

Waylandit a petitjeanit, dva nové fosfáty pro lokalitu Cetoraz u Pacova (Česká republika)

Waylandite and petitjeanite, two new phosphates for locality Cetoraz near Pacov (Czech Republic)

LENKA LOSERTOVÁ*, ZBYNĚK BUŘIVAL A ZDENĚK LOSOS

Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno;

*e-mail: lena.los@seznam.cz

LOSERTOVÁ L., BUŘIVAL Z., LOSOS Z. (2014) Waylandit a petitjeanit, dva nové fosfáty pro lokalitu Cetoraz u Pacova (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 22, 2, 269-274. ISSN: 1211-0329.

Abstract

Association of the supergene phosphate minerals within quartz fissures on the quartz-wolframite sample from the locality Cetoraz near Pacov, Czech Republic was studied. The most abundant supergene phosphate is waylandite, which occurs in two types. Waylandite I is Bi and Fe depleted and enriched in Ca, Pb, W, F and P with average composition $(\text{Bi}_{0.54}\text{Ca}_{0.24}\text{Na}_{0.02}\text{Pb}_{0.02})_{\Sigma 0.82}(\text{Al}_{2.87}\text{Fe}_{0.20})_{\Sigma 3.07}[(\text{PO}_4)_{2.07}(\text{SiO}_4)_{0.02}(\text{WO}_4)_{0.01}]_{\Sigma 2.10}(\text{OH})_{4.88}\text{F}_{0.21}$. Waylandite II is closer to ideal formula with average composition $(\text{Bi}_{0.92}\text{Ca}_{0.11}\text{K}_{0.01})_{\Sigma 1.04}(\text{Al}_{2.65}\text{Fe}_{0.38})_{\Sigma 3.04}[(\text{PO}_4)_{1.87}(\text{SiO}_4)_{0.08}(\text{SO}_4)_{0.01}]_{\Sigma 1.96}(\text{OH})_{6.23}$. Waylandite is accompanied by the less abundant petitjeanite, which is very close to its ideal formula with average composition $(\text{Bi}_{2.85}\text{Ca}_{0.11}\text{Fe}_{0.03}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 3.00}[(\text{PO}_4)_{1.92}(\text{SiO}_4)_{0.09}]_{\Sigma 2.01}\text{O}(\text{OH})_{0.77}$. Remaining space in fissures is filled with the *limonite*. Unknown late Bi-Fe-W-O phase was observed as grains in tiny fissures of the limonite. Another unknown Bi-W-O phase was observed inside the tiny vugs and fissures in the quartz and wolframite. These supergene phases originated from the primary wolframite-apatite-bismuth-scheelite mineralization.

Key words: waylandite, petitjeanite, chemical composition, greisen, Cetoraz near Pacov, Moldanubian Zone, Czech Republic

Obdrženo: 24. 9. 2014; přijato: 17.10. 2014

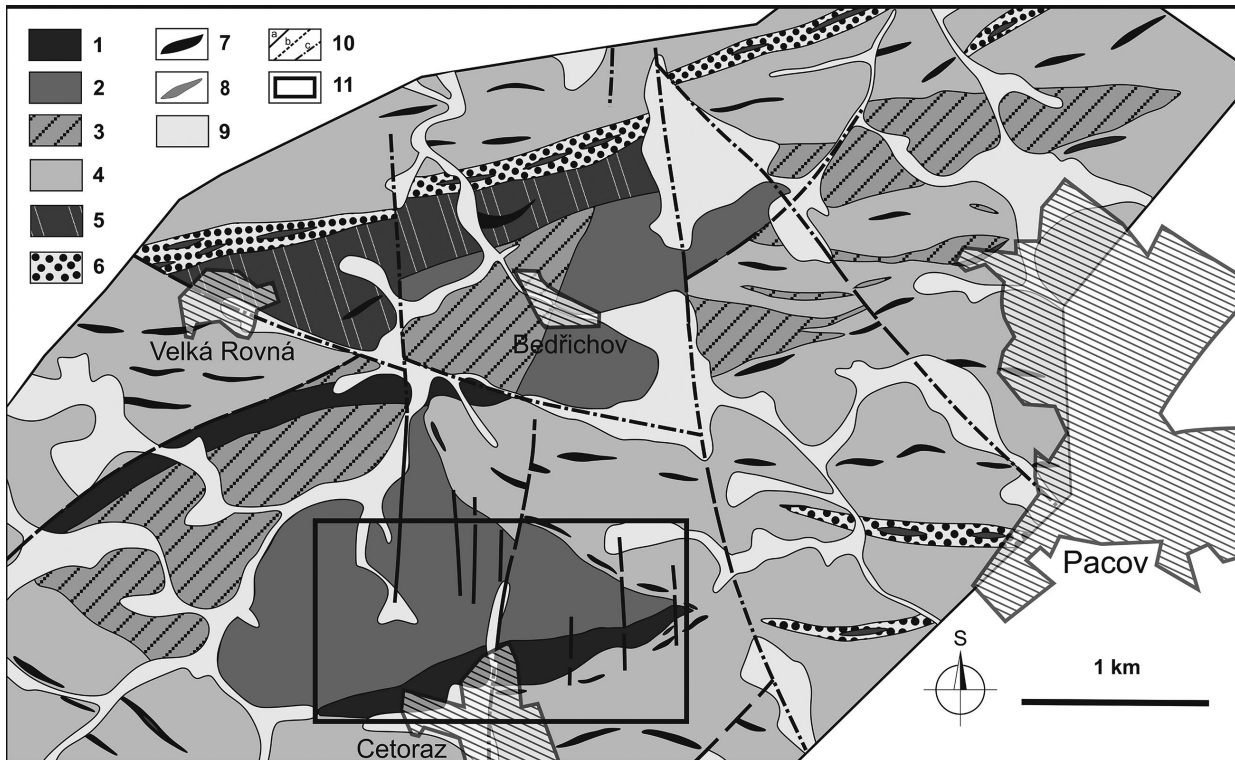
Úvod

Waylandit $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ je vedle crandallitu, plumbogummitu, goyazitu a dalších minerálů členem skupiny plumbogummitu, která je klasifikována jako část alunitové superskupiny (Bayliss et al. 2010). Waylandit byl poprvé popsán z Wampewo Hillu v Ugandě z lithného pegmatitu a pojmenován po prvním vedoucím Ugandské geologické společnosti (Knorring, Mrose 1963). V České republice byl dosud popsán jen Novákem et al. (2001) z Huberova pně v Krásně u Horního Slavkova.

