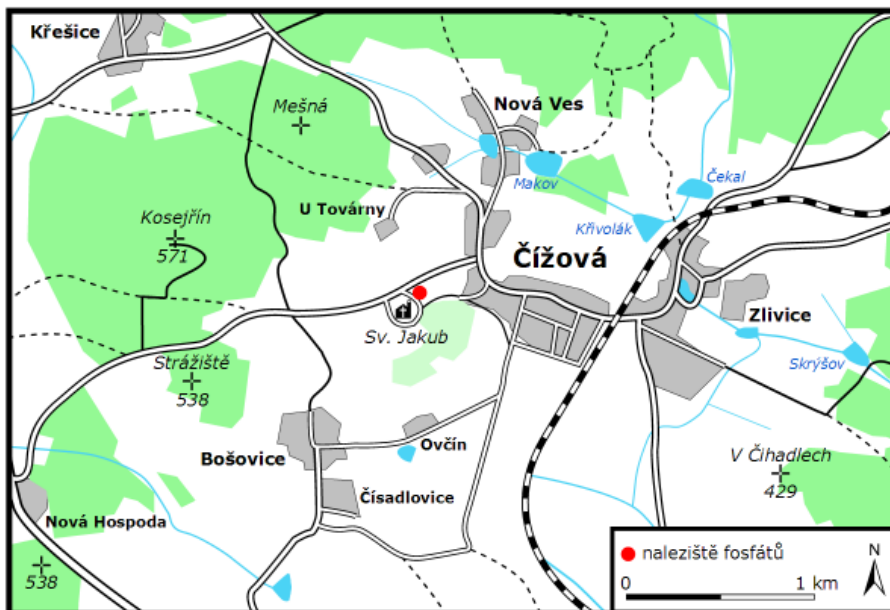
### Charakteristika výskytu

Nový výskyt uvedené minerální parageneze byl jedním z autorů (Cícha 1999) zjištěn v červenci roku 1998 i v Čížové u Písku v jižních Čechách. První přehledný popis části zde nalezených minerálních druhů podali Cícha a Sejkora (2011). Vlastní lokalita se nachází 700 m západně od obce Čížová, v horní části výrazného návrší s kostelem sv. Jakuba, 100 m ssv. od kostelní věže (obr. 1). Puklinová mineralizace s výskytem fosfátů zde byla jen velmi krátce odkryta při hloubení dálkového výkopu pro optický kabel, během několika málo dnů byla lokalita opět zahrnuta a vzhledem k výskytu mineralizace přímo v místě vedení kabelu je prakticky bez možnosti případné další revize. Lokalita je neobvyklá hojným výskytem velmi dobře vyvinutých ukázek fosfátů a druhově relativně bohatou minerální asociací.

### Geologická situace

Po geologické stránce je popisovaný výskyt fosfátů situován na konci podlouhlého výběžku pestré skupiny jihočeského moldanubika, zasahujícího od jz. do granitoidů středočeského plutonického komplexu (Fišera et al. 1982), a nachází se v bezprostřední blízkosti kontaktu s granitoidy. Pestrá skupina je zde tvořena jemnozrnnou, výrazně břidličnatou sillimanit-biotitovou pararulou, ve které se vedle vloček grafitických kvarcicitů uplatňují rovněž vločky biotitových kvarcicitů a vápenato-silikátových hornin. Granitoidy jsou zastoupeny usměrněným, středně zrnitým amfibol-biotitovým granodioritem červenského typu (Fišera et al. 1982, 1989).

Vlastní mineralizace je vázaná na polohu grafitického kvarcitu, která je v geologické mapě 1: 25 000 - list Písek (Fišera et al. 1982) vyznačena jako čočkovité těleso s delší osou délky 500 m a směru JZ - SV, o největší šířce přes 100 m. V místě výkopu se zastíženými fosfáty však grafitické kvarcicity ve zmíněné mapě nejsou vyznačeny. Jejich skutečný rozsah je zde maskován překrytím svahovinami (viz dále). Grafitický kvarcicit u Čížové byl i předmětem krátkodobé těžby jako grafitová surovina. S dolováním grafitu bylo započato roku 1910, v Čížové byla vystavěna menší továrna na jeho prvotní úpravu, ale pro nízký obsah grafitu v hornině bylo dolování po několika letech ukončeno (Beneš 1992).



Obr. 1 Přehledné topografické schéma okolí obce Čížová u Písku s vyznačením místa výskytu studované fosfátové mineralizace.

Grafitické kvarcidity jsou jemnozrnné, šedočerné horniny s výraznou foliací (v místě odkryvu fosfátů se směrem sklonu 50°- 60° k S) a s deskovitou odlučností. Jsou složeny hlavně z křemene a grafitu, v menší míře i plagioklasu, lokálně hojnými akcesoriemi jsou apatit (v jiné části popisovaného tělesa byly v minulosti zjištěny anomální akumulace pravděpodobně primárního apatitu o hmotnosti až několika kg - Fišera, ústní sdělení) a muskovit (Fišera et al. 1989). Při studiu grafitických kvarcidity z lokality pod stereomikroskopem byl zjištěn hojný zelený muskovit bohatý V (V potvrzen analyticky - Šrein, ústní sdělení), patrně jsou dále sulfidy (pyrit, pyrrhotin). Zhrubnutí a kumulace zrn křemene se v hornině projevuje vznikem hojných křemenných pásků, ložních žilek a čoček, časté jsou i pravé křemenné žilky a také drobnější proniky pegmatoidních křemen-živcových metatektů, ve kterých se rovněž objevuje zelený vanadový muskovit.

Poloha s fosfáty se nachází na okraji tělesa grafitického kvarcitu. Horniny v okolí kontaktu grafitického kvarcitu s červenským granodioritem jsou v sousedství výskytu fosfátů silně zvětřelé a zcela rozložené, s častými projevy nontronitizace a limonitizace. Grafitický kvarcit zde vykazuje vůči zvětřování vyšší odolnost a v okolních zvětřalinách vystupuje jako relativně čerstvá hornina. V profilu výkopu v místě zjištěné mineralizace je grafitický kvarcit na povrchu překryt souvislou vrstvou kamenito-hlinitých svahových sedimentů o mocnosti kolem 1 - 1.5 m, s ostrou hranicí mezi deluviem a grafitickým kvarcitem v podloží. Svahoviny představují přemístěný reziduální skelet okolních zvětřalin, přičemž grafitické horniny v nich nejsou vůbec zastoupeny. V horninových úlomcích svahovin převažují metatektické pegmatoidy a jiné granitoidní, často prokřemenělé a mylonitizované horniny a křemen.

Výskyt popisované mineralizace byl zjištěn ve svrchní, 0.3 - 0.5 m mocné zóně grafitického kvarcitu na jeho styku s nadložními svahovinami, kde je grafitický kvarcit také intenzivně rozpukaný a mechanicky rozvolněný. Fosfáty zde často ve značném množství vyplňují všechny dostupné pukliny a pronikají i po odlučných plochách podél foliace, v místech silného porušení pak může mít hornina podobu fosfáty tmelené brekcie. Směrem do hloubky výskyt fosfátů rychle vyznívá, směrem vzhůru mineralizace částečně zasahuje i do vrstvy svahovin, těsně při jejím styku s grafitickým kvarcitem.

Fosfátová mineralizace byla dálkovým výkopem zastížena v úseku asi 5 m. Výkop v délce několika stovek metrů procházel dále velkou částí tělesa grafitických kvarcidity, ale podobná paragenese zde již zjištěna nebyla. Vzácné pozdější nálezy úlomků grafitických kvarcidity s navětralými, nepřilíživými agregáty žlutozeleného wavellitu na povrchu polí v širším okolí lokality však svědčí o tom, že popisovaný výskyt puklinových fosfátů nemusí být v této oblasti ojedinělý.

## Metodika výzkumu

Povrchová morfologie vzorků v dopadajícím světle byla sledována pomocí optického mikroskopu Nikon SMZ1500 (Národní muzeum, Praha), většina fotografií pak získána pomocí digitálního fotoaparátu Canon (Prácheňské muzeum, Písek). Obrazy ve zpětně rozptýlených elektronech (BSE) byly pořízeny při studiu chemického složení na elektronovém mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta MU, Brno).

Rentgenová prášková difrakční data studovaných fází byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití záření CuK $\alpha$  (40 kV, 40 mA). Práškové preparáty byly naneseny v acetonové suspenzi na nosiče zhotovené z monokrystalu křemíku a následně pak pořízena difrakční data ve step-scanning režimu.

Získané difrakční záznamy natrodurénitu a fluorapatitu byly zpracovány pomocí programu ZDS (Ondruš 1993), poloha jednotlivých difrakčních maxim byla vypřesněna za použití profilové funkce Pearson VII. Zjištěná difrakční maxima byla indexována na základě teoretických záznamů vypočtených programem Lazy Pulverix (Yvon et al. 1977) z krystalových strukturních dat jednotlivých minerálních fází; mřížkové parametry pak byly vypřesněny metodou nejmenších čtverců pomocí programu Burnhama (1962). Difrakční záznamy ostatních minerálních fází byly zpracovány programem Topas (Bruker), pozice jednotlivých difrakčních maxim byly vypřesněny profilovým fitováním za využití funkce Pseudo-Voigt; mřížkové parametry byly vypřesněny pomocí nelineární metody nejmenších čtverců programem Celref (Laugier, Bochu 2011).

Chemické složení studovaných minerálních fází z Čížové bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Přírodovědecká fakulta MU, Brno, R. Škoda a J. Sejkora) za podmínek: WD analýza, 15 kV, 10 nA, průměr svazku elektronů 10  $\mu$ m, použité standardy: benitoit (Ba), albit (Na), sanidin



**Obr. 2** Povrch kryptokrystalického apatitu („kolofánu“) tvořený hojnými polokulovitými a kulovitými agregáty; historický vzorek z nálezů A. Krejčího u Čížové (sbírka Prácheňského muzea v Písku). Foto J. Cícha, šířka obrázku 6 mm.



**Tabulka 1** Obsahy CO<sub>2</sub> ve fluorapatitu z Čížové (hm. %) vypočtené na základě publikovaných empirických vztahů

hkl	reference	nové nálezy	historický vzorek
211 vs. 112	O'Brien et al. (1990)	1.33	3.72
004 vs. 410	Schuffert et al. (1990)	0.69	2.75
300 vs. 002	Schuffert et al. (1990)	1.90	3.96

**Tabulka 2** Parametry základní cely fluorapatitu (pro hexagonální prostorovou grupu P6<sub>3</sub>/m)

	nové nálezy		historický vzorek	
	tato práce	tato práce	Chang et al. (1998)	Chang et al. (1998)
a [Å]	9.3607(5)	9.3462(7)	9.39	9.32 - 9.36
c [Å]	6.8860(9)	6.8894(9)	6.88	6.89
V [Å <sup>3</sup> ]	522.53(7)	521.17(8)	525.4	518.3 - 522.8

**Tabulka 3** Chemické složení fluorapatitu z Čížové (hm. %)

	nové nálezy					historický vzorek		
	mean	1	2	3	4	mean	1	2
CaO	56.29	55.86	56.04	56.47	56.79	54.38	54.36	54.39
FeO	0.06	0.10	0.06	0.03	0.05	0.00	0.00	0.00
BaO	0.07	0.07	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SrO	0.05	0.00	0.13	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.08	0.07	0.11	0.08	0.05	0.25	0.27	0.23
ZnO	0.05	0.00	0.00	0.16	0.05	0.00	0.00	0.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.21	0.29	0.17	0.22	0.17	0.00	0.00	0.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40.48	40.00	41.26	40.00	40.67	34.64	34.47	34.81
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.07	0.09	0.04	0.07	0.08	0.00	0.00	0.00
CO <sub>2</sub> *	2.90	1.70	1.88	3.64	2.98	7.80	8.00	7.59
F	4.28	4.30	4.18	4.35	4.27	3.94	3.93	3.94
H <sub>2</sub> O**	0.16	0.17	0.08	0.22	0.18	0.77	0.80	0.75
O=F	-1.80	-1.81	-1.76	-1.83	-1.80	-1.66	-1.65	-1.66
total	102.90	100.84	102.41	103.49	103.49	100.11	100.18	100.05
Ca <sup>2+</sup>	4.958	4.954	4.952	4.953	4.971	4.968	4.966	4.971
Fe <sup>2+</sup>	0.004	0.007	0.004	0.002	0.003	0.000	0.000	0.000
Ba <sup>2+</sup>	0.002	0.002	0.007	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sr <sup>2+</sup>	0.003	0.000	0.006	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg <sup>2+</sup>	0.009	0.009	0.014	0.010	0.006	0.032	0.034	0.029
Zn <sup>2+</sup>	0.003	0.000	0.000	0.010	0.003	0.000	0.000	0.000
Al <sup>3+</sup>	0.021	0.028	0.017	0.021	0.016	0.000	0.000	0.000
Σ kationt	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
P <sup>5+</sup>	2.817	2.803	2.881	2.772	2.813	2.501	2.488	2.514
V <sup>5+</sup>	0.004	0.005	0.002	0.004	0.004	0.000	0.000	0.000
C <sup>4+</sup>	0.179	0.192	0.116	0.224	0.183	0.499	0.512	0.486
Σ aniont	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
F <sup>-</sup>	1.111	1.126	1.090	1.126	1.103	1.061	1.060	1.063
OH <sup>-</sup>	0.088	0.094	0.044	0.120	0.098	0.438	0.455	0.427

Mean - průměr 4 (nové nálezy) a 2 (historický vzorek) bodových analýz; obsahy CO<sub>2</sub>\* byly odvozeny na základě obsazení aniontu = 3; obsahy H<sub>2</sub>O\*\* byly vypočteny na základě nábojové bilance. Koeficienty empirických vzorců byly vypočteny na bázi (Ca+Fe+Ba+Sr+Mg+Zn+Al) = 5.

(K), Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Mg), Cu (Cu), spessartin (Mn), gahnit (Zn), fluorapatit (Ca, P), titanit (Ti), vanadinit (Pb, V), SrSO<sub>4</sub> (S, Sr), lammerit (As), grossular (Al), almandin (Si), hematit (Fe), NaCl (Cl) a topaz (F). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách chemického složení, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (cca 0.02 - 0.05 hm. % pro jednotlivé prvky). Získaná data byla korigována za použití software PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

### Charakteristika zjištěných minerálních fází

Po mineralogické stránce věnoval poloze grafického kvarcitu u Čížové doposud pozornost pouze Krejčí (1925). Vedle drobných krystalů jarositu spolu s *limonitem* z puklin grafických hornin zde z blíže nelokalizovaného místa uvádí i *kolofán*, tvořící na puklinách „hroznovitě nebo kuličkovitě povlaky barvy bílé nebo žlutavé“. Původní Krejčího vzorky *kolofánu* uložené ve sbírkách Prácheňského muzea v Písku (obr. 2) morfologicky odpovídají nově nalezeným vzorkům (viz dále), a to jak charakterem polokulovitých agregátů kryptokrystalického apatitu (ovšem bez asociace s dalšími minerály), tak i výskytem na grafickém kvarcitu s vanadovým muskovitem. Nově zjištěné minerální fáze jsou v následujícím textu popisovány v abecedním pořadí.

### Fluorapatit

Velmi hojným minerálem je na studovaném odkryvu u Čížové supergenní kryptokrystalický apatit („*kolofán*“) bílé barvy. Jako celistvé bílé žilky o mocnosti do 1 cm vyplňuje pukliny v grafickém kvarcitu, nebo vytváří bílé neprůhledné kuličkovité agregáty o velikosti do 1 mm, které zpravidla nasedají na agregáty wavellitu v dutinách a jsou většinou pokrývané kůrou čirého hyalitu. Pro porovnání byl analyzován i historický vzorek tzv. *kolofánu* z Čížové (Krejčí 1925), pocházející ze sbírek Prácheňského muzea v

Písku (inv. č. 9999).

Rentgenová prášková data nově nalezeného i historického vzorku fluorapatitu velmi dobře odpovídají publikovaným datům pro fluorapatit s obsahem karbonátové komponenty; tj. minerální fázi dříve označované jako karbonát-fluorapatit. Přestože bylo toto jméno široce používáno v literatuře vzhledem k hojnému výskytu v marinních ložiscích fosforitů, karbonatitech, pegmatitech nefelinických syenitů nebo v kostích a zubech fosilních i recentních obratlovců (Anthony et al. 2000), bylo jako platný název minerálního druhu zrušeno, protože  $(\text{CO}_3)^{2-}$  skupina nikdy nevystupuje jako dominantní komponenta v aniontu fluorapatitu nebo hydroxylapatitu (Burke 2008; Pasero et al. 2010). Publikováno bylo několik empirických vztahů mezi rozmezími vybraných difrakčních maxim a obsahem  $\text{CO}_2$  ve fluorapatitu (Schuffert et al. 1990; O'Brien et al. 1990). Obsahy  $\text{CO}_2$  vypočtené podle těchto vztahů (tab. 1) jsou navzájem zřetelně nekonzistentní a zřetelně nižší než vyplývají z výsledků chemické analýzy (viz dále); nicméně zřetelně potvrzují přítomnost  $(\text{CO}_3)^{2-}$  skupiny v obou studovaných fluorapatitech a výrazně vyšší obsah této skupiny ve vzorcích fluorapatitu z historického nálezu Krejčího.

Zpřesněné parametry základní cely obou studovaných fluorapatitů z Čížové (tab. 2) naznačují zejména hodnotou parametru *a* (Chang et al. 1998; Elliot et al. 2002) významnější obsahy karbonátové komponenty v krystalové struktuře; zřetelná je i výrazně nižší hodnota parametru *a* u fluorapatitu z historických nálezů; což je v plném souladu s výsledky chemické analýzy.

