

<https://doi.org/10.46861/bmp.31.167>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

Sr-Ca-REE (sulfát-)fosfáty ze svrchnokarbonských sedimentů ze Semil (podkrkonošská pánev, Česká republika)

Sr-Ca-REE (sulphate-)phosphates from Upper Carboniferous sediments from Semily (Krkonoše Piedmont Basin, Czech Republic)

ZDENĚK DOLNÍČEK^{1)*}, JANA ULMANOVÁ¹⁾ A VOJTĚCH KAUCKÝ²⁾

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

*e-mail: zdenek.dolnicek@nm.cz

²⁾ VOŠ, G, SPŠ a SOŠ Podskalská, Podskalská 10, 128 46 Praha 2

DOLNÍČEK Z, ULMANOVÁ J, KAUCKÝ V (2023) Sr-Ca-REE (sulfát-)fosfáty ze svrchnokarbonských sedimentů ze Semil (podkrkonošská pánev, Česká republika). Bull Mineral Petrolog 31(2): 167-176 ISSN 2570-7337

Abstract

Sporadic grains of the Sr-Ca-REE-rich members of the plumbogummite and beudantite groups were identified in a heavy mineral concentrate separated from Upper Carboniferous freshwater sandstone/arkose of the Semily Fm. at the Semily site (Krkonoše Piedmont Basin, Bohemian Massif, Czech Republic). These minerals display very fine-grained nature, increased porosity and contain abundant inclusions of both detrital (quartz, illite-muscovite) and authigenic (Fe-oxides, anatase) phases. The electron microprobe study revealed four phases including predominant crandallite, less frequent goyazite, and rare woodhouseite and florencite-(Ce), which, however, display great similarities on both cationic (Sr, REE, Ca, Fe contents) and anionic (As and S contents) sites of the formula. Cerium is always the dominating cation among REEs. The studied phases show low degree of fractionation of REEs ($La/Sm_{CN} = 2.0 - 8.1$), absence of Ce_{CN} anomaly and mostly slightly positive Eu_{CN} anomaly. They likely originated during diagenetic processes operating in the host sediments. When compared with other occurrences of these minerals in the area of Czech Republic, a very low level of REE fractionation is obvious, which can be explained either due to significant contribution of basic volcanites in the host rock environment and/or due to low activity of strong REE-complexing ligands in the parent fluids. However, the character of Ce and Eu anomalies is similar to other occurrences suggesting for similarities of temperature and redox conditions during crystallization.

Key words: Upper Carboniferous, Krkonoše Piedmont Basin, heavy minerals, crandallite, goyazite, florencite-(Ce), woodhouseite, REE fractionation

Obdrženo 7. 9. 2023; přijato 20. 11. 2023

Úvod

V průběhu prací na projektu VI20192022148 (Komplexní instrumentální metodika pro charakterizaci vybraných minerálních fází s vazbou na konkrétní geografický původ) byla mj. vytvářena databáze složení granátů pocházejících z různých zdrojových hornin odebraných z různých lokalit českých částí Českého masivu a Západních Karpat. Za tím účelem byly vzorkovány různé typy metamorfítů, vyvřelin i sedimentárních hornin, v nichž byl následně studován chemismus granátů pomocí elektronové mikrosondy. V rámci těchto prací byl získán i těžký podíl ze svrchnokarbonských uloženin semilského souvrství ze Semil, při jehož bližším studiu byla zjištěna i přítomnost minerálních zrn (respektive agregátů) tvořených fosfáty a sulfát-fosfáty alunitové superskupiny bohatými Ca, Sr a prvky vzácných zemin (REE). Vzhledem k obecně nízké četnosti výskytu těchto minerálů jsme provedli bližší mineralogickou charakteristiku nového nálezu. Získané výsledky předkládáme v tomto příspěvku.