Triklinický petitjeanit $\text{Bi}_3(\text{PO}_4)_2\text{O}(\text{OH})$ patří do skupiny preisingeritu, kde tvoří izomorfní přechody s vanadátem schumacheritem a arsenátem preisingeritem (Sejkora et al. 2004). Petitjeanit byl poprvé popsán z německé lokality Gadernheim v Hessensku z barytových žil (Krause et al. 1993). Název získal po německém sběrateli, který se zasloužil o nálezy několika nových minerálů v Reichenbachu v Německu. Mezi další německé lokality, kde byl petitjeanit objeven, patří Reichenbach blízko Bensteinu v Hessensku a šachta Pucher ve Schneebergu v Sasku (Jambor et al. 1994). V České republice byl petitjeanit nalezen na dvou lokalitách pětiprvkové formace, a to v Jáchymově (Ondruš et al. 1997) a na Smrkovci (Sejkora et al. 2004). V asociaci s waylanditem byl identifikován také na Huberově pni v Krásně u Horního Slavkova (Sejkora et al. 2006a).

Charakteristika lokality

Studované minerály byly nalezeny v Cetorazi u Pacova (střední Čechy, Česká republika) v greisenizovaných polohách pacovské ortoruly (centrální část moldanubika). Horniny zde odpovídají sillimanit-muskovit-biotitickým pararulám (chýnovská zóna) s podkovovitě tvarovaným tělesem muskovit-biotitické ortoruly (obr. 1). Těleso je rozděleno několika dílčími zlomy ve směrech S - J, SSV - JJZ a SZ - JV (Páša 1979a; Jurák et al. 1987). Kontakt ortoruly s pararulou je ostrý, až na výjimky, kdy ortorula do pararuly proniká jazykovitě. Pararula se vyskytuje v jejím nadloží i podloží. Z petrologického hlediska je ortorula velmi variabilní, s partiemi bohatšími muskovitem a partiemi se zrny živců až 2.5 cm velkými (Jurák et al. 1987). Zdrojovou horninu zrudnění označili Němec a Tenčík (1976) a Němec a Páša (1986) jako greisen („metagreisen“). Greisenizace, projevující se muskovitizací a prokřemeněním, je nejlépe vyvinuta v jižní části tělesa ortoruly při kontaktu s pararulou, kde postihuje uzavření sillimanit-biotitické pararuly v ortorule (Jurák et al. 1987). V endokontaktu ortorulového tělesa je vyvinuta wolframová mineralizace, tvořená zejména wolframitem a scheelitem, vázaná na greiseny (Páša 1979a). Mezi další minerály křemenných greisenizovaných poloh patří gahnit, ryzí bizmut, pyrit, molybdenit, apatit, chalkopyrit a galenit (Páša 1979a; Jurák et al. 1987). Podrobnější charakteristiku a chemismus wolframitu a jeho doprovodných minerálů z Cetoraze uvádějí Losertová et al. (2013).



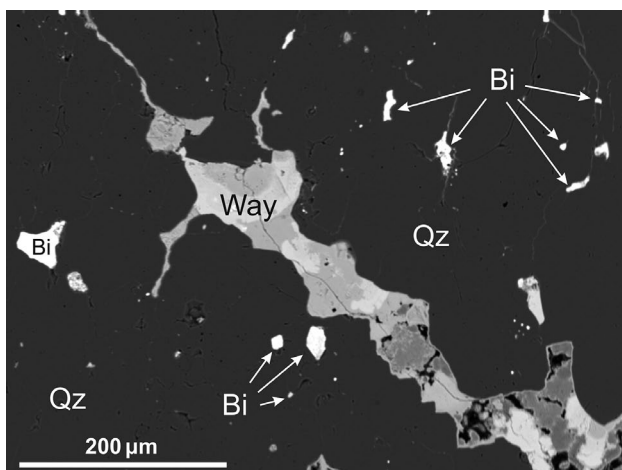
Obr. 1 Geologická situace v okolí Cetoraze u Pacova, upraveno podle Páši (1979b). 1 - leukokratiní drobnozrnné ortoruly, 2 - hrubozrnné dvojslídne ortoruly s porfyroblasty, 3 - dvojslídne ortoruly, 4 - biotitické a sillimanit-biotitické pararuly, 5 - muskovit biotitické a dvojslídne pararuly, 6 - kvarciticé ruly, 7 - kompaktní biotitické a sillimanit-biotitické pararuly (rohovcové ruly), 8 - kvarcity, 9 - kvartér, 10 - zlomy a) známé b) předpokládané c) zakryté, 11 - území výskytů greisenizovaných úlomků s W-mineralizací.

