

Minerály vzácných zemin na hydrotermálních polymetalických žilách z historického ložiska Zlatý důl u Hluboček - Mariánského Údolí (kulm Nížkého Jeseníku)

REE minerals on hydrothermal base-metal veins from the historical deposit Zlatý důl near Hlubočky - Mariánské Údolí (Culm of the Nížký Jeseník Upland)

MICHAELA KOTLÁNOVÁ^{1,2)*}, ZDENĚK DOLNÍČEK²⁾ A JAROSLAV KAPUSTA^{1,2)}

¹⁾Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 267/2, 611 37, Brno;
*e-mail: kotlmi@seznam.cz

²⁾Katedra geologie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, 17. listopadu 12, 771 46, Olomouc

KOTLÁNOVÁ M., DOLNÍČEK Z., KAPUSTA J. (2016) Minerály vzácných zemin na hydrotermálních polymetalických žilách z historického ložiska Zlatý důl u Hluboček - Mariánského Údolí (kulm Nížkého Jeseníku). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 24, 1, 70-79. ISSN 1211-0329.*

Abstract

Minerals of crandallite group and synchysite were found on base-metal ore veins at historical deposit Zlatý důl near Hlubočky, which is hosted by the Lower Carboniferous flysch sediments of the Moravo-Silesian Culm. Minerals of crandallite group were discovered in a sample which is formed by Fe-rich dolomite, quartz, anatase and ore minerals (primary phases: chalcopyrite, pyrite and galena, secondary phases: chalcocite, covellite, limonite and native copper). The sample is cut by younger calcite vein. Euhedral zoned crystals of minerals of crandallite group, up to 25 μm in size, were found to be enclosed in Fe-rich dolomite. Lighter zones (in BSE image) contained more REE and Sr than darker zones. Four endmembers - crandallite, florencite-(REE), goyazite and gorceixite participate on chemical composition of these minerals, taking 17.4 - 56.5, 14.1 - 53.3, 4.2 - 66.5 and 0.0 - 0.2 mol. %, respectively. Synchysite was found in the same sample and also in a sample, which is formed mostly of quartz and sulphides (chalcopyrite > galena). Synchysite formed isometric or irregular grains, $\leq 70 \mu\text{m}$ in size. The presence of synchysite-(Y) and synchysite-(Ce) was revealed from available microprobe compositional data. Both phosphates and carbonates are enriched in LREE, carbonates are also enriched in MREE. Rare-earth elements were probably leached by hydrothermal fluids from REE-rich minerals from host Culmian sediments.

Key words: *Culm, Nížký Jeseník, hydrothermal mineralization, REE minerals, synchysite, minerals of crandallite group*

Obdrženo: 7. 3. 2016; přijato: 26. 5. 2016

Úvod

Lokalita Zlatý důl je situována v jihozápadní části kulmu Nížkého Jeseníku, přibližně 9 km sv. od Olomouce, nedaleko Hluboček-Mariánského Údolí. Významná je zejména výskytem Cu-Pb-(Au?)-(Ag?) rud, které se zde v historické době těžily (Novák, Štěpán 1985). Jako lokalita Zlatý důl jsou označovány haldičky s hydrotermální žilovinou, které se nacházejí převážně na levém břehu potoka Zlatý důl, který je pravostranným přítokem řeky Bystřice (obr. 1). Kromě haldiček můžeme podél potoka pozorovat i sejpy po rýžování zlata. Kulmské sedimenty - jílové břidlice, prachovce a vločky drob reprezentují horninové prostředí v zájmové oblasti. Lokalita Zlatý důl byla v poslední době studována řadou autorů jak mineralogicky (Zimák, Večera 1991; Novotný, Pauliš 2006; Novotný, Pauliš 2009; Kotlánová 2013; Dolníček 2010), tak i z hlediska podmínek vzniku zrudnění (Zimák et al. 2002; Kotlánová 2015). Rudní žíly jsou tvořeny zejména křemenem, karbonáty (minerály skupiny dolomit-ankerit, kalcit, akcesoricky i siderit) a sulfidickými minerály, z nichž nejzastoupenější je chalcopyrit, méně pak nacházíme galenit, sfalerit a py-

rit. Popsán je i primární chalkozín (Novotný, Pauliš 2006) a anatas (Zimák 1984). Hydrotermální povariská mineralizace má vícefázový vývoj, na žilách byly zastíženy dvě generace křemene, dolomitického karbonátu i sulfidů. Velice pestrá je asociace sekundárních minerálů, nejhojnější jsou oxyhydroxidy Fe, malachit, covellín, chalkozín, anglesit a cerusit. Z lokality je popsán i bornit (Kotlánová, Dolníček 2014), ryzí stříbro (Novotný, Pauliš 2006), ryzí měď (Kotlánová et al. 2014), linarit, brochantit, chalkantit (Novotný et al. 2006), pyromorfit (Novotný, Pauliš 2009) a řada dalších minerálů. Kompletní přehled minerálů uvádí Kotlánová (2015). Lokalita Zlatý důl je také v rámci moravskoslezského kulmu výjimečná relativně běžným výskytem akcesorického množství minerálů vzácných zemin, které jsou nalézány v hydrotermální žilovině. Dosud byly ze Zlatého dolu popsány xenotim (Dolníček 2009) a blíže neurčený karbonát vzácných zemin, zřejmě parisit-(Ce), synchysit-(Y) či röntgenit-(Ce) (Papoušková 2009). Individua těchto minerálů jsou uzavírána v dolomitové žilovině. Bodové EDX analýzy REE karbonátů ukázaly 32.7 - 37.7 hm. % REE₂O₃ (s převahou LREE), 18.54 - 20.11 hm. % CaO a 0 - 0.55 hm. % FeO. Podrobnější informace o veli-

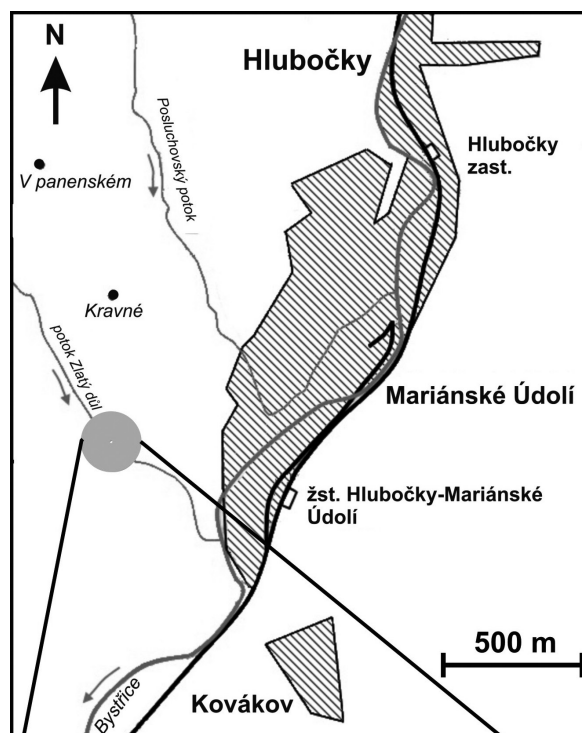
kosti a hojnosti výskytu REE karbonátů autorka neuvádí. Dolníčkem (2010) popisovaný xenotim vytváří individua nepravidelného tvaru o velikosti do 15 μm . Tento minerál proniká v podobě žilek křemenem starší generace. Dle chemického složení se jedná o velmi čistý xenotim s nízkým obsahem SiO_2 (kolem 2.5 hm. %), vápníku (0.2 a 0.7 hm. %) a fluoru (0.17 hm. %). Asi 20 % strukturální pozice Y je zastoupeno REE (19.1 a 21.0 mol. %; Dolníček 2010).

V horninovém vzorku (jílová břidlice) ze Zlatého dolu je 12.7 ppm REE, přičemž obsah LREE výrazně převyšuje obsah těžkých vzácných zemin ($\text{La}_{\text{CN}}/\text{Yb}_{\text{CN}}$ je rovno 6.00; Kotlánová 2015). Obsah REE v hornině lze charakterizovat jako zvýšený v porovnání s dalšími analýzami REE v klástících moravskoslezského karbonu (srov. Kučera et al. 2009).

