

<https://doi.org/10.46861/bmp.33.033>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

Studium nově zjištěných fosfátů z opuštěného lomu Třenice u Zbiroha (Česká republika)

Study of newly discovered phosphates from the abandoned Třenice quarry near Zbiroh (Czech Republic)

LUBOŠ VRTIŠKA^{1)*}, JAN FILIP²⁾, PETR ČERNÝ³⁾, PAVEL ČERNÝ⁴⁾, RADANA VRTIŠKOVÁ¹⁾,
ZDENĚK DOLNÍČEK¹⁾ A JIŘÍ SEJKORA¹⁾

¹⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice;

*e-mail: lubos.vrtiska@nm.cz

²⁾Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů, Český institut výzkumu a pokročilých technologií (CATRIN),
Univerzita Palackého v Olomouci, Šlechtitelů 27, 779 00 Olomouc

³⁾4C Minerals s.r.o., Korunní 29, 120 00 Praha 2

⁴⁾Gorkého 257, 261 02 Příbram IV

VRTIŠKA L, FILIP J, ČERNÝ P, ČERNÝ P, VRTIŠKOVÁ R, DOLNÍČEK Z, SEJKORA J (2025) Studium nově zjištěných fosfátů z opuštěného lomu Třenice u Zbiroha (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 33(1): 33-44. ISSN 2570-7337

Abstract

A study of phosphate mineralization from the abandoned Třenice quarry near Zbiroh (Beroun district, Czech Republic) provides analytical data for newly determined minerals beraunite, crandallite and natrodufrénite. Phosphate minerals are bound to cracks and cavities in Ordovician greywackes and silicites or quartz sandstones of the Barrandian area. Beraunite occurs as rusty red flat elongated crystals up to 7 mm in size, often forming radial aggregates; its empirical formula is $(\text{Fe}^{3+}_{5.05}\text{Al}_{0.77}\text{Ca}_{0.01})_{\Sigma 5.83}[(\text{PO}_4)_{3.99}(\text{SiO}_4)_{0.01}]_{\Sigma 4.00}\text{O}(\text{OH})_{3.55}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. It is monoclinic, space group C2/c with refined unit-cell parameters: a 20.643(4), b 5.1436(13), c 19.243(3) Å, β 93.56(5)° and V 2039.3(7) Å³. Natrodufrénite forms light to dark green spherical aggregates reaching 0.5 - 1.5 mm in size; its empirical formula is $(\text{Na}_{0.33}\text{Ca}_{0.13}\text{Ba}_{0.54})_{\Sigma 1.00}(\text{Fe}^{2+}_{0.81}\text{Mg}_{0.01})_{\Sigma 0.82}(\text{Fe}^{3+}_{4.47}\text{Al}_{0.53})_{\Sigma 5.00}(\text{PO}_4)_{4.00}(\text{OH})_{5.21}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. It is monoclinic, space group C2/c, with refined unit-cell parameters: a 25.841(8), b 5.152(3), c 13.776(6) Å, β 111.5(4)° and V 1704.8(5) Å³. Crandallite forms light beige powdery layers in a mixture with wavellite. Its empirical formula is $(\text{Ca}_{0.79}\text{Ba}_{0.11}\text{Sr}_{0.11})_{\Sigma 1.01}(\text{Al}_{2.96}\text{Fe}^{3+}_{0.02})_{\Sigma 2.98}[(\text{PO}_4)_{4.00}(\text{SO}_4)_{0.09}]_{\Sigma 4.09}\text{O}(\text{OH})_{1.00}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. The mineral is trigonal, space group $R\bar{3}m$ with refined unit-cell parameters: a 7.001(3), c 16.1903(8) Å and V 687.0(5) Å³.

Key words: beraunite, crandallite, natrodufrénite, Mössbauer spectroscopy, chemical composition, PXRD data, phosphates, Barrandian, Třenice quarry, Beroun, Czech Republic

Obdrženo 29. 4. 2025; přijato 20. 6. 2025

Úvod

Ordovické sedimentární horniny barrandienské oblasti, převážně droby a křemenné pískovce, jsou již od počátku 19. století známé bohatými výskyty Al, Fe fosfátů, především wavellitu, jehož ukázky patřily mezi nejlepší na světě (např. Ponfík 1827). Minerální asociace puklin a dutin v těchto sedimentech se zdají být relativně řádní, vedle wavellitu se zde nacházejí především strengit, variscit a kakoxen. Z dalších minerálů je možné například zmínit dvě nedávno popsání fáze jarosit (Černý et al. 2015) a allanpringit (Vrtiška et al. 2020). Novým výzkumem historických vzorků z mineralogické sbírky Národního muzea a z novodobých nálezů v opuštěném kamenolomu v Třenicích byly zjištěny z tohoto naleziště dosud neznámé fosfáty beraunit, natrodufrénit a crandallit. Výsledky provedeného studia jsou předmětem této práce.

Geologie oblasti

Součástí Barrandienu v jihovýchodní části širšího okolí Zbirohu je severozápadní úbočí Brd, které je zde budováno vyvřelými horninami strašického vulkanického komplexu svrchně kambrického až spodně ordovického stáří. Strašický vulkanický komplex je vázán na strašické zlomové pásmo probíhající jihovýchodním okrajem pražské pánve. Zastoupeny jsou v něm hlavně bazalty, andezity, dacity a pyroklastika (Chlupáč et al. 1992). Výplň pražské pánve u Komárova a Zbirohu, která zaujímá prostor severozápadně od vulkanitů strašického komplexu, tvoří sedimenty spodního a středního ordoviku, které transgredovaly od severovýchodu na podložní proterozoické a kambrické horniny. Ordovický komplex je tvořen hlavně droby, pískovci, slepenci, břidlicemi a silicity. Charakteristická jsou drobná sedimentární ložiska železných rud, která byla v minulosti na řadě míst předmětem těžby.



Obr. 1 Třenický lom, stav 2017, foto Pavel Černý.



Obr. 2 Radiálně paprskité agregáty rezavě červeného beraunitu se světle zeleným kulovitým natrodufrénitem na puklině droby. Lom Třenice, rozměry 9.5 × 3.5 cm, foto L. Vrtiška.



Obr. 3 Radiálně paprskité agregáty rezavě hnědého beraunitu se slámově žlutým kakoxenem na puklině droby. Lom Třenice, šířka záběru 7.5 mm, foto L. Vrtiška.

Mineralogická charakteristika lokality

Nejvýznamnějším nalezištěm fosfátů v okolí Zbirohu je Třenická hora (500 m n. m.) v blízkosti obcí Třenice a Cerhovice, které spolu těsně sousedí. V jejím svahu byly v ordovických drobách vyhloubeny dva lomy. Lomy byly v činnosti již v první polovině 19. století a v literatuře jsou často zaměňovány (Černý et al. 2018).

Cerhovický lom je situovaný severozápadně od Cerhovic na západním svahu Třenické hory. Od sousedícího třenického lomu je oddělený úzkým pruhem nevylámané horniny. V současné době je cerhovický lom z větší části zavezen komunálním odpadem (Černý et al. 2018). V cerhovickém lomu našel Wala v roce 1856 minerál, který popsal Zepharovich (1867) jako nový minerál *barrandit*. *Barrandit* se vyskytl ve dvou typech: první je nezřetelně jemně vláknitý, tvoří polokulovité agregáty do 1.5 mm s hladkým povrchem, zatímco druhý je miskovitý, někdy s opálovým vzhledem, barva je bledě modrá, červená, nažloutlá či šedo-zelená. Od *sféritu* (dnes *variscit*) jej odlišoval Bořický (1873) podle toho, že *sférit* narůstal na hematit. *Barrandit* je často doprovázen *kakoxenem*. Někteří autoři (např. Zepharovich 1867) popisují přeměnu *barranditu* na *kakoxen*. Revizí *barranditu* bylo zjištěno, že je identický se *strengitem*, respektive jeho Al-bohatou formou (Gordon 1925). *Variscit* (*sférit*) je kulovitý nebo zcela vyplňuje pukliny. Tvoří hvězdovité a stébelnaté agregáty nebo sněhobílé vějíře (např. Zepharovich 1867, 1873). Bořický (1873) odsud uvádí hyacintově hnědožluté kuličky *píci* (dnes *delvauxitu*). *Kakoxen* popisuje mnoho autorů coby citronově žluté sametové povlaky nebo jemné jehlice narůstající přímo na puklinách droby, případně na wavelitu a *barranditu*. Nejstarší zmínka je od Bořického (1867). *Wavellit* tvoří na puklinách radiálně paprskité agregáty o průměru až 7 cm, nebo souvislé vrstvy jehličkovitých krystalů. Jeho barva je sněhobílá, žlutobílá, někdy jsou jehlice zbarvené do světle zelena. Vzácnější jsou kulovité agregáty s lesklým povrchem. Celistvý wavelit, dříve uváděný jako *zepharovichi*, odsud popsal Bořický (1869a) bez bližších údajů. Občas bývají jako *zepharovichi* označovány kulovité pseudomorfozy křemene po wavelitu.

