

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Geologie



Noemi Mészárosová

Substituční trendy v apatitech kenozoických vyvěřelých hornin České republiky

Substitution trends in apatites of Cenozoic igneous rocks of the Czech Republic

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Roman Skála, Ph.D

Praha 2013

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze 5. 8. 2013

Noemi Mészárosová

Abstrakt

Tato bakalářská práce je zaměřena na studium krystalochemie apatitů kenozoických vyvřelých hornin České republiky. Náplní práce je určit substituční trendy 23 vzorků apatitů z vybraných magmatických hornin. Vzorky pocházejí převážně z kenozoických vulkanitů Českého středohoří, Doupovských hor a labské vulkano-tektonické zóny. Byla zjištěna vzájemná závislost koncentrace REE (Ce, La, Nd, Sm a také Y) a Si. Tato skupina prvků navíc vykazuje negativní korelaci s koncentracemi Ca a P. Tyto skutečnosti potvrzují existenci podvojně substituce REE, Y a Si. Další část práce se zabývá zpřesněním struktury studovaných apatitů. U části vzorků byla pomocí Rietveldovy metody zpřesněna krystalová struktura. U všech vzorků byly pozorovány odlišné tvary píků u difrakcí od rovin 00l ve srovnání s ostatními difrakcemi. Lze předpokládat, že změna tvarových parametrů byla způsobena rozdílnou velikostí krystalitů v tomto směru. Během zpřesňování se ukázalo, že vzorky A7 a A10 obsahují dva různé apatity, které mají velmi podobné mřížkové parametry. U Vzorku A7 je tato skutečnost způsobena chemickou zonalitou krystalů, konkrétně rozdílnými koncentracemi Ce a La.

Abstract

This bachelor thesis is focused on studying crystal chemistry of apatites of the Cenozoic igneous rocks of the Czech Republic. The main goal of this thesis is to determine the substitution trends in 23 samples of apatites from selected volcanic rocks of České středohoří Mts., Doupovské hory Mts. and the Labe Tectono-volcanic Zone. It was found that contents of REE (Ce, La, Nd, Sm, as well as Y) and Si correlate mutually. In addition to that this group of elements displays the inverse correlation with Ca and P. These observations confirm the coupled substitution of REE, Y and Si. The second part deals with refinement of crystal structures of studied apatites. The crystal structure of selected samples was refined by Rietveld method. All samples displayed different peak shapes for 00 l reflections compared to other reflections. It can be assumed that the change of the shape parameters was caused by different size of crystallites in this direction. During the refinement it was found that the samples A7 and A10 contain two different apatites displaying very similar crystal lattice parameters. In the sample A7 this fact is caused by chemical zoning, in particular, by different concentrations of Ce and La.

Obsah

| | |
|---|-----------|
| 1. ÚVOD..... | 6 |
| 2. KRYSTALOCHEMIE APATITU | 7 |
| 2. 1. Krystalová struktura apatitu (prostorová grupa $P6_3/m$)..... | 7 |
| 2. 2. Variace krystalové struktury..... | 10 |
| 2. 2. 1. Monoklinický hydroxylapatit a chlorapatit | 11 |
| 2. 2. 2. Ternární apatity..... | 11 |
| 2. 3. Chemické substituce v apatitech | 13 |
| 3. STUDOVANÉ VZORKY V KONTEXTU GEOLOGICKÉ SITUACE | 19 |
| 4. METODY STUDIA | 24 |
| 4. 1. Chemická charakteristika | 24 |
| 4. 2. Strukturní charakteristika..... | 25 |
| 5. VÝSLEDKY A DISKUZE | 26 |
| 5. 1. Chemické složení..... | 26 |
| 5. 2. Výsledky z rentgen difrakčního studia | 33 |
| 5. 3. Korelace chemismu a strukturních parametrů..... | 36 |
| 6. ZÁVĚR..... | 38 |
| PODĚKOVÁNÍ..... | 39 |
| SEZNAM LITERATURY | 40 |
| PŘÍLOHY..... | 43 |

1. Úvod

Apatit je nejrozšířenější fosfát v zemské kůře. V důsledku toho je využíván jako hlavní zdroj fosforu. Ten je zásadní složkou například pro výrobu kyseliny fosforečné, aditiv pro motorové oleje, hnojiv a léčiv (McConnell, 1973). Apatit také hraje důležitou roli v globálním fosforovém cyklu, který začíná jeho zvětráváním. Přes biotu, která fosfor potřebuje ke správné výživě, se rozpuštěný ve vodě dostává do moří a oceánů, kde se v příznivých fyzikálních podmínkách může vysrážet jako sedimentární apatit, v jehož struktuře je část skupiny $(\text{PO}_4)^{3-}$ substituována $(\text{CO}_3)^{2-}$ (Filippelli, 2002; Knudsen a Gunter, 2002). Apatit obsahující skupinu $(\text{CO}_3)^{2-}$ je součástí zubů a kostí všech obratlovců včetně člověka. Dokonce tvoří i většinu patologických kalcifikací (McConnell 1973). Apatit má významnou roli i v materiálovém inženýrství. Přítomnost Mn, REE, U a dalších prvků v jeho struktuře dávají apatitu luminiscenční schopnosti, které jsou využívány v laserovém průmyslu (Waychunas, 2002). Schopnost pojmu do své struktury i radioaktivní prvky dává vznik myšlenky apatitových úložišť například pro odpad z nukleárních elektráren (Ewing a Wang, 2002). Významný je také v lékařství. Pro zvýšení biokompatibility jsou kovové a keramické protézy potaženy vrstvou syntetického apatitu (Gross a Berndt, 2002).

Poprvé byl apatit popsán Wernem v roce 1786 zjednodušeným vzorcem $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$) (viz Pasero, 2010). Jméno je odvozeno od řeckého slova znamenajícího “klamat”, pro častou záměnu apatitu s ostatními minerály. Je ale potřeba zdůraznit, že název „apatit“ neoznačuje jediný minerál, ale definuje pevný roztok mezi třemi koncovými členy lišícími se dominujícím prvkem v pozici X. Podle nejnovějších doporučení Mezinárodní mineralogické asociace lze definovat tři samostatné minerály, a to: *fluorapatit* [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$], *chlorapatit* [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$] a *hydroxylapatit* [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$].

Krystalochemie apatitu, která bude podrobněji popsána v další kapitole, umožňuje velké množství substitucí (Pan a Fleet, 2002), včetně různých kationtů zastupujících vápník také celé aniontové skupiny nahrazující $(\text{PO}_4)^{3-}$. Většina substituujících prvků se objevuje ve stopovém množství, ale jsou známy i kompletní pevné roztoky mezi některými členy superskupiny apatitu.

Apatit se vyskytuje ve všech typech hornin. V magmatických horninách patří mezi nejčastější akcesorické minerály. Odebíráním fosforu, halogenidů a dalších stopových prvků z taveniny významně ovlivňuje vývoj magmatického krbu (Piccoli a Candela, 2002). Běžně se vyskytuje i v horninách metamorfovaných a sedimentárních, ve kterých má také vliv na vývoj a distribuci stopových prvků (Hughes a Rakovan, 2002). Vzhledem k substitucím radioaktivních prvků ve struktuře je apatit běžně používán jako geochronometr.

Cílem bakalářské práce je u apatitů z různých typů vulkanických hornin kenozoického stáří určit substituční trendy. V rámci České republiky jsou vhodné vulkanity vyskytující se v místě tzv. oherského riftu (České středohoří a Doupovských horách) a při labské vulkano-tektonické zlomové zóně SZ – JV směru (Chlupáč, 2011). Paralelně se studiem chemismu je v případech dostatečného množství materiálu a jeho vhodného fázového složení zpřesněna rovněž krystalová struktura.

2. Krystalochemie apatitu

Termín apatit označuje ve skutečnosti tři minerální druhy: *fluorapatit* $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$, *chlorapatit* $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$ a *hydroxylapatit* $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$ (Hughes a Rakovan, 2002). Minerální název určuje převažující aniont v pozici X. Apatit běžně krystalizuje v prostorové grupě $P6_3/m$, jak poprvé nezávisle na sobě v roce 1930 popsali Mehmel a Náray-Szabó (viz Pasero, 2010). Nicméně v některých případech se pozice X odchýlí od ideální natolik, že se hexagonální symetrie struktury sníží na monoklinickou (Hughes a Rakovan, 2002). V takových případech apatit krystalizuje v prostorové grupě $P2_1/b$.

2. 1. Krystalová struktura apatitu (prostorová grupa $P6_3/m$)

Krystalovou strukturu apatitu (Obr. 2) popsanou v prostorové grupě $P6_3/m$ lze definovat pomocí dvou poloh obsazovaných Ca, jedné pozice obsazované P, tří poloh obsazovaných O a jedné polohy obsazované F. Tato pozice se v případě substituce Cl nebo (OH) štěpí na dvě či dokonce čtyři dílčí polohy a jejich obsazovací faktor se odpovídajícím způsobem snižuje. Variabilitou této pozice vznikají ve struktuře tzv. aniontové sloupcové kanály paralelní s osou *c*. Mřížkové parametry základní buňky se pohybují v těchto mezích: $a = 9,3 - 9,6$ a $c = 6,7 - 6,9$ Å. Hodnoty těchto parametrů se u koncových členů výrazně liší. (Tab. 1).

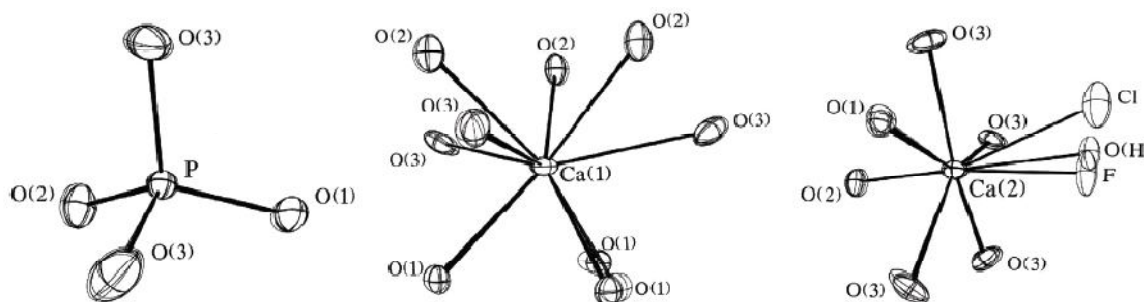
Tab. 1. Mřížkové parametry koncových členů. Převzato z Hughes (1989).

| | | |
|----------------|------------------|------------------|
| fluorapatit | $a = 9,397(3)$ Å | $c = 6,878(2)$ Å |
| hydroxylapatit | $a = 9,417(2)$ Å | $c = 6,875(2)$ Å |
| chlorapatit | $a = 9,598(2)$ Å | $c = 6,776(4)$ Å |

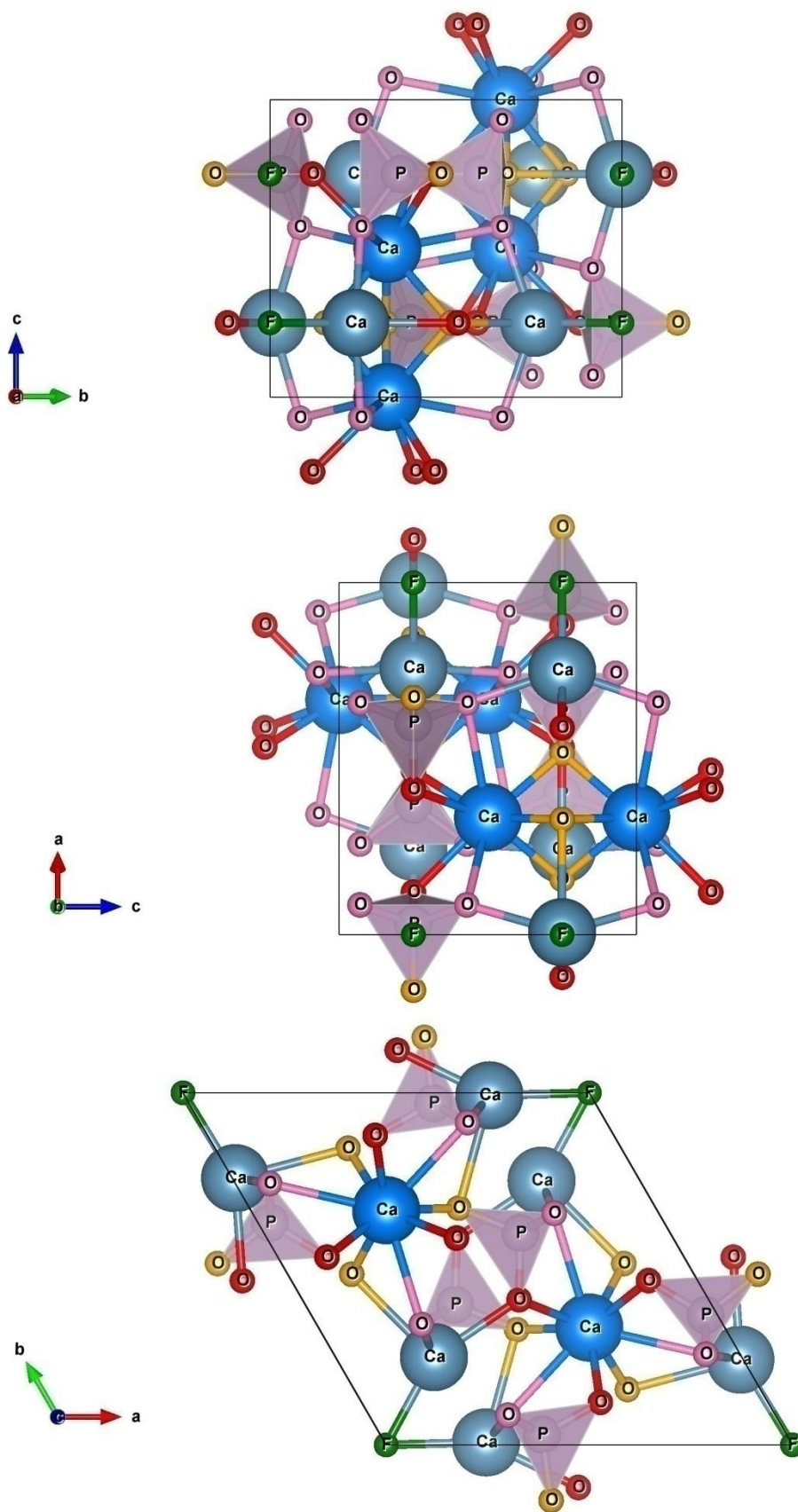
Strukturu lze popsat třemi koordinačními polyedry (Hughes, 1989).

PO_4 tetraedr

V apatitu je fosfor koordinován tetraedricky. Centrální atom fosforu leží ve speciální $6h$ pozici (Tab. 2) a na něj jsou vázány čtyři kyslíky (Obr. 1). Tento polyedr je pro všechny tři koncové členy geometricky téměř shodný a je ovlivněn rozdílným chemismem sloupcových aniontů nejméně.



Obr. 1. Strukturální variace ve třech koordinačních polyedrech apatitu. Zleva – tetraedr PO_4 a polyedry Ca(1) a Ca(2). Převzato z Hughes (1989).



Obr. 2. Vizualizace krystalové struktury fluorapatitu. Obrázek byl vygenerován v programu VESTA (Momma a Izumi, 2011) ze strukturních dat z Hughes (1989).

Mírně se mění délka meziatomových vazeb a úhly v tetraedru. Úhlové změny mohou být odezvou na posun Ca(2) pozice způsobený variabilitou pozic sloupcových aniontů.

Polyedr Ca(1)O₉

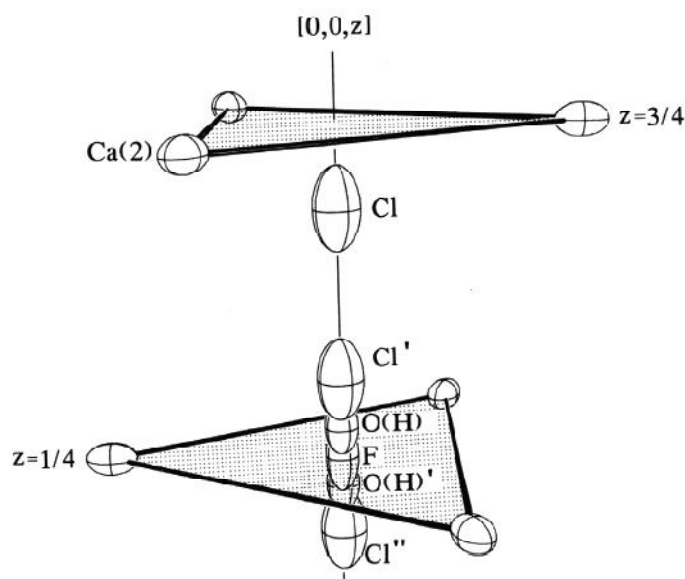
Základní buňka obsahuje deset Ca kationtů, které ale obsazují dvě strukturně odlišné pozice. Ca(1) leží ve speciální pozici 4f a je koordinován devíti kyslíky (Obr. 1). Šest kratších vazeb, konkrétně tři vazby k O(2) a tři vazby k O(3), definují trigonální prizma. Tři delší vazby k O(1) jsou umístěny v podstatě ve stejné rovině s Ca(1) atomem. Tento polyedr reaguje více na obsazení pozice X. Největší změny nastávají v délkách vazeb mezi Ca(1) a O(3). Menší změny zaznamenávají i vazebné úhly v rámci několika stupňů.

Tab. 1. Frakční souřadnice atomů v jednotlivých polyedrech podle koncových členů. Převzato z Hughes (1989).

| fluorapatit | | | |
|----------------------|--------------|------------|------------|
| | x | y | z |
| Ca(1) | 2/3 | 1/3 | 0,0010(1) |
| Ca(2) | - 0,00712(7) | 0,24227(7) | 1/4 |
| P | 0,36895(8) | 0,39850(8) | 1/4 |
| O(1) | 0,4849(2) | 0,3237(3) | 1/4 |
| O(2) | 0,4667(2) | 0,5875(3) | 1/4 |
| O(3) | 0,2575(2) | 0,3421(2) | 0,0705(2) |
| X | 0 | 0 | 1/4 |
| hydroxyapatit | | | |
| | x | y | z |
| Ca(1) | 2/3 | 1/3 | 0,00144(8) |
| Ca(2) | - 0,00657(5) | 0,24706(5) | 1/4 |
| P | 0,36860(6) | 0,39866(6) | 1/4 |
| O(1) | 0,4850(2) | 0,3289(2) | 1/4 |
| O(2) | 0,4649(2) | 0,5871(2) | 1/4 |
| O(3) | 0,2580(1) | 0,3435(1) | 0,0703(2) |
| X | 0 | 0 | 0,1979(6) |
| chlorapatit | | | |
| | x | y | z |
| Ca(1) | 2/3 | 1/3 | 0,0027(1) |
| Ca(2) | 0,00112(6) | 0,25763(6) | 1/4 |
| P | 0,37359(7) | 0,40581(7) | 1/4 |
| O(1) | 0,4902(2) | 0,3403(2) | 1/4 |
| O(2) | 0,4654(2) | 0,5908(2) | 1/4 |
| O(3) | 0,2655(2) | 0,3522(2) | 0,0684(3) |
| X | 0 | 0 | 0,4323(4) |

Polyedr $\text{Ca}(2)\text{O}_5\text{X}(\text{O})$

Druhá strukturální pozice obsazovaná vápníkem, $\text{Ca}(2)$, by mohla být považována za oktaedricky koordinovanou, ale ve fluorapatitu a hydroxylapatitu existuje sedmá slabá vazba k $\text{O}(1)$. Proto je polyedr definován jako $\text{Ca}(2)\text{O}_5\text{X}(\text{O})$. $\text{Ca}(2)$ leží ve speciální pozici $6h$ a váže se s jedním $\text{O}(1)$, $\text{O}(2)$, čtyřmi atomy $\text{O}(3)$ a jedním sloupcovým aniontem X. Na tento polyedr má různé obsazení pozice X největší vliv. Délka vazby s aniontem v pozici X přímo závisí na poloze obsaženého chemického prvku, který leží v případě fluoru také ve speciální pozici $2a$, nebo je z ní vychýlen v případě hydroxylové skupiny a chloru. (Obr. 1). Tři atomy $\text{Ca}(2)$ tvoří v rovinách paralelních s (001) a s frakční souřadnicí $z = \frac{1}{4}$ resp. $z = \frac{3}{4}$ trojúhelník (Obr. 3). Ve středu tohoto trojúhelníku je umístěn jeden sloupcový aniont, ke kterému je každý atom $\text{Ca}(2)$ vázán. V závislosti na posunu sloupcového aniontu se mění i vzdálenost mezi jednotlivými atomy $\text{Ca}(2)$, a to v řádu desetin Å. Fluor, který je nejmenší z aniontů, je umístěn ve Wyckoffově pozici $2a$ tedy v polohách odpovídajících $(0,0,\frac{1}{4})$ a $(0,0,\frac{3}{4})$. Frakční souřadnice z aniontového komplexu (OH) je posunuta o 0,35 Å nad anebo pod pozici $2a$ a posun Cl aniontu je 1,2 Å nad anebo pod tuto pozici (Obr. 4). Protože je Cl aniont větší a délka vazby k $\text{Ca}(2)$ v porovnání s ostatními delší, mohou být Cl anionty vychýleny ze speciální pozice do dvou ekvivalentních polovičně obsazených pozic v $(0;0;0,4323)$ a $(0;0;0,0677)$.



Obr. 3. Možné pozice aniontů resp. aniontových skupin v apatitu pro různé obsazení sloupcových aniontů. Převzato z Hughes (1990).

2. 2. Variace krystalové struktury

Vzhledem k substituci a uspořádání sloupcových aniontů existuje několik variant struktury apatitu, které vycházejí z výše popsané struktury (Hughes a Rakovan, 2002).

2. 2. 1. Monoklinický hydroxylapatit a chlorapatit

Čisté koncové členy (bez vakancí atd.) hydroxylapatit a chlorapatit krystalizují v pseudohexagonální monoklinické prostorové grupě $P2_1/b$ (Hughes a Rakovan, 2002). Anionty ve sloupcích [00z] jsou u nich podél [001] uspořádány vždy stejným směrem – buď nad, nebo pod rovinou definovanou Ca(2). Toto uspořádání ruší rovinu symetrie kolmou na osu c tím, že je obsazena pouze jedna zrcadlově sdružená pozice viz polohy O(H) vs. O(H)' resp. Cl vs. Cl'' (Obr. 3). V sousedních sloupcích jsou vzhledem k naklonění polyedru uspořádány anionty v opačném smyslu. Tato skutečnost prodlužuje délku osy b na dvojnásobek.

V případě monoklinického hydroxylapatitu a chlorapatitu se jedná o polymorfní modifikace hexagonálních fází (Pasero, 2010). Mezinárodní mineralogickou asociací schválený název pro tyto členy je hydroxylapatit – M a chlorapatit – M. Monoklinická struktura byla původně popsána na syntetických analozích, ale Hughes v roce 1990 popsal chlorapatit – M i z přírody.

