

Fosfáty a doprovodné minerály z živcového lomu Vysoký kámen u Krásna, Česká republika

Phosphates and associated minerals from the Vysoký Kámen feldspar quarry near Krásno, Czech Republic

JAKUB JIRÁSEK^{1)*}, DALIBOR MATÝSEK²⁾, RADEK ŠKODA³⁾ A PETR SKUPIEN¹⁾

¹⁾Institut geologického inženýrství, Hornicko-geologická fakulta, Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15/ 2172, 708 33 Ostrava-Poruba; *e-mail: jakub.jirasek@vsb.cz

²⁾Institut čistých technologií těžby a užití energetických surovin; Institut geologického inženýrství, Hornicko-geologická fakulta, Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15/ 2172, 708 33 Ostrava-Poruba

³⁾Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 267/2, 611 37 Brno

JIRÁSEK J., MATÝSEK D., ŠKODA R., SKUPIEN P. (2016) Fosfáty a doprovodné minerály z živcového lomu Vysoký kámen u Krásna, Česká republika. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 24, 1, 80-94. ISSN 1211-0329.*

Abstract

Article presents detailed research focused on the new finds of phosphates and associated minerals from the Vysoký Kámen feldspar deposit near Krásno, Slavkovský les area, Czech Republic. It presents an erosional relict of topaz-albite granitic elevation (stock). The main granitic facies were described by various authors as aplogranites, albitites, and alkali feldspar syenites. Magmatic rocks show large scale metasomatic albitization, K-feldspatization, and locally also greisenization. Phosphate accumulations with prevailing triplite are connected to pegmatitoid, possibly greisenized veins. Triplite grains are surrounded by alteration rims of fluorapatite. Large number of phosphates (i.e., leucophosphate, perloffite, frondelite, rockbridgeite, bermanite and possibly also its Fe³⁺-analogue) are products of triplite alteration. They form veinlets along fissures or grains up to 100 μm, accompanied by fluorite, quartz, and possible manganese oxides. Supergene fissure mineralization with metauranocircite-I, cryptomelane, hollandite, dickite, and baryte present distinct type of mineralization, with no connection to triplite. Metauranocircite-I structure is not very stable and showed continuous transition to metauranocircite-II during the PXRD analysis.

Key words: triplite, leucophosphate, perloffite, rockbridgeite, frondelite, bermanite, metauranocircite, hollandite, cryptomelane, phosphates, mineralogy

Obdrženo: 26. 4. 2016; přijato: 20. 7. 2016

Úvod

Živcové ložisko Vysoký kámen u Krásna představuje poslední činnou lokalitu ve slavkovském revíru. Jedná se o jedno z našich nejvýznamnějších živcových ložisek, které produkuje surovinu pro keramický a sklářský průmysl i pro další využití. Při návštěvách ložiska byly v letech 2013 až 2015 nalezeny vzorky fosfátů, které z lomu nebyly dosud uváděny. Jedná se o dva typy fosfátových mineralizací, které spolu ale geneticky nesouvisí: první jsou fosfátové akumulace s převahou triplitu vázané na pegmatitoidní, pravděpodobně greisenové žíly a druhé jsou fosfáty obsahující uranylovou skupinu jako příklad supergenní puklinové mineralizace. Zkoumána byla i doprovodná mineralizace, ve které bylo také identifikováno několik fází z ložiska dosud neznámých.

Geologická situace

Oblast Slavkovského lesa náleží saskoduryňské zóně Českého masivu. Slavkovské krystalinikum (též krystalinikum Slavkovského lesa) je součástí krušnohorského-smrčinského krystalinika (Cháb et al. 2008). Jeho jádrem jsou svrchnoproterozoické horniny s převahou biotitických granitizovaných ortorul, výrazně metamorfované během

variské orogeneze. Do mladší obalové série se řadí sillimaniticko-biotitické až dvojslídne pararuly až svory s polohami erlanů a kvarcitů (Beran 1999). Horniny krystalinika jsou proráženy různými typy variských granitoidů, jejich intruze probíhaly prakticky během celého karbonu. Granitoidy zájmové oblasti jsou součástí karlovarského plutonu (Cháb, Breiter 2008). Jako první výrazný typ se vyčleňují horské žuly, tvořené střednězrnnými porfyrickými biotitickými granity a granodiority. Druhým typem jsou mladší krušnohorské autometamorfované granity. Jejich charakteristickým znakem jsou pneumatolyticko-hydrotermální alterace (albitizace, cinvalditizace, sericitizace, greisenizace), na které jsou vázané ložiska Sn-W rud (Beran 1999).

Živcové ložisko Vysoký kámen se nachází přibližně 1100 m ssz. od obce Krásno, na sv. úpatí vrchu Šibeník (819.0 m). Je otevřeno činným pětietážovým lomem (obr. 1), který je v provozu od roku 1967. V současnosti je těžen společností KMK GRANIT a.s. se sídlem v Krásně.

Živcové ložisko Vysoký kámen je geneticky spjata s Sn-W zrudněním v oblasti Slavkovského lesa. Jde o denudační zbytek topaz-albitového granitového pně tvořící jv. výběžek masivu Krudum. Výchozová část pně má nepravidelný tvar a rozměry přibližně 600 × 400 m. Je obklo-



Obr. 1 Panoramatický pohled na živcové ložisko Vysoký kámen. Foto J. Jirásek, 2013.

pená ze severu a severozápadu lithno-topazovým granitem, na západě muskovitickým granitem Šibeníku, na jihu a jihovýchodě greiseny Vysokého kamene a křemennými granity při hranici rulového komplexu (Fiala, Pácal 1968; Pácal, Pavlů 1972). Peň lze přirovnat k nedalekému Schnödovu a Huberovu pni, ve kterých jsou také známy vertikální i horizontální přechody granitů do greisenů, ovšem zde po tektonickém výzdvihu a erozi prakticky chybí apikální část s Sn-W greiseny (Jarchovský 2006). Peň Vysokého kamene je tvořen leukokratickými albitovými a topaz-albitovými granity. Na ložisku jsou přítomny i subhorizontální polohy, žíly, hnízda a trubkovitá tělesa živcových hornin popisovaných jako aplogranity (Fiala, Pácal 1968), feldspatity - albitity (Pácal, Pavlů 1972; Jarchovský 2006), a/nebo alkalicko-živcové syenity (Dolníček, René 2012). Tyto horniny jsou doprovázeny pegmatity, které v lomu tvoří nepravidelné čočky nebo žíly. Horniny na živcovém ložisku jsou výrazně postižené albitizací, draselnou feldspatizací a místy i greisenizací (Fiala, Pácal 1968; Pácal, Pavlů 1972). Významné tektonické zóny v rámci pně jsou tvořeny tektonickou brekcií tmelenou křemenným tmelem s obsahem hematitu (Beran 1999).

Z minerálů greisenů a produktů jejich zvětrávání jsou zde zmiňovány apatit, bertrandit, beryl, hollandit, kolbecit, powellit, scheelit a wolframit. Mezi nejmladší produkty alterace pak patří autunit, meta-autunit, goethit, hematit, koechlinit, russelit a blíže nespecifikované jílové minerály (Beran 1999, Sejkora et al. 2006a, Pauliš et al. 2014).

Metodika

Fázové složení studovaných vzorků bylo analyzováno práškovou rentgenovou difrakční metodou na Institutu geologického inženýrství na VŠB-TU v Ostravě (analytik D. Matýšek). Měření probíhalo na přístroji Bruker-AXS D8 Advance s $2\theta/\theta$ geometrií měření a s pozičně citlivým detektorem LynxEye za podmínek: záření $\text{CuK}\alpha/\text{Ni}$ filtr, napětí 40 kV, proud 40 mA, krokový režim s krokem $0.014^\circ 2\theta$, s celkovým časem na kroku 4 s. Jak pro měření, tak pro vyhodnocování byl použit firemní program BrukerDiffracSuite. Mřížkové parametry vypočtené Rietveldovou metodou v Programu Bruker Topas, verze 4.2 jsou udány v Å, zaokrouhlené na čtyři desetinná místa. V závorkách jsou uvedeny jejich relativní chyby, vztahující se na poslední platné číslo.

Chemické složení Fe-Mn-(Ca) fosfátů bylo kvantitativně studováno pomocí elek-

tronového mikroanalyzátoru Cameca SX 100 (Přírodovědecká fakulta MU, Brno, analytik R. Škoda) za podmínek: vlnově disperzní analýza, urychlovací napětí 15 kV, proud svazku 10 nA, průměr svazku 5 μm . Jako standardy byly použity dobře definované homogenní minerály a syntetické fáze: spessartin ($\text{Si K}\alpha$), rodonit ($\text{Mn K}\alpha$), Mg_2SiO_4 ($\text{Mg K}\alpha$), sanidin ($\text{Al K}\alpha$, $\text{K K}\alpha$), albit ($\text{Na K}\alpha$), SrSO_4 ($\text{Sr L}\alpha$), hematit ($\text{Fe K}\alpha$), fluorapatit ($\text{P K}\alpha$, $\text{Ca K}\alpha$), baryt ($\text{Ba L}\beta$), topaz ($\text{F K}\alpha$), titanit ($\text{Ti K}\alpha$), gahnit ($\text{Zn K}\alpha$) a vanadinit ($\text{Cl K}\alpha$).

Elektronová mikroskopie a také kvantitativní, respektive semikvantitativní energiově disperzní mikroanalýzy (EDA) byly dále prováděny na přístroji Quanta 650 FEG od firmy FEI (Institut čistých technologií těžby a užití energetických surovin, VŠB-TU Ostrava), vybaveném EDA analyzátozem EDAX Galaxy za podmínek: napětí 15 kV, proud 8 - 10 mA, průměr svazku 5.5 μm (pro EDA analýzy), respektive 10 kV a průměr svazku 4 μm pro obrazovou dokumentaci ve zpětně rozptýlených elektronech. Přístroj pracoval v režimu sníženého vakuu 50 Pa (pro omezení radiačního poškození) a vzorky byly bez pokovení. Pro kalibraci byla použita sada standardů od firmy SPI (59 kovů, resp. minerálů s označením AS-02757-AB). V případě bezstandardových semikvantitativních analýz byla prováděna korekce na lehké prvky pomocí EDAX/TEXS referenčních standardů.

Elektronové mikroanalýzy fosfátů byly, pokud není uvedeno jinak, při přepočtu na strukturní vzorce norma-



Obr. 2 Tmavohnědé zrnko triplítu. Velikost výřezu 7×4 cm. Foto J. Jirásek, 2013.

lizovány na obsah (P + Si). Skutečný oxidační stav Fe a Mn není znám, což může při přepočtech na strukturní vzorce vést k určité nábojové nerovnováze. Nejasná, ale možná je také přítomnost Li a to především v případech, kdy analytická suma i obsah kationtů jsou nedostatečně pro plnou saturaci.

Spektra supergenních fosfátů byla měřena na Ramannově spektrometru Labram HR evolution ve spojení s mi-

kroskopem Olympus BX41, za použití He-Ne laseru 633 nm, objektivu 100× a mřížky 600 vrypů na μm . Energie laseru byla snížena na cca 5 mW.