Metodika výzkumu

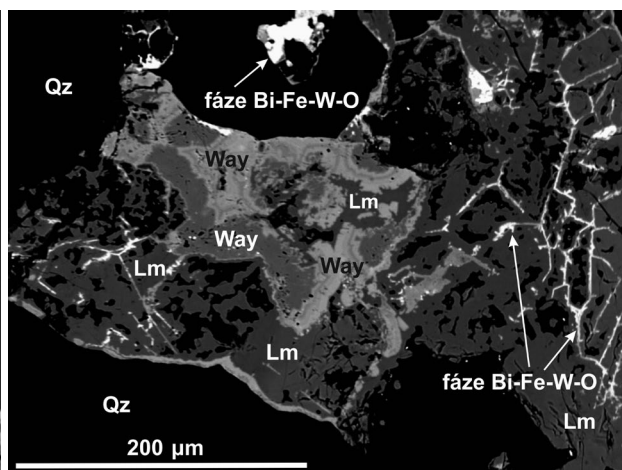
Pro detailní mineralogické studium byl použit cca 3 cm velký agregát wolframitu zarostlý v křemeni, pocházející ze sbírek Moravského zemského muzea v Brně. Ze vzorku byly zhotoveny výbrusy, které byly mikroskopicky a analyticky zkoumány. Chemické analýzy byly provedeny na elektronové mikrosondě Cameca SX 100 v Brně na společném pracovišti elektronové mikroskopie a mikroanalýzy ÚGV PřF MU a ČGS (analytik Radek Škoda a Renata Čopjaková) za následujících podmínek: urychlovací napětí 15 keV, proud svazku 10 nA a velikost svazku 5 μm . Pro chemické složení waylanditu a petitjeanitu byly

použity standardy: albit A (Na), sanidin, gahnit (Si, K, Al), lammerit (As, Cu), fluorapatit, titanit (P, Ca), uranofán, U (U), almandin (Fe), columbit (Nb, Fe), brabantit (Th), vanadinit (Pb), TiO (Ti), gahnit (Zn), vanadinit (Pb, Cl), SrSO_4 (Sr), ScVO_4 (Sc), topaz (F), MgAl_2O_4 (Mg), ScVO_4 (V), CrTa_2O_6 (Ta), YPO_4 (Y), zirkon (Zr), spessartin, Mn_2SiO_4 (Mn) a čisté kovy W, Sn, Sb, Bi.

Ramanovo spektrum petitjeanitu bylo změřeno na mikrospektrometru HORIBA LabRam HR na ÚGV PřF MU (Brno) a vyhodnoceno za použití softwaru LabSpec 6, PeakFit a Corel X6. Podmínky měření: červený laser 633 nm, zvětšení objektivu 100 \times , mřížka 600, filtr 25 %, délka načtení 2 \times 80 s, rozsah 80 - 1500 cm^{-1} .



Obr. 2 Waylandit II (Way) vyplňující puklinu v křemeni (Qz) s inkluzemi ryzího bizmutu (Bi). BSE foto R. Škoda.



Obr. 3 Waylandit (Way) dvou generací, obklopený mladším agregátem „limonitu“ (Lm) a nejmladší neznámou fází (fáze Bi-Fe-W-O) vyplňující pukliny v „limonitu“. BSE foto R. Škoda.

Výsledky

Primární mineralizace studovaného vzorku wolframitu s křemenem z Cetoraze u Pacova je představována vedle převažujícího ferberitu ryzím bizmutem a scheelitem. Jako produkt supergenních přeměn byl zjištěn petitjeanit v asociaci s waylanditem, *limonitem* a dvěma dosud neurčenými fázemi o chemickém složení Bi-W-O a Bi-Fe-W-O.

Wolframit (ferberit) tvoří ve výbrusu hypautomorfně omezená zrna o velikosti 0.5 - 1 cm. Ve wolframitu lze zastihnout vrostlá zrna křemene, inkluze ryzího bizmutu a neznámou Bi-W-O fázi. Rozpraskaná xenomorfní zrna **scheelitu** o velikosti 2 - 5 mm se vyskytují samostatně v křemeni nebo srůstají s wolframitem. **Ryzí bizmut** tvoří velmi hojné inkluze v křemeni a wolframitu, jejich velikost se pohybuje od několika málo mikrometrů do 60 μm . Tyto jednotlivé inkluze se vyskytují v souvislých „proužcích“,

kteřé prostupují celým výbrusem, v některých případech napříč kontaktem zrn wolframitu a křemene. Nejmladšími puklinami střížně deformovaného křemene bývají dislokované. V některých případech se tyto „proužky“ různě kříží, což poukazuje na vícegenerační proces jejich vzniku. Větší zrna ryzího bizmutu byla nalezena v *limonitu* společně s waylanditem a blíže neurčenou fází Bi-Fe-W-O.

Waylandit je ve studovaném vzorku mnohem hojnějším minerálem než petitjeanit. Tvoří společně s *limonitem* výplň úzkých puklin v křemeni, které mají mocnost několik desítek až stovek μm (obr. 2) a byl také nalezen v masivním agregátu *limonitu*. Agregáty waylanditu jsou podle BSE obrazu nehomogenní (obr. 3), při studiu jeho chemického složení byly rozlišeny dva převažující typy (tab. 1).

Podle BSE obrazu tmavší waylandit I má výrazně nižší obsah Bi (0.54 - 0.55 *apfu*) než světlejší waylandit II.