V třenickém lomu byly těženy stejné ordovické droby jako ve ved-

lejším lomu cerhovickém. I tento lom je v současné době opuštěný, silně zarostlý vegetací a částečně zasucený (obr. 1). Popis zdejšího *barranditu* (**strengitu**) koresponduje s výskytem z cerhovického lomu (např. Bořický 1873). Bořický (1869a) zmiňuje žlutočervené až červenohnědé povlaky nebo kuličky tvořené *picitem*. Tentýž autor popisuje jeho vznik z *barranditu* a jeho následnou přeměnu na **kakoxen** a **limonit**. Minerál *picit* byl později revizí zrušen a ztotožněn s **delvauxitem**. Ulrich (1929) odsud zmiňuje **variscit**. První nález **wavellitu** z roku 1816 popisuje Ponfíkl (1827). Ukázky, které proslavily tuto lokalitu, tvořily paprscité, většinou bílé výplně vrstevních ploch drob, které byly těženy jako stavební kámen. Barva wavellitu je též někdy nazelenalá, nebo nažloutlá. Velikost jednotlivých hvězdic většinou nepřesáhla 3 cm. Jeho vrstvy byly silné do 1 cm, tvořené paprscitými agregáty. Místy hojně žluté jehličky **kakoxenu** nebo jejich spojité agregáty se sametovým povrchem se vyskytují hlavně v *limonitizovaných* puklinách. Kulovité agregáty světle fialového **strengitu** o velikosti do 3 mm narůstají na vrstvy *limonitu* v rozevřených puklinách. **Al-bohatý strengit** (*barrandit*) tvoří hladké bílé, namodralé, či světle fialové polokoule, uvnitř celistvé, někdy s vrstevnatou stavbou.

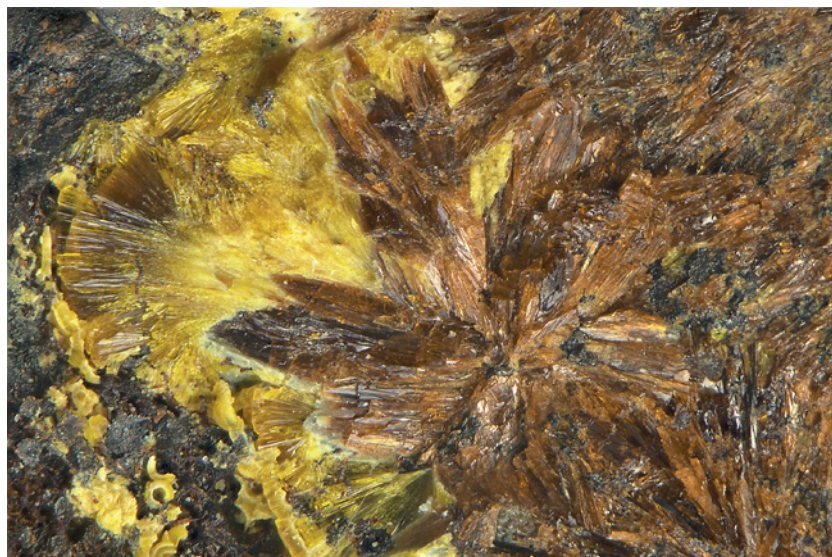
Metodika výzkumu

Barevné mikrofotografie byly pořízeny pomocí mikroskopu Nikon SMZ 25 s digitální kamerou Nikon DS-Ri2 a funkce skládání obrazu za použití programu NIS Elements AR verze 4.20.

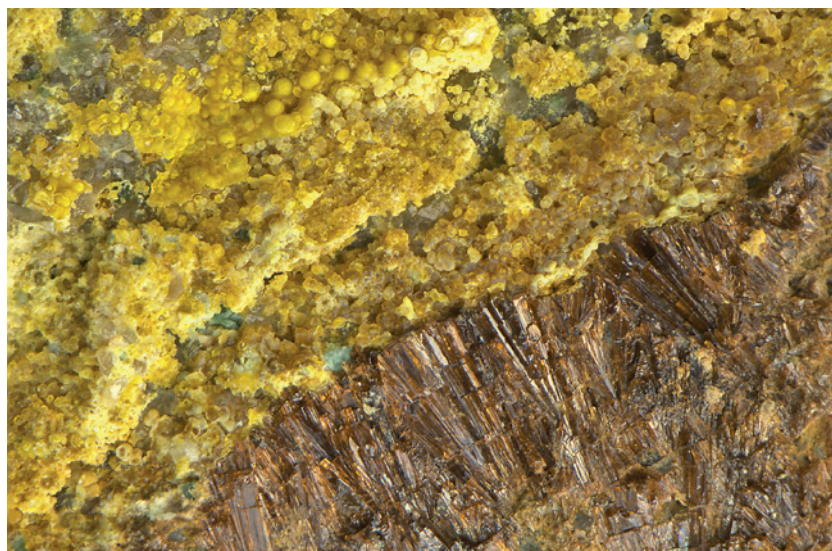
Rentgenová prášková difrakční data studovaných fází byla získána pomocí práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum, Praha) s polovodičovým pozičně citlivým detektorem LynxEye za užití $\text{CuK}\alpha$ záření (40 kV, 40 mA). Práškové preparáty byly naneseny v acetonové suspenzi na nosič zhotovený z monokrystalu křemíku a následně byla pořízena difrakční data ve step-scanning režimu (krok 0.01° , načítací čas 8 s/krok detektoru, celkový čas experimentu cca 15 hod.). Pozice jednotlivých difrakčních maxim byly popsány profilovou funkcí Pseudo-Voigt a upřesněny profilovým fitováním v programu HighScore Plus. Mřížkové parametry byly zpřesněny metodou nejmenších čtverců pomocí programu Celref (Laugier, Bochu 2011).



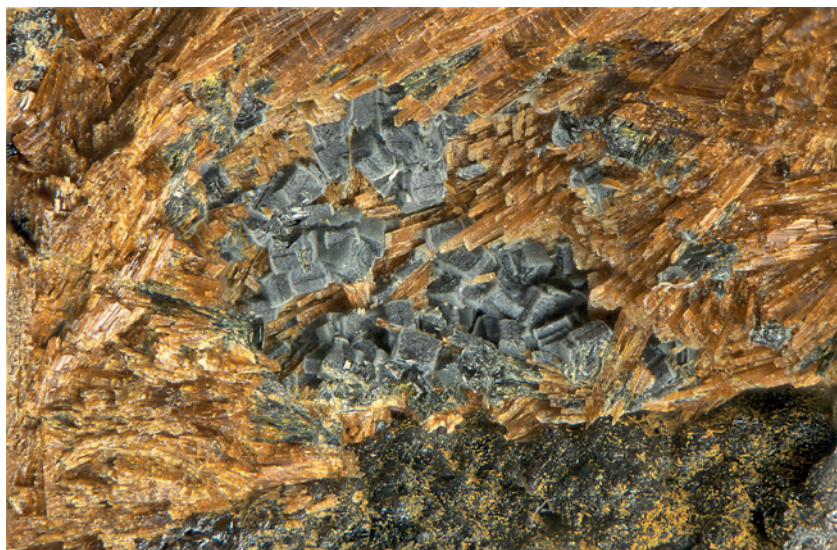
Obr. 4 Tabulkovité krystaly beraunitu rostlé do prostoru. Lom Třenice, šířka záběru 12 mm, foto L. Vrtiška.



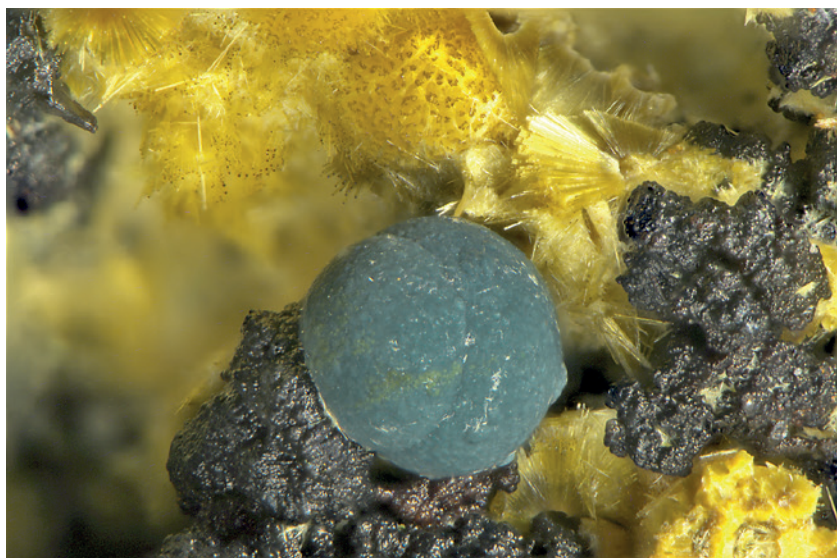
Obr. 5 Štěpné tabulkovité krystaly rezavě červeného beraunitu obrůstané žlutým kakoxenem. Lom Třenice, šířka záběru 4.5 mm, foto L. Vrtiška.