Výsledky studia chemického složení obou fluorapatitů z Čížové se zřetelným deficitem v obsahu fosforu potvrzují předpoklad významnějšího zastoupení  $(\text{CO}_3)^{2-}$  skupin ve studovaných vzorcích (tab. 3). Role  $(\text{CO}_3)^{2-}$  v krystalové struktuře fluorapatitu je dodnes ne zcela jasná (Chang et al. 1998). Řada autorů (Binder, Troll 1989; McClellan, Kauwenberg 1990; Nathan 1996 aj.) zejména vzhledem k „nadbytku“ F nad teoretický maximální obsah 1 *apfu* a k výrazným pozitivním korelacím mezi obsahy F<sup>-</sup> a  $(\text{CO}_3)^{2-}$  předpokládá izomorfní zastupování  $(\text{PO}_4)^{3-}$  skupinou  $[(\text{CO}_3)^{2-}\text{F}]^{3-}$ ; jiní autoři (Regnier et al. 1994; Tacker 2008 aj.) zejména na základě přímých experimentálních metod (NMR, FTIR spektroskopie, kvantově-mechanické kalkulace) naopak prokazují, že skupina  $[(\text{CO}_3)^{2-}\text{F}]^{3-}$  v krystalové struktuře fluorapatitu existovat nemůže (vysvětlení pro zvýšené obsahy F a zmíněnou pozitivní korelaci však neposkytují). Experimentální práce při vysokých tlacích (Fleet, Liu 2003, 2005; Fleet et al. 2004; Tacker 2008) naznačují i možnost uplatnění výskytu  $(\text{CO}_3)^{2-}$  skupiny v (F,Cl,OH) pozici fluorapatitu; jejich interpretace pro nízkoteplotní a nízkotlaké fluorapatity je však diskutabilní.

Z výsledků chemického studia fluorapatitu ze studované minerální asociace u Čížové (tab. 3) vyplývá zastoupení  $(\text{CO}_3)^{2-}$  skupiny v aniontu v rozmezí 0.12 - 0.22 *pfu* (cca 4 - 7 mol. %); vzhledem ke zjištěnému obsahu F je zřejmé, že zastoupení hydroxylapatitové komponenty je minimální (pouze 0.04 - 0.12 *pfu*). Vanad zde vystupuje v obsazích pouze do 0.005 *apfu*. Empirický vzorec tohoto typu fluorapatitu (průměr 4 bodových analýz, báze Ca+Al+Mg+Fe+Sr+Ba+Zn = 5) je možno vyjádřit jako  $(\text{Ca}_{4.95}\text{Al}_{0.02}\text{Mg}_{0.01}\text{Fe}_{0.01})_{\Sigma 5.00}[(\text{PO}_4)_{4/2.82}(\text{CO}_3)_{3/0.18}]_{\Sigma 3.00}\text{F}_{0.18}[\text{F}_{0.93}(\text{OH})_{0.09}]_{\Sigma 1.02}$ .

Fluorapatit z historických nálezů Krejčího (tab. 3) se od nově studovaných vzorků zřetelně odlišuje, jak absencí minoritních prvků v kationtu (mimo zvýšených obsahů Mg), tak zejména výrazně vyšším deficitem fosforu, který

se odráží ve vypočteném obsahu  $(\text{CO}_3)^{2-}$  iontů v rozmezí 0.49 - 0.51 *pfu* (cca 16 - 17 mol. %). Zjištěné obsahy F jsou zde mírně nižší - zastoupení hydroxylapatitové komponenty se pohybuje v rozmezí 0.42 - 0.45 *pfu*. Empirický vzorec fluorapatitu z historických nálezů (průměr 2 bodových analýz, báze Ca+Mg = 5) lze vyjádřit jako  $(\text{Ca}_{4.97}\text{Mg}_{0.03})_{\Sigma 5.00}[(\text{PO}_4)_{4/2.50}(\text{CO}_3)_{3/0.50}]_{\Sigma 3.00}\text{F}_{0.50}[\text{F}_{0.56}(\text{OH})_{0.44}]_{\Sigma 1.00}$ .

## Leukofosfit

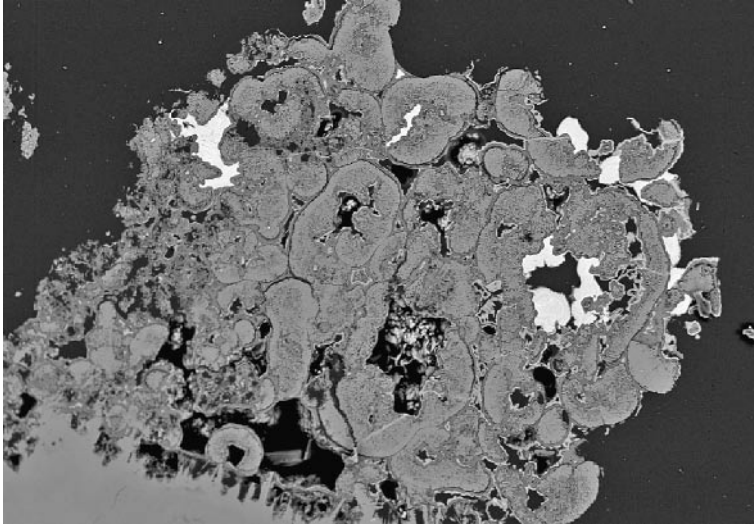
Leukofosfit byl zjištěn až při podrobném laboratorním studiu materiálu z Čížové. Vytváří ojedinělé nedokonale vyvinuté krystaly a jejich shluky o velikosti do 50 - 80  $\mu\text{m}$ , které narůstají jako nejmladší fáze na polokulovitě agregáty variscitu (obr. 3).

Vzhledem k minimálním rozměrům byl leukofosfit potvrzen jen pomocí elektronové mikroanalýzy (tab. 4), nevýrazná zonalita jeho krystalů je vyvolána zejména

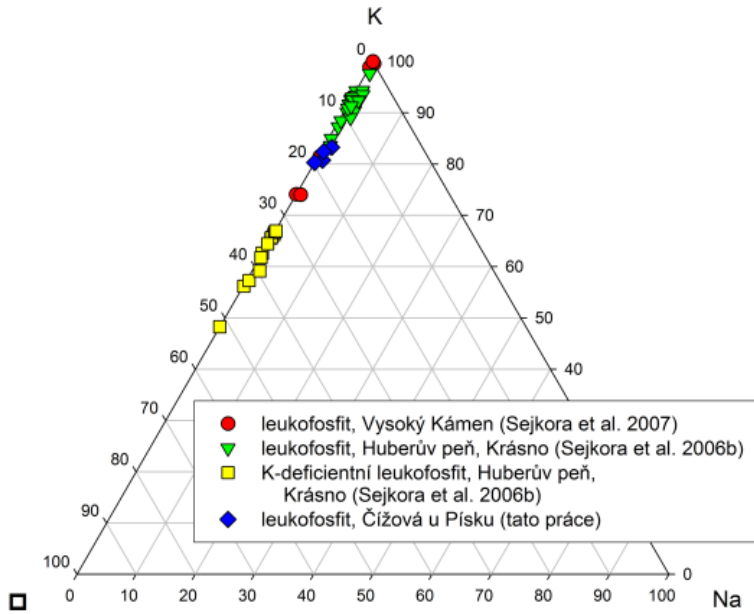
**Tabulka 4** Chemické složení leukofosfitu z Čížové (hm. %)

	mean	1	2	3	4
Na <sub>2</sub> O	0.06	0.11	0.09	0.04	0.00
K <sub>2</sub> O	10.12	9.91	9.89	10.55	10.12
CaO	0.26	0.27	0.24	0.24	0.28
BaO	1.48	1.50	1.07	1.68	1.67
MgO	0.15	0.12	0.17	0.15	0.16
CuO	0.14	0.26	0.09	0.17	0.03
ZnO	0.15	0.10	0.24	0.18	0.08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.16	8.49	7.35	8.66	8.15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.62	26.04	29.38	27.76	27.31
SiO <sub>2</sub>	0.52	1.53	0.08	0.07	0.39
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	36.71	34.06	36.79	38.49	37.50
F	0.15	0.14	0.13	0.20	0.15
H <sub>2</sub> O*	11.13	10.79	11.35	11.43	10.94
O=F	-0.06	-0.06	-0.05	-0.08	-0.06
total	96.58	93.26	96.80	99.52	96.71
Na <sup>+</sup>	0.007	0.014	0.011	0.005	0.000
K <sup>+</sup>	0.817	0.833	0.808	0.824	0.803
□	0.176	0.153	0.181	0.171	0.197
Σ M <sup>+</sup> -site	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Ca <sup>2+</sup>	0.017	0.019	0.017	0.016	0.018
Ba <sup>2+</sup>	0.037	0.039	0.027	0.040	0.041
Mg <sup>2+</sup>	0.014	0.012	0.016	0.013	0.015
Cu <sup>2+</sup>	0.007	0.013	0.004	0.008	0.001
Zn <sup>2+</sup>	0.007	0.005	0.011	0.008	0.004
Al <sup>3+</sup>	0.609	0.659	0.555	0.625	0.598
Fe <sup>3+</sup>	1.316	1.291	1.416	1.279	1.279
Σ M-site	2.006	2.037	2.045	1.990	1.956
Si <sup>4+</sup>	0.033	0.101	0.005	0.004	0.024
P <sup>5+</sup>	1.967	1.899	1.995	1.996	1.976
Σ T-site	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
F <sup>-</sup>	0.031	0.029	0.026	0.039	0.029
OH	0.698	0.740	0.848	0.670	0.540
H <sub>2</sub> O	2.001	2.000	2.000	2.000	2.001

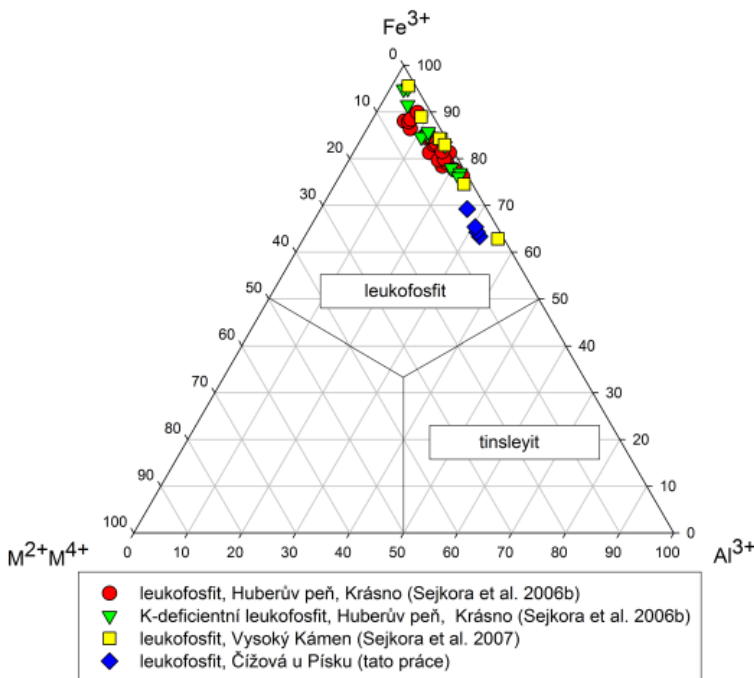
Mean - průměr 4 bodových analýz; obsahy H<sub>2</sub>O\* byly vypočteny na základě nábojové bilance a teoretického obsahu H<sub>2</sub>O = 2. Koefficienty empirických vzorců byly vypočteny na bázi (P+Si) = 2.



**Obr. 3** Částečně zonální krystaly a agregáty leukofosfitu (velmi světlé) narůstající na polokulovité agregáty variscitu (šedé), ve spodní části obrázku jsou zřejmé krystalické agregáty wavellitu (tmavě šedé). BSE foto, Cameca SX100 (J. Sejkora), šířka obrázku cca 800  $\mu\text{m}$ .



**Obr. 4** Ternární graf obsazení  $M^{1+}$  pozice pro leukofosfit z Čížové u Písku v porovnání s daty leukofosfitu z Huberova pně a Vysokého Kamene u Krásna.



**Obr. 5** Ternární graf obsazení M-pozice pro leukofosfit z Čížové u Písku v porovnání s daty leukofosfitu z Huberova pně a Vysokého Kamene u Krásna.

na Fe/Al izomorfii. Obecný vzorec pro minerály skupiny leukofosfitu (Dick, Zeiske 1997) je možno vyjádřit jako  $M^{1+}M_2(PO_4)_2(OH) \cdot 2H_2O$ , kde v  $M^{1+}$  pozici vystupuje K (leukofosfit, tinsleyit),  $(NH_4)$  skupina (sfeniscidit) a v menší míře Na; v  $M$  pozici pak převládá  $Fe^{3+}$  (leukofosfit, sfeniscidit) nebo  $Al^{3+}$  (tinsleyit). V  $M^{1+}$  pozici leukofosfitu z Čížové byl vedle převládajícího K (0.80 - 0.83 *apfu*) a zcela minoritního Na (do 0.01 *apfu*) zjištěn i deficit v rozmezí 0.15 - 0.20 *pfu* (obr. 4). Podle Sejkory et al. (2006b) je nejpravděpodobnějším vysvětlením tohoto deficitu uplatnění vakancí v této pozici, v krystalové struktuře leukofosfitu jsou totiž atomy K jen slabě vázány v kanálech paralelních s osou *b* (Moore 1972; Dick, Zeiske 1997). Deficit v  $M^{1+}$  pozici vyplývá i z části publikovaných analýz minerálů této skupiny (leukofosfit: 0.27 *pfu* - Lottermoser, Lu (1997), 0.33 - 0.52 *pfu* - Sejkora et al. (2006b) a 0 - 0.26 *pfu* Sejkora et al. (2007); tinsleyit: 0.11 *pfu* - Dunn et al. (1984) a 0.06 - 0.14 *pfu* - Marincea et al. (2002)). Možná přítomnost N ( $NH_4$  skupina vystupující v sfenisciditu) byla vyloučena na základě podrobného WD scanu.

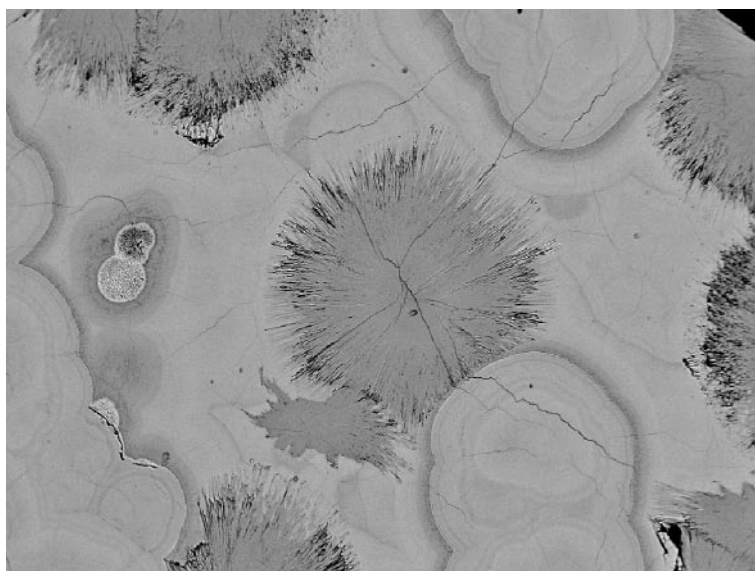
V  $M$  pozici leukofosfitu z Čížové vždy převládá  $Fe^{3+}$  (1.28 - 1.41 *apfu*) nad Al (0.55 - 0.66 *apfu*); zastoupení Al (tinsleyitové komponenty) se zde tak pohybuje v rozmezí

27 - 32 mol. %. Zvýšené obsahy Al (obr. 5) byly zjištěny i v leukofosfitu z Huberova pně v Krásně (Sejkora et al. 2006b) a z greisenového lomu na Vysokém Kameni u Krásna (Sejkora et al. 2007). Zjištěné obsahy Ba, Ca, Mg, Cu a Zn jsou nepravidelné a jen nevelké (max. do 0.01 - 0.02 *apfu*). Suma v této pozici se pohybuje v rozmezí 1.96 až 2.05 *apfu*. V tetraedrické pozici byly vedle zcela převládajícího P (1.90 - 1.99 *apfu*) zjištěny jen nepravidelné obsahy Si (do 0.10 *apfu*). Zajímavé jsou i zjištěné obsahy F v rozmezí 0.03 - 0.04 *apfu*, které dosud pro tento minerální druh uváděny nebyly (Sejkora et al. 2006b, 2007).

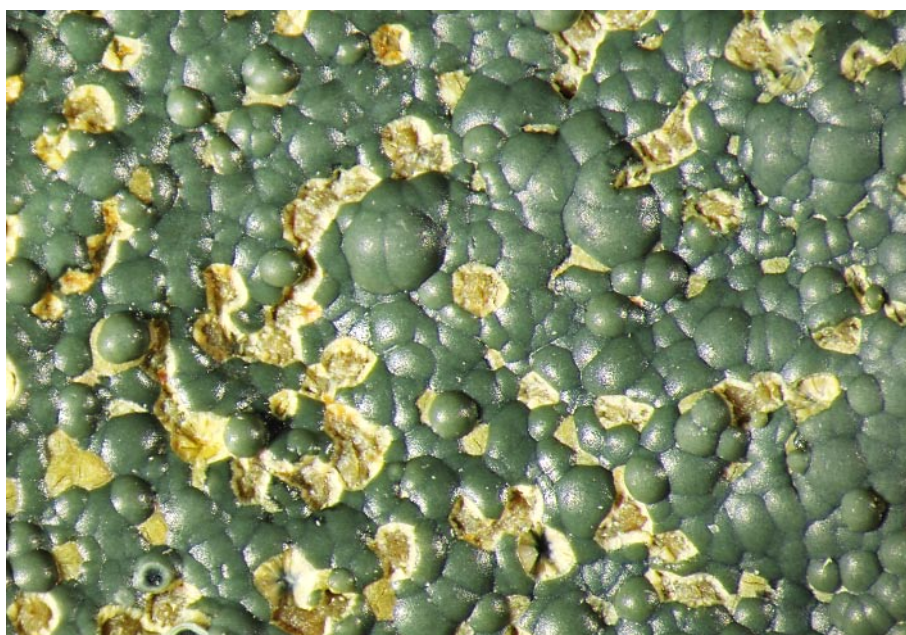
Empirický vzorec leukofosfitu z Čížové lze vyjádřit (průměr 4 bodových analýz, báze P+Si = 2) jako  $(K_{0.82}Na_{0.01}□_{0.17})_{Σ1.00}(Fe_{1.32}Al_{0.61}Ba_{0.04}Ca_{0.02}Mg_{0.01}Cu_{0.01}Zn_{0.01})_{Σ2.02}[(PO_4)_{1.97}(SiO_4)_{0.03}]_{Σ2.00}(OH)_{0.70}F_{0.03}I_{Σ0.73} \cdot 2H_2O$ .