Tabulka 1 Chemické složení dvou typů waylanditu z Cetoraze u Pacova (hm. %); waylandit I (analýzy 8 a 9); waylandit II (analýzy 25 - 31)

	25	27	28	29	31	8	9	ideální vzorec
SO ₃	0.12	0.17	n.d.	0.063	0.11	-	-	
WO ₃	-	-	-	-	-	0.51	0.49	
P ₂ O ₅	20.04	21.79	22.62	22.68	22.29	25.74	25.76	24.39
SiO ₂	2.72	n.d.	0.15	0.18	0.75	0.21	0.19	
Bi ₂ O ₃	36.51	37.62	34.67	33.45	34.73	22.41	21.87	40.04
Al ₂ O ₃	21.02	20.93	23.25	23.24	22.90	25.36	25.77	26.28
Fe ₂ O ₃	7.14	5.04	3.51	2.99	3.99	2.74	2.91	
CuO	0.29	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	
ZnO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.26	n.d.	n.d.	
CaO	n.d.	0.52	1.37	1.39	1.17	2.43	2.20	
PbO	-	-	-	-	-	0.85	1.90	
K ₂ O	0.10	0.10	n.d.	0.07	n.d.	-	-	
Na ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.10	n.d.	
F ⁻	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.72	0.65	
H ₂ O*	9.13	9.35	9.39	9.07	9.22	7.57	7.78	9.29
Total	97.90	95.74	95.12	93.24	95.58	88.65	88.72	100.00
Bi ³⁺	0.938	1.014	0.898	0.873	0.895	0.551	0.536	1.000
Ca ²⁺	0.056	0.059	0.147	0.151	0.123	0.248	0.224	
K ⁺	0.013	0.013	0.000	0.009	0.000	0.000	0.000	
Na ⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.019	0.000	
Total	1.007	1.086	1.045	1.034	1.017	0.818	0.760	1.000
Al ³⁺	2.467	2.578	2.752	2.772	2.696	2.848	2.884	3.000
Fe ³⁺	0.595	0.440	0.295	0.253	0.334	0.196	0.208	
Cu ²⁺	0.022	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Zn ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.019	0.000	0.000	
Pb ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.022	0.028	
Total	3.084	3.018	3.046	3.025	3.049	3.066	3.120	3.000
W ⁶⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.013	0.012	
S ⁶⁺	0.009	0.013	0.000	0.005	0.008	0.000	0.000	
P ⁵⁺	1.689	1.927	1.923	1.944	1.884	2.076	2.071	
Si ⁴⁺	0.271	0.000	0.015	0.018	0.075	0.020	0.018	2.000
Total	1.969	1.941	1.938	1.967	1.968	2.109	2.101	2.000
OH ⁻	6.072	6.523	6.296	6.132	6.150	4.819	4.933	6.000
O ²⁻	7.839	7.710	7.753	7.847	7.838	8.436	8.403	8.000
F ⁻	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.218	0.196	

Přepočteno na bázi 6 kationtů, veškeré Fe počítáno jako Fe₂O₃; obsah kyslíku vypočten ze vztahu [(P + As + Si) × 4]; OH⁻ dopočteno na základě valence, n.d. - nebylo detekováno; obsahy Ta, Nb, As, U, Th, Zr, Ti, Sn, Sb, Sc, Y, Mg, Mn a Cl pod mezí detekce.

Waylandit I v pozici A obsahuje zvýšený podíl crandallitové ($\text{Ca Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 5.8 - 6.4 % (0.22 - 0.25 *apfu* Ca) a plumbogummitové ($\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) komponenty 0.5 - 0.7 %, (0.02 - 0.03 *apfu* Pb). V pozici B je nižší podíl zairitové komponenty ($\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$) 5.1 - 5.4 % (0.20 - 0.21 *apfu* Fe) než u světlejší fáze. Dále byl v tmavším waylanditu I zjištěn obsah fluoru (0.20 - 0.22 *apfu*), wolframu (0.12 - 0.13 *apfu*), křemíku (0.02 *apfu*) a sodíku (0.02 *apfu*).

Světlejší (v BSE) waylandit II v pozici A vedle dominantního Bi (0.87 - 1.01 *apfu*) obsahuje 5.5 - 5.6 % crandallitové komponenty a má nízký obsah draslíku (0.01 *apfu* K). V pozici B zcela převažuje waylanditová komponenta (80 - 92 %) nad zairitovou (8 - 19 %), obsah železa se pohybuje mezi 0.25 - 0.60 *apfu*. Mezi další zjištěné prvky patří křemík (0.02 - 0.27 *apfu*), měď, zinek a síra. Při studiu waylanditu mikro-Ramanovou spektroskopii bylo zjištěno, že při ozáření červeným i zeleným laserem je waylandit velmi nestabilní a není možné získat spektra.

Petitjeanit nejčastěji vyplňuje drobné pukliny v křemenu společně s waylanditem a limonitem (obr. 4). Tvoří drobné agregáty a zrna do velikosti 80 - 100 μm , po obvodu většinou obrůstáné (zatlačované) mladším waylanditem. Hranice petitjeanitu a waylanditu je ostrá. V okolním křemenu jsou patrné hojné inkluze ryzího bizmutu (obr. 4).

Z chemického hlediska se petitjeanit blíží ideálnímu vzorci (tab. 2), zjištěny byly jen minoritní obsahy Ca (0.10 - 0.12 *apfu*), Si (0.06 - 0.10 *apfu*), Fe (0.02 - 0.05 *apfu*) a Al (0.01 *apfu*). Při studiu petitjeanitu pomocí mikro-Ramanovy spektroskopie bylo získáno pět velmi blízkých spekter z různých bodů výše popsaných agregátů, reprezentativní spektrum je uvedeno na obrázku 5. Fáze je při ozáření červeným i zeleným laserem stabilní.