Ultrafialová luminescence byla ověřena na rozpráškovaném vzorku sekundárního uranového minerálu pomocí mikroskopu Olympus BX50 za použití sady filtrů U-MWU2 (excitační filtr 330 - 385 nm s maximem při 340 nm, emisní filtr 420 nm).

Tabulka 1 Rentgenová prášková data triplitu z Vysokého kamene

prostorová grupa C2/c							prostorová grupa I2/a				
d_{obs} (Å)	I_{rel} (%)	d_{calc} (Å)	F^2	h	k	l	d_{calc} (Å)	F^2	h	k	l
3.664	26	3.6639	8.04	3	-1	-1	3.6638	6.33	2	1	1
3.441	19	3.4408	5.90	3	-1	-2	3.4408	8.81	1	1	2
3.272	39	3.2721	17.79	4	0	-2	3.2721	17.74	2	0	2
3.046	100	3.0462	27.29	0	2	1	3.0460	28.41	1	-2	-1
2.896	8	2.8967	2.11	4	0	0	2.8967	1.63	4	0	0
2.879	61	2.8793	15.35	3	-1	-3	2.8792	16.28	0	1	3
2.872	83	2.8720	32.52	2	0	2	2.8720	33.99	4	0	-2
2.835	14	2.8345	4.48	2	2	0	2.8343	5.34	2	2	0
2.735	5	2.7410	3.82	3	1	1	2.7410	7.13	4	-1	-1
2.695	7	2.6942	3.64	2	-2	-2	2.6941	3.44	0	2	2
2.608	15	2.6078	8.83	0	2	2	2.6077	8.69	2	-2	-2
2.523	16	2.5230	8.14	2	2	1	2.5229	7.89	3	-2	-1
2.492	10	2.4913	6.86	2	0	-4	2.4912	5.73	2	0	-4
2.338	5	2.3379	3.63	3	-1	-4	2.3378	3.36	1	-1	-4
2.306	5	2.3059	3.27	4	-2	-2	2.3058	3.54	2	2	2
2.227	10	2.2267	5.92	3	1	2	2.2267	6.20	5	-1	-2
2.160	8	2.1594	9.07	4	-2	-3	2.1593	9.14	1	2	3
2.152	5	2.1521	4.08	2	2	2	2.1520	4.92	4	-2	-2
2.114	24	2.1139	15.37	1	-3	-1	2.1138	13.41	0	3	1
2.028	19	2.0279	15.48	6	0	-4	2.0278	14.76	2	0	4
1.947	5	1.9468	3.73	3	-3	-1	1.9467	6.25	2	3	1
1.931	7	1.9312	4.51	6	0	0	1.9311	3.86	6	0	0
1.918	13	1.9181	13.44	5	1	1	1.9181	13.51	6	-1	-1
1.848	9	1.8475	7.67	5	-1	-5	1.8475	7.64	0	1	5
1.823	8	1.8230	11.92	2	2	3	1.8229	10.81	5	-2	-3
1.813	7	1.8132	9.74	0	2	4	1.8132	9.56	4	-2	-4
1.797	6	1.7973	8.20	1	-1	-5	1.7972	8.31	4	-1	-5
1.761	12	1.7610	12.04	3	3	1	1.7610	11.82	4	-3	-1
1.755	5	1.7552	8.43	7	-1	-4	1.7552	11.18	3	1	4
1.643	14	1.6428	24.99	5	-3	-3	1.6427	24.20	2	3	3
1.638	8	1.6379	14.64	8	0	-2	1.6378	15.85	6	0	2
1.565	6	1.5646	9.06	2	4	0	1.5645	10.67	2	4	0
1.540	5	1.5398	6.41	2	-4	-2	1.5397	6.95	0	4	2
1.523	9	1.5231	9.27	0	4	2	1.5230	11.13	2	-4	-2
1.456	6	1.4566	9.32	0	0	6	1.4566	9.38	6	0	-6

Pro zjednodušení byly uvedeny jen hodnoty relativní intenzity píku vyšší nebo rovny 5 %.

Tabulka 2 Mřížkové parametry triplitu a jejich srovnání s publikovanými údaji

použitá prostorová grupa	zdroj dat	mřížkové parametry (a, b, c , - Å, β - °)	objem základní cely (Å ³)
triplit (C2/c)	tato práce	$a_0 = 13.3317(2)$, $b_0 = 6.5000(1)$, $c_0 = 10.0557(1)$, $\beta_0 = 119.6429(7)$	757.344
triplit (I2/a)	tato práce	$a_0 = 12.0932(2)$, $b_0 = 6.4999(1)$, $c_0 = 10.0558(2)$, $\beta_0 = 106.6349(10)$	757.351
triplit (C2/c)	Rea a Kostner (1972)	$a_0 = 13.410$, $b_0 = 6.5096$, $c_0 = 10.094$, $\beta_0 = 119.99$	749.075
triplit (I2/a)	PDF 25-1080 (ICDD 2011)	$a_0 = 11.97$, $b_0 = 6.527$, $c_0 = 10.094$, $\beta_0 = 105.623$	763.169
triplit (I2/a)	Anthony et al. (2000)	$a_0 = 12.065$ - 12.134 , $b_0 = 6.454$ - 6.546 , $c_0 = 9.937$ - 9.939 , $\beta_0 = 106.08$ - 107.09	739.591
triplit (I2/a)	Waldrop (1969)	$a_0 = 12.065$, $b_0 = 6.454$, $c_0 = 9.937$, $\beta_0 = 107.093$	734.566
triplit (I2/a)	Tadini (1981)	$a_0 = 12.035$, $b_0 = 6.435$, $c_0 = 9.799$, $\beta_0 = 108.120$	759.490

Triplit a doprovodné minerály

Triplit a s ním geneticky spjaté minerály byl zjištěny v hrubozrnnějších úlomcích pocházejících z východní stěny spodní etáže lomu v letech 2013 a 2014. Zatímco v běžné hornině se velikosti zrn pohybují do 1 až 1.5 mm, v partiích s triplitem je velikost zrn podstatně větší a variabilnější s pegmatoidním charakterem. Například mikroperthitické draselné živce v ní dosahují velikosti až 4 cm. Vedle výše uvedených minerálů se ve větším množství vyskytuje také světlá slída blízká muskovitu. Z důvodu malé velikosti nalezených fragmentů a neznalosti genetické pozice nelze jednoznačně rozhodnout, zda je matečná hornina triplitu pegmatitová nebo greisenová poloha. Horninu z okolí „pegmatoidních“ fází však není možné označit za albitit, neboť albit je v ní přítomen pouze jako akcesorie. Horninu tvoří mikroperthitické draselné živce a křemen v přibližně stejných podílech a je možné ji označit jako alkalicko-živcový granit. „Pegmatoidní facie“ má v tělese granitoidů pouze velmi omezené zastoupe-

ní; má obvykle podobu „xenolitů“ o velikosti do 20 - 30 cm, které bývají oproti běžnému abritu lemovány nekонтрастně omezenou tmavou impregnační zónou (2 - 4 mm), obsahující impregnaci oxidem manganu (s ohledem na zvýšený obsah BaO a pouze stopový obsah K₂O se jedná nejspíše o hollandit).

Triplit, (Mn,Fe)₂PO₄F, se vyskytuje v podobě xenomorfních, obvykle okrouhlých zrn černohnědé až černé barvy o velikosti do 3 cm (obr. 2). Na základě texturních vztahů lze triplit považovat za primární minerál. Již makroskopicky je však patrná jeho alterace. Zrno triplitu je od okrajů zatlačováno lemem fluorapatitu. Méně objemově významná alterace postupuje od okrajů do středu triplitových agregátů. Pomocí práškové rentgenové difrakční analýzy bylo zjištěno, že fosfátová zrna neobsahují kromě triplitu a apatitu významnější příměsi. Zjištěno bylo pouze nízké zastoupení leukofosfitu a minerálů ze skupiny slíd.

V literatuře se pro triplit nejčastěji uvádějí dvě prostorové grupy - C2/c (Rea, Kostner 1972), respektive I2/a (Waldrop 1969), proto byl proveden alternativní výpočet

Tabulka 3 Chemické složení triplitu a fluorapatitu (hm. %)

	triplit								fluorapatit		
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
P ₂ O ₅	31.93	31.82	31.48	31.52	31.46	31.99	31.99	31.71	40.01	39.89	38.68
SiO ₂	0.01	0.01	0.07	0.03	0.04	0.05	0.06	0.01	0.03	0.00	0.00
TiO ₂	0.13	0.13	0.17	0.16	0.14	0.14	0.11	0.14	0.16	0.06	0.17
Al ₂ O ₃	0.03	0.04	0.00	0.01	0.00	0.03	0.01	0.01	0.93	0.73	1.27
FeO	26.04	25.80	26.43	26.20	26.28	26.09	26.23	26.09	0.93	0.73	1.27
MnO	32.65	32.66	32.52	32.42	32.48	32.47	32.71	32.90	3.56	3.46	5.13
ZnO	0.18	0.15	0.14	0.22	0.09	0.15	0.11	0.06	0.05	0.07	0.07
MgO	0.13	0.12	0.16	0.15	0.17	0.13	0.16	0.19	0.07	0.06	0.09
CaO	3.38	3.22	3.34	3.40	3.41	3.38	3.32	3.43	49.35	49.81	48.53
Na ₂ O	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.13	0.13	0.15
F	7.83	7.72	7.70	7.80	7.75	7.76	7.73	7.76	4.84 ^s	5.13 ^s	4.97 ^s
Cl	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
-O=F,Cl	-3.30	-3.25	-3.24	-3.28	-3.26	-3.27	-3.25	-3.27	-2.04	-2.16	-2.09
H ₂ O*	0.21	0.19	0.46	0.37	0.41	0.15	0.22	0.41	0.09	-0.06	0.98
Σ	99.22	98.61	99.23	99.01	98.98	99.08	99.40	99.44	98.11	97.85	99.22
P ⁵⁺	1.000	1.000	0.997	0.999	0.999	0.998	0.998	1.000	2.997	3.000	3.000
Si ⁴⁺	0.000	0.000	0.003	0.001	0.001	0.002	0.002	0.000	0.003	0.000	0.000
Ti ⁴⁺	0.004	0.004	0.005	0.005	0.004	0.004	0.003	0.004	0.011	0.004	0.012
Al ³⁺	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.097	0.076	0.137
Fe ²⁺	0.806	0.801	0.827	0.820	0.824	0.804	0.808	0.813	0.069	0.054	0.097
Mn ²⁺	1.023	1.027	1.031	1.028	1.031	1.014	1.021	1.038	0.267	0.260	0.398
Zn ²⁺	0.005	0.004	0.004	0.006	0.002	0.004	0.003	0.002	0.003	0.005	0.005
Mg ²⁺	0.007	0.007	0.009	0.008	0.010	0.007	0.009	0.011	0.009	0.008	0.012
Ca ²⁺	0.134	0.128	0.134	0.136	0.137	0.133	0.131	0.137	4.679	4.741	4.764
Na ⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.022	0.022	0.027
subtot.	1.980	1.972	2.010	2.004	2.008	1.968	1.975	2.004	5.157	5.171	5.452
F ⁻	0.916	0.906	0.911	0.923	0.919	0.905	0.901	0.914	1.355	1.441	1.440
Cl ⁻	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
O ²⁻	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	12.000	12.000	12.000
OH ⁻	0.916	0.906	0.911	0.923	0.919	0.905	0.901	0.914	1.355	1.441	1.440