### Meurigit-K

Meurigit-K patří v Čížové k nejzávažnějším fosfátům, zjištěn byl pouze na několika vzorcích. Vyskytuje se jako radiálně paprscité agregáty o velikosti do 0.4 mm (obr. 6) světle až jasně žluté až žluté barvy narůstající na zelené polokulovité až ledvinité agregáty natrodufrénitu (obr. 7). Při studiu pomocí rentgenové práškové difrakce bylo

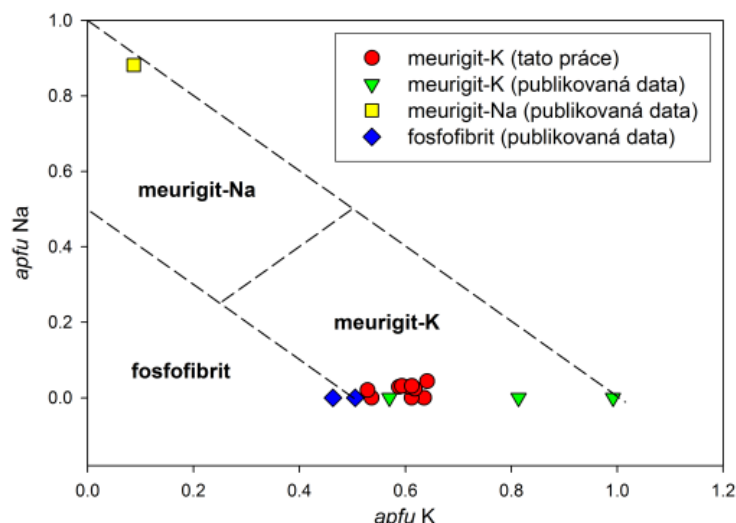


**Obr. 6** Radiálně paprscité agregáty meurigitu-K (tmavě šedý) zarůstající do zřetelně zonálních agregátů natrodufrénitu, Čížová u Písku, BSE foto, Cameca SX100 (J. Sejkora), šířka obrázku cca 1 mm.



**Obr. 7** Drobné žluté radiálně paprscité agregáty meurigitu-K narůstající na zelené polokulovité až ledvinité agregáty natrodufrénitu, Čížová u Písku. Foto J. Cícha, šířka obrázku cca 7 mm.





**Obr. 8** Graf *apfu* K vs. Na v A-pozici vzorce pro minerály skupiny meurigitu. Publikovaná data pro meurigit-K jsou převzata z prací Birch et al. (1996), Sejkora et al. (2000), Walenta, Theye (2001); pro meurigit-Na Kampf et al. (2009) a pro fosfofibrít Walenta, Dunn (1984) a Kampf et al. (2007).

v experimentálním záznamu pozorováno pouze několik difrakčních maxim (13.77/1, 9.36/100, 4.680/2, 4.082/4, 3.766/1, 3.249/15, 3.213/9), které odpovídají údajům publikovaným pro meurigit-K (Birch et al. 1996; Sejkora et al. 2000); tento jev je pravděpodobně způsoben jen zcela minimálním množstvím materiálu dostupného pro studium, výraznou přednostní orientací 001 typu a možná i nižší „krystalinitou“ studované fáze.

Chemické složení minerálů skupiny meurigitu lze vyjádřit obecným vzorcem  $[A(H_2O)_{2.5}]Fe^{3+}_8(PO_4)_6(OH)_7 \cdot 4 H_2O$  (Birch et al. 1996; Kampf et al. 2007, 2009), kde v pozici A vystupuje K (meurigit-K, Kampf et al. 2007), Na (meurigit-Na, Kampf et al. 2009) nebo vakance (fosfofibrít, Kampf et al. 2007, 2009). V A-pozici meurigitu z Čížové (obr. 8) je dominantním prvkem K (0.53 - 0.64 *apfu*), doprovázený obsahy Ca (0.03 - 0.16 *apfu*) a Na (do 0.04 *apfu*). Z celkového obsazení A-pozice vyplývá zastoupení vakance v rozmezí 0.25 - 0.36 *pfu* (tab. 5). Dominantní  $Fe^{3+}$  (6.35 - 7.03 *apfu*) je vedle minoritních

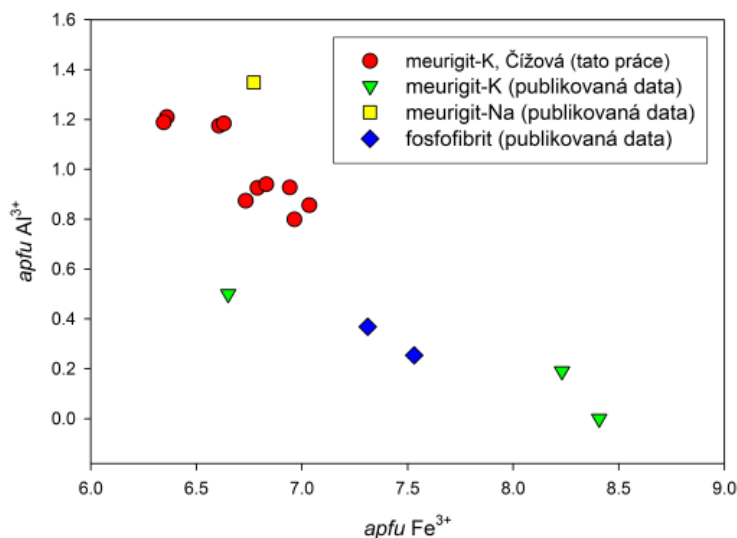
**Tabulka 5** Chemické složení meurigitu-K z Čížové (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na <sub>2</sub> O	0.05	0.00	0.00	0.00	0.05	0.06	0.07	0.07	0.08	0.08	0.11
K <sub>2</sub> O	2.27	2.41	2.23	2.05	1.98	2.38	2.19	2.27	2.31	2.38	2.45
CaO	0.41	0.54	0.60	0.48	0.70	0.20	0.43	0.49	0.16	0.24	0.23
MgO	0.13	0.10	0.10	0.11	0.21	0.12	0.12	0.09	0.17	0.17	0.12
ZnO	0.07	0.04	0.00	0.15	0.10	0.00	0.12	0.00	0.14	0.07	0.07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.15	3.59	3.38	3.83	3.24	4.90	3.74	3.81	5.10	5.00	4.90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43.22	43.31	43.49	44.02	44.21	43.15	43.84	43.36	41.99	41.82	42.96
SiO <sub>2</sub>	1.21	0.91	1.03	0.90	1.12	0.93	0.95	0.88	2.44	2.01	0.88
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.41	0.50	0.58	0.29	0.60	0.35	0.29	0.34	0.50	0.33	0.33
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	32.01	32.31	30.80	32.79	31.54	32.92	31.85	32.12	31.23	31.90	32.68
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.78	0.78	0.76	0.70	0.80	0.77	0.68	0.62	1.01	0.86	0.82
H <sub>2</sub> O*	13.67	13.48	13.53	13.76	13.66	13.97	13.77	13.64	13.45	13.43	13.99
total	98.37	97.97	96.50	99.08	98.21	99.75	98.05	97.69	98.58	98.29	99.54
Na <sup>+</sup>	0.021	0.000	0.000	0.000	0.020	0.024	0.029	0.028	0.031	0.031	0.044
K <sup>+</sup>	0.597	0.635	0.612	0.536	0.529	0.618	0.588	0.606	0.593	0.612	0.641
Ca <sup>2+</sup>	0.090	0.120	0.138	0.105	0.157	0.044	0.097	0.110	0.035	0.052	0.051
□	0.292	0.245	0.250	0.359	0.294	0.315	0.287	0.255	0.341	0.305	0.265
Σ A-site	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Mg <sup>2+</sup>	0.040	0.031	0.032	0.034	0.066	0.036	0.038	0.028	0.051	0.051	0.037
Zn <sup>2+</sup>	0.011	0.006	0.000	0.023	0.015	0.000	0.019	0.000	0.021	0.010	0.011
Al <sup>3+</sup>	1.010	0.874	0.856	0.925	0.799	1.175	0.927	0.940	1.210	1.188	1.184
Fe <sup>3+</sup>	6.719	6.733	7.035	6.789	6.964	6.607	6.942	6.832	6.360	6.345	6.630
Σ Fe-site	7.781	7.645	7.923	7.771	7.844	7.818	7.926	7.800	7.641	7.595	7.861
Si <sup>4+</sup>	0.249	0.188	0.221	0.184	0.234	0.189	0.200	0.184	0.491	0.405	0.180
As <sup>5+</sup>	0.044	0.054	0.065	0.031	0.066	0.037	0.032	0.037	0.053	0.035	0.035
P <sup>5+</sup>	5.600	5.651	5.605	5.690	5.589	5.670	5.674	5.693	5.322	5.445	5.673
V <sup>5+</sup>	0.106	0.106	0.108	0.095	0.111	0.104	0.095	0.086	0.134	0.115	0.111
Σ T-site	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
OH <sup>-</sup>	5.840	5.583	6.404	5.819	6.080	5.957	6.331	6.041	5.055	5.065	6.141
H <sub>2</sub> O	6.500	6.497	6.499	6.497	6.497	6.501	6.498	6.503	6.502	6.499	6.497

Mean - průměr 10 bodových analýz; obsahy H<sub>2</sub>O\* byly vypočteny na základě nábojové bilance a teoretického obsahu H<sub>2</sub>O = 6.5. Koeficienty empirických vzorců byly vypočteny na bázi (P+V+As+Si) = 6.



**Obr. 9** Graf  $apfu\ Fe^{3+}$  vs.  $Al^{3+}$  pro minerály skupiny meurigitu. Publikovaná data pro meurigit-K jsou převzata z prací Birch et al. (1996), Sejkora et al. (2000), Walenta, Theye (2001); pro meurigit-Na Kampf et al. (2009) a pro fosfofibrít Walenta, Dunn (1984), Kampf et al. (2007).



**Obr. 10** Kůra tvořená ledvinitými agregáty natrodufréritu; Čížová u Písku. Foto J. Cícha, šířka obrázku 8.5 mm.

**Obr. 11** Barevně zonální agregáty natrodufréritu; Čížová u Písku. Foto J. Cícha, šířka obrázku 6 mm.

obsahů Mg (do 0.05  $apfu$ ) a Zn (do 0.02  $apfu$ ) významněji izomorfně zastupováno Al. Zjištěné obsahy Al v rozmezí 0.80 - 1.21  $apfu$  odpovídají publikovaným údajům pro minerály skupiny meurigitu (obr. 9). V aniontu byly vedle převládajícího P zjištěny minoritní obsahy V (do 0.13  $apfu$ ), As (do 0.07  $apfu$ ) a zejména pravidelné obsahy Si v rozmezí 0.18 - 0.49  $apfu$ ; významnější zastoupení Si v aniontu minerálů skupiny meurigitu dosud nebylo známo. Empirický vzorec meurigitu-K z Čížové lze vyjádřit (průměr 10 bodových analýz, báze P+Si+V+As = 6) jako  $(K_{0.60}Ca_{0.09}Na_{0.02}\square_{0.29})_{\Sigma 1.00}(Fe_{6.72}Al_{1.01}Mg_{0.04}Zn_{0.01})_{\Sigma 7.78}[(PO_4)_{5.60}(SiO_4)_{0.25}(VO_4)_{0.11}(AsO_4)_{0.04}]_{\Sigma 6.00}(OH)_{5.84} \cdot 6.5H_2O$ .



### Natrodufrénit

Natrodufrénit patří v Čížové k vzácnějším fosfátům. Nejčastěji tvoří na puklinách hornin 1 - 2 mm mocné ledvinité kůry (obr. 10) s radiálně paprčitou vnitřní stavbou. Agregáty natrodufréritu jsou obvykle zonálně zbarveny - převládá u nich tmavě zelená nebo modrozelená barva, ve které jsou úzké koncentrické světle zelené nebo žlutozelené zóny (obr. 11). Vyskytuje se buď samostatně (vzácněji i v asociaci s meurigitem-K) na puklinách limonitizovaných grafitických kvarcitů nebo narůstá na volné úlomky pegmatoidních hornin, kde na něj pak může narůst



mladší tyrkys.

Rentgenová prášková data (tab. 6) studovaného vzorku odpovídají datům publikovaným pro natrodufrénit Fontanem et al. (1982) i vypočteným z krystalové struktury dufrénitu (Moore 1970); významnější rozdíly byly pozorovány jen v hodnotách intenzit jednotlivých difrakčních maxim; tento jev je pravděpodobně vyvolán přednostní orientací studovaného vzorku. Protože krystalová struktura natrodufrénitu nebyla dosud vyřešena, byla pro indexaci experimentálního záznamu použita vypočtená data vycházející z modifikované (Na-Ca) krystalové struktury dufrénitu (Moore 1970). Vypřesněné mřížkové parametry natrodufrénitu z Čížové jsou v tabulce 7 porovnány s daty publikovanými pro ostatní minerály skupiny dufrénitu.

Obecný vzorec minerálů skupiny dufrénitu lze nejlépe vyjádřit jako  $ABC_5(TO_4)_4(OH)_6 \cdot 2H_2O$ , kde se v A pozici

vedle Na, K, Ca významně uplatňují i vakance; B pozice je obsazována  $M^{2+}$  prvky jako Fe, Mn, Mg, a Zn a v C pozici je dominantní  $Fe^{3+}$  nebo  $Al^{3+}$  (Fontan et al. 1982; Selway et al. 1997; Anthony et al. 2000). V tetraedrické T pozici minerálů této skupiny je dominantním prvkem vždy P. Jako platné druhy jsou dosud v této skupině vyčleněny natrodufrénit (A = Na, B =  $Fe^{2+}$ , C =  $Fe^{3+}$ ), dufrénit (A = vakance a Ca, B =  $Fe^{2+}$ , C =  $Fe^{3+}$ ), burangait (A = Na, B =  $Fe^{2+}$ , C =  $Al^{3+}$ ) a matioliit (A = Na, B = Mg, C =  $Al^{3+}$ ).

V A-pozici natrodufrénitu (tab. 8) z Čížové u Písku Na (0.50 - 0.87 *apfu*) převládá nad Ca (0.05 - 0.12 *apfu*) a vakancí (do 0.42 *pfu*). Zjištěné obsahy tak odpovídají hodnotám dosud publikovaným pro tento minerální druh (obr. 12). Pro B-pozici vzorků z Čížové jsou charakteristické obsahy  $Fe^{2+}$  v rozmezí 0.91 - 0.99 *apfu* a minoritní obsahy Mg, Cu a Zn do 0.01 - 0.06 *apfu*; na rozdíl od

**Tabulka 6** Rentgenová prášková data natrodufrénitu z Čížové

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub>	<i>I</i> <sub>obs.</sub>	<i>d</i> <sub>calc.</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub>	<i>I</i> <sub>obs.</sub>	<i>d</i> <sub>calc.</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub>	<i>I</i> <sub>obs.</sub>	<i>d</i> <sub>calc.</sub>
2	0	0	12.026	75	12.052	7	1	-1	2.993	19	2.993	11	1	-4	2.0457	15	2.0450
2	0	-2	6.799	14	6.802	3	1	-4	2.865	28	2.869	3	1	5	2.0457	15	2.0450
0	0	2	6.432	26	6.439	5	1	2	2.790	8	2.792	8	2	-2	2.0095	8	2.0103
4	0	0	6.021	16	6.026	8	0	-4	2.758	9	2.758	2	0	6	1.9909	18	1.9917
4	0	-2	5.512	6	5.515	7	1	1	2.630	17	2.631	6	2	2	1.9428	7	1.9427
1	1	0	5.035	13	5.038	10	0	-2	2.589	2	2.588	8	0	4	1.8833	2	1.8840
2	0	2	4.971	56	4.976	0	2	0	2.5764	3	2.5758	5	1	-7	1.8443	11	1.8444
1	1	-1	4.818	3	4.818	4	0	4	2.4863	9	2.4879	14	0	-4	1.8195	9	1.8186
3	1	-1	4.375	5	4.379	9	1	-3	2.4369	20	2.4399	11	1	2	1.7657	2	1.7630
6	0	-2	4.156	13	4.155	2	2	1	2.4369	20	2.4374	13	1	0	1.7455	8	1.7446
1	1	-2	4.120	11	4.123	3	1	-5	2.4369	20	2.4348	6	0	-8	1.7279	4	1.7274
6	0	0	4.016	21	4.017	5	1	3	2.4222	3	2.4240	14	0	0	1.7224	41	1.7217
4	0	2	3.765	41	3.768	8	0	2	2.4111	29	2.4123	2	2	-6	1.6993	1	1.6989
5	1	-1	3.649	5	3.651	2	2	-2	2.4111	29	2.4089	2	0	-8	1.6780	7	1.6779
2	0	-4	3.436	29	3.439	5	1	-5	2.4111	29	2.4060	7	1	5	1.6780	7	1.6786
3	1	-3	3.401	52	3.404	3	1	4	2.3694	3	2.3715	8	2	-6	1.6545	8	1.6547
4	0	-4	3.401	52	3.401	9	1	-4	2.2996	3	2.2999	0	0	8	1.6098	9	1.6099
0	0	4	3.228	69	3.220	2	2	2	2.2882	2	2.2875	16	0	-4	1.6082	26	1.6078
8	0	-2	3.212	100	3.216	1	1	5	2.2254	2	2.2257	2	2	6	1.5768	17	1.5756
5	1	-3	3.165	20	3.166	0	0	6	2.1460	23	2.1465	12	0	-8	1.5646	7	1.5649
1	1	3	3.149	14	3.151	11	1	-1	2.1024	29	2.1028						
8	0	0	3.013	17	3.013	2	2	-4	2.0616	7	2.0616						

**Tabulka 7** Mřížkové parametry natrodufrénitu z Vysokého Kamene ve srovnání s daty minerálů skupiny dufrénitu (pro monoklinickou prostorovou grupu C2/c)

	natrodufrénit Čížová	natrodufrénit Vysoký Kámen	natrodufrénit Pluherlin Castle	dufrénit	burangait	matioliit
	tato práce	Sejkora et al. (2007)	Fontan et al. (1982)	Moore (1970)	Selway et al. (1997)	Atencio et al. (2006)
	Na	Na	Na	Ca	Na	Na
A site	Na	Na	Na	Ca	Na	Na
B site	$Fe^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Fe^{2+}$	Mg
C site	$Fe^{3+}$	$Fe^{3+}$	$Fe^{3+}$	$Fe^{3+}$	$Al^{3+}$	$Al^{3+}$
<i>a</i> [Å]	25.883(6)	25.777(8)	25.83(2)	25.84(2)	25.099(2)	25.075(1)
<i>b</i> [Å]	5.152(1)	5.158(1)	5.150(3)	5.126(3)	5.0491(7)	5.0470(3)
<i>c</i> [Å]	13.830(3)	13.820(3)	13.772(9)	13.78(1)	13.438(1)	13.4370(7)
$\beta$ [°]	111.37(2)	111.29(2)	111.53	111.20(6)	110.88(1)	110.97(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1717.2(9)	1712(1)	1704	1702	1591	1588