Ve vzorku byly zastíženy dvě neznámé supergenní fáze neodpovídající žádnému dosud popsanému minerálnímu druhu. **Nepojmenovaný Bi-W-O minerál** se vyskytuje v malých dutinách ve wolframitu nebo křemenu o velikosti do 0.25 mm. Jeho chemické složení se výrazně liší od dosud jediného popsaného minerálu v systému Bi-W-O russellitu (BiWO_6). Hlavními složkami této nepojmenované Bi-W-O fáze jsou Bi_2O_3 49.31 - 52.48 hm. % (průměr 51.48 hm. %) a WO_3 17.99 - 20.70 hm. % (průměr 19.51 hm. %) a dále obsahuje i malé množství železa, olova, hliníku a vápníku. Jeho chemické složení by bylo možné vyjádřit idealizovaným vzorcem $(\text{Bi,Pb,Ca})_6(\text{Fe,Al})(\text{WO}_4)_2(\text{OH})_{17}$.

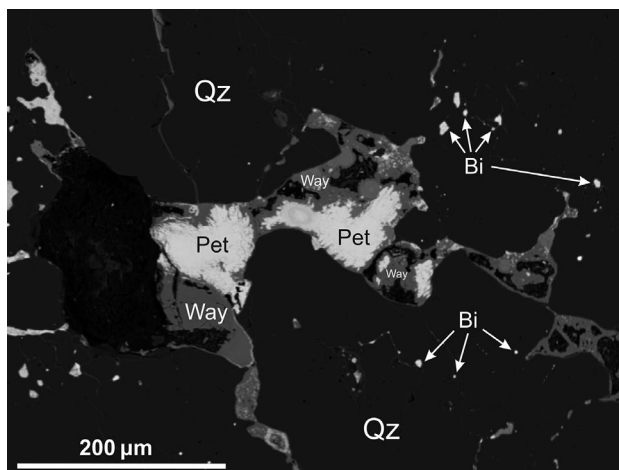
Druhý, **nepojmenovaný Bi-Fe-W-O minerál** byl zastíženy v asociaci s waylanditem, limonitem a ryzím bizmutem. Často vyplňuje drobné pukliny a trhliny v limonitu (obr. 3). Mezi nejvíce zastoupené prvky patří Bi_2O_3 (31.75 - 31.78 hm. %), FeO (30.79 - 31.51 hm. %) a WO_3 (11.07 - 11.54 hm. %). K minoritním prvkům lze přiřadit fosfor, hliník a olovo. Zjištěné chemické složení naznačuje, že by mohlo jít o nový W-dominantní analog zairitu s idealizovaným vzorcem $(\text{Bi,Pb})(\text{Fe,Al})_3(\text{WO}_4)_2(\text{OH})_{10}$.

Diskuse

Pukliny v křemenu ve zkoumaném vzorku bývají zpravidla vyplněny supergenními minerály v této asociaci: limonit, oba typy waylanditu, petitjeanit a blíže neurčená fáze Bi-Fe-W-O. Waylandit a petitjeanit vznikly supergenními procesy, pravděpodobně z primárních minerálů jako je ferberit (Fe), apatit (Ca a P) a bizmut. Hliník může pocházet z horninotvorných silikátů.

Waylandit je minerál z alunitové superskupiny, který tvoří izomorfní řadu se zairitem. Pouze tyto dva mine-

rály v superskupině alunitu obsahují Bi (Jambor 1999, Bayliss et al. 2010). Waylandit náleží do skupiny crandallitu s obecným vzorcem $\text{AB}_3(\text{TX}_4)_2\text{X}_6$. Do krystalové struktury waylanditu může vstupovat na pozici A vedle Bi především Ca, ale také K, Ba, Sr, Pb a REE prvky. Na pozici B se nejčastěji vyskytuje Fe, méně často také Al, Mg, Cu, Zn, V, Cr a další prvky. Pozice T běžně obsahuje také As, Si, Cr^{6+} , Sb a S. Do pozice X vstupuje zejména O a OH, vzácněji také F a H_2O (Bayliss et al. 2010).



Obr. 4 Starší petitjeanit (Pet) obklopený mladším waylanditem II (Way) a „limonitem“ (Lm) v puklině křemene (Qz), který obsahuje jemné inkluze ryzího bizmutu (Bi). BSE foto R. Škoda.

Tabulka 2 Chemické složení petitjeanitu z Cetoraze u Pácvova (hm. %)

	1	2	3	4	5	ideální vzorec
P_2O_5	16.69	16.89	16.50	15.97	16.52	16.70
SiO_2	0.56	0.46	0.69	0.76	0.65	
Bi_2O_3	79.89	79.30	80.38	81.68	80.14	82.24
Al_2O_3	0.07	n.d.	0.09	0.09	n.d.	
Fe_2O_3	0.23	0.28	0.40	0.34	0.16	
CaO	0.75	0.77	0.71	0.68	0.80	
H_2O^*	0.72	0.63	0.80	1.06	0.74	1.06
Total	98.88	98.31	99.52	100.58	98.99	100.00
Al^{3+}	0.011	0.000	0.013	0.014	0.000	
Fe^{3+}	0.026	0.033	0.046	0.039	0.019	
Bi^{3+}	2.834	2.821	2.836	2.891	2.848	3.000
Ca^{2+}	0.109	0.114	0.103	0.100	0.119	
Total	2.981	2.967	2.999	3.044	2.986	3.000
P^{5+}	1.944	1.973	1.911	1.856	1.927	2.000
Si^{4+}	0.077	0.063	0.094	0.104	0.089	
Total	2.021	2.036	2.006	1.960	2.016	2.000
OH ⁻	0.690	0.616	0.780	1.045	0.698	1.000
O^{2-}	8.081	8.138	8.015	7.834	8.062	8.000