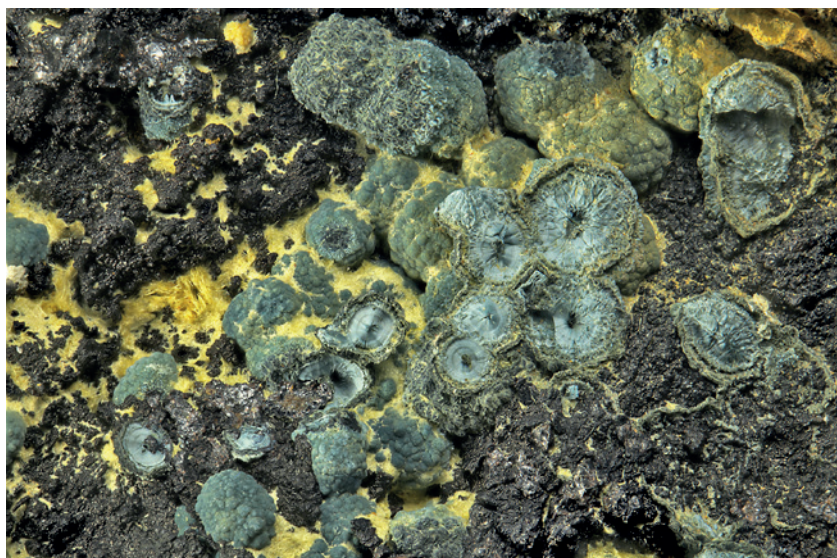
Obr. 6 Radiálně paprscité krystaly rezavě červeného beraunitu obrůstané žlutým kakoxenem. Lom Třenice, šířka záběru 3.4 mm, foto L. Vrtiška.



Obr. 7 Tlustě tabulkovité krystaly natrodufrénilu narůstající na rezavě červený beraunit. Lom Třenice, šířka záběru 6 mm, foto L. Vrtiška.



Obr. 8 Kulovitý agregát natrodufrénilu se žlutým kakoxenem. Lom Třenice, šířka záběru 3.4 mm, foto L. Vrtiška.



Obr. 9 Světle modrozelené radiální agregáty koncentricky zonálního natrodufrénilu se žlutým kakoxenem. Lom Třenice, šířka záběru 14 mm, foto L. Vrtiška.

Transmisní Mössbauerovo spektrum na izotopu ^{57}Fe bylo získáno při pokojové teplotě pomocí laboratorního Mössbauerova spektrometru (typ MS2006) v režimu konstantního zrychlení s radioaktivním zdrojem ^{57}Co (v Rh matici; 1.85 GBq) a rychlým scintilačním detektorem s YAlO_3 -Ce krystalem. Pečlivě ručně vybrané krystaly beraunitu byly podrceny v isopropylalkoholu, aby se zabránilo možné oxidaci železa. Hyperjemné parametry spektra byly kalibrovány vůči železu ($\alpha\text{-Fe}$) při pokojové teplotě. Spektrum bylo fitováno Lorentzovou funkcí pomocí softwaru CONFIT2000 (Žák, Jirásková 2006). Experimentální chyba je $\pm 0.02 \text{ mm s}^{-1}$ pro hyperjemné parametry a $\pm 3 \%$ pro relativní spektrální plochy.

Chemické složení beraunitu bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Masarykova univerzita, analytici R. Škoda a J. Sejkora). Podmínky měření: WD analýza, 15 kV, 10 nA, průměr svazku elektronů 5 μm , použité standardy: sanidin ($\text{AlK}\alpha$, $\text{SiK}\alpha$), apatit ($\text{PK}\alpha$, $\text{CaK}\alpha$), almandin ($\text{FeK}\alpha$), gahnit ($\text{ZnK}\alpha$).

Chemické složení ostatních fosfátů bylo kvantitativně studováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru Cameca SX100 (Národní muzeum Praha, analytici Z. Dolníček a L. Vrtiška). Podmínky měření: WD analýza, 15 kV, 5 nA, průměr svazku elektronů 5 μm (pro natrodufrénit) a 10 μm (pro crandallit), použité standardy: sanidin ($\text{AlK}\alpha$, $\text{KK}\alpha$), apatit ($\text{PK}\alpha$, $\text{CaK}\alpha$), celestin ($\text{SrL}\beta$, $\text{SK}\alpha$), hematit ($\text{FeK}\alpha$), baryt ($\text{BaL}\alpha$), albit ($\text{NaK}\alpha$), CePO_4 ($\text{CeL}\alpha$). Kvantitativně analyzovány byly také obsahy dalších prvků (As, Mg, Si, La, Bi, Cl, Pb, Mn, Nd, Sm, F, N, Y, Pr, Eu, Gd, V, Cu, Zn, W a Cr), zjištěné hodnoty však byly pod detekčním limitem. Získaná data byla korigována za použití algoritmu PAP (Pouchou, Pichoir 1985).

Charakteristika studovaných minerálů

Studované vzorky beraunitu a natrodufrénilu pocházejí z nálezů učiněných mezi lety 2002 - 2020. Ukázky byly odebrány ze svislých tektonických poruch vyplněných *limonitem* a amorfním fosfátem železa v místě, které v minulosti nebylo těženo na stavební kámen právě kvůli tektonickému porušení. Beraunit tvoří rezavě červené až rezavě hnědé protáhlé ploché krystaly o velikosti do 7 mm (obr. 2), které jsou často uskupeny do radiálně paprscitých agre-

gátů (obr. 3). Vzácněji se vyskytuje v podobě shluků tabulkovitých krystalů o velikosti do 3 mm narůstajících do dutin (obr. 4). Tyto krystaly jsou na štěpných plochách skelně lesklé, na povrchu bývají matné, patrně pokryté velmi tenkou vrstvou mladších fosfátů. Nejčastěji se vyskytuje v asociaci s kakoxenem (obr. 5 a 6) a natrodufrénitem (obr. 7). Natrodufrénit tvoří hedvábné, světle modrozelené až tmavě zelené kulovité, radiálně paprscité agregáty, nejčastěji o velikosti 0.5 - 1.5 mm (obr. 8), často s koncentrickou barevnou zonalitou (obr. 9). Vzácně byl pozorován jako 0.3 mm velké, tlustě tabulkovité krystaly, uvnitř tmavě zelené barvy, s modravě šedým až bílým povrchem, narůstající na krystaly beraunitu (obr. 7). Dalšími doprovodnými minerály na těchto puklinách jsou wavelit a variscit. Wavelit tvoří čiré, radiálně paprscité agregáty do 1 cm a pro lokalitu neobvyklé volné drobné čiré krystaly a jejich srostlice do velikosti 4 mm (obr. 10). Variscit byl pozorován v podobě tenkých bílých povlaků na agregátech kakoxenu nebo přímo na puklině horniny. Výskyt dufrénitu z Třenic v podobě citrónově žlutých sametových povlaků chybně uvádí Kratochvíl (1963) s odkazem na práci Bořického (1873), ve které však tento popis patří kakoxenu.