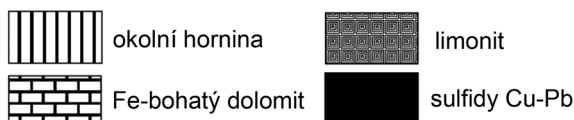
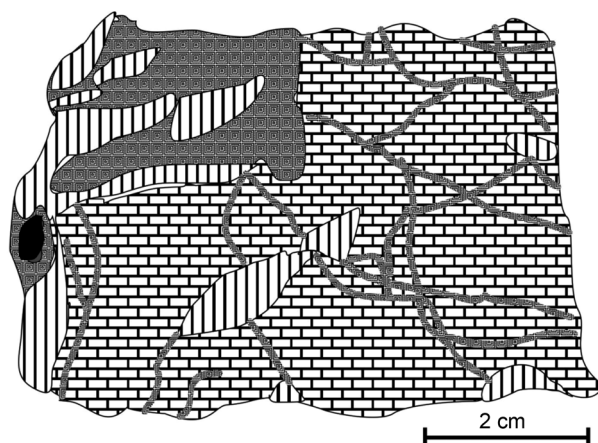
Metodika

Z haldového materiálu (obr. 1) na lokalitě Zlatý důl bylo v letech 2012 - 2015 odebráno množství vzorků hydrotermální žiloviny, které byly nejprve studovány makroskopicky a pod binokulární lupou. Z vybraných vzorků byly zhotoveny leštěné výbrusy, které byly následně podrobeny studiu pomocí polarizačního mikroskopu Olympus BX-50 v procházejícím i odraženém světle. BSE snímování bylo provedeno (J. Kapusta) na elektronovém mikroskopu JEOL JXA-8600, vybaveném EDX analyzátozem na Katedře geologie PŘF UP v Olomouci při urychlovacím napětí 15 kV a proudu 10 nA. Minerály prvků vzácných zemin byly kvantitativně analyzovány na mikrosondě Cameca SX-100 ve vlnové disperzním modu na Ústavu geologických věd PŘF MU v Brně (operátor P. Gadas). Fosfáty se analyzovaly za použití urychlovacího napětí 15 kV a proudu 10 nA, šířka svazku byla 7 μm . Jako standardy byly použity následující fáze: albit (Na), sanidin (Al), SrSO_4 (Sr, S), spessartin (Si, Mn), YPO_4 (Y), Mg_2SiO_4 (Mg), fluorapatit (P, Ca), almandin (Fe), topaz (F), baryt (Ba), vanadinit (Cl), CePO_4 (Ce), NdPO_4 (Nd), LaPO_4 (La). Analýzy 22/1 až 28/1 byly provedeny za použití urychlovacího napětí 15 kV, proudu 10 nA a šířky svazku 6 μm . Jako standardy byly použity: albit (Na), sanidin (Al, Si), YPO_4 (Y), SrSO_4 (Sr), LaPO_4 (La), CePO_4 (Ce), fluorapatit (P, Ca), baryt (Ba), PrPO_4 (Pr), NdPO_4 (Nd), SmPO_4 (Sm), EuPO_4 (Eu), GdPO_4 (Gd), DyPO_4 (Dy), ErPO_4 (Er), U (U), $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$ (Th), vanadinit (Pb), almandin (Fe) a topaz (F). Získaná data byla korigována na koincidence La vs. Dy, Eu vs. Dy a F vs. Ce.

Fluorokarbonáty vzácných zemin se analyzovaly za urychlovacího napětí 15 kV. Proud svazku byl 10 nA a šířka svazku 5 μm . Jako standardy byly použity: sanidin (Al, Si), SrSO_4 (Sr, S), MgAl_2O_4 (Mg), albit (Na), YPO_4



Obr. 1 Schematická mapka okolí Hluboček-Mariánského Údolí s vyznačením polohy lokality Zlatý důl (šedé kolečko) a foto haldy, ze které byly odebrány vzorky, ve kterých byly nalezeny minerály vzácných zemin, foto: M. Kotlánová, duben 2015.



Obr. 2 Vzorek ZD-3 tvořený karbonátovou žilovinou ze Zlatého dolu, ve které byly nalezeny fluorokarbonáty a fosfáty vzácných zemin.

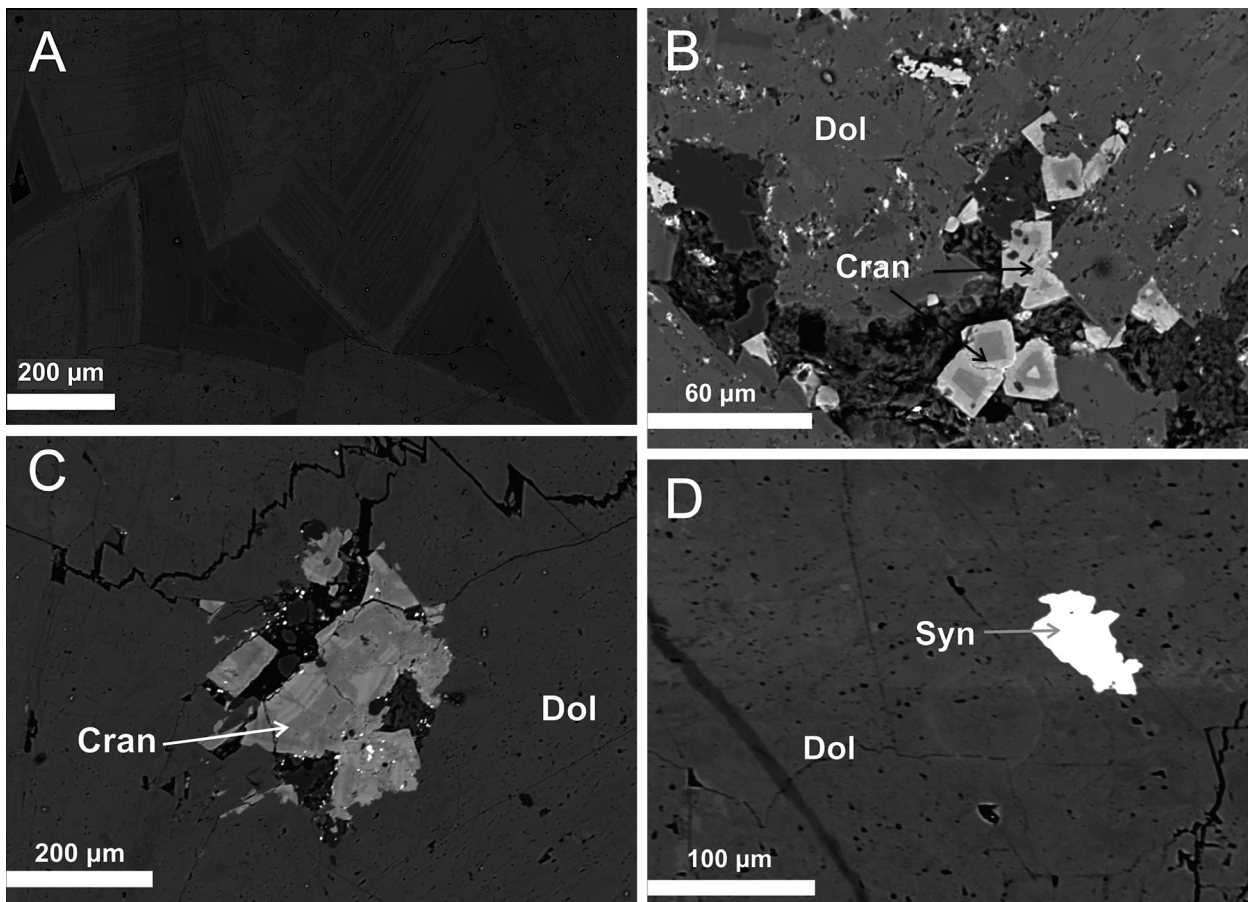
(Y), fluorapatit (P, Ca), CePO_4 (Ce), LaPO_4 (La), baryt (Ba), PrPO_4 (Pr), NdPO_4 (Nd), SmPO_4 (Sm), EuPO_4 (Eu), GdPO_4 (Gd), DyPO_4 (Dy), ErPO_4 (Er), U (U), $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$ (Th), almandin (Fe) a topaz (F). Analýzy 40/1 a 41/1 byly provedeny při urychlovacím napětí 15 kV a proudou svazku 20 nA, šířka svazku byla 3 μm . Jako standardy byly použity: fluorapatit (P, Ca), LaPO_4 (La), CePO_4 (Ce), SrSO_4 (Sr), U (U), $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$ (Th), YPO_4 (Y), sanidin (Si, Al), lammerit (As), zirkon (Zr), YbPO_4 (Yb), ErPO_4 (Er), DyPO_4 (Dy), GdPO_4 (Gd), SmPO_4 (Sm), NdPO_4 (Nd), Mn_2SiO_4 (Mn), almandin (Fe), ScVO_4 (Sc), TbPO_4 (Tb), HoPO_4 (Ho), TmPO_4 (Tm), LuAG (Lu), EuPO_4 (Eu), PrPO_4 (Pr), vanadinit (Pb), topaz (F) a TiO (Ti). Získaná data byla korigována na koincidence La vs. Dy, Eu vs. Dy a F vs. Ce.