Tabulka 8 Chemické složení natrodufrénitu z Čížové (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Na <sub>2</sub> O	2.43	1.83	1.86	2.19	2.33	2.34	2.36	2.43	2.49	2.50	2.56	2.59	2.80	2.97	3.01	3.16
K <sub>2</sub> O	0.01	0.07	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.48	0.63	0.39	0.50	0.34	0.38	0.42	0.40	0.49	0.59	0.38	0.76	0.38	0.45	0.55	0.34
FeO*	7.93	7.77	7.85	7.66	7.81	8.23	7.65	8.03	8.14	7.93	8.05	7.42	8.01	7.84	7.62	7.89
MgO	0.06	0.27	0.08	0.11	0.08	0.00	0.08	0.04	0.07	0.08	0.06	0.07	0.00	0.05	0.05	0.06
CuO	0.03	0.00	0.06	0.00	0.06	0.00	0.25	0.12	0.00	0.00	0.00	0.09	0.09	0.00	0.00	0.00
ZnO	0.26	0.18	0.24	0.34	0.20	0.07	0.28	0.25	0.24	0.10	0.04	0.54	0.39	0.38	0.48	0.44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.97	4.84	2.94	3.16	2.42	2.75	5.66	5.37	5.33	2.62	2.93	1.00	1.51	1.42	1.17	1.84
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	40.70	36.20	40.63	40.36	41.07	41.11	35.62	37.38	36.86	40.49	40.80	44.13	43.60	43.66	43.55	43.49
SiO <sub>2</sub>	0.64	0.67	0.49	0.42	0.41	0.53	1.11	0.23	0.32	0.37	0.50	0.59	1.03	0.95	0.81	0.94
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.43	0.34	1.37	1.23	1.42	0.29	0.37	0.43	0.35	0.88	0.04	0.28	0.29	0.25	0.23	0.38
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	31.56	31.58	31.00	30.74	30.75	31.72	30.99	32.59	32.77	30.93	31.54	31.14	31.90	31.37	30.98	31.73
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.21	0.85	0.27	0.31	0.31	0.29	0.19	0.23	0.16	0.45	0.30	0.02	0.03	0.02	0.07	0.05
F	0.05	0.12	0.03	0.00	0.10	0.07	0.08	0.10	0.08	0.11	0.09	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00
H <sub>2</sub> O	9.86	9.08	9.67	9.93	9.71	9.83	9.45	9.91	9.72	9.77	9.95	10.24	10.00	10.18	10.17	10.28
O=F	-0.02	-0.05	-0.01	0.00	-0.04	-0.03	-0.03	-0.04	-0.03	-0.05	-0.04	-0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
total	97.60	94.39	96.87	96.95	97.04	97.58	94.49	97.46	96.99	96.83	97.21	98.92	100.03	99.54	98.69	100.60
Na <sup>+</sup>	0.680	0.504	0.522	0.622	0.660	0.655	0.662	0.668	0.681	0.710	0.724	0.741	0.770	0.833	0.858	0.874
K <sup>+</sup>	0.003	0.013	0.000	0.000	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca <sup>2+</sup>	0.074	0.096	0.060	0.079	0.053	0.059	0.065	0.061	0.074	0.093	0.059	0.120	0.058	0.070	0.087	0.052
□	0.243	0.387	0.417	0.299	0.274	0.287	0.273	0.271	0.245	0.188	0.217	0.139	0.172	0.097	0.055	0.074
Σ A-site	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Fe <sup>2+</sup>	0.956	0.924	0.951	0.939	0.954	0.993	0.926	0.952	0.960	0.972	0.983	0.916	0.950	0.949	0.937	0.941
Mg <sup>2+</sup>	0.013	0.057	0.017	0.024	0.017	0.000	0.017	0.008	0.015	0.017	0.013	0.015	0.000	0.011	0.011	0.013
Cu <sup>2+</sup>	0.004	0.000	0.007	0.000	0.007	0.000	0.027	0.013	0.000	0.000	0.000	0.010	0.010	0.000	0.000	0.000
Zn <sup>2+</sup>	0.027	0.019	0.026	0.037	0.022	0.007	0.030	0.026	0.025	0.011	0.004	0.059	0.041	0.041	0.052	0.046
Σ B-site	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Al <sup>3+</sup>	0.506	0.811	0.502	0.546	0.417	0.468	0.965	0.898	0.886	0.452	0.504	0.174	0.252	0.242	0.203	0.309
Fe <sup>3+</sup>	4.419	3.872	4.426	4.451	4.513	4.463	3.876	3.990	3.914	4.463	4.479	4.899	4.653	4.753	4.819	4.670
Σ C-site	4.924	4.683	4.928	4.997	4.930	4.931	4.841	4.888	4.800	4.915	4.983	5.073	4.905	4.995	5.022	4.979
Si <sup>4+</sup>	0.092	0.095	0.071	0.062	0.060	0.076	0.160	0.033	0.045	0.054	0.073	0.087	0.146	0.137	0.119	0.134
As <sup>5+</sup>	0.032	0.025	0.104	0.094	0.108	0.022	0.028	0.032	0.026	0.067	0.003	0.022	0.022	0.019	0.018	0.028
P <sup>5+</sup>	3.855	3.800	3.800	3.814	3.802	3.874	3.793	3.914	3.914	3.835	3.895	3.889	3.830	3.842	3.856	3.833
V <sup>5+</sup>	0.020	0.080	0.026	0.030	0.030	0.028	0.018	0.022	0.015	0.044	0.029	0.002	0.003	0.002	0.007	0.005
Σ T-site	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
OH <sup>-</sup>	5.489	4.608	5.343	5.710	5.463	5.456	5.116	5.375	5.149	5.544	5.677	6.076	5.454	5.820	5.978	5.782
F <sup>-</sup>	0.024	0.054	0.014	0.000	0.046	0.032	0.037	0.045	0.036	0.051	0.042	0.037	0.000	0.000	0.000	0.000
H <sub>2</sub> O	2.000	2.000	1.998	1.999	1.998	2.002	1.999	2.001	1.999	2.000	2.003	2.001	2.002	2.001	1.998	2.001

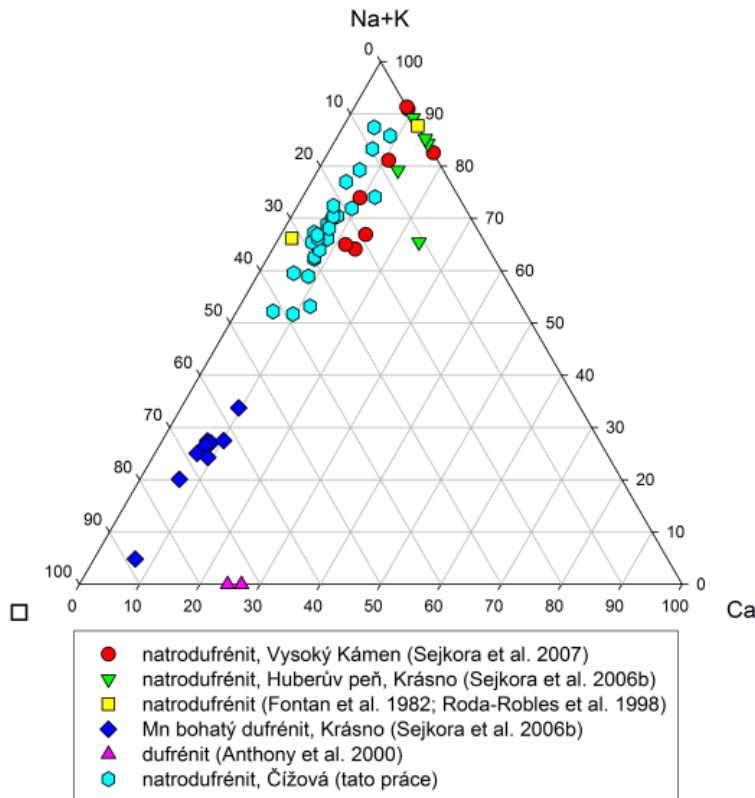
Mean - průměr 26 bodových analýz, 1-15 vybrané reprezentativní analýzy.

Uvedené obsahy FeO\* a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\* byly rozpočteny z celkového stanového Fe na základě předpokladu výhradního zastoupení Fe<sup>2+</sup> v B-pozici a Fe<sup>3+</sup> v C-pozici obecného vzorce; obsahy H<sub>2</sub>O\* byly vypočteny na základě nábojové bilance a teoretického obsahu H<sub>2</sub>O = 2. Koeficienty empirických vzorců byly vypočteny na bázi (P+As+V+Si) = 4.

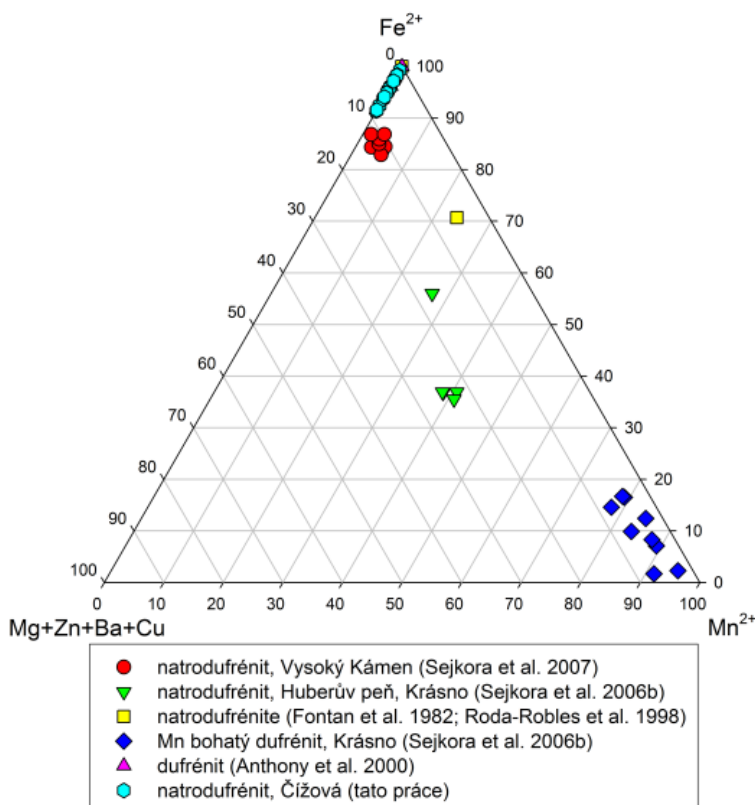


vzorků minerálů skupiny dufrénitu (obr. 13) z oblasti Krásna u Horního Slavkova (Sejkora et al. 2006b, 2007) zde nebyly zjištěny ani minimální obsahy Mn. V C-pozici je dominantním prvkem  $\text{Fe}^{3+}$  (3.87 - 4.90 apfu); obsahy Al (0.17 - 0.96 apfu) jsou ale vyšší (obr. 14) než byly zjištěny u vzorků z Huberova pně v Krásně (Sejkora et al. 2006b) a srovnatelné s obsahy uváděnými pro natrodufrénit z Vysokého Kamene (Sejkora et al. 2007).  $\text{AlFe}_{-1}$  izomorfie je vedle povrchových efektů (zejména porozita agregátů)

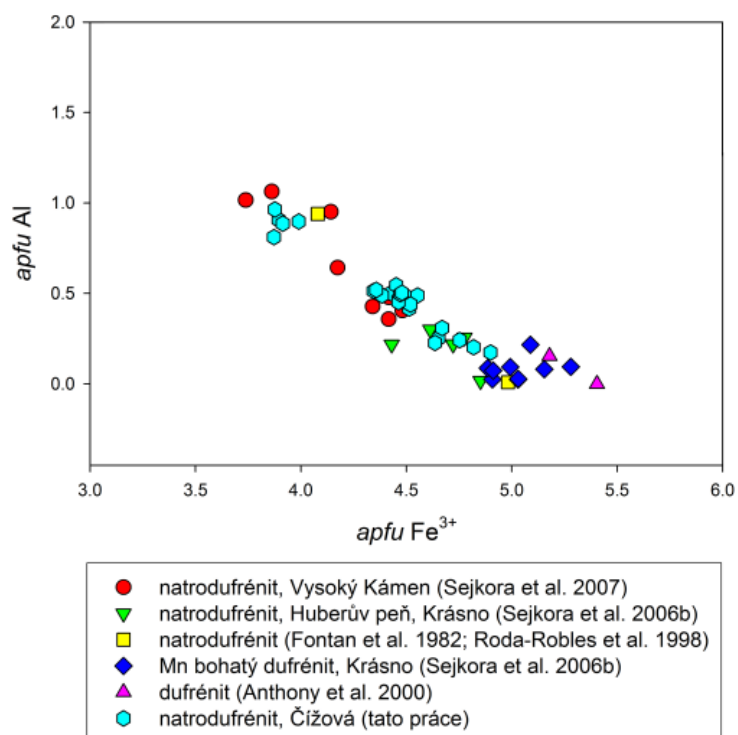
hlavní příčinou pozorované zonality agregátů natrodufrénitu z Čížové (obr. 15). V tetraedrické T pozici vzorce je převládajícím prvkem P (3.72 - 3.91 apfu), vedle minoritního obsahu Si (do 0.18 apfu) zde byly zjištěny i vyšší obsahy As (do 0.11 apfu) a V (do 0.08 apfu). Obsah As byl v minerálech skupiny dufrénitu dosud zjištěn jen ve vzorcích z Vysokého Kamene (Sejkora et al. 2007), obsah V nebyl uváděn dosud vůbec. Nepravidelné minoritní obsahy F (do 0.05 apfu) odpovídají hodnotám zjištěným pro



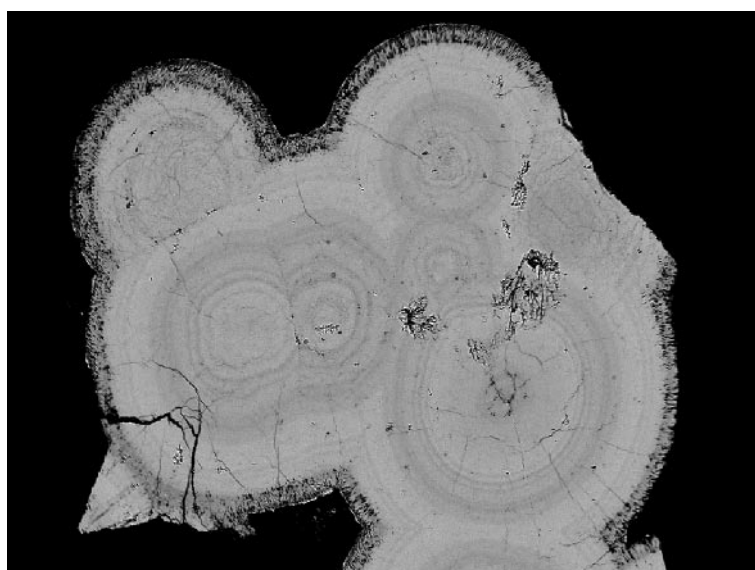
Obr. 12 Ternární graf obsazení A-pozice pro natrodufrénit a dufrénit.



Obr. 13 Ternární graf obsazení B-pozice pro natrodufrénit a dufrénit.



Obr. 14 Graf  $apfu Fe^{3+}$  vs.  $Al^{3+}$  v C-pozici vzorce pro natrodufrénit a dufrénit.



Obr. 15 Zřetelně zonální agregáty natrodufrénitu z Čížové u Písku, BSE foto, Cameca SX100 (J. Sejkora), šířka obrázku cca 1 mm.

natrodufrénit z Vysokého Kamene (Sejkora et al. 2007), v minerálech skupiny dufrénitu z ostatních lokalit dosud F zjištěn nebyl. Empirický vzorec natrodufrénitu z Čížové u Písku lze vyjádřit (průměr 26 bodových analýz, báze  $P+As+V+Si = 4$ ) jako  $(Na_{0,68}Ca_{0,08}□_{0,24})_{\Sigma 1,00}(Fe^{2+}_{0,96}Zn_{0,03}Mg_{0,01})_{\Sigma 1,00}(Fe^{3+}_{4,42}Al_{0,51})_{\Sigma 4,93}[(PO_4)_{3,86}(SiO_4)_{0,09}(AsO_4)_{0,03}(VO_4)_{0,02}]_{\Sigma 4,00}(OH)_{5,49}F_{0,02} \cdot 2H_2O$ .

### Opál

Opál je relativně hojným a podle pozice na vzorcích evidentně nejmladším minerálem na studované lokalitě. Nejčastěji vytváří čiré (varieta *hyalit*), skelně lesklé kůry o síle 1 - 2 mm s ledvinitým povrchem, které místy v dutinách pokrývají povrch agregátů wavellitu a fluorapatitu. Vzácněji byly na vzorcích pozorovány i krápníkovité agregáty bizardních tvarů (obr. 16) o velikosti do několika mm.

V krátkovlnném UV záření má opál (hyalit) intenzivní žlutozelenou luminiscenci; je rentgenamorfní a při studiu pomocí energiově disperzní analýzy byly zjištěny podstatné obsahy Si a O.

### Perhamit

Perhamit byl ve studované asociaci zjištěn až při podrobném mineralogickém studiu; vyskytuje se sice dosti hojně, ale rozměry jeho agregátů jsou jen minimální. Perhamit obvykle vytváří nepravidelné agregáty o velikosti do 200  $\mu m$ , které jako mladší fáze vyplňují prostor mezi jehlicovitými agregáty wavellitu (obr. 17).