2. 2. 2. Ternární apatity

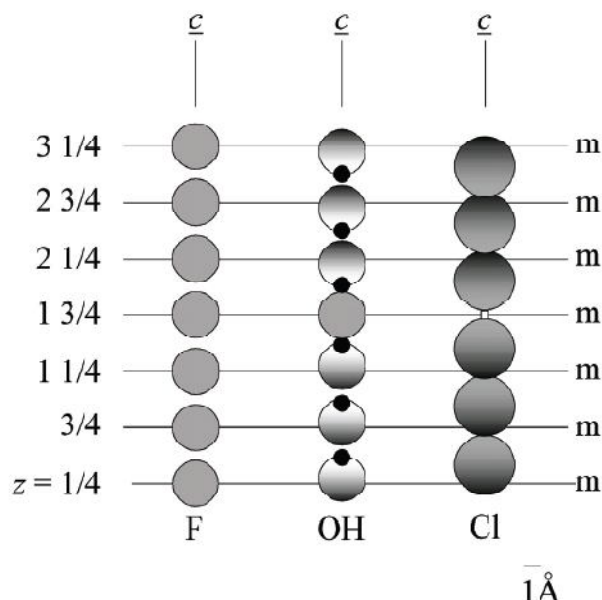
Na rozdíl od koncových členů u ternárních apatitů není v pozici sloupcových aniontů zastoupena výhradně jediná chemická specie, což s sebou přináší komplikace v zaujímání [00z] pozic jednotlivými zúčastněnými anionty/aniontovými skupinami (Hughes a Rakovan, 2002). Rozsah pevného roztoku mezi koncovými členy není dodnes dobře charakterizován. U ternárních popřípadě binárních apatitů není mísení jednotlivých koncových členů možné bez strukturních omezení, které vyplývají z existence různých pozic sloupcových aniontů v koncových členech a míry jejich obsazení. V ideálním případě F aniontu by měly být v základní buňce dvě X pozice oddělené vzájemně o $c/2$, tedy přibližně 3,4 Å. Vzhledem k vychýlení (OH) skupiny a Cl aniontu ze speciální pozice vzniká ve struktuře několik různých pozic, které se vzájemně ovlivňují. Reálné obsazení sousedních pozic podél [001] je jen takové, které respektuje nutné meziatomové vzdálenosti mezi sousedními členy. Vzájemnou interakcí vytvářejí sloupcové anionty Markovovy řetězce.

Tab. 2. Porovnání mřížkových parametrů hexagonální a monoklinické struktury ternárních apatitů, převzato z Hughes (1990).

| Mřížkové parametry (idealizované) | Hexagonální | Monoklinický |
|-----------------------------------|-------------|--------------|
| a [Å] | 9,4615 | 9,4877 |
| b [Å] | - | 18,9628 |
| c [Å] | 6,8491 | 6,8224 |
| γ [°] | - | 119,9739 |

Hexagonální ternární apatit

Hexagonální symetrie u ternárního hexagonálního apatitu vyžaduje neuspořádanost sloupcových aniontů. Obecně struktura odpovídá výše popsané struktuře monoklinického apatitu.

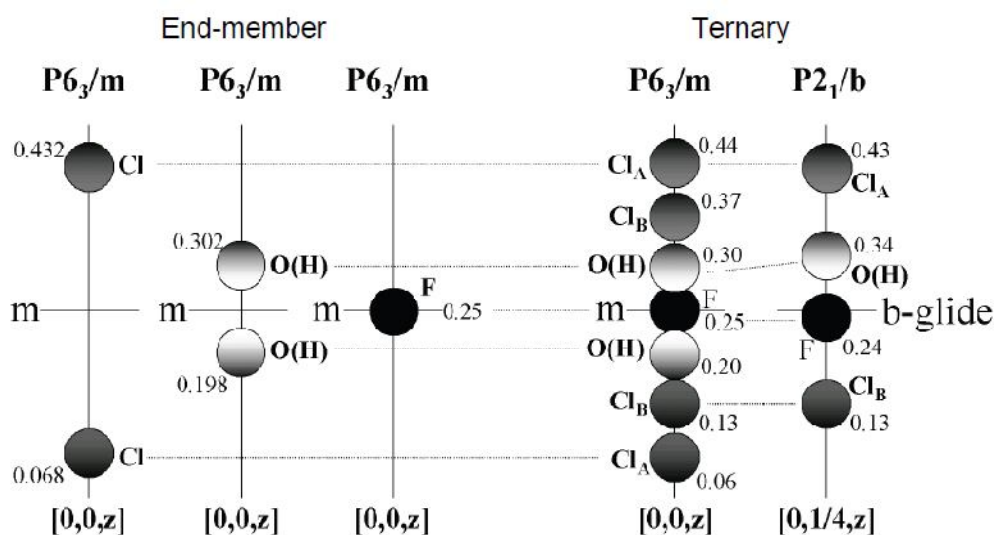


Obr. 4. Uspořádání sloupcových aniontů v hexagonálním fluorapatitu, hydroxylapatitu a chlorapatitu. Ve fluorapatitu F anionty leží v pozicích (00z) o $z = \frac{1}{4}$ a $\frac{3}{4}$. Pro zachování hexagonální symetrie musí sloupec v hydroxylapatitu obsahovat nečistotu v podobě F aniontu nebo vakance, která umožní obrátit smysl uspořádání hydroxylové skupiny. V případě chlorapatitu jsou Cl anionty příliš velké, aby byl mezi ně umístěn aniont F, tudíž může být smysl uspořádání obrácen pouze vakancí. Převzato z Hughes (1989).

U chlorapatitu se Cl pozice neštěpí na stejné ekvivalentní pozice jako u hexagonálního téměř koncového členu (Hughes, 1990). Naopak dochází k posunu Cl pozice blíže k rovině tvořené třemi Ca(2) kationty. Tento posun umožňuje ostatním aniontům vstoupit do sloupcových dutin. Například při posunu o 0,4 Å je umožněna přítomnost (OH) skupiny v následující pozici další roviny. S tímto posunem Cl pozice dojde k rozdělení Ca(2) pozice. Část atomů ekvivalentní množství Cl se vychýlí z původní pozice, aby zachovala ideální atomovou vzdálenost mezi Cl atomy (~2,7 Å). Vznikají tak dvě pozice: Ca(2)_A, ve které jsou atomy vázány k F nebo (OH) skupině a Ca(2)_B, ve které se atomy váží k Cl atomům. V takovém případě může zároveň dojít k rozštěpení Cl pozic na dvě: Cl_A, ke které se váže atom Ca(2)_B a Cl_B pozice, která sousedí podél osy c s vakancí. Pokud jsou Cl atomy rozděleny stejnoměrně mezi pozicemi v každé sadě, změní se lokální monoklinická symetrie na globální hexagonální.

Monoklinický ternární apatit

Snížení symetrie z hexagonální na monoklinickou dochází v důsledku uspořádání sloupcových aniontů. Pozice ostatních aniontů jsou podobné ternárním apatitům krystalizujících v prostorové grupě $P6_3/m$. Sloupcové anionty jsou uspořádány pouze v jedné symetricky ekvivalentní pozici (Obr. 5). Pozice F a Cl se příliš nemění na rozdíl od pozice OH, která je velmi citlivá na přítomnost Cl. Není známo, kolik existuje proporcčně v přírodě monoklinických ternárních apatitů ani jaké jsou fyzikální a chemické podmínky potřebné k upřednostnění monoklinické struktury.



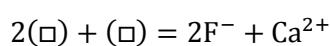
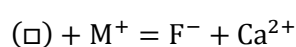
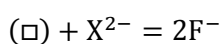
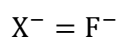
Obr. 5. Srovnání struktury koncových členů a ternárních apatitů. Přerušované čáry spojují odpovídající si pozice v různých strukturách. Převzato z Hughes a Rakovan, (2002).

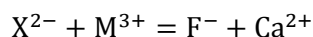
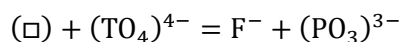
2. 3. Chemické substituce v apatitech

Vzorec apatitu lze popsat idealizovaným strukturním vzorcem ${}^{\text{IX}}M1_2{}^{\text{VII}}M2_3(\text{TO}_4)_3X$ – pro $Z = 2$ (Pasero, 2011). Pozice M1 a M2 odpovídají strukturním polohám Ca(1) a Ca(2) výše. Minerály ze superskupiny apatitu (Tab. 3) jsou velmi tolerantní ke strukturním změnám a k chemickým substitucím (Pan a Fleet, 2002). Do krystalové struktury apatitu tak může vstoupit velké množství různých chemických prvků.

Substituce v pozici X

Pozice aniontu X je v přírodě primárně obsazována F^- , OH^- , Cl^- . Mezi další substituenty patří monovalentní anionty (Br^- , I^- , O_2^- , O_3^- , $(BO_2)^-$, $(NCO)^-$, $(NO_3)^-$ a $(NO_2)^-$), divalentní anionty (O^{2-} , $(CO_3)^{2-}$, O_2^{2-} , S^{2-} , $(NCN)^{2-}$ a $(NO_2)^{2-}$), vakance (\square) a skupiny vakancí, neutrální a organické molekuly. Aby minerál zůstal neutrální, substituce probíhá některými z těchto trendů:





Monovalentní substituce

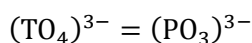
Kromě již diskutovaných substitucí F^- , $(\text{OH})^-$ a Cl^- , jsou v přírodních apatitech známy stopová množství Br^- a I^- . Na rozdíl od F^- ve fluorapatitu nevstupují do speciální pozice $2a$, ale leží v poloze $2b$ [(0,0,0) resp. (0,0,½)]. Tato změna naznačuje nekompatibilitu pevného roztoku s F^- , $(\text{OH})^-$ a Cl^- , která částečně vysvětluje malé zastoupení Br^- a I^- v přírodních apatitech. Navíc Br^- a I^- patří mezi inkompatibilní prvky, a proto zůstávají v tavenině. Ostatní monovalentní substituce jsou známy pouze z experimentů. Vakance jsou velmi běžné ve struktuře, dokonce bylo syntetizováno i několik členů s kompletně vakantní pozicí X. Vakantní struktury jsou pravděpodobně kompenzovány ztrátou Ca atomů. S vakacemi jsou spojeny i substituce divalentních aniontů.

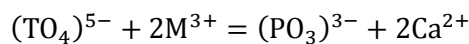
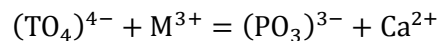
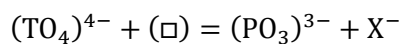
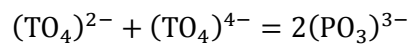
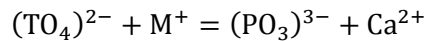
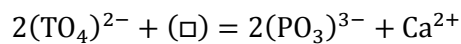
Divalentní substituce

Jsou známy příklady přírodních apatitů, ve kterých je na X pozici částečně zastoupen O^{2-} . Možnost této substituce byla potvrzena i syntézou analogů. Mezi nejvýznamnější substituenty patří skupina $(\text{CO}_3)^{2-}$, která ale může být zastoupen i v tetraedrické pozici – viz níže. Rozlišují se tak dva typy apatitů nesoucí karbonátovou skupinu: A – typ, ve kterém skupina $(\text{CO}_3)^{2-}$ zastupuje atom v pozici X, a B – typ, ve kterém substituuje $(\text{PO}_4)^{3-}$. Apatity obsahující $(\text{CO}_3)^{2-}$ skupinu jsou velmi důležité, protože tvoří hlavní složku kostí obratlovců. Francolit a dahlit jsou názvy dříve hojně používané k pojmenování fluorapatitu a hydroxylapatitu nesoucích $(\text{CO}_3)^{2-}$. V těchto případech se nejedná o platná pojmenování, protože v přírodních apatitech není znám případ, kdy by skupina $(\text{CO}_3)^{2-}$ byla dominujícím substituentem za tetraedrickou skupinu ani za sloupcové anionty. V syntetických A - typech apatitů je vyšší náboj této aniontové skupiny kompenzován substitucí spojenou s vakancí. Předpokládá se, že planární molekula $(\text{CO}_3)^{2-}$ je ve sloupcích orientována přibližně paralelně s osou c.

Substituce v pozici T

Za $(\text{PO}_4)^{3-}$ běžně substituuje řada tetraedricky koordinovaných aniontových skupin vystupujících v minerálech apatitové superskupiny např. $(\text{AsO}_4)^{3-}$, $(\text{VO}_4)^{3-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Diskutabilní je existence tetraedricky koordinované skupiny $(\text{OH})_4^{4-}$. Mezi další substituenty za $(\text{PO}_4)^{3-}$ patří $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{BO}_3)^{3-}$ a $(\text{ReO}_5)^{3-}$. Substituci do pozice T obvykle probíhá podle jednoho z níže uvedených trendů:





Trivalentní substituující aniontové skupiny

Mezi členy apatitové superskupiny existuje několik kompletních pevných roztoků. Mezi nejvýznamnější z nich patří substituující skupiny $(\text{AsO}_4)^{3-}$ a $(\text{VO}_4)^{3-}$. Další tetraedricky koordinované a trivalentní aniontové skupiny substituující $(\text{PO}_4)^{3-}$ jsou $(\text{MnO}_4)^{3-}$ a $(\text{CrO}_4)^{3-}$.

Divalentní substituující aniontové skupiny

V přírodních apatitech je předpokládán rozsáhlý pevný roztok mezi $(\text{PO}_4)^{3-}$ a $(\text{SO}_4)^{2-}$. Tento předpoklad je potvrzen na syntetických analogích. V přírodě je běžně nižší náboj této aniontové skupiny kompenzován ekvivalentním množstvím skupiny $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Rozdíl v náboji může být také kompenzován substitucí Na^+ za Ca^{2+} v M pozici. Významným substituentem je aniontová skupina $(\text{CO}_3)^{2-}$ (B – typ). V důsledku rozdílné koordinace a symetrie této skupiny dochází k změnám ve struktuře ve vzdálenosti větší 3 Å. Rozdílný náboj je kompenzován vakancí v pozici M. Není ale objasněno zda se jedná o pozici Ca(1) nebo Ca(2). K dalším substituentům patří skupiny $(\text{SeO}_4)^{2-}$ a $(\text{CrO}_4)^{2-}$.

Tetralentní substituující aniontové skupiny

Mezi $(\text{PO}_4)^{3-}$ a $(\text{SiO}_4)^{4-}$ se předpokládá rozsáhlý pevný roztok na základě dat měřených na přírodních i syntetických apatitech. Tato skupina se řídí několika substitučními trendy. Buď je rozdílný náboj kompenzován přítomností SO_4^{2-} , nebo je Ca^{2+} v pozici M nahrazen trojmocným kationtem, nejčastěji

se jedná o kationty REE³⁺. Změna náboje může být vyvážena také vakancí v pozici X. Mezi další substituující tetravalentní aniontové skupiny patří také (GeO₄)⁴⁻.

Pentavalentní substituující aniontové skupiny

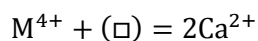
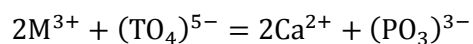
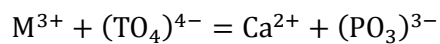
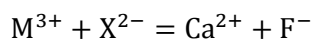
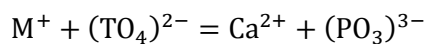
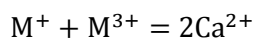
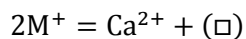
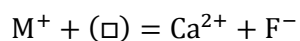
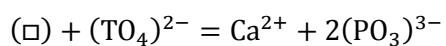
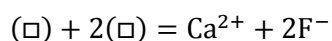
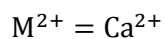
Mezi tyto skupiny aniontů patří například (SiO₃N)⁵⁻ nebo (BO₄)⁵⁻. Tyto substituce jsou provázeny substitucí REE³⁺ a Y³⁺ v pozici M.

Tab. 3. Chemické složení a symetrie jednotlivých minerálů apatitové superskupiny. Otazník symbolizuje, že minerál je metamiktní. Převzato z Pan a Fleet, (2002).

| <i>Mineral name</i> | <i>Formula</i> | <i>Space Group</i> | <i>Reference</i> |
|---------------------|---|---|------------------------------|
| fluorapatite | Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ | <i>P6₃/m</i> | Hughes et al. (1989) |
| hydroxylapatite | Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ | <i>P2₁/b</i> | Ikoma et al. (1999) |
| chlorapatite | Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ | <i>P2₁/b</i> | Mackie et al. (1972) |
| fermorite | Ca ₁₀ (PO ₄) ₃ (AsO ₄) ₃ (OH) ₂ | <i>P2₁/m</i> | Hughes & Drexler (1991) |
| alforsite | Ba ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ | <i>P6₃/m</i> | Newberry et al. (1981) |
| pyromorphite | Pb ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ | <i>P6₃/m</i> | Dai & Hughes (1989) |
| strontium-apatite | Sr ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ | <i>P6₃</i> | Pushcharovskii et al. (1987) |
| belovite-(La) | Sr ₆ (Na ₂ Ta ₂)PO ₄) ₆ (OH) ₂ | <i>P$\bar{3}$</i> | Pekov et al. (1996) |
| belovite-(Ce) | Sr ₆ (Na ₂ Ce ₂)PO ₄) ₆ (OH) ₂ | <i>P$\bar{3}$</i> | Rakovan & Hughes (2000) |
| deloneite-(Ce) | NaCa ₂ SrCe(PO ₄) ₃ F ₃ | | Khomyakov et al. (1996) |
| svabite | Ca ₁₀ (AsO ₄) ₃ F ₂ | <i>P6₃/m</i> | Welin (1968) |
| johnbaumite | Ca ₁₀ (AsO ₄) ₆ (OH) ₂ | <i>P6₃/m</i> | Dunn et al. (1980) |
| clinomimetite | Pb ₁₀ (AsO ₄) ₆ Cl ₂ | <i>P2₁/b</i> | Dai et al. (1991) |
| hedyphane | Pb ₆ Ca ₄ (AsO ₄) ₆ Cl ₂ | <i>P6₃/m</i> | Rouse et al. (1984) |
| mimetite | Pb ₁₀ (AsO ₄) ₃ Cl ₂ | <i>P6₃/m</i> | Dai et al. (1991) |
| morclandite | Ba ₁₀ (AsO ₄) ₃ Cl ₂ | <i>P6₃/m or P6₃</i> | Dunn & Rouse (1978) |
| turneaureite | Ca ₁₀ (AsO ₄) ₃ Cl ₂ | <i>P6₃/m</i> | Dunn et al. (1985b) |
| britholite-(Ce) | Ce ₆ Ca ₄ (SiO ₄) ₆ (OH) ₂ | <i>P6₃</i> | Oberti et al. (2001) |
| britholite-(Y) | Y ₆ Ca ₄ (SiO ₄) ₅ (OH) ₂ F ₂ | | Zhang et al. (1992) |
| chlorellestadite | Ca ₁₀ (SiO ₄) ₃ (SO ₃) ₃ Cl ₂ | <i>P6₃ or P6₃/m</i> | Rouse et al. (1982) |
| fluorellestadite | Ca ₁₀ (SiO ₄) ₃ (SO ₃) ₃ F ₂ | <i>P6₃/m</i> | Chesnokov et al. (1987) |
| hydroxyllestadite | Ca ₁₀ (SiO ₄) ₃ (SO ₃) ₃ (OH) ₂ | <i>P2₁/m</i> | Hughes & Drexler (1991) |
| mattheddleite | Pb ₁₀ (SiO ₄) ₃ (SO ₄) ₃ Cl ₂ | <i>P6₃/m</i> | Steele et al. (2000) |
| cesanite | Na ₆ Ca ₄ (SO ₄) ₆ (OH) ₂ | <i>P6₃/m</i> | Deganello (1983) |
| caracolite | Na ₆ Pb ₄ (SO ₄) ₆ Cl ₂ | <i>P2₁/m</i> | Schneider (1967) |
| vanadinite | Pb ₁₀ (VO ₄) ₆ Cl ₂ | <i>P6₃/m</i> | Dai & Hughes (1989) |
| melanocerite-(Ce) | Ce ₅ (Si,B) ₃ O ₁₂ (OH,F)·nH ₂ O | ? | Anovitz & Hemingway (1996) |
| tritomite-(Ce) | Ce ₅ (Si,B) ₃ (O,OH,F) ₁₃ | ? | Hogarth et al. (1973) |
| tritomite-(Y) | Y ₅ (Si,B) ₃ (O,OH,F) ₁₃ | ? | Hogarth et al. (1973) |

Substituce v pozici M

Ve struktuře apatitu existují dvě různě koordinované pozice nominálně obsazované Ca^{2+} : pozice Ca(1) a pozice Ca(2). Za Ca^{2+} je v superskupině apatitu známa celá řada substituentů (Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , REE^{3+} , Th^{4+} , U^{4+} a další). V této pozici jsou také možné vakance. Substituce v pozici M jsou řízeny těmito trendy:



Divalentní kationty

Jedním z nejběžnějších substituentů kationtu M je Sr^{2+} . V přírodních apatitech existuje mezi Sr^{2+} a Ca^{2+} rozsáhlý pevný roztok. Po dlouhodobém výzkumu je dnes známo, že stroncium upřednostňuje ve struktuře apatitu pozici Ca(2). V případě hydroxylapatitu a chlorapatitu byl syntetizován kompletní pevný roztok mezi Pb a Ca. Ve chlorapatitu se předpokládá kompletní pevný roztok mezi Ba a Ca. V hydroxylapatitu a fluorapatitu je rozsah pevného roztoku omezený. Ba^{2+} preferuje pozice Ca(2). Tato preference se zvyšuje společně s narůstajícím obsahem Ba ve struktuře. Apatity obsahující Mn ve struktuře jsou v přírodě velmi běžné. Významná je také skutečnost, že přítomnost Mn ve struktuře dává apatitu schopnost fluorescence. Není jasné, kterou pozici Mn ve struktuře upřednostňuje. Kationt Fe^{2+} se v přírodních apatitech objevuje v menším až pouze stopovém množství. U tohoto prvku také není prokázána žádná jasná preference k pozici Ca(1) ani Ca(2). V případě Mg^{2+} je prokázána existence kompletního pevného roztoku mezi Mg a Ca v hydroxylapatitu. Zároveň je ale dokázána možnost, ve které jsou kationty Mg^{2+} sorbovány na povrchu krystalu. Mezi další divalentní kationty objevující se ve struktuře apatitu patří Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} a Eu^{2+} .

Monovalentní kationty

V apatitech vyskytujících se v přírodě je běžný majoritní substituent za Ca kationt Na^+ . Ve stopovém množství jsou ve struktuře přítomny K^+ , Li^+ , Rb^+ . Všechny tyto kationty upřednostňují pozice Ca(1). Často se v rámci nábojové kompenzace vyskytují ve struktuře společně s REE^{3+} .