Charakteristika minerálů vzácných zemin

Minerály vzácných zemin byly nalezeny až při studiu leštěných výbrusů na elektronové mikrosondě. Fosfáty vzácných zemin byly objeveny ve vzorku silně limonitizované karbonátové žiloviny (vzorek ZD-3; obr. 2), která je protínána mladší kalcitovou žilkou. Při kontaktu s okolní horninou (jílová břidlice) můžeme pozorovat hypautomorfní krystalky křemene mladší generace. Ze sulfidických minerálů jsou přítomny chalkopyrit, pyrit a galenit v podobě drobných vtroušenin o velikosti do 5 mm uzavíraných v dolomitickém karbonátu. Chalkopyrit je často při okrajích postižen přeměnou v chalkozin či covellin. Ze stejného vzorku je popsán i anatas (Kotlánová 2015) a

sekundární ryzí měď (Kotlánová et al. 2014). Dolomitický karbonát je jemnozrnný až středně zrnitý, má nažloutlou až narůžovělou barvu, v obraze BSE je patrná zonální stavba (obr. 3a) a uzavírá v sobě chalkopyrit, pyrit, galenit a anatas (potvrzený Ramanovou spektroskopii; Kotlánová 2015). Anatas byl zjištěn i jako drobná individua nepravidelného tvaru uzavíraná v křemeni. Kalcit je bílý, středně zrnitý a při pozorování v polarizačním mikroskopu jsou u něj velmi dobře patrné polysyntetické lamely, které nejsou nijak výrazněji deformovány.

Automorfně až xenomorfně omezené izometrické krystalky minerálů crandallitové skupiny vyplňují drobné dutinky v dolomitickém karbonátu. Jejich průřezy mají tvar čtverce či trojúhelníku, někdy jsou i nepravidelného tvaru a mají velikost do 25 μm . Zrna mají v obraze BSE zonální stavbu (obr. 3b, c), jež je způsobena rozdílným chemismem v jednotlivých zónách. Minerály skupiny crandallitu jsou nabohaceny o prvky vzácných zemin (tab. 1) s obsahy v rozmezí od 5.18 do 16.21 hm. % oxidů REE (což odpovídá 0.145 až 0.519 *apfu* REE; tab. 1). Výrazně převažují LREE a MREE nad HREE. Obsahy Ce se pohybují v rozmezí 2.09 až 8.78 hm. % Ce_2O_3 (0.07 až 0.28 *apfu* Ce), vyšší jsou i obsahy La (0.97 až 5.16 hm. % La_2O_3 , 0.028 až 0.169 *apfu* La) a Nd - 1.14 až 2.89 hm. % Nd_2O_3 (0.033 až 0.089 *apfu* Nd; tab. 1). U světlejších zón (v obraze BSE) je zřejmé výrazné nabohacení o REE a Sr oproti zónám tmavším. Obsahy Sr kolísají od 0.71 do 14.18 hm. % SrO (0.036 až 0.647 *apfu* Sr). P^{5+} je z části zastupován Si^{4+} (0.05 až 5.18 hm. % SiO_2 , 0.004



Obr. 3 BSE snímky dolomitu a minerálů vzácných zemin ze Zlatého dolu: a) Zonální Fe-bohatý dolomit, b) Automorfní zonální krystalky minerálů crandallitové skupiny (Cran) v dutině Fe-bohatého dolomitu, c) Zonální krystalky minerálů ze skupiny crandallitu (Cran) v dutině dolomitové žiloviny (Dol), d) Zrno synchysitu (Syn) uzavřené v Fe-bohatém dolomitu (Dol).

Tabulka 1 Reprezentativní WDX analýzy minerálů skupiny crandallitu (hmot. %) z lokality Zlatý důl, empirické vzorce přepočteny na bázi šesti kationtů na vzorcovou jednotku, obsahy koncových členů jsou v mol. %; sv. - světlejší zóna, tm. - tmavší zóna (v obraze BSE)

Analyza č.	24/1 tm.	25/1 sv.	17/1 sv.	18/1 sv.	19/1 tm.	20/1 tm.	21/1 sv.(?)	24.1	25.1	26.1
Vzorek	ZD-3	ZD-3	ZD-3	ZD-3	ZD-3	ZD-3	ZD-3	ZD-3	ZD-3	ZD-3
SO ₃	1.95	1.80	1.86	1.42	6.90	1.65	1.53	3.16	4.79	2.99
P ₂ O ₅	22.61	24.26	21.94	19.35	23.42	23.48	21.63	24.80	23.16	20.29
SiO ₂	2.15	0.05	0.61	16.47	1.32	2.10	0.86	2.70	5.18	4.22
UO ₂	0.02	0.02	nest.	nest.	nest.	nest.	nest.	0.09	0.03	0.05
ThO ₂	0.06	0.06	nest.	nest.	nest.	nest.	nest.	0.03	0.00	0.02
Al ₂ O ₃	28.73	31.77	31.73	26.30	32.51	31.67	30.60	30.40	30.56	27.22
Y ₂ O ₃	0.10	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00
La ₂ O ₃	2.38	3.10	4.17	3.52	3.29	3.50	5.16	1.94	0.97	1.20
Ce ₂ O ₃	6.19	7.68	7.80	6.73	6.90	6.83	8.78	4.75	2.90	2.73
Pr ₂ O ₃	0.77	0.69	nest.	nest.	nest.	nest.	nest.	0.56	0.29	0.50
Nd ₂ O ₃	2.89	2.16	2.30	2.50	2.33	2.42	2.27	2.55	1.33	1.71
Sm ₂ O ₃	0.51	0.32	nest.	nest.	nest.	nest.	nest.	0.44	0.28	0.20
Eu ₂ O ₃	0.00	0.13	nest.	nest.	nest.	nest.	nest.	0.00	0.00	0.00
Gd ₂ O ₃	0.31	0.31	nest.	nest.	nest.	nest.	nest.	0.36	0.22	0.34
Dy ₂ O ₃	0.01	0.05	nest.	nest.	nest.	nest.	nest.	0.00	0.01	0.00
Er ₂ O ₃	0.03	0.03	nest.	nest.	nest.	nest.	nest.	0.01	0.00	0.00
MgO	0.08	0.05	0.02	0.03	0.04	0.02	0.03	nest.	nest.	nest.
CaO	4.56	3.91	3.74	3.15	3.97	4.30	3.23	2.84	2.90	6.59
FeO	0.77	0.28	0.29	0.31	0.26	0.37	0.47	1.75	0.50	2.33
SrO	3.55	0.71	4.93	3.86	4.64	4.00	4.13	9.20	14.80	8.61
BaO	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.03
Na ₂ O	0.05	0.05	0.12	0.06	0.00	0.00	0.11	0.02	0.00	0.01
F	0.44	0.95	1.31	1.21	0.78	0.73	1.34	0.54	0.47	0.34
Total	78.16	78.41	80.82	84.64	86.36	80.53	79.65	84.83	86.05	79.38
Eu/Eu*		1.26								
S ⁶⁺	0.126	0.114	0.118	0.086	0.405	0.105	0.100	0.175	0.280	0.183
P ⁵⁺	1.670	1.767	1.579	1.306	1.554	1.649	1.610	1.525	1.522	1.417
Si ⁴⁺	0.188	0.004	0.051	1.311	0.104	0.164	0.074	0.153	0.402	0.347
U ⁴⁺	0.000	0.000	nest.	nest.	nest.	nest.	nest.	0.001	0.000	0.001
Th ⁴⁺	0.001	0.001	nest.	nest.	nest.	nest.	nest.	0.000	0.000	0.000
Al ³⁺	2.953	3.218	3.178	2.445	3.005	3.093	3.114	2.681	2.797	2.646
Y ³⁺	0.002	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
La ³⁺	0.037	0.093	0.133	0.105	0.094	0.095	0.169	0.054	0.028	0.035
Ce ³⁺	0.199	0.243	0.245	0.196	0.198	0.209	0.280	0.130	0.061	0.084
Pr ³⁺	0.026	0.021	nest.	nest.	nest.	nest.	nest.	0.013	0.009	0.015
Nd ³⁺	0.089	0.067	0.072	0.072	0.066	0.070	0.069	0.067	0.037	0.050
Sm ³⁺	0.016	0.010	nest.	nest.	nest.	nest.	nest.	0.013	0.005	0.005
Eu ³⁺	0.000	0.004	nest.	nest.	nest.	nest.	nest.	0.000	0.000	0.000
Gd ³⁺	0.010	0.010	nest.	nest.	nest.	nest.	nest.	0.009	0.005	0.010
Dy ³⁺	0.000	0.002	nest.	nest.	nest.	nest.	nest.	0.000	0.000	0.000
Er ³⁺	0.003	0.003	nest.	nest.	nest.	nest.	nest.	0.000	0.000	0.000
Mg ²⁺	0.010	0.005	0.003	0.001	0.005	0.002	0.004	nest.	nest.	nest.
Ca ²⁺	0.424	0.362	0.342	0.268	0.334	0.384	0.306	0.229	0.173	0.585
Fe ²⁺	0.058	0.026	0.026	0.029	0.024	0.035	0.042	0.139	0.042	0.208
Sr ²⁺	0.178	0.036	0.245	0.177	0.212	0.194	0.211	0.801	0.635	0.411
Ba ²⁺	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.001
Na ⁺	0.010	0.010	0.010	0.005	0.000	0.000	0.021	0.003	0.000	0.001
F ⁻	0.117	0.248	0.332	0.291	0.187	0.184	0.352	0.133	0.115	0.088
Catsum	6.000	6.001	6.002	6.001	6.001	6.000	6.001	5.995	5.996	5.999
REE+Ca+Mn+Fe+Sr+Na+Mg	1.062	0.897	1.076	0.853	0.933	0.989	1.103	1.460	0.995	1.405
P+Si+S	1.984	1.885	1.748	2.703	2.063	1.855	1.784	1.853	2.204	1.947
REE	0.382	0.456	0.450	0.373	0.358	0.374	0.519	0.286	0.145	0.199
Ca+Mg+Mn+Sr+Fe+Na	0.679	0.439	0.626	0.480	0.575	0.615	0.584	1.174	0.850	1.206
Flor-(REE)	39.2	53.3	43.4	45.6	39.6	39.3	50.1	21.7	14.8	16.6
Cran	43.5	42.3	33.0	32.8	37.0	40.3	29.5	17.4	17.7	49.0
Goy	19.3	4.2	23.6	21.6	23.4	20.4	20.4	60.7	66.5	34.4
Gor		0.2						0.2		