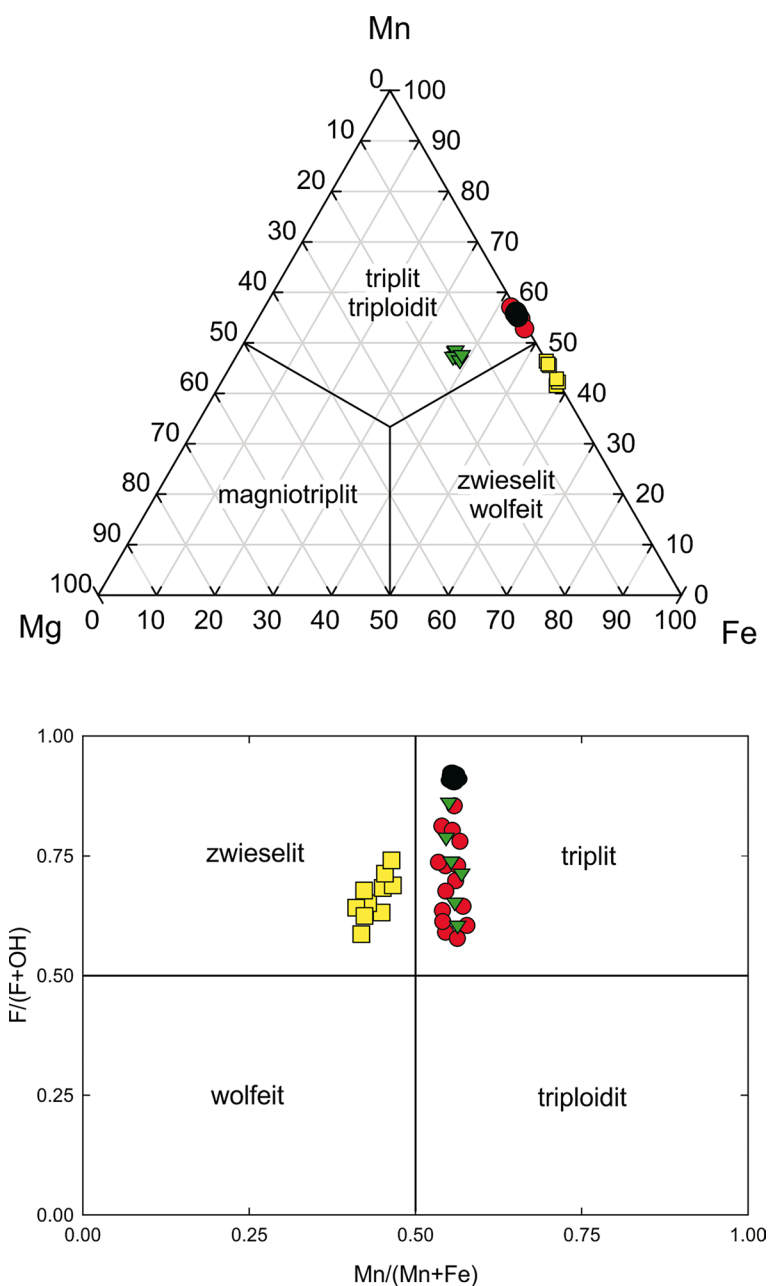
Empirické vzorce triplitu byly vypočteny normalizací na 5 aniontů. V případě fluorapatitu byla použita normalizace P + Si = 3. Pozn.: ^s - obsahy F vyšší než teoretický maximální obsah jsou pravděpodobně způsobeny anizotropní difúzí F v apatitu během elektronové mikroanalýzy (viz Stormer et al. 1993), * - množství H₂O bylo doloženo na základě valenčního vyrovnání

mřížkových parametrů pro obě grupy. Prášková difrakční data jsou uvedena v tabulce 1, výsledek je spolu s literárními údaji uveden v tabulce 2. První model poskytuje mírně nižší chybové parametry než druhý (prostorová grupa $C2/c$, $R_{\text{Bragg}} = 4.199$, resp. grupa $I2/a$, $R_{\text{Bragg}} = 5.323\%$). Situace se symetrií strukturální mřížky u triplitu, respektive u minerálů wagneritové skupiny, kam tento minerál patří, je ale daleko komplikovanější a zřejmě není řešitelná pomocí práškové difrakce. Lasic et al. (2014) totiž pomocí monokrystalové difrakce u minerálů skupiny wagneritu zjistili přítomnost modulovaných nesouvztažných („incommensurate“) superstruktur, které není možné popsat běžně používanými polytypními modely. O přítomnosti možné

superstruktury u studovaných vzorků svědčí zjištění několika slabých satelitních linií v difrakčních záznamech.

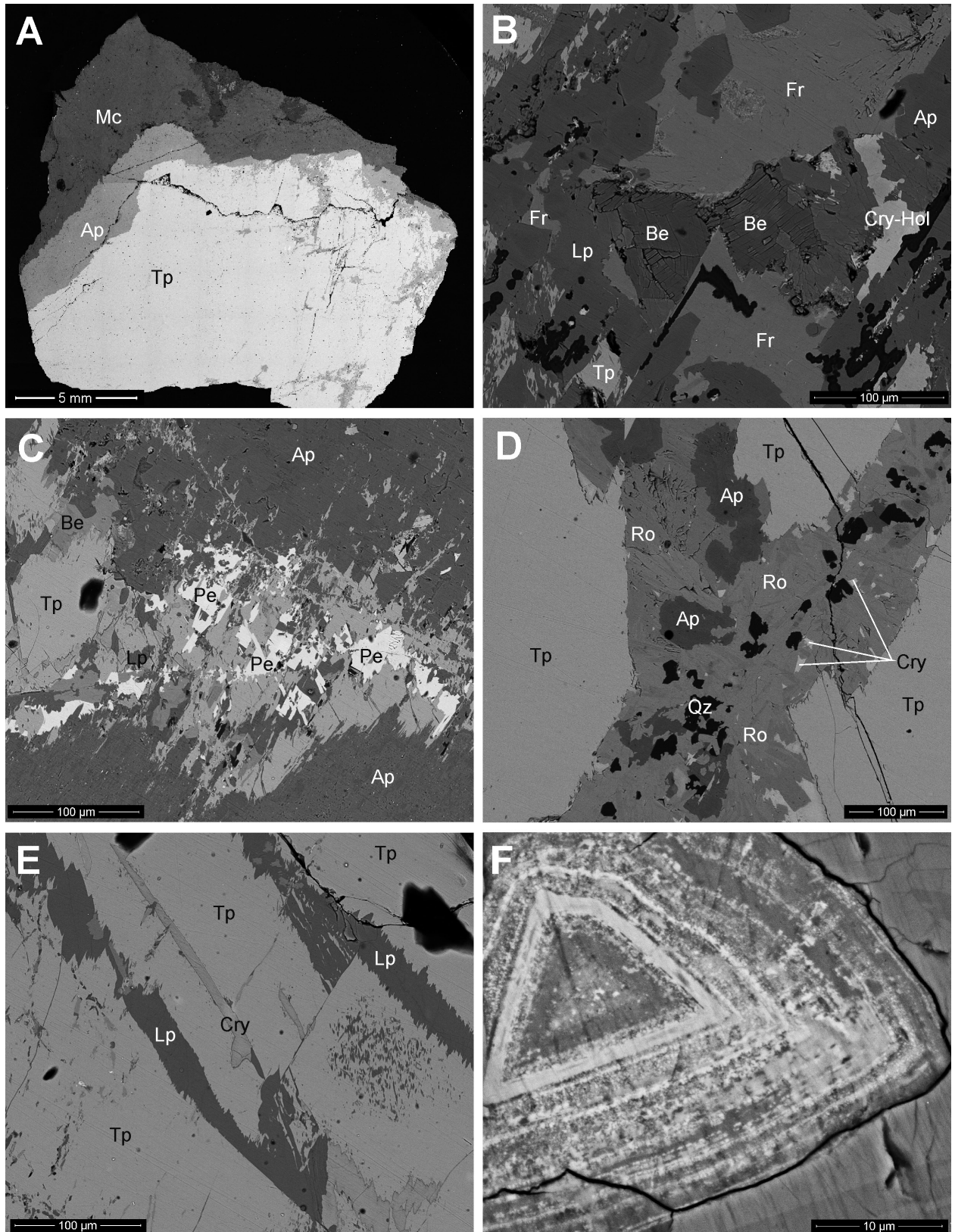
Z chemického hlediska je triplit velmi homogenní (tab. 3) s poměrem $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Fe})$ 0.55 - 0.56 a konstantním obsahem Ca (0.13 *apfu*; 3.23 - 3.41 hm. % CaO) a stopovými obsahy MgO, ZnO a TiO_2 (≤ 0.2 hm. %). V trojúhelníkovém diagramu triplit - zwieselit - wagnerit leží studovaný triplit poměrně blízko hranice mezi triplitem a zwieselitem (obr. 3). Zastoupení F je poměrně vysoké (0.90 - 0.92 *apfu*; 7.73 - 7.83 hm. %). Jeho chemické složení je srovnatelné s chemickým složením triplitu z pátého patra šachty na Hubrově pni (Sejkora et al. 2006c), i když ten má ve srovnání s triplitem z Vysokého kamene nižší obsahy F, viz obrázek 3.

Přestože čerstvé triplitové masy vypadají makroskopicky homogenně, při použití elektronové mikroskopie je možné zjistit přítomnost sekundárních minerálů mikroskopických velikostí (obr. 4). Tyto fáze jsou vázány jak na okraje triplitových zrn (obr. 4A), tak na okolí trhlin v tomto minerálu (obr. 4E) a evidentně vznikají jak jeho alterací, tak i jako reakční produkty mezi triplitem a okolím. Většina těchto minerálních fází má podobu síťiva nebo také alotriomorfních, často ostrohraných zrn o velikosti do 100 μm . Spolehlivá identifikace některých sekundárních Fe, Mn fosfátů pouze pomocí dat z mikroanalýzátoru je velmi složitá a v některých případech až nereálná a to z důvodu neznalosti oxidačního stavu těchto prvků, tak také možné přítomnosti OH skupin a také Li. Za jednoznačně identifikované fáze v triplitových masách je možné považovat fluorapatit, fluorit, leukofosfit a perloffit. Na základě chemického složení a za pomoci Ramanova spektrometru byl identifikován minerál blízký bermanitu a minerály řady rockbridgeitu-frondelitu. Dále se v nich vyskytují oxidy manganu bohaté K a Ba, pravděpodobně kryptomelan a hollandit (obr. 4B, D, E), a další, blíže nespecifikované, Fe-bohaté oxidy manganu. Ze sekundárních minerálů je nejhojněji zastoupen fluorapatit, leukofosfit a rockbridgeit-frondelit, méně hojně jsou bermanit a perloffit.