Studovanou lokalitou je skalní výchoz v jižní části Palackého sadů v Semilech, situovaný u pěšiny naproti zámku (obr. 1). Na výchozu vystupují sedimenty semilského souvrství podkrkonošské pánve (obr. 1). Jde o

sladkovodní (jezerní) uloženiny svrchního karbonu (westfal D; Pešek et al. 2001), na výchoze reprezentované zejména mocnou polohou hnědočerveného slepence (jenž se vyznačuje převahou dobře opracovaných valounů křemene a křemenem bohatých hornin o velikosti až 10 cm) a tenčími vrstvami jemnějších sedimentů charakteru pískovců až arkóz na bázi výchozu (obr. 2). Charakteristickým rysem je nízký stupeň litifikace psamitických sedimentů, které jsou rozpadavé a snadno zvětrávají. Vrstvy sedimentů jsou v prostoru studované lokality uloženy subhorizontálně.

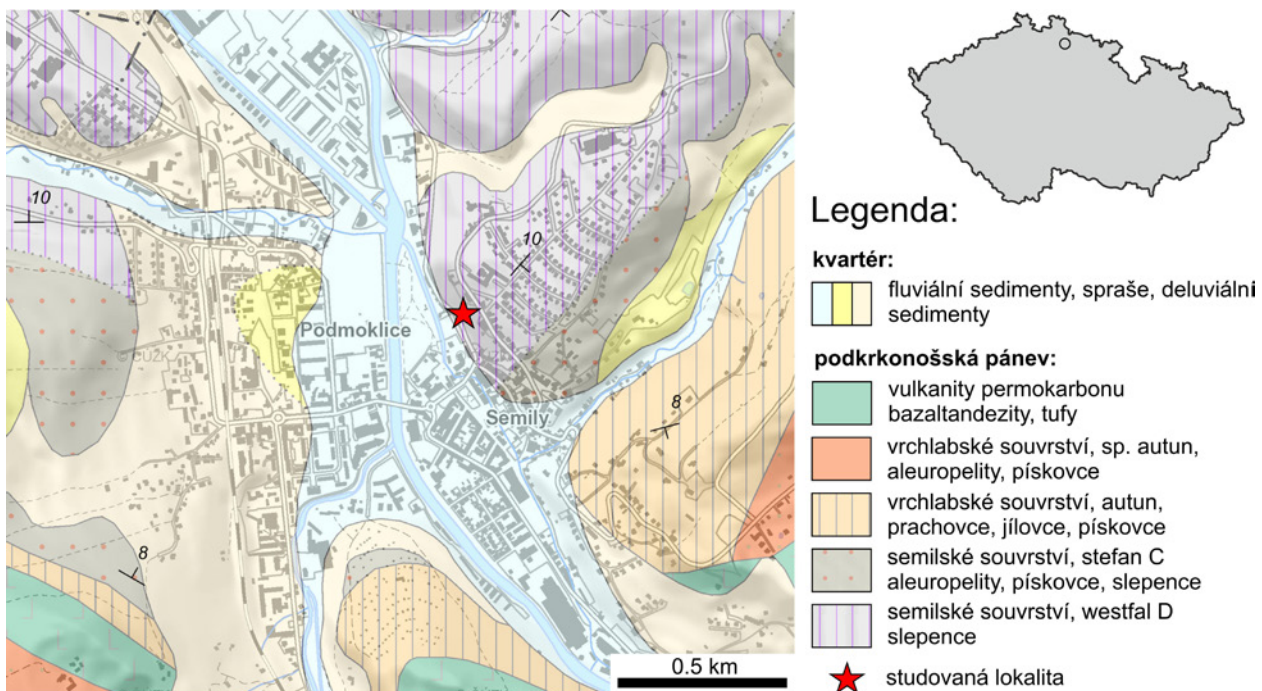
Metodika

Studovaný materiál byl odebrán autory předložené studie (Z.D. a J.U.) při návštěvě lokality v létě 2022. Vzorován byl rozpadlý proplástek psamitických sedimentů z báze výchozu (obr. 2). Materiál byl za mokra roztříděn na síť o velikosti ok 1 mm a podsítná frakce byla odkalena a přerýžována pomocí prospektorské pánve do stádia šedého šlichu. Získaný šlich byl dočištěn od zbytku lehkých minerálů pomocí tetrabrometanu ($\rho = 2.96 \text{ g.cm}^{-3}$) a následně byl z jeho části připraven nábrus. Preparát byl zdokumentován v odrazovém polarizačním mikroskopu

Nikon Eclipse ME600 vybaveném digitální kamerou Nikon DXM1200F.