Trivalentní kationty

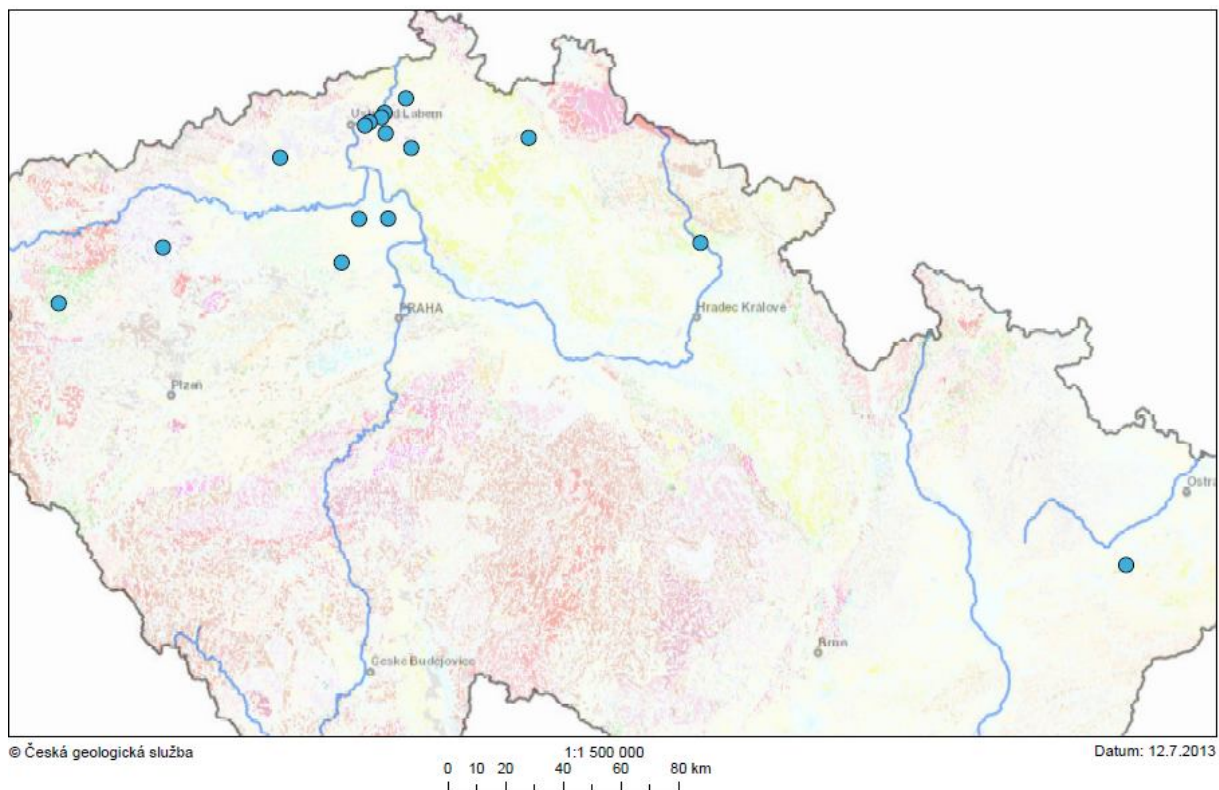
Mezi nejdůležitější substituenty v pozici M patří REE^{3+} a Y^{3+} . Na základě zkoumání přírodních i syntetických apatitů ve struktuře dávají přednost pozici Ca(2). Včlenění těchto kationtů do struktury se řídí několika substitučními trendy, které musí kompenzovat vyšší kladný náboj.

Tetravalentní kationty

V přírodě jsou známy i substituce Th^{4+} a U^{4+} do pozice M. Do struktury vstupují na základě trendu, kdy jsou dva kationty vápníku nahrazeny jedním tetravalentním kationtem a vakancí.

3. Studované vzorky v kontextu geologické situace

Pro studium substitučních trendů v apatitech bylo vybráno 23 vzorků, které pocházejí z několika lokalit z oblasti Českého středohoří, Doupovských hor a labské vulkano-tektonické zlomové zóny (Obr. 7). Výjimku tvoří vzorky A19 a A28 (Tab. 4). Vzorek A19 pochází z těšinitové horninové asociace, která se rozkládá sv. od Hranic na Moravě směrem k Českému Těšínu (Kynický, 2009). Geologicky patří tato asociace plutonických hornin k flyšové slezské jednotce Západních Karpat. Vzorek A28 je původem z Mongolska a byl použit jako standard v práci o geochronometrickém datování v kenozoických vulkanitech Českého středohoří (Filip, 2007). Apatity byly získány z několika vybraných typů vulkanických nebo žilných hornin (Tab. 4).



Obr. 7. Body reprezentují místa odběru vzorků. Mapa byla vytvořena pomocí mapové aplikace ArcGIS provozované na internetových stránkách České geologické služby (Mapové aplikace - Česká geologická služba).

Kenozoický vulkanismus

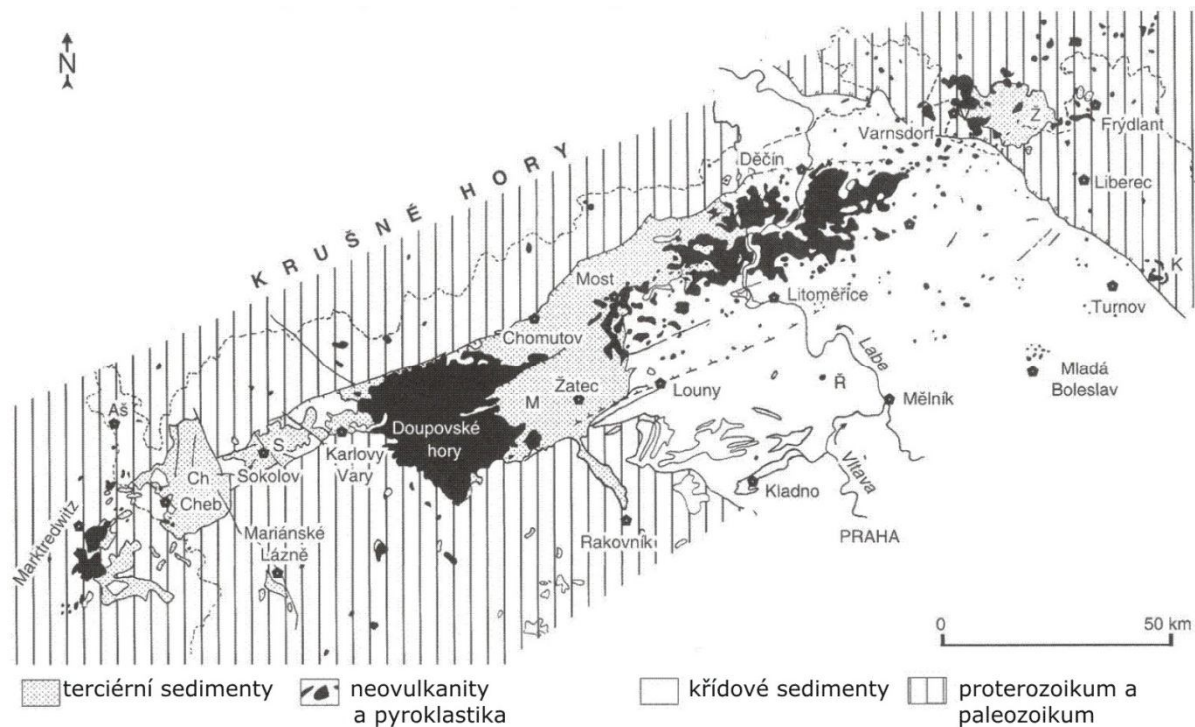
Na území České republiky se v různé míře zastoupení vyskytuje velmi pestrá škála hornin z různých geologických období od staršího proterozoika (paleoproterozoika) až po recent (Kachlák, 2003). Největší vliv na vývoj území České republiky měly variská a mladší alpínská orogeneze. Během starší variské orogeneze probíhající během období devonu a karbonu vznikl nejprve kolizí perigondwanských kontinentů Český masiv (ČM), který se následně spojil s jednotkou Brunovistulika. Mezi území vzniklé touto orogenezí patří Čechy, část západní Moravy a Slezska. Východní část Moravy a Slezska patří k alpínskému orogénu konkrétně k jednotce Západních Karpat.

Tento orogén vznikl na hranici mesozoika a kenozoika kolizí varisky konsolidované západoevropské platformy a africké desky. Kenozoický vulkanismus na území České republiky je spjatý s pochody v předpolí alpínského horstva. Na rozsáhlém území střední Evropy vznikly vulkanické provincie. Jejich vznik byl patrně způsoben extenzí kůry vyvolané výstupem plášťového diapiru.

Tab. 4. Schematický přehled lokalit a typů hornin, ze kterých byly vzorky apatitů odebrány.

| vzorek | lokalita | hornina |
|--------|--|------------------------------------|
| A3 | Skrytín - cesta (městská část Dobkovic) | trachytová brekcie |
| A4 | Dubičná - lom | tefrit |
| A5 | Želenický vrch - lom (u obce Želenice nad Bílinou) | nefelinický fonolit |
| A6 | Kozí vrch (u Ústí nad Labem) | trachyt |
| A7 | Skrytín - vodárna (městská část Dobkovic) | nefelinický syenitový porfyr |
| A8 | Dobkovice - lom | monchiquit |
| A9 | Zubrnice - lom | kaersutový kumulát |
| A10 | Dobkovice - lom | camptonit |
| A11 | Roztoky - zářez trati | biotit klinopyroxenový monzodiorit |
| A13 | Slánská hora - lom (město Slaný) | olivinický nefelinit |
| A16 | Zubrnice - lom | sodalitový syenit - hrubozrnný |
| A17 | Svádov - vrch Hradiště (městská část Ústí nad Labem) | sodalitový syenit - jehličkovitý |
| A19 | Bludovice (u Nového Jíčina) | těšinit |
| A20 | Podhora - lom (Podhorní vrch u Mariánských lázní) | hrubozrnný íjolit –nefelinolit |
| A21 | Valeč | staffelit s opálem |
| A22 | Martiněves | camptonit |
| A24 | Dvůr Králové nad Labem | pegmatoid |
| A25 | Dvůr Králové nad Labem | pikrit |
| A26 | Dobranka (u obce Dobrná) | šlich |
| A27 | Osečná | pegmatoid |
| A28 | Ulan Dryk (Mongolsko) | staffelit |
| A29 | Říp (u Roudnice nad Labem) | nefelinit |
| A30 | Dobkovice - lom | olivinický nefelinit |

Hlavní vulkanická centra se nacházejí v okolí saxonsky vzniklých nebo reaktivovaných zlomů (Chlupáč, 2011). V ČM se soustřeďují v oblasti vlastního oherského (oháreckého) riftu SV – JZ směru (Českém středohoří a Doupovských horách) a při labské tektono-vulkanické zóně SZ – JV směru.



Obr. 6. Rozmístění kenozoický vulkanitů na severu území České republiky. Převzato z Chlupáč, (2011).

Vulkanismus začal už ve svrchní křídě a kontinuálně pokračoval až do kvartéru. Vyvíjel se ve dvou fázích (Ulrych, 2000):

- **Preriftový ultramafický ultraalkalický vulkanismus** je tvořen unimodální sérií olivinický melilitolit – polzenit – olivinický melilitit/olivinický nefelinit. Tato vulkanická činnost trvala od období svrchní křídě (79 Ma) až do paleogénu (51 Ma). Produkty této fáze se vyskytují výhradně v bočních blocích pozdějšího oherského riftu a mohou být předzvěstí následné riftogeneze nebo projevem nezávislého plášťového chocholu.

- **Riftový alkalický vulkanismus** oherského riftu je spjat s pasivním vydutím astenosféry. Izotopové složení a zastoupení stopových prvků indikuje podíl více plášťových zdrojů. Tato vulkanická fáze je tvořena dvěma koexistujícími sériemi:

- slabě alkalickou tvořenou bazanit/alkalickým olivinickým bazaltem až trachytem
- silně alkalickou tvořenou nefelinit/tefritem až fonolitem.

Tento převažující riftový vulkanismus trval od svrchního miocénu (42 Ma) až do kvartéru (přibližně 0,26 Ma). Lze ho rozdělit do tří epizod (Ulrych, 2002):

- Hlavní vulkanická epizoda (42 – 16 Ma) je charakterizována bimodálním vulkanismem (série bazanit – trachyt a série olivinický nefelinit – fonolit) v oblasti Českého středohoří až Lužických hor a labské tektono-vulkanické zóny a unimodální foiditovou sérií Doupovských hor.

- Pozdně miocenní epizoda (16 – 7 Ma) je v Českém středohoří charakterizována horninami odpovídající olivinickému foiditu. V oblasti chebsko-domažlického příkopu je tato epizoda zastoupena v podobě silně alkalické série (olivinickým nefelinitem – tefritem až fonolitem) a slabě alkalické série (bazaltem – trachybazaltem – (bazaltickým) trachyandezitem – trachytem až ryolitem). Vzácně se unimodální vulkanismus vyskytuje v oblasti lužického zlomu a labské zlomové zóny.
- Nejmladší unimodální vulkanická série je tvořena olivinickým foiditem až bazaltem a vyskytuje se pouze v oblasti Nížkého Jeseníku v okolí Bruntálu a na západě ČM v oblasti chebského zlomu (Chlupáč, 2011). V této oblasti se nacházejí nejmladší sopky na území České republiky (Železná a Komorní hůrka).

Mezi kenozoické vulkanity patří i žilné trachybazalty a andezity pronikající flyšovými horninami u Uherského Brodu na východní Moravě. Tyto vulkanity geneticky souvisí s jednotkami Západních Karpat.

České středohoří

České středohoří představuje relikv největšího vulkanického komplexu oherského riftu (Ulrych, 2002). Tato oblast se rozkládá na severozápadě České republiky. Za součást Českého středohoří se pokládají i blízké solitérní výskyty vulkanických hornin v České křídové pánvi a Krušných horách. Výskyty kenozoických vulkanitů v Lužických horách by také mohly být považovány za severovýchodní pokračování Českého středohoří.

Mezi významné lokality na tomto území patří **roztocké** intruzivní centrum, které leží na styku centrálních zlomů oherského riftu a labské vulkano-tektonické zóny u Roztok nad Labem (Ulrych, 2000). Toto centrum je tvořeno třemi subvulkanickými horninovými sériemi:

- hypabysální slabě alkalická horninová série: essexit – monzodiorit- sodalitický syenit (s diopsid – kaersutickými kumuláty, které se vyskytují i v camptonitech)
- silně alkalická žilná série: monchiquit/camptonit – tefrifonolit – fonolit/tinguanit/nefelinický syenitový porfyr
- slabě alkalická žilná série: gauteit – camptonit/mondhaldeit – sodalitický syenitový porfyr až gauteit II.

Prostorově je doprovázeno horninami starší felzické série, která je tvořena intruzivními horninami bostonitem až fonolitem. Ryolity stejného stáří se vyskytují v žíle bostonitu a vznikly natavením rul v podloží.

Druhé významné vulkanické centrum vyskytující se na křížení těchto dvou zlomových zón je u Osečné v severních Čechách. Toto vulkanické centrum je starší než Roztocké. Vulkanická aktivita zde začala už v předriftové fázi. **Osečenské** intruzivní centrum je tvořeno podpovrchovou ložní žílou olivinického melilitolitu lopolitického tvaru. Nachází se v centrální části a reprezentuje nejstarší horninový typ, po kterém následuje intenzivní rozvoj metasomatických derivátů – pegmatoidů, ijolitů a flogopitů. Dále je formováno prstovitými apofýzami centrální intruze, přes které přechází do systému plošně

uložených kuželovitých žil porfyrického olivinického mikromelilitolu. Další částí jsou strměji ukloněné systémy kuželovitých žil polzenitů a pravých žil téhož složení. Horninovou asociaci doplňují systémy strmých pravých žil typu tzv. „Čertových zdí“ a subvertikální tefrit/bazaltové žíly a pně.

Doupovské hory

Doupovské hory patří k nejzachovalejším vulkanickým komplexům oherského riftu (Ulrych, 2002). Tato oblast není erozí postižena tolik jako České středohoří. Vulkanické produkty, mezi které patří lávy olivínem chudého nefelinitu/tefritu až trachybazaltů a pyroklastika, dosahují mocností až 500 m.

Labská vulkano-tektonická zóna

Geneticky je s ní spjata **královédvorské** vulkanické centrum, které je tvořeno nehomogenní ložní intruzí olivinického klinopyroxenitu doprovázenou subvertikálním zvrstvením a šířami (Ulrych, 2000). Je zde prokázána přítomnost diferenciační série olivinický klinopyroxenit – klinopyroxenit – pegmatoidní alkalický klinopyroxenit.

Ve středočeské části této rozsáhlé oblasti vystupuje z karbonských sedimentů několik intruzivních center ve formě ložních či kuželových žil:

- **martiněveské**, které je tvořeno ložními žilami ultramafických lamprofyrů obsahující karbonáty. Tyto horniny patrně reprezentují nejstarší projev kenozoického vulkanismu.
- velkoujezdské, které je tvořeno žilami lamprofyrů podobného složení doprovázených žilami bostonitu, trachytu a camptonitu.

Vulkán Podhorního vrchu u Mariánských Lázní

Tento výskyt kenozoického vulkanismu je spjatý s chebsko-domažlickým příkopem a vystupuje v oblasti Tepelské vysočiny. Vulkanické produkty představují nediferenciovanou plášťovou taveninu. Převládající horninou je olivinický nefelinit, ve kterém jsou pegmatoidní šlíry. Tyto šlíry jsou tvořeny vyloučeninami ijolitového až turjaitového složení.

4. Metody studia

4. 1. Chemická charakteristika

Chemické složení apatitů, které jsou předmětem zájmu této bakalářské práce, byly stanoveny elektronovým mikroanalýzátorem, mikrochemicky a instrumentální neutronovou aktivační analýzou. Obsah H₂O byl určen dopočtem na základě ideálního obsazení strukturní polohy X obecného vzorce (Příloha 1.).

V bakalářské práci jsou zpracovávána jednak starší data získaná pomocí elektronového mikroanalýzátoru (mikrosondy) JEOL JXA-733 Superprobe v Geologickém ústavu AVČR v Praze (analytik ing. A. Langrová). Mikrosonda byla vybavena 3 krystalovými spektrometry a energiově disperzním analyzátozem EDAX. Zmíněný přístroj byl použit k charakterizaci všech vzorků s výjimkou apatitu A7. Vzorek A7 byl studován elektronovým mikroanalýzátorem CAMECA SX-100 vybaveným čtyřmi krystalovými spektrometry (Geologický ústav AVČR v Praze, analytik ing. V. Böhmová, PhD.).

Tab. 5. Podmínky stanovení jednotlivých prvků mikrosoudou CAMECA SX-100 a jejich detekční limity.

| prvek | krystal | spektrální čára | standard | detekční limity (ppm) |
|-------|---------|-----------------|--------------------------------|-----------------------|
| F | PCO | <i>Kα</i> | fluorit | 1800 |
| Na | LTAP | <i>Kα</i> | jadeit | 650 |
| Al | LTAP | <i>Kα</i> | Al ₂ O ₃ | 100 |
| Si | LTAP | <i>Kα</i> | křemen | 200 |
| K | LPET | <i>Kα</i> | leucit | 150 |
| Cl | LPET | <i>Kα</i> | tugtupit | 200 |
| P | LPET | <i>Kα</i> | apatit | 350 |
| Ca | LPET | <i>Kα</i> | apatit | 350 |
| S | LPET | <i>Kα</i> | baryt | 200 |
| Ti | LPET | <i>Kα</i> | rutil | 100 |
| Ba | LPET | <i>Lα</i> | baryt | 250 |
| Mg | LTAP | <i>Kα</i> | olivín | 200 |
| Mn | LIF | <i>Kα</i> | MnCr-spinel | 1096 |
| Fe | LIF | <i>Kα</i> | Fe ₂ O ₃ | 1100 |
| Sr | LPET | <i>Lα</i> | celestin | 500 |
| La | LIF | <i>Lα</i> | monazit | 2300 |
| Ce | LPET | <i>Lα</i> | monazit | 1100 |
| Pr | LIF | <i>Lβ</i> | monazit | 5200 |
| Nd | LIF | <i>Lα</i> | monazit | 2300 |
| Th | LPET | <i>Mα</i> | monazit | 1100 |
| Sm | LPET | <i>Lα</i> | REE2 | 900 |
| U | LPET | <i>Mβ</i> | UO ₂ (MO) | 1000 |
| Y | LPET | <i>Lα</i> | Y A G | 600 |

Chemická zonalita tohoto vzorku byla dále studována katodovou luminiscencí pomocí skenovacího elektronového mikroskopu TESCAN VEGA3XMU a barevného katodoluminiscenčního detektoru stejného výrobce (Geologický ústav AVČR v Praze, analytik RNDr. Z. Korbelová).

Na analyzátoru JEOL byly stanoveny následující prvky: Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Sr, Na, K, P, S, F, Cl. Pro každý vzorek byl stanoven chemismus čtyř různých bodů. Prvky stanovované analyzátořem CAMECA ve vzorku A-7 zahrnovaly: Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Sr, Na, K, P, S, F, Cl, Ti, La, Ce, Nd, Sm, Pr, Y, Th, U. Celkově bylo pořizeno 105 bodových analýz. Průměr svazku byl 3 μm , budící napětí 15kV a indukovaný proud 10nA resp. 20nA v závislosti podle stanovovaného prvku a použité spektrální čáry. Detaily o použitých spektrálních čarách, standardech a detekčních limitech jsou uvedeny v Tab. 5. Obsahy prvků, které byly pod detekčním limitem, nebyly pro další výpočty uvažovány. Analýzy byly, v souladu s doporučeními nejnovější klasifikace skupiny apatitů schválené Mezinárodní mineralogickou asociací (Pasero, 2010), přepočteny na základě 13 aniontů (Příloha 2.). Analýzy, které po této normalizaci vykazovaly výraznou odchylku od ideální stechiometrie, byly z dalšího zpracování vyloučeny.

Obsahy La, Ce, Pr, Nd a Sm byly pro první sadu vzorků stanoveny instrumentální neutronovou aktivační analýzou (INAA) z koncentrátů, které byly získány standardními separačními metodami (hustotními a magnetickými). Tyto prvky byly stanoveny dlouhodobou aktivací termálními neutrony na reaktoru LVR-15 – ÚJV Řež a. s. Tento reaktor je od 1. 1. 2011 součástí společnosti Centrum výzkumu ŘEŽ s. r. o. (Reaktorové služby – ujv.cz). Maximální tepelný výkon reaktoru je 10 MW a maximální tepelný tok je $10^{14} \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (Centrum výzkumu Řež – www.cvrez.cz). Detekční limity těchto prvků se pohybují v rozmezí desetin až desítek ppm (Borovec, 1992).

Obsah uhlíku stanovený mikrochemickou analýzou byl měřen z koncentrátů pro všechny vzorky s výjimkou A7.