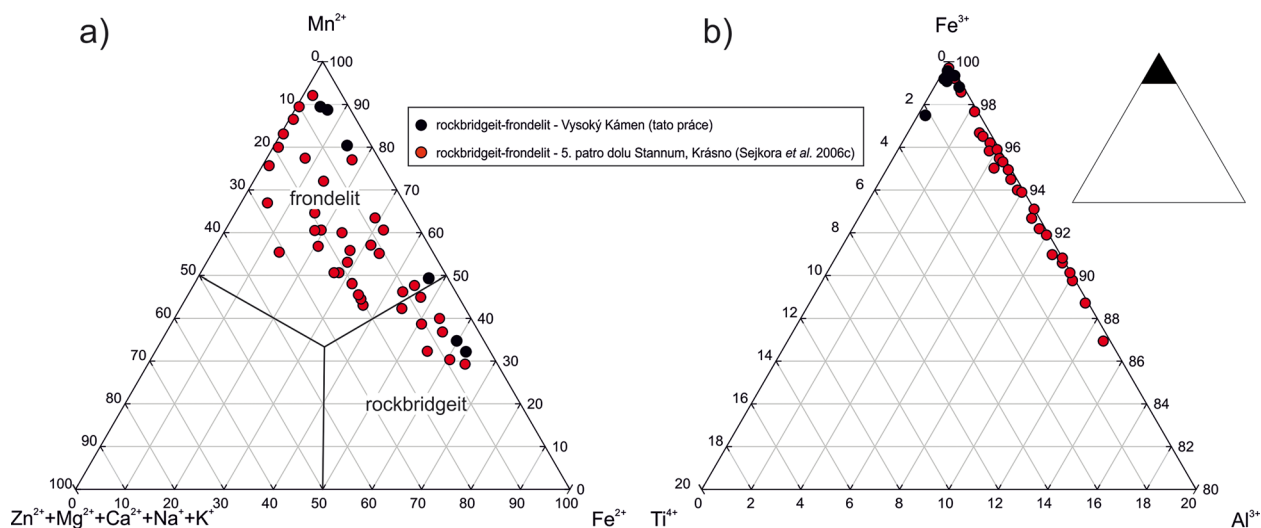


- triplit - Vysoký Kámen (tato práce)
- zwieselit - systém Gellnauer, Krásno (Sejkora et al. 2006c)
- ▼ triplit - Hubrův peň, Krásno (Sejkora et al. 2006c)
- triplit - 5. patro dolu Stannum, Krásno (Sejkora et al. 2006c)

Obr. 3 Diagramy ukazující chemické složení triplitu z Vysokého Kamene, Krásno. Analýzy jsou vyneseny společně s analýzami minerálů skupiny triplitu z Krásna publikovanými Sejkorou et al. (2006c).



Obr. 4 Fosfáty zobrazené pomocí zpětně odražených elektronů v SEM. A - okraj zrna triplitu s lemem fluorapatitu, zřetelný je vznik mladších fosfátů v puklinovém systému. B - ilustrace složitého vztahu fluorapatitu, leukofosfitu, triplitu, frondelitu, bermanitu a oxidů Mn, C - perloffit, leukofosfit a nejistý bermanit ve fluorapatitu, D - křemen, fluorapatit, kryptomelan a rockbridgeit vyplňují puklinový systém v triplitu, E - vznik leukofosfitu v trhlínách triplitu, F - pseudomorfóza po neznámém minerálu tvořeném oxidy Mn (světlé zóny), v tmavých zónách je také zvýšený obsah P. Ap - fluorapatit, Cry - kryptomelan, Fr - frondelit, Hol - hollandit, Lp - leukofosfit, Mc - mikroklin, Pe - perloffit, Qz - křemen, Be - bermanit (resp. jeho Fe^{3+} -analog), Ro - rockbridgeit, Tp - triplit.



Obr. 5 Ternární diagramy ukazující chemické složení minerálů skupiny rockbridgeitu-frondelitu z Vysokého Kamene, Krásno. Analýzy jsou vyneseny společně s analýzami minerálů této skupiny z Krásna publikovanými Sejkorou et al. (2006c). a) variabilita chemického složení strukturní pozice obsazená R^{2+} ionty, b) variabilita chemického složení strukturní pozice obsazená R^{3+} ionty a Ti^{4+} .

Tabulka 4 Chemické složení leukofosfitu (hm. %)

	1	2	3	4	5
P ₂ O ₅	34.69	35.15	34.29	36.31	37.36
SiO ₂	0.01	0.00	0.01	0.02	0.03
TiO ₂	0.12	0.12	0.08	0.11	0.11
Al ₂ O ₃	0.08	0.16	0.05	0.04	0.02
Fe ₂ O ₃ ^s	37.82	37.67	37.60	36.52	37.98
Mn ₂ O ₃ ^s	1.84	1.72	2.10	4.50	3.78
ZnO	0.09	0.15	0.16	0.00	0.09
MgO	0.00	0.06	0.06	0.01	0.02
CaO	0.06	0.07	0.19	0.12	0.07
BaO	0.01	0.10	0.01	0.07	0.09
Na ₂ O	0.05	0.04	0.01	0.03	0.05
K ₂ O	10.09	10.06	10.08	9.91	9.56
F	0.13	0.18	0.34	0.11	0.10
H ₂ O*	11.04	10.95	11.05	11.26	11.30
Σ	96.01	96.33	96.00	98.95	100.54
P ⁵⁺	2.000	2.000	2.000	2.000	1.998
Si ⁴⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002
subtot.	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Ti ⁴⁺	0.006	0.006	0.004	0.005	0.005
Al ³⁺	0.006	0.013	0.004	0.003	0.000
Fe ³⁺	1.938	1.905	1.949	1.788	1.805
Mn ³⁺	0.095	0.088	0.110	0.223	0.182
Zn ²⁺	0.005	0.007	0.008	0.000	0.004
Mg ²⁺	0.000	0.006	0.006	0.001	0.002
subtot.	2.050	2.025	2.082	2.020	1.999
Ca ²⁺	0.004	0.005	0.014	0.008	0.005
Ba ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.002	0.002
Na ⁺	0.007	0.005	0.001	0.004	0.006
K ⁺	0.877	0.863	0.886	0.823	0.770
subtot.	0.888	0.873	0.900	0.833	0.784
F ⁻	0.028	0.038	0.074	0.023	0.020
O ²⁻	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000
OH ⁻	1.017	0.908	1.076	0.885	0.764
H ₂ O	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000

Empirické vzorce byly vypočteny normalizací P + Si = 2. Pozn.: ^s - valence Fe a Mn byly rozpočteny na základě obsazení jednotlivých strukturních pozic, * - množství H₂O bylo dopočteno na základě valenčního vyrovnání.

Tabulka 5 Chemické složení minerálů řady frondelit-rockbridgeit (hm. %)

	frondelit				rockbridgeit	
	1	2	3	4	1	2
P ₂ O ₅	30.55	30.61	31.31	32.51	32.16	31.87
SiO ₂	0.16	0.09	0.13	0.07	0.00	0.04
TiO ₂	0.24	0.80	0.13	0.10	0.23	0.07
Al ₂ O ₃	0.03	0.05	0.02	0.22	0.07	0.11
Fe ₂ O ₃ ^s	34.29	33.68	35.23	36.22	35.84	35.66
FeO ^s	1.47	3.25	1.02	9.73	13.04	13.43
MnO ^s	19.42	17.42	18.74	10.12	7.48	6.78
ZnO	0.11	0.21	0.11	0.15	0.05	0.13
MgO	0.09	0.05	0.04	0.07	0.25	0.09
CaO	0.45	0.34	0.55	0.24	0.30	0.48
BaO	0.07	0.14	0.00	0.05	0.04	0.00
Na ₂ O	0.08	0.15	0.13	0.09	0.11	0.07
K ₂ O	0.01	0.01	0.03	0.02	0.05	0.00
H ₂ O*	5.54	5.54	5.27	5.18	5.46	5.33
Σ	92.51	92.33	92.72	94.77	95.08	94.07
P ⁵⁺	3.975	3.986	3.980	3.990	4.000	3.994
Si ⁴⁺	0.025	0.014	0.020	0.010	0.000	0.006
subtot.	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
Fe ³⁺	3.967	3.898	3.982	3.952	3.962	3.973
Al ³⁺	0.005	0.009	0.004	0.038	0.012	0.019
Ti ⁴⁺	0.028	0.093	0.015	0.011	0.025	0.008
subtot.	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
Fe ²⁺	0.189	0.417	0.129	0.179	0.602	1.662
Mn ²⁺	2.528	2.270	2.384	1.243	0.931	0.850
Zn ²⁺	0.012	0.024	0.012	0.016	0.005	0.014
Mg ²⁺	0.021	0.011	0.009	0.015	0.055	0.020
Ca ²⁺	0.074	0.056	0.088	0.037	0.047	0.076
Na ⁺	0.024	0.045	0.038	0.025	0.031	0.020
K ⁺	0.002	0.002	0.006	0.004	0.009	0.000
subtot.	2.850	2.825	2.665	2.519	2.681	2.643
O ²⁻	16.000	16.000	16.000	16.000	16.000	16.000
OH ⁻	5.678	5.682	5.282	5.010	5.347	5.267

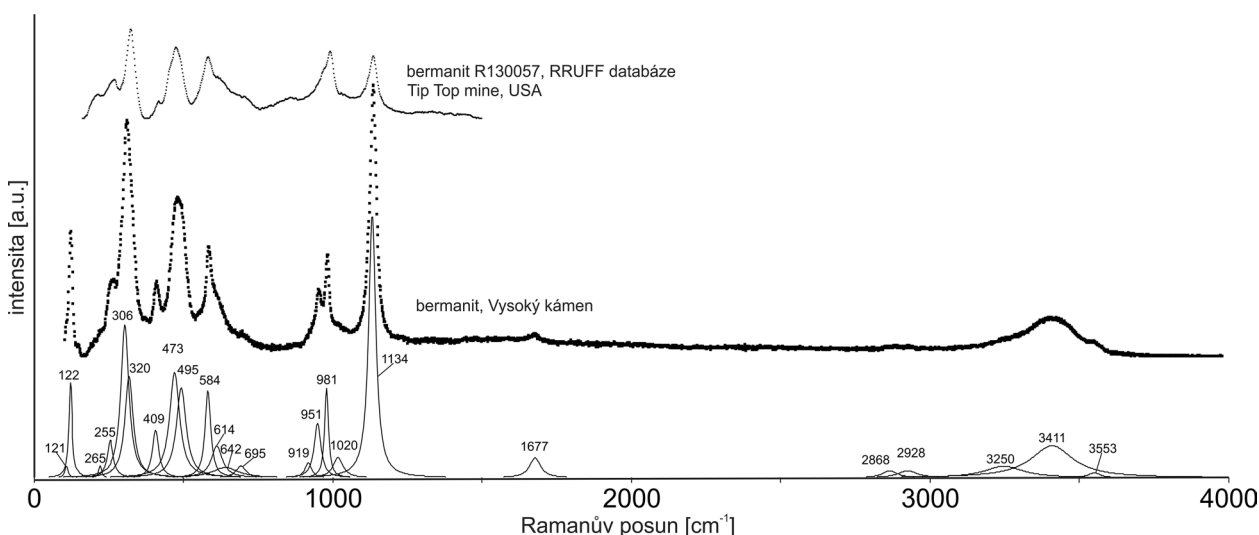
Empirické vzorce byly vypočteny normalizací P + Si = 4. Pozn.: ^s - valence Fe a Mn byly rozpočteny na základě obsazení jednotlivých strukturních pozic, * - množství H₂O bylo dopočteno na základě valenčního vyrovnání.