Crandallit byl zjištěn na dvou historických vzorcích z mineralogické sbírky Národního muzea. Vzorek s inventárním číslem P1N 38352 (obr. 11) byl původně evidovaný jako gibbsit. Jedná se o ukázkou o velikosti 10 × 5 cm pocházející z 50. let 20. století od ing. Bílého z Rokycan. Druhý vzorek P1N 77444 s rozměry 9 × 6 cm (obr. 12) byl původně evidovaný jako wavelit. Pochází ze sbírky Jaroslava Hrbka z Prahy a byl nalezen roku 1941. O výskytu gibbsitu z Cerhovic a Třenic se zmiňuje Bořický (1869a,b,c; 1871). Bořický zde uvádí, že na vzorku č. 299 ze sbírky Českého muzea (dnes Národní muzeum) tvoří gibbsit (dříve německy Thonerdehydrat) bílé a šedobílé zemité vrstvy střídající se s vrstvami *zephrovichitu* (wavelitu), jehož rozkladem vzniká. Tento vzorek je dodnes součástí mineralogické sbírky Národního muzea, v současnosti s inventárním číslem P1N 18872. Rentgenovou práškovou analýzou bylo zjištěno, že všechny Bořickým uvedené vrstvy odpovídají wavelitu. Gibbsit dosud nebyl moderně potvrzen ani z jiných vzorků. Vznik pravděpodobného gibbsitu z wavelitu popisuje Bořic-



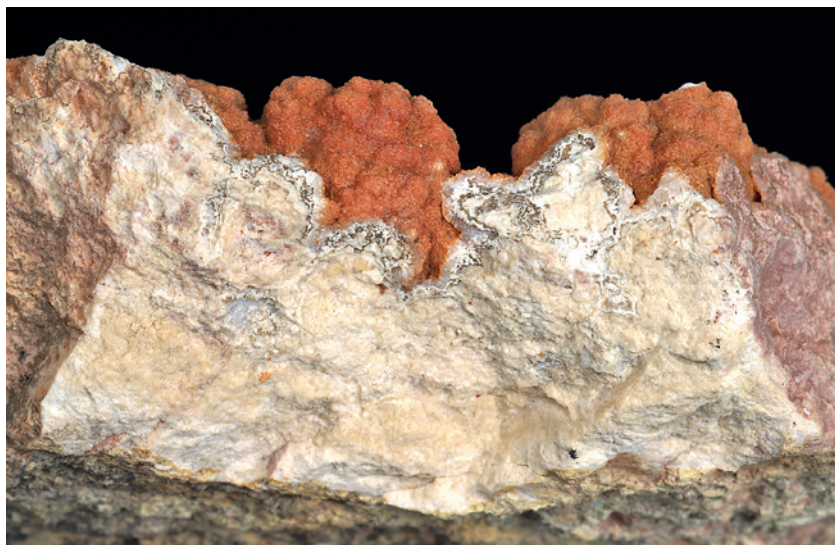
Obr. 10 Srostlice sloupcovitých krystalů wavelitu. Lom Třenice, šířka záběru 6.5 mm, foto L. Vrtiška.



Obr. 11 Vrstva wavelitu červeně zbarvená oxidy železa porůstající směs práškovitého bílého až okrového crandallitu a wavelitu. Vzorek P1N 38352 ze sbírky Národního muzea, lom Třenice, rozměry 10 × 5 cm, foto L. Vrtiška.



Obr. 12 Vrstva wavelitu červeně zbarvená oxidy železa porůstající směs práškovitého bílého až okrového crandallitu a wavelitu. Vzorek P1N 77444 ze sbírky Národního muzea, lom Třenice, rozměry 9 × 6 cm, foto L. Vrtiška.



ký (1869a,b,c; 1871) také z Krušné hory. Ten však Vrtiška et al. (2019) nově určili jako fosfosiderit.

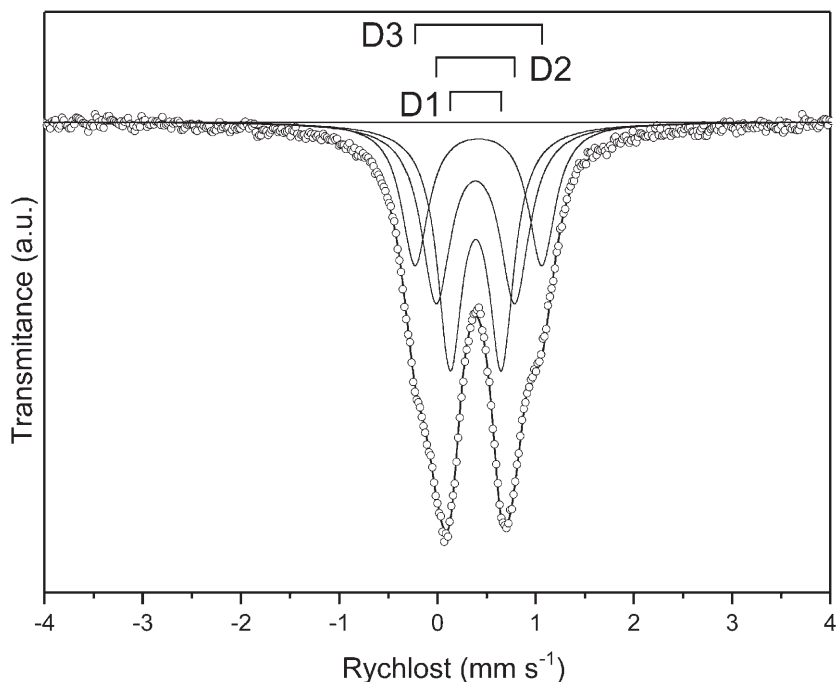
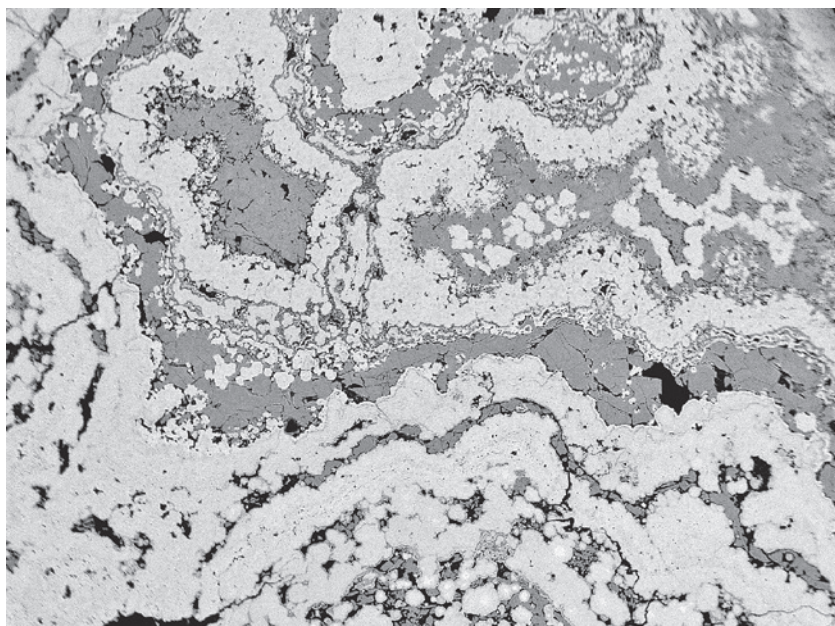
Crandallit tvoří na obou vzorcích světle béžové, celistvé a práškovité až 18 mm silné vrstvy nepravidelně se střídající s vrstvami wavellitu (obr. 13). Povrch těchto vrstev je na obou vzorcích pokrytý ledvinitou 1 mm silnou krustou tvořenou jehličkovitými krystaly bílého wavellitu, na povrchu zbarveného do červena oxidu železa. V BSE obraze tvoří crandallit kulovité agregáty nejčastěji o velikosti 50 - 150 μm , nepravidelně rozmístěné ve wavellitu (obr. 14). Tyto agregáty se místy shlukují ve vrstvy nebo nesouvislé nepravidelné plochy.

Výsledky studia

Beraunit

Rentgenová prášková data (tab. 1) studovaného vzorku odpovídají datům, které pro beraunit uvádějí Vrtiška et al. (2022a). Jeho zpřesněné mřížkové parametry jsou v tabulce 2 porovnány s publikovanými daty pro beraunit.

Obecný vzorec beraunitu, $\text{Fe}^{3+}_6(\text{PO}_4)_4\text{O}(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, redefinovali Vrtiška et al. (2022a), a zároveň diskreditovali historicky sporný minerál eleonorit, kterému stejný vzorec stanovili Chukanov et al. (2017). Původně udávaný vzorec beraunitu s dvojhodnotným železem dnes patří ferroberaunitu ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_5(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Tvrdý et al. 2022) s typovou lokalitou Gravel Hill v anglickém Cornwallu.



Obr. 13 Celistvá směs práškovitého bílého až okrového crandallitu s wavellitem pokrytá krustou krystalického oxidu železa červeně zbarveného wavellitu. Vzorek P1N 77444 ze sbírky Národního muzea, lom Třebíč, šířka záběru 45 mm, foto L. Vrtiška.

Obr. 14 Střídání zón crandallitu (světlé) a wavellitu (tmavé). Šířka záběru 2.2 mm, BSE foto Z. Dolníček.

Obr. 15 Mössbauerovo spektrum beraunitu z Třebíče.