Vzhledem k minimálním rozměrům agregátů byl perhamit identifikován pouze na základě kvantitativní chemické analýzy (tab. 9). Chemické složení perhamitu lze podle strukturální analýzy Millse et al. (2006) vyjádřit vzorcem  $Ca_3Al_{7,7}Si_3P_4O_{23,5}(OH)_{14,1} \cdot 8H_2O$ . V Ca-pozici vzorce



**Obr. 16** Krápníčkovitý agregát čírého opálu - hyalitu; Čížová u Písku. Foto J. Cícha, šířka obrázku 2.5 mm.

**Tabulka 9** Chemické složení perhamitu z Čížové (hm. %)

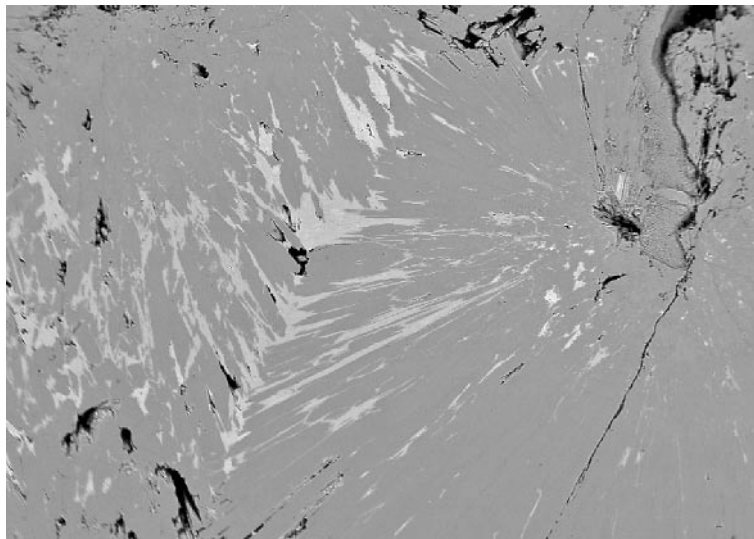
	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CaO	13.14	13.61	13.18	11.67	15.01	13.37	11.28	13.68	13.16	13.32
BaO	1.27	0.02	1.43	2.38	2.02	0.29	1.50	0.93	1.30	1.58
SrO	0.20	0.00	0.25	0.38	0.32	0.05	0.24	0.09	0.36	0.10
MgO	0.23	0.54	0.20	0.18	0.15	0.31	0.10	0.20	0.21	0.19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.13	30.90	30.60	30.67	28.39	30.98	29.45	29.93	29.86	30.38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.51	0.59	0.50	0.64	0.54	0.44	0.48	0.37	0.52	0.46
SiO <sub>2</sub>	11.90	10.86	11.50	12.88	12.41	10.99	14.69	11.31	12.48	9.94
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	24.03	23.81	24.04	24.28	24.57	24.38	23.33	23.97	23.31	24.57
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.40	0.46	0.43	0.39	0.46	0.42	0.33	0.45	0.36	0.30
F	0.92	1.04	0.74	1.11	0.95	0.97	1.07	0.76	0.76	0.88
H <sub>2</sub> O*	21.00	21.49	21.36	20.91	20.77	21.39	19.89	21.03	20.93	21.23
O=F	-0.39	-0.44	-0.31	-0.47	-0.40	-0.41	-0.45	-0.32	-0.32	-0.37
total	103.34	102.88	103.92	105.03	105.19	103.19	101.91	102.40	102.93	102.58
Ca <sup>2+</sup>	3.033	3.259	3.076	2.598	3.359	3.143	2.441	3.216	3.041	3.229
Ba <sup>2+</sup>	0.107	0.002	0.122	0.194	0.165	0.025	0.119	0.080	0.110	0.140
Sr <sup>2+</sup>	0.025	0.000	0.032	0.046	0.039	0.006	0.028	0.011	0.045	0.013
Mg <sup>2+</sup>	0.074	0.180	0.065	0.056	0.047	0.101	0.030	0.065	0.068	0.064
Σ Ca-site	3.239	3.441	3.295	2.893	3.610	3.275	2.618	3.373	3.264	3.446
Al <sup>3+</sup>	7.648	8.139	7.856	7.510	6.989	8.010	7.010	7.741	7.591	8.101
Fe <sup>3+</sup>	0.082	0.099	0.082	0.101	0.086	0.073	0.073	0.061	0.085	0.078
Σ Al-site	7.729	8.238	7.938	7.611	7.074	8.084	7.083	7.801	7.676	8.179
Si <sup>4+</sup>	2.562	2.427	2.505	2.676	2.592	2.411	2.967	2.482	2.692	2.249
P <sup>5+</sup>	4.381	4.505	4.433	4.271	4.345	4.528	3.989	4.453	4.257	4.706
V <sup>5+</sup>	0.057	0.068	0.062	0.054	0.063	0.061	0.044	0.065	0.051	0.045
P+V	4.438	4.573	4.495	4.324	4.408	4.589	4.033	4.518	4.308	4.751
F <sup>-</sup>	0.627	0.735	0.510	0.729	0.628	0.673	0.683	0.527	0.518	0.630
OH <sup>-</sup>	14.168	16.035	15.041	12.979	12.933	15.309	10.792	14.778	14.122	16.034
H <sub>2</sub> O	8.000	8.001	7.997	8.000	8.002	7.996	8.002	8.002	7.997	8.003

Mean - průměr 9 bodových analýz; obsahy H<sub>2</sub>O\* byly vypočteny na základě nábojové bilance a teoretického obsahu H<sub>2</sub>O = 8. Koeficienty empirických vzorců byly vypočteny na bázi (P+V+Si) = 7.

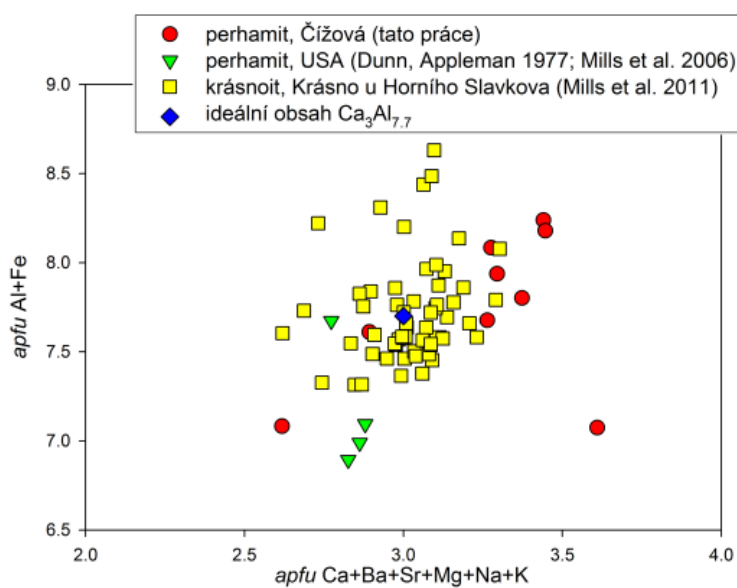


se vedle dominantního Ca uplatňují i obsahy Ba (do 0.19 apfu), Mg (do 0.18 apfu) a Sr (do 0.05 apfu), v Al-pozici pak vedle převládajícího Al vystupuje i minoritní Fe (do 0.10 apfu). Celkové obsazení Ca-pozice kolísá v rozmezí 2.62 - 3.61 apfu, Al-pozice pak 7.07 - 8.24 apfu; odchylky

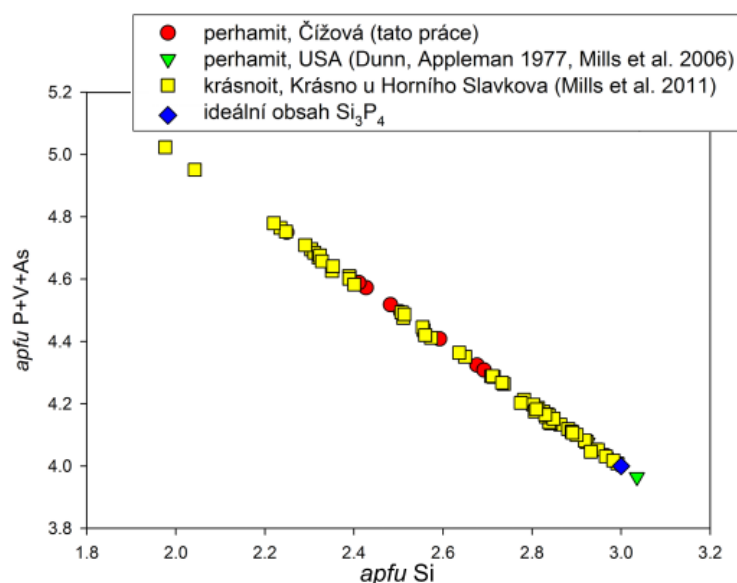
od ideálního obsazení  $\text{Ca}_3\text{Al}_{7.7}$  (obr. 18) byly zjištěny i u perhamitu z lokalit v USA (Dunn, Appleman 1977; Mills et al. 2006) a F-analogu perhamitu - nově popsáno krásnoit z Krásna u Horního Slavkova (Mills et al. 2011). Obsazení Si-pozice se u perhamitu z Čížové pohybuje



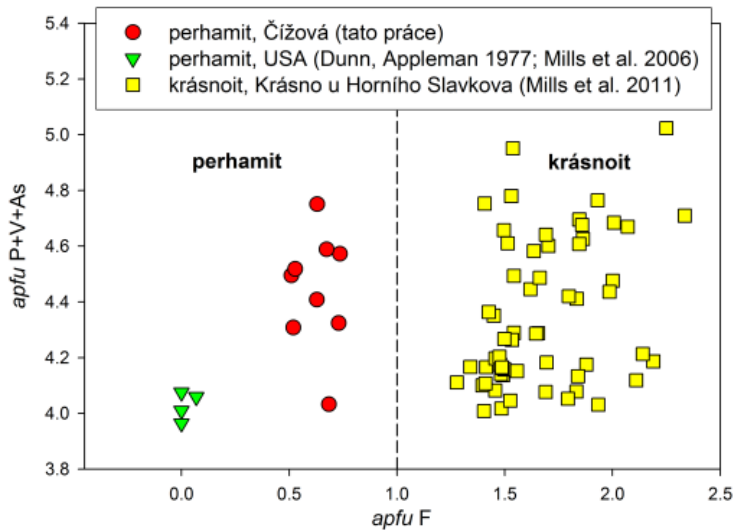
**Obr. 17** Agregáty perhamitu (světlý) vyplňující prostor mezi jehlicovitými krystaly wavelitu (tmavě šedý), Čížová u Písku; BSE foto, Cameca SX100 (J. Sejkora), šířka obrázku cca 1.5 mm.



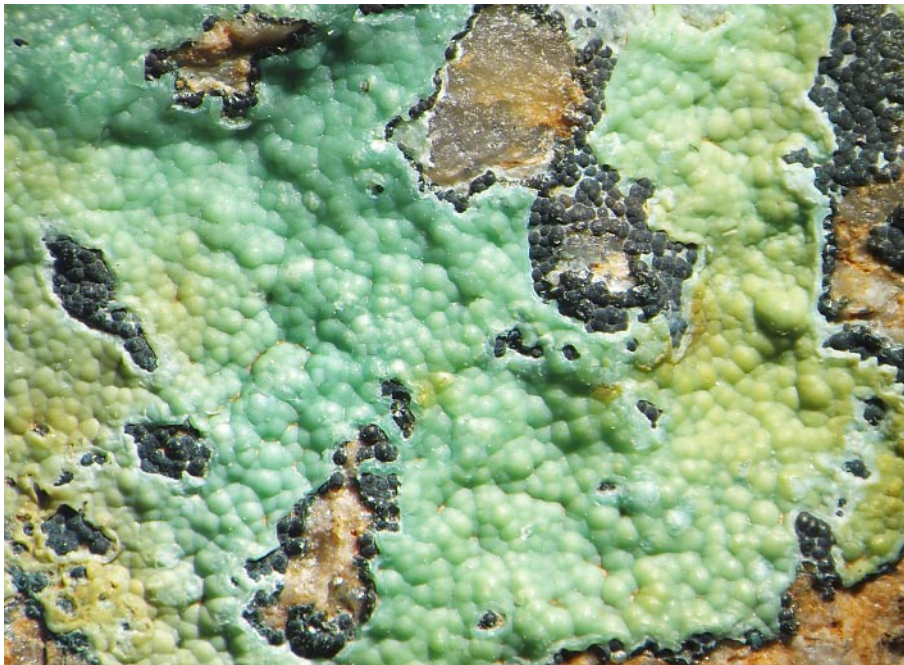
**Obr. 18** Graf apfu (Ca+Ba+Sr+Mg+Na+K) vs. (Al+Fe) pro perhamit a jeho F-analog krásnoit.



**Obr. 19** Graf apfu Si vs. (P+V+As) pro perhamit a jeho F-analog krásnoit.



Obr. 20 Graf apfu F vs. (P+V+As) pro perhamit a jeho F-analog krásnoit.



Obr. 21 Jablečně zelená kůra tyrkysu narůstající na ledvinité agregáty staršího natrodufrénitu; Čížová u Písku. Foto J. Čícha, šířka obrázku 9.5 mm.

Tabulka 10 Rentgenová prášková data tyrkysu z Čížové

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub>	<i>l</i> <sub>obs.</sub>	<i>d</i> <sub>calc.</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub>	<i>l</i> <sub>obs.</sub>	<i>d</i> <sub>calc.</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub>	<i>l</i> <sub>obs.</sub>	<i>d</i> <sub>calc.</sub>
0	0	1	8.993	5	8.982	1	2	3	2.899	33	2.900	3	-1	1	1.9001	2	1.9035
0	-1	0	6.697	32	6.690	-1	2	1	2.605	2	2.610	4	2	2	1.8520	3	1.8518
1	1	1	6.168	69	6.169	2	-1	1	2.566	2	2.566	3	2	5	1.7838	2	1.7837
1	0	1	5.993	19	5.986	1	3	1	2.522	8	2.523	3	3	5	1.7235	1	1.7223
1	1	0	5.765	6	5.758	1	-2	1	2.4656	2	2.4599	1	-3	2	1.6751	1	1.6763
-1	0	1	4.802	19	4.796	2	3	2	2.4289	1	2.4334	4	0	0	1.6383	2	1.6380
1	1	2	4.605	3	4.604	0	-2	2	2.4037	2	2.4043	2	-3	0	1.6069	1	1.6072
0	1	2	4.241	3	4.267	-1	-2	2	2.3485	5	2.3512	1	-3	3	1.5164	1	1.5152
-1	1	1	3.693	27	3.706	0	1	4	2.3184	4	2.3146	3	5	3	1.4906	3	1.4905
1	-1	1	3.675	100	3.670	2	2	4	2.2995	5	2.3020	4	-1	0	1.4809	1	1.4793
2	1	0	3.440	24	3.439	0	-3	0	2.2319	6	2.2298	4	3	6	1.4216	1	1.4220
2	1	2	3.411	9	3.409	-2	1	2	2.1819	1	2.1812	2	-3	3	1.3746	1	1.3755
-1	0	2	3.362	6	3.363	3	3	2	2.1171	3	2.1159	5	2	5	1.3521	1	1.3517
0	-1	2	3.341	20	3.353	2	3	4	2.0604	5	2.0608	1	5	5	1.3325	1	1.3328
-2	0	0	3.281	21	3.276	-3	0	1	2.0207	5	2.0187	2	6	2	1.2625	1	1.2615
2	2	1	3.158	1	3.155	3	1	4	1.9755	1	1.9744	6	3	2	1.2241	1	1.2250
2	2	2	3.084	7	3.085	1	2	5	1.9343	1	1.9329						
1	0	3	2.996	3	2.995	3	3	4	1.9087	3	1.9090						

**Tabulka 11** Parametry základní cely tyrkysu (pro triklinickou prostorovou grupu P-1)

	Čížová		Altar, Chile
	tato práce	Cid-Dressner (1965)	Guthrie, Bish (1991)
<i>a</i> [Å]	7.426(8)	7.424(4)	7.4100(2)
<i>b</i> [Å]	7.634(8)	7.629(3)	7.6356(2)
<i>c</i> [Å]	9.91(1)	9.910(4)	9.9052(3)
$\alpha$ [°]	68.67(8)	68.61(3)	68.652(1)
$\beta$ [°]	69.70(8)	69.71(4)	69.639(1)
$\gamma$ [°]	65.01(8)	65.08(3)	65.034(1)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	461.5(9)	461.4	460.50

**Tabulka 12** Chemické složení tyrkysu z Čížové (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5
CaO	0.14	0.13	0.14	0.09	0.19	0.16
FeO*	0.32	1.55	0.51	1.61	0.00	0.00
CuO	4.53	4.72	4.64	4.42	4.55	4.34
ZnO	2.20	2.10	2.57	2.08	2.12	2.11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35.92	35.70	36.34	35.95	36.08	35.51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	4.87	4.03	4.33	2.68	5.28	5.76
SiO <sub>2</sub>	2.67	1.62	1.88	0.64	4.62	4.57
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.07	0.15	0.00	0.00	0.16	0.06
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	32.97	33.45	34.00	34.16	31.53	31.72
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.07	0.08	0.09	0.05	0.07	0.06
F	0.21	0.20	0.21	0.18	0.25	0.21
H <sub>2</sub> O*	17.89	17.69	18.04	17.56	17.74	17.63
O=F	-0.09	-0.08	-0.09	-0.08	-0.11	-0.09
total	101.77	101.33	102.66	99.34	102.48	102.04
Ca <sup>2+</sup>	0.020	0.019	0.020	0.013	0.026	0.022
Fe <sup>2+</sup>	0.035	0.172	0.055	0.182	0.000	0.000
Cu <sup>2+</sup>	0.447	0.474	0.456	0.451	0.437	0.416
Zn <sup>2+</sup>	0.212	0.206	0.247	0.208	0.199	0.198
□	0.287	0.129	0.222	0.147	0.338	0.364
Σ A-site	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Al <sup>3+</sup>	5.522	5.597	5.576	5.727	5.410	5.315
Fe <sup>3+</sup>	0.478	0.403	0.424	0.273	0.505	0.550
Σ B-site	6.000	6.000	6.000	6.000	5.915	5.865
(SiO <sub>4</sub> ) <sup>4-</sup>	0.348	0.215	0.245	0.087	0.588	0.580
(PO <sub>4</sub> ) <sup>3-</sup>	3.354	3.638	3.526	3.762	3.058	3.047
(PO <sub>3</sub> OH) <sup>2-</sup>	0.287	0.129	0.222	0.147	0.338	0.364
(VO <sub>4</sub> ) <sup>3-</sup>	0.006	0.007	0.008	0.004	0.006	0.005
(AsO <sub>4</sub> ) <sup>3-</sup>	0.005	0.010	0.000	0.000	0.011	0.004
Σ T-site	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
F <sup>-</sup>	0.087	0.084	0.086	0.077	0.101	0.084
OH <sup>-</sup>	7.278	7.572	7.447	7.690	6.719	6.568
H <sub>2</sub> O	4.000	3.998	3.999	3.998	3.999	4.002

Mean - průměr 5 bodových analýz.