Fluorapatit, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, tvoří jemnozrnné masy zatačující triplitové nodule od okrajů. Jeho chemické složení (tab. 3) vykazuje zvýšené hodnoty MnO (0.26 - 0.40 *apfu* Mn) a FeO (0.73 - 1.27 hm. %; 0.05 - 0.10 *apfu* Fe) ale také Al_2O_3 (≤ 1.27 hm. %; ≤ 0.14 *apfu* Al) a TiO_2 (≤ 0.17 hm. %). Zatímco vstup Mn a Fe do struktury apatitu v obdobném množství je typický pro granitické prostředí, systematicky zvýšené obsahy Al a Ti v analýzách mohou spíše indikovat přítomnost mikroskopicky rozptýlených Al a Ti bohatých fází. Vzhledem k jemnozrnnému charakteru apatitových agregátů nebylo možné nalézt optimální orientaci fluorapatitových krystalů pro mikroanalýzu a z tohoto důvodu je množství F v analýze silně ovlivněno efektem anizotropní difuze F během interakce se svazkem elektronů vedoucí k značnému nadhodnocení F v analýze (viz Stormer 1993). Při normalizaci vzorce na plné obsazení tetraedrické pozice (P+Si) = 3 vychází mírný přebytek kationů, což může indikovat vstup karbonátové komponenty do apatitu.

Leukofosfit, $\text{K}^3+\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, patří k nejběžnějším minerálům po triplitu a fluorapatitu. Vyskytuje se zejména na trhlinách triplitu (obr. 4E), ale tvoří i nepra-

videlně omezené zrna a agregáty (obr. 4B, C). Ve srovnání s materiálem z blízkého Huberova pně (Sejkora et al. 2006c) vykazuje jeho chemické složení (tab. 4) vyšší zastoupení Mn (0.09 - 0.22 *apfu*; 1.72 - 4.50 hm. % Mn_2O_3), poměrně nízké hodnoty vakancí (0.10 - 0.17 *apfu*) a velmi nízké obsahy Al (≤ 0.01 *apfu*; 0.16 hm. % Al_2O_3). Pro leukofosfit z Huberova pně jsou typické vakance v rozsahu 0.05 - 0.52 *apfu*, obsahy Al_2O_3 v rozsahu 1.35 - 6.31 hm. %, zvýšené obsahy As_2O_5 (0.10 - 2.94 hm. %) a velmi nízký až nulový Mn (Sejkora et al. 2006c).

Minerály řady **rockbridgeit-frondelit** se vyskytují zejména na trhlinách pronikajících do masivního triplitu, kde vytvářejí v BSE nezonální agregáty dosahující velikosti $X00 \mu\text{m}$ (obr. 4B, D). Jejich chemické složení (obr. 5), zejména poměr $\text{Mn}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mn}^{2+})$ se pohybuje od frondelitu (0.51 - 0.95) po rockbridgeit (0.34 - 0.37). Rockbridgeit-frondelit se v BSE jeví homogenně, agregáty s vysokým obsahem Mn (0.84 - 0.95 $\text{Mn}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mn}^{2+})$) a s nízkým obsahem Mn (0.34 - 0.51 $\text{Mn}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mn}^{2+})$) se vzájemně nesrůstají a vyskytují se odděleně na jiných trhlinách. Analýzy vykazují menší obsazení strukturální pozice s R^{2+} (tab. 5) a nižší analytické sumy. Podobně nižší analyticky



Obr. 6 Porovnání Ramanova spektra bermanitu s publikovanými daty.



Obr. 7 Zelenožlutý tabulkovitý krystal metauranocircitu doprovázený černými oxidy manganu. Velikost krystalu 7×4 mm. Foto J. Jirásek, 2016.

ké sumy uvádějí i Sejkora et al. (2006c) z 5. patra dolu Stannum v Krásně. Minerály řady rockbridgeit-frondelit z Krásna vykazují vyšší obsahy Al ve srovnání s materiálem z Vysokého Kamene. Hlavní Ramanovy pásy se dobře shodují se spektrem frondelitu publikovaným Frostem et al. (2013).

Perloffit, $\text{Ba}(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$, tvoří mikroskopická zrna a jejich agregáty dosahující velikosti do 100 μm vyskytující se v alterovaných partiích triplitu v asociaci s fluorapatitem, leukofositem a dalšími sekundárními fosfáty. Vzhledem k vysokému obsahu Ba jsou agregáty perloffitu v BSE obraze nápadné svým světlým odstínem (obr. 4C). Jeho chemické složení je značně uniformní (tab. 6). Na rozdíl od perloffitu ze Spring Creek, USA (Elliot a Willis 2011) vykazuje perloffit z Vysokého Kamene vyšší obsahy Ti (≤ 0.06 apfu; ≤ 0.52 hm. % TiO_2).

Perloffit z Vidaga, Portugalsko (Neiva et al. 2000) vykazuje vyšší obsahy Al (0.66 apfu; 5.06 hm. % Al_2O_3). Nižší analytické sumy (95 - 97 hm. %) mohou být způsobeny mírným reliéfem leštěného analyzovaného vzorku.

Minerál odpovídající **bermanitu** $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a jeho **Fe³⁺-analogu** tvoří drobné krystaly jevící se homogenně v BSE obraze a asociující s ostatními sekundárními Fe-Mn fosfáty (obr. 4B, C). Strukturální příslušnost k bermanitu byla potvrzena Ramanovou spektroskopií (obr. 6), kde je patrná shoda vibračních pásů materiálu z Vysokého kamene s bermanitem z Tip Top Mine (RRUFF databáze, R130057). Podle Frosta et al. (2013) vibrační pásy v oblasti 800 - 1400 cm^{-1} odpovídají vibračním PO_4^{3-} skupiny, pásy v oblasti 2600 - 3800 cm^{-1} lze přisoudit vibračním OH⁻ skupiny a H_2O , vibrační pás v oblasti 1600 - 1700 cm^{-1} odpovídá deformačnímu módu H_2O .

Tabulka 6 Chemické složení perloffitu (hm. %)

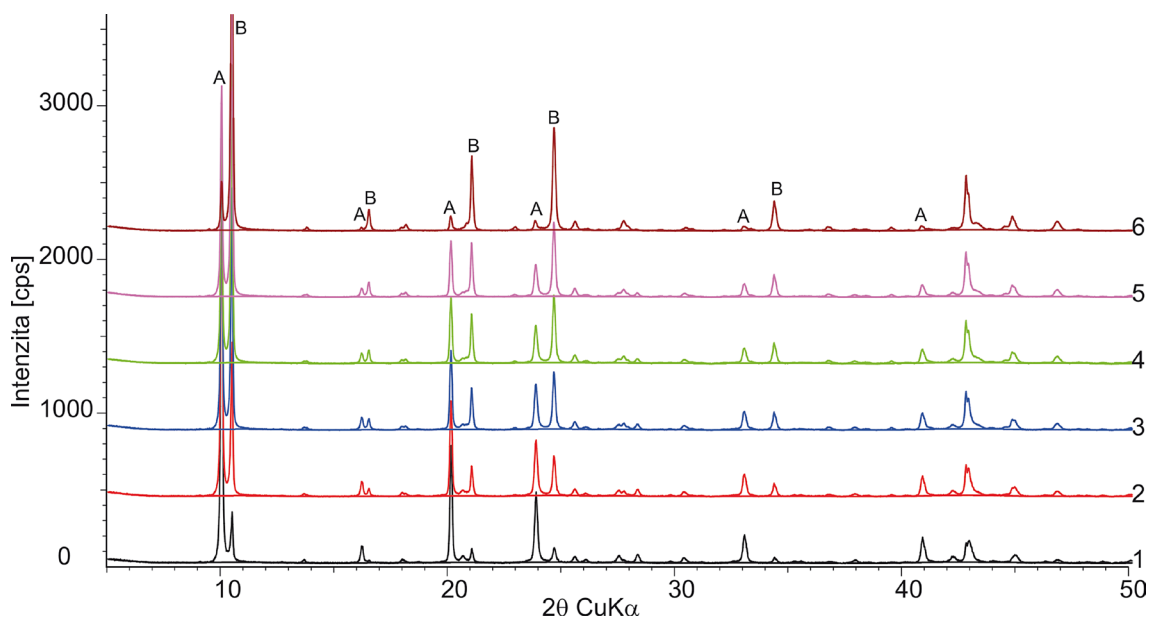
	1	2	3
P_2O_5	28.66	29.85	29.70
SiO_2	0.15	0.03	0.09
TiO_2	0.62	0.18	0.13
Al_2O_3	0.75	0.26	0.16
$\text{Fe}_2\text{O}_3^{\S}$	22.04	24.26	24.42
FeO^{\S}	3.17	1.54	2.14
MnO	14.77	16.99	16.68
ZnO	0.09	0.13	0.14
MgO	0.02	0.10	0.05
CaO	1.55	0.80	0.84
BaO	19.95	18.83	18.84
Na_2O	0.08	0.18	0.04
K_2O	0.11	0.52	0.25
H_2O^*	3.38	3.10	3.10
Σ	95.32	96.67	96.58
P^{5+}	2.982	2.996	2.989
Si^{4+}	0.018	0.004	0.011
subtot.	3.000	3.000	3.000
Ti^{4+}	0.057	0.016	0.012
Al^{3+}	0.109	0.036	0.022
Fe^{3+}	1.834	1.948	1.966
subtot.	2.000	2.000	2.000
Fe^{2+}	0.293	0.138	0.191
Mn^{2+}	1.382	1.533	1.509
Zn^{2+}	0.008	0.011	0.012
Mg^{2+}	0.000	0.000	0.009
subtot.	1.683	1.682	1.722
Ca^{2+}	0.204	0.102	0.107
Ba^{2+}	0.961	0.875	0.878
Na^+	0.019	0.041	0.009
K^+	0.017	0.079	0.038
subtot.	1.201	1.097	1.032
O^{2-}	12.000	12.000	12.000
OH ⁻	2.770	2.451	2.461

Empirické vzorce byly vypočteny normalizací P + Si = 2. Pozn.: [§] - valence Fe byly rozpočteny na základě obsazení jednotlivých strukturálních pozic, * - množství H_2O bylo dopočteno na základě valenčního vyrovnaní.