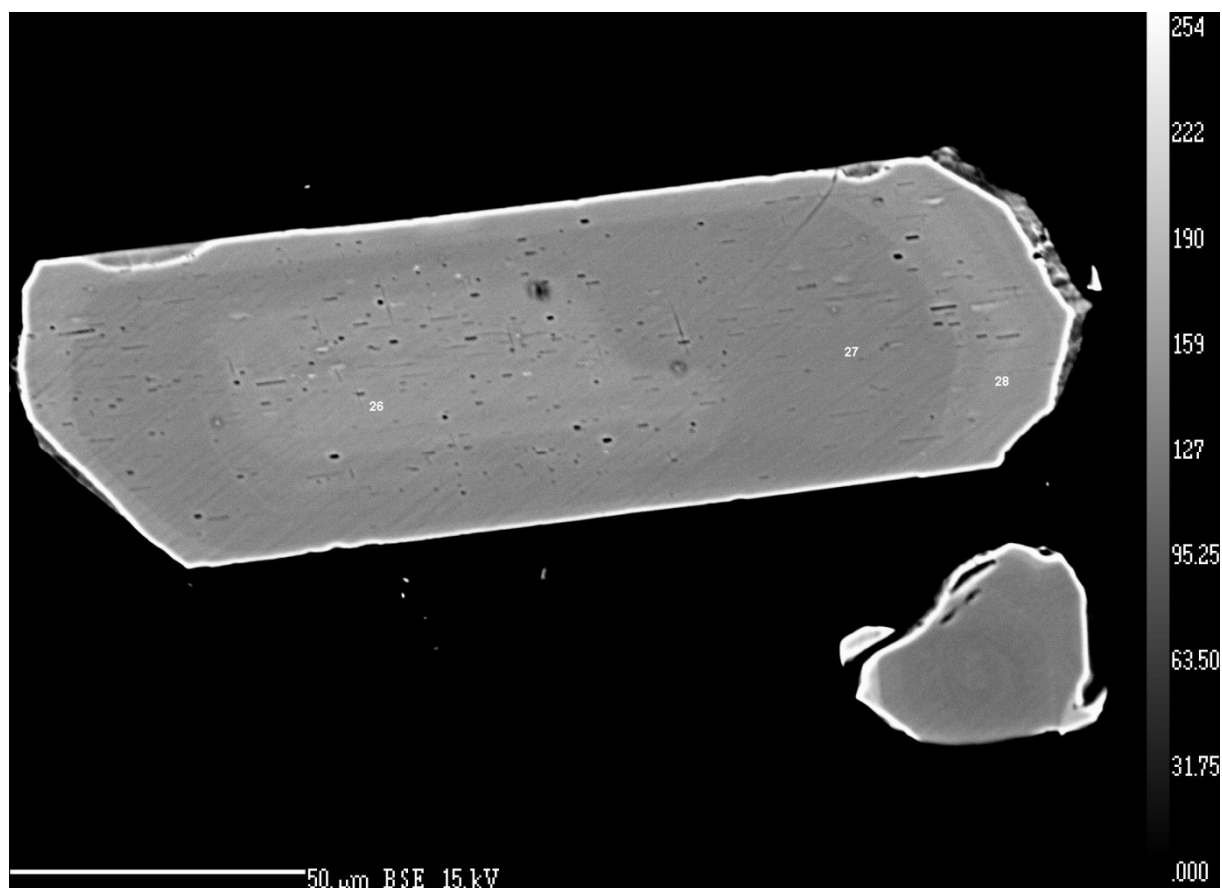
4. 2. Strukturní charakteristika

Pro měření práškových rtg. difrakčních dat byl jako výchozí materiál použit koncentrát, který byl rozetřen na vhodnou velikost v achátových miskách a umístěn na bezdifrakční křemíkové nosiče [řez (510)]. Koncentrát obsahující ve významnější množství apatitu byl k dispozici pouze pro vzorky A6, A7, A10 a A11 (dva různé koncentráty). Vzorky byly změřeny na práškovém difraktometru Bruker D8 DISCOVER v $\theta - 2\theta$ Bragg-Brentanově uspořádání na odraz (Geologický ústav AVČR v Praze, analytik Mgr. A. Kallistová). Pro monochromatizaci svazku byl použit primární asymetrický fokusační monochromátor Johanssonova typu [Ge (111)]. Použito bylo záření CuK s budícím napětím 40 kV a proudem 40mA. Geometrie svazku byla upravena fixní 0,1 mm širokou fokusační štěrbinou na primární straně, a Sollerovými clonami s divergencí 2,5° na sekundární straně goniometru. Difraktované záření bylo detekováno pozičně citlivým lineárním detektorem LynxEye s úhlovou aperturou 2,896°. Difrakční záznamy byly pořizovány mezi 5 až 140° 2 θ s krokem detektoru přibližně 0,009° a s efektivní expozicí 400 s/krok. Ke zpracování difrakčních dat bylo využito programů od firmy Bruker: fázová analýza byla prováděna programem Bruker DIFFRAC-EVA s použitím databáze ICDD-PDF2 verze 2011, program Bruker TOPAS verze 4.2 sloužil ke strukturní analýze.

5. Výsledky a diskuze

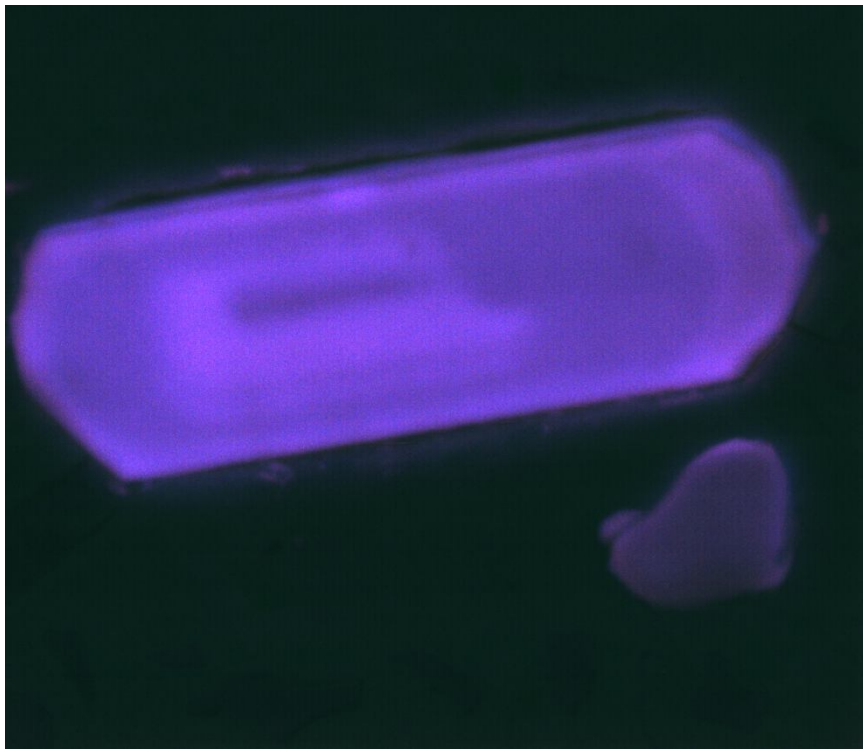
5. 1. Chemické složení

U vzorku A7 byla zjištěna v průběhu pořizování chemických analýz chemická zonalita (Obr. 8). Tento jev byl dále dokumentován katodovou luminiscencí (Obr. 9). Chemická zonalita u tohoto zrna je způsobena odlišným množstvím Ce a La obsaženého v jednotlivých zónách.

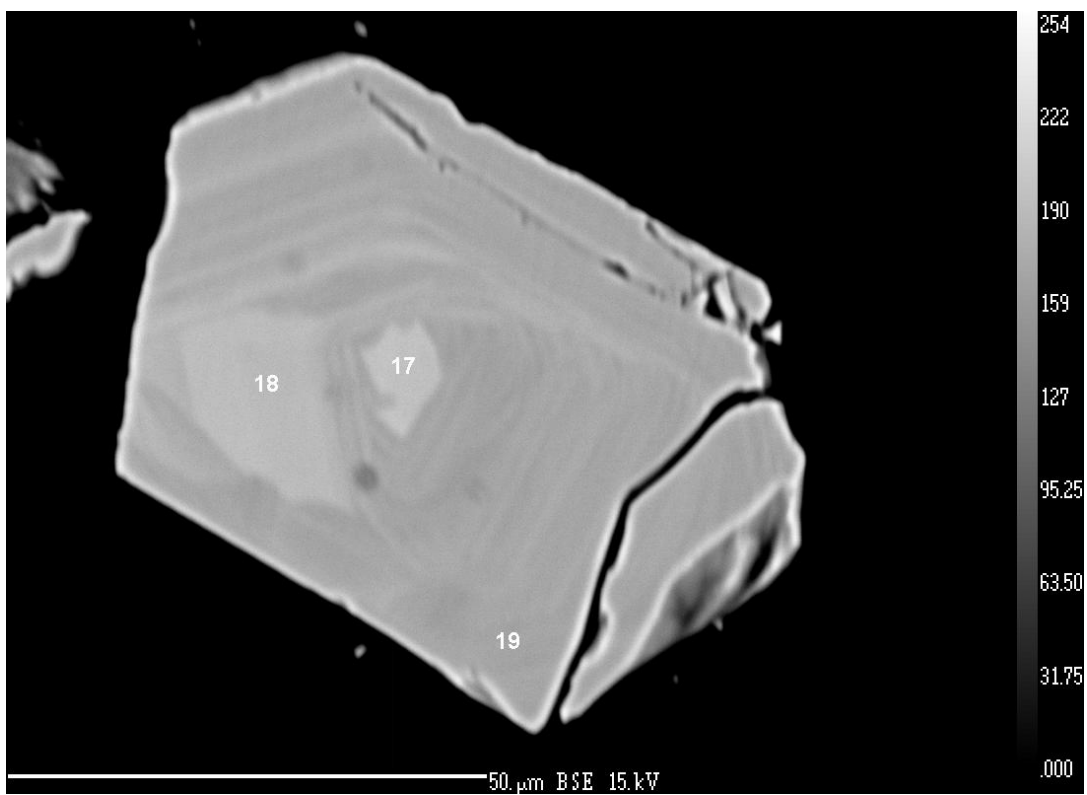


Obr. 8. Zrno apatitu, na kterém byly pořizeny analýzy A7/26, A7/27 a A7/28. Zobrazeno je pomocí mikroanalýzátoru CAMECA SX-100 ve zpětně odražených elektronech.

Měřené body A7/26 a A7/28 jsou si celkově chemismem podobné. Od měřeného bodu A7/27 se liší vyššími obsahy Ce a La. Dalším výraznějším rozdílem analýz bodů A7/26 a A7/28 od bodu A7/27 je větší množství obsaženého Si. Ve všech měřených bodech vzorku A7, s výjimkou analýz A7/11, A7/13, A7/14 a A7/16, kde bylo dopočteno v průměru 0,2 apfu skupiny (OH), převažuje v pozici X fluor. Množství chloru se pohybuje v řádu setin apfu. Chemická zonalita založená na základě odlišných koncentrací Ce a La, je v různé podobě vysledovatelná i u dalších zrn (Obr. 10). Koncentrická zonalita tohoto typu je u apatitů z vyvřelých hornin běžná (Piccoli a Candela, 2002).

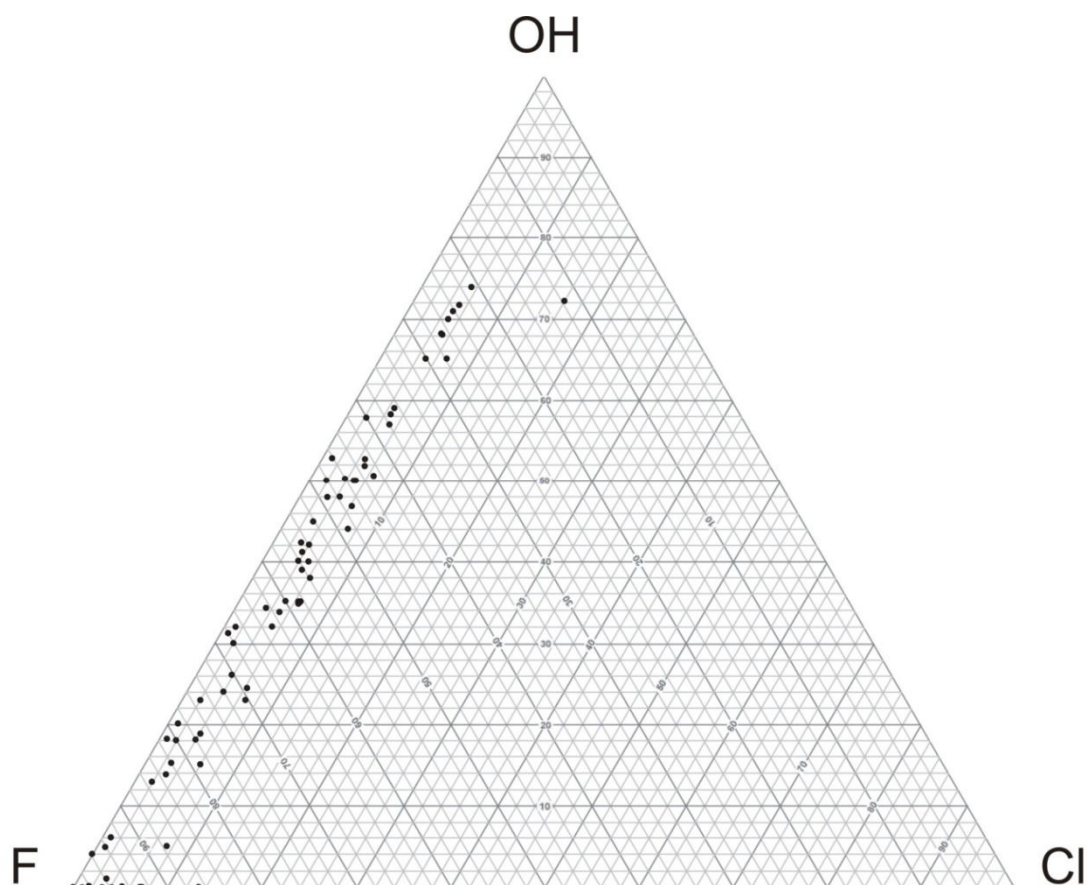


Obr. 9. Zrno apatitu z obrázku 8 zobrazené metodou katodové luminiscence pomocí skenovacího elektronového mikroskopu TESCAN VEGA3XMU.



Obr. 10. Zrno apatitu, které je zobrazeno pomocí mikroanalýzátoru CAMECA SX-100 ve zpětně odražených elektronech, vykazuje stejnou zonalitu jako zrno na obrázcích 8 a 9.

Měřené body ve starší sadě dat nejsou nijak graficky dokumentovány. Protože obsahy prvků vzácných zemin byly určeny z koncentrátu, nelze v těchto případech sledovat případnou chemickou zonalitu. O stejné omezení se jedná v případě uhlíku. Chemicky variabilní jsou v rámci měřených bodů u jednoho vzorku koncentrace Na, Mg, Fe a S. V pozici X dominuje opět fluor, ale v této sadě dat existují i případy, kdy je dominantní chemickou specií (OH) skupina. Množství Cl se až na výjimky pohybuje do 10 % z celkového obsazení pozice X (Obr. 11).



Obr. 11. Poměry mezi F – OH – Cl sloupcovými anionty v měřených bodech z obou sad.

Substituční trendy

Krystalochemické vzorce apatitů byly vypočteny na základě 13 aniontů. V pozici X je předpokládána přítomnost F, Cl a (OH) skupiny, jejíž množství je dopočteno na základě plně obsazené pozice. Na základě známých substitucí v apatitech, jsou v krystalochemických vzorcích do pozice T umístěny prvky P, Si, S, C a Al. Ostatní kationty jsou umístěny do pozice M. V základní buňce krystalové struktury existuje deset M pozic se dvěma různými koordinacemi. Pouze na základě chemického složení nelze rozhodnout, kterou pozici upřednostní konkrétní kationt. Proto nelze kationty ve vzorcích rozdělit do těchto pozic. Pro studium substitučních trendů je zvolena metoda korelační analýzy. Pro analýzu jsou použita data z krystalochemických vzorců. Prvky, které mají v souboru dat jen malou četnost např. Ti a Mn, se nehodí pro posouzení korelace s ostatními, a tudíž jsou ze souboru zkoumaných dat vyloučeny.

Vzájemná závislost či nezávislost jednotlivých chemických prvků je viditelná již při vykreslení jejich bodových grafů (Obr. 12). Pro vyjádření míry lineární závislosti je pro každý pár vypočtena hodnota Pearsonova korelačního koeficientu

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 * \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}$$

kde \bar{x} je průměr hodnot souboru x a \bar{y} je průměr hodnot souboru y (Cyhelský, 2009). Při nepřímé závislosti nabývá korelační koeficient záporných hodnot, při přímé závislosti kladných.



Obr. 12. Matice bodových grafů závislostí obsahů jednotlivých prvků. Na diagonále jsou zobrazeny histogramy obsahů prvků. Patrná je pozitivní korelace např. mezi Si a La, Ce a La atd. Bodový graf byl vytvořen v programu R (R Development Core Team, 2008) za pomoci aplikace R-Commander (Fox, 2005).



Obr. 12. Matice bodových grafů závislostí obsahů jednotlivých prvků. Pokračování z minulé strany.

Testovacím kritériem pro test významnosti korelačního koeficientu při platnosti nulové hypotézy je:

$$t = \frac{r}{\sqrt{1 - r^2}} \sqrt{n - 2}$$

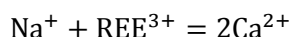
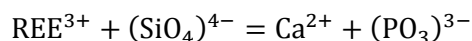
kde n je rozsah výběru, ze kterého byl korelační koeficient vypočten. Z aplikace testové procedury pro soubory o rozsahu $n > 25$ platí, že všechny korelační koeficienty s absolutní hodnotou vyšší než 0,5 jsou na 1% hladině statistické významnosti. V takových případech není nutné provádět test významnosti a závislost se považuje za prokázanou. Obecně se používá hladina významnosti 5%. Vzhledem k tomu, že rozsah zpracovávaných dat je 91, lze považovat hodnoty korelačních koeficientů

v absolutní hodnotě vyšší než 0,5 za statisticky významné a lineární závislosti prvků za prokázané. (Tab. 6).

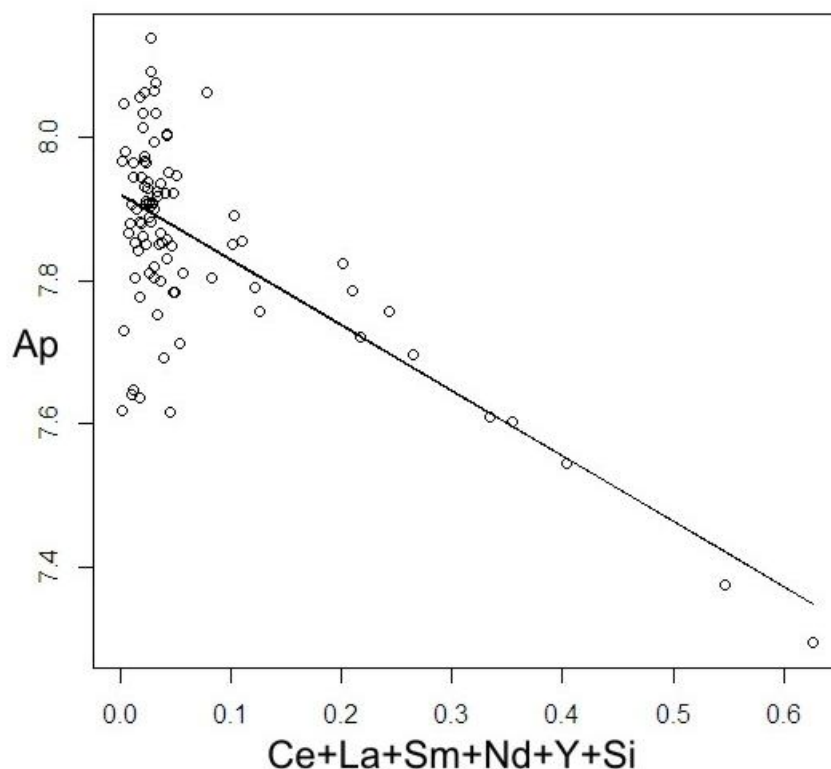
Tab. 6. Korelační koeficienty vyjadřující vzájemnou závislost či nezávislost chemických prvků obsažených ve zkoumaných apatitech.

| | Al | C | Ca | Ce | Cl | F | Fe | La | Mg | Na | Nd | P | Pr | S | Si | Sm | Sr |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C | 0,15 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ca | -0,08 | -0,09 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ce | -0,35 | -0,19 | -0,53 | | | | | | | | | | | | | | |
| Cl | 0,30 | -0,17 | 0,33 | -0,45 | | | | | | | | | | | | | |
| F | -0,18 | -0,06 | -0,63 | 0,46 | -0,50 | | | | | | | | | | | | |
| Fe | 0,09 | 0,22 | 0,15 | -0,42 | 0,36 | -0,44 | | | | | | | | | | | |
| La | -0,33 | -0,18 | -0,53 | 0,99 | -0,44 | 0,45 | -0,40 | | | | | | | | | | |
| Mg | 0,84 | 0,08 | -0,07 | -0,33 | 0,25 | -0,17 | 0,06 | -0,33 | | | | | | | | | |
| Na | 0,65 | 0,09 | -0,24 | -0,14 | -0,02 | 0,08 | 0,01 | -0,16 | 0,71 | | | | | | | | |
| Nd | -0,20 | -0,24 | -0,42 | 0,86 | -0,28 | 0,27 | -0,26 | 0,85 | -0,23 | -0,08 | | | | | | | |
| P | 0,07 | -0,34 | 0,44 | -0,62 | 0,49 | -0,59 | 0,25 | -0,62 | 0,12 | -0,17 | -0,44 | | | | | | |
| Pr | 0,37 | -0,11 | 0,03 | -0,20 | 0,51 | -0,39 | 0,27 | -0,19 | 0,25 | 0,10 | 0,10 | 0,36 | | | | | |
| S | 0,37 | -0,09 | 0,19 | -0,44 | 0,31 | -0,32 | 0,40 | -0,43 | 0,27 | 0,34 | -0,31 | 0,04 | 0,26 | | | | |
| Si | -0,35 | -0,17 | -0,51 | 0,98 | -0,47 | 0,46 | -0,46 | 0,97 | -0,31 | -0,11 | 0,77 | -0,67 | -0,30 | -0,41 | | | |
| Sm | -0,31 | -0,16 | -0,49 | 0,96 | -0,41 | 0,40 | -0,36 | 0,96 | -0,30 | -0,17 | 0,82 | -0,60 | -0,19 | -0,43 | 0,94 | | |
| Sr | 0,65 | 0,13 | 0,27 | -0,67 | 0,58 | -0,49 | 0,39 | -0,65 | 0,53 | 0,39 | -0,51 | 0,35 | 0,46 | 0,56 | -0,65 | -0,64 | |
| Y | -0,34 | -0,13 | -0,44 | 0,85 | -0,42 | 0,43 | -0,39 | 0,83 | -0,32 | -0,15 | 0,71 | -0,54 | -0,27 | -0,45 | 0,83 | 0,81 | -0,67 |

Na základě vypočtených korelačních koeficientů lze pozorovat několik vzájemně závislých skupin. Nejvýznamněji vzájemně pozitivně korelující skupinu tvoří Ce, La, Nd, Sm, Y a Si. Tyto trivalentní kationty by se měly řídit jedním z těchto substitučních trendů (Pan a Fleet, 2002):



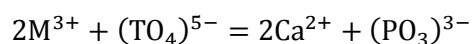
V případě hydroxylapatitu se uplatňuje první zmíněný trend, v případě chlorapatitu druhý, a u fluorapatitu by se substituce REE měla řídit oběma trendy. Vzhledem k tomu, že korelace mezi Na a REE se neprokázala, dominuje v případě v této práci zpracovávané sadě dat první výše zmíněný substituční trend. Mezi trivalentní kationty řídicí se tímto trendem patří i Y^{3+} (Obr. 14) Tomuto zjištění odpovídá i negativní korelace zmíněných prvků s Ca a P. Korelační koeficient závislosti koncentrace Ca a P na REE, Y a Si je -0,68. Proto lze říci, že existuje negativní korelace mezi obsahy prvků vzácných zemin a Si s obsahy Ca a P ve struktuře. U prvků vzácných zemin existuje výjimka, kterou tvoří prvek Pr. Mezi Pr, ostatními prvky vzácných zemin ani Si není prokázána statisticky



Obr. 14. Bodový graf závislosti koncentrací REE, Y a Si na Ca a P. Body je proložena regresní přímkou. Zkratka Ap představuje součet složek Ca a P. Vytvořeno v programu R (R Development Core Team, 2008)

významná míra závislosti a tudíž je z tohoto trendu vyloučen. U obsahů Pr je prokázána existence závislosti na Cl.

Druhou skupinu prvků, které jsou mezi sebou prokazatelně závislé, tvoří Al, Mg, Sr a Na. Zároveň s výjimkou Sr nevykazují lineární závislost na ostatních chemických prvcích. Stroncium navíc vykazuje pozitivní korelaci s Cl a S. U Sr také existuje negativní korelace s Ce, La, Nd, Sm, Y a Si. Ani u jednoho ze zmíněných prvků, ale není prokázána závislost na Ca a/nebo P. Vzhledem k náboji tetraedricky koordinované skupiny $(AlO_4)^{5-}$ by měl hliník být substituován podle trendu



v tomto případě, ale není prokázána korelace s trivalentními kationty REE^{3+} nebo s Y^3 . Rovněž téměř nulová je závislost Al a P. Umístění Al do T pozice je tudíž diskutabilní. Chemický prvek, který nekoreluje s žádným jiným, je C. Tato skutečnost je pravděpodobně způsobena tím, že jeho koncentrace byla měřena mikrochemickou analýzou z koncentrátů. V případě, kdy množství F

překračuje stechiometrické množství, lze předpokládat, že přebývající část tvoří s C tetraedr (CO₃F)³⁻, který obsazuje T pozici (Pan a Fleet, 2002; Piccoli a Candela, 2002). I když je v tomto souboru dat běžné, že hodnota F mírně překračuje hodnotu 1 apfu, vzhledem k téměř nulové závislosti těchto dvou prvků tuto hypotézu nelze potvrdit.