až 0.402 *apfu* Si) a S (1.60 až 6.90 hm. % SO₃, 0.098 až 0.405 *apfu* S; tab. 1). Jedna z analýz ukázala velmi vysoký obsah Si (16.47 hm. % SiO₂), který může pocházet z inkluze křemene, který se ve vzorku také nachází. Obsahy F se pohybují v rozmezí 0.34 až 1.34 hm. % F (0.088 až 0.352 *apfu* F). Nejvyšší obsah F byl analyzován ve světlejší zóně minerálu s převažující florencitovou komponentou (analýza 21/1, tab. 1). Obsahy Ca jsou v rozmezí 2.09 až 6.59 hm. % CaO (0.173 až 0.585 *apfu* Ca). V chemismu minerálů dochází k mísení několika složek - crandallitové, florencitové-(REE) a goyazitové, minoritně byla v několika případech zjištěna i složka gorceixitová. Z klasifikačního hlediska v těchto minerálech převažuje složka crandallitová (u čtyř analýz, až 56.5 mol. %), u tří bodových analýz provedených ve světlejších zónách minerálu byl zjištěn vyšší podíl goyazitové složky (u analýzy 25/1 až 66.5 mol. %). Komponenta florencitová-(REE) převažuje u pěti analýz (max. 53.3 mol. % u analýzy 23/1, tab. 1). Podřadně byla u dvou analýz obsažena i gorceixitová složka, zastoupená pouze 0.2 mol. % (tab. 1).

V tomtéž vzorku (viz obr. 2) byly zjištěny i minerály ze skupiny fluorokarbonátů vzácných zemin. Tyto minerály byly zastiženy v podobě nepravidelných individuí, které dosahují velikosti až 70 μm (obr. 3d). Fluorokarbonáty vzácných zemin jsou uzavřeny v dolomitickém karbonátu a jsou nabohaceny o LREE a MREE (tab. 2). U většiny analýz převažuje složka synchysitová-(Y) (Y³⁺ až 0.326 *apfu*) (obr. 4), jen u dvou analýz byl naopak zjištěn vyšší podíl synchysitu-(Ce) (Ce³⁺ až 0.391 *apfu*) (obr. 4). Dostí vysoké jsou i obsahy Nd (8.35 až 10.40 hm. % Nd₂O₃, 0.152 až 0.161 *apfu* Nd) a Gd (4.41 až 5.05 hm. % Gd₂O₃, 0.073 *apfu* Gd). Obsah fluoru je v rozmezí 2.88 až 5.27 hm. % F (0.540 až 0.888 *apfu* F). Fluorokarbonáty vzácných zemin byly zjištěny i v dalším vzorku s vtroušeninovou texturou (vzorek ZD-8), který je tvořený křemenem, ve kterém jsou hojné drobné vtroušeniny sulfidických minerálů, zejména chalkopyritu, méně pak galenitu. Ve vzorku byl akcesoricky nalezen i baryt v podobě nepravidelných či oválných zrn o velikosti do 60 μm. Zrna synchysitu jsou uzavřena v křemeni mladší generace. U REE-fluorokarbonátů v tomto vzorku byl zjištěn vyšší obsah La (11.18 hm. % La₂O₃, 0.227 *apfu* La) v porovnání s REE-fluorokarbonáty nalezenými v dolomitickém karbonátu ze vzorku ZD-3 (tab. 2). Poměrně vysoký je i obsah Nd (10.57 hm. % Nd₂O₃, 0.207 *apfu* Nd). Tento minerál (ze vzorku ZD-8) odpovídá klasifikačně synchysitu-(Ce). ΣREE u synchysitu-(Ce) je 49.31 hm. % (odpovídající 0.979 *apfu*). Těžší prvky vzácných zemin a Y se podílejí na složení minerálu jen minoritně (Y - 1.27 hm. %, Y₂O₃, 0.036 *apfu*; Dy - 0.40 hm. % Dy₂O₃, 0.007 *apfu*; Er - 0.12 hm. % Er₂O₃, 0.002 *apfu*; tab. 2).

Tabulka 2 Bodové WDX analýzy synchysitu (hmot. %) ze Zlatého dolu, empirické vzorce jsou přepočtené na bázi dvou kationtů na vzorčovou jednotku

Anal. č.	40/1	41/1	33/1	34/1	14/1	15/1
Vzorek	ZD-3	ZD-3	ZD-3	ZD-3	ZD-8	ZD-8
SO ₃	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01
P ₂ O ₅	0.06	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00
SiO ₂	2.76	0.10	0.07	0.05	0.24	0.08
ThO ₂	0.40	1.09	0.05	0.55	0.12	0.29
UO ₂	0.07	0.00	0.00	0.02	0.02	0.02
Al ₂ O ₃	2.00	0.00	nest.	nest.	0.00	0.01
Y ₂ O ₃	7.61	8.13	9.36	9.90	1.27	11.80
La ₂ O ₃	4.23	3.26	4.19	3.66	11.18	3.53
Ce ₂ O ₃	13.41	11.19	12.91	12.22	19.61	9.92
Pr ₂ O ₃	2.20	2.18	1.86	1.65	2.37	1.73
Nd ₂ O ₃	10.40	8.84	8.35	8.00	10.57	7.31
Sm ₂ O ₃	3.91	3.39	3.04	3.30	2.03	2.63
Eu ₂ O ₃	1.47	1.36	1.32	1.39	0.45	1.57
Gd ₂ O ₃	5.05	4.75	4.41	4.48	1.31	4.01
Tb ₂ O ₃	0.49	0.54	nest.	nest.	nest.	nest.
Dy ₂ O ₃	2.04	2.23	2.39	2.82	0.40	2.80
Ho ₂ O ₃	0.22	0.34	nest.	nest.	nest.	nest.
Er ₂ O ₃	0.46	0.27	0.45	0.65	0.12	0.58
Yb ₂ O ₃	0.04	0.00	nest.	nest.	nest.	nest.
CaO	18.66	20.99	18.79	18.65	17.02	19.14
MnO	0.00	0.00	nest.	nest.	nest.	nest.
FeO	1.15	1.00	0.37	0.65	0.00	0.19
PbO	0.08	0.06	0.07	0.07	0.00	nest.
BaO	nest.	nest.	nest.	nest.	0.03	0.00
F	4.28	2.88	5.27	5.26	4.87	4.87
Total	80.99	72.60	72.94	73.32	71.63	70.49
Eu/Eu*	1.01	1.04	1.10	1.11	0.84	1.48
S ⁶⁺	nest.	nest.	nest.	0.000	0.000	0.000
P ⁵⁺	0.002	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Si ⁴⁺	0.120	0.006	0.003	0.002	0.013	0.003
Th ⁴⁺	0.004	0.012	0.001	0.006	0.002	0.003
U ⁴⁺	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al ³⁺	0.102	0.000	nest.	nest.	0.000	0.001
Y ³⁺	0.174	0.207	0.253	0.267	0.036	0.326
La ³⁺	0.068	0.058	0.079	0.067	0.227	0.034
Ce ³⁺	0.213	0.196	0.240	0.224	0.391	0.188
Pr ³⁺	0.034	0.037	0.033	0.030	0.046	0.031
Nd ³⁺	0.161	0.153	0.152	0.145	0.207	0.135
Sm ³⁺	0.057	0.055	0.052	0.058	0.039	0.047
Eu ³⁺	0.021	0.023	0.024	0.024	0.001	0.028
Gd ³⁺	0.073	0.075	0.073	0.076	0.023	0.069
Tb ³⁺	0.008	0.009	nest.	nest.	nest.	nest.
Dy ³⁺	0.029	0.035	0.040	0.045	0.007	0.047
Ho ³⁺	0.003	0.006	nest.	nest.	nest.	nest.
Er ³⁺	0.005	0.003	0.006	0.009	0.002	0.009
Yb ³⁺	0.001	0.000	nest.	nest.	nest.	nest.
Ca ²⁺	0.867	1.077	1.020	1.009	0.996	1.068
Mn ²⁺	0.000	0.000	nest.	nest.	nest.	nest.
Fe ²⁺	0.052	0.052	0.021	0.036	0.000	0.009
Pb ²⁺	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	nest.
Ba ²⁺	nest.	nest.	nest.	nest.	0.001	0.000
F ⁻	0.679	0.540	0.874	0.887	0.888	0.843
ΣREE	0.847	0.857	0.952	0.945	0.979	0.914