Tabulka 7 Chemické složení bermanitu a jeho Fe³⁺ analogu (hm. %)

	1	2	3
P_2O_5	31.40	30.76	30.12
SiO_2	0.07	0.08	0.06
TiO_2	0.03	0.06	0.04
Al_2O_3	0.03	0.03	0.01
$\text{Mn}_2\text{O}_3^{\S}$	20.66	15.80	16.49
MnO^{\S}	17.00	15.30	16.29
ZnO	0.12	0.14	0.08
$\text{Fe}_2\text{O}_3^{\S}$	14.45	18.63	17.24
MgO	0.14	0.18	0.08
CaO	0.05	0.07	0.08
Na_2O	0.00	0.06	0.04
K_2O	0.03	0.04	0.01
F	0.10	0.07	0.16
H_2O^*	20.40	19.70	19.55
Σ	104.48	100.92	100.24
P^{5+}	1.995	1.994	1.995
Si^{4+}	0.005	0.006	0.005
subtot.	2.000	2.000	2.000
Mn^{3+}	1.180	0.921	0.982
Fe^{3+}	0.816	1.073	1.015
Al^{3+}	0.003	0.003	0.001
Ti^{4+}	0.002	0.003	0.002
subtot.	2.000	2.000	2.000
Mn^{2+}	1.080	0.992	1.079
Zn^{2+}	0.007	0.008	0.005
Mg^{2+}	0.016	0.021	0.009
Ca^{2+}	0.004	0.006	0.007
Na^+	0.000	0.009	0.006
K^+	0.003	0.004	0.001
subtot.	1.109	1.039	1.107
O^{2-}	8.000	8.000	8.000
OH ⁻	2.213	2.063	2.205
H_2O	4.000	4.000	4.000

Empirické vzorce byly vypočteny normalizací P + Si = 2. Pozn.: [§] - valence Fe a Mn byly rozpočteny na základě obsazení jednotlivých strukturálních pozic, * - množství H_2O bylo dopočteno na základě valenčního vyrovnaní.



Obr. 8 Výšek difrakčních záznamů metauranocircitu, dokumentující postupnou přeměnu fáze-I (označené jako A) na fázi-II (označené jako B). Záznam označený jako 1 byl pořízen okamžitě po rozdispergování vzorku v acetonu. Záznam 6 je konečné stádium po cca 2 hodinách měření. Záznamy 2 až 6 vznikly postupným sčítáním průběžně naměřených záznamů se záznamem 1. Vyznačeny jsou pozice hlavních linií fáze-I a II, které jsou ovlivňovány rozdíly ve vzdálenostech strukturních vrstev. Ostatní linie jsou u obou fází shodné.

Tabulka 8 Rentgenová prášková data metauranocircitu-I z Vysokého kamene

d_{obs} (Å)	I_{rel} (%)	d_{calc} (Å)	F^2	h	k	l
8.831	100	8.8258	4.13	0	2	0
5.472	4	5.4795	4.40	0	2	1
4.412	28	4.4129	3.91	0	4	0
4.302	2	4.3143	3.64	1	-2	-1
3.727	17	4.2939	6.67	1	2	1
		3.7315	8.10	0	4	1
		3.7261	13.03	1	4	0
3.482	1	3.4949	4.43	0	0	2
		3.4773	7.38	2	0	0
3.240	2	3.2494	12.19	0	2	2
		3.2352	8.72	2	2	0
3.148	2	3.1512	2.25	0	5	1
		3.1479	1.26	1	5	0
2.941	1	2.9505	6.21	1	-2	-2
		2.9425	1.63	2	-2	-1
2.709	7	2.7115	7.99	0	6	1
		2.7095	3.67	1	6	0
2.206	6	2.2064	4.70	0	8	0
		2.2051	3.58	1	0	3
2.111	5	2.1031	7.31	1	8	0
1.765	2	1.7652	3.36	0	10	0
1.661	2.25	1.6624	8.27	1	-10	-1

Pro zjednodušení byly uvedeny jen hodnoty relativní intenzity píku vyšší nebo rovny 1 %.

Tabulka 9 Rentgenová prášková data metauranocircitu-II z Vysokého kamene

d_{obs} (Å)	I_{rel} (%)	d_{calc} (Å)	F^2	h	k	l
8.449	100	8.4469	7.751	0	2	0
6.4389	1	6.4497	2.33	1	1	1
5.3778	4	5.3799	8.85	1	2	1
		5.3663	3.982	1	-2	-1
4.9042	1	4.8945	6.47	0	0	2
4.2668	2	4.2693	1.07	2	-1	-1
4.2254	18	4.2349	6.27	0	2	2
		4.2235	3.42	0	4	0
3.6122	25	3.6132	14.89	1	4	1
		3.6091	28.09	1	-4	-1
3.4848	1	3.4891	9.19	2	0	2
		3.4743	20.16	2	0	-2
3.2179	2	3.2248	23.11	2	2	2
		3.2132	14.37	2	-2	-2
2.7126	1	2.7178	1.45	0	5	2
2.6105	7	2.6111	11.82	1	6	1
		2.6095	5.72	1	-6	-1
2.2083	1	2.2138	11.67	4	0	2
2.1118	14	2.1117	12.53	0	8	0
2.0904	1	2.0919	14.99	3	-6	-1
2.0214	4	2.0309	18.82	3	-4	-3
1.9402	3	1.9426	7.35	2	8	0
		1.9390	9.25	0	8	2
1.6893	2	1.7015	8.02	4	-2	-4
1.5981	3	1.5990	15.26	2	10	0
1.3800	2	1.3800	3.28	1	12	1

Pro zjednodušení byly uvedeny jen hodnoty relativní intenzity píku vyšší nebo rovny 1 %.

Deformační módy PO_4^{3-} a HPO_4^{2-} a také vibrace MnO a FeO se projevují v oblasti $300 - 700 \text{ cm}^{-1}$. Pro chemické složení této fáze (tab. 7) jsou typické vysoké obsahy Fe ($0.82 - 1.07 \text{ apfu}$; $14.45 - 18.63 \text{ hm. \% Fe}_2\text{O}_3$) v pozici obsazené trojmocnými kationy, takže Fe^{3+} v několika analýzách převládá nad Mn^{3+} ; zbytek pozice je obsazen Mn ($0.92 - 1.18 \text{ apfu}$) a nízkými obsahy Al a Ti ($\leq 0.003 \text{ apfu}$).

Vzhledem k přítomnosti Mn^{3+} ve struktuře bermanitu uvažujeme přednostně i o trojmocném oxidačním stavu Fe, jež má v porovnání s Mn výraznější snahu přecházet do stavu $3+$. Přestože je bermanit poměrně hojným produktem alterace triplitu, takto vysoké obsahy Fe nebyly u této fáze dosud popsány ($3.20 \text{ hm. \% Fe}_2\text{O}_3$ - Hulburt et al. 1968; $11.31 \text{ hm. \% Fe}_2\text{O}_3$ - Lottermoser a Lu 1997).

Tabulka 10 Mřížkové parametry metauranocircitu I a II a jejich srovnání s publikovanými údaji

použitá prostorová grupa	zdroj dat	mřížkové parametry (a,b,c, - Å, β , γ - °)	objem základní cely (Å ³)
metauranocircit-I (cca 25 minut po přípravě)	tato práce	$a_o = 6.9547(6)$, $b_o = 17.6515(5)$, $c_o = 6.9900(6)$, $\beta_o = 90.357(8)$	858.082
metauranocircit-II (cca 2 hodiny po přípravě)	tato práce	$a_o = 9.9074(8)$, $b_o = 16.8938(5)$, $c_o = 9.7892(8)$, $\beta_o = 89.757(6)$	1638.439
metauranocircit-I (grupa $P2_1$)	Locock et al. (2005)	$a_o = 6.943$, $b_o = 17.634$, $c_o = 6.952$, $\beta_o = 90.023$	851.153
metauranocircit-I (grupa $P2_1$)	Barinova et al. (2003)	$a_o = 6.9650$, $b_o = 17.6500$, $c_o = 6.9640$, $\beta_o = 90.00$	856.100
metauranocircit-I (grupa $P4_2/n$)	Anthony et al (2000)	$a_o = 6.9526(5)$, $c_o = 17.6342$ (9)	852.413
metauranocircit-I (tetragonální grupa)	PDF 36-407 (ICDD 2011)	$a_o = 6.953$, $c_o = 17.634$	852.502
metauranocircit-I (tetragonální grupa)	PDF 52-943 (ICDD 2011)	$a_o = 6.943$, $c_o = 17.601$	848.461
metauranocircit-II (grupa $P2_1/c$)	Locock et al. (2005)	$a_o = 9.882$, $b_o = 16.868$, $c_o = 9.789$, $\beta_o = 90.52$	1631.657
metauranocircit-II (grupa $P2_1/a$)	Khosrawan-Sazedj (1982)	$a_o = 9.789$, $b_o = 16.868$, $c_o = 9.882$, $\beta_o = 89.95$	1631.724
metauranocircit-II (grupa $P2_1/a$)	Sejkora a Vavřín (2014)	$a_o = 9.783(2)$, $b_o = 16.878(2)$, $c_o = 9.885(2)$, $\gamma_o = 89.93$	1632.185
metauranocircit-II (grupa $P4/nmm$)	PDF 17-759 (Walenta, 1963)	$a_o = 6.940$, $c_o = 16.830$	810.593
metauranocircit-II (grupa $P2_1/a$)	PDF 25-1468 (ICDD 2011)	$a_o = 9.855$, $b_o = 16.840$, $c_o = 9.756$, $\gamma_o = 90.60$	1618.999

Tabulka 11 Mřížkové parametry kryptomelanu a hollanditu a jejich srovnání s publikovanými údaji

minerál (prostorová grupa)	zdroj dat	mřížkové parametry (a,b,c, - Å, β - °)	objem základní cely (Å ³)
kryptomelan (grupa $I4/m$)	tato práce	$a_o = 9.859(1)$, $c_o = 2.8583(4)$	277.826
kryptomelan (1M polytyp, grupa $I2/m$)	Post et al. (1982)	$a_o = 9.956$, $b_o = 2.8705$, $c_o = 9.706$, $\beta_o = 90.95$	278.863
kryptomelan (grupa $I4/m$)	Vicat et al. (1986)	$a_o = 9.866$, $c_o = 2.872$	277.347
kryptomelan (grupa $I4/m$)	Jirásek et al. (2015)	$a_o = 9.8984(9)$, $c_o = 2.8639$	279.555
kryptomelan (1M polytyp, grupa $I2/m$)	Jirásek et al. (2015)	$a_o = 9.9456(16)$, $b_o = 2.8599(3)$, $c_o = 9.8037(20)$, $\beta_o = 89.586(26)$	280.600
hollandit (grupa $I2/m$)	tato práce	$a_o = 9.946(2)$, $b_o = 2.8599(3)$, $c_o = 9.804(2)$, $\beta_o = 89.586(3)$	278.843
hollandit (grupa $I2/m$)	Post et al. (1982)	$a_o = 10.026$, $b_o = 2.8782$, $c_o = 9.729$, $\beta_o = 91.03$	280.703
hollandit (grupa $I2/m$)	Miura (1986)	$a_o = 10.006$, $b_o = 2.866$, $c_o = 9.746$, $\beta_o = 91.17$	279.430
hollandit (grupa $I4/m$)	Byström a Byström (1950)	$a_o = 9.96$, $c_o = 2.86$	283.717