5. 2. Výsledky z rentgen difrakčního studia

U naměřených difrakčních záznamů byla nejprve programem Bruker DIFFRAC-EVA provedena fázová analýza. Ve vzorku A6 je obsažen apatit bez výskytu výraznějších koncentrací jiných minerálních fází. Fázové složení vzorku A11a má podobný charakter. Navíc se ale v tomto vzorku vyskytuje malé množství neidentifikované fáze. Jediný výrazný pík této fáze byl následně ve strukturní analýze z oblasti fitování vyloučen. Ve vzorku A7 byl zjištěn vedle apatitu také malý obsah augitu, sanidinu, titanitu, analcimu a biotitu. Ve vzorku A10 se vyskytovaly další fáze také, a to titanit, pyrit a hornblend. Ve vzorku A11b byla zjištěna přítomnost malých koncentrací titanitu, pyritu, biotitu a albitu.

Následně byla v programu Bruker TOPAS verze 4.2 (Bruker AXS, 2008) pomocí Rietveldovy metody zpřesněna krystalová struktura jednotlivých vzorků apatitů a mřížkové parametry (Tab. 7). Grafická znázornění výsledků zpřesnění krystalové struktury jsou v Příloze 3.

Rietveldova metoda zpřesňování krystalové struktury využívá nelineární metody nejmenších čtverců (Pecharsky a Zavalij, 2009). Použití Rietveldovy metody vyžaduje znalost iniciálního strukturního modelu a volbu profilové funkce, jíž jsou modelovány tvary píků difraktoqramu. Velmi často se používá funkce pseudo-Voigtova. Pro zpřesňování struktury apatitů pro účely této práce jsou píky modelovány touto funkcí také. V Rietveldově metodě se minimalizuje funkce

$$\Phi = \sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2$$

kde w_i je váha přisuzovaná i-tému bodu, Y_i^{obs} je pozorovaná a Y_i^{calc} je počítaná intenzita v i-tém bodě difrakčního záznamu. Kvalitu zpřesnění ukazují faktory shody R_p , R_{wp} , R_B , R_{exp} , GOF neboli χ^2 (Pecharsky a Zavalij, 2009) a Durbin-Watsonova statistika d (Bruker AXS, 2009).

Tab. 7. Zpřesněné mřížkové parametry, frakční souřadnice a faktory shody jmenovaných vzorků.

| | | A6 | A7 | A10 | A11a | A11b |
|-----|----------------------------|--------------|------------|-------------|--------------|------------|
| | a [Å] | 9,375385(12) | 9,38798(7) | 9,40522(3) | 9,38922(2) | 9,40425(5) |
| | c [Å] | 6,888108(10) | 6,89414(6) | 6,88136(3) | 6,88465(2) | 6,88142(5) |
| | V [Å ³] | 524,3349(15) | 526,205(9) | 527,161(4) | 525,620(2) | 527,056(6) |
| Ca1 | z | 0,49894(13) | 0,0005(5) | 0,4997(3) | 0,00169(15) | 0,4954(5) |
| | occ [m. a. n.] | 0,9764(3) | 0,996(9) | 1(5) | 1,005(3) | 0,922(8) |
| | B_{eg} [Å ²] | 2,86(2) | 2,41(10) | 2,49(5) | 2,13(3) | 1,58(8) |
| Ca2 | x | 0,75105(7) | -0,0111(3) | 0,74933(16) | -0,00561(10) | 0,7486(3) |
| | y | 0,75903(7) | 0,2387(3) | 0,75533(16) | 0,24494(9) | 0,7557(3) |
| | occ [m. a. n.] | 0,993(2) | 1,01(1) | 0,993(5) | 1,021(3) | 0,94(8) |
| | B_{eg} [Å ²] | 2,424(15) | 1,79(6) | 2,41(4) | 2,08(2) | 1,71(7) |
| P | x | 0,97087(10) | 0,3693(4) | 0,9703(2) | 0,36939(11) | 0,9700(4) |
| | y | 0,60158(9) | 0,3982(4) | 0,6008(2) | 0,39666(11) | 0,5997(4) |
| | occ [m. a. n.] | 0,929(3) | 0,954(15) | 0,913(8) | 0,99(4) | 0,888(13) |
| | B_{eg} [Å ²] | 1,95(2) | 1,55(11) | 1,49(6) | 1,67(3) | 1,25(11) |
| O1 | x | 0,1594(2) | 0,4856(7) | 0,1574(5) | 0,4842(3) | 0,1586(8) |
| | y | 0,67392(19) | 0,3268(7) | 0,6719(4) | 0,329(2) | 0,6740(7) |
| | occ [m. a. n.] | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | B_{eg} [Å ²] | 2,419(5) | 1,9(2) | 2,69(13) | 2(6) | 2,7(2) |
| O2 | x | 0,5877(2) | 0,4659(8) | 0,8820(5) | 0,4657(3) | 0,8751(7) |
| | y | 0,4650(2) | 0,5911(9) | 0,4151(5) | 0,5886(3) | 0,4100(7) |
| | occ [m. a. n.] | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | B_{eg} [Å ²] | 2,69(5) | 2,2(2) | 2,21(12) | 1,91(6) | 1,03(19) |
| O3 | x | 0,34148(19) | 0,2516(6) | 0,3348(4) | 0,25666(19) | 0,3302(6) |
| | y | 0,25749(16) | 0,3349(6) | 0,2555(3) | 0,3366(2) | 0,2526(6) |
| | z | 0,06791(16) | 0,0711(6) | 0,0728(4) | 0,0724(2) | 0,0681(6) |
| | occ [m. a. n.] | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | B_{eg} [Å ²] | 3,21(4) | 1,85(17) | 2,7(1) | 2,56(5) | 3,5(2) |
| X | z | 0,25 | 0,25 | 0,227(3) | 0,25 | 0,25 |
| | occ [m. a. n.] | 0,966(5) | 0,910(17) | 0,488(5) | 1,070(6) | 1,051(15) |
| | B_{eg} [Å ²] | 2,99(8) | 2,1(3) | 3,1(2) | 4,10(10) | 7,2(4) |
| | R_p [%] | 4,05 | 8,21 | 6,04 | 6,03 | 5,58 |
| | R_{wp} [%] | 5,56 | 11,98 | 9,13 | 8,65 | 9,06 |
| | R_{exp} [%] | 2,88 | 2,28 | 2,28 | 2,93 | 1,74 |
| | GOF | 1,93 | 5,26 | 4,01 | 2,96 | 5,22 |
| | R_B | 1,71 | 4,77 | 4,28 | 3,53 | 3,07 |
| | d | 0,67 | 0,21 | 0,25 | 0,33 | 0,15 |

Vysvětlivky: zkratka occ znamená obsazovací faktor jednotlivých atomů/iontů, zkratka [m. a. n.] je jednotka pro střední atomové číslo, B_{eg} je izotropický teplotní faktor, GOF odpovídá stupni shody (goodness-of-fit).

Ty jsou vyjádřeny těmito rovnicemi:

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^n |Y_i^{obs} - Y_i^{calc}|}{\sum_{i=1}^n Y_i^{obs}}$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs})^2}}$$

$$R_B = \frac{\sum_{j=1}^m |I_j^{obs} - I_j^{calc}|}{\sum_{j=1}^m I_j^{obs}}$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{n - p}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs})^2}}$$

$$GOF = \chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

$$d = \frac{\sum_{i=2}^n (\Delta Y_i - \Delta Y_{i-1})}{\sum_{i=1}^n (\Delta Y_i)^2}$$

$$\Delta Y_i = Y_i^{obs} - Y_i^{calc}$$

kde n je počet měřených bodů difrakčního záznamu, p je počet zpřesňovaných parametrů, m je počet závislých Braggových reflexí, I_j^{obs} je pozorovaná integrální intenzita a I_j^{calc} je vypočtená intenzita j – tého Braggova píku.

Při zpřesňování struktury bylo u vzorků A10 a A7 sledováno rozštěpení některých píků apatitu, které je přisuzováno vzájemné existenci dvou různých apatitů. Mřížkové parametry těchto fází jsou si příliš blízké na to, aby bylo možné píky těchto fází oddělit. Proto je u těchto vzorků vypočtena průměrná struktura dvou fází. U vzorku A10 je vzhledem k chemismu pozice X, ve které je u tohoto vzorku významně zastoupena (OH) skupina, zpřesňována i souřadnice z této pozice. Posun souřadnice mezi

ideální pozici běžně obsazovanou fluorem ($z = 0,25$) a přibližnou hodnotou z pozice hydroxylové skupiny ($z = 0,2$) potvrzuje přítomnost obou těchto pozic ve struktuře. Této skutečnosti odpovídá i okupační faktor této pozice. Všechny zkoumané apatity vykazovaly odlišné tvarové charakteristiky píků u difrakcí od rovin 00 l . Lze předpokládat, že tento jev byl způsoben rozdílnou velikostí krystalitů v tomto směru. V programu TOPAS byly tyto intenzity fitovány pomocí sférických harmonických funkcí.

5. 3. Korelace chemismu a strukturních parametrů

Pro porovnání výsledků chemických a strukturních dat bylo u každého vzorku zpřesněno průměrné atomové číslo pro jednotlivé pozice (Tab. 9)

Tab. 9. Porovnání průměrného atomového čísla [m.a.n.] v jednotlivých pozicích struktury apatitu. Zkratka chm značí data vypočtená z krystalochemických dat, zkratka str značí data vypočtená na základě okupačních faktorů pozic zpřesněných Rietveldovou analýzou. K zpřesnění byly použity analýzy A6/2, A7/10, A10/2 A11/3.

| | A6 | A7 | A10 | A11a | A11b |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Tchm [e ⁻] | 14,902 | 14,995 | 14,951 | 14,966 | 14,966 |
| Tstr [e ⁻] | 13,937 | 14,310 | 13,695 | 14,843 | 13,323 |
| Mchm [e ⁻] | 20,292 | 20,021 | 20,105 | 20,180 | 20,180 |
| Mstr [e ⁻] | 19,732 | 20,078 | 19,910 | 20,352 | 18,648 |
| Xchm [e ⁻] | 9,152 | 9,253 | 9,352 | 9,467 | 9,467 |
| Xstr [e ⁻] | 8,697 | 8,190 | 4,393 | 9,634 | 9,460 |

Celkově se chemismus od ideálního složení apatitu příliš neliší. Maximální zastoupení substituujících prvků ve strukturních pozicích apatitu je v celém souboru dat v řádu prvních desetin apfu. Proto se odchylky počtu elektronů vypočtených z chemismu od počtu elektronů vypočtených z okupačních faktorů pohybují maximálně v řádu jednoho elektronu. Tyto odchylky by mohly být způsobeny přítomností jiných nezměřených prvků, které se mohou ve struktuře apatitu vyskytovat.

U vzorku A11 lze pozorovat vliv přítomnosti ostatních fází na kvalitu zpřesnění struktury. Obecně lze říci, že ostatní fáze mají na zpřesnění negativní vliv. Vzhledem k nízkým koncentracím těchto fází obsažených v koncentrátu, je nelze do výpočtu vhodně zahrnout. Nedostatečné zpřesnění ostatních fází a pozadí má vliv na výše uvedené faktory shody. Vzhledem k tomuto faktu koreluje data vzorku A11a s hodnotami vypočtenými z chemismu mnohem lépe než A11b. Nejlépe koreluje výsledky chemické analýzy se strukturními daty u vzorku A7. Velikost mřížkových parametrů je méně ovlivněna změnou chemismu v pozici M než v pozici X. Odchylky v pozici X mohou být způsobeny výpočtem na základě plně zaplněné pozice. Ve strukturním modelu jsou možné vakance uvažovány. Ve vzorku A10 je poloviční počet elektronů způsoben polovičním okupačním faktorem vysvětleným výše.

Další možností, jak ověřit korelaci chemických a strukturních dat v pozici X, je použití Vegardova pravidla o aditivě mřížkových parametrů (Žák, 1985). Původně bylo toto pravidlo odvozeno pro směsné krystaly kubických složek KCl – KBr, ale později bylo dokázáno, že při splnění určitých podmínek lze toto pravidlo použít i pro méně souměrné krystaly. Mřížkové parametry směsného krystalu se vypočítají

$$a_{iz} = a_F * \frac{p_f}{100} + a_{OH} * \frac{p_{OH}}{100} + a_{Cl} * \frac{p_{Cl}}{100}$$

kde p jsou molekulární procenta čistých složek ve směsném krystalu. Hodnota mřížkového parametru c je vypočtena stejným způsobem. Mřížkové parametry vypočtené Vegardovým pravidlem se příliš neshodují s parametry získanými strukturní analýzou. (Tab. 10).

Tab. 10. Srovnání mřížkových parametrů získaných ze zpřesnění měřených difrakčních dat (zkratka str.) a parametrů vypočtených na základě chemického složení (zkratka veg). Pro výpočet jsou použity poměry koncových členů z analýz A6/2, A7/4, A10/1 a A11/3.

| A6 | | A7 | | A10 | | A11a | | A11b |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| str Å | veg Å | str Å | veg Å | str Å | veg Å | str Å | veg Å | str Å |
| 9,385 | 9,404 | 9,388 | 9,405 | 9,405 | 9,412 | 9,389 | 9,416 | 9,404 |
| 6,888 | 6,876 | 6,894 | 6,874 | 6,881 | 6,873 | 6,884 | 6,871 | 6,881 |

Odchytky mohou být způsobeny hned několika faktory. U vzorků A7 a A10 jsou ze strukturní analýzy vypočteny mřížkové parametry průměrné struktury dvou apatitů. Dalším důvodem by mohlo být dopočtení množství (OH) na základě plně obsazené pozice X. Pokud by byla pozice částečně vakantní, změnil by se i poměr molárních procent koncových členů obsažených ve směsném krystalu. Měl by být zvažován i fakt, že studované apatity mají zvýšené koncentrace REE. Se zvýšenými obsahy REE se mění velikost základní buňky. Zároveň je vhodné zmínit, že mřížkové parametry, na jejichž základě je proveden výpočet (Tab. 1), nejsou pro úplně čisté koncové členy. Tyto členy mají vzhledem k uspořádání struktury nižší symetrii.

6. Závěr

Pro studium substitučních trendů v apatitech bylo vybráno 23 vzorků kenozoických magmatických hornin pocházejících převážně z Českého středohoří, Doupovských hor a labské vulkano-tektonické zóny. Na základě mikrosondových chemických analýz 91 bodů z těchto vzorků byly vypočteny empirické vzorce, které byly následně použity pro studium vzájemné závislosti koncentrací jednotlivých prvků. Byla zjištěna přímá závislost mezi obsahy Ce, La, Nd, Sm, Y a Si. Skupina těchto prvků je zároveň nepřímo závislá na množství Ca a P. Z toho vyplývá, že podvojná substituce REE³⁺, Y³⁺ a Si za Ca a P je dominantním trendem v tomto souboru dat. Další podvojná substituce prvků vzácných zemin s Na⁺ za Ca nebyla potvrzena. Byla zjištěna i další skupina navzájem přímo úměrně závislých prvků tvořená Al, Mg, Sr a Na. Žádný prvek z této skupiny ale nevykazuje korelaci s Ca a/ani P. Obsahy Sr navíc vykazují pozitivní závislost na koncentracích S a Cl a negativní na obsahu prvků vzácných zemin. K těmto prvkům z chemického hlediska patří i Pr, jehož obsahy se ale ve struktuře neřídí stejným substitučním trendem jako ostatní prvky vzácných zemin. Pr vykazuje přímo úměrnou závislost pouze na obsazích Cl.

Další část práce se zabývá zpřesněním struktury apatitů. Koncentrát vhodný k těmto účelům byl k dispozici pouze pro vzorky A6, A7, A10 a A11 (dva různé koncentráty). U těchto vzorků byla v programu TOPAS 4.2 pomocí Rietveldovy metody zpřesněna krystalová struktura. Všechny vzorky vykazovaly specifické tvary píků u difrakcí typu 00l. Lze předpokládat, že tento fenomén byl způsoben rozdílnou velikostí krystalitů v tomto směru. Tato skutečnost by mohla být předmětem dalšího výzkumu na větším souboru dat. Během zpřesňování se ukázalo, že vzorky A7 a A10 obsahují dva různé apatity, které mají velmi podobné mřížkové parametry.

Pro porovnání výsledků mezi chemickými a strukturními daty bylo u každého vzorku vypočteno střední atomové číslo v jednotlivých strukturních pozicích. Získané počty elektronů v jednotlivých pozicích se lišily maximálně o jeden elektron. Dále byla korelace chemických a strukturních dat ověřena Vegardovým pravidlem o aditivě mřížkových parametrů. Na základě poměrů čistých koncových členů byly vypočteny mřížkové parametry pro směsné krystaly apatitů. Odchytky parametrů takto vypočtených od parametrů získaných zpřesňováním krystalové struktury jsou významné. Tato skutečnost mohla být způsobena dopočetím množství (OH) skupiny v pozici X na základě předpokladu plného obsazení této pozice. Tím byly změněny poměry čistých koncových členů, což se mohlo projevit ve výpočtu. Měl by být zvážěn i fakt, že studované apatity mají zvýšené koncentrace REE. Se zvýšenými obsahy REE se mění velikost základní buňky. Ke zkoumání platnosti této metody by bylo vhodné provádět výpočty na krystalech bez významnějších koncentrací REE a se známými poměry koncových členů. Také skutečnost, že ve dvou případech se jedná o průměrné struktury dvou apatitů, by mohla hrát důležitou roli.

Poděkování

Na úplný závěr bych ráda poděkovala RNDr. Romanu Skálovi, PhD. za čas, ochotu, cenné rady a připomínky při řešení bakalářské práce. Dále bych ráda poděkovala všem analytikům z Geologického ústavu AVČR, kteří se podíleli na měření dat. Jmenovitě patří dík ing. V. Böhmové, PhD, ing. A. Langrové, RNDr. Z. Korbelové a Mgr. A. Kallistové.

Seznam literatury

- Borovec, Z. (1992). Metody laboratorního výzkumu hornin a minerálů. Praha: Karolinum. 316 str.
- Bruker AXS (2008). TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany.
- Bruker AXS (2009). TOPAS 4.2: Technical reference. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. 165 str.
- Centrum výzkumu Řež: [online]. [cit 24. července 2013]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.cvrez.cz/vyzkumna-infrastruktura/vyzkumny-reaktor-lvr-15/>>
- Cyhelský, L. a Souček, E. (2009). Základy statistiky. Praha: Vysoká škola finanční a správní, o. p. s., 164 str.
- Ewing, R. C. a Wang, L. (2002). Phosphates as nuclear waste forms. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, roč. 48, str. 673 - 700
- Filippelli, G. M. (2002). The global phosphorus cycle. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, roč. 48, str. 391 - 426
- Filip, J.; Ulrych, J.; Adamovič, J.; Balogh, K. (2007). Apatite fission track implications for timing of hydrothermal fluid flow in Tertiary volcanics of the Bohemian Massif. Journal of Geosciences, roč. 52, str. 211 – 220.
- Fox, J. (2005). The R Commander: A Basic Statistics Graphical User Interface to R. Journal of Statistical Software, str. 1-42
- Gross, K. A. a Berndt, C. C. (2002). Biomedical application of apatites. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, roč. 48, str. 631 - 672
- Hughes, J. M. a Rakovan, J. (2002). The crystal structure of apatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, roč. 48, str. 1 - 12
- Hughes, J. M.; Cameron, M.; Crowley, K. D. (1989). Structural variations in natural F, OH and Cl apatites. American Mineralogist, roč. 74, str. 870 - 876
- Hughes, J. M.; Cameron, M.; Crowley, K. D. (1990). Crystal structures of natural ternary apatites: Solid solution in the $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ (X = F, OH, Cl) system. American Mineralogist, roč. 75, str. 295 - 304
- Chlupáč, I. (2011). Geologická minulost České republiky. Druhé vydání. Praha: Academia, 436 str.

Kachlík, V. (2003). Geologický vývoj území České republiky. Praha: SURAO, 65 str.

Knudsen, A. C. a Gunter, M. E. (2002). Sedimentary phosphorites - an example: Phosphoria formation, Southeastern Idaho, USA. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, roč. 48, str. 363 - 390

Kynický, J.; Xu, Ch.; Samec, P.; Kynická, A. (2009). Nové výzkumy v horninách těšinitové asociace: fluorapatit se zvýšenými obsahy Sr a REE. *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku*, roč. 16., str. 66 - 69

Mapové aplikace - Česká geologická služba: [online]. [cit 12. července 2013]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.geology.cz/extranet/mapy/mapy-online/mapove-aplikace>>.

McConell, D. (1973). Apatite: its crystal chemistry, mineralogy, utilization, and geologic and biologic occurrences. New York: Springer-Verlag. 111 str.

Momma, K. a Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, roč. 44, str. 1272-1276

Pan, Y. a Fleet, M. E. (2002). Compositions of the apatite-group minerals: Substitution mechanisms and controlling factors. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, roč. 48, str. 13 - 50

Pasero, M.; Kampf, A. R.; Ferraris, C.; Pekov, I. V.; Rakovan, J.; White, T. J. (2010). Nomenclature of the apatite supergroup minerals. *European Journal of Mineralogy*, roč. 22, str. 163 - 179

Pecharsky, V. K. a Zavalij, P. Y. (2009) *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Druhé vydání. New York: Springer Science + Business Media. 741 str.

Piccoli, P. M. a Candela, P. A. (2002). Apatite in igneous systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, roč. 48, str. 255 - 292

R Development Core Team (2008). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.R-project.org>>

Reaktorové služby - ujev.cz: [online]. [cit 24. července 2013]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.nri.cz/web/ujv-800/reaktorove-sluzby>>

Ulrych, J. (2000). Intruzivní centra neoidního vulkanismu v Českém masívu: petrologická, geochemická a mineralogická charakteristika (s důrazem na centrum roztocké, osečenské a královedvorské). Praha: Geologický ústav akademie věd České republiky, 38 str.

Ulrych, J.; Cajz, V.; Adamovič, J.; Bosák, P. (2002). HIBSCH 2002 Symposium: Excursion guide abstracts. První vydání. Praha: Czech Geological Survey. 120 str.

Waychuna, G. A. (2002). Apatite luminescence. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, roč. 48, str. 701 - 742

Žák, L. (1985). *Chemická krystalografie II*. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 110 str.