Diskuse

Porovnání s publikovanými údaji

Minerály vzácných zemin se často nacházejí v granitech, pegmatitech, metapelitech, amfibolitech, karbonatitech, skarnech, syenitech i alkalických horninách a bývají i součástí hydrotermálních žil včetně žil alpského typu (Jones et al. 1996). Minerály prvků vzácných zemin již byly zjištěny na řadě lokalit hydrotermálních žil v kulmu Nížkého Jeseníku i Dražanské vrchoviny. Popsány jsou rabdofán z Mladecka, monazity z Podhůry a Rozstání-Baldovce, calkinit z Domašova nad Bystřicí a také synchysit-(Ce) z Luleče (tab. 3). Ze Zlatého dolu je uváděn xenotim-(Y), zjištěný Dolníčkem (2010) a dále pak Papouškovou (2003) přesněji neurčený karbonát vzácných zemin, pravděpodobně synchysit-(Y), parisit-(Ce) nebo röntgenit-(Ce). Většina uvedených minerálů byla nalezena na syntektonických hydrotermálních žilách vzniklých v průběhu variských deformací okolních hornin, méně pak na žilách mladších, posttektonických (tab. 3).

V rámci Českého masivu jsou minerály skupiny crandallitu a fluorokarbonáty vzácných zemin popsány zejména z České křídové pánve, kde se poměrně hojně vyskytují ve tmelu cenomanských pískovců (např. Scharm 1987; Scharmová, Scharm 1994; Sulovský 2005). Minerály crandallitové skupiny uvádějí Scharm et al. (1994) z lokalit Holičky, Hamr a Stráž pod Ralskem. Z klasifikačního hlediska spadají analýzy do pole florencitu (obr. 6). Florencity z lokality Hamr měly z REE-fosfátů nalezených ve strážském bloku nejvyšší obsahy REE (20.54 hm. % oxidů REE, což odpovídá 0.722 apfu REE), naopak nižší obsahy měly florencity na lokalitě Holičky (Σ REE do 0.359 apfu; obr. 7c). REE-fosfáty autigenního původu odpovídající florencitu našli i Lepka a Scharmová (1987) mezi Zdicemi a Dobříšší v ordovických břidlicích vinického souvrství v Barrandienu. Nález florencitu-(Ce) uvádějí Novák et al. (1989) ze Suché Rudné a Nové Rudné v andělskohorském souvrství moravskoslezského kulmu. Minerál byl nalezen ve šlichovém vzorku z eluviálně-deluviálních uloženin a jeho zdrojovými horninami jsou zvětralé, slabě metamorfované kulmské břidlice. Florencity v okolí Suché Rudné jsou více nabožaceny o REE (až 0.99 apfu) než REE-fosfáty z ostatních lokalit (obr. 7c) a obsahy Ca i Sr jsou velmi nízké (max. 2.9 mol. % goyazitové komponenty a 4 mol. % crandallitové komponenty). U florencitů z Nové Rudné jsou obsahy Sr mírně vyšší (až 12.5 mol. % goyazitové složky; obr. 6). Z hydrotermální mineralizace popisuje fosfát vzácných zemin například Potočková (2013). Zmíněná autorka našla minerály skupiny goyazitu v křemenné žíle z lokality Opatov z opatovsko-svojkovického revíru na Českomoravské vrchovině (moldanubikum). Autorka však blíže nespecifikuje chemické složení těchto minerálů. Mrázek et al. (1983) uvádějí florencit z Krupky z křemen-fluoritových žil s apatitem, kde vzniká pravděpodobně přeměnou apatitu v pozdně hydrotermálním stádiu.

Minerály ze skupiny crandallitu jsou popisovány i z hydrotermálních křemenných žil s apatitem, protínajících spodnodevonské rhyolitové metatufy a grafitické fylity gelnické skupiny gemerika nedaleko Čučmy v Centrálních Západních Karpatech na východním Slovensku (Števíčko et al. 2014). Tyto fosfáty představují produkty supergenní přeměny monazitu. V ternárním diagramu pro minerály crandallitové skupiny spadá převážná většina analýz do pole florencitu, méně pak do pole goyazitu (obr. 6). U těchto fosfátů byly analyzovány nižší obsahy S a F než u týchž minerálů ze Zlatého dolu (obr. 7a). Fosfáty z Čučmy naopak vykazují vyšší obsahy prvků vzácných zemin,

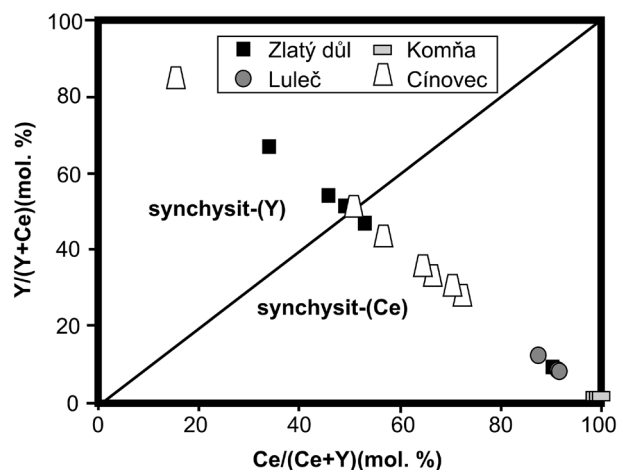
ještě vyšší obsahy byly zjištěny pouze u florencitů z Nové a Suché Rudné (obr. 7c).

Karbonáty vzácných zemin jsou uváděny vyjma moravskoslezského kulmu i z dalších lokalit. Synchysit-(Ce) popisuje například Ulmanová (2015), která jej našla v kalcitových mandlích v neovulkanitech bělokarpatské jednotky magurského flyše na lokalitě Komňa. Vůči synchysitu ze Zlatého dolu neobsahuje synchysit z Komně téměř žádné Y (do 0.003 apfu; obr. 4) a naopak obsahy La a Ce jsou vyšší (La až 0.361 apfu a Ce až 0.489 apfu). Synchysit je popsán i z Cínovce, kde je zastoupen jak synchysit-(Y), tak i synchysit-(Ce). Vznik těchto minerálů je spojen s pozdně hydrotermální aktivitou v granitové kopuli masivu Cínovce (Johan, Johan 2005; Breiter et al. 2009). Na Cínovci výrazně převažuje synchysit nabožacený o Ce. Yttriem-bohatý synchysit byl zjištěn pouze u jedné analýzy minerálu (viz obr. 4), který byl nalezen v největší hloubce v alterovaném granitu (1558 m). Všechny synchysity z Cínovce vykazují negativní Eu anomálii (Eu/Eu^* je 0.35 až 0.81) (Johan, Johan 2005), což je odlišné od synchysitu ze Zlatého dolu, u kterého byla zjištěna jen slabě negativní Eu anomálie či (u většiny analýz) pozitivní Eu anomálie (Eu/Eu^* v rozmezí od 0.84 do 1.48) (tab. 2).

Geneze REE minerálů ze Zlatého dolu

Ze studia fluidních inkluzí v křemenech a dolomitu z povariských žil ze Zlatého dolu bylo zjištěno, že fluida formující hydrotermální mineralizaci měla převážně střední až vysokou salinitu (Kotlánová 2013, 2015). Jak již bylo zmíněno, řada minerálů vzácných zemin v rámci kulmu byla popsána ze syntektonických žil (Krmíček et al. 2005; Zimák, Novotný 2002), které se dle provedených výzkumů (např. Dolníček et al. 2003) formovaly za vyšších teplot než žíly posttektonické a salinita fluid, které jsou uzavírány v minerálech těchto žil, je většinou velmi nízká.