Fosfáty uranuly a doprovodné minerály

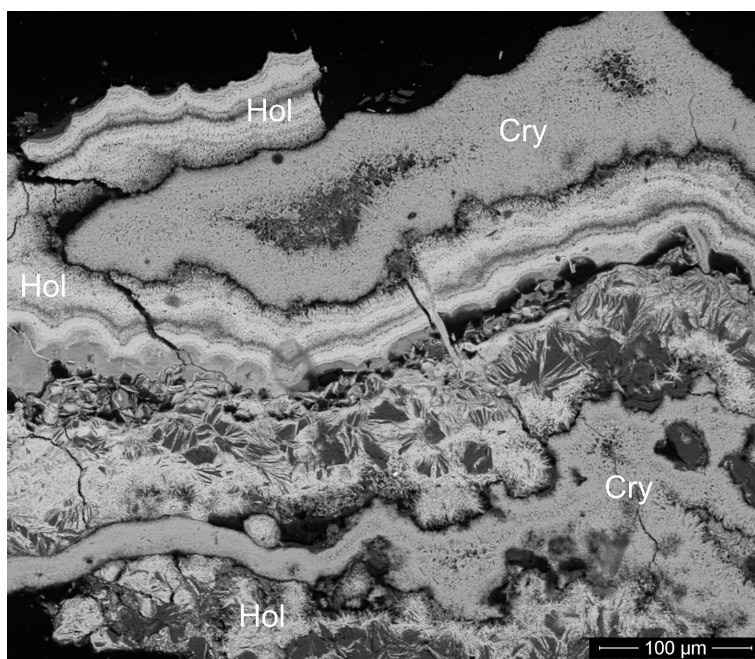
Fosfáty uranuly byly zjištěny na strmé puklině procházející západní stěnou druhé a třetí etáže lomu na souřadnicích N 50° 06.828' E 012° 46.525'. Jako součást puklinové mineralizace byl zjištěn fosfát uranuly - metauranocircit, který je doprovázen barytem a oxidy manganu ze skupiny hollanditu. Metauranocircit vytváří na puklinách alkalického granitu povlaky intenzivně žlutozelených tabulkovitých krystalů čtvercového obrysu. Vzácně byly na paralelních puklinách nalezeny i zelené tabulkovité krystaly, které EDS analýzou odpovídaly chemismu metauranocircitu. Idiomorfne vyvinuté krystaly mají maximální velikost do 7 × 4 mm (obr. 7), častější jsou ale silně zploštěné nedokonale vyvinuté tabulky a povlaky. Minerál vykazuje výraznou slídovou štěpnost, velmi silnou hráškově zelenou fluorescenci v UV a byl identifikován na základě práškové rentgenové difrakční analýzy a semikvantitativních ED mikroanalýz za podmínek sníženého vakua. Kvantitativní WD mikroanalýzy nebylo možné provést z důvodu rozkladu zrn ve vakuu. ED mikroanalýzy vykazovaly významné obsahy pouze u Ba, P, U, respektive O, a atomární poměry dobře odpovídaly poměrům v metauranocircitu. Jako příměs byl u většiny analyzovaných zrn zjištěn pouze Si a Al, a to v obsazích do 1 hm. %.

Barnaté členy ze skupiny metaautunitu a autunitu představují zajímavý nomenklaturní problém, způsobený omezenou stabilitou jejich hydrátů. Již Walenta (1963) na syntetických vzorcích zjistil, že jak uranocircit, tak i metauranocircit existují vždy ve dvou hydrátech (tj. s 12, 10, resp. 8 a 6 H₂O ve vzorcové jednotce) a označil je jako uranocircit-I, -II, respektive jako metauranocircit-I a -II. Za obvyklých podmínek je stabilní fází metauranocircit-II (Vochten et al. 1992). V současném mineralogickém systému je jako platný minerál uváděn metauranocircit-I, zatímco metauranocircit-II nebyl dosud schválen (Jambor et al. 1993). Důvodem je zřejmě skutečnost, že jeho krystalová struktura a další vlastnosti byly sledovány vždy pouze na syntetických fázích a také to, že ho dosud nikdo nenavrhil ke schválení i přes to, že fáze metauranocircit-II je občas z přírodních poměrů popisována. Z popisu krystalové struktury těchto minerálů (Locock et al. 2005) je evidentní, že tyto různé hydráty se odlišují především v uspořádání koordinačního okolí barnatých iontů a jejich vzájemné pozici a není tudíž možné je považovat za polytypy nebo polytypoidy.

Studované vzorky metauranocircitu vykazovaly při rentgenových difrakčních analýzách evidentní dehydrataci v průběhu měření. Vzorky rozpráškovaného materiálu, nanesené v acetonové suspenzi na křemíkový nosič vykazaly postupný přechod ze struktury odpovídající metauranocircitu-I na metauranocircit-II. Je to patrné z obrázku 8. Vzorek bezprostředně po usušení acetonové suspence odpovídá metauranocircitu-I s příměsí cca 10 % metauranocircitu-II. Po cca 2 hodinách měření je poměr přibližně opačný.

Také vzorek připravený naprášením na držák za sucha odpovídá fází-II s nevýznamnou příměsí fáze-I. Také je zřejmé, že neexistují hydratační mezistupně. Prášková difrakční data jsou uvedena v tabulkách 8 a 9. Mřížkové parametry obou hydratačních forem metauranocircitu, vypočtené Rietveldovou metodou, jsou uvedeny v tabulce 10.

Zjištěná omezená stabilita různých hydrátů uranocircitu do určité míry zpochybňuje identifikační správnost v literatuře uváděných popisů těchto minerálů. Není možné jednoznačně odmítnout existenci uranocircitu, respektive metauranocircitu-I, jen je sporné, zda ve sbírkách uložené vzorky mohou ještě odpovídat popisovanému hydratačnímu stavu.



Obr. 9 Vzájemný vztah kryptomelanu (Cry) a hollanditu (Hol) zobrazený pomocí zpětně odražených elektronů v SEM. Lupenitý minerál v hollanditu ve střední části snímku je jílový minerál ze skupiny kaolinitu. Foto D. Matýšek, 2016.



Obr. 10 Agregát nedokonale vyvinutých šedobílých krystalů barytu. Velikost výřezu 7×4 cm. Foto J. Jirásek, 2016.

Tabulka 12 Rentgenová prášková data barytu z Vysokého kamene

d_{obs} (Å)	I_{rel} (%)	d_{calc} (Å)	F^2	h	k	l
4.437	12	4.4369	2.22	2	0	0
4.336	26	4.3368	5.329	0	1	1
3.896	38	3.8964	11.11	1	1	1
3.770	9	3.7705	2.18	2	0	1
3.576	41	3.5766	7.518	0	0	2
3.440	100	3.4417	30.09	2	1	0
3.315	81	3.3172	21.32	1	0	2
3.100	96	3.1014	38.49	2	1	1
2.833	47	2.8341	24.81	1	1	2
2.741	19	2.7334	4.94	3	0	1
2.727	46	2.7267	23.76	0	2	0
2.479	12	2.4799	9.19	2	1	2
2.323	17	2.3231	11.21	2	2	0
2.304	6	2.3027	3.65	1	0	3
2.280	8	2.2794	5.32	3	0	2
2.209	22	2.2095	22.35	2	2	1
2.122	88	2.1213	42.01	1	1	3
2.118	73	2.1189	33.54	4	0	1
2.104	85	2.1064	46.23	1	2	2
2.097	68	2.1031	36.88	3	1	2
2.054	19	2.0549	19.73	4	1	0
1.930	6	1.9305	8.77	3	2	1
1.856	20	1.8563	24.25	3	0	3
1.761	10	1.7618	7.98	0	3	1
1.756	9	1.7573	8.86	3	1	3
1.673	15	1.6731	26.31	4	2	1
1.638	8	1.6374	17.44	2	3	1
1.593	6	1.5941	16.98	1	3	2
1.534	13	1.5345	40.38	3	2	3
1.525	6	1.5263	18.40	5	1	2
1.474	8	1.4746	21.29	1	2	4
1.427	6	1.4268	22.87	1	3	3
1.422	7	1.4212	23.04	3	3	2
1.402	5	1.3998	23.94	6	1	1
1.383	5	1.3838	13.91	0	1	5
1.376	6	1.3775	13.35	5	1	3
1.363	5	1.3634	17.70	0	4	0
1.261	11	1.2610	20.19	1	4	2

Pro zjednodušení byly uvedeny jen hodnoty relativní intenzity píku vyšší nebo rovny 5 %.

Ve stejném puklinovém systému, ve kterém byl zjištěn metauranocircit, vytvářejí černé, místy ledvinité povlaky oxidy manganu. Obrázky pořízené na nábrusech pomocí zpětně rozptýlených elektronů ukazují na kolomorfní, přibližně vrstevnatý charakter agregátů se složitou vnitřní strukturou (obr. 9). Agregáty oxidů Mn jsou tvořené vrstvami s mírně odlišnou odrazností, různou pórovitostí a různou příměsí silikátových částic.

Pomocí semikvantitativních ED analýz bylo zjištěno, že oxid manganu obsahuje příměs Ba nebo K v oddělených vrstvách. Atomární poměry dobře odpovídají Ba, respektive K členům ze skupiny coronaditu. Obsahy Fe byly na hranici meze detekce, což vylučuje železem bohaté členy, tj. ferriholandit (Biagioni et al. 2013). Průměr z 21 bodových analýz na nábrusech vychází pro hollandit 17.7 hm. % BaO a 0.7 hm. % K₂O. Jen v některých bodech byla zjištěna přítomnost Al₂O₃ (max. 3.0 hm. %), P₂O₅ (max. 1.0 hm. %), SiO₂ (max. 3.2 hm. %), FeO (max. 3.6 hm. %) a výjimečně i MgO (max. 0.4 hm. %) a SrO (max. 1.2 hm. %). U kryptomelanu vychází průměr ze sedmi bodových analýz 6.2 hm. % K₂O a 4.3 hm. % BaO.

Částice silikátových příměsí složením odpovídají minerálům ze skupiny kaolinitu, zjištěny byly i částice křemene a draselného živce. Prášková rentgenová difrakční analýza plně potvrdila tyto výsledky. Byl zjištěn minerál coronaditové skupiny s příměsí dickitu, křemene a mikroklinu. Také Rietvedova analýza ukazuje spíše na přítomnost dvou minerálů (krajních členů) ze skupiny coronaditu než jedné substituované fáze. Jako nejpravděpodobnější interpretace se ukazuje směs lépe krystalovaného tetragonálního kryptomelanu a hůře krystalovaného monoklinického hollanditu. Ve směsi hollandit převažuje nad kryptomelanem (poměr přibližně 2 : 1), hollandit vykazuje velikost koherentně difraktujících domén kolem 8 nm, kryptomelan 40 nm. Z důvodu nemožnosti oddělení obou fází neuvádíme difrakční data, ale pouze mřížkové parametry obou minerálů (tab. 11).

Kromě výše uvedených minerálů byla v puklinovém systému zjištěna přítomnost agregátů nedokonale vyvinutých krystalů bílého barytu (obr. 10). Tyto agregáty místy srůstají do souvislejších puklinových výplní o tloušťce maximálně 5 mm. Baryt byl ověřen pouze pomocí rentgenové difrakce. Prášková difrakční data jsou uvedena v tabulce 12, mřížkové parametry jsou uvedeny v tabulce 13.