Mössbauerovo spektrum beraunitu z Třenic, získané za pokojové teploty, bylo fitováno třemi Lorentzovými dublety (obr. 15). Hodnoty izomerních posuvů pro všechny tři dublety jsou blízké nebo nižší než 0.4 mm/s (tab. 3), což naznačuje, že všechny atomy železa ve struktuře beraunitu jsou výhradně ve formě Fe³⁺, umístěné v *M*-pozici s různými konfiguracemi okolních strukturních pozic. Ve spektru nebyla zjištěna přítomnost komponent odpovídajících Fe²⁺, nebo Fe³⁺ v podobě příměsí (např. *limonit*). Jak vlastní spektrum, tak i získané hodnoty hyperjemných parametrů, jsou shodné s beraunitem publikovaným Vrtiškou et al. (2022a) z typové lokality. Železo výhradně v trojvalentní formě uvedl již v původním popisu beraunitu Breithaupt (1840, 1841) a následně Bořický (1867).

Studiem chemického složení beraunitu z Třenic (tab. 4) byly v *M*-pozici zjištěny obsahy Fe³⁺ v rozsahu 4.63 - 5.53 *apfu* a zvýšené obsahy Al v rozsahu 0.28 - 1.10 *apfu*. V této pozici byly dále zjištěny zvýšené obsahy Ca do 0.20 *apfu* a Zn do 0.01 *apfu*. Zvýšené obsahy Al i Zn zjistili Vrtiška et al. (2022a) v materiálu z typové lokality Hrbek u Berouna. V tetraedrické pozici se vedle *P* minoritně

uplatňuje Si (do 0.04 *apfu*). Empirický vzorec beraunitu z Třenic lze na bázi P+Si = 4 *apfu* (průměr osmi bodových analýz) vyjádřit jako: (Fe³⁺_{5.05}Al_{0.77}Ca_{0.01})_{Σ5.83}[(PO₄)_{3.99}(SiO₄)_{0.01}]_{Σ4.00}O(OH)_{3.55}·6H₂O.

Natrodufrénit

Rentgenová prášková data (tab. 5) studovaného vzorku z Třenic odpovídají datům publikovaným pro natrodufrénit Fontanem et al. (1982). 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). Zpřesněné mřížkové parametry natrodufrénitu z Třenic jsou v tabulce 6 porovnány s publikovanými daty pro natrodufrénit a dufrénit.

Chemickým studiem natrodufrénitu z Třenic (tab. 7) byla zjištěna jeho relativně velká chemická variabilita, charakterizovaná především kolísavým zastoupením Fe³⁺ a Al. V BSE obraze se projevuje jako koncentrické zóny (obr. 16). Ideální chemický vzorec natrodufrénitu je v současné době komisí IMA uváděn jako

Tabulka 1 Rentgenová prášková data beraunitu z Třenic

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}
2	0	0	10.215	100	10.302	7	1	1	2.5180	<1	2.5147	-6	2	7	1.6753	1	1.6768
0	0	2	9.543	8	9.603	0	0	8	2.3969	<1	2.4008	3	3	0	1.6646	<1	1.6635
-2	0	2	7.204	13	7.253	-5	1	6	2.3271	<1	2.3258	-3	3	1	1.6599	<1	1.6594
2	0	2	6.761	1	6.817	4	2	0	2.3019	1	2.3009	4	2	8	1.6393	<1	1.6386
4	0	0	5.133	1	5.151	-4	2	1	2.2909	1	2.2921	-11	1	5	1.6364	<1	1.6366
0	0	4	4.789	6	4.802	3	1	7	2.2446	<1	2.2449	10	2	0	1.6089	<1	1.6080
-4	0	2	4.645	<1	4.661	4	2	2	2.2224	<1	2.2237	3	3	3	1.6056	<1	1.6042
4	0	2	4.434	2	4.426	5	1	6	2.2178	<1	2.2157	1	3	5	1.5602	<1	1.5582
2	0	4	4.245	1	4.252	4	0	8	2.1247	<1	2.1261	10	2	3	1.5410	<1	1.5420
-3	1	1	4.045	<1	4.057	-4	2	4	2.0971	1	2.0978	-1	1	12	1.5311	<1	1.5308
3	1	2	3.723	<1	3.734	-7	1	6	2.0522	1	2.0514	5	3	3	1.5270	<1	1.5282
3	1	3	3.405	7	3.406	-6	0	8	2.0278	<1	2.0276	8	2	7	1.4882	<1	1.4868
0	0	6	3.202	1	3.201	10	0	2	1.9924	1	1.9893	-3	3	6	1.4843	<1	1.4852
-3	1	4	3.183	3	3.185	-1	1	9	1.9728	1	1.9729	-14	0	2	1.4688	<1	1.4684
5	1	1	3.148	1	3.147	-5	1	8	1.9705	<1	1.9701	-10	2	6	1.4647	<1	1.4657
-5	1	2	3.097	2	3.095	6	0	8	1.9127	1	1.9126	-5	1	12	1.4622	<1	1.4614
-1	1	5	3.056	1	3.066	9	1	4	1.8792	<1	1.8789	1	3	7	1.4476	<1	1.4470
-3	1	5	2.862	1	2.862	-10	0	6	1.7843	1	1.7836	-13	1	5	1.4371	<1	1.4385
-4	0	6	2.803	<1	2.798	5	1	9	1.7401	<1	1.7397	12	2	0	1.4274	<1	1.4280
6	0	4	2.716	1	2.715	11	1	2	1.7134	<1	1.7135	-1	1	13	1.4226	<1	1.4225
0	2	0	2.5693	3	2.5718	1	3	1	1.6998	<1	1.7011	10	2	6	1.4102	<1	1.4097
7	1	0	2.5552	4	2.5547												

Tabulka 2 Parametry základní cely beraunitu pro monoklinickou prostorovou grupu C2/c

	tato práce	Vrtiška et al. (2022a)
<i>a</i> [Å]	20.643(4)	20.653(2)
<i>b</i> [Å]	5.1436(13)	5.1433(6)
<i>c</i> [Å]	19.243(3)	19.241(2)
β [°]	93.56(5)	93.560(9)
<i>V</i> [Å ³]	2039.3(7)	2039.9(2)

Tabulka 3 Parametry Mössbauerova spektra beraunitu

Spektrální komponenta	Relativní zastoupení [%]	Izomerní posuv [mm/s]	Kvadrupólové štěpení [mm/s]
D1 - Fe ³⁺	39	0.39	0.52
D2 - Fe ³⁺	35	0.39	0.80
D3 - Fe ²⁺	26	0.42	1.29

Tabulka 4 Chemické složení beraunitu z Třenic (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8
ZnO	0.31	0.49	0.00	0.51	0.52	0.00	0.40	0.24	0.36
CaO	0.04	0.00	0.20	0.00	0.00	0.06	0.00	0.04	0.00
Fe ₂ O ₃	46.69	47.05	44.07	47.76	45.58	44.32	46.28	50.80	47.63
Al ₂ O ₃	4.52	4.14	6.63	3.62	5.55	6.44	4.58	1.67	3.50
P ₂ O ₅	32.72	32.36	33.72	32.64	33.16	32.25	32.71	32.48	32.46
SiO ₂	0.10	0.06	0.10	0.00	0.00	0.24	0.19	0.14	0.10
H ₂ O*	16.21	16.18	16.73	16.12	16.38	16.51	16.12	16.17	16.00
total	100.59	100.28	101.45	100.64	101.19	99.83	100.27	101.55	100.04
Zn	0.004	0.006	0.000	0.006	0.006	0.000	0.005	0.003	0.004
Ca	0.006	0.000	0.202	0.000	0.000	0.062	0.000	0.043	0.000
Fe	5.054	5.159	4.630	5.203	4.886	4.842	4.997	5.532	5.199
Al	0.766	0.711	1.091	0.617	0.933	1.102	0.775	0.284	0.598
Σ	5.829	5.877	5.923	5.826	5.825	6.007	5.777	5.862	5.801
P	3.985	3.992	3.986	4.000	4.000	3.965	3.973	3.979	3.986
Si	0.015	0.008	0.014	0.000	0.000	0.035	0.027	0.021	0.014
Σ	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
OH	3.552	3.725	3.582	3.569	3.565	3.993	3.428	3.606	3.481
H ₂ O	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000

Mean - průměr osmi bodových analýz; *H₂O - počítáno na bázi teoretického obsahu šesti molekul v beraunitu a vyrovnaní nábojových bilancí; koeficienty empirického vzorce počítány na bázi P+Si = 4 *apfu*.