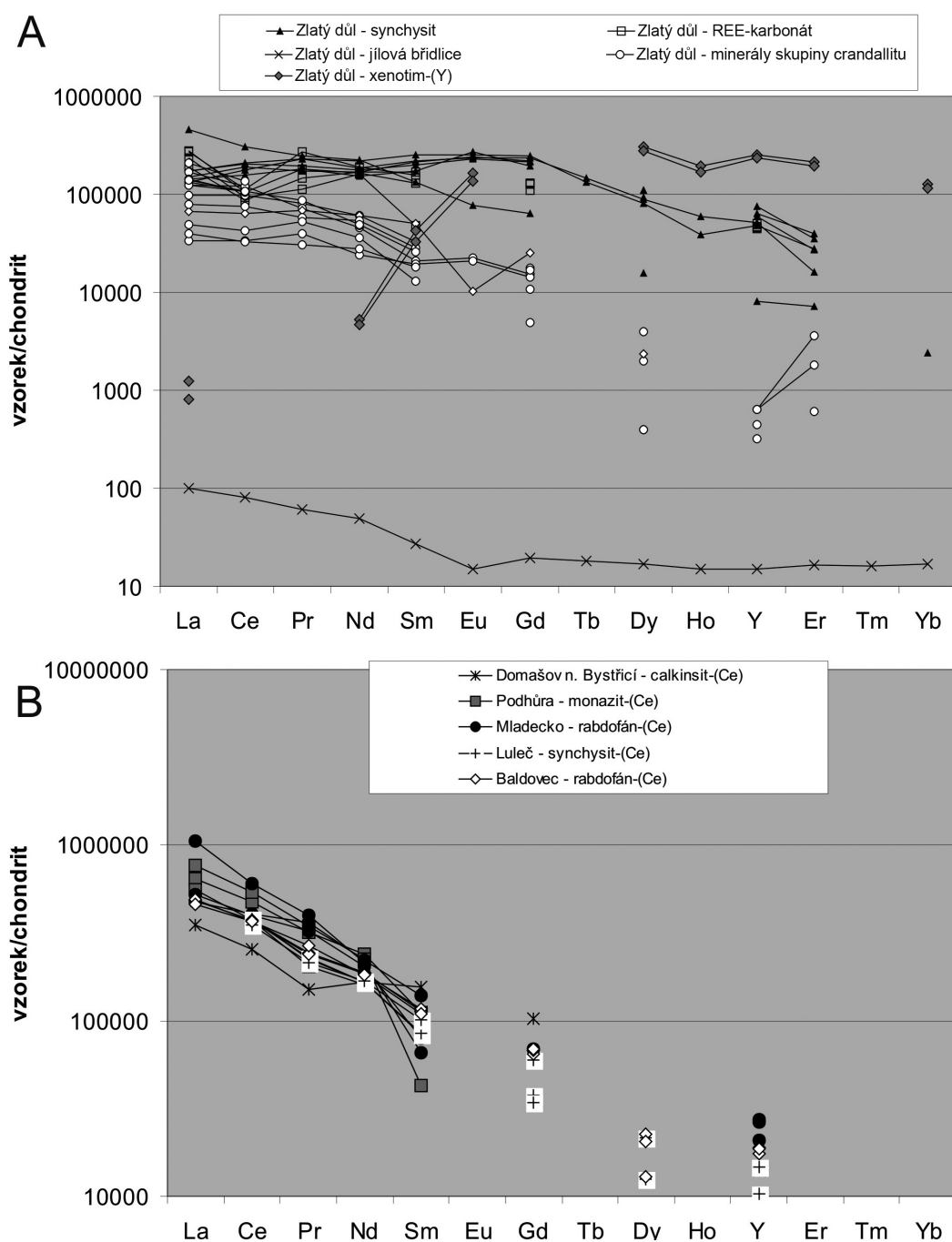
Minerály vzácných zemin, zjištěné na ostatních lokalitách kulmu Nížkého Jeseníku i Dražanské vrchoviny, jsou oproti synchysitu a minerálům ze skupiny crandallitu ze Zlatého dolu (s výjimkou jedné analýzy) více nabožaceny o LREE (obr. 5a, b). Fluorokarbonáty vzácných zemin mají vůči minerálům ze skupiny crandallitu i vyšší obsahy středně těžkých vzácných zemin (obr. 5a). Synchysit z Luleče je, oproti synchysitu ze Zlatého dolu, více nabožacen cerem, obsahy yttria jsou nízké (max. 2.32 hm. %



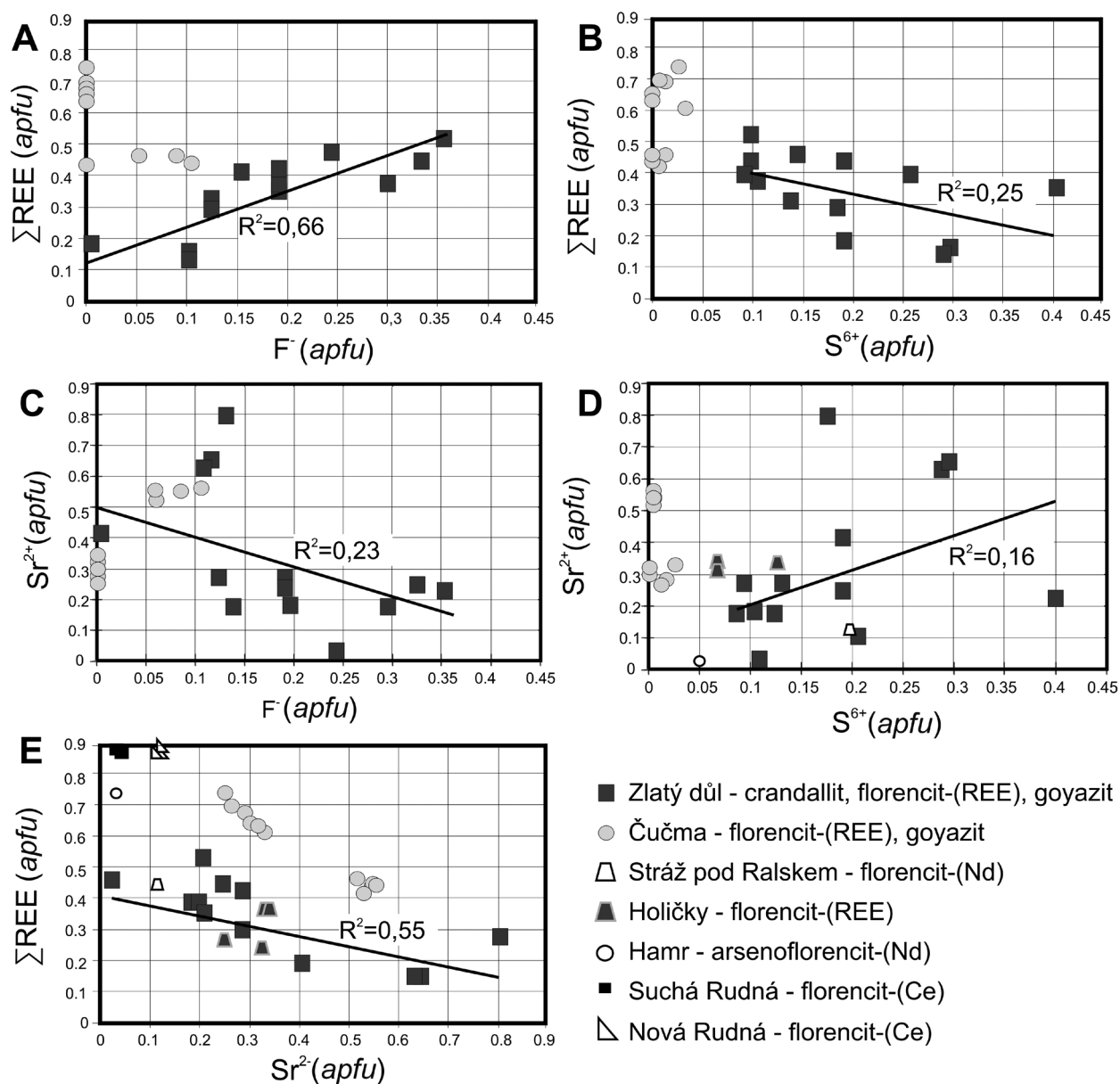
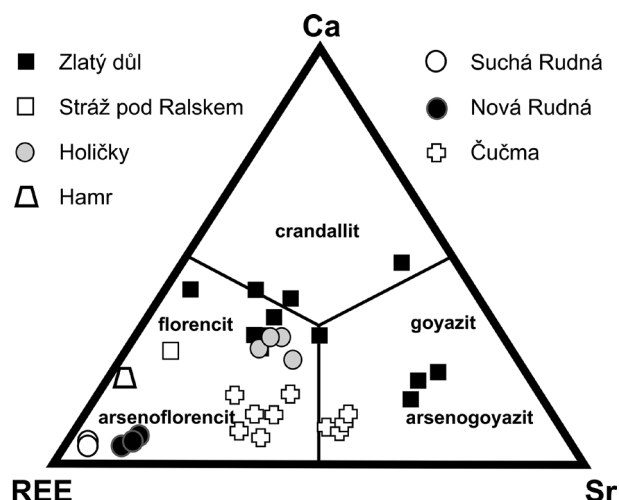
Obr. 4 Diagram $Ce/(Ce+Y)$ vs. $Y/(Y+Ce)$ pro synchysity ze Zlatého dolu a srovnání s dalšími lokalitami. Data pro Luleč převzata z Krmíčka et al. (2005), pro Komňa z Ulmanové (2015) a pro Cínovec z Johana a Johana (2004). Graf převzat z Förstera (2001).