Diskuse a závěr

Vysoký Kámen představuje velmi významnou a zajímavou mineralogickou lokalitu. Seznam třinácti doposud zjištěných minerálů (bez horninotvorných) uváděných z lokality je třeba rozšířit o triplit, leukofosfit, perloffit, rockbridgeit, frondelit, metauranocircit, kryptomelan a baryt. Velmi pravděpodobná je i přítomnost dalších mikroskopických fosfátů jako například bermanitu a jeho Fe³⁺-analogu. Jejich jednoznačné identifikaci brání nedostatečné množství materiálu potřebné pro rentgenovou analýzu jejich vnitřní struktury. Zdejší lokalita je prvním známým

Tabulka 13 Mřížkové parametry barytu a jejich srovnání s publikovanými údaji

	zdroj dat	mřížkové parametry (a,b,c, - Å)	objem základní cely (Å ³)
baryt	tato práce	a ₀ = 8.8737(4), b ₀ = 5.4534(2), c ₀ = 7.1531(3)	346.152
baryt	Antao (2012)	a ₀ = 8.88105, b ₀ = 5.45447, c ₀ = 7.15505	346.601
baryt	Jacobsen et al. (1998)	a ₀ = 8.8790, b ₀ = 5.4540, c ₀ = 7.1540	346.440

nalezištěm perloffitu v České republice a pravděpodobně jednou z méně než deseti známých lokalit tohoto minerálu na světě.

Živcové ložisko Vysoký kámen se tak zejména výskytem fostátů mineralogicky přibližuje lokalitám Vysoký kámen - greisenový lom (Sejkora et al. 2006a) a greisenizovaným pňům u blízkého Horní Slavkova (Sejkora et al. 2006b, c).

Zároveň je zřejmé, že vyvstává nutnost podrobněji analyzovat zdejší nálezy uranových slíd. Makroskopické určení na základě barvy není možné, protože jak nově popsany metauranocircit, tak dříve popsané nálezy autunitu a metaautunitu (Pauliš 1990, Sejkora et al. 2006a) mají prakticky shodnou žlutou nebo zelenožlutou barvu. Také nálezy tabulkovitých krystalů zelených uranových slíd nelze automaticky určovat jako torbernit, protože námi analyzované vzorky také náleží metauranocircitu.

Poděkování

Část analytických prací byla finančně podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy ČR v rámci projektu SGS SP2016/12. Pro výzkum byla využita přístrojová technika Institutu čistých technologií těžby a užití energetických surovin - Projekt udržitelnosti, identifikace kód LO1406, podporovaného Národním programem udržitelnosti, financovaného ze státního rozpočtu ČR. Rádi bychom poděkovali vedení společnosti KMK GRANIT a.s., zejména Ing. Pavlu Tatýrkovi, za umožnění vstupu do lomu. Dále děkujeme recenzentům Ing. J. Čejkovi, DrSc. a Mgr. M. Števkovi, Ph.D. za kritické poznámky, které vedly ke zkvalitnění rukopisu.

Literatura

- Anthony J. W., Bideaux R. A., Bladh K. W., Nichols M. C. (2000) Handbook of Mineralogy, Volume IV Arsenates, Phosphates, Vanadates. 1-680, *Mineralogical Society of America, Chantilly, Virginia*.
- Barinova A. V., Rastsvetaeva R. K., Sidorenko G. A., Chukanov N. V., Pushcharovskii D. Y., Pasero M., Merlini S. (2003) Crystal structure of metauranocircite $Ba(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$. *Dokl. Akad. Nauk* 389, 203-206.
- Beran P. (1999) Nerosty cíno-wolframových ložisek Slavkovského lesa. 1-287, *Okresní muzeum a knihovna Sokolov, Sokolov*.
- Beran P., Sejkora J. (2006) The Krásno Sn-W ore district near Horní Slavkov: mining history, geological and mineralogical characteristics. *J. Czech Geol. Soc.* 51, 1-2, 3-42.
- Biagioni C., Capalbo C., Pasero M. (2013) Nomenclature tunings in the hollandite supergroup. *Eur. J. Mineral.* 25, 85-90.
- Byström A., Byström A. M. (1950) The crystal structure of hollandite, the related manganese oxide minerals, and α - MnO_2 . *Acta Crystallogr.* 3, 146-154.
- Dolníček Z., René M. (2012) Doklad aktivity nízkoteplotních Ca-Na-Cl solanek ve feldspatizovaných granitech živcového ložiska Krásno (masiv Krudum). *Geol. výzk. Mor. Slez.* 19, 1-2, 137-140.
- Elliott P., Willis A. C. (2011) The crystal structure of perloffite. *Mineral. Mag.* 75(2), 317-325.
- Fiala F., Pácal Z. (1968) Aplogranit albitowy z Krasna na tle surowców skaleniowych Czechosłowacji. *Biul. Inst. geol.* 223, 119-154.
- Frost R. L., Xi Y., Scholz R., Belotti F. M. (2013) Vibrational spectroscopic characterization of the phosphate mineral bermanite. *Spectrochim. Acta A* 105, 359-36.
- Frost R. L., Xi Y., Scholz R., Belotti F. M., Beganovic M. (2013) SEM-EDX, Raman and infrared spectroscopic characterization of the phosphate mineral frondelite $(Mn^{2+})(Fe^{3+})_4(PO_4)_3(OH)_5$. *Spectrochim. Acta A* 110, 7-13.
- Hurlbut C. S., Aristarain, L. F. (1968) Bermanite and its occurrence in Cordoba, Argentina. *Am. Mineral.* 53, 1799-1814.
- Cháb J., Breiter K. (2008) Variské a raně postvariské intruze. In: Cháb J. (ed.): *Stručná geologie základu Českého masivu a jeho karbonského a permského pokryvu, 175-200*. Vydavatelství České geologické služby, Praha.
- Cháb J., Breiter K., Fatka O., Hladil J., Kalvoda J., Šimůnek Z., Štorch P., Vašíček Z., Zajíc J., Zapletal J. (2008) Stručná geologie základu Českého masivu a jeho karbonského a permského pokryvu. 1-284, *Vydavatelství České geologické služby, Praha*.
- ICDD (2011). PDF-2 Release 2011 (Database). *International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA*.
- Jacobsen S. D., Smyth J. R., Swope R. J., Downs R. T. (1998) Rigid-body character of the SO_4 groups in celestite, anglesite and barite. *Can. Mineral.* 36, 1053-1060.
- Jambor J. L., Burke E. A. J., Grew E. S., Puziewicz J. (1993) New mineral names. *Am. Mineral.* 78, 672-678.
- Jarchovský T. (2006) The nature and genesis of greisen stocks at Krásno, Slavkovský les area - western Bohemia, Czech Republic. *J. Czech Geol. Soc.* 51, 3-4, 201-216.
- Jirásek J., Matýsek D., Vaculíková L., Sivek M. (2015) Hollandit a kryptomelan z Poniklé u Jilemnice, Česká republika. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 23, 1, 103-108.
- Khosrawan-Sazedj F. (1982) The crystal structure of meta-uranocircite II, $Ba(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$. *Tscher. Miner. Petrog.* 29, 193-204.
- Lasic B., Armbruster T., Chopin C., Grew E. S., Baronnet A., Palatinus L. (2014): Superspace description of wagnerite-group minerals $(Mg,Fe,Mn)_2(PO_4)(OH,F)$. *Acta Crystallogr. B* 70, 243-258.
- Locock A. J., Burns P. C., Flynn T. M. (2005) Structures of strontium- and barium-dominant compounds that contain the autunitite-type sheet. *Can. Mineral.* 43, 721-733.
- Lottermoser B. G., Lu J. (1997) Petrogenesis of rare-element pegmatites in the Olary Block, South Australia, part 1. Mineralogy and chemical evolution. *Miner. Petrog.* 59, 1-2, 1-19.
- Miura H. (1986) The crystal structure of hollandite. *Mineral. J.* 13, 119-129.
- Neiva A. M. R., Silva M. M. V. G., Antunes I. M. H. R., Ramos J. M. F. (2000) Phosphate minerals of some granitic rocks associated quartz veins from northern and central Portugal. *J. Czech Geol. Soc.* 45, 1-9.
- Pácal Z., Pavlů D. (1972) Nové poznatky o ložisku sodno-draselných živců Vysoký kámen u Krásna. *Geol. průzk.* 14, 12, 357-360.
- Pauliš P. (1990) Autunit z Vysokého kamene (Krásno) u Horního Slavkova. *Čas. Miner. Geol.* 35, 1, 105-106.
- Pauliš P., Ludvík J., Pour O., Malíková R. (2014) Hollandit z Vysokého Kamene u Krásna. *Minerál* 22, 6, 530-532.

- Post J. E., Von Dreele R. B., Buseck P. R. (1982) Symmetry and cation displacements in hollandites: structure refinements of hollandite, cryptomelane and priderite. *Acta Cryst. B38*, 1056-1065.
- Rea J. R., Kostiner E. (1972) The crystal structure of manganese fluorophosphate, $Mn_2(PO_4)F$. *Acta Cryst. B28*, 2525-2529.
- Sejkora J., Ondruš P., Fikar M., Veselovský F., Mach Z., Gabašová A. (2006a) New data on mineralogy of the Vysoký Kámen deposits near Krásno, Slavkovský les area, Czech Republic. *J. Czech Geol. Soc. 51*, 1-2, 43-55.
- Sejkora J., Ondruš P., Fikar M., Veselovský F., Mach Z., Gabašová A., Škoda R., Beran P. (2006b) Supergene minerals at the Huber stock and Schnöd stock deposits, Krásno ore district, the Slavkovský les area, Czech Republic. *J. Czech Geol. Soc. 51*, 1-2, 57-101.
- Sejkora J., Škoda R., Ondruš P., Beran P., Süsner C. (2006c) Mineralogy of phosphate accumulations in the Huber stock, Krásno ore district, Slavkovský les area, Czech Republic. *J. Czech Geol. Soc. 51*, 1-2, 103-147.
- Sejkora J., Vavřín I. (2014) Vybrané supergenní minerály uranu z tachovské rudní oblasti (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 22*, 123-130.
- Stormer J. C. Jr., Pierson M. L., Tacker R. C. (1993) Variation of F and Cl X-ray intensity due to anisotropic diffusion in apatite during electron microprobe analysis. *Am. Mineral. 78*, 641-648.
- Tadini C. (1981) Magniotriplite: its crystal structure and relation to the triplite-triploidite group. *Bull. Minéral. 104*, 677-680.
- Vicat J., Fanchon E., Strobel P., Tran Qui D. (1986) The structure of $K_{1.33}Mn_8O_{16}$ and cation ordering in hollandite-type structures. *Acta Cryst. B42*, 162-167.
- Vochten R. F., Van Haverbeke L., Van Springel K. (1992) Transformation of chernikovite into meta-uranocircite II, $Ba(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$ and study of its solubility. *Mineral. Mag. 56*, 367-372.
- Waldrop L. (1969) The crystal structure of triplite, $(Mn,Fe)_2FPO_4$. *Z. Kristallogr. 130*, 1-14.
- Walenta K. (1963) Über die Barium-Uranylphosphatminerale Uranocircit I, II und Metauranocircit I, II von Menzenschwand im südlichen Schwarzwald. *Jh. Geol. Landesamt. Baden-Württ. 6*, 113-135.