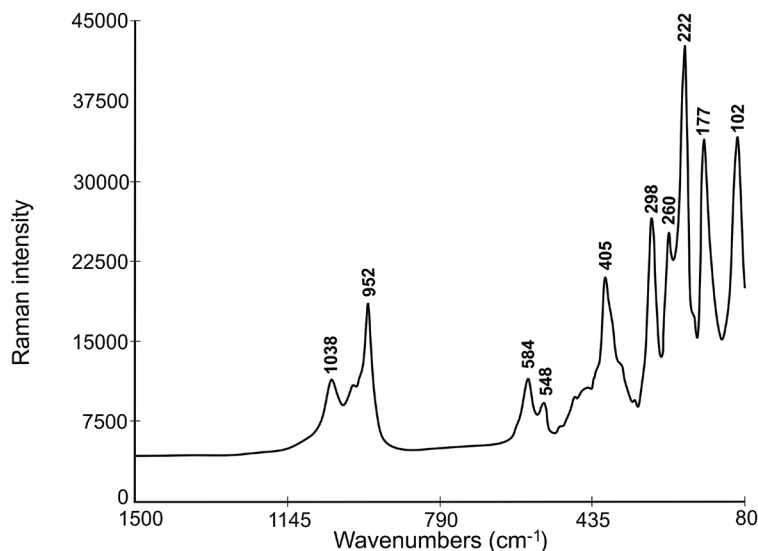
Přepočteno na bázi 5 kationtů, veškeré Fe počítáno jako Fe_2O_3 ; obsah kyslíku vypočten ze vztahu $[(\text{P} + \text{As} + \text{Si}) \times 4] + 1$; OH⁻ dopočteno na základě valence; n.d. - nebylo detekováno; obsahy W, S, As, V, U, Cu, Zn, Pb, Mg, Mn, Na a K pod mezí detekce.

Studovaný waylandit z Cetorazi u Pacova tvoří dvě odlišné generace. Tmavší waylandit I je charakteristický především výrazně nižším obsahem Bi a zvýšeným obsahem Ca (5.8 - 6.4 % crandallitové komponenty), Pb (pozice A), W (zřejmě pozice T) a F (pozice X). Obsah Fe (5.1 - 5.4 % zairitové komponenty) a Si je výrazně nižší než ve světlejším waylanditu II. Světlejší waylandit II je poměrně blízký ideálnímu vzorci. Na pozici A obsahuje menší množství vápníku (5.5 - 5.6 % crandallitové komponenty) a na pozici B železo (8 - 19 % zairitové komponenty). Pozice T neobsahuje žádný As, ale nalezneme menší množství S a především Si.

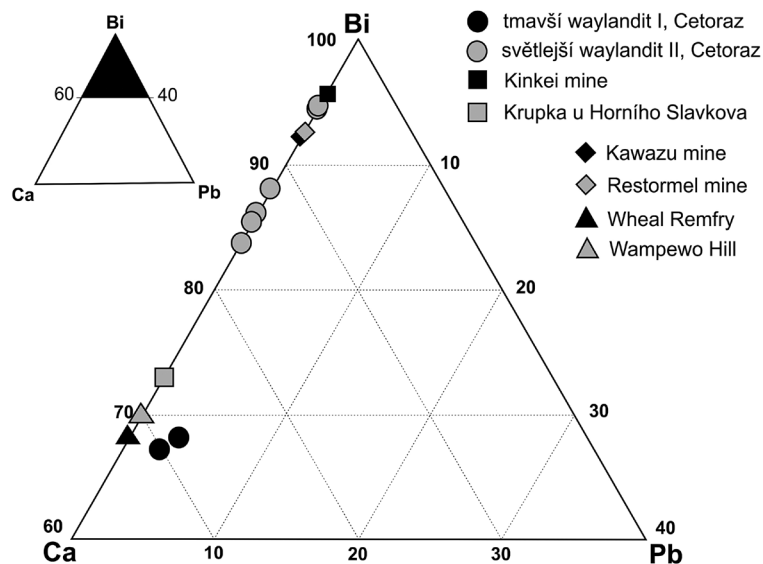
Na známých lokalitách se waylandit typicky vyskytuje v greisenech a případně na ložiscích Au-Bi-Te (Novák et al. 2001; Mills et al. 2010). Waylandity z Restormel mine v Cornwallu v Anglii a Kawazu mine a Kinkei mine v Japonsku (Harada et al. 2012) mají složení velmi podobné zkoumanému světlejšímu waylanditu II. Waylandit z lokality Huberův peň u Krásna (Novák et al. 2001) má výrazně odlišné složení, obsahuje výrazně více Fe a As, zatímco obsahy P a Al jsou nižší. Zmíněný chemismus tak odráží vyšší obsahy As v primární i supergenní asociaci na lokalitě (Beran, Sejkora 2006). Zkoumaný tmavší waylandit I se složením podobá waylanditu z lokality Wheal Remfry v Cornwallu v Anglii (Mills et al. 2010). Srovnání obsahů Ca, Bi a Pb ve zkoumaných i literatuře uváděných waylanditech v pozici A je zřejmě z ternárního diagramu (obr. 6). Distribuce Fe a Al v pozici B vykazuje jasný substituční trend (obr. 7).

Petitjeanit je v současnosti znám pouze z malého počtu lokalit, tři z nich jsou v České republice: Jáchymov (Ondruš et al. 1997), Smrkovec (Sejkora et al. 2004) a Krásno u Horního Slavkova (Sejkora et al. 2006b). Petitjeanit z Cetoraze je poměrně blízký ideálnímu vzorci. V pozici A je bizmut částečně nahrazen Ca a Fe. Petitjeanit vůbec neobsahuje schumacheritovou (V) ani preisingeritovou (As) komponentu, skupina $(\text{PO}_4)^{3-}$ je pouze v minimálním množství zastupována SiO_4 . Asociaci petitjeanit - waylandit obdobné geneze popsali z greisenů Huberova pně v Krásně u Horního Slavkova Sejkora et al. (2006a).