Přílohy

Příloha 1. Chemické složení studovaných vzorků apatitů (stránky 43 – 50)

| (hm%) | VZ3/1 | VZ3/2 | VZ3/3 | VZ3/4 | VZ4/1 | VZ4/2 | VZ4/3 | VZ4/4 | VZ5/1 | VZ5/2 | VZ5/3 | VZ5/4 |
|--------------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| SiO ₂ | 0,16 | 0,10 | 0,16 | 0,21 | 0,16 | 0,09 | 0,10 | 0,13 | 0,18 | 0,20 | 0,05 | 0,03 |
| Al ₂ O ₃ | 0,11 | 0,07 | 0,14 | 0,17 | 0,02 | 0,08 | 0,02 | 0,10 | 0,19 | 0,20 | 0,00 | 0,00 |
| FeO | 0,21 | 0,15 | 0,13 | 0,29 | 0,40 | 0,16 | 0,27 | 0,33 | 0,11 | 0,16 | 0,26 | 0,21 |
| MnO | 0,05 | 0,04 | 0,03 | 0,06 | 0,05 | 0,07 | 0,08 | 0,08 | 0,06 | 0,04 | 0,04 | 0,06 |
| MgO | 0,11 | 0,00 | 0,22 | 0,25 | 0,00 | 0,09 | 0,07 | 0,13 | 0,27 | 0,31 | 0,00 | 0,00 |
| TiO ₂ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| CaO | 53,59 | 53,88 | 53,21 | 52,66 | 54,42 | 54,37 | 54,21 | 54,19 | 54,02 | 54,20 | 55,46 | 53,68 |
| SiO | 0,47 | 0,46 | 0,49 | 0,53 | 0,39 | 0,50 | 0,42 | 0,54 | 0,50 | 0,49 | 0,35 | 0,38 |
| Na ₂ O | 0,08 | 0,00 | 0,08 | 0,19 | 0,07 | 0,09 | 0,00 | 0,07 | 0,20 | 0,24 | 0,04 | 0,06 |
| K ₂ O | 0,02 | 0,04 | 0,03 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,03 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,03 | 0,03 |
| P ₂ O ₅ | 39,85 | 40,43 | 40,96 | 40,58 | 41,37 | 41,82 | 41,78 | 42,13 | 42,12 | 41,20 | 42,42 | 40,52 |
| SO ₃ | 0,87 | 0,61 | 0,87 | 1,85 | 1,34 | 0,78 | 0,57 | 0,88 | 0,63 | 0,66 | 0,18 | 0,15 |
| CO ₂ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| La ₂ O ₃ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,09 | 0,09 | 0,09 | 0,09 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Ce ₂ O ₃ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,17 | 0,17 | 0,17 | 0,17 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Pr ₂ O ₃ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Nd ₂ O ₃ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Sm ₂ O ₃ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| ThO ₂ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Y ₂ O ₃ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| F | 3,67 | 3,94 | 3,43 | 3,68 | 1,43 | 2,59 | 2,16 | 0,98 | 2,28 | 3,27 | 2,34 | 3,50 |
| Cl | 0,21 | 0,56 | 0,49 | 0,51 | 0,42 | 0,45 | 0,45 | 0,39 | 0,35 | 0,52 | 0,22 | 0,28 |
| H ₂ O* | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,98 | 0,44 | 0,62 | 1,20 | 0,61 | 0,09 | 0,61 | 0,00 |
| Total | 99,40 | 100,28 | 100,24 | 101,02 | 100,63 | 101,63 | 100,68 | 100,51 | 100,95 | 101,53 | 101,39 | 98,90 |
| -O=F,Cl | 1,59 | 1,79 | 1,55 | 1,66 | 0,70 | 1,19 | 1,01 | 0,32 | 1,04 | 1,49 | 1,03 | 1,54 |
| Total | 97,81 | 98,49 | 98,69 | 99,36 | 99,94 | 100,44 | 99,67 | 100,19 | 99,91 | 100,04 | 100,36 | 97,36 |
| Total (H ₂ O) | 97,81 | 98,49 | 98,69 | 99,36 | 100,91 | 100,88 | 100,30 | 101,39 | 100,52 | 100,13 | 100,97 | 97,36 |

| (hm%) | VZ6/2 | VZ6/4 | VZ8/1 | VZ8/2 | VZ8/3 | VZ8/4 | VZ9/1 | VZ9/2 | VZ9/3 | VZ9/4 | VZ10/1 | VZ10/2 |
|--------------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO ₂ | 0,24 | 0,21 | 0,10 | 0,05 | 0,04 | 0,04 | 0,23 | 0,16 | 0,11 | 0,16 | 0,22 | 0,21 |
| Al ₂ O ₃ | 0,12 | 0,11 | 0,17 | 0,06 | 0,07 | 0,04 | 0,18 | 0,07 | 0,04 | 0,05 | 0,14 | 0,15 |
| FeO | 0,08 | 0,12 | 0,26 | 0,34 | 0,24 | 0,30 | 0,23 | 0,22 | 0,24 | 0,29 | 0,32 | 0,30 |
| MnO | 0,05 | 0,07 | 0,05 | 0,05 | 0,07 | 0,08 | 0,06 | 0,04 | 0,08 | 0,07 | 0,04 | 0,06 |
| MgO | 0,10 | 0,09 | 0,25 | 0,00 | 0,13 | 0,07 | 0,26 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,24 | 0,24 |
| TiO ₂ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| CaO | 53,30 | 53,18 | 53,73 | 53,05 | 54,04 | 54,24 | 54,92 | 54,66 | 54,04 | 54,46 | 53,08 | 53,80 |
| SiO | 0,44 | 0,50 | 0,47 | 0,43 | 0,37 | 0,43 | 0,49 | 0,40 | 0,42 | 0,44 | 0,54 | 0,50 |
| Na ₂ O | 0,19 | 0,07 | 0,15 | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,26 | 0,00 | 0,04 | 0,00 | 0,26 | 0,20 |
| K ₂ O | 0,05 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,02 | 0,02 | 0,04 | 0,04 | 0,04 |
| P ₂ O ₅ | 39,68 | 40,06 | 42,40 | 42,84 | 42,83 | 42,88 | 41,26 | 41,37 | 41,42 | 40,40 | 40,15 | 39,86 |
| SO ₃ | 1,03 | 1,25 | 0,57 | 0,28 | 0,15 | 0,16 | 1,40 | 1,47 | 1,05 | 1,61 | 1,26 | 1,53 |
| CO ₂ | 0,30 | 0,30 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,19 | 0,19 |
| La ₂ O ₃ | 0,37 | 0,37 | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0,09 | 0,09 |
| Ce ₂ O ₃ | 0,58 | 0,58 | 0,23 | 0,23 | 0,23 | 0,23 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,18 | 0,18 |
| Pr ₂ O ₃ | 0,06 | 0,06 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,02 |
| Nd ₂ O ₃ | 0,20 | 0,20 | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,11 | 0,11 |
| Sm ₂ O ₃ | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| ThO ₂ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Y ₂ O ₃ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| F | 2,95 | 3,79 | 1,60 | 3,68 | 2,96 | 0,93 | 1,13 | 1,69 | 2,63 | 2,07 | 2,22 | 1,37 |
| Cl | 0,13 | 0,06 | 0,32 | 0,32 | 0,28 | 0,34 | 0,34 | 0,35 | 0,50 | 0,36 | 0,28 | 0,30 |
| H ₂ O* | 0,61 | 0,00 | 0,93 | 0,00 | 0,32 | 1,23 | 1,15 | 0,88 | 0,40 | 0,69 | 0,62 | 1,01 |
| Total | 99,88 | 101,06 | 100,75 | 101,80 | 101,85 | 100,19 | 101,44 | 101,09 | 101,23 | 100,59 | 99,40 | 99,17 |
| -O=F,Cl | 1,27 | 1,61 | 0,75 | 1,62 | 1,31 | 0,47 | 0,55 | 0,79 | 1,22 | 0,95 | 1,00 | 0,64 |
| Total | 98,61 | 99,46 | 100,01 | 100,18 | 100,54 | 99,72 | 100,89 | 100,30 | 100,01 | 99,64 | 98,40 | 98,52 |
| Total (H ₂ O) | 99,22 | 99,46 | 100,94 | 100,18 | 100,86 | 100,95 | 102,04 | 101,19 | 100,41 | 100,33 | 99,02 | 99,53 |

| (hm%) | VZ10/3 | VZ10/4 | VZ11/1 | VZ11/2 | VZ11/3 | VZ11/4 | VZ13/1 | VZ13/2 | VZ13/3 | VZ13/4 | VZ16/1 | VZ16/2 |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO ₂ | 0.11 | 0.21 | 0.10 | 0.20 | 0.15 | 0.18 | 0.14 | 0.06 | 0.13 | 0.14 | 0.28 | 0.15 |
| Al ₂ O ₃ | 0.04 | 0.13 | 0.05 | 0.16 | 0.18 | 0.16 | 0.02 | 0.00 | 0.03 | 0.06 | 0.17 | 0.00 |
| FeO | 0.28 | 0.39 | 0.14 | 0.16 | 0.20 | 0.37 | 0.00 | 0.31 | 0.23 | 0.29 | 0.23 | 0.32 |
| MnO | 0.06 | 0.05 | 0.05 | 0.06 | 0.05 | 0.07 | 0.00 | 0.07 | 0.07 | 0.08 | 0.06 | 0.08 |
| MgO | 0.00 | 0.19 | 0.06 | 0.21 | 0.29 | 0.23 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.06 | 0.24 | 0.07 |
| TiO ₂ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| CaO | 53.63 | 53.59 | 54.28 | 54.00 | 54.04 | 53.59 | 55.27 | 55.10 | 54.66 | 54.70 | 53.29 | 53.46 |
| SiO | 0.39 | 0.47 | 0.39 | 0.52 | 0.54 | 0.52 | 0.43 | 0.42 | 0.49 | 0.44 | 0.53 | 0.36 |
| Na ₂ O | 0.00 | 0.16 | 0.00 | 0.14 | 0.21 | 0.24 | 0.00 | 0.06 | 0.05 | 0.00 | 0.30 | 0.17 |
| K ₂ O | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.05 | 0.04 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.04 |
| P ₂ O ₅ | 41.21 | 39.18 | 41.54 | 41.67 | 41.96 | 41.59 | 40.74 | 41.39 | 41.49 | 40.71 | 39.84 | 40.80 |
| SO ₃ | 0.97 | 1.52 | 0.35 | 0.78 | 0.75 | 0.81 | 0.90 | 0.86 | 1.35 | 0.96 | 1.97 | 1.21 |
| CO ₂ | 0.19 | 0.19 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.22 | 0.22 | 0.22 | 0.22 | 0.20 | 0.20 |
| La ₂ O ₃ | 0.09 | 0.09 | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.21 | 0.21 |
| Ce ₂ O ₃ | 0.18 | 0.18 | 0.36 | 0.36 | 0.36 | 0.36 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.35 | 0.35 |
| Pr ₂ O ₃ | 0.02 | 0.02 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Nd ₂ O ₃ | 0.11 | 0.11 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.14 | 0.14 |
| Sm ₂ O ₃ | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.01 |
| ThO ₂ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Y ₂ O ₃ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| F | 1.80 | 2.81 | 1.01 | 1.58 | 2.23 | 2.05 | 2.59 | 2.04 | 1.83 | 2.20 | 3.91 | 3.53 |
| Cl | 0.22 | 0.32 | 0.52 | 0.46 | 0.41 | 0.37 | 0.27 | 0.29 | 0.49 | 0.38 | 0.08 | 0.06 |
| H ₂ O* | 0.84 | 0.33 | 1.12 | 0.90 | 0.62 | 0.70 | 0.47 | 0.73 | 0.78 | 0.62 | 0.00 | 0.09 |
| Total | 99.34 | 99.65 | 99.41 | 100.87 | 101.94 | 101.11 | 100.63 | 100.88 | 101.06 | 100.26 | 101.83 | 101.16 |
| -O=F,Cl | 0.81 | 1.26 | 0.54 | 0.77 | 1.03 | 0.95 | 1.15 | 0.92 | 0.88 | 1.01 | 1.66 | 1.50 |
| Total | 98.53 | 98.39 | 98.87 | 100.10 | 100.91 | 100.17 | 99.48 | 99.96 | 100.18 | 99.25 | 100.16 | 99.66 |
| Total (H ₂ O) | 99.36 | 98.72 | 99.99 | 101.00 | 101.53 | 100.87 | 99.95 | 100.68 | 100.96 | 99.86 | 100.16 | 99.74 |

| (hm%) | VZ16/3 | VZ16/4 | VZ17/1 | VZ17/2 | VZ17/3 | VZ17/4 | VZ19/1 | VZ19/2 | VZ19/3 | VZ19/4 | VZ20/1 | VZ20/4 |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO ₂ | 0.06 | 0.17 | 0.17 | 0.08 | 0.22 | 0.18 | 0.13 | 0.03 | 0.20 | 0.08 | 0.02 | 0.26 |
| Al ₂ O ₃ | 0.03 | 0.09 | 0.02 | 0.10 | 0.17 | 0.13 | 0.15 | 0.04 | 0.04 | 0.06 | 0.07 | 0.17 |
| FeO | 0.28 | 0.16 | 0.22 | 0.23 | 0.16 | 0.21 | 0.00 | 0.23 | 0.41 | 0.25 | 0.25 | 0.28 |
| MnO | 0.09 | 0.03 | 0.03 | 0.05 | 0.08 | 0.07 | 0.00 | 0.07 | 0.09 | 0.08 | 0.05 | 0.05 |
| MgO | 0.03 | 0.09 | 0.04 | 0.06 | 0.24 | 0.15 | 0.22 | 0.12 | 0.05 | 0.10 | 0.00 | 0.27 |
| TiO ₂ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| CaO | 53.03 | 54.05 | 54.23 | 54.32 | 52.99 | 53.63 | 54.72 | 54.41 | 53.65 | 54.45 | 54.50 | 52.96 |
| SiO | 0.40 | 0.44 | 0.44 | 0.49 | 0.48 | 0.47 | 0.52 | 0.51 | 0.41 | 0.42 | 0.60 | 0.73 |
| Na ₂ O | 0.13 | 0.18 | 0.09 | 0.10 | 0.23 | 0.10 | 0.06 | 0.05 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.22 |
| K ₂ O | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.03 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.03 |
| P ₂ O ₅ | 41.82 | 39.42 | 39.46 | 41.23 | 40.24 | 40.05 | 42.43 | 42.79 | 41.43 | 41.70 | 41.23 | 39.54 |
| SO ₃ | 0.27 | 1.05 | 1.24 | 0.79 | 0.64 | 0.88 | 0.24 | 0.35 | 0.50 | 0.25 | 0.20 | 0.52 |
| CO ₂ | 0.20 | 0.20 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 |
| La ₂ O ₃ | 0.21 | 0.21 | 0.26 | 0.26 | 0.26 | 0.26 | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.27 | 0.27 |
| Ce ₂ O ₃ | 0.35 | 0.35 | 0.44 | 0.44 | 0.44 | 0.44 | 0.31 | 0.31 | 0.31 | 0.31 | 0.42 | 0.42 |
| Pr ₂ O ₃ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.05 | 0.05 |
| Nd ₂ O ₃ | 0.14 | 0.14 | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.16 | 0.16 | 0.16 | 0.16 | 0.16 | 0.16 |
| Sm ₂ O ₃ | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| ThO ₂ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Y ₂ O ₃ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| F | 3.69 | 3.99 | 1.67 | 2.48 | 3.03 | 1.97 | 1.78 | 1.77 | 2.95 | 0.98 | 0.45 | 3.50 |
| Cl | 0.10 | 0.19 | 0.24 | 0.12 | 0.23 | 0.28 | 0.33 | 0.38 | 0.38 | 0.38 | 1.05 | 0.94 |
| H ₂ O* | 0.00 | 0.00 | 0.86 | 0.56 | 0.24 | 0.72 | 0.85 | 0.84 | 0.27 | 1.17 | 1.24 | 0.00 |
| Total | 100.87 | 100.80 | 98.78 | 100.97 | 99.64 | 99.04 | 101.36 | 101.52 | 100.92 | 99.54 | 99.43 | 100.44 |
| -O=F,Cl | 1.58 | 1.72 | 0.76 | 1.07 | 1.33 | 0.89 | 0.82 | 0.83 | 1.33 | 0.50 | 0.43 | 1.69 |
| Total | 99.29 | 99.07 | 98.02 | 99.90 | 98.31 | 98.14 | 100.54 | 100.69 | 99.59 | 99.04 | 99.00 | 98.76 |
| Total (H ₂ O) | 99.29 | 99.07 | 98.88 | 100.45 | 98.55 | 98.86 | 101.38 | 101.53 | 99.86 | 100.22 | 100.24 | 98.76 |

| (hm%) | VZ21/1 | VZ22/1 | VZ22/2 | VZ22/3 | VZ22/4 | VZ24/1 | VZ24/2 | VZ24/3 | VZ24/4 | VZ25/1 | VZ25/2 | VZ26/1 |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO ₂ | 0.09 | 0.12 | 0.15 | 0.13 | 0.12 | 0.16 | 0.29 | 0.15 | 0.69 | 0.20 | 0.33 | 0.18 |
| Al ₂ O ₃ | 0.16 | 0.03 | 0.16 | 0.00 | 0.09 | 0.06 | 0.04 | 0.00 | 0.05 | 0.17 | 0.15 | 0.06 |
| FeO | 0.13 | 0.31 | 0.19 | 0.26 | 0.15 | 0.27 | 0.21 | 0.28 | 0.13 | 0.11 | 0.25 | 0.25 |
| MnO | 0.04 | 0.03 | 0.00 | 0.04 | 0.06 | 0.07 | 0.07 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.04 | 0.09 |
| MgO | 0.28 | 0.09 | 0.24 | 0.00 | 0.06 | 0.07 | 0.04 | 0.04 | 0.07 | 0.19 | 0.21 | 0.05 |
| TiO ₂ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| CaO | 52.54 | 54.78 | 53.61 | 54.92 | 54.95 | 52.98 | 54.70 | 54.78 | 54.67 | 53.80 | 53.72 | 54.04 |
| SiO | 0.47 | 0.45 | 0.53 | 0.39 | 0.43 | 0.47 | 0.42 | 0.34 | 0.45 | 0.73 | 0.54 | 0.49 |
| Na ₂ O | 0.23 | 0.05 | 0.24 | 0.00 | 0.03 | 0.00 | 0.08 | 0.00 | 0.00 | 0.17 | 0.16 | 0.11 |
| K ₂ O | 0.03 | 0.02 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.01 |
| P ₂ O ₅ | 39.14 | 40.05 | 40.55 | 40.62 | 40.35 | 39.61 | 39.22 | 40.88 | 39.35 | 41.22 | 40.87 | 41.05 |
| SO ₃ | 0.56 | 1.00 | 0.86 | 0.96 | 0.73 | 0.51 | 1.08 | 0.99 | 1.00 | 0.59 | 1.00 | 1.30 |
| CO ₂ | 0.00 | 0.34 | 0.34 | 0.34 | 0.34 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.09 | 0.09 | 0.04 |
| La ₂ O ₃ | 0.02 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.16 | 0.16 | 0.16 | 0.16 | 0.17 | 0.17 | 0.27 |
| Ce ₂ O ₃ | 0.01 | 0.16 | 0.16 | 0.16 | 0.16 | 0.26 | 0.26 | 0.26 | 0.26 | 0.29 | 0.29 | 0.43 |
| Pr ₂ O ₃ | 0.00 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.04 | 0.04 |
| Nd ₂ O ₃ | 0.01 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.15 | 0.15 | 0.17 |
| Sm ₂ O ₃ | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| ThO ₂ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Y ₂ O ₃ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| F | 3.57 | 1.40 | 1.66 | 0.75 | 1.59 | 1.69 | 2.00 | 0.83 | 0.91 | 1.91 | 1.37 | 2.19 |
| Cl | 0.13 | 0.35 | 0.34 | 0.40 | 0.32 | 0.18 | 0.23 | 0.38 | 0.28 | 0.22 | 0.28 | 0.42 |
| H ₂ O* | 0.00 | 0.98 | 0.87 | 1.28 | 0.90 | 0.84 | 0.71 | 1.24 | 1.21 | 0.79 | 1.02 | 0.62 |
| Total | 97.41 | 99.38 | 99.27 | 99.21 | 99.61 | 96.74 | 99.05 | 99.38 | 98.31 | 100.13 | 99.72 | 101.22 |
| -O=F,Cl | 1.53 | 0.67 | 0.78 | 0.23 | 0.74 | 0.75 | 0.89 | 0.44 | 0.45 | 0.85 | 0.64 | 1.02 |
| Total | 95.87 | 98.71 | 98.49 | 98.98 | 98.87 | 95.99 | 98.16 | 98.95 | 97.87 | 99.27 | 99.08 | 100.20 |
| Total (H ₂ O) | 95.87 | 99.69 | 99.36 | 100.26 | 99.77 | 96.83 | 98.87 | 100.19 | 99.07 | 100.06 | 100.10 | 100.83 |

| (nm%) | vz26/2 | vz26/3 | vz26/4 | vz27/1 | vz27/2 | vz27/3 | vz27/4 | vz28/1 | vz28/2 | vz28/3 | vz28/4 |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO ₂ | 0.18 | 0.14 | 0.24 | 0.18 | 0.25 | 0.25 | 0.22 | 0.13 | 0.03 | 0.12 | 0.01 |
| Al ₂ O ₃ | 0.14 | 0.00 | 0.14 | 0.11 | 0.07 | 0.09 | 0.06 | 0.17 | 0.06 | 0.17 | 0.04 |
| FeO | 0.19 | 0.24 | 0.24 | 0.09 | 0.14 | 0.35 | 0.21 | 0.24 | 0.30 | 0.25 | 0.29 |
| MnO | 0.07 | 0.05 | 0.07 | 0.02 | 0.06 | 0.06 | 0.05 | 0.07 | 0.04 | 0.04 | 0.05 |
| MgO | 0.20 | 0.00 | 0.24 | 0.06 | 0.08 | 0.06 | 0.09 | 0.21 | 0.08 | 0.25 | 0.03 |
| TiO ₂ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| CaO | 53.18 | 52.88 | 53.05 | 54.37 | 54.38 | 55.00 | 55.21 | 54.29 | 54.40 | 55.59 | 54.45 |
| SiO | 0.48 | 0.44 | 0.53 | 0.53 | 0.44 | 0.50 | 0.48 | 0.57 | 0.47 | 0.41 | 0.43 |
| Na ₂ O | 0.19 | 0.00 | 0.30 | 0.03 | 0.06 | 0.08 | 0.09 | 0.23 | 0.12 | 0.19 | 0.03 |
| K ₂ O | 0.02 | 0.04 | 0.03 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.04 |
| P ₂ O ₅ | 41.42 | 41.06 | 40.67 | 41.41 | 40.87 | 40.82 | 41.00 | 41.04 | 41.07 | 38.70 | 38.85 |
| SO ₃ | 0.90 | 1.24 | 1.14 | 0.66 | 0.85 | 0.88 | 0.52 | 0.41 | 0.15 | 0.39 | 0.20 |
| CO ₂ | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.26 | 0.26 | 0.26 | 0.26 | 2.74 | 2.74 | 2.74 | 2.74 |
| La ₂ O ₃ | 0.27 | 0.27 | 0.27 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| Ce ₂ O ₃ | 0.43 | 0.43 | 0.43 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| Pr ₂ O ₃ | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Nd ₂ O ₃ | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| Sm ₂ O ₃ | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| ThO ₂ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Y ₂ O ₃ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| F | 2.34 | 4.09 | 2.65 | 3.18 | 2.79 | 2.55 | 2.53 | 1.76 | 1.53 | 3.55 | 4.10 |
| Cl | 0.32 | 0.37 | 0.29 | 0.14 | 0.11 | 0.14 | 0.07 | 0.10 | 0.12 | 0.06 | 0.12 |
| H ₂ O* | 0.57 | 0.00 | 0.43 | 0.24 | 0.41 | 0.53 | 0.55 | 0.96 | 1.05 | 0.11 | 0.00 |
| Total | 100.61 | 101.53 | 100.57 | 101.28 | 100.61 | 101.28 | 101.03 | 102.05 | 101.19 | 102.54 | 101.43 |
| -O=F,Cl | 1.06 | 1.81 | 1.18 | 1.37 | 1.20 | 1.11 | 1.08 | 0.76 | 0.67 | 1.51 | 1.75 |
| Total | 99.55 | 99.73 | 99.39 | 99.91 | 99.41 | 100.17 | 99.95 | 101.28 | 100.52 | 101.03 | 99.67 |
| Total (H ₂ O) | 100.12 | 99.73 | 99.82 | 100.14 | 99.82 | 100.70 | 100.50 | 102.25 | 101.56 | 101.14 | 99.67 |