Uvedené obsahy FeO\* a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\* byly rozpočteny z celkového stanoveného Fe na základě předpokladu přednostního zastoupení Fe<sup>3+</sup> v B-pozici obecného vzorce; obsahy H<sub>2</sub>O\* byly vypočteny na základě nábojové bilance a teoretického obsahu H<sub>2</sub>O = 4. Koeficienty empirických vzorců byly vypočteny na bázi (P+As+V+Si) = 4.

v rozmezí 2.25 - 2.97 *apfu*, u P-pozice pak v rozmezí 4.03 - 4.75 *apfu* (vedle dominantního P se zde uplatňují i minoritní obsahy V do 0.07 *apfu*). Obdobná situace zjištěná i u perhamitu z USA a krásnoitu z Krásna (obr. 19) naznačuje částečnému uplatnění P v Si-pozici obecného vzorce (Mills et al. 2011). V perhamitu z Čížové byly zjištěny i zvýšené obsahy F v rozmezí 0.51 - 0.74 *apfu*, tyto obsahy jsou však nižší než je hranice obsahu F mezi perhamitem a krásnoitem (obr. 20). Empirický vzorec perhamitu z Čížové u Písku lze vyjádřit (průměr 9 bodových analýz, báze P+V+Si = 7) jako (Ca<sub>3.03</sub>Ba<sub>0.11</sub>Mg<sub>0.07</sub>Sr<sub>0.02</sub>Σ<sub>3.23</sub>(Al<sub>7.65</sub>Fe<sub>0.08</sub>Σ<sub>7.73</sub>Si<sub>2.56</sub>(P<sub>4.38</sub>V<sub>0.06</sub>Σ<sub>4.44</sub>O<sub>23.65</sub>(OH)<sub>14.17</sub>F<sub>0.63</sub> · 8H<sub>2</sub>O.

## Tyrkys

Tyrkys je na studované lokalitě relativně vzácný; zjištěn byl pouze na povrchu volných úlomků pegmatoidních hornin v bezprostředním nadožlží rozvolněného výchozu grafitického kvarcitu. Vyskytuje se zde ve formě jablečné zelených celistvých kůr, někdy s ledvinitým povrchem, o síle jen 0.5 - 1 mm. Obvykle vytváří mladší kůry na starším ledvinitém natrodufrénitu (obr. 21) nebo vystupuje jako starší fáze v asociaci s mladším radiálně paprscitým wavellitem.

Rentgenová prášková data tyrkysu z Čížové (tab. 10) odpovídají publikovaným údajům pro tuto minerální fázi i teoretickému záznamu vypočtenému ze strukturních dat uváděných v práci Cid-Dressner (1965). Zpřesněné parametry základní cely jsou v tabulce 11 porovnány s publikovanými daty.

Obecný vzorec minerálů skupiny tyrkysu lze zjednodušeně vyjádřit jako AB<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>8</sub> · 4H<sub>2</sub>O, kde v pozici A vystupuje Cu (tyrkys, chalkosiderit), Zn (faustit), Fe<sup>2+</sup> (aheyilit) a vakance (planerit), v B pozice pak nejčastěji Al a méně často i Fe<sup>3+</sup>. Do skupiny tyrkysu pravděpodobně náleží i dosud nejpojenované minerály s Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup> (Foord, Taggart 1998) a □-Fe<sup>3+</sup> (Sejkora et al. 2006a) dominancí v A-B pozicích obecného vzorce.

Při kvantitativním studiu chemického složení tyrkysu z Čížové byla zjištěna jen velmi nevýrazná zonalita vyvolaná CuFe<sub>1</sub> a AlFe<sub>1</sub> izomorfií (tab. 12). Obsahy Al se pohybují v rozmezí 5.32 - 5.73 *apfu*, obsahy Fe<sup>3+</sup> (chalkosideritová komponenta) dosahují hodnot pouze 0.27 do 0.55 *apfu*. Obsazení A-pozice se pohybuje v rozmezí 0.64 až 0.87 *apfu*, z čehož vyplývá, že se ve studovaném tyrkysu pravděpodobně výrazněji projevuje heterovalentní izomorfie planeritového typu Cu-□ → (PO<sub>4</sub>)-(PO<sub>3</sub>OH) (Foord, Taggart 1998). Podle obsazení A-pozice je zřejmé, že se v tyrkysu z Čížové vedle dominantní Cu (0.42 - 0.47 *apfu*) uplatňují i významnější podíly faustitové (0.20 - 0.25 *apfu* Zn), aheyilitové (do 0.18 *apfu* Fe<sup>2+</sup>) a planeritové (0.13 - 0.36 *apfu* vakance) složky.

V tetraedrické pozici se ve studovaných vzorcích vedle dominantního P objevují významnější obsahy Si (0.09 - 0.59 *apfu*) dosud pro minerály skupiny tyrkysu neuváděné a minoritní zastoupení As a V do 0.01 *apfu*. Zjištěné obsahy F (0.08



- 0.10 *apfu*) jsou v minerálech skupiny tyrkyosu neobvyklé, obdobné zastoupení bylo zjištěno jen v minerálech řady tyrkyos - chalkosiderit z Huberova pně v Krásně u Horního Slavkova (Sejkora et al. 2006b). Empirický vzorec tyrkyosu z Čížové u Písku lze vyjádřit (průměr 5 bodových analýz, báze P+As+V+Si = 4) jako  $(\text{Cu}_{0.68}\text{Zn}_{0.21}\text{Fe}^{2+}_{0.03}\text{Ca}_{0.02})_{\Sigma 1.00}(\text{Al}_{5.52}\text{Fe}^{3+}_{0.48})_{\Sigma 6.00}[(\text{PO}_4)_{4.335}(\text{PO}_3\text{OH})_{0.29}(\text{SiO}_4)_{0.34}(\text{AsO}_4)_{0.01}(\text{VO}_4)_{0.01}]_{\Sigma 4.00}(\text{OH})_{7.28}\text{F}_{0.09} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

## Variscit

Variscit je na studovaném výskytu u Čížové poměrně častým minerálním druhem. Má bělavou, nazelenalou nebo modravě zelenou barvu a vyskytuje se buď na stěnách puklin grafitického kvarcitu nebo v menší míře i křemene. Pozorovány zde byly dvě morfologické varianty variscitu (variscit I a II), které se liší i v některých dalších fyzikálně - chemických vlastnostech. **Variscit I** vytváří celistvé bělavé až modrozelené agregáty pronikající navětralým grafitickým kvarcitem o velikosti do 2 cm, které někdy vykazují náznaky vnitřní koncentrické stavby. **Variscit II** pak vystupuje v podobě světle zelených souvislých povlaků a kůr tvořených jednotlivými ledvinitými a polokulovitými agregáty s charakteristickou koncentricky zonální stavbou (obr. 22). Velikost jednotlivých polokulovitých agregátů se pohybuje kolem 1.5 mm; povlaky a kůry variscitu II byly zjištěny na plochách až desítek cm<sup>2</sup>. Variscit obou typů je v porovnání s agregáty koexistujícího wavelilitu zřetelně mladší.

Pro látku  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  jsou v současné době známy tři polymorfní modifikace - nejobvyklejší variscit typu Lucin (ortorombická prostorová grupa *Pbca*, Kniep et al. 1977), vzácnější variscit typu Messbach (ortorombická prostorová grupa *Pcab?*, Salvador, Fayos 1972) a monoklinický (prostorová grupa *P2<sub>1</sub>/n*) metavariscit (Kniep, Mootz 1973). Při podrobném rentgenometrickém studiu materiálu z Čížové bylo zjištěno, že veškerý studovaný materiál odpovídá variscitu typu Messbach; variscit typu Lucin nebo metavariscit nebyly ve studovaných vzorcích zjištěny ani ve formě minoritních příměsí. Zásadní rozdíl mezi variscitem I a II spočívá v „kryštalinitě“ obou fází; **variscit I** vykazuje intenzivní ostrá a difrakční maxima, které plně odpovídají publikovaným datům (Salvador, Fayos 1972), oproti tomu difrakční maxima **variscitu II** jsou výrazně méně intenzivní, jejich pološířka je zřetelně

vyšší a mnoho difrakcí s publikovanou nižší intenzitou je v experimentálním záznamu prakticky nepozorovatelných. Jedním z možných vysvětlení pozorovaného jevu je krystalizace variscitu II z gelů vznikajících při supergenním procesu - pro toto vysvětlení svědčí koncentrická stavba kulovitých agregátů a vyšší obsahy Fe a V (viz dále).

Rentgenová prášková data variscitu I a II jsou uvedena v tabulce 13, vzhledem k tomu, že krystalová struktura variscitu typu Messbach dosud není známa, byla experimentální rentgenometrická data indexována na základě práce Salvador, Fayos (1972). Vypočtené parametry základní cely obou typů variscitu s Čížové jsou v tabulce 14 porovnány s publikovanými údaji pro variscit typu Messbach; vyšší obsahy Fe a V ve variscitu II se projevují zejména zvýšením hodnoty parametru *c*.

Pro chemické složení **variscitu I** (tab. 15) jsou charakteristické jen minimální obsahy Fe (do 0.02 *apfu* - obr. 24), V (jen 0.002 - 0.003 *apfu* - obr. 25) a F (do 0.01 *apfu*). Jeho empirický vzorec lze vyjádřit (průměr 6 bodových analýz, báze P+V = 1) jako  $(\text{Al}_{0.98}\text{Fe}_{0.01}\text{Zr}_{0.99})_{\Sigma 1.00}(\text{PO}_4)_{4.100}\text{F}_{0.01}$ . Při studiu chemického složení **variscitu II** (tab. 15) byla v BSE obraze zjištěna zřetelná koncentrická zonalita vyvolaná  $\text{AlFe}_1$  izomorfii (obr. 23), zjištěné obsahy Fe v rozmezí 0.03 - 0.16 *apfu* jsou zřetelně vyšší než u variscitu typu I (obr. 24). Obsahy Fe v kationtu zřetelně negativně korelují s minoritními obsahy vanadu v aniontu (obr. 26), které byly zjištěny v rozmezí 0.01 - 0.02 *apfu* (obr. 25). Zajímavé jsou obsahy F (do 0.06 *apfu*), které dosud pro minerály skupiny variscitu nebyly udávány. Empirický vzorec variscitu typu II z Čížové lze vyjádřit (průměr 9 bodových analýz, báze P+V = 1) jako  $(\text{Al}_{0.92}\text{Fe}_{0.08})_{\Sigma 1.00}[(\text{PO}_4)_{0.98}(\text{VO}_4)_{0.02}]_{\Sigma 1.00}\text{F}_{0.04}$ .

V centru jednoho agregátu variscitu II byly při podrobném studiu na elektronovém mikroanalýzátoru zjištěny nepravidelné rozpraskané lamelovité útvary o velikosti do 200 μm (obr. 23), které podle výsledků chemické analýzy (tab. 16) náleží nejspíše **berlinitu**. V porovnání s oběma typy variscitu (obr. 24) vykazuje berlinit vyšší obsahy Fe (0.18 - 0.20 *apfu*) a obsahy V (kolem 0.01 *apfu*) v aniontu leží mezi hodnotami zjištěnými pro variscity obou typů (obr. 25). Pozoruhodné jsou obsahy F (kolem 0.05 *apfu*) dosud pro tento minerální druh neznámé. Jeho empirický vzorec lze vyjádřit (průměr 3 bodových analýz, báze P+V = 1) jako  $(\text{Al}_{0.81}\text{Fe}_{0.19}\text{Ca}_{0.01})_{\Sigma 1.01}[(\text{PO}_4)_{0.99}(\text{VO}_4)_{0.01}]_{\Sigma 1.00}\text{F}_{0.05}$ .



**Obr. 22** Kulovité agregáty variscitu II se zřetelnou koncentricky zonální stavbou; Čížová u Písku. Foto J. Čícha, šířka obrázku 3.5 mm.

Tabulka 13 Rentgenová prášková data dvou typů variscitu z Čížové

variscit I						variscit II					
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub>	<i>I</i> <sub>obs.</sub>	<i>d</i> <sub>calc.</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub>	<i>I</i> <sub>obs.</sub>	<i>d</i> <sub>calc.</sub>
0	1	2	6.410	14	6.417						
1	1	2	5.382	73	5.384	1	1	2	5.389	43	5.388
0	2	0	4.828	45	4.829	0	2	0	4.835	55	4.829
2	0	1	4.751	7	4.753						
1	1	3	4.407	50	4.409	1	1	3	4.415	30	4.414
2	0	2	4.287	100	4.286	0	0	4	4.296	100	4.301
2	1	2	3.919	23	3.918	0	1	4	3.928	38	3.929
2	0	3	3.742	16	3.743	2	0	3	3.745	7	3.746
1	1	4	3.646	9	3.647	1	1	4	3.650	10	3.652
1	2	3	3.458	25	3.458	1	2	3	3.465	16	3.461
2	2	2	3.207	7	3.206	0	2	4	3.212	9	3.212
3	1	1	3.071	4	3.071	3	1	1	3.069	12	3.071
1	2	4	3.051	30	3.052	1	2	4	3.054	24	3.055
3	1	2	2.933	9	2.933	3	1	2	2.937	5	2.934
1	3	2	2.883	15	2.884	1	3	2	2.890	9	2.884
3	1	3	2.740	20	2.740	3	1	3	2.740	10	2.742
1	3	3	2.699	27	2.700	1	3	3	2.701	23	2.701
2	2	4	2.693	23	2.692						
1	1	6	2.644	6	2.645	1	1	6	2.649	7	2.649
3	2	2	2.594	2	2.596						
0	3	4	2.576	6	2.576	0	3	4	2.579	7	2.578
2	3	2	2.574	6	2.574						
1	3	4	2.4918	6	2.4927						
2	0	6	2.4774	5	2.4775	2	0	6	2.4839	10	2.4810
4	0	0	2.4731	10	2.4733						
4	0	1	2.4480	4	2.4481						
0	4	0	2.4151	1	2.4146						
2	1	6	2.4001	5	2.3998	2	1	6	2.4044	5	2.4030
1	4	0	2.3446	2	2.3457						
0	4	2	2.3239	5	2.3244	0	4	2	2.3236	5	2.3248
3	1	5	2.3100	3	2.3098						
2	3	4	2.2853	2	2.2846						
3	3	2	2.2254	1	2.2250						
4	1	3	2.2099	2	2.2102						
2	0	7	2.1975	2	2.1979						
2	4	0	2.1702	1	2.1699						
0	0	8	2.1471	4	2.1468	0	0	8	2.1491	13	2.1507
1	2	7	2.1360	4	2.1358						
2	3	5	2.1224	1	2.1219						
0	4	4	2.1050	3	2.1046	0	4	4	2.1027	4	2.1056
1	3	6	2.0910	3	2.0908						
1	4	4	2.0567	1	2.0585						
3	3	4	2.0298	3	2.0299	3	3	4	2.0293	7	2.0309
4	0	5	2.0074	3	2.0071						
3	4	0	1.9488	3	1.9482						
1	2	8	1.9246	1	1.9242						
1	3	7	1.9144	3	1.9145	1	3	7	1.9178	4	1.9167
0	5	2	1.8854	1	1.8846						
1	5	2	1.8513	2	1.8513						
5	2	2	1.7909	1	1.7907						
2	0	9	1.7804	1	1.7804						
2	5	2	1.7613	1	1.7611						

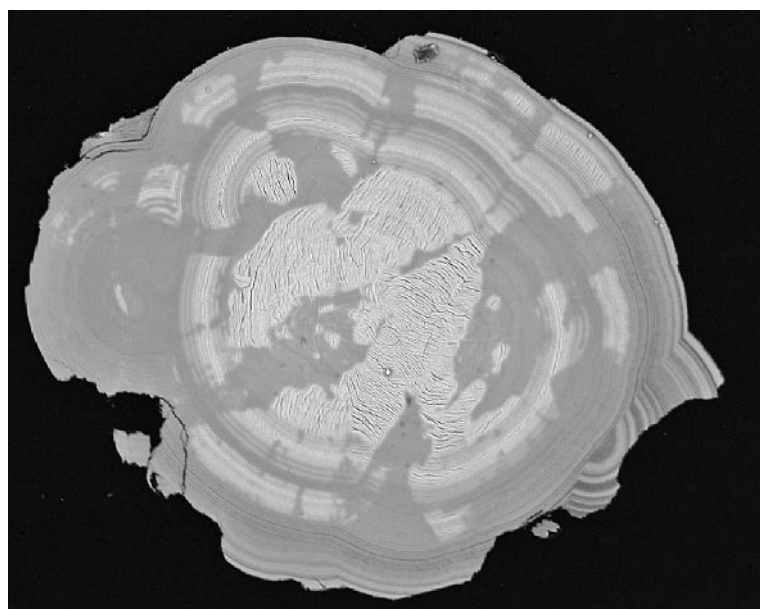
**Tabulka 14** Mřížkové parametry obou typů variscitu z Vysokého Kamene ve srovnání s publikovanými daty pro variscit typu Messbach (pro ortorombickou prostorovou grupu Pcab)

	variscit I	variscit II	variscit VM	variscit M	variscit M
	Čížová	Čížová	Zamora, Španělsko	Koloděje	Předín
	tato práce	tato práce	Salvador, Fayos (1972)	Bouška et al. (1969)	Sejkora et al. (1999)
<i>a</i> [Å]	9.894(1)	9.895(6)	9.902	9.926	9.914(9)
<i>b</i> [Å]	9.6586(7)	9.659(4)	9.659	9.667	9.680(8)
<i>c</i> [Å]	17.175(2)	17.206(7)	17.18	17.086	17.16(1)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1641.2(3)	1645(1)	1643.2	1639	1647(1)