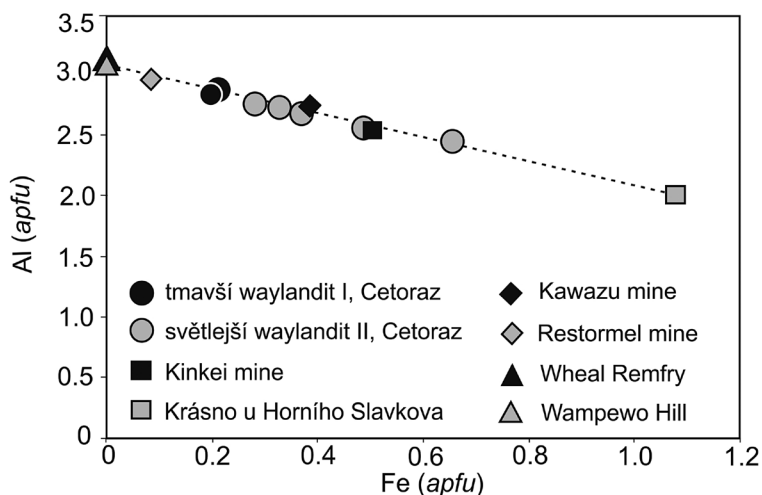
Ramanovo spektrum petitjeanitu je uvedeno na obrázku 5. V dostupné literatuře ani v databázi ruff (www.ruff.info) nebylo dosud spektrum tohoto minerálu publikováno. V základních rysech se změřené spektrum petitjeanitu z Cetoraze blíží Ra-



Obr. 5 Ramanovo spektrum petitjeanitu z Cetoraze u Pacova.



Obr. 6 Ternární diagram chemického složení waylanditu v pozici A z Cetoraze u Pacova. Waylandit I a II (viz tato práce) byly porovnány s lokalitami: Huberův peň z Krásna u Horního Slavkova (Novák et al. 2001), Kinkei mine v Naganu a Kawazu mine v Japonsku (Harada et al. 2012), Restormel mine a Wheal Remfry z Cornwallu v Anglii (Harada et al. 2012; Mills et al. 2010) a Wampevo Hillu z Ugandy (Knoring, Mrose 1963).



Obr. 7 Poměr Fe vůči Al (apfu) ve waylanditu z Cetoraze u Pacova v porovnání s publikovanými lokalitami (lokality stejné jak u obr. 6). Čárkovanou čarou je vyznačena ideální AlFe^{-1} substituce.

manovu spektru uváděnému pro brendelit $(\text{Bi,Pb})_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})(\text{PO}_4)_2\text{O}_2(\text{OH})$ z Güldener Falk ze Saska (Schneeberg, SRN).

Dva nejvýraznější Ramanovy pásy o vlnočtech 1032 a 952 cm^{-1} odpovídají antisymetrickým (ν_3), případně symetrickým (ν_1) valenčním vibračním deformovaných PO_4 -tetraedrů (obr. 5). Pásy u 584, 548, a 405 cm^{-1} lze přiřadit antisymetrickým (ν_4) a symetrickým (ν_2) deformačním vibračním. Intenzivní Ramanovy pásy v oblasti 100 až 300 cm^{-1} mají pravděpodobně původ ve vibracích vazeb Bi-O(OH).

S ohledem na pozorované struktury agregátů supergenních minerálů nelze jednoznačně stanovit posloupnost jejich vzniku, můžeme se ale pokusit ji alespoň trochu přiblížit. Na základě mikrostruktur zkoumaného vzorku je pravděpodobně nejstarším sekundárním minerálem petitjeanit, který je zřejmě částečně zatlačován světlejším waylanditem II (obr. 3).

Nejdříve zřejmě krystalizoval starší a tmavší (v BSE) waylandit I, se zvýšeným obsahem W a Pb a výrazně nižším obsahem Bi a poté světlejší waylandit II. Zbylé prostory v dutinách a trhlinách křemene vyplňuje limonit, který je často rozpraskán a jeho trhliny jsou vyplněny nejmladší blíže neurčenou fází Bi-Fe-W-O.

Závěr

Ve studovaném vzorku wolframitu s křemenem z lokality Cetoraz u Pacova byla podrobně sledována supergenní mineralizace Bi-fosfátů, která vyplňuje trhliny v křemenu. Ze zkoumaných supergenních minerálů jsou nejhojněji zastoupeny dvě generace waylanditu o průměrném složení $(\text{Bi}_{0.54}\text{Ca}_{0.24}\text{Na}_{0.02}\text{Pb}_{0.02})_{\Sigma 0.82}(\text{Al}_{2.87}\text{Fe}_{0.20})_{\Sigma 3.07}[(\text{PO}_4)_{2.07}(\text{SiO}_4)_{4.02}(\text{WO}_4)_{4.01}]_{\Sigma 2.10}(\text{OH})_{4.88}\text{F}_{0.21}$ (waylandit I) a $(\text{Bi}_{0.92}\text{Ca}_{0.11}\text{K}_{0.01})_{\Sigma 1.04}(\text{Al}_{2.65}\text{Fe}_{0.38})_{\Sigma 3.04}[(\text{PO}_4)_{1.87}(\text{SiO}_4)_{0.08}(\text{SO}_4)_{0.01}]_{\Sigma 1.96}(\text{OH})_{6.23}$ (waylandit II). Dále byl zjištěn vzácnější petitjeanit o složení $(\text{Bi}_{2.85}\text{Ca}_{0.11}\text{Fe}_{0.03}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 3.00}[(\text{PO}_4)_{1.92}(\text{SiO}_4)_{0.09}]_{\Sigma 2.01}\text{O}(\text{OH})_{0.77}$. Ve srovnání s publikovanými daty studovaný petitjeanit neobsahuje schumacheritovou (V) a preisingeritovou (As) komponentu, s kterými je mísitelný. Složení petitjeanitu tak odráží nepřítomnost As a V v primární mineralizaci. Dále byly identifikovány blíže neurčené fáze Bi-Fe-W-O a Bi-W-O, které neodpovídají žádným známým minerálům. Fáze Bi-Fe-W-O se vyskytuje společně se zkoumaným waylanditem, kde vyplňuje drobné trhliny v okolním limonitu. Fáze Bi-W-O se vyskytuje samostatně v drobných dutinách ve wolframitu a křemenu.