| (hm%) | vz7_3 | vz7_4 | vz7_6 | vz7_10 | vz7_11 | vz7_12 | vz7_13 | vz7_14 | vz7_16 | vz7_17 | vz7_18 | vz7_19 |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO ₂ | 1.40 | 1.23 | 2.11 | 0.28 | 0.22 | 0.27 | 0.72 | 1.47 | 1.00 | 4.01 | 3.49 | 2.28 |
| Al ₂ O ₃ | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 |
| FeO | 0.13 | 0.00 | 0.15 | 0.05 | 0.12 | 0.03 | 0.00 | 0.09 | 0.06 | 0.00 | 0.07 | 0.00 |
| MnO | 0.05 | 0.11 | 0.03 | 0.00 | 0.07 | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.08 | 0.05 | 0.19 | 0.12 |
| MgO | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.24 | 0.29 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.07 | 0.00 | 0.00 | 0.02 |
| TiO ₂ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.06 |
| CaO | 54.74 | 55.46 | 54.02 | 55.93 | 55.58 | 56.53 | 55.00 | 53.63 | 54.35 | 50.08 | 51.75 | 53.51 |
| SiO | 0.14 | 0.14 | 0.12 | 0.25 | 0.32 | 0.10 | 0.20 | 0.03 | 0.65 | 0.14 | 0.16 | 0.14 |
| Na ₂ O | 0.10 | 0.06 | 0.09 | 0.09 | 0.08 | 0.13 | 0.03 | 0.00 | 0.27 | 0.04 | 0.04 | 0.10 |
| K ₂ O | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.02 |
| P ₂ O ₅ | 40.91 | 41.15 | 39.72 | 42.81 | 43.07 | 42.59 | 42.20 | 41.16 | 40.31 | 36.38 | 37.64 | 38.86 |
| SO ₃ | 0.03 | 0.01 | 0.02 | 0.13 | 0.07 | 0.00 | 0.25 | 0.08 | 1.26 | 0.03 | 0.00 | 0.00 |
| CO ₂ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| La ₂ O ₃ | 1.06 | 1.16 | 1.58 | 0.02 | 0.00 | 0.09 | 0.55 | 1.37 | 0.17 | 3.09 | 2.87 | 1.69 |
| Ce ₂ O ₃ | 1.70 | 1.54 | 2.69 | 0.22 | 0.22 | 0.58 | 0.85 | 1.89 | 0.53 | 4.60 | 4.05 | 2.78 |
| Pr ₂ O ₃ | 0.19 | 0.35 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.51 | 0.16 | 0.36 | 0.50 | 0.29 | 0.14 |
| Nd ₂ O ₃ | 0.46 | 0.26 | 0.51 | 0.22 | 0.02 | 0.27 | 0.21 | 0.32 | 0.12 | 0.59 | 0.63 | 0.33 |
| Sm ₂ O ₃ | 0.13 | 0.11 | 0.18 | 0.05 | 0.00 | 0.09 | 0.05 | 0.18 | 0.07 | 0.37 | 0.31 | 0.26 |
| ThO ₂ | 0.21 | 0.13 | 0.25 | 0.00 | 0.06 | 0.00 | 0.01 | 0.09 | 0.01 | 0.56 | 0.47 | 0.26 |
| Y ₂ O ₃ | 0.04 | 0.14 | 0.20 | 0.00 | 0.05 | 0.09 | 0.03 | 0.11 | 0.00 | 0.16 | 0.19 | 0.16 |
| F | 4.42 | 3.66 | 4.40 | 3.68 | 3.13 | 3.78 | 3.01 | 3.05 | 2.07 | 4.16 | 4.33 | 4.33 |
| Cl | 0.02 | 0.02 | 0.00 | 0.23 | 0.21 | 0.19 | 0.07 | 0.07 | 0.27 | 0.01 | 0.02 | 0.01 |
| H ₂ O* | 0.00 | 0.07 | 0.00 | 0.02 | 0.28 | 0.00 | 0.35 | 0.32 | 0.71 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Total | 105.79 | 105.51 | 106.16 | 104.27 | 103.51 | 104.84 | 103.78 | 103.70 | 101.80 | 104.87 | 106.53 | 105.05 |
| -O=F,Cl | 1.87 | 1.54 | 1.85 | 1.60 | 1.36 | 1.63 | 1.28 | 1.30 | 0.93 | 1.75 | 1.83 | 1.83 |
| Total | 103.93 | 103.97 | 104.31 | 102.67 | 102.14 | 103.20 | 102.50 | 102.40 | 100.87 | 103.11 | 104.70 | 103.23 |
| Total (H ₂ O) | 103.93 | 104.04 | 104.31 | 102.69 | 102.42 | 103.20 | 102.86 | 102.72 | 101.58 | 103.11 | 104.70 | 103.23 |

| (hm%) | vz7_20 | vz7_21 | vz7_23 | vz7_24 | vz7_26 | vz7_27 | vz7_28 |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO ₂ | 2,58 | 0,77 | 1,35 | 1,66 | 0,89 | 0,60 | 0,90 |
| Al ₂ O ₃ | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,01 |
| FeO | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 |
| MnO | 0,13 | 0,03 | 0,09 | 0,00 | 0,02 | 0,08 | 0,02 |
| MgO | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,02 | 0,00 | 0,01 |
| TiO ₂ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,03 | 0,00 | 0,00 | 0,02 |
| CaO | 52,30 | 56,71 | 55,13 | 54,36 | 52,97 | 53,23 | 53,64 |
| SiO | 0,16 | 0,23 | 0,13 | 0,15 | 0,32 | 0,32 | 0,33 |
| Na ₂ O | 0,08 | 0,09 | 0,05 | 0,05 | 0,09 | 0,16 | 0,14 |
| K ₂ O | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| P ₂ O ₅ | 39,00 | 41,87 | 40,85 | 40,65 | 40,10 | 41,14 | 40,85 |
| SO ₃ | 0,00 | 0,22 | 0,02 | 0,00 | 0,19 | 0,33 | 0,39 |
| CO ₂ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| La ₂ O ₃ | 2,03 | 0,68 | 1,09 | 1,27 | 0,49 | 0,35 | 0,50 |
| Ce ₂ O ₃ | 3,05 | 0,81 | 1,70 | 2,12 | 0,97 | 0,55 | 0,91 |
| Pr ₂ O ₃ | 0,40 | 0,00 | 0,27 | 0,17 | 0,00 | 0,00 | 0,15 |
| Nd ₂ O ₃ | 0,44 | 0,23 | 0,30 | 0,39 | 0,20 | 0,17 | 0,26 |
| Sm ₂ O ₃ | 0,34 | 0,10 | 0,17 | 0,19 | 0,10 | 0,05 | 0,03 |
| ThO ₂ | 0,43 | 0,04 | 0,02 | 0,18 | 0,04 | 0,00 | 0,14 |
| Y ₂ O ₃ | 0,09 | 0,01 | 0,06 | 0,16 | 0,01 | 0,09 | 0,05 |
| F | 3,82 | 4,27 | 3,94 | 4,04 | 4,04 | 3,81 | 4,01 |
| Cl | 0,03 | 0,02 | 0,05 | 0,04 | 0,07 | 0,07 | 0,04 |
| H ₂ O* | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Total | 104,87 | 106,14 | 105,37 | 105,53 | 100,54 | 100,99 | 102,41 |
| -O=F,Cl | 1,61 | 1,80 | 1,67 | 1,71 | 1,72 | 1,62 | 1,70 |
| Total | 103,26 | 104,34 | 103,69 | 103,82 | 98,82 | 99,36 | 100,71 |
| Total (H ₂ O) | 103,26 | 104,34 | 103,69 | 103,82 | 98,82 | 99,36 | 100,71 |

Příloha 2. Empirické vzorce vypočtené na základě 13 aniontů ve vzorcové jednotce se Z=2 (stránky 51 – 58)

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| Ca | A3/1 | 4,946 | A3/2 | 4,938 | A3/3 | 4,852 | A3/4 | 4,746 | A4/1 | 4,954 | A4/2 | 4,901 | A4/3 | 4,937 | A4/4 | 4,935 | A5/1 | 4,888 | A5/2 | 4,899 | A5/3 | 5,016 | A5/4 | 4,990 |
| Na | 0,013 | 0,000 | 0,013 | 0,031 | 0,012 | 0,015 | 0,009 | 0,016 | 0,034 | 0,039 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | |
| Mg | 0,014 | 0,000 | 0,028 | 0,031 | 0,000 | 0,011 | 0,009 | 0,016 | 0,034 | 0,039 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | |
| K | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | |
| Ti | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| Mn | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | |
| Fe | 0,015 | 0,000 | 0,000 | 0,020 | 0,028 | 0,011 | 0,019 | 0,023 | 0,023 | 0,023 | 0,011 | 0,019 | 0,021 | 0,027 | 0,027 | 0,023 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,018 | 0,018 | 0,015 | |
| Sr | 0,023 | 0,023 | 0,024 | 0,026 | 0,019 | 0,024 | 0,021 | 0,027 | 0,024 | 0,024 | 0,024 | 0,024 | 0,024 | 0,024 | 0,024 | 0,024 | 0,024 | 0,024 | 0,024 | 0,024 | 0,017 | 0,017 | 0,019 | |
| Y | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| La | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,000 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | |
| Ce | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,000 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | |
| Pr | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,000 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | |
| Nd | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,000 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | |
| Sm | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | |
| Th | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| ZM | 5,013 | 4,961 | 4,917 | 4,855 | 5,025 | 4,974 | 4,998 | 5,025 | 4,979 | 5,001 | 5,051 | 5,024 | | | | | | | | | | | | |
| P | 2,906 | 2,928 | 2,951 | 2,890 | 2,975 | 2,978 | 3,007 | 3,032 | 3,012 | 2,942 | 3,031 | 2,976 | | | | | | | | | | | | |
| C | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,015 | 0,015 | 0,015 | 0,015 | 0,000 | 0,015 | 0,015 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,010 | 0,010 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | |
| Al | 0,011 | 0,007 | 0,014 | 0,017 | 0,000 | 0,008 | 0,000 | 0,010 | 0,019 | 0,020 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,010 | 0,010 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | |
| Si | 0,014 | 0,009 | 0,014 | 0,018 | 0,014 | 0,008 | 0,009 | 0,011 | 0,015 | 0,017 | 0,004 | 0,003 | 0,003 | 0,004 | 0,004 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | |
| S | 0,056 | 0,039 | 0,056 | 0,117 | 0,085 | 0,049 | 0,036 | 0,056 | 0,040 | 0,042 | 0,011 | 0,010 | 0,010 | 0,011 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | |
| ΣT | 2,987 | 2,983 | 3,034 | 3,041 | 3,090 | 3,058 | 3,067 | 3,124 | 3,086 | 3,021 | 3,047 | 2,989 | | | | | | | | | | | | |
| F | 1,000 | 1,066 | 0,923 | 0,979 | 0,384 | 0,689 | 0,581 | 0,263 | 0,609 | 0,872 | 0,625 | 0,960 | | | | | | | | | | | | |
| OH | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,555 | 0,247 | 0,354 | 0,680 | 0,341 | 0,053 | 0,344 | 0,000 | | | | | | | | | | | | |
| Cl | 0,031 | 0,081 | 0,071 | 0,073 | 0,060 | 0,064 | 0,065 | 0,056 | 0,050 | 0,074 | 0,031 | 0,041 | | | | | | | | | | | | |
| ΣX | 1,031 | 1,147 | 0,994 | 1,052 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,002 | | | | | | | | | | | | |
| O | 11,969 | 11,853 | 12,006 | 11,948 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 11,998 | |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ca | A6/2 | 4,917 | A6/4 | 4,834 | A8/1 | 4,873 | A8/2 | 4,747 | A8/3 | 4,847 | A8/4 | 4,959 | A9/1 | 4,968 | A9/2 | 4,946 | A9/3 | 4,890 | A9/4 | 4,969 | A10/1 | 4,894 | A10/2 | 4,983 |
| Na | 0,032 | 0,012 | 0,025 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,016 | 0,009 | 0,033 | 0,000 | 0,000 | 0,043 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,043 | 0,034 | | |
| Mg | 0,013 | 0,011 | 0,032 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,016 | 0,009 | 0,033 | 0,000 | 0,000 | 0,033 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,031 | 0,031 | | |
| K | 0,005 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | | |
| Ti | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| Mn | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | |
| Fe | 0,000 | 0,000 | 0,018 | 0,024 | 0,018 | 0,017 | 0,021 | 0,016 | 0,021 | 0,016 | 0,017 | 0,021 | 0,016 | 0,017 | 0,016 | 0,017 | 0,017 | 0,017 | 0,017 | 0,021 | 0,023 | 0,023 | 0,022 | |
| Sr | 0,022 | 0,025 | 0,023 | 0,021 | 0,018 | 0,021 | 0,018 | 0,021 | 0,021 | 0,021 | 0,021 | 0,021 | 0,024 | 0,024 | 0,020 | 0,021 | 0,021 | 0,021 | 0,021 | 0,022 | 0,027 | 0,027 | 0,025 | |
| Y | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| La | 0,012 | 0,012 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | |
| Ce | 0,018 | 0,018 | 0,007 | 0,007 | 0,007 | 0,007 | 0,007 | 0,007 | 0,007 | 0,007 | 0,007 | 0,007 | 0,007 | 0,007 | 0,007 | 0,007 | 0,007 | 0,007 | 0,007 | 0,007 | 0,006 | 0,006 | 0,006 | |
| Pr | 0,002 | 0,002 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | |
| Nd | 0,006 | 0,006 | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | |
| Sm | 0,001 | 0,001 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | |
| Th | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| ZM | 5,028 | 4,920 | 4,986 | 4,807 | 4,913 | 5,026 | 5,099 | 4,996 | 4,943 | 5,027 | 5,032 | 5,107 | | | | | | | | | | | | |
| P | 2,892 | 2,877 | 3,038 | 3,029 | 3,035 | 3,097 | 2,949 | 2,958 | 2,962 | 2,913 | 2,925 | 2,917 | | | | | | | | | | | | |
| C | 0,035 | 0,035 | 0,017 | 0,017 | 0,017 | 0,017 | 0,017 | 0,017 | 0,017 | 0,017 | 0,017 | 0,017 | 0,017 | 0,017 | 0,017 | 0,017 | 0,017 | 0,017 | 0,017 | 0,017 | 0,022 | 0,022 | 0,022 | |
| Al | 0,012 | 0,011 | 0,017 | 0,006 | 0,007 | 0,000 | 0,018 | 0,007 | 0,004 | 0,005 | 0,014 | 0,015 | | | | | | | | | | | | |
| Si | 0,021 | 0,018 | 0,008 | 0,004 | 0,003 | 0,003 | 0,019 | 0,014 | 0,009 | 0,014 | 0,019 | 0,018 | | | | | | | | | | | | |
| S | 0,067 | 0,080 | 0,036 | 0,018 | 0,009 | 0,010 | 0,089 | 0,093 | 0,067 | 0,103 | 0,081 | 0,099 | | | | | | | | | | | | |
| ZT | 3,027 | 3,021 | 3,117 | 3,074 | 3,072 | 3,129 | 3,093 | 3,089 | 3,059 | 3,052 | 3,062 | 3,072 | | | | | | | | | | | | |
| F | 0,803 | 1,017 | 0,428 | 0,972 | 0,784 | 0,251 | 0,302 | 0,451 | 0,702 | 0,558 | 0,604 | 0,375 | | | | | | | | | | | | |
| OH | 0,178 | 0,000 | 0,526 | 0,000 | 0,177 | 0,700 | 0,650 | 0,499 | 0,226 | 0,390 | 0,355 | 0,582 | | | | | | | | | | | | |
| Cl | 0,019 | 0,009 | 0,046 | 0,045 | 0,040 | 0,049 | 0,049 | 0,050 | 0,072 | 0,052 | 0,041 | 0,044 | | | | | | | | | | | | |
| ZX | 1,000 | 1,026 | 1,000 | 1,017 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | | | | | | | | | | | | |
| O | 12,000 | 11,974 | 12,000 | 11,983 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | | | | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | |
|-------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| A10/3 | 4,934 | 4,946 | 5,033 | 4,921 | 4,865 | 4,867 | 5,033 | 5,007 | 4,942 | 5,003 | 4,787 | 4,836 |
| Ca | 0,000 | 0,027 | 0,000 | 0,023 | 0,034 | 0,039 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,049 | 0,028 |
| Na | 0,000 | 0,024 | 0,008 | 0,027 | 0,036 | 0,029 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,008 | 0,030 | 0,009 |
| Mg | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,005 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| K | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Ti | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Mn | 0,020 | 0,028 | 0,000 | 0,000 | 0,014 | 0,026 | 0,000 | 0,022 | 0,016 | 0,021 | 0,016 | 0,023 |
| Fe | 0,019 | 0,023 | 0,020 | 0,026 | 0,026 | 0,026 | 0,021 | 0,021 | 0,024 | 0,022 | 0,026 | 0,018 |
| Sr | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Y | 0,003 | 0,003 | 0,006 | 0,006 | 0,006 | 0,006 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,007 | 0,007 |
| La | 0,006 | 0,006 | 0,011 | 0,011 | 0,011 | 0,011 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,011 | 0,011 |
| Ce | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Pr | 0,003 | 0,003 | 0,006 | 0,006 | 0,006 | 0,006 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,004 | 0,004 |
| Nd | 0,000 | 0,000 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Sm | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Th | 4,987 | 5,062 | 5,086 | 5,021 | 5,001 | 5,012 | 5,060 | 5,050 | 4,982 | 5,053 | 4,930 | 4,935 |
| ZM | 2,996 | 2,857 | 3,043 | 3,001 | 2,985 | 2,985 | 2,931 | 2,972 | 2,964 | 2,942 | 2,828 | 2,916 |
| P | 0,022 | 0,022 | 0,012 | 0,012 | 0,011 | 0,012 | 0,026 | 0,025 | 0,025 | 0,026 | 0,023 | 0,023 |
| C | 0,004 | 0,013 | 0,005 | 0,016 | 0,018 | 0,016 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,006 | 0,017 | 0,000 |
| Al | 0,009 | 0,018 | 0,009 | 0,017 | 0,013 | 0,015 | 0,012 | 0,005 | 0,011 | 0,012 | 0,023 | 0,013 |
| Si | 0,063 | 0,098 | 0,023 | 0,050 | 0,047 | 0,052 | 0,057 | 0,055 | 0,085 | 0,061 | 0,124 | 0,077 |
| S | 3,094 | 3,009 | 3,092 | 3,095 | 3,074 | 3,079 | 3,026 | 3,057 | 3,086 | 3,047 | 3,015 | 3,029 |
| ZT | 0,489 | 0,766 | 0,276 | 0,425 | 0,593 | 0,550 | 0,696 | 0,547 | 0,488 | 0,594 | 1,037 | 0,943 |
| F | 0,479 | 0,188 | 0,647 | 0,509 | 0,349 | 0,397 | 0,265 | 0,411 | 0,442 | 0,351 | 0,000 | 0,049 |
| OH | 0,032 | 0,047 | 0,076 | 0,066 | 0,058 | 0,053 | 0,039 | 0,042 | 0,070 | 0,055 | 0,011 | 0,009 |
| Cl | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,048 | 1,000 |
| ZX | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 11,952 | 12,000 |
| O | | | | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | |
|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| | A16/3 | 4,812 | 4,947 | 5,081 | 4,953 | 4,906 | 5,000 | 4,957 | 4,918 | 4,886 | 5,041 | 5,093 | 4,895 |
| Ca | 0,021 | 0,030 | 0,015 | 0,017 | 0,039 | 0,017 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,037 |
| Na | 0,000 | 0,011 | 0,005 | 0,008 | 0,031 | 0,019 | 0,028 | 0,015 | 0,015 | 0,006 | 0,013 | 0,000 | 0,035 |
| Mg | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| K | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Ti | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Mn | 0,020 | 0,000 | 0,016 | 0,016 | 0,000 | 0,015 | 0,000 | 0,016 | 0,016 | 0,029 | 0,018 | 0,018 | 0,020 |
| Fe | 0,020 | 0,022 | 0,022 | 0,024 | 0,024 | 0,024 | 0,025 | 0,025 | 0,025 | 0,020 | 0,021 | 0,030 | 0,037 |
| Sr | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Y | 0,007 | 0,007 | 0,008 | 0,008 | 0,008 | 0,008 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,009 | 0,008 |
| La | 0,011 | 0,011 | 0,014 | 0,014 | 0,014 | 0,014 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,013 | 0,013 |
| Ce | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,002 | 0,002 |
| Pr | 0,004 | 0,004 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 |
| Nd | 0,000 | 0,000 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| Sm | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Th | 4,895 | 5,032 | 5,168 | 5,046 | 5,027 | 5,103 | 5,031 | 4,995 | 4,963 | 5,115 | 5,171 | 5,052 | |
| ZM | 2,998 | 2,851 | 2,921 | 2,971 | 2,944 | 2,950 | 3,037 | 3,056 | 2,981 | 3,051 | 3,044 | 2,888 | |
| P | 0,023 | 0,023 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,007 | 0,007 | 0,007 | 0,007 | 0,007 | 0,007 | 0,007 |
| C | 0,000 | 0,009 | 0,000 | 0,010 | 0,017 | 0,013 | 0,015 | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 0,006 | 0,007 | 0,017 |
| Al | 0,005 | 0,015 | 0,015 | 0,007 | 0,019 | 0,016 | 0,011 | 0,003 | 0,017 | 0,017 | 0,007 | 0,000 | 0,022 |
| Si | 0,017 | 0,067 | 0,081 | 0,050 | 0,041 | 0,057 | 0,015 | 0,022 | 0,032 | 0,016 | 0,016 | 0,013 | 0,034 |
| S | 3,044 | 2,965 | 3,017 | 3,038 | 3,021 | 3,037 | 3,085 | 3,091 | 3,041 | 3,087 | 3,072 | 2,968 | |
| ZT | 0,988 | 1,078 | 0,462 | 0,668 | 0,828 | 0,542 | 0,476 | 0,472 | 0,793 | 0,268 | 0,124 | 0,955 | |
| F | 0,000 | 0,000 | 0,503 | 0,315 | 0,138 | 0,417 | 0,477 | 0,473 | 0,152 | 0,677 | 0,721 | 0,000 | |
| OH | 0,014 | 0,028 | 0,036 | 0,017 | 0,034 | 0,041 | 0,047 | 0,054 | 0,055 | 0,056 | 0,155 | 0,137 | |
| Cl | 1,003 | 1,106 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,092 | |
| ZX | 11,997 | 11,894 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 11,908 | |
| O | | | | | | | | | | | | | |