**Tabulka 15** Chemické složení dvou typů variscitu z Čížové (hm. %)

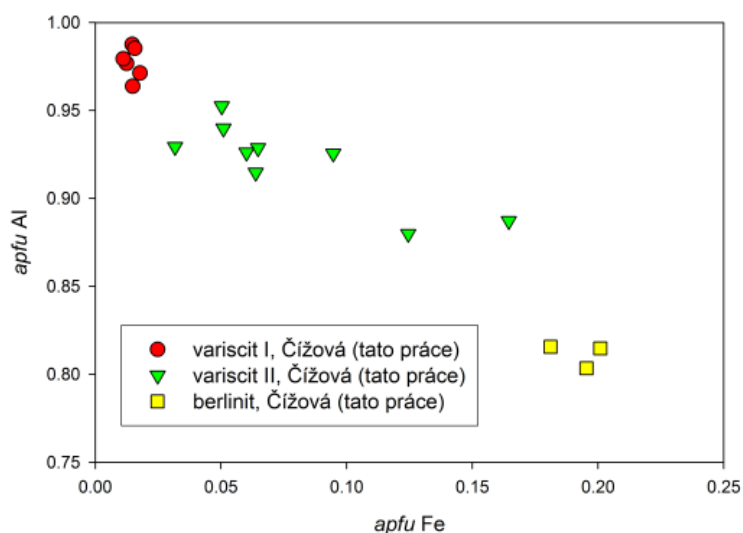
	variscit I							variscit II									
	mean	1	2	3	4	5	6	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.09	0.06	0.07	0.16	0.14	0.10	0.20	0.16	0.13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.72	0.72	0.62	0.89	0.56	0.79	0.74	3.95	3.13	2.52	1.57	6.48	3.36	2.69	8.12	4.67	3.03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.13	30.96	31.10	31.06	31.28	31.57	30.79	29.67	28.67	29.70	29.32	29.23	30.73	32.49	27.97	29.15	29.81
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	44.22	43.50	44.22	44.42	44.39	44.46	44.34	44.05	42.70	43.07	43.03	45.62	45.27	46.54	43.26	43.09	43.88
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.15	0.18	0.13	0.12	0.09	0.18	0.17	1.05	1.19	1.18	1.14	0.80	1.02	1.21	0.80	0.96	1.19
F	0.08	0.03	0.04	0.05	0.11	0.12	0.14	0.51	0.44	0.49	0.51	0.45	0.53	0.72	0.45	0.47	0.51
H <sub>2</sub> O*	22.51	22.16	22.50	22.60	22.57	22.64	22.58	22.78	22.15	22.34	22.30	23.48	23.39	24.11	22.28	22.26	22.75
O=F	-0.03	-0.01	-0.02	-0.02	-0.05	-0.05	-0.06	-0.21	-0.19	-0.21	-0.21	-0.19	-0.22	-0.30	-0.19	-0.20	-0.21
total	98.77	97.54	98.60	99.12	98.95	99.71	98.71	101.93	98.19	99.16	97.72	106.03	104.21	107.56	102.89	100.56	101.09
Ca <sup>2+</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.003	0.002	0.002	0.004	0.004	0.003	0.006	0.005	0.004
Fe <sup>3+</sup>	0.014	0.015	0.012	0.018	0.011	0.016	0.015	0.078	0.064	0.051	0.032	0.125	0.065	0.050	0.165	0.095	0.060
Al <sup>3+</sup>	0.977	0.988	0.977	0.971	0.979	0.985	0.964	0.921	0.915	0.940	0.929	0.880	0.929	0.953	0.887	0.926	0.926
Σ	0.992	1.002	0.989	0.989	0.991	1.001	0.979	0.999	0.979	0.991	0.961	1.004	0.993	1.003	1.052	1.020	0.986
P <sup>5+</sup>	0.997	0.997	0.998	0.998	0.998	0.997	0.997	0.982	0.979	0.979	0.980	0.986	0.983	0.980	0.986	0.983	0.979
V <sup>5+</sup>	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.018	0.021	0.021	0.020	0.014	0.017	0.020	0.014	0.017	0.021
Σ	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
F <sup>-</sup>	0.007	0.003	0.003	0.004	0.009	0.010	0.012	0.042	0.038	0.042	0.043	0.036	0.043	0.057	0.038	0.040	0.043
H <sub>2</sub> O	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.001	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000

Mean - průměr 6 (variscit I) a 9 (variscit II) bodových analýz; obsahy H<sub>2</sub>O\* byly vypočteny na základě teoretického obsahu H<sub>2</sub>O = 2. Koeficienty empirických vzorců byly vypočteny na bázi (P+V) = 1.



**Obr. 23** Zřetelně zonální (AlFe<sub>1</sub> izomorfie) agregáty variscitu II z Čížové u Písku, v centrech agregátu jsou zřejmé lamelovitě rozpraskané útvary (velmi světlé) náležející pravděpodobnému berlinitu. BSE foto, Cameca SX100 (J. Sejkora), šířka obrázku cca 600 μm.



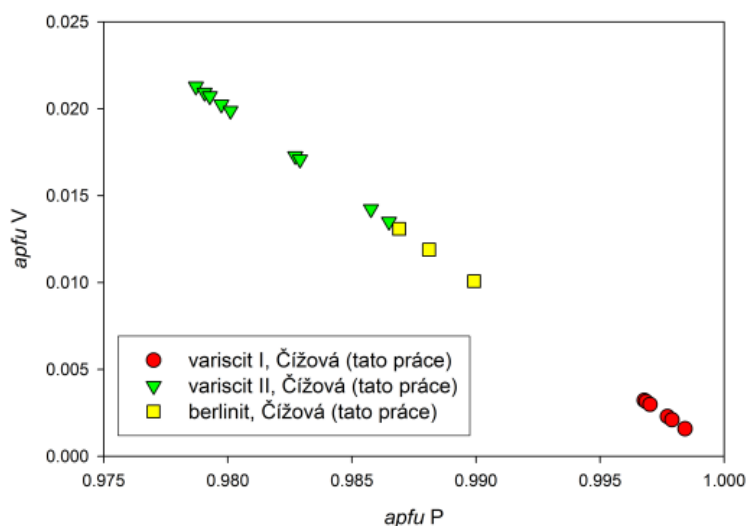


Obr. 24 Graf apfu Fe<sup>3+</sup> vs. Al<sup>3+</sup> pro variscit a pravděpodobný berlinit z Čížové u Písku.

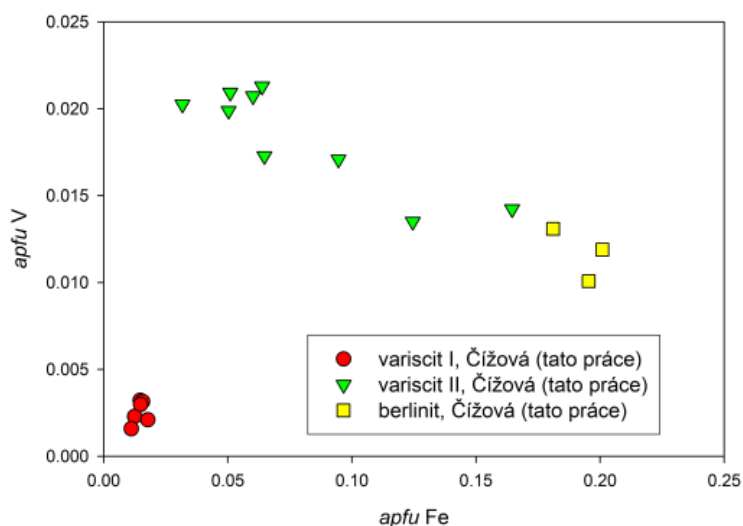
Tabulka 16 Chemické složení pravděpodobného berlinitu z Čížové (hm. %)

	mean	1	2	3
CaO	0.21	0.18	0.20	0.26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.14	11.42	10.57	11.41
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.98	29.58	30.39	29.96
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	50.84	49.94	51.19	51.39
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.77	0.77	0.87	0.67
F	0.72	0.54	0.77	0.85
O=F	-0.30	-0.23	-0.32	-0.36
total	93.35	92.21	93.66	94.19
Ca <sup>2+</sup>	0.005	0.005	0.005	0.006
Fe <sup>3+</sup>	0.192	0.201	0.181	0.195
Al <sup>3+</sup>	0.811	0.815	0.816	0.803
Σ	1.004	1.016	0.997	0.999
P <sup>5+</sup>	0.988	0.988	0.987	0.990
V <sup>5+</sup>	0.012	0.012	0.013	0.010
Σ	1.000	1.000	1.000	1.000
F <sup>-</sup>	0.052	0.040	0.055	0.061

Mean - průměr 3 bodových analýz. Koefficienty empirických vzorců byly vypočteny na bázi (P+V) = 1.



Obr. 25 Graf apfu P vs. V pro variscit a pravděpodobný berlinit z Čížové u Písku.



Obr. 26 Graf apfu Fe vs. V pro variscit a pravděpodobný berlinit z Čížové u Písku.

## Wavellit

Vanadový wavellit v různých odstínech žlutozelené, modrozelené až modré barvy je charakteristickým a nejhojnějším minerálem popisované minerální asociace. V grafitickém kvarcitu vyplňují jeho jehlicovité agregáty ve formě žilek o mocnosti do několika mm četné pukliny i odlučné spáry podél foliace. V podélném řezu mají žilky podobu spolu se stýkajících radiálně paprscitých agregátů o průměru kolem 5 (výjimečně až 10) mm, pokrývajících stěny puklin v rozsahu až několika dm<sup>2</sup>. Tam, kde se pukliny rozevírají do větší šířky, vznikly četné dutiny o ploše 10 x 20 i více cm a šířce 1 - 2 cm, jejichž stěny wavellit souvisle porůstá v drobných, terminálně ukončených jehlicovitých krystalech, paprscitě uspořádaných do sférolitických agregátů o průměru 2 - 4 mm.

Zbarvení agregátů wavellitu je výrazně koncentricky zonální (obr. 27). U stěny pukliny mají jehlice sytou žlutavě zelenou barvou, následuje barva modrozelená, pak

modrá, a nakonec bezbarvá zóna v terminální části. Úplná zonálnost je vyvinuta jen u krystalů v dutinách, které nebyly ve svém růstu omezovány, jinak barva odpovídá zóně, na které byl růst krystalů do prostoru ukončen. Charakteristické jsou zejména ploché radiálně paprscité agregáty na tenkých žilkách, které mají pouze žlutavě zelenou barvu první zóny (obr. 28). Vedle grafitického kvarcitu se wavellit v menší míře vyskytuje i na puklinách pegmatoidních hornin a křemene, kde vytváří žilky do 1 mm, většinou jen s nedokonale vyvinutými radiálně paprscitými agregáty modrozelené barvy.

Rentgenová prášková data všech studovaných wavellitů z Čížové odpovídají publikovaným údajům pro tento minerální druh i teoretickému záznamu vypočtenému z krystalové struktury (Araki, Zoltai 1968). Zpřesněné parametry základní cely jednotlivých barevných typů wavellitu z Čížové jsou v tabulce 17 porovnány s publikovanými údaji pro wavellit různých barev. Velmi blízká data zjištěná pro jednotlivé studované typy wavellitu potvrzují



**Obr. 27** Polokulovitý agregát wavellitu s charakteristicky koncentricky zonálním zbarvením; Čížová u Písku. Foto J. Cícha, šířka obrázky 4.3 mm.



**Obr. 28** Radiálně paprscité agregáty nejstaršího žlutozeleného wavellitu na trhlině v grafitickém kvarcitu, Čížová u Písku. Foto J. Cícha, šířka obrázky 8.5 mm.

**Tabulka 17** Mřížkové parametry wavellitu (pro ortorombickou prostorovou grupu *Pcmm*)

lokality	barva	reference	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å <sup>3</sup> ]
Čížová	žlutý	tato práce	9.6184(7)	17.357(2)	6.9893(9)	1166.9(2)
Čížová	modrý	tato práce	9.616(1)	17.357(2)	6.991(1)	1166.8(2)
Čížová	čirý	tato práce	9.613(1)	17.354(2)	6.991(1)	1166.4(3)
Bitovánky	tmavě modrý	Sejkora et al. (1999)	9.625(5)	17.413(7)	6.999(5)	1173.0(8)
Čechočovice	jablečně zelený	Sejkora et al. (1999)	9.626(3)	17.399(4)	7.001(4)	1172.5(6)
Řehořov	zelený	Sejkora et al. (1999)	9.607(1)	17.331(1)	6.985(1)	1162.9(2)
Řehořov	světle jablečný	Bouška, Povondra (1969)	9.578	17.32	6.989	1159
Černovice	silně azurově modrý	Bouška, Povondra (1969)	9.593	17.33	7.009	1165
Koloděje	modrozelený	Bouška et al. (1969)	9.591(5)	17.332(5)	7.008(3)	1165
Montgomery Co.	bezbarvý	Araki, Zoltai (1968)	9.621(2)	17.363(4)	6.994(3)	1168.3

**Tabulka 18** Chemické složení wavellitu z Čížové (hm. %)

	čirý					modrý				žlutý				
	mean	1	2	3	4	mean	1	2	3	mean	1	2	3	4
K <sub>2</sub> O	0.29	0.28	0.25	0.29	0.32	0.39	0.38	0.39	0.40	0.54	0.52	0.48	0.56	0.61
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.09	0.00	0.05	0.14	0.06	0.00	0.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34.63	34.78	34.38	34.04	35.33	33.93	33.72	33.65	34.42	33.74	33.78	34.53	33.17	33.47
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.60	0.60	0.56	0.54	0.71	0.68	0.61	0.69	0.74	0.96	0.83	0.74	1.03	1.22
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.79	0.63	0.75	0.84	0.95	1.23	1.10	1.29	1.30	1.79	1.48	1.52	2.02	2.13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	33.85	33.78	33.68	33.46	34.46	33.71	33.71	33.71	33.71	33.86	33.91	34.32	33.20	33.99
F	3.31	3.14	3.34	3.24	3.51	3.49	3.72	3.48	3.27	3.02	2.67	3.64	2.91	2.84
H <sub>2</sub> O*	25.93	26.01	25.70	25.54	26.45	25.64	25.34	25.54	26.05	26.13	26.19	26.19	25.81	26.32
O=F	-1.39	-1.32	-1.41	-1.36	-1.48	-1.47	-1.57	-1.47	-1.38	-1.27	-1.12	-1.53	-1.23	-1.20
total	98.00	97.90	97.25	96.59	100.25	97.64	97.02	97.38	98.52	98.81	98.40	99.95	97.48	99.38
K <sup>+</sup>	0.025	0.025	0.022	0.026	0.028	0.035	0.034	0.035	0.036	0.048	0.046	0.042	0.051	0.054
Fe <sup>3+</sup>	0.032	0.032	0.029	0.029	0.037	0.036	0.032	0.036	0.039	0.050	0.044	0.039	0.055	0.064
Zn <sup>2+</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.005	0.000	0.003	0.007	0.003	0.000	0.000
Al <sup>3+</sup>	2.849	2.867	2.842	2.833	2.855	2.802	2.785	2.779	2.843	2.775	2.774	2.801	2.782	2.742
V <sup>3+</sup>	0.044	0.036	0.042	0.048	0.052	0.069	0.062	0.073	0.073	0.100	0.083	0.084	0.115	0.118
Σ Al-site	2.951	2.959	2.936	2.935	2.971	2.944	2.913	2.928	2.991	2.976	2.954	2.969	3.003	2.978
P <sup>5+</sup>	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
F <sup>-</sup>	0.730	0.694	0.741	0.723	0.761	0.774	0.824	0.771	0.725	0.665	0.588	0.792	0.655	0.624
OH <sup>-</sup>	2.071	2.132	2.022	2.030	2.097	1.988	1.848	1.938	2.177	2.163	2.173	2.027	2.253	2.202
H <sub>2</sub> O	5.001	5.001	5.001	4.999	4.999	4.999	4.999	5.001	5.000	5.000	4.999	4.999	4.999	5.000

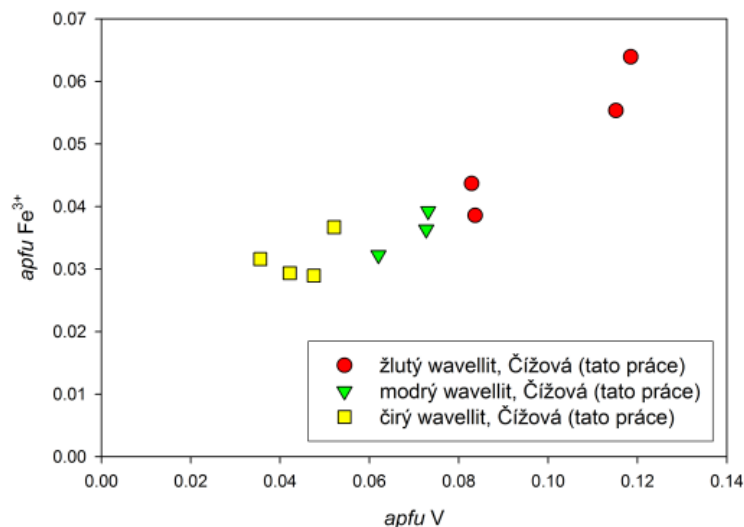
Mean - průměr 4 (čirý), 3 (modrý) a 4 (žlutý) bodových analýz; obsahy H<sub>2</sub>O\* byly vypočteny na základě nábojové bilance a teoretického obsahu H<sub>2</sub>O = 5. Koeficienty empirických vzorců byly vypočteny na bázi P = 2.

závěry Sejkory et al. (1999), kteří na rozdíl od hypotézy Boušky a Povondry (1969) nezjistili pozorovatelnou závislost mezi obsahy vanadu ve wavellitu a hodnotami mřížkových parametrů a a c.

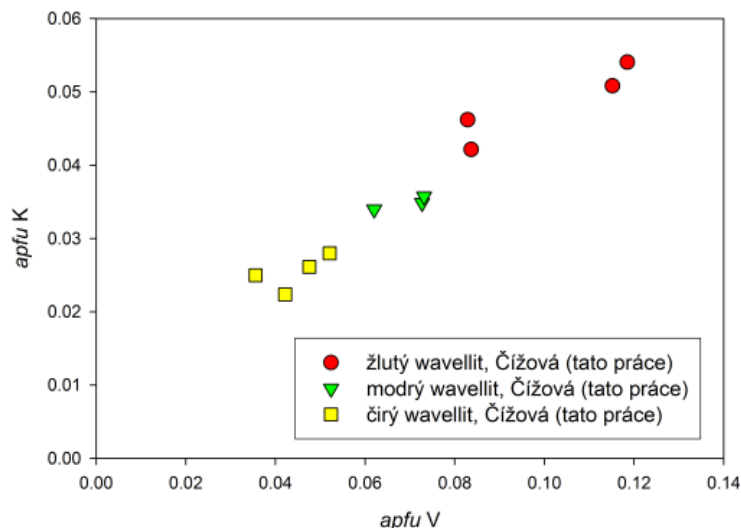
Pro všechny typy wavellitu z Čížové vyplývá ze stechiometrie jednoznačné uplatnění vanadu pouze v kationtové části chemického vzorce (tab. 18). Bouška, Povondra (1969), Bouška et al. (1969) i Sejkora et al. (1999) naproti tomu uvádějí, že v případě výrazně zbarvených V-wavellitů vanad obvykle vstupuje jak do aniontové, tak i do kationtové části vzorce. Nejvyšší obsahy vanadu byly zjiš-

těny u žlutého wavellitu (až 0.12 *apfu* V), modrý wavellit obsahuje kolem 0.07 *apfu* V a nejmladší čirý wavellit jen 0.04 *apfu* V. Obsahy vanadu evidentně pozitivně korelují i se zjištěnými obsahy Fe a K (obr. 29 a 30). V aniontu wavellitu vystupuje pouze fosfor, nebyly zde zjištěny ani minoritní obsahy As nebo Si. Obsahy fluoru zastupujícího (OH) skupinu se ve všech barevných typech wavellitu pohybují v rozmezí 0.59 - 0.82 *apfu*; obdobné obsahy jsou pro wavellit charakteristické (Anthony et al. 2000). Koeficienty empirických vzorců jednotlivých barevných typů wavellitu jsou zřejmé z tabulky 18.