Následně byl nábrus vakuově napařen uhlíkovou vrstvou o tloušťce 30 nm a studován na elektronové mikroskopě Cameca SX-100 (Národní muzeum, Praha). Na přístroji byly pořízeny símky ve zpětně odražených elektronech (BSE), provedena identifikace jednotlivých fází pomocí energiově disperzních (EDS) spekter a kvantitativně měřeno chemické složení vybraných fází ve vlnově disperzním (WDS) modu. Při bodových analýzách bylo použito urychlovací napětí 15 kV, proud svazku 20 nA (anatas), respektive 5 nA (minerály alunitové superskupiny) a průměr elektronového svazku 0.7 μm (anatas), respektive 7 μm (minerály alunitové superskupiny). V minerálech alunitové superskupiny byly měřeny obsahy Al, As, Ba, Bi, Ca, Ce, Cl, Eu, F, Fe, Gd, K, La, Mg, Mn, N, Na, Nd, P, Pb, Pr, S, Si, Sm, Sr, V, W, Y a Zn a v anatasu

obsahy Al, As, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, P, Pb, S, Sc, Si, Sn, Ta, U, V, W, Y a Zr. Při analýzách byly použity následující standardy a analytické čáry: albit (NaKα), almandin (AlKα, FeKα), fluorapatit (PKα), baryt (BaLα), Bi (BiMα), BN (NKα), celestin (SKα, SrLβ), CePO₄ (CeLα), Cr₂O₃ (CrKα), CrTa₂O₆ (TaLα), diopsid (MgKα), DyPO₄ (DyLβ), EuPO₄ (EuLα), GdPO₄ (GdLα), halit (ClKα), klinoklas (AsLα), LaPO₄ (LaLα), LiF (FKα), Nb (NbLα), NdPO₄ (NdLβ), Ni (NiKα), PrPO₄ (PrLβ), rodonit (MnKα), sanidin (KKα, SiKα, AlKα), ScVO₄ (ScKα), scheelit (WLα), SmPO₄ (SmLα), Sn (SnLα), TiO₂ (TiKα), UO₂ (UMα), V (VKα), vanadinit (PbMα), wollastonit (CaKα, SiKα), wulfenit (MoLα), YVO₄ (YLα), zinkit (ZnKα), zirkon (ZrLα). Měřící časy na píku se pohybovaly obvykle mezi 10 a 30 s, měřící čas každého pozadí trval polovinu času měření na píku. Načtená data byla přepočítána na obsahy prvků vyjádřené v hm. % s použitím standardní PAP korekce



Obr. 1 Geologická pozice studované lokality Semily. Podkladová mapa upravena z elektronické verze geologické mapy ČR 1 : 50000 (www.geology.cz).



Obr. 2 Studovaná lokalita, pohled k jihu. Těžký podíl byl získán z rozpadlé polohy arkózy/pískovce v podloží mohutné lavice slepence. Foto Z. Dolníček, stav ze září 2023.

(Pouchou a Pichoir 1985). Kyslík byl dopočten ze stechiometrie. Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou uvedeny v tabulkách minerálních analýz, byly ve všech případech pod mezí stanovitelnosti (obvykle mezi 0.05 a 0.1 hm. %, v případě W, Bi, Ta a většiny REE kolem 0.2 %). Získaná data byla korigována na koincidence Ti vs. V, Mn vs. Cr, Ca vs. P, La vs. Dy, Eu vs. Dy, F vs. Ce, Bi vs. Ce a Th vs. U. Normalizace obsahů prvků vzácných zemin byla provedena na C1 chondrit s využitím dat Anderse a Grevesseho (1989). Výpočet velikosti Ce a Eu anomálií byl proveden podle vztahů McLennana (1989).