Tabulka 5 Rentgenová prášková data natrodufrénitu z Třenic

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}
2	0	0	12.045	99	12.019	1	1	3	3.133	80	3.136	-14	0	4	1.8157	3	1.8161
-2	0	2	6.804	8	6.781	-7	1	1	2.993	29	2.986	-10	2	3	1.7995	1	1.8012
0	0	2	6.446	32	6.407	-7	1	2	2.966	21	2.965	-1	1	7	1.7649	3	1.7639
4	0	0	6.027	26	6.010	-1	1	4	2.797	12	2.799	-13	1	5	1.7461	6	1.7466
-4	0	2	5.505	5	5.506	-10	0	2	2.583	7	2.5840	-6	0	8	1.7229	13	1.7209
1	1	0	5.046	23	5.019	0	2	1	2.5235	4	2.5162	1	1	7	1.6802	1	1.6789
2	0	2	4.982	59	4.950	-9	1	3	2.4369	5	2.4353	10	0	4	1.6535	3	1.6534
-1	1	1	4.825	9	4.800	5	1	3	2.4135	14	2.4128	0	2	6	1.6403	1	1.6416
-3	1	1	4.381	11	4.365	-9	1	4	2.2911	3	2.2954	-16	0	4	1.6063	12	1.6055
3	1	0	4.341	4	4.322	4	2	1	2.2638	1	2.2636	-15	1	5	1.5796	1	1.5794
-6	0	2	4.151	16	4.150	-2	2	3	2.2301	3	2.2401	-8	2	7	1.5284	1	1.5293
-1	1	2	4.128	22	4.107	0	2	3	2.1963	1	2.1997	6	2	5	1.5098	2	1.5112
-6	0	0	4.018	28	4.006	-12	0	2	2.1490	6	2.1498	-14	2	3	1.4974	3	1.4978
-3	1	2	3.983	14	3.965	-6	2	3	2.1038	29	2.1032	4	2	6	1.4806	1	1.4809
1	1	2	3.819	2	3.812	-11	1	1	2.0981	29	2.0978	-13	1	8	1.4541	2	1.4550
4	0	2	3.773	49	3.750	6	2	1	2.0643	5	2.0649	-14	2	5	1.4487	4	1.4487
-5	1	1	3.652	11	3.642	11	1	0	2.0112	6	2.0106	-17	1	5	1.4317	2	1.4318
5	1	0	3.524	2	3.509	-8	2	3	1.9612	1	1.9603	-11	1	9	1.4076	<1	1.4075
-3	1	3	3.404	62	3.392	4	2	3	1.9473	6	1.9502	-10	2	8	1.3804	1	1.3814
-8	0	2	3.216	100	3.211	11	1	1	1.8869	1	1.8910	17	1	0	1.3624	3	1.3632
-5	1	3	3.163	79	3.158	5	1	5	1.8462	3	1.8473	-16	2	2	1.3576	3	1.3571

Tabulka 6 Parametry základní cely natrodufrénitu a dufrénitu pro monoklinickou prostorovou grupu C2/c

		<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	β [°]	<i>V</i> [Å ³]
Třenice (ČR)	tato práce	25.841(8)	5.152(3)	13.776(6)	111.5(4)	1704.8(5)
Rochefort-en-Terre (F)	Fontan et al. (1982)	25.83(2)	5.150(3)	13.772(9)	111.53(6)	1704.19
Cornwall (UK) - dufrénit	Moore (1970)	25.84(2)	5.126(3)	13.78(1)	111.20(6)	1702
Čížová u Písku (ČR)	Sejkora et al. (2011)	25.883(6)	5.152(1)	13.830(3)	111.37(2)	1717.2(9)
Černovice u Tábora (ČR)	Vrtiška et al. (2017)	25.872(1)	5.149(3)	13.785(8)	111.5(5)	1708(1)
Vlastkovec (ČR)	Vrtiška et al. (2022b)	25.88(6)	5.138(6)	13.785(3)	111.5(2)	1704.7(6)

$\text{NaFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_5(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Na základě nového studia typového vzorku natrodufrénitu (Tvrdý 2023) je však pravděpodobné, že ve struktuře tohoto minerálu převažuje Fe^{3+} (97 %) nad Fe^{2+} (3 %), což odpovídá i originální publikaci Fontana et al. (1982). Dle Tvrdého (2023) je tedy v současné době uznávaný chemický vzorec chybný a je nutné jej redefinovat.

V této práci je pro vyjádření chemického složení natrodufrénitu z Třenic použit v současné době uznávaný vzorec, je však patrné, že pro výpočty není ideální. Není-li stanoven přesný poměr $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, například Mössbauerovou spektroskopií, je nutné brát s jistotou rezervou i obsahy OH^- dopočtené na základě vyrovnání nábojových bilancí. Výpočet empirického vzorce navíc komplikuje přítomnost vakancí, která je u minerálů skupiny dufrénitu známá. Není však zatím jisté, zda se vyskytují pouze v pozici A nebo mohou být přítomny i v dalších strukturních pozicích. Studium chemického složení natrodufrénitu z Třenic byla zjištěna v A-pozici převaha Na (0.19 - 0.44 *apfu*) nad Ca (0.09 - 0.15 *apfu*) a pravděpodobná výrazná vakance (0.41 - 0.72 *pfu*). V B-pozici je dominantně zastoupeno Fe^{2+} v rozmezí 0.54 - 1.05 *apfu*. Zjištěny byly minoritní obsahy Mg do 0.02 *apfu*. V C-pozici je dominantním prvkem Fe^{3+} (3.88 - 4.75 *apfu*). Zajímavé jsou vysoce variabilní obsahy Al (0.25 - 1.12 *apfu*). Podobné obsahy Al byly zjištěny také v natrodufrénitu z Vysokého Kamene (Sejkora et al. 2007), Čížové u Písku (Sejkora et al. 2011), Černovic u Tábora (Vrtiška et al. 2017) a Vlastkovce (Vrtiška et al. 2022b), jakož i v originálním materiálu z Rochefort-en-Terre ve Francii (Fontan et al. 1982). Analýza natrodufrénitu z Třenic s obsahem přesahujícím 1 *apfu* Al je nejvyšší ze zde zmiňovaných výskytů. V tetraedrické pozici byl zjištěn pouze P. Průměrný empirický vzorec natrodufrénitu z Třenic lze na bázi $\text{P} = 4$ *apfu* vyjádřit jako $(\text{Na}_{0.33}\text{Ca}_{0.13}\square_{0.54})_{\Sigma 1.00}(\text{Fe}^{2+}_{0.81}\text{Mg}_{0.01})_{\Sigma 0.82}(\text{Fe}^{3+}_{4.47}\text{Al}_{0.53})_{\Sigma 5.00}(\text{PO}_4)_{4.00}(\text{OH})_{5.21} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Crandallit

Rentgenová prášková data crandallitu (tab. 8) jsou v dobré shodě s daty publikovanými pro tuto minerální fázi (Blount 1974). Zpřesněné mřížkové parametry jsou porovnány s daty publikovanými pro crandallit v tabulce 9.

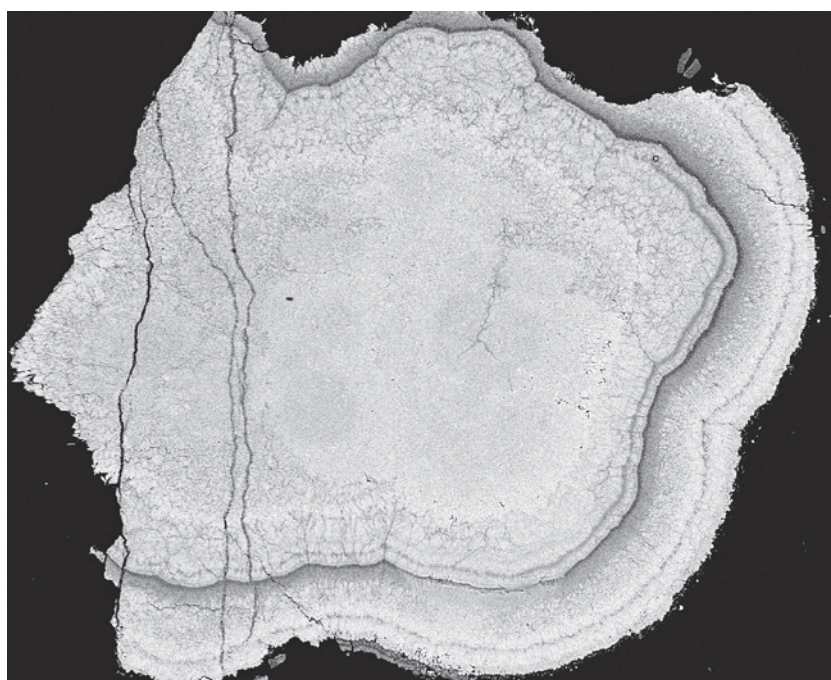
Crandallit patří do skupiny plumbogummitu, která je součástí alunitové superskupiny, jejíž idealizovaný

vzorec je možné vyjádřit při použití symbolů navržených Smithem et al. (1998) jako $\text{DG}_3(\text{TX}_{4/2})(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6$. Na základě WDS studia byla u crandallitu z Třenic zjiště-

Tabulka 7 Chemické složení natrodufrénitu z Třenic (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6
Na_2O	1.22	1.29	1.05	1.42	0.69	1.55	1.29
CaO	0.84	0.88	1.00	0.65	0.60	0.90	0.98
FeO^*	6.80	6.75	6.86	6.77	4.63	8.52	7.29
MgO	0.03	0.00	0.07	0.00	0.00	0.10	0.00
Fe_2O_3^*	41.85	43.28	44.52	44.72	45.00	34.87	38.73
Al_2O_3	3.19	2.32	1.50	1.49	1.78	6.44	5.61
P_2O_5	33.32	33.36	33.33	33.46	33.98	31.97	33.79
H_2O^{**}	9.74	9.76	9.78	9.75	9.10	10.02	10.02
total	96.98	97.64	98.12	98.26	95.78	94.37	97.71
Na	0.334	0.354	0.289	0.389	0.186	0.444	0.350
Ca	0.127	0.134	0.152	0.098	0.089	0.143	0.147
ΣA	0.461	0.488	0.440	0.487	0.275	0.587	0.497
Fe^{2+}	0.807	0.799	0.814	0.799	0.538	1.053	0.852
Mg	0.006	0.000	0.015	0.000	0.000	0.022	0.000
ΣB	0.813	0.799	0.829	0.799	0.538	1.075	0.852
Fe^{3+}	4.467	4.613	4.749	4.752	4.708	3.878	4.075
Al	0.533	0.387	0.251	0.248	0.292	1.122	0.925
ΣC	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
P	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
OH	5.213	5.220	5.249	5.184	4.441	5.879	5.348
H_2O	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000

Mean - průměr šesti bodových analýz; * uvedené obsahy FeO a Fe_2O_3 byly rozpočteny z celkového stanoveného Fe na základě předpokladu výhradního zastoupení Fe^{2+} v B-pozici a Fe^{3+} v C-pozici obecného vzorce, a zároveň plného obsazení C-pozice Fe^{3+} a Al; ** H_2O - počítáno na bázi teoretického obsahu dvou molekul v natrodufrénitu a vyrovnání nábojových bilancí; koeficienty empirického vzorce počítány na bázi $\text{P} = 4$ *apfu*.



Obr. 16 Koncentrický agregát natrodufrénitu z Třenic, tmavší zóny jsou bohatší Al. Šířka záběru 1.5 mm, BSE foto Z. Dolníček.

na velmi malá chemická variabilita (tab. 10). Pozice *D* je dominantně obsazena Ca s výrazně zvýšenými obsahy Sr (goyazitové komponenty; do 0.16 *apfu*) a Ba (gorceixitové komponenty; do 0.15 *apfu*). Dále byly v této pozici zjištěny minoritní příměsi K a Ce (do 0.01 *apfu*). V pozici *D* dominuje Al s malou příměsí Fe³⁺ (do 0.02 *apfu*). V tetraedrické pozici *T* byly vedle dominantního P zjištěny zvýšené obsahy S (do 0.12 *apfu*). Empirický vzorec crandallitu z Třenic lze na bázi P + S = 2 *apfu* (průměr 11 bodových analýz) vyjádřit jako: $(\text{Ca}_{0.79}\text{Ba}_{0.11}\text{Sr}_{0.11})_{\Sigma 1.01}(\text{Al}_{2.96}\text{Fe}^{3+}_{0.02})_{\Sigma 2.98}[(\text{PO}_4)_{4/0.91}(\text{SO}_4)_{4/0.09}]_{\Sigma 1.00}(\text{PO}_3\text{OH})_{1.00}(\text{OH})_{7.06}$.

Závěr

Studium historických ukázek i soudobých vzorků z třenickeho lomu rozšířilo dosavadní informace o zdejší fosfátové mineralizaci. Nově zde byly zjištěny minerály crandallit, natrodufrénit a beraunit. U beraunitu bylo pomocí Mössbauerovy spektroskopie prokázáno výlučné zastoupení trojvalentního Fe, což odpovídá nové definici tohoto minerálu (Vrtiška et al. 2022a).

Původ fosforu pro vznik fosfátů v ordovických drobách je dle Ulricha (1929) zcela jistě v organických zbytcích, především brachiopodů, které jsou velmi hojné

Tabulka 8 Rentgenová prášková data crandallitu z Třenic

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>
1	0	1	5.667	67	5.677	0	2	4	2.4314	4	2.4261	2	2	0	1.7491	33	1.7499
0	0	3	5.369	8	5.397	2	1	1	2.2664	6	2.2686	1	3	1	1.6744	1	1.6723
0	1	2	4.843	10	4.852	1	2	2	2.2047	20	2.2046	3	1	2	1.6446	2	1.6461
1	1	0	3.495	56	3.500	1	0	7	2.1587	13	2.1609	2	1	7	1.6263	1	1.6277
0	2	1	2.974	40	2.979	3	0	0	2.0243	<1	2.0206	1	1	9	1.5971	2	1.5999
1	1	3	2.936	100	2.936	2	1	4	1.9989	<1	1.9939	1	0	10	1.5685	2	1.5642
2	0	2	2.837	1	2.839	3	0	3	1.8925	34	1.8923	1	3	4	1.5515	2	1.5526
0	0	6	2.695	3	2.698												

Tabulka 9 Parametry základní cely crandallitu pro trigonální prostorovou grupu *R-3m*

	tato práce	Blount (1974)
<i>a</i> [Å]	7.001(3)	7.005
<i>c</i> [Å]	16.1903(8)	16.192
<i>V</i> [Å ³]	687.0(5)	688.1

Tabulka 10 Chemické složení crandallitu z Třenic (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
K ₂ O	0.03	0.07	0.00	0.06	0.05	0.04	0.00	0.00	0.03	0.03	0.00	0.00
CaO	9.92	11.37	10.67	11.08	9.73	10.14	8.99	9.25	10.29	8.89	9.63	9.11
BaO	3.89	3.65	3.46	4.03	2.87	3.50	5.00	3.72	3.41	4.14	4.14	4.91
SrO	2.60	2.49	2.52	2.31	2.27	2.38	3.64	2.81	2.14	2.47	2.63	2.90
Ce ₂ O ₃	0.07	0.13	0.20	0.22	0.11	0.05	0.04	0.00	0.04	0.00	0.00	0.02
Al ₂ O ₃	33.68	34.58	32.64	33.77	34.58	32.42	32.52	32.92	36.17	33.17	33.10	34.58
Fe ₂ O ₃	0.34	0.52	0.20	0.44	0.40	0.40	0.40	0.22	0.26	0.26	0.32	0.34
P ₂ O ₅	30.25	32.81	31.96	32.89	29.56	29.65	28.69	28.74	30.18	29.44	29.06	29.79
SO ₃	1.64	1.68	1.66	1.67	1.80	1.27	2.07	1.64	1.40	1.27	1.85	1.69
H ₂ O*	14.20	14.52	13.37	13.98	14.63	13.73	13.96	13.93	15.52	13.82	14.09	14.69
total	96.62	101.82	96.68	100.45	96.00	93.58	95.31	93.23	99.44	93.48	94.83	98.03
K	0.002	0.006	0.000	0.005	0.005	0.004	0.000	0.000	0.003	0.003	0.000	0.000
Ca	0.792	0.839	0.808	0.816	0.791	0.834	0.745	0.775	0.829	0.736	0.794	0.737
Ba	0.114	0.099	0.096	0.109	0.085	0.105	0.152	0.114	0.100	0.125	0.125	0.145
Sr	0.112	0.099	0.103	0.092	0.100	0.106	0.163	0.127	0.093	0.111	0.117	0.127
Ce	0.002	0.003	0.005	0.006	0.003	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001
Σ <i>D</i>	1.023	1.046	1.012	1.027	0.983	1.051	1.062	1.017	1.027	0.975	1.036	1.010
Al	2.958	2.807	2.718	2.736	3.090	2.933	2.966	3.036	3.205	3.022	3.002	3.077
Fe	0.017	0.024	0.009	0.020	0.020	0.020	0.020	0.011	0.013	0.013	0.016	0.017
Σ <i>G</i>	2.974	2.831	2.728	2.756	3.110	2.953	2.987	3.047	3.218	3.034	3.018	3.094
P	1.908	1.913	1.912	1.914	1.898	1.927	1.880	1.904	1.921	1.926	1.893	1.904
S	0.092	0.087	0.088	0.086	0.102	0.073	0.120	0.096	0.079	0.074	0.107	0.096
Σ <i>T</i>	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
OH	7.060	6.669	6.300	6.408	7.398	7.031	7.204	7.271	7.784	7.124	7.234	7.399

Mean - průměr 11 bodových analýz; *H₂O - počítána na základě vyrovnání nábojových bilancí; koeficienty empirického vzorce počítány na bázi P + S = 2 *apfu*.

zastoupeny v krušnohorských vrstvách (Klouček 1926). Dle Ulricha (1929) se však nejprve jednalo o *kolofanit* (kryptokrystalický apatit), který ve svrchních vrstvách ordoviku prokázali Slavíková a Slavík (1917-1918), a který je relativně dobře rozpustný. Ionty PO_4^{3-} pak mohly reagovat s Fe a Al uvolněnými během alterace kambriických bazických vyvřelin tvořících podle Kettnera (1916) hlavní detritickou složku sedimentů nejspodnějšího ordoviku této části Barrandienu.