Poděkování

Autoři by rádi poděkovali RNDr. S. Houzarovi, PhD. za zapůjčení vzorku z depozitářů MZM a Mgr. J. Sejkorovi, PhD. za rady a připomínky při tvorbě této práce. Děkujeme prof. A. Beranovi z Institutu mineralogie a krystalografie Vídeňské univerzity za pomoc při interpretaci Ramanovských spekter. Za WDS analýzy a BSE fotografie jsme zavázáni Mgr. R. Škodovi, PhD. a Mgr. Renátě Čopjakové, PhD. Analytické práce byly finančně podpořeny prostředky specifického výzkumu ÚGV PŘF MU.

Literatura

Bayliss P., Kolitsch U., Nickel E. H., Pring A. (2010) Alunite supergroup: recommended nomenclature. *Mineral. Mag.* 74 (5), 919-927.
 Beran P., Sejkora J. (2006) The Krásno Sn-W district near Horní Slavkov: mining history, geological and mineralogical characteristic. *J. Czech Geol. Soc.* 51, 1-2, 3-42.

Harada A., Yamada T., Matsubara S., Miyawaki R., Shigeoka M., Miyajina H., Sakurai H. (2012) Duckeite from the Kinkei mine, Chino City, Nagano Prefecture, Japan. *Bull. Natl. Mus. Nat. Sci.* 38, 1-5.
 Jambor J. H. (1999) Nomenclature of the alunite supergroup. *Can. Mineral.* 37, 1323-1341.
 Jambor J. H., Puziewicz J., Roberts A. C. (1994) New mineral names. *Am. Mineral.* 79, 763-767.
 Jurák L., Hranáč P., Páša J., Procházka J., Karban L., Anft A., Novosad I. (1987) Závěrečná zpráva. Wolfram - Moldanubikum, 01 79 2101. Dílčí zpráva Cetoraz. Surovina: wolfram. Výtisk č. 1. MS, archiv Geofond Praha, P57675.
 Knoring O., Mrose M. E. (1963) Westgerite and waylandite, two new bismuth minerals from Uganda (abs.). *Geol. Soc. Am. Program 1962 Meeting*, 156-157.
 Krause W., Belendorff K., Bernhardt H. J. (1993) Petitjeanite, $\text{Bi}_3\text{O}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$, a new mineral, and additional data for the corresponding arsenate and vanadate, preisingerite and schumacherite. *Neues Jahrb. Mineral. Mon.*, 487-503.
 Losertová L., Buřival Z., Losos. Z., Houzar S. (2013) Minerální asociace a chemické složení Mg-wolframitu a scheelitu z Cetoraze u Pacova, Česká republika. *Acta Mus. Moraviae, Sci. geol.* 98, 1, 41-48.
 Mills S. J., Kampf A. R., Raudsepp M., Birch W. D. (2010) The crystal structure of waylandite from Wheal Remfry, Cornwall, United Kingdom. *Miner. Petrol.* 100, 249-253.
 Němec D., Tenčík J. (1976) Regionally metamorphosed greisens at Cetoraz, The Bohemian-Moravian heights (Českomoravská vrchovina), Czechoslovakia. *Mineral. Deposita* 11, 210-217.
 Němec D., Páša J. (1986) Regionally metamorphosed greisens of the Moldanubicum. *Mineral. Deposita* 21, 12-21.
 Novák F., Pauliš P., Süsser C. (2001) Chemické složení crandalitu, goyazitu a waylanditu z Krásna u Horního Slavkova. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 9, 230-234.
 Ondruš P., Veselovský F., Hloušek J., Skála R., Vavřín I., Frýda J., Čejka J., Gabašová A. (1997) Secondary minerals of the Jáchymov (Joachimsthal) ore district. *J. Czech Geol. Soc.* 42, 4, 3-69.
 Páša J. (1979a) Geologické a ložiskové poměry okolí Cetoraze. MS, diplomová práce. UJEP Brno.
 Páša J. (1979b) Závěrečná zpráva úkolu „Revize šichových anomálií“, Oblast IV., Cetoraz. MS, Geoidustria, Jihlava.
 Rruff. Přístup 23. září 2014 na adrese <http://rruff.info/brendelite/display=default/>, (R130059).
 Sejkora J., Čejka J., Hloušek J., Novák M., Šrein V. (2004) Phosphowalpurkite, the (PO_4) -dominant analogue of walpurkite, from Smrkovec, Slavkovský les mountains, Czech Republic. *Can. Mineral.* 42, 963-972.
 Sejkora J., Ondruš P., Fikar M., Veselovský F., Mach Z., Gabašová A., Škoda R., Beran P. (2006a) Supergene minerals at the Huber stock and Schnöd stock deposit Krásno ore deposit, the Slavkovský les area, Czech Republic. *J. Czech Geol. Sci.* 51, 1-2, 57-101.
 Sejkora J., Škoda R., Ondruš P., Beran P., Süsser C. (2006b) Mineralogy of phosphate accumulations in the Huber stock, Krásno ore district, Slavkovský les area, Czech Republic. *J. Czech Geol. Sci.* 51, 1-2, 103-147.