Tabulka 3 Seznam dosud nalezených minerálů vzácných zemin na hydrotermálních žilách v rámci moravskoslezského kulmu

Lokalita	Minerál	Stáří mineralizace	Citace
Zlatý důl	synchysit-(Ce), synchysit-(Y)	povariské	Kotlánová (2015), tato práce
Zlatý důl	REE-bohatý crandallit, REE-bohatý goyazit a florencit-(REE)	povariské	Kotlánová (2015), tato práce
Zlatý důl	REE-karbonát (synchysit-(Ce), parisit-(Y) či röntgenit-(Ce)	povariské	Papoušková (2003)
Zlatý důl	xenotim-(Y)	povariské	Dolníček (2010)
Baldovec	rabdofán-(Ce)	variské	Krmíček et al. (2005)
Domašov nad Bystřicí	calkinsit-(Ce)	povariské	Zimák, Novotný (2002)
Podhůra	monazit-(Ce)	variské	Zimák, Novotný (2002)
Luleč	synchysit-(Ce)	variské	Krmíček et al. (2005)
Mladecko	rabdofán-(Ce)	variské	Zimák, Novotný (2002)

**Obr. 5** Chondritem normalizované distribuce prvků vzácných zemin (normalizační hodnoty dle Palmeho 1988): a) Pro minerály skupiny crandallitu a synchysity ze Zlatého dolu. Obsahy REE pro jílovou břidlici převzaty z Kotlánové (2015) a pro xenotim z Dolníčka (2009); b) Pro minerály vzácných zemin, které se vyskytují na hydrotermálních žilách v rámci moravskoslezského kulmu. Zdroj srovnávacích dat viz tabulka 3.

Obr. 6 Ternární diagram pro minerály crandallitové řady (převzato ze Števků et al. 2014) s projekčními body analyzovaných fosfátů ze Zlatého dolu, a porovnání s dalšími lokalitami; data pro Stráž pod Ralskem, Holičky a Hamr převzata ze Scharma et al. (1994), pro Suchou a Novou Rudnou z Nováka et al. (1989) a pro Čučmu ze Števků et al. (2014).



Obr. 7 Korelační diagramy obsahů jednotlivých prvků v minerálech crandallitové skupiny ze Zlatého dolu a srovnání s dalšími lokalitami: a) F vs. Sr, b) S vs. Sr, c) Sr vs. REE, d) F vs. REE, e) S vs. REE, srovnávací data pro REE-fosfáty z Čučmy převzata ze Števků et al. (2016), pro Suchou a Novou Rudnou z Nováka et al. (1989), pro Stráž pod Ralskem, Holičky a Hamr ze Scharma et al. (1994). V grafu jsou vyznačeny spojnice trendů a koeficient determinace pro minerály crandallitové skupiny ze Zlatého dolu.

Y_2O_3 , což odpovídá 0.067 apfu Y) (obr. 5b). Ve Zlatém dole byl navíc popsán i xenotim-(Y) preferující nejtěžší prvky vzácných zemin (obr. 5a). Relativní nabožení o těžší prvky vzácných zemin v minerálech ukazuje na výraznější frakcionaci REE ve Zlatém dole než na dalších lokalitách kulmské oblasti.

Dle dřívějších výzkumů (např. Giuliani et al. 1987) je doložena mobilita prvků vzácných zemin ve fluidech, které obsahují zejména karbonátové, fluoridové, chloridové a hydroxidové ligandy, jež tvoří silné komplexy s REE. Převažující chloridových iontů byla zjištěna ve výluzích fluidních inkluzí uzavíraných v mladším křemenu ze Zlatého dolu, ve kterém byly objeveny fluorokarbonáty vzácných zemin. Ve výluzích fluidních inkluzí, které jsou uzavřeny v Fe-bohatém dolomitu, naopak dominují síranové ionty (Kotlánová 2015), které také dle experimentálních výzkumů (např. Migdisov, Williams-Jones 2014; Craddock et al. 2010) tvoří silné komplexy s REE. Chemická komplexace je vzhledem k různé stabilitě komplexů jednotlivých prvků vzácných zemin i příčinou frakcionace REE při následné krystalizaci REE-minerálů z mateřského fluida. V diagramu ΣREE vs. F (obr. 7a) pro minerály crandallitové skupiny můžeme pozorovat pozitivní lineární závislost ($R^2 = 0.66$), slabší negativní korelaci pozorujeme u ΣREE vs. S ($R^2 = 0.25$; obr. 7b). Naproti tomu korelace mezi obsahy Sr na jedné straně a F, resp. S na straně druhé jsou podstatně slabší ($R^2 = 0.23$, resp. 0.16; obr. 7c,d). Existence významnějších závislostí mezi REE a F a REE a S ukazuje na možnou komplexaci REE fluoridovými a síranovými ionty a rozdílnou stabilitu těchto komplexů. Inverzní závislost je i u ΣREE vs. Sr ($R^2 = 0.56$; obr. 7e), kterou lze očekávat vzhledem ke skutečnosti, že se tyto prvky vzájemně zastupují v téže strukturní pozici. Korelace mezi obsahy REE a Ca neexistuje ($R^2 = 0.03$), patrně z důvodu širokého uplatnění substitucí různých prvků (zejména REE, Y, Sr, Ba) za vápník.

Kulmské horniny většinou vykazují negativní Eu anomálii (Kučera 2009; Černý 2013). Slabě pozitivní Eu anomálie některých vzorků synchysitu a minerálů crandallitové skupiny může být zapříčiněna mírným zvýšením Eh prostředí (Lee et al. 2003). Pro nárůst Eh fluid svědčí i zvýšený obsah síranových a dusičnanových aniontů zjištěný ve výluzích fluidních inkluzí Kotlánovou (2015).

Zdrojové minerály, ze kterých mohly být REE vylouženy, mají pravděpodobně původ v sedimentech kulmu. V kulmských sedimentech se akcesoricky nalézá allanit, monazit, parisit i další minerály bohaté na REE (Čopjaková, Škoda 2006; Čopjaková et al. 2011; Černý 2013). Tvar distribuce REE u minerálů skupiny crandallitu přibližně kopíruje křivku distribuce prvků vzácných zemin horninového vzorku (jílové břidlice) ze Zlatého dolu (obr. 5a).

Jak již bylo uvedeno výše, REE tvoří silné komplexy s chloridovými a síranovými ionty, stabilita těchto komplexů stoupá s rostoucí teplotou. Jak ukazují novodobé výzkumy, nízkoteplotní, výšesalinní fluida mohou vytvářet vhodné prostředí pro mobilizaci REE, která je nezbytným předpokladem pro krystalizaci minerálů prvků vzácných zemin.

Závěr

Na hydrotermálních rudních žilách na lokalitě Zlatý důl u Hluboček byly nově objeveny minerály ze skupiny crandallitu, klasifikačně odpovídající crandallitu, florencitit-(REE) a goyazitu. Zjištěny byly i fluorokarbonáty vzácných zemin odpovídající synchysitu-(Y) a synchysitu-(Ce). Nově zjištěné REE-minerály jsou součástí hypogenní minerální parageneze a jsou vázány na mladší (posttektonickou) etapu vývoje hydrotermálních žil. V chemismu

minerálů skupiny crandallitu participují čtyři složky - florencitová-REE (až 53.3 mol. %), crandallitová (až 56.5 mol. %), goyazitová (až 66.5 mol. %) a gorceixitová (max. 0.2 mol. %). U těchto fosfátů byla zjištěna pozitivní korelace mezi obsahy prvků vzácných zemin a fluoru a negativní korelace mezi obsahy REE a síry a obsahy REE a stroncia. Fosfor je ve strukturní pozici částečně zastupován Si. Jedna z analýz však ukázala velmi vysoký obsah Si, který může pocházet z uzavřené inkluze křemene. Prvky vzácných zemin byly s největší pravděpodobností vylouženy z kulmských sedimentů (jílových břidlic, prachovců či drob), které tvoří horninové prostředí v okolí lokality. Transport prvků vzácných zemin v hydrotermálních roztocích byl zřejmě umožněn díky přítomnosti chloridových, síranových či fluoridových komplexů, jejichž rozdílná stabilita byla pravděpodobně i příčinou pozorované poměrně významné frakcionace REE v hydrotermálních minerálních fázích na dané lokalitě. V případě minerálů ze skupiny crandallitu ze Zlatého dolu se jedná o první nález na hydrotermálních žilách v rámci moravskoslezského kulmu.

Poděkování

Autoři děkují dr. P. Gadasovi (MU Brno) za asistenci při práci na mikrosondě. Laboratorní etapa byla finančně podpořena granty IGA PrF/2014/010 a PrF/2015/014. Dr. R. Škodovi (MU Brno) a ing. P. Novotnému (VMO Olomouc) jsme zavázáni za recenzní připomínky, které přispěly k vylepšení rukopisu.