Ramanovo spektrum anatasu bylo získáno pomocí disperzního spektrometru DXR (Thermo Scientific) spojeného s konfokálním mikroskopem Olympus (Národní muzeum Praha). Podmínky měření: zvětšení objektivu 50×, použitý laser 532 nm, výkon laseru 8 mW, rozsah měření 30 - 3700 cm⁻¹, doba expozice 1 s, celkový počet expozic 60, použitá apertura 50 μm pinhole, mřížka 400 vrypů/mm. Spektrometr byl kalibrován pomocí softwarové řízené procedury s využitím emisních linií neonu (kalibrace vlnočtu), Ramanových pásů polystyrenu (kalibrace frekvence laseru) a standardizovaného zdroje bílého světla (kalibrace intenzity). Získaná spektra byla vizualizována v programu Omnic 9 (Thermo Scientific). Identifikace minerálu byla provedena automatickým porovnáním pozic pík s referenčními spektry minerálů v databázi RRUFF.

Výsledky

Ve zhotoveném preparátu z těžkého podílu bylo při studiu na mikrosondě identifikováno jen malé množství minerálních druhů. Hlavní složkou jsou ostrohranná až poloostrohranná zrna Fe-Ti oxidických fází (obr. 3a), které náležejí třem základním kompozičním typům. Nejhojnější typ I jsou zrna (lépe řečeno polykrystalické agregáty) s velmi variabilní, často však komplexní vnitřní stavbou (pozorovatelnou v obraze BSE) a široce kolísavým složením jednotlivých zón či domén - od oxidů Fe po prakticky čistý TiO₂. Vedle pozvolných kompozičních přechodů lišících se poměrem Fe/Ti byly zaznamenány i klasty obsahující ostře omezené izolované domény (někdy až izometrické krystaly s vlastním krystalovým omezením) tvořené prakticky čistým TiO₂ a uložené ve více či méně homogenní Fe-Ti oxidické matici. Na základě četných analogií s dalšími sedimentárními pánvemi (např. Austin 1960; Carrol 1960; Morad, Adin Aldahan 1982, 1986; Mücke, Chaudhuri 1991; Weibel 2003; Pe-Piper et al. 2005; Dill 2010; Pownceby 2010; Nallusamy et al. 2013; Dolníček et al. 2021; Dolníček, Ulmanová 2021; Dolníček, Krejčí Kotlánová 2022) předpokládáme, že jde o různě intenzivně na TiO₂ fázi přeměněný ilmenit. Typ II je vzácnější, tvořený oxidickými fázemi Fe, které se zpravidla vyznačují zvýšenou porozitou. V EDS spektrech je v nich běžná příměs Al a Si. Typ III je nejméně běžný a je představován poloostrohrannými zrny (monokrystaly) kompozičně homogenních detritických TiO₂ fází (obr. 3a).

Dále byla v těžkém podílu zjištěna přítomnost malého množství biotitu (obr. 3a) a apatitu. Šupiny biotitu se vyznačují variabilní výškou píku K v EDS spektrech, patrně v důsledku počínající postupné přeměny v jiné fylsilikáty (např. chlority, vermikulit či smektity). Poloostrohranná zrna apatitu jsou v BSE obraze neporézní, zcela homogenní, bez minerálních inkluzí a podle EDS spekter nemají ani významnější příměsi.

Minerály alunitové superskupiny jsou akcesorickou komponentou studovaného těžkého podílu, v ploše zhotoveného nábrusu byly zaznamenány v pouze pěti klas-

tech (obr. 3b-f). Vytváří subangulární zrna o velikosti cca 150 - 300 μm. Agregáty minerálů alunitové superskupiny jsou často porézní, špatně lešitelné, pravděpodobně značně jemnozrné (obr. 3b-f). Póry (zčásti jde zřetelně o „primární“ reziduální dutiny pozůstalé po krystalizaci minerálů alunitové superskupiny - obr. 3b,d) nepravidelných tvarů a variabilních velikostí nemají žádnou sekundární minerální výplň. