MASARYKOVA UNIVERZITA V BRNĚ PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

Ústav geologických věd



Minerální asociace a chemické složení wavellitu

Bakalářská práce

Jakub Haifler

Vedoucí bakalářské práce: profesor RNDr. Milan Novák, CSc.

BRNO 2011

© 2011

Jakub Haifler

Všechna práva vyhrazena.

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Jakub Haifler
Název bakalářské práce:	Minerální asociace a chemické složení wavellitu
Název v angličtině:	Mineral assemblages and chemical composition of wavellite
Studijní program:	Geologie, bakalářský studijní program
Studijní obor:	Geologie
Vedoucí bakalářské práce:	prof. RNDr. Milan Novák, CSc.
Rok obhajoby:	2011

Anotace:

Předkládaná práce obsahuje přehled dosavadních poznatků o krystalochemii a minerálních asociacích wavellitu z nejznámějších nalezišť ve světě a v ČR. Její praktická část je věnována dosud podrobně nestudované asociaci wavellitu na lokalitě Třenická hora reprezentující také další lokality Barrandienu s podobnou puklinovou mineralizací. Chemismus nalezených minerálů (wavellit a řada variscit-strengit), zjištěný pomocí elektronové mikrosondy, je poměrně jednoduchý – proměnlivý je zejména obsah Al a Fe. Podle petrografie horniny a texturních vztahů se zdá, že hypotézy o původu fosforu uváděné dosud v literatuře nejsou pravděpodobně správné. Na rozdíl od jiných genetických typů wavellitové mineralizace, vázaných často na velké zásoby apatitu, v tomto případě není zřejmě zdroj fosforu lokální.

Abstract:

The presented work contains a review of existing knowledge dealing with crystallography, chemistry and mineral assemblages of wavellite from the most known localities over the world and in the Czech republic. The practical part of the work is devoted to a mineral assemblage of wavellite on Třenická hill that represents also another localities of Barrandian with a similar fissure mineralization and that has not been fully studied yet. The chemistry of found minerals (wavellite, variscit-strengit serie), that was detected by the electron microanalysis, is quite simple – the content of Al and Fe is mainly variable. According to the petrography and the textural relationships it seems, that hypotheses about the origin of phosphorus, that have been published till this time, are not right. In this cause the source of phosphorus is not likely local, which is in contrast with different genetic types of wavellite mineralisation that are oftenly connected with big reserves of apatite.

Klíčová slova: wavellit, variscit, strengit, třenické souvrství, puklinová mineralizace, ložiska fosfátů

Keywords: wavellite, variscite, strengite, Třenice Formation, fissure minerals, phosphate deposits

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně pod vedením prof. RNDr. Milana Nováka, CSc. Veškerou literaturu a prameny, z nichž jsem při přípravě práce čerpal, řádně cituji a uvádím v seznamu použité literatury.

Souhlasím se zapůjčováním práce v knihovně.

.....

Jakub Haifler

Rád bych poděkoval svému školiteli prof. RNDr. Milanu Novákovi, CSc. za velkou ochotu a cenné připomínky k obsahu i formě práce. Dále děkuji panu Jiřímu Povolnému za zhotovení výbrusů, Mgr. Petru Gadasovi za provedenou analýzu na elektronové mikrosondě, paní Libuši Plchové za pomoc při pořizování snímků na polarizačním mikroskopu, RNDr. Václavu Vávrovi, Ph.D. za pomoc při identifikaci zrn ve výbrusech a doc. Ing. Jiřímu Faimonovi, Dr. za pomoc s termodynamickými výpočty, které nebyly nakonec v práci použity.

1. Obsah

1.	Obsah	7
2.	Úvod	8
3.	Chemické složení wavellitu	8
4.	Morfologie wavellitu	9
5.	Krystalová struktura wavellitu	10
6.	Výskyt wavellitu	12
7.	Minerální asociace wavellitu v Českém masivu	13
8.	Minerální asociace wavellitu v prostředí ložisek fosforitů	14
9.	Minerální asociace wavellitu v uhlíkatých sedimentárních a metamorfovaných sedimentární horninách	ch 15
10.	Horniny třenického souvrství	15
11.	Současný stav lokality Třenická hora	16
12.	Studium lokality v minulosti	17
13.	Metodika práce	17
14.	Petrografie horniny	18
15.	Mineralogie fosfátů	19
16.	Chemismus studovaných fází	22
17.	Diskuze	26
18.	Závěr	28
19.	Literatura	29
20.	Příloha – přehled minerálů zmíněných v textu doprovázejících wavellit	31

2. Úvod

Wavellit je minerál, který je popsán z fosfátových ložisek (Senegal, Florida) nebo puklin různých sedimentárních hornin (grafitické břidlice, kvarcity, arkózy a droby) nebo z pegmatitů. V Českém masivu je znám z moldanubických kvarcitů, rul a pegmatitů, z greisenu (Krásno) a z puklin barrandienských sedimentárních hornin.

Dosud o něm nebylo publikováno mnoho studií a především z posledního desetiletí nejsou prakticky žádné práce k dispozici.

Třenická hora je klasická lokalita, která je z encyklopedií a atlasů minerálů (Korbel a Novák, 2007; Bernard *et al.*, 1992) a rozsáhlejších prací systematické mineralogie (Anthony *et al.*, 2000; Gaines *et al.*, 1997) dobře známá právě jako naleziště wavellitu. Přestože hypotézy o původu fosfátové mineralizace zdejších puklin se v některých atlasech a regionálně či historicky geologicky zaměřených publikacích (Bernard *et al.*, 1992; Chupáč *et al.* 2002) objevují, podrobné studium zatím nikdo neprovedl. Právě proto je tato práce věnována studiu puklinové mineralizace na Třenické hoře včetně diskuze možné geneze a porovnání zjištěných dat s dostupnými informacemi o minerálních asociacích wavellitu z jiných lokalit ČR i ze světa.

3. Chemické složení wavellitu

Wavellit má chemický vzorec Al₃(PO₄)₂(OH, F)₃ · 5 H₂O. Strukturní pozici Al³⁺ často obsazuje Fe³⁺, V³⁺, Cr³⁺, méně také dvojmocné kationy Ca a Mg a Ti⁴⁺. V aniontové části vzorce se kromě P⁵⁺ objevuje V⁵⁺, nebo Si⁴⁺, většinou maximálně v prvních jednotkách procent. Podle Fostera a Schallera (1966) je přítomnost oxidů vanadu spjata se zbarvením minerálu – většinou do odstínů modré, zelené nebo žluté. Variabilita obsahu vanadu a poměrů jeho jednotlivých oxidů (V₂O₃, V₂O₄, V₂O₅) odpovídá různým barevným odstínům. Také čeští autoři (Bouška a Povondra, 1968; Bouška *et al.*, 1969; Sejkora *et al.*, 1999) zjistili, že vanad a trojmocné železo jsou hlavními barvícími prvky moldanubických wavellitů. Obsah oxidů vanadu je zde i kolem 1-5 hm. %. Bohužel neexistují prakticky žádná moderní data o chemickém složení wavellitu, kde jsou stanoveny také lehké prvky včetně H.

4. Morfologie wavellitu

Jehlicovité krystaly wavellitu jsou vzácné (Gaines et al., 1997; Bernard *et al.*, 1992) (Obr. 1). Minerál tvoří především hvězdicovité nebo kulovité agregáty s radiálním uspořádáním jehlic (Obr. 2), jindy povlaky (Obr. 3) a méně často krápníčky. Agregáty jsou bezbarvé, bílé, nazelenalé, nažloutlé modrozelené až modré – v závislosti zejména na obsahu V a Fe³⁺ (Foster a Schaller, 1966). V rovině (110) vykazuje wavellit dokonalou štěpnost, v rovinách (101) a (001) dobrou štěpnost (Araki a Zoltai, 1968). Lesk je skelný až perleťový, vryp je bílý. Hustota je 2,36 g/cm³. Wavellit může být slabě pleochroický – X = nazelenalý, Z = nažloutlý. (Anthony *et al.*, 2000). Podle Fostera a Schallera (1966) jimi studované barevné wavellity měly neobvykle silný pleochroismus. Rovněž podle Boušky et al. (1969) mohou být barevné moldanubické wavellity i výrazně pleochroické.



Obr. 1 – Jehlicovité krystaly wavellitu jsou vzácné. Délka jehlic asi 3 mm. Lokalita Iron Monarch open cut, Austrálie. Foto Steve Stuart, 2010.



Obr. 2 – Paprsčitě uspořádané jehlice wavellitu tvořící hvězdicovité agregáty. Průměr agregátů 5-10 mm. Lokalita Třenická hora, ČR. Foto Marek Patus, 2008.



Obr. 3 – Povlaky wavellitu na třenických arkózách. Šířka asi 10 cm. Lokalita Třenická hora u Cerhovic. Foto Jakub Haifler, 2010.

5. Krystalová struktura wavellitu

Wavellit je rombický minerál. Detailní popis krystalové struktury publikovali Araki a Zoltai (1966).

Ve struktuře existují dvě různé oktaedrické pozice kationtu Al^{3+} . První (Al(1)) váže 2 ionty OH⁻, 2 molekuly H₂O a 2 ionty O²⁻. Druhý (Al(2)) váže 3 ionty O²⁻, 2 ionty OH⁻ a 1 molekulu H₂O. Kationy fosforu (P⁵⁺) tvoří koordinační tetraedry s ionty O²⁻ ve vrcholech (Obr. 4).



Obr. 4 – Krystalová struktura wavellitu. Oktaedrické pozice kationtů hliníku Al(1) a Al(2). Tetraedrické pozice kationtů fosforu P. Upraveno podle Barthelmy, D. (2010).

Oktaedry Al^{3+} spojené sdílenými ionty OH^- tvoří řetězce paralelní s krystalografickou osou *c*. Tyto pevné řetězce oktaedrů jsou patrně příčinou jehlicovitého habitu krystalů. Oba druhy oktaedrů jsou spojeny skrze tetraedry sdílenými kyslíky (Obr. 5).



Obr. 5- Krystalová struktura wavellitu. Řetězce oktaedrů s centrálním kationtem hliníku paralelní s krystalografickou osou *c*. Upraveno podle Barthelmy, D. (2010).

Molekuly H₂O jsou rozmístěny v kanálech paralelních s osou *c*. Rovina (110) prochází kanály, které způsobují dokonalou štěpnost v jejím směru (Obr. 6). Podobně je minerál dobře štěpný také podle rovin (101) a (001).



Obr. 6 – Krystalová struktura wavellitu. Kanály s molekulami vody paralelní s krystalografickou osou *c* (na obrázku směr předo-zadní). Rovina štěpnosti (110). Upraveno podle Barthelmy, D. (2010).

6. Výskyt wavellitu

Wavellit většinou vzniká z nízce teplotních hydrotermálních roztoků a vyskytuje se zejména na puklinách některých sedimentárních a metamorfovaných hornin. Často je také sekundární, ale přímé zatlačování jiných minerálů je vzácné. V horninovém prostředí Českého masivu jde jednak o pukliny metamorfovaných hornin moldanubika – grafitické kvarcity a ruly v Černovicích u Tábora, grafitické ruly s žílami pegmatitů a aplitů z Kolodějí nad Lužnicí a pukliny kaolinizovaného pegmatitu v Řehořově u Jihlavy. Druhým typem jsou pukliny v barrandienských sedimentech, zejména v arkózách nebo drobách ve Třenicích, na Mílině, ve Zbiroze, Rokycanech atd.

Odlišný je původ wavellitu jako jedné ze sekundárních fází pestré mineralizace greisenového Hubertova pně v Krásnu. Podobně také v Cornwallu (VB) a Bolívii.

Wawellit je častým produktem při vyloužení fosforitových ložisek podzemními vodami, jak je tomu např. na Thies Plateau v západním Senegalu nebo Bone Valley na centrální Floridě. V Lahn-Dill v Německu vzniká při interakci fosforu z guana s okolními horninami. Není vždy jasné, ve kterých případech je wavellit sekundární a ve kterých pozdně nízce-teplotně hydrotermální minerál.

7. Minerální asociace wavellitu v Českém masivu

Asociací fosfátových minerálů greisenového Huberova pně se zabývali např. Sejkora *et al.* (2006). Primárními minerály jsou podle nich **fluorapatit 1** a **triplit** (vzorce minerálů zmíněných v textu jsou v Příloze). Greisenizací došlo k přeměně na **fluorapatit 2** a mladší **isokit**. Hydrotermální procesy následně podle autorů zapříčinily vznik sekundárních fosfátů v křemenné hlušině. Jsou to minerály skupiny **tyrkysu**, **fluorapatit 3**, **crandallit**, **goyazit**, **waylandit**, **fluellit**, **wavellit**, **vivianit**.

Minerální asociace na grafitických kvarcitech a rulách moldanubika je poněkud chudší. Na lokalitě Koloděje nad Lužnicí se na puklinách grafitických rul a na kontaktu ruly s pegmatitem objevují žilky **wavellitu** a **variscitu** (Bouška a Povondra, 1968). Obvykle jsou oddělené, méně často jsou ve vzájemném kontaktu. V takovém případě je variscit mladší fází – jeho ledvinité agregáty narůstají na paprsčitě uspořádané jehlice wavellitu. Variscit je prorostlý **křemenem** a **opálovou** hmotou. Oba fosfáty lze dobře barevně odlišit – variscit je trávově zelený, čerstvý wavellit je tmavě modrý. Oba minerály zvětrávají na bílo-šedou hmotu složenou ze směsi **křemene** a **opálu** převažujícími nad **montmorillonitem**, **kaolinitem** a zbytky původních minerálů. Na povrchu se objevují **povlaky limonitu**.

Podle Sejkory *et al.* (1999) vznikly pukliny v grafitických kvarcitech a rulách v západomoravském moldanubiku křehkou deformací při nízkých teplotách a tlacích, která okolní sillimanit-biotitické pararuly neporušila. Nejčastěji jsou vyplněny **křemenem**, vzácně **křišťálem**. Někdy se v centru žilek objevují žilky **wavellitu**, jindy wavellit narůstá přímo na horninu. Pokud mají wavellity syté zbarvení, bývají barevně zonální. **Variscit** se v horninách objevuje většinou bez prostorového vztahu k wavellitu, zřídka na něj narůstá. Nejmladšími produkty zvětrávání grafitických kvarcitů jsou **nontronit, kaolinit, psilomelan, alofán, opál, sádrovec, hematit** a **jarosit**. Původ fosforu zde není objasněn. Diskutován je jeho možný původ z grafitu, z apatitu nebo jeho uvolnění z živců.

Asociaci wavellitu v grafitických horninách moldanubika lze snad přirovnat k asociaci v chemicky podobných horninách např. v Nuba Mts. v Súdánu (kap. 9). Nicméně v případě lokalit moldanubika je v případě přímého kontaktu variscitu a wavellitu mladší fází variscit, zatímco v Súdánu vzniká nejprve variscit a až následně wavellit (Dill *et al.*, 1991).

8. Minerální asociace wavellitu v prostředí ložisek fosforitů

Na ložisku Bone Valley Formation, centrální Florida vzniká **wavellit** vyloužením fosfátonosných písků a jílů jako sférolity velikosti kolem 1 cm nebo jako pojivo fosfátových nodulí společně s pseudowavellitem (neboli **crandallitem**) (Bergendahl, 1955).

Profil v Bone Valley je stavbou podobný typickým lateritickým profilům v Indii (Altschuler *et al.* 1970). Na bázi je **karbonát-fluorapatit** (neboli **francolit**) a jíl, ve středních partiích se objevují **crandallit** a **millisit**. V nejvyšší partii tvoří **wavellit** pojivo křemenného písku, euhedrální drůzy, výplně žilek a sférolity.

Konkrétnější data publikovali Viellard *et al.* (1979) pro ložisko Lam-Lam v oblasti Thies Plateau na západě Senegalu. Jde o lateritické zvětrávací profily vápnitých fosforitů a jílovitých a prachovitých sedimentů. Podle jednotlivých horizontů rozlišují dvě minerální sekvence.

montmorillonit \rightarrow kaolinit

karbonát-fluorapatit \rightarrow millisit \rightarrow crandallit \rightarrow wavellit

V některých profilech millisit chybí a v blízkosti wavelitu se objevuje augelit.

karbonát-fluorapatit \rightarrow crandallit \rightarrow wavellit \rightarrow augelit

Pokročilejší fáze zvětrání kaolinitu a Al-fosfátů na Thies Plateau místy vede až ke **gibbsitu**. V podobném horninovém prostředí v Ghaně chybí v sekvenci millisit a mezi crandallitem a wavellitem vystupuje **variscit**. Dill (2000) interpretoval podmínky na Thies Plateau jako intenzivní zvětrávání, při kterém dochází předně k významnému odnosu Ca, meteorická fluida se stávají kyselejší a totálně přeměňují apatit. Produkty zvětrávání závisí na množství amorfního Al(OH)₃. Nižší aktivita Ca se projevuje krystalizací wavellitu a **crandallitu**, vyšší aktivita vznikem **montgomeryitu** (Nriagu, 1976).

Méně intenzivní zvětrávání se v takovém systému projevuje pouze zčervenáním fosforitů, vnitrokrystalických změnách – ubývá množství CO₂ v hornině, dochází k významnému ochuzení apatitu o F, Ca, Na a Sr. Původní asociace – jílové minerály, křemen, vápnité minerály a apatit jsou stabilní při neutrálních podmínkách (Dill, 2000).

9. Minerální asociace wavellitu v uhlíkatých sedimentárních a metamorfovaných sedimentárních horninách

Zlomové zóny prekambrických grafitických břidlic v Nuba Mts., Sudán, studovaných Dillem *et al.* (1991), obsahují v malé míře minerály série **woodhauseit – crandallit** s významným obsahem U a REE. Hojnější jsou **wavellit, variscit** a minerály **skupiny tyrkysu**. Okolní hornina obsahuje **disulfidy železa (pyrit a markazit)** a organickou hmotu, místy **sulfidy obecných kovů** a koncentrace uranu. Rozptýlené čočky jsou tvořeny **fluorapatitem**.

Disulfidy železa oxidují za vzniku goethitu a kyseliny sírové, která prudce snižuje pH.

2 FeS₂ + 7,5 O₂ + 7 H₂O
$$\rightarrow$$
 goethit + 8 H⁺ + 4 SO₄²⁻

Z fylosilikátů a fosfátů se uvolňuje amorfní $Al(OH)_3$ a HPO_4^{2-} , které reagují za vzniku variscitu.

$$Al(OH)_3 + HPO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow variscit + H_2O$$

Ještě kyselejší fluida a dostatek HPO4²⁻ a Al(OH)3 způsobí vysrážení wavellitu.

Pro velmi malý obsah vápníku v hornině se pouze výjimečně objevují fosfáty a sulfáty vápníku.

10. Horniny třenického souvrství

Sedimentace třenického souvrství probíhala v podmínkách mělkého a úzkého moře, které transgredovalo na Český masiv v tremadoku. Horninami jsou zde především jemnozrnné až hrubozrnné šedo-zelené, místy nafialovělé droby, jemnozrnné slepence a vložky kvarcitů (Chlupáč *et al.*, 2002). Písčitá frakce, pocházející zejména z ryolitových až andezitových vyvřelin staršího křivoklátsko-rokycanského komplexu, tvoří většinu zdrojového materiálu převládající nad materiálem proterozoika. (Kukal, 1963).

Podle Havlíčka a Šnajdra (1956) jde o lokální klastický materiál – uvolněný abrazí pobřeží, krátkými periodickými toky, skluzy a bahnotoky, který tedy není přeplaven toky ze vzdálenějších částí pevniny. Výškový rozdíl mezi zdrojovou oblastí a akumulačním prostředím byl značný, podobný materiál tvoří totiž také nadložní klabavské souvrství. Podle studia zaoblení zrn jde o materiál vzniklý z jednoho nebo několika málo podobných zdrojů (Kukal, 1963). Z akcesorických minerálů jsou v třenickém souvrství zastoupeny zirkon, rutil a turmalín. Ve velmi malém množství pod 1% ze všech akcesorií pak granát, staurolit a epidot. Apatit, který je jinde častým zdrojem fosforu pro sekundární minerály, zde vystupuje velice ojediněle. (Kukal, 1963).

Třenické souvrství definoval Kettner (1916), tehdy jako tzv. třenické vrstvy. Na bázi lokality Třenická hora (Obr. 7) (někdy taky zvané Cerhovická hora) popisuje hrubozrnné křemenné pískovce a slepence. Dále pak několik vrstev drob zeleno-šedé nebo hnědo-fialové barvy s žilkami wavellitu na puklinách. Mezi vrstvami se objevují polohy silicitů. Vrchol Třenické hory tvoří mocná lavice šedo-hnědých silicitů.



Obr. 7 – Geologická situace v okolí lokality Třenická hora. Upraveno podle Česká geologická služba (2011).

11. Současný stav lokality Třenická hora

Geologická lokalita Třenická hora leží přibližně 200 m západně od obce Třenice. Jde o bývalý lom na stavební kámen. Jižní část lomu je zavezena a zůstala zde odhalena pouze vrchní část skalní stěny. O několik desítek metrů severněji leží etáž bývalého lomu obklopená skalní stěnou ze S a SZ. Tato část lomu je prakticky zcela pokryta lesním porostem. Skalní odkryvy jsou tvořeny zejména fialovými nebo šedo-zelenými psamitickými horninami. V hornině jsou dobře patrné systémy puklin vyplněných fosfátovými žilkami (Obr. 8).



Obr. 8 – Pravidelný systém žil s fosfátovou výplní. Foto Jakub Haifler, 2010.

Délka žil bývá okolo 10 – 15 cm, jejich mocnost maximálně několik mm. Většinou jde o jednoduché žilky, méně často žilníky – soustavu více spojených žilek.

12. Studium lokality v minulosti

Přestože je Třenická hora klasickou mineralogickou lokalitou, uváděnou velmi často zejména v atlasech minerálů a mineralogických encyklopediích jako jedno z nejznámějších nalezišť puklinové mineralizace wavellitu, variscitu a dalších minerálů, postrádá novodobé geologické studium. Prakticky jedinou charakteristiku lokality provedl Kettner (1916). Jde o petrografické studium a autor tehdy definoval třenické vrstvy.

V literatuře se o vzniku třenických wavellitů objevuje několik hypotéz - např. alterace schránek ramenonožců (Chlupáč *et al.*, 2002), diagenetický nerost (Bernard *et al.*, 1992), nicméně studium těchto minerálů nebylo dosud provedeno ani na Třenické hoře ani na jiných lokalitách barrandienského ordoviku.

13. Metodika práce

Vlastní studium mineralizace puklin třenických hornin zahrnuje několik částí. Terénní práce proběhla v říjnu 2010, kdy byla provedena fotografická dokumentace lokality a odběr

několika vzorků z odkryvu a ze suti pod skalní stěnou. Fotografická dokumentace byla ještě doplněna při návštěvě lokality v březnu 2011.

Z vybraných vzorků byly zhotoveny panem Jiřím Povolným, technikem ÚGV PřF MU Brno, výbrusy ke studiu v polarizačním mikroskopu a k analýze na eletronové mikrosondě. Při studiu v polarizačním mikroskopu bylo popsáno minerální složení hornin a prostorových vztahů zrn horniny a fosfátové výplně žíly.

Laboratorní analýza byla provedena analytikem Mgr. Petrem Gadasem na elektronové mikrosondě CAMECA SX 100 na společném pracovišti ÚGV PřF MU Brno a ČGS v Brně. Urychlovací napětí bylo 15 keV, proud svazku 10 nA a průměr svazku 5 µm. Pro chemickou analýzu byly použity tyto standardy: albit (Na), forsterit (Mg), grossular (Al), almandin (Si), fluorapatit (Ca, P), sanidin (K), titanit (Ti), andradit (Fe), spessartin (Mn), gahnit (Zn), vanadinit (V), topaz (F), benitoit (Ba), celestin (S, Sr), ScVO₄ (Sc), halit (Cl), lammerit (As). Na dvou vybraných výbrusech (TR3 a FW) bylo provedeno celkem 25 analýz. Dvě z nich jsou analýzy zrn slíd v hornině, ostatní jsou fosfáty. Analýzy byly následně přepočteny pomocí programů MS Excel a Formula na chemické vzorce minerálů. Vzorce fosfátů byly přepočteny podle molárního poměru (Al+Fe)/P. Pro výslednou hodnotu ≈1 byl proveden přepočet na fáze řady variscit – strengit, pro poměr ≈1,5 na wavellit.

14. Petrografie horniny

Při pozorování v polarizačním mikroskopu je hornina tvořena zrny několika minerálů. Nejhojnější jsou zaoblená **zrna křemene** s tenkým lemem na okraji, která jsou obklopena křemitým tmelem vyhojujícím póry mezi těmito a okolními minerálními zrny. Tato zrna křemene mají většinou tenké praskliny. Další z hlavních fází tvořící klasty je **glaukonit** jako světle žlutá až světle zelená zrna s tmavým lemem na okraji. V menším množství se objevují úlomky **silicitů**, které jsou v BSE slabě heterogenní. **Tmel** je zabarvený **hnědým až rudohnědým pigmentem**. Zřídka se vyskytují také **zrna muskovitu** jako nezaoblené čiré lupínky rozlišené podle dokonalé štěpnosti a pestrých interferenčních barev. Mezi některými zrny je rovněž patrný **tmel** tvořený radiálními **agregáty studovaných fosfátů**.

Jako akcesorii lze v mikroskopu pozorovat hypautomorfně omezená zonální zrna s vystupujícím reliéfem, širokým lemem a barevně odlišnými zónami s pestrými interferenčními barvami, nejspíš **zirkon**, který byl potvrzen na elektronové mikrosondě stejně jako TiO₂ fáze (rutil).

Při mikroanalýze byly mezi zrny horniny nalezeny v režimu zpětně odražených elektronů **fragmenty kaolinitu**. Zabarvený tmel je tvořen **limonitem**. Nebyla nalezena **žádná zrna živců ani úlomky hledaného apatitu** ani schránky ramenonožců.

15. Mineralogie fosfátů

Fosfáty byly zjištěny ve dvou hlavních texturních typech (Obr. 9 a 10): a) tmel mezi klasty tvořený radiálními agregáty fosfátů; b) pukliny vyplněné tenkými žilkami bělavých fosfátů



Obr. 9 – Tmel tvořený variscitem/strengitem (fialová) a wavellitem (béžová až šedá). XPL..Foto Jakub Haifler, 2011.



Obr. 10 – Výplň žíly je při okrajích tvořena drobnými agregáty paprsčitě uspořádaných jehliček. Krajní zrna horniny jsou alterovaná. Uprostřed žíly jsou velké agregáty bez oddělených jehlic. XPL. Foto Jakub Haifler, 2011

a) V tmelu vyplňujícím póry jsou fosfáty zastoupeny variscit-strengitem a objevuje se zde i wavellit. Agregáty mají paprsčitou stavbu, ale jednotlivé jehlice zde nejsou omezené. Poloměr agregátů je asi 100 - 300 μm. V případě variscitu a strengitu jsou agregáty heterogenní; v jejich jádře se nachází zóna s převládajícím variscitem obklopená úzkou zónou tvořenou strengitem (Obr. 11, Tab. 1), jinde je tomu naopak. Naproti tomu wavellity jsou v pórech mnohem více homogenní, což je patrné z dominance Al v pozici kationu (Obr. 11, Tab. 2). Tmel wavellitu má světle béžové až světle hnědé interferenční barvy, čímž se liší od agregátů variscitu a strengitu s fialovo-růžovými interferenčními barvami. Kontakt s okolními zrny horniny bývá ostrý (Obr. 11), ale místy jsou krajní zrna horniny alterována (Obr. 11, 12).



Obr. 11 – Tmel mezi zrny horniny tvořen variscitem s bílou zónou tvořenou strengitem. Dole má tmel ostrý kontakt, nahoře jsou zrna horniny alterovaná. Glt – zrna glaukonitu, Slct – zrna silicitu, Var – variscit, Stre – strengit. Žlutě – analyzované body. (BSE) Foto Petr Gadas, 2011, upraveno.



Obr. 12 – Wavellitový tmel, který je obklopen alterovanými zrny horniny. Detailnější obraz prokázal fragmenty kaolinitu rozptýlené v tmelu. Qtz – zrna křemene, Slct – zrna silicitu, Kln – fragmenty kaolinitu, Wav – wavellit. Žlutě – analyzovaný bod. BSE. Foto Petr Gadas, 2011, upraveno.

b) Pukliny jsou vyplněny tenkými bělavými žilkami fosfátů. Délka žil je přibližně 5-10 cm a

jejich mocnost většinou okolo 1 mm. Stavba výplně žil se u obou preparátů podrobených mikroanalýze (TR3 a FW) při pozorování v polarizačním mikroskopu poněkud liší. U vzorku FW jsou při jednom nebo obou okrajích žíly vidět velice malé paprsčité agregáty tenkých výrazně oddělených jehliček světle žluté až světle zelené barvy o délce kolem 100 μm (Obr. 10, 13). Jehličky jsou příliš tenké na to, aby mohly být elektronovou mikrosondou spolehlivě analyzovány. Výsledek jejich analýzy je podle sumy oxidů nepřesný (108,87%); poměrem (Al+Fe)/P se sice blíží wavellitu, avšak podle podílu Al/Fe v analýze přibližně 1, kdy z BSE je patrná jasná dominance železa na konci jehlic a podle fialovo-růžových interferenčních barev, by mělo jít spíše o variscit a strengit zarostlý ve wavelitu. V blízkosti těchto agregátů bývají okrajová zrna horniny alterovaná. Střed žilky tvoří větší agregáty wavellitu s poloměrem přes 500 µm, které jsou bezbarvé a mají také paprsčitou stavbu, nejsou zde však výrazně omezeny jednotlivé jehlice, (Obr. 10 a 13). Tyto agregáty vyplňující žílu se podobají svou stavbou agregátům wavellitu mezi póry (viz a)), liší se zejména nápadnými zónami s vyšším obsahem Fe v centrech žil. Dobře lze pozorovat srůst dvou sousedních agregátů. Někdy tyto agregáty narůstají přímo od okraje žíly. Kontakt s krajními zrny horniny pak bývá ostrý. Na jiném místě stejné žíly větší agregáty zcela chybí. Žilka je zde mezi oběma okraji vyplněna pouze výše popsanými drobounkými radiálními agregáty tenkých jehliček rozptýlených v homogenním wavellitovém tmelu. Zdá se, že drobnější agregáty jehliček jsou od okrajů zatlačovány většími agregáty wavellitu, které jsou asi mladší. Drobná žilka vzorku TR3 (Obr. 14) je vyplněna pouze velkými agregáty a podobá se stavbou i chemismem (absence Fe) spíše výplni pórů (Obr. 12).



Obr. 13 – Žíla s drobnými agregáty jehliček vlevo a velkými agregáty narůstajícími přímo na horninu vpravo. Kontakt s horninou je zde ostrý. Qtz – zrna křemene, Glt – zrna glaukonitu, Slct – zrna silicitů, Wav – agregáty wavellitu, ?Var – analýzou nepotvrzeno, snad variscit.. Žlutě – analyzované body. BSE. Foto Petr Gadas, 2011, upraveno.



Obr. 14 – Velmi tenká žilka wavellitu mezi zrny horniny je stavbou a chemismem spíše podobná tmelu mezi zrny horniny. XPL. Foto Jakub Haifler, 2011.

16. Chemismus studovaných fází

Chemismus analyzovaných minerálů je poměrně jednoduchý. Téměř u všech z nich naprosto dominují hlavní prvky z ideálních vzorců (Al, Fe, P). Část fází obsahuje nevelký podíl Na, Si,

K a F. Ojediněle byla naměřena malá množství Ca, Sc, As a Cl. Další hledané prvky (Mg, Ti, Mn, Zn, V, Ba, S a Sr) byly ve všech případech pod mezí detekce.

Jelikož zvolená analytická metoda nedokáže stanovit některé lehké prvky (v tomto případě H), byly molekulární H₂O a hydroxylová skupina OH⁻ dopočteny podle stechiometrie. Suma hmotnostního zastoupení jednotlivých složek se tak od hodnoty 100% liší v rozmězí 98 až 105% u variscitu nebo strengitu a o 102 až 107% v případě wavellitu. Vysoké sumy oxidů jsou pravděpodobně způsobeny nižším obsahem molekulární H₂O v minerálech než v ideálních vzorcích. Při přepočtu na 4 molekuly H₂O ve vzorci namísto pěti je dosaženo sumy mnohem bližší 100%.

VARISCIT AlPO₄ \cdot 2 H₂O, **STRENGIT** Fe³⁺PO₄ \cdot 2 H₂O

U tmelu vyplňujícího póry horniny je variabilní především obsah Al a Fe. U variscitem bohatých zón je Al 0,680 – 0,985 apfu (41,74 – 45,75 P_2O_5), u zón bohatých strengitem Fe (0,803 – 0,912 apfu, 35,94 – 39,02 hm.% Fe₂O₃). Některé zóny mají přibližně rovnoměrný poměr Al a Fe (14,71 hm.% Al₂O₃ a 23,69% Fe₂O₃). Množství fosforu u obou minerálů kolísá mezi 0,961 – 1,003 apfu P (38,27 – 45,75 hm.% P_2O_5). Křemík (0,002 – 0,62 apfu, 0,08 – 2,09 hm.% SiO₂) místy kompenzuje nižší množství fosforu. Minimální je obsah Na (0 – 0,013 apfu, 0-0,21 hm.% Na₂O), K (0-0,08 hm.% K₂O), F (0,031 apfu, 0,30 hm.% F), As a Sc (oba do 0,017 hm.%).

V žilách nebyly variscit a strengit analýzou zjištěny. Zdá se však, že agregáty tenkých jehliček na okrajích žil patří těmto minerálům. Na koncích některých jehlic podle BSE obrazu i výsledků analýzy jednoho z těchto agregátů jasně dominuje Fe nad Al. V Tab. 1 jsou uvedeny výsledky chemické analýzy některých reprezentativních bodů.

bod	11	12	13	14
fáze	var	stre	var - stre	var - stre
P ₂ O ₅	45,75	38,27	43,62	42,71
SiO ₂	0,08	0,08	0,30	0,46
A1 ₂ O ₃	32,42	3,94	23,18	21,17
Fe ₂ O ₃	0,17	36,22	13,30	15,70
Sc ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,16
As ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00
Na ₂ O	0,00	0,15	0,00	0,16
K ₂ O	0,00	0,07	0,08	0,07
F	0,38	0,00	0,00	0,00
H ₂ O *	23,25	19,37	22,33	22,02
O=F	-0,16	0,00	0,00	0,00
TOTAL	101,89	98,10	102,81	102,45
P ⁵⁺	0,999	1,003	0,992	0,985
Si ⁴⁺	0,002	0,002	0,008	0,013
A1 ³⁺	0,985	0,144	0,734	0,680
Fe ³⁺	0,003	0,844	0,269	0,322
Sc ³⁺	0,000	0,000	0,000	0,004
As ³⁺	0,000	0,000	0,000	0,000
Na ⁺	0,000	0,009	0,000	0,008
K+	0,000	0,003	0,003	0,002
F [−]	0,031	0,000	0,000	0,000
H+	4,000	4,000	4,000	4,000
0 ²⁻	5,969	6,000	6,000	6,000
CATSUM	1,990	2,005	2,005	2,013
AN SUM	6,000	6,000	6,000	6,000

Tab. 1 – Chemické analýzy reprezentativních bodů identifikovaných jako řada variscit-strengit a jejich přepočty podle stechiometrie na 6 anionů.

Pozn. Obsah oxidů je v hm. %. Obsah H_2O je dopočten. Body 11 - 14 reprezentují zonálnost tmelu v pórech s proměnlivým obsahem obou členů řady variscit-strengit. Analyzované body jsou znázorněny na Obr. 11.

WAVELLIT $Al_3(PO4)_2(OH)_3 \cdot 5 H_2O$

Wavellitový tmel mezi zrny horniny má celkem homogenní chemismus. Al a P jsou u všech analýz téměř konstantní (2,993-3,001 apfu Al, 38,06-38,81 hm.% Al₂O₃), (1,984-2,004 apfu P, 35,06-35,97 hm.% P_2O_5). Dominanci Al jako kationtu odpovídá také nulový obsah Fe. Objevuje se nemalé množství F (0,281-0,544 apfu, 1,33-2,62 hm.% F) vstupujícího do pozice s OH⁻. Další prvky se v analýzách prakticky neobjevují.

Agregáty tvořící výplň žil mají místy nižší množství Al (2,443-2,821 apfu, 30,67-35,95 hm.% Al₂O₃), což je kompenzováno větším množstvím Fe (0,163-0,534 apfu, 3,22-10,52 hm.% Fe₂O₃), než u wavellitu v pórech. Železem bohaté zóny jsou na BSE obrazu od železem chudšího okolí výrazně odlišeny světlou barvou. F je přítomen v množství 0,055-0,418 apfu (0,26-2 hm.% F). Si, K a Cl se objevují v minimálním množství. Chemické analýzy vybraných bodů zastupující oba texturní typy jsou v Tab. 2.

bod	20	29	30	31	32
fáze			wav		
P_2O_5	35,97	36,22	35,04	35,76	35,72
SiO_2	0,00	0,00	0,09	0,00	0,22
A12O3	38,81	35,72	33,88	31,83	35,53
Fe ₂ O ₃	0,00	4,01	6,62	10,52	3,52
CaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	0,09	0,00	0,05	0,00	0,07
F	2,62	0,28	1,12	0,12	0,35
C1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H ₂ O *	28,46	29,48	28,55	29,45	29,14
O=F	-1,10	-0,12	-0,47	-0,05	-0,15
O=C1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TOTAL	104,85	105,59	104,87	107,63	104,41
P ⁵⁺	1,998	2,018	1,988	2,000	2,011
Si ⁴⁺	0,000	0,000	0,006	0,000	0,015
A1 ³⁺	3,001	2,771	2,676	2,478	2,784
Fe ³⁺	0,000	0,199	0,334	0,523	0,176
Ca ²⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
К +	0,008	0,000	0,004	0,000	0,006
F ⁻	0,544	0,058	0,237	0,025	0,074
CI	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
H+	12,456	12,942	12,763	12,975	12,926
0 ²⁻	15,456	15,942	15,763	15,975	15,926
CATSUM	5,006	4,988	5,009	5,000	4,992
AN SUM	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000

Tab. 2 – Chemické analýzy reprezentativních bodů identifikovaných jako wavellit a jejich přepočty podle stechiometrie.

Pozn. Obsah oxidů je v hm.%. Obsah H₂O je dopočten. Bod 20 reprezentuje wavellitový tmel v pórech horniny, body 29 - 32 reprezentují zonální agregáty wavellitu narůstající na okraji žíly s proměnlivým poměrem Al/Fe od okraji směrem ke středu žíly. Analyzované body jsou znázorněny na Obr. 12 a 13.

17. Diskuze

Analyzované minerály wavellit a série variscit - strengit se vyznačují jednoduchým chemismem – z kationů obsahují prakticky pouze Al³⁺, Fe³⁺ a P⁵⁺. Několik málo dalších prvků se místy objevuje v minimálním množství - většinou maximálně v desetinách hm.%. U všech fází množství Al dobře koreluje s Fe³⁺ a podobně místy analyzovaný F s dopočteným OH⁻. Tetraedrická pozice ve struktuře wavellitu je podle analýz obsazována výhradně P, zřídka je zde zastoupen Si (maximálně 0,015 apfu). Bezbarvé až bílé třenické wavellity tvořící žíly na puklinách se tak složením podle očekávání výrazně liší od texturně podobných barevných moldanubických wavellitů s vysokými obsahy především oxidů vanadu a Fe₂O₃. Wavellity z žil studované při této práci mají sice v určitých pravidelných zónách lokální nabohacení na Fe₂O₃ (až 10,5 hm.%), ale to se nijak neprojevuje na barvě minerálu mikro- ani makroskopicky.

Asociace je geneticky naprosto odlišná od minerálně pestřejších asociací na ložizcích fosforitů (Thies Plateau v Senegalu, Bone Valley na Floridě) a asociace na greisenovém Huberově pni v Krásnu, které vznikly z apatitu a jiných starších fosfátů v blízkém okolí. Také v Nuba Mts. v Sudánu jsou popsány čočky fluorapatitu v okolních grafitických břidlicích.

Wavellit v žilách třenických hornin nemůže být diagenetický nerost (jak je uvedeno v Bernard *et al.*, 1992), protože se nachází ve výplni puklin, které musely vzniknout až po zpevnění sedimentu.

Ve studovaných vzorcích třenických arkóz nebyla nalezena žádná zrna apatitu. Nezdá se tak, že zdrojem fosforu jsou fosilizované schránky ramenonožců (jak je uvedeno např. v Chlupáč *et al.*, 2002), které nebyly při studiu vzorků rovněž nalezeny. Sejkora *et al.* (1999) diskutují v případě moldanubických wavellitů zrna živců jako možný zdroj fosforu. Třenické arkózy neobsahují žádné zachovalé živce. Podle petrografie horniny se ani nezdá, že by živce kdysi byly jednou z jejích hlavních složek. V tmelu se sice objevují fragmenty kaolinitu, ale pouze v malém množství. Nezdá se tak pravděpodobné, že by živce mohly být dostatečným rezervoárem fosforu pro vznik fosfátové mineralizace.

Pravděpodobnější možností v případě třenických hornin je, že sem po puklinách pronikly nízkoteplotní roztoky s rozpuštěnými fosforečnanovými ionty. Taková fluida by snad mohla souviset s vulkanickými procesy, které probíhaly v pozdějších fázích ordoviku (např. vulkanity komárovského komplexu) i pozdějších útvarech. Hliník mohl být částečně uvolněn alterací zrn horniny. Některá zrna glaukonitu při okrajích žil jsou alterovaná. Podobně také u železa, které je obsaženo v glaukonitu a místy je rovněž součástí tmelu jako limonit. Ačkoliv se při okrajích žil objevují také alterovaná zrna silicitu, Si do struktury studovaných minerálů ve větším množství nevstupuje.

Malé paprsčité agregáty tenkých jehliček při okrajích žil, které nebyly elektronovou mikrosondou spolehlivě stanoveny, patří asi starší generaci výplně žil. Podle vysokého obsahu železa na koncích jehliček a interferenčních barev v mikroskopu jde nejspíše o variscit a strengit. Zdá se, že tyto agregáty jsou při kontaktu s horninou zatlačovány wavellitovým tmelem. Mladší generace velkých zonálních agregátů wavellitu tvoří střed žíly. Pokud by fosfáty vznikaly z roztoků s rozpuštěnou kyselinou fosforečnou a ionty vznikajícími její autoprotolýzou, dalo by se snad očekávat, že jako první bude krystalizovat varisit-strengit (s poměrem 1 mol Al+Fe na 1 mol P). Při vyčerpání dostatečného množství iontů fosforu z roztoku by později jako mladší krystalizoval wavellit (3 moly Al+Fe na 2 moly P). To, zdá se, odpovídá krystalizační posloupnosti v žíle.

Wavellit v žilách tvoří podobné agregáty jako wavellit v pórech. Hlavním rozdílem je chemismus – zatímco wavellit v žilách je zonální s kolísavým poměrem Al/Fe v různých částech agregátu, wavellitové agregáty v pórech jsou homogenní a obsahují minimum Fe.

18. Závěr

Wavellit běžně vzniká především v souvislosti s přeměnami hornin bohatých na fosfor zejména ve formě apatitu nebo z nízce-teplotních hydrotermálních roztoků. Hlavně druhý jmenovaný způsob vzniku nebyl dosud příliš podrobně studován.

Klasickou a známou mineralogickou lokalitou s výskytem wavellitu je Třenická hora v okrese Beroun tvořená ordovickými arkózami, drobami a polohami silicitů. Studium minerální asociace wavellitu na žilách vyplňujících pukliny zdejších hornin ukázalo, že wavellit, variscit a strengit tvořící tyto žíly nemají tak jasný původ, jak je uvedeno v některých publikacích. Apatitové schránky ramenonožců jako zdroj fosforu nebyly během studia prokázány. Zdá se, že původ fosforu není lokální, ale je spjat s migrací nízce-teplotních roztoků, které proudily po puklinách horniny a mohly být odvozené např. při vulkanických procesech. Zdrojem kationtů (Al, Fe) mohou být částečně alterovaná zrna a tmel horniny.

19. Literatura

Altschuler, Z. S. – Cathcart, J. B. – Young E. J. (1970): Guidebook for Field Conference on weathering in the Bone Valley Formation, Florida. – Clay Mineral Society.

Anthony, J. W. – Bideaux, R. A.- Bladh, K. W. – Nichols, M. C. (2000): Handbook of mineralogy. Volume IV, Arsenates, phosphates, vanadates. – Mineral data publishing. Tucson.

Araki, T. – Zoltai, T. (1966): The crystal structure of wavellite. – Zeitschrift für Krystallographie., **127**, *21-33*. München.

Barthelmy, D. (2010): Mineralogy Database – http://www.webmineral.com/ (aktuální ke dni 28.4.2011)

Bergendahl, M.H. (1955): Wavellite spherulites in the Bone Valley Formation of Central Florida. – The American Mineralogist., **40**, *497-504*. Washington.

Bernard, J. H. – Rost, R. – Bernardová, E. – Breiter, K. – Kašpar, P. – Lang, M. – Melka, K. – Novák, F. – Rost, J. – Řídkošil, T. – Slivka, D. – Ulrych, J. – Vrána, S. (1992): Encyklopedický přehled minerálů. – Academia. Praha.

Bouška, V. – Povondra, P. (1968): Studium některých českých barevných wavellitů. – Časopis pro mineralogii a geologii., **14**, 2, *205-210*. Praha.

Bouška, V. – Povondra, P., – Tichý, L. (1969): Variscite and vanadian wavellite from Koloděje nad Lužnicí – Hosty (Southern Bohemia). – Acta Universitatis Carolinae – geologica., 1, *13-24*. Praha

Česká geologická služba (2011): Lokalizační a mapová aplikace. – http://www.geology.cz/app/ciselniky/lokalizace/ (aktuální ke dni 28. 4. 2011)

Dill, H. G. (2000): The geology of aluminium phosphates and sulphates of the alunite group minerals: a review. – Earth - Science Reviews., **53**, *35-93*. Amsterdam.

Dill, H. G. – Busch, K. – Blum, N. (1991): Chemistry and origin of veinlike phosphate mineralization, Nuba Mts. (Sudan). Ore Geology Reviews., 6, 9-24. Amsterdam.

Foster, M.D. – Schaller, W.T. (1966): Cause of colors in wavellite from Dug Hill Arkansas. – The American Mineralogist., **51**, *422-428*. Washington.

Gaines, R.V. – Skinner, C.W. – Foord, E.E. – Mason, B – Rosenzweig, A. – King V.T. (1997): Dana's new mineralogy - The system of mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana – John Wiley & Sons. New York.

Havlíček, V. – Šnajdr, M. (1956): Paleogeografie tremadockého moře v Barrandienu. – Sborník ÚÚG, odd. geologické., **22**, *237-255*. Praha

Chlupáč, I., – Brzobohatý, R. – Kovanda, J. – Stráník, Z. (2002): Geologická minulost České republiky. – Academia. Praha.

Kettner, R. (1916): Příspěvek k petrografii vrstev krušnohorských ($d_1\alpha$) –Rozpravy České akademie věd a umění. Třída II., Mathematicko-přírodnická. **25**, 34, *1-28*. Praha.

Korbel, P. - Novák, M. (2007): Minerály. - Rebo productions. Čestlice.

Kukal, Z. (1963): Výsledky sedimentologického průzkumu barrandianského ordoviku. – Sborník geologických věd, Geologie., **1**, *103-138*. Praha.

Nriagu, J. O. (1976): Phosphate-clay mineral relations in soils and sediments. – Canadian Journal of Earth Sciences., **13**, *717-736*. Ottawa.

Sejkora, J. – Houzar, S. – Šrein, V. (1999): Vanadový wavellit a variscit z puklin grafitických kvarcitů na západní Moravě. – Bulletin mineralogicko-petrografického oddělení Národního muzea v Praze., 7, 197-204. Praha.

Sejkora, J. – Škoda, R. – Ondruš, P. – Beran, P. – Süsser, C. (2006): Mineralogy of phosphate accumulations in the Huber stock, Krásno ore district, Slavkovský les area, Czech republic. – Journal of the Czech Geological Society., **51**, 1-2, *103-147*. Praha.

Viellard, P.V. – Tardy, Y. – Nahon, D. (1979): Stability fields of clays and aluminum phosphates: parageneses in lateritic weathering of argillaceous phosphatic sediments. – The American Mineralogist., **64**, *626-634*. Washington.

20. Příloha – přehled minerálů zmíněných v textu doprovázejících wavellit

(vzorce podle Anthony et al., 2000)

Fosforečnany:

variscit	$AIPO_4 \cdot 2 H_2O$
augelit	Al ₂ PO ₄ (OH) ₃
fluellit	$Al_2(PO_4)F_2(OH)\cdot 7\ H_2O$
strengit	$Fe^{3+}PO_4 \cdot 2 H_2O$
fluorapatit	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F
isokit	CaMg(PO ₄)F
crandallit	CaAl(PO ₄)(PO ₃ OH)(OH) ₆
montgomeryite	$Ca_4MgAl_4(PO_4)_6(OH)_4\cdot 12\ H_2O$
woodhouseite	CaAl ₃ (PO ₄)(SO ₄)(OH) ₆
francolit	Ca ₁₀ (PO ₄) ₅ (CO ₃)F ₃
triplit	$(Mn, Fe, Mg, Ca)^{2+}_{2}(PO_4)F$
tyrkys	$CuAl_6(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 4 H_2O$
goyazit	SrAl ₃ (PO ₄)(PO ₃ OH)(OH) ₆
waylandit	(Bi, Ca)Al ₃ (PO ₄ , SiO ₄) ₂ (OH) ₆
vivianit	$\mathrm{Fe}^{2+}(\mathrm{PO}_4)_2 \cdot 8 \mathrm{H}_2\mathrm{O}$
millisit	(Na, K)CaAl ₆ (PO ₄) ₄ (OH) ₉ · 3 H ₂ O

Křemičitany:

montmorillonit	(Na, Ca) _{0,3} (Al, Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ \cdot n H ₂ O
nontronit	$(Ca_{0,5}, Na)_{0,3}Fe^{3+}{}_{2}(Si, Al)_{4}O_{10}(OH)_{2} \cdot n H_{2}O$
alofán	$Al_2O_3 \cdot 1,3 - 2,0 \ SiO_2 \cdot 2,5 - 3 \ H_2O$
kaolinit	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄

Ostatní:

limonit	směs hydroxidů a oxidů Fe
psilomelan	směs hydroxidů a oxidů Mn
gibbsit	Al(OH) ₃
hematit	Fe ₂ O ₃
goethit	$\alpha - FeO(OH)$
sádrovec	$CaSO_4 \cdot 2 \ H_2O$
jarosit	$\mathrm{KFe}^{3+}_{3}(\mathrm{SO}_4)_2(\mathrm{OH})_6$
pyrit	FeS ₂
markazit	FeS ₂