Obr. 29 Graf apfu V vs. Fe<sup>3+</sup> pro barevné typy wavelitu z Čížové u Písku.



Obr. 30 Graf apfu V vs. K pro barevné typy wavelitu z Čížové u Písku.

## Diskuse

Na základě zjištěné situace v terénu je možné usuzovat, že se v případě minerální asociace puklinových fosfátů u Čížové jedná o velmi mladou (maximálně tisíce let) supergenní mineralizaci, vzniklou až po překrytí grafitického kvarcitu deluviálními zvětralinami v hloubce nejvýše několika m pod zemským povrchem. Fosfáty vznikaly za nízkých teplot (do cca 10 °C) působením pronikajících meteorických vod ve svrchní zóně grafitického kvarcitu na styku s vrstvou nadložních svahových sedimentů s převládajícím granitoidním materiálem. Zdrojem fosforu byl pravděpodobně primární apatit v grafitickém kvarcitu nebo muskovitizace živců s fosforem a zdrojem vanadu pak vanadový muskovit.

Jednoznačné stanovení krystalizační posloupnosti není možné vzhledem k tomu, že některé minerály vystupují pouze v dílčích asociacích bez jasného vzájemného stavu. V každém případě nejstarším fosfátem asociace je natrodufrénit, na který narůstají jak meurigit-K, tak i tyrkys a objemově v asociaci zcela převažující barevně zonální wavelit. Variscit obou typů, perhamit a pravděpodobný berlinit jsou mladší než wavelit a krystalizace byla v této etapě završena jen ojediněle se vyskytujícími leukofos-

fitem. Nejmladšími minerály jsou pak hojný karbonátovou skupinu obsahující fluorapatit a čirý opál pokrývající všechny ostatní minerální fáze.

## Závěr

Na lokalitě Čížová u Písku byla v subrecentní zvětrávací zóně tělesa grafitického kvarcitu zjištěna pozoruhodná minerální asociace supergenních fosfátů, která výskytem hojného barevného wavelitu a geologickou situací odpovídá známým výskytům v jižních Čechách (Černovice, Koloděje) a na západní Moravě (Řehořov, Bítovány, Předín apod.). Na rozdíl od těchto výskytů je v Čížové minerální asociace výrazně druhově bohatší - byl zde zjištěn výskyt natrodufrénitu, meurigitu-K, tyrkysu, perhamitu a leukofosfitu, které na ostatních lokalitách nejsou známy.

Od dalších druhově bohatších výskytů trhlínových a dutinových fosfátů (např. Kněžská hora u Těškova, Vysoký Kámen a Huberův peň u Krásna) se Čížová vedle geologické situace odlišuje i objemově převažujícím zastoupením wavelitu, hojným variscitem a zejména minoritními obsahy vanadu ve většině zastoupených fosfátů.

## Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat R. Škodovi (Přírodovědecká fakulta MU, Brno) za spolupráci při laboratorním studiu. V práci jsou uvedeny výsledky výzkumu, který byl finančně podpořen Ministerstvem kultury ČR v rámci projektu MK00002327201.

## Literatura

- Anthony J. W., Bideaux R. A., Bladh K. W., Nichols M. C. (2000): Handbook of Mineralogy. Volume IV Arsenates, Phosphates, Vanadates. - Mineral Data Publishing, Tucson, 1-680.
- Araki T., Zoltai T. (1968): The crystal structure of wavellite. - *Zeit. Kristall.* **127**, 21-33.
- Atencio D., Coutinho J. M. V., Mascarenhas Y. P., Ellena J. A. (2006): Matioliite, the Mg-analog of burangaite, from Gentil mine, Mendes Pimentel, Minas Gerais, Brazil, and other occurrences. - *Am. Mineral.* **91**, 1932-1936.
- Beneš J. (1992): Těžba tuhy u Čížové. - *Výběr (České Budějovice)* **29**, 194-195.
- Binder G., Troll G. (1989): Coupled anion substitution in natural carbon-bearing apatites. - *Contrib. Min. Petr.* **101**, 394-401.
- Birch W. D., Pring A., Self P. G., Gibbs R. B., Keck E., Jensen M. C., Foord E. E. (1996): Meurigite, a new fibrous iron phosphite resembling kidwellite. - *Mineral. Mag.* **60**, 797-793.
- Bouška V., Povondra P. (1969): Studium některých československých barevných wavellitů. - *Čas. Mineral. Geol.* **14**, 205-210.
- Bouška V., Povondra P., Tichý L. (1969): Variscite and vanadian wavellite from Koloděje nad Lužnicí - Hostý (Southern Bohemia). - *Acta Univ. Carol., Geol.* **1**, 13-24.
- Burke E. A. J. (2008): Tidying up mineral names: an IMA-CNMNC scheme for suffixes, hyphens and diacritical marks. - *Mineral. Record* **39**, 131-135.
- Burnham Ch. W. (1962): Lattice constant refinement. - *Carnegie Inst. Washington Year Book* **61**, 132-135.
- Cid-Dressner H. (1965): Determination and refinement of the crystal structure of turquoise,  $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . - *Zeit. Kristall.* **121**, 87-113.
- Cícha J. (1999): Pracoviště geologie. - In: Prácheňské muzeum v Písku, zpráva o činnosti za rok 1998 (Písek), 28-29.
- Cícha J., Sejkora J. (2011) Vanadový wavellit, variscit a další fosfáty z grafitických kvarcitů v Čížové u Písku. - *Minerál* **19**, 1, 23-32.
- Cornu E., Himmelbauer A. (1905): Die Minerale der Graphitlagerstätte von Regens bei Iglau. - *Mitt. d. Naturwiss. Ver. A. d. Univ. Wien*, III, 3, 3-4.
- Čížek J., Kříbek B., Buzek F., Hladíková J., Šmejkal V. (1984): Izotopické složení karbonátů grafitových ložisek českokrumlovské pestré skupiny moldanubika. - In: *Sbor. Korelace proterozoických a paleozoických stratiformních ložisek* **7**, 103-122. Vyd. Ústř. úst. geol. a Úst. geol. věd PřFUK Praha.
- Dick S., Zeiske T. (1997): Leucophosphate  $\text{K}[\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ : Hydrogen Bonding and Structural Relationships. - *J. Solid State Chem.* **133**, 508-515.
- Dunn P. J., Appleman D. E. (1977): Perhamite, a new calcium aluminium silico-phosphate mineral, and a re-examination of viseite. - *Mineral. Mag.* **41**, 437-442.
- Dunn P. J., Rouse R. C., Campbell T. J., Roberts W. L. (1984): Tinsleyite, the aluminium analogue of leucophosphate, from the Tip Top pegmatite in South Dakota. - *Am. Mineral.* **69**, 374-376.
- Elliot J. C., Wilson R. M., Dowker S. E. P. (2002): Apatite structures. - *Advances in X-ray analysis* **45**, 172-181.
- Fišera M. a kolektiv (1982): Základní geologická mapa ČSSR 1 : 25 000, list 22-411 Písek. - Ústřední ústav geologický (Praha).
- Fišera M. a kolektiv (1989): Vysvětlivky k základní geologické mapě ČSSR 1 : 25 000, list 22-411 Písek. - Ústřední ústav geologický (Praha).
- Fleet M. E., Liu X. (2003): Carbonate apatite type A synthesized at high pressure: New space group (P3) and orientation of channel carbonate ion. - *J. Solid State Chem.* **174**, 412-417.
- Fleet M. E., Liu X. (2005): Local structure of channel ions in carbonate apatite. - *Biomaterials* **26**, 7548-7554.
- Fleet M. E., Liu X., King P. (2004): Accommodation of the carbonate ion in apatite: An FTIR and X-ray study of crystals synthesized at 2-4 GPa. - *Am. Mineral.* **89**, 1422-1432.
- Fontan F., Pillard F., Permingeat F. (1982): La natrodufrénite  $(\text{Na}, \square)(\text{Fe}^{+++}, \text{Fe}^{++})(\text{Fe}^{+++}, \text{Al})_5(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , une nouvelle espèce minérale du groupe de la dufrénite. - *Bull. Minéral.* **105**, 321-326.
- Foord E. E., Taggart J. E. jr. (1998): A reexamination of the turquoise group: the mineral aheylite, planerite (redefined), turquoise and coeruleolactite. - *Mineral. Mag.* **62**, 93-111.
- Guthrie G. D., Bish D. L. (1991): Refinement of the turquoise structure and determination of the hydrogen positions. - *Geol. Soc. of America Abstracts with Programs* **23**, 5, A158.
- Houzar S. (1995): Grafitické kvarcity s vanad obsahujícími minerály v moravském moldanubiku. - *Geol. Výzk. Mor. Slez. v R.* **1994**, 89-90.
- Houzar S., Šrein V. (2000): Variation in chemical composition of V-bearing muscovite during metamorphic evolution of graphitic quartzites in the Moravian Moldanubicum. - *J. Czech. Geol. Soc.* **45**, 143-148.
- Chang L. L. Y., Howie R. A., Zussman J. (1998): Rock-forming minerals. Volume 5B Second Edition. Non-silicates: Sulphates, Carbonates, Phosphates, Halides. - The Geological Society London, 1-383.
- Jiřele P. (1983): Distribuce vybraných stopových prvků v horninách jihočeských grafitových ložisek. - MS, diplomová práce. PřFUK Praha.
- Jiřele P., Kříbek B. (1984): Distribuce stopových prvků a uhlíku v horninách grafitových ložisek českokrumlovské pestré skupiny. - In: *Sbor. Korelace proterozoických a paleozoických stratiformních ložisek* **7**, 221-224. Vyd. Ústř. úst. geol. a Úst. geol. věd PřFUK Praha.
- Kadounová Z., Kříbek B., Šarbach M. (1992): Grafitová ložiska krumlovské pestré skupiny moldanubika. - In: Kužvart M. (ed.): Ložiska nerudných surovin ČR II, 31-48. Vyd. PřFUK a nakl. a vyd. JP Praha.
- Kampf A. R., Adams P. M., Kolitsch U., Steele I. M. (2009): Meurigite-Na, a new species, and the relationship between phosphofibrite and meurigite. - *Am. Mineral.* **94**, 720-727.
- Kampf A. R., Pluth J. J., Cheen Y. (2007): The crystal structure of meurigite. - *Am. Mineral.* **92**, 1518-1524.

- Kniep R., Mootz D. (1973): Metavariscite - a redetermination of its crystal structure. - *Acta Cryst.* **B29**, 2292-2294.
- Kniep R., Mootz D., Vegas A. (1977): Variscite. - *Acta Cryst.* **B33**, 263-265.
- Krejčí A. (1925): Minerály písecké a jich naleziště. - *Čas. Nár. Muz., Odd. přírodověd.* **99**, 49-65.
- Laugier J., Bochu B. (2011): LMGP-Suite of Programs for the Interpretation of X-ray Experiments. - <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp>, přístup duben 2011.
- Lottermoser B. G., Lu J. (1997): Petrogenesis of rare-element pegmatites in the Olary Block, South Australia, part 1. Mineralogy and chemical evolution. - *Mineral. Petrol.* **59**, 1-19.
- Marincea Ș., Dumitras D., Gibert R. (2002): Tinsleyite in the „dry“ Cioclovina Cave (Sureanu Mountains, Romania): the second occurrence. - *Eur. J. Mineral.* **14**, 157-164.
- McClellan G. H., Kauwenbergh S. J. Van (1990): Mineralogy of sedimentary apatites. - In: Notholt A. J. G., Jarvis I. (eds.): Phosphorite research and development. Geol. Soc. Spec. Publ. 52, 23-31.
- Mills S., Mumme G., Grey I., Bordet P. (2006): The crystal structure of perhamite. - *Mineral. Mag.* **70**, 201-209.
- Mills S. J., Sejkora J., Kampf A. R., Grey I. E., Bastow T. J., Ball N. A., Adams P. M., Raudsepp M., Cooper M. A. (2011): Krásnoite, IMA 2011-040. CNMNC Newsletter No. 10, October 2011. - *Mineral. Mag.* **75**, 2549-2561.
- Moore P. B. (1970): Crystalchemistry of the basic iron phosphates. - *Am. Mineral.* **55**, 135-169.
- Moore P. B. (1972): Octahedral tetramer in the crystal structure of leucophosphite,  $K_2[Fe^{3+}_4(OH)_2(H_2O)_2(PO_4)_4] \cdot 2H_2O$ . - *Am. Mineral.* **57**, 397-410.
- Nathan Y. (1996): Mechanism of  $CO_3^{2-}$  substitution in carbonate-fluoroapatite: Evidence from FTIR spectroscopy,  $^{13}C$  NMR and quantum mechanical calculations - Discussion. - *Am. Mineral.* **81**, 513-514.
- O'Brien G. W., Milnes A. R., Veeh H. H., Heggie D. J., Riggs S. R., Cullen D. J., Marshall J. F., Cook P. J. (1990): Sedimentation dynamics and redox iron-cycling: controlling factors for the apatite-glaucconite association on the East Australian continental margin. - In: Notholt A. J. G., Jarvis I. (eds.): Phosphorite research and development. Geol. Soc. Spec. Publ. 52, 61-86.
- Ondruš P. (1993): ZDS - A computer program for analysis of X-ray powder diffraction patterns. - *Materials Science Forum*, 133-136, 297-300, EPDIC-2. Enche-de.
- Orlov A. (1929): Wavellit od Černovic u Tábora a jeho paragenese. - *Rozpr. Čes. Akad. Věd, Tř. II* **39**, 42 s.
- Pasero M., Kampf A. R., Ferraris C., Pekov I. V., Rakovan J., White T. J. (2010): Nomenclature of the apatite supergroup minerals. - *Eur. J. Mineral.* **22**, 163-179.
- Petáková Z., Rajlich P., Stejskal M. (2008): Příspěvek k poznání chemického složení jihočeských grafitů. - *Sbor. Jihočes. Muz. v Čes. Budějovicích, Přír. Vědy* **48**, 27-31.
- Pouchou J. L., Pichoir F. (1985): "PAP" ( $\varphi\rho Z$ ) procedure for improved quantitative microanalysis. - In: Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.). San Francisco Press, San Francisco, 104-106.
- Regnier P., Lasaga A. C., Berner R. A., Han O. H., Zilm K. W. (1994): Mechanism of  $CO_3^{2-}$  substitution in carbonate-fluoroapatite: Evidence from FTIR spectroscopy,  $^{13}C$  NMR and quantum mechanical calculations. - *Am. Mineral.* **79**, 809-818.
- Roda-Robles E., Fontan F., Pesquera Pérez A., Keller P. (1998): The Fe-Mn phosphate associations from the Pinilla de Feroselle pegmatite, Zamora, Spain: occurrence of kryzhanovskite and natrodufrénite. - *Eur. J. Mineral.* **10**, 155-167.
- Salvador P. S., Fayos J. (1972): Some aspects of the structural relationship between „Messbach-type“ and „Lucin-type“ variscites. - *Am. Mineral.* **57**, 36-44.
- Sejkora J., Černý P., Čejka J., Frýda J., Ondruš P. (2000): K-poor meurigite from the Kněžská hora quarry near Těškov, western Bohemia, Czech Republic. - *N. Jb. Miner. Mh.*, 6, 264-278.
- Sejkora J., Houzar S., Šrein V. (1999): Vanadový wavellit a variscit z puklin grafitických kvarcitů na západní Moravě. - *Bull. mineral-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **7**, 197-204.
- Sejkora J., Süsser C., Plášil J. (2007): Natrodufrénit a asociace fosfátů, ložisko Vysoký Kámen - greisen, Krásno u Horního Slavkova. - *Bull. mineral-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **14-15**, 116-125.
- Sejkora J., Škoda R., Ondruš P. (2006a): New naturally occurring mineral phases from the Krásno - Horní Slavkov area, western Bohemia, Czech Republic. - *J. Czech Geol. Soc.* **51**, 159-187.
- Sejkora J., Škoda R., Ondruš P., Beran P., Süsser C. (2006b): Mineralogy of phosphate accumulations in the Huber stock, Krásno ore district, Slavkovský les area, Czech Republic. - *J. Czech Geol. Soc.* **51**, 103-147.
- Selway J. B., Cooper M. A., Hawthorne F. C. (1997): Refinement of the crystal structure of burangaite. - *Can. Mineral.* **35**, 1515-1522.
- Schuffert J. D., Kastner M., Emanuele G., Jahnke R. A. (1990): Carbonate-ion substitution in francolite: A new equation. - *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 2323-2328.
- Tacker R. C. (2008): Carbonate in igneous and metamorphic fluorapatite: Two type A nad two type B substitution. - *Am. Mineral.* **93**, 168-176.
- Tichý L. (1983): Vznik grafitu. - *Acta Univ. Carol. Geol.* **4**, 343-356.
- Walenta K., Dunn P. J. (1984): Phosphofibrit, ein neues Eisenphosphat aus der Grube Clara im mittleren Schwarzwald (BRD). - *Chemie der Erde* **43**, 11-16.
- Walenta K., Theye T. (2001): Meurigit von der Grube Clara. - *Aufschluss* **52**, 243-246.
- Yvon K., Jeitschko W., Parthé E. (1977): Lazy Pulverix, a computer program for calculation X-ray and neutron diffraction powder patterns. - *J. Appl. Cryst.* **10**, 73-74.