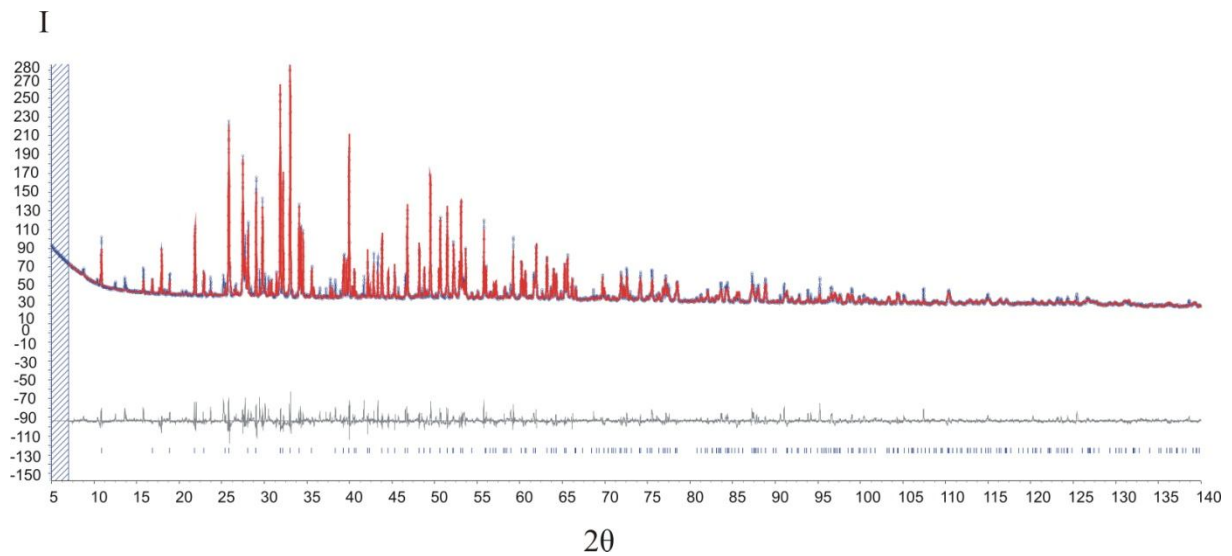
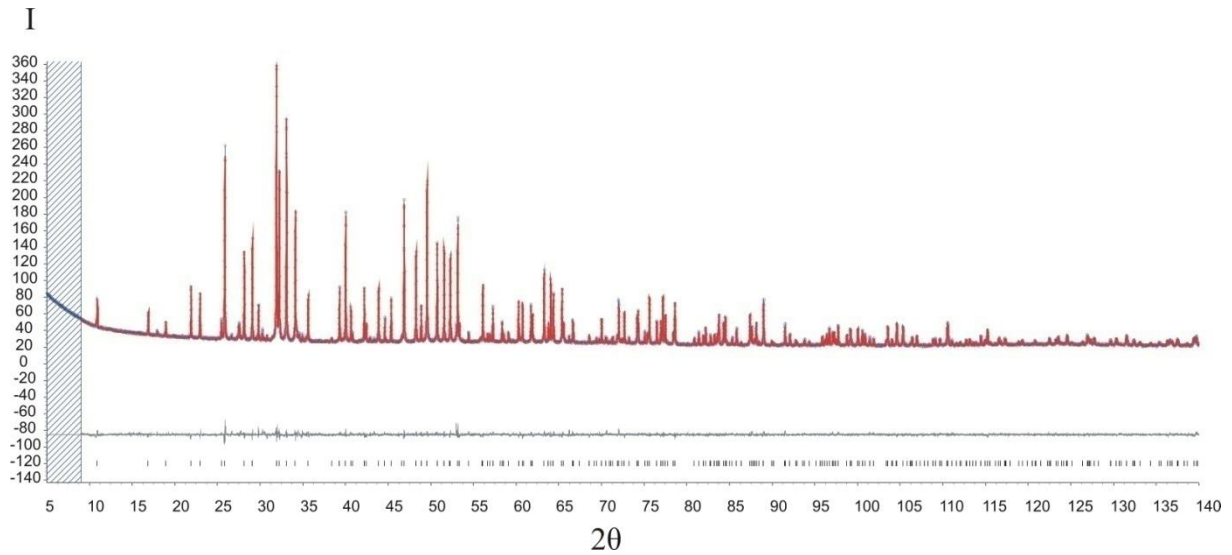
| | | | | | | | | | | | | |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| A21/1 | 4,960 | 5,079 | 4,949 | 5,089 | 5,083 | 5,050 | 5,109 | 5,073 | 5,140 | 4,943 | 4,947 | 4,910 |
| Ca | 0,039 | 0,000 | 0,040 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,014 | 0,000 | 0,000 | 0,028 | 0,027 | 0,018 |
| Na | 0,037 | 0,012 | 0,031 | 0,000 | 0,008 | 0,009 | 0,005 | 0,005 | 0,009 | 0,024 | 0,027 | 0,006 |
| Mg | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| K | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Ti | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Mn | 0,000 | 0,022 | 0,014 | 0,019 | 0,000 | 0,020 | 0,015 | 0,020 | 0,000 | 0,000 | 0,018 | 0,018 |
| Fe | 0,024 | 0,023 | 0,026 | 0,020 | 0,022 | 0,024 | 0,021 | 0,017 | 0,023 | 0,036 | 0,027 | 0,024 |
| Sr | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Y | 0,001 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,009 |
| La | 0,000 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,008 | 0,008 | 0,008 | 0,008 | 0,009 | 0,009 | 0,013 |
| Ce | 0,000 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| Pr | 0,000 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 0,005 | 0,005 | 0,005 |
| Nd | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| Sm | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Th | 5,061 | 5,147 | 5,072 | 5,138 | 5,124 | 5,122 | 5,182 | 5,134 | 5,190 | 5,053 | 5,067 | 5,006 |
| ZM | 2,920 | 2,934 | 2,958 | 2,974 | 2,949 | 2,983 | 2,894 | 2,992 | 2,923 | 2,992 | 2,974 | 2,947 |
| P | 0,000 | 0,040 | 0,040 | 0,040 | 0,040 | 0,010 | 0,010 | 0,009 | 0,010 | 0,011 | 0,011 | 0,005 |
| C | 0,017 | 0,000 | 0,016 | 0,000 | 0,009 | 0,006 | 0,000 | 0,000 | 0,005 | 0,017 | 0,015 | 0,006 |
| Al | 0,008 | 0,010 | 0,013 | 0,011 | 0,010 | 0,014 | 0,025 | 0,013 | 0,061 | 0,017 | 0,028 | 0,015 |
| Si | 0,037 | 0,065 | 0,056 | 0,062 | 0,047 | 0,034 | 0,071 | 0,064 | 0,066 | 0,038 | 0,065 | 0,083 |
| S | 2,981 | 3,049 | 3,083 | 3,087 | 3,056 | 3,048 | 3,000 | 3,078 | 3,064 | 3,075 | 3,093 | 3,056 |
| ZT | 0,995 | 0,383 | 0,452 | 0,205 | 0,434 | 0,476 | 0,551 | 0,227 | 0,253 | 0,518 | 0,372 | 0,587 |
| F | 0,000 | 0,566 | 0,498 | 0,736 | 0,519 | 0,497 | 0,415 | 0,717 | 0,706 | 0,450 | 0,587 | 0,352 |
| OH | 0,019 | 0,051 | 0,050 | 0,059 | 0,047 | 0,027 | 0,034 | 0,056 | 0,042 | 0,032 | 0,041 | 0,060 |
| Cl | 1,014 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |
| ZX | 11,986 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 |
| O | | | | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| Ca | A26/2 | 4,848 | A26/3 | 4,768 | A26/4 | 4,848 | A27/1 | 4,908 | A27/2 | 4,950 | A27/3 | 4,985 | A27/4 | 5,020 | A28/1 | 4,787 | A28/2 | 4,842 | A28/3 | 4,930 | A28/4 | 4,872 |
| Na | 0,031 | 0,000 | 0,050 | 0,000 | 0,031 | 0,008 | 0,010 | 0,008 | 0,010 | 0,008 | 0,013 | 0,015 | 0,015 | 0,037 | 0,019 | 0,030 | 0,030 | 0,030 | 0,030 | 0,000 | 0,000 | |
| Mg | 0,025 | 0,000 | 0,031 | 0,000 | 0,000 | 0,008 | 0,010 | 0,008 | 0,010 | 0,008 | 0,008 | 0,011 | 0,026 | 0,010 | 0,031 | 0,000 | 0,031 | 0,031 | 0,031 | 0,000 | 0,000 | |
| K | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,005 | 0,000 | 0,005 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | |
| Ti | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| Mn | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | |
| Fe | 0,014 | 0,017 | 0,017 | 0,017 | 0,017 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,025 | 0,015 | 0,015 | 0,017 | 0,021 | 0,021 | 0,021 | 0,021 | 0,017 | 0,017 | 0,020 | |
| Sr | 0,024 | 0,021 | 0,026 | 0,026 | 0,026 | 0,026 | 0,022 | 0,026 | 0,022 | 0,025 | 0,025 | 0,024 | 0,024 | 0,027 | 0,023 | 0,023 | 0,023 | 0,023 | 0,020 | 0,020 | 0,021 | |
| Y | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| La | 0,009 | 0,008 | 0,009 | 0,009 | 0,009 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | |
| Ce | 0,013 | 0,013 | 0,014 | 0,014 | 0,014 | 0,002 | 0,003 | 0,002 | 0,003 | 0,002 | 0,002 | 0,003 | 0,003 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | |
| Pr | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | |
| Nd | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | |
| Sm | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | |
| Th | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| ZM | 4,971 | 4,835 | 5,000 | 4,948 | 4,993 | 5,061 | 5,091 | 4,895 | 4,916 | 5,030 | 4,915 | | | | | | | | | | | |
| P | 2,983 | 2,925 | 2,936 | 2,954 | 2,939 | 2,923 | 2,945 | 2,859 | 2,888 | 2,712 | 2,747 | | | | | | | | | | | |
| C | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,030 | 0,030 | 0,030 | 0,030 | 0,308 | 0,311 | 0,310 | 0,312 | | | | | | | | | | | |
| Al | 0,014 | 0,000 | 0,014 | 0,011 | 0,007 | 0,009 | 0,006 | 0,016 | 0,006 | 0,017 | 0,004 | | | | | | | | | | | |
| Si | 0,015 | 0,012 | 0,020 | 0,015 | 0,021 | 0,021 | 0,019 | 0,011 | 0,002 | 0,010 | 0,000 | | | | | | | | | | | |
| S | 0,057 | 0,078 | 0,073 | 0,042 | 0,054 | 0,056 | 0,033 | 0,025 | 0,009 | 0,024 | 0,013 | | | | | | | | | | | |
| ZT | 3,075 | 3,020 | 3,049 | 3,051 | 3,052 | 3,039 | 3,033 | 3,220 | 3,217 | 3,072 | 3,075 | | | | | | | | | | | |
| F | 0,630 | 1,088 | 0,715 | 0,847 | 0,750 | 0,682 | 0,679 | 0,458 | 0,402 | 0,929 | 1,083 | | | | | | | | | | | |
| OH | 0,324 | 0,000 | 0,243 | 0,133 | 0,235 | 0,298 | 0,311 | 0,528 | 0,581 | 0,062 | 0,000 | | | | | | | | | | | |
| Cl | 0,046 | 0,053 | 0,042 | 0,020 | 0,016 | 0,020 | 0,010 | 0,014 | 0,017 | 0,008 | 0,017 | | | | | | | | | | | |
| ZX | 1,000 | 1,141 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,100 | | | | | | | | | | | |
| O | 12,000 | 11,859 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | | | | | | | | | | 11,900 | |

| | | | | | | | | | | | | |
|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | A7/3 | A7/4 | A7/6 | A7/10 | A7/11 | A7/12 | A7/13 | A7/14 | A7/16 | A7/17 | A7/18 | A7/19 |
| Ca | 4,855 | 4,932 | 4,814 | 4,928 | 4,923 | 4,980 | 4,912 | 4,829 | 4,950 | 4,634 | 4,685 | 4,831 |
| Na | 0,016 | 0,000 | 0,015 | 0,014 | 0,013 | 0,020 | 0,000 | 0,000 | 0,045 | 0,000 | 0,000 | 0,017 |
| Mg | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,030 | 0,036 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,009 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| K | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Ti | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,004 |
| Mn | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,013 | 0,000 |
| Fe | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Sr | 0,007 | 0,007 | 0,006 | 0,012 | 0,015 | 0,005 | 0,010 | 0,000 | 0,032 | 0,007 | 0,008 | 0,007 |
| Y | 0,000 | 0,006 | 0,009 | 0,000 | 0,000 | 0,004 | 0,000 | 0,005 | 0,000 | 0,007 | 0,009 | 0,007 |
| La | 0,032 | 0,035 | 0,048 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,017 | 0,042 | 0,000 | 0,098 | 0,089 | 0,052 |
| Ce | 0,051 | 0,047 | 0,082 | 0,006 | 0,007 | 0,017 | 0,026 | 0,058 | 0,017 | 0,146 | 0,125 | 0,086 |
| Pr | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Nd | 0,014 | 0,008 | 0,015 | 0,000 | 0,000 | 0,008 | 0,000 | 0,010 | 0,000 | 0,018 | 0,019 | 0,010 |
| Sm | 0,004 | 0,003 | 0,005 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,005 | 0,000 | 0,011 | 0,009 | 0,008 |
| Th | 0,000 | 0,000 | 0,005 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,011 | 0,009 | 0,005 |
| ZM | 4,979 | 5,037 | 4,999 | 4,990 | 4,994 | 5,034 | 4,965 | 4,949 | 5,052 | 4,933 | 4,966 | 5,026 |
| P | 2,867 | 2,891 | 2,797 | 2,980 | 3,015 | 2,965 | 2,978 | 2,928 | 2,901 | 2,660 | 2,692 | 2,772 |
| C | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Al | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Si | 0,116 | 0,102 | 0,175 | 0,023 | 0,018 | 0,022 | 0,060 | 0,123 | 0,085 | 0,346 | 0,295 | 0,192 |
| S | 0,000 | 0,000 | 0,001 | 0,008 | 0,004 | 0,000 | 0,015 | 0,005 | 0,081 | 0,002 | 0,000 | 0,000 |
| LT | 2,983 | 2,994 | 2,973 | 3,011 | 3,037 | 2,987 | 3,054 | 3,056 | 3,067 | 3,008 | 2,987 | 2,964 |
| F | 1,158 | 0,960 | 1,157 | 0,957 | 0,817 | 0,984 | 0,793 | 0,810 | 0,557 | 1,136 | 1,158 | 1,155 |
| OH | 0,000 | 0,040 | 0,000 | 0,011 | 0,153 | 0,000 | 0,197 | 0,181 | 0,404 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Cl | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,032 | 0,030 | 0,026 | 0,010 | 0,010 | 0,039 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| ZX | 1,158 | 1,000 | 1,157 | 1,000 | 1,000 | 1,009 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,136 | 1,158 | 1,155 |
| O | 11,842 | 12,000 | 11,843 | 12,000 | 12,000 | 11,991 | 12,000 | 12,000 | 12,000 | 11,864 | 11,842 | 11,845 |

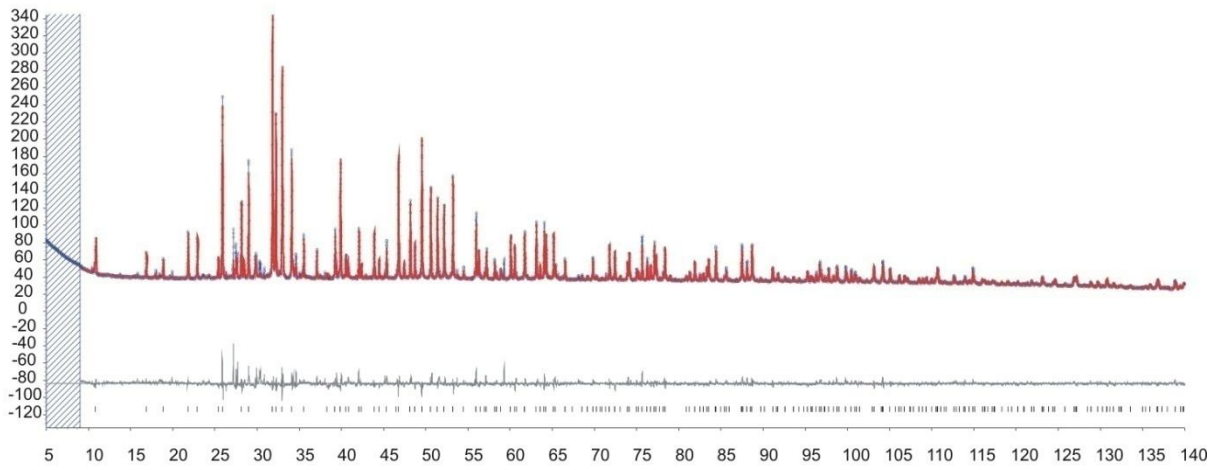
| | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Ca | A7/20 | 4,748 | A7/21 | 4,960 | A7/23 | 4,911 | A7/24 | 4,838 | A7/26 | 4,875 | A7/27 | 4,845 | A7/28 | 4,843 |
| Na | 0,014 | 0,014 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,022 |
| Mg | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| K | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Ti | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Mn | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Fe | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Sr | 0,008 | 0,011 | 0,006 | 0,007 | 0,016 | 0,016 | 0,016 | 0,016 | 0,016 | 0,016 | 0,016 | 0,016 | 0,016 | 0,016 |
| Y | 0,004 | 0,000 | 0,000 | 0,007 | 0,000 | 0,000 | 0,004 | 0,000 | 0,000 | 0,004 | 0,004 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| La | 0,063 | 0,021 | 0,033 | 0,039 | 0,015 | 0,011 | 0,011 | 0,015 | 0,011 | 0,011 | 0,011 | 0,011 | 0,015 | 0,015 |
| Ce | 0,095 | 0,024 | 0,052 | 0,065 | 0,030 | 0,017 | 0,017 | 0,028 | 0,017 | 0,017 | 0,017 | 0,017 | 0,028 | 0,028 |
| Pr | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Nd | 0,013 | 0,000 | 0,009 | 0,012 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,008 | 0,008 |
| Sm | 0,010 | 0,003 | 0,005 | 0,006 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Th | 0,008 | 0,000 | 0,000 | 0,003 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,003 | 0,003 |
| ZM | 4,963 | 5,032 | 5,016 | 4,977 | 4,951 | 4,918 | 4,918 | 4,935 | 4,951 | 4,918 | 4,918 | 4,935 | 4,935 | 4,935 |
| P | 2,797 | 2,894 | 2,875 | 2,859 | 2,916 | 2,959 | 2,914 | 2,914 | 2,916 | 2,916 | 2,959 | 2,914 | 2,914 | 2,914 |
| C | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Al | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Si | 0,219 | 0,063 | 0,112 | 0,138 | 0,076 | 0,051 | 0,076 | 0,076 | 0,076 | 0,076 | 0,051 | 0,076 | 0,076 | 0,076 |
| S | 0,000 | 0,013 | 0,000 | 0,000 | 0,012 | 0,021 | 0,021 | 0,021 | 0,012 | 0,012 | 0,021 | 0,021 | 0,021 | 0,021 |
| ZT | 3,016 | 2,970 | 2,987 | 2,997 | 3,004 | 3,031 | 3,031 | 3,014 | 3,004 | 3,031 | 3,031 | 3,014 | 3,014 | 3,014 |
| F | 1,023 | 1,102 | 1,037 | 1,061 | 1,097 | 1,024 | 1,024 | 1,070 | 1,097 | 1,097 | 1,024 | 1,024 | 1,070 | 1,070 |
| OH | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Cl | 0,004 | 0,000 | 0,008 | 0,005 | 0,010 | 0,011 | 0,011 | 0,006 | 0,010 | 0,010 | 0,011 | 0,011 | 0,006 | 0,006 |
| ZX | 1,027 | 1,102 | 1,044 | 1,066 | 1,108 | 1,035 | 1,035 | 1,076 | 1,108 | 1,035 | 1,035 | 1,076 | 1,076 | 1,076 |
| O | 11,973 | 11,898 | 11,956 | 11,934 | 11,892 | 11,965 | 11,965 | 11,924 | 11,892 | 11,892 | 11,965 | 11,965 | 11,924 | 11,924 |

Příloha 3. Výsledky Rietveldova zpřesnění krystalových struktur studovaných apatitů programem TOPAS 4.2. Modré body představují měřená data, červená křivka znázorňuje difraktogram vypočtený ze zpřesněných strukturních dat. Šedě je zobrazena rozdílová křivka, pod kterou jsou šedými čárkami naznačeny pozice píků apatitu. Šrafované oblasti představují ze zpřesnění vyloučené oblasti.



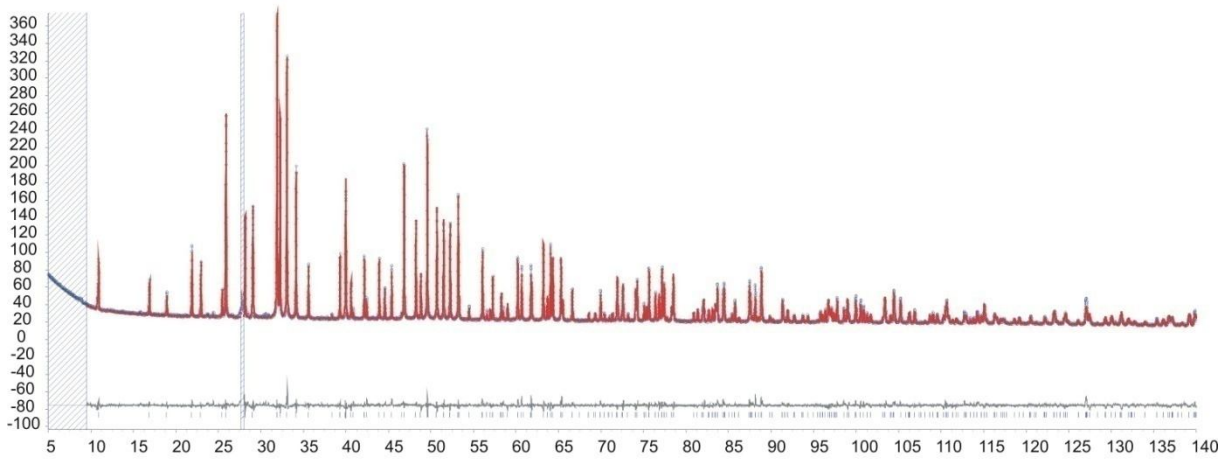
Vzorky (shora dolů) A6 a A7.

I



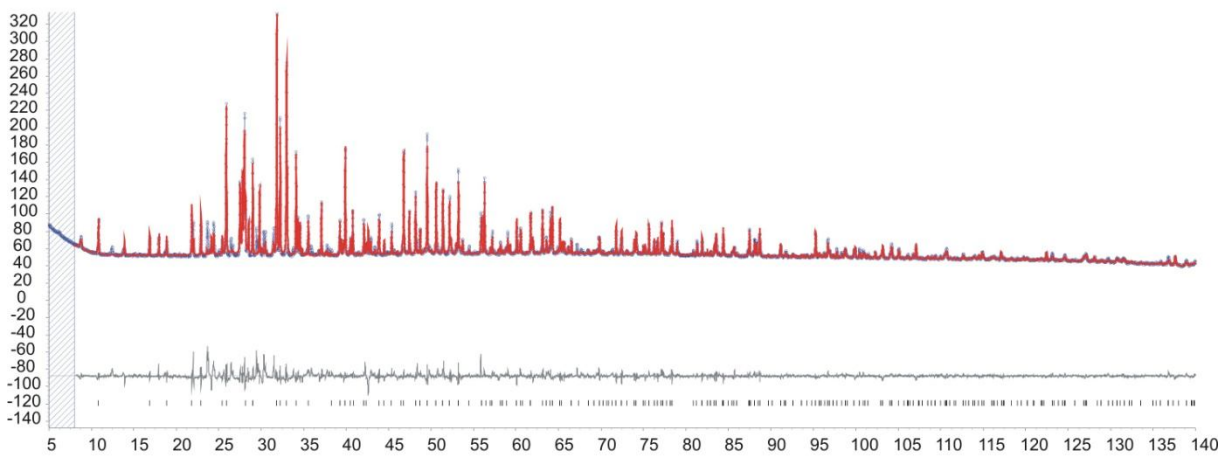
2θ

I



2θ

I



2θ

Vzorky (shora dolů) A10, A11a a A11b