Literatura

- Breiter K., Čopjaková R., Škoda R. (2009) The involvement of F, CO_2 , and As in the alteration of Zr–Th–REE-bearing accessory minerals in the Hora Svaté Kateřiny A-type granite, Czech Republic. *Can. Mineral.* 47, 1375-1398.
- Craddock P. R., Bach W., Seewald J. S., Rouxel O. J., Reeves E., Tivey M. K. (2010) Rare earth element abundances in hydrothermal fluids from the Manus Basin, Papua New Guinea: Indicators of sub-seafloor hydrothermal processes in back-arc basins. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 5494-5513.
- Černý J. (2013) Redistribuce Y+REE v sedimentech moravsko-slezského kulmu. *MS, bakalářská práce, PrF MU Brno*, 42 s. Brno.
- Čopjaková R., Novák M., Franců E. (2011) Formation of authigenic monazite-(Ce) to monazite-(Nd) from Upper Carboniferous graywackes of the Drahaný Upland: Roles of the chemical composition of host rock and burial temperature. *Lithos* 127, 373-385.
- Čopjaková R., Škoda R. (2006) Detritické a autigenní REE minerály v sedimentech kulmu Dražanské vrchoviny, jejich význam pro studium provenience klastického materiálu a procesů diagenese. *Acta Mus. Mor., Sci. Geol.* 91, 105-127.
- Dolníček Z. (2010) Xenotim-(Y) z rudní žíly na lokalitě Zlatý důl u Hluboček (kulm Nízkého Jeseníku). *Geol. Výzk. Mor. Slez. v r. 2009*, 17, 133-135. Brno.
- Dolníček Z., Zimák J., Slobodník M., Malý K. (2003) Mineralogy and formation conditions of the four types of hydrothermal mineralization from the quarry in Hrubá Voda (Moravo-Silesian Culm). *Acta Univ. Palacki. Olomuc., Fac. Rer. Nat. 3, Geogr. - geol.* 38, 7-22. Olomouc.
- Förster H. J. (2001) Synchysite-(Y)-synchysite-(Ce) solid solutions from Markersbach, Erzgebirge, Germany; REE and Th mobility during high-T alteration of highly fractionated aluminous A-type granites. *Mineral. Petrol.* 72, 4, 259-280.

- Giuliani G., Cheilletz A., Mechiche M. (1987) Behavior of REE during thermal metamorphism and hydrothermal infiltration associated with skarn and vein-type tungsten ore bodies in central Morocco. *Chem. Geol.* 64, 279-294.
- Johan Z., Johan V. (2005) Accessory minerals of the Cínovec (Zinnwald) granite cupola, Czech Republic: indicators of petrogenetic evolution. *Mineral. Petrol.* 83, 113-150.
- Jones A. P., Frances W., Williams C. T. (1996) Rare Earth Minerals: Chemistry, Origin and Ore Deposits. London: Chapman & Hall.
- Kotlánová M. (2013) Mineralogická charakteristika polymetalického zrudnění na lokalitě Zlatý důl u Hluboček. MS, bakalářská práce, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci. 77 str.
- Kotlánová M. (2015) Mineralogie a podmínky vzniku rudních žil z vybraných lokalit jihozápadní části nízkohornického kulmu. MS, diplomová práce, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci. 117 str.
- Kotlánová M., Dolníček Z. (2014) Bornit z hydrotermální mineralizace historického ložiska Zlatý důl u Hluboček (kulm Nízkého Jeseníku). *Geol. Výzk. Mor. Slez. v r. 2013*, 54-56, Brno.
- Kotlánová M., Dolníček Z., Kapusta J. (2014) Ryzí měď z historického ložiska Zlatý důl u Hluboček (kulm Nízkého Jeseníku). *Minerál* 22, 4, 324-326. České Budějovice.
- Krmíček L., Sulovský P., Halavínová M. (2005) Výskyt minerálů vzácných zemin na hydrotermálních žilách Dražanské vrchoviny. *Geol. Výzk. Mor. Slez. v r. 2004*, 12, 64-68. Brno.
- Kučera J. (2009) Povariske paleofluidní systémy v karbonických sedimentech moravskoslezského paleozoika. MS, disertační práce, PŘF MU, 90 str. Brno.
- Kučera J., Cempírek J., Dolníček Z., Muchez Ph., Prochaska W. (2009) Rare earth elements and yttrium geochemistry of dolomites from post-Variscan vein-type mineralization of the Nízký Jeseník and Upper Silesian Basins, Czech Republic. *J. Geoch. Explor.* 103, 69-79.
- Lee S. G., Lee D. H., Kim Y., Chae B. G., Kim W. Y., Woo N. Ch. (2003) Rare earth elements as indicators of groundwater environment changes in a fractured rock system: evidence from fracture-filling calcite. *Appl. Geochem.* 18, 135-143.
- Lepka F., Scharmová M. (1987) Nález florencitu - (Ce) v barrandienském ordoviku. *Geol. hydrometalurg. uran.* 11, 1, 74-77.
- Matýsek D. (2013) Projevy mobilizace prvků vzácných zemin v podbeskydských těšínitech. *Acta Mus. Moraviae, Sci. geol.* 98, 2, 101-113.
- Migdisov A., Williams-Jones A. E. (2014) Hydrothermal transport and deposition of the Rare Earth Elements by fluorine-bearing aqueous liquids. *Mineral. Deposita* 49, 987-997.
- Mrázek Z., Noha J., Vavřinec L. (1983) Nové nálezy nerostů na lokalitě Krupka. *Čas. Mineral. Geol.* 28, 2, 213. Praha.
- Novák F., Jansa J., Prachař I. (1989) Florencit-(Ce) ze Suché Rudné v Jeseníkách. *Věst. Ústř. Úst. geol.* 64, 163-171.
- Novák J., Štěpán V. (1985) Ložisko Ag-Pb-Cu rud Lošov (Velká Bystřice) v kulmu Nízkého Jeseníku. *Sbor. GPO* 30, 153-157. Ostrava.
- Novotný P., Pauliš P. (2006) Stříbro z Mariánského Údolí a kalcioepetersit z Domašova nad Bystřicí. *Zpr. Vlast. Muz. Olom., Přír. vědy*, 285-287, 2-32. Olomouc.
- Novotný P., Pauliš P. (2009) Pyromorfit z Hluboček-Mariánského Údolí. *Zpr. Vlast. Muz. Olom., přír. vědy* 297, 34-38. Olomouc.
- Novotný P., Sejkora J., Pauliš P. (2006) Nové nálezy sekundárních minerálů v horninách moravskoslezského spodního karbonu (kulmu) v okolí Olomouce. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. Praha* 13, 172-176. Praha.
- Palme H. (1988) Chemical abundances in meteorites. In: Reviews in Modern Astronomy. Klare G. (ed), Springer, 28-51. Berlin.
- Papoušková P. (2003) Mineralogie drobných rudních výskytů v Údolí Bystřice. MS, diplomová práce, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci, 86 str. Olomouc.
- Potočková T. (2013) Mineralogie a podmínky vzniku vybraných zlatonosných mineralizací na Českomoravské vrchovině. MS, diplomová práce, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci, 90 str. Olomouc.
- Scharm B. (1987) Arzeničnan hliníku a vzácných zemin - arzenoflorencit v severočeské křídě. *Geol. hydrometalurg. uran.* 11, 95-100.
- Scharm B., Scharmová M., Kundrát M. (1994) Crandallite group minerals in the uranium ore district of Northern Bohemia (Czech Republic). *Věst. Čes. Geol. Úst.* 69, 1, 79-85.
- Scharmová M., Scharm B. (1994) Rhabdophane group minerals in the uranium ore district of northern Bohemia (Czech Republic). *J. Czech Geol. Soc.* 39, 4, 267-280.
- Sulovský P. (2005) Sandstone-hosted U-Zr-REE mineralization in North Bohemian Cretaceous Basin. Extended Synopses of the International Symposium "Uranium production and raw materials for the nuclear fuel cycle. Vienna, 20-26 June 2005, 91-95.
- Števkó M., Uher P., Ondrejka M., Ozdín D., Bačík P. (2014) Quartz-apatite-REE phosphates-uraninite vein mineralization near Čučma (eastern Slovakia): a product of early Alpine hydrothermal activity in the Gemeric Superunit, Western Carpathians. *J. Geosci.* 59, 209-222.
- Ulmanová J. (2015) Podmínky vzniku vybraných mineralizací z lomu Bučník u Komní. MS, bakalářská práce, PŘF Univerzita Palackého v Olomouci. 68 str. Olomouc.
- Zimák J. (1984) Výskyt anatasu na polymetalických rudních žilách v Mariánském Údolí u Olomouce. *Zpr. Kraj. Vlast. Muz.* 227, 16-18. Olomouc.
- Zimák J., Losos Z., Novotný P., Dobeš P., Hladíková J. (2002) Study of vein carbonates and notes to the genesis of the hydrothermal mineralization in the Moravia-Silesian Culm. *J. Czech Geol. Soc.* 47, 3-4, 111-122. Praha.
- Zimák J., Novotný P. (2002) Minerály vzácných zemin na hydrotermálních žilách v kulmu Nízkého Jeseníku a Oderských vrchů. *Čas. Slez. Zem. Muz., Vědy. přír.* 51, 179-182. Opava.
- Zimák J., Večeřa J. (1991) Mineralogická charakteristika Cu-Pb zrudnění na lokalitě „Zlatý důl“ u Hluboček-Mariánského Údolí u Olomouce. *Acta Univ. Palacki. Olomuc., Fac. Rer. Nat.* 3, *Geogr.-geol.* 30, 63-74. Olomouc.