Poděkování

Milou povinností autorů je poděkovat Mgr. Radku Škodovi Ph.D. za zhotovení mikrosondových analýz a Borisi Pralovskému za poskytnutí studijních vzorků. Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2024-2028/1.II.b, 00023272).

Literatura

- BLOUNT A (1974) The crystal structure of crandallite. *Am Mineral* 59: 41-47
- BOŘICKÝ E (1867) Dufrenit, Beraunit, und Kakoxen von der Grube Hrbek bei St. Benigna in Böhmen. Ein Beitrag zur Entwicklungsgeschichte der Eisenphosphate. *Sitz Akad Wiss, Math-Naturwiss* 56: 6-18
- BOŘICKÝ E (1869a) Zur Entwicklungsgeschichte der in dem Schichtencomplex der silurischen Eisensteinlager Böhmen's vorkommenden Minerale. *Sitz Akad Wiss, Math-Naturwiss* 59: 589-620
- BOŘICKÝ E (1869b) O nerostech v pásmu železných rud silurských se objevujících. *Živa* 2(3): 22
- BOŘICKÝ E (1869c) Krušná Hora-Schichten. *Sitzungsber Königl Böhm Ges Wiss Prag* 1: 29-38
- BOŘICKÝ E (1871) Verzeichniss der in dem Schichten-complexe der silurischen Eisensteinlager Böhmens vorkommenden Minerale. *Lotos* 21: 155-165
- BOŘICKÝ E (1873) Ueber die Verbreitung des Kali und der Phosphorsäure in den Gesteinen Böhmens, über die chemische Zusammensetzung der letzteren und ihre Verwendbarkeit zu agronomischen Zwecken. *Archiv f naturwissenschaftliche Landesdurchforschung von Böhmen* 2: 1-57
- BREITHAUP T A (1840) Beraunit, ein neues Glied der Phyllit-Ordnung. *J Prakt Chem* 20: 66-67
- BREITHAUP T A (1841) Beraunit. *Vollständige Handbuch der Mineralogie*, p. 136
- ČERNÝ P, ČERNÝ P, VRTIŠKA L, MALÍKOVÁ R, EXNAR P (2015) Jarosit a doprovodné minerály z opuštěného lomu Milina u Zaječova (Česká republika). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz. (Praha)* 23(2): 242-246
- ČERNÝ P, ČERNÝ P, VRTIŠKA L (2018) Fosfáty okolí Komárova u Hořovic. *Minerál* 26(5): 395-411
- FONTAN F, PILLARD F, PERMINGEAT F (1982) La natrodufrénite $(\text{Na}, \square)(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_5(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, une nouvelle espèce minérale du groupe de la dufrénite. *Bull Minéral* 105: 321-326
- GORDON SG (1925) Mineralogical notes 1-10. *Proc Acad Nat Sci, Philadelphia*: 1-13
- CHLUPÁČ I, HAVLÍČEK V, KRÍŽ J, KUKAL Z, ŠTORCH P (1992) Paleozoikum Barrandienu (kambrium - devon). *Vydavatelství ČGÚ Praha*
- CHUKANOV NV, AKSENOV SM, RASTSVETAeva RK, SCHÄFER C, PEKOV IV, BELAKOVSKIY DI, SCHOLZ R, DE OLIVEIRA LCA, BRITVIN SN (2017) Eleonorite, $\text{Fe}^{3+}_6(\text{PO}_4)_4\text{O}(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: validation as a mineral species and new data. *Mineral Mag* 81: 61-76
- KETTNER R (1916) Příspěvek k petrografii vrstev krušnohorských (d 1a), část 1. *Rozpr II. Tř Čes Akad Věd a Umění* 25(16): 1-33
- KLOUČEK C (1926) O fauně vrstev krušnohorských - d. Věst stát geol úst 2: 190-196
- KRATOCHVÍL J (1963) Topografická mineralogie Čech VI (S-T). *Heslo: Třenice*: 419-422, NČSAV Praha
- 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
- MOORE PB (1970) Crystal chemistry of the basic iron phosphates. *Am Mineral* 55: 135-169
- PONFIKL EJ (1827) *Vollständiger Umriss einer statistischen Topographie des Königreichs Böhmen* 2: 101. Prag
- POUCHOU JL, PICHOR F (1985) "PAP" (φρZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Micro-beam Analysis* (J. T. Armstrong, ed.): 104-106, San Francisco Press, San Francisco
- 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* 14-15: 116-125
- SEJKORA J, CÍCHA J, JEBAVÁ I (2011) Minerální asociace fosfátů z Čížové u Písku (Česká republika). *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz* 19(1): 1-26
- SLAVÍKOVÁ L, SLAVÍK F (1917-1918) Studie o železných rudách českého spodního siluru. *Rozpr Čes ak tř II* 26
- SMITH DK, ROBERTS AC, BAYLISS P, LIEBAU F (1998) A systematic approach to general and structure-type formulas for minerals and other inorganic phases. *Am Mineral* 83: 126-132
- TVRDÝ J (2023) Revision of the beraunite group minerals and related phosphates. *Disertační práce PŘF MU Brno*. 1-124
- TVRDÝ J, PLÁŠIL J, SEJKORA J, ŠKODA R, VRTIŠKA L, DOLNÍČEK Z, PETR M, VESELOVSKÝ F (2022) Ferrobearunite, $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_5(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a mixed-valence iron member of the beraunite series, from the Gravel Hill mine, Perranzabuloe, Cornwall, England. *Mineral Mag* 86(3): 363-372
- ULRICH F (1929) Variscit a barrandit z Třenic u Zbiroha. *Rozpr II. Tř Čes Akad Věd a Umění* 39(17): 1-13
- VRTIŠKA L, SEJKORA J, MALÍKOVÁ R, KADLEC T (2017) Revize a nové nálezy fosfátů na historickém nalezišti Černovice u Tábora (Česká republika). *Bull Mineral Petrolog* 25(2): 277-305
- VRTIŠKA L, SEJKORA J, MALÍKOVÁ R (2019) Studium sekundárních fosfátů s allanpringitem a tvrdýtem z opuštěného ložiska železných rud Krušná hora u Berouna (Česká republika). *Bull Mineral Petrolog* 27(2): 231-246
- VRTIŠKA L, ZEMEK V, MALÍKOVÁ R (2020) Vzácný allanpringit - produkt alterace fluorwavellitu z lomu Milina u Zaječova (Česká republika). *Bull Mineral Petrolog* 28(1): 126-131

- VRTIŠKA L, TVRDÝ J, PLÁŠIL J, SEJKORA J, ŠKODA R, CHUKANOV NV, MASSANEK A, FILIP J, DOLNÍČEK Z, VESELOVSKÝ F (2022a) Redefinition of beraunite, $\text{Fe}^{3+}_6(\text{PO}_4)_4\text{O}(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and discreditation of the name eleonorite: a re-investigation of type material from the Hrbek Mine (Czech Republic). *Eur J Mineral* 34: 223-238
- VRTIŠKA L, MALÍKOVÁ R, DOLNÍČEK Z, SEJKORA J (2022b) Natrodufrénit z Vlastkovce u Slavonic, Morava, Česká republika. *Acta Mus Moraviae, Sci geol* 107(2): 145-154
- ZEPHAROVICH MVR (1867) Barrandit von Cerhovic und Sphärit von Zaječov. *Sitz Akad Wiss math-naturwiss* 56: 19-47
- ZEPHAROVICH MVR (1873) *Mineralogisches Lexicon für das Kaiserthum Österreich*, 2. Band. Wien.
- ŽÁK T, JIRÁSKOVÁ Y (2006) CONFIT: Mössbauer spectra fitting program. *Surface and Interface Analysis* 38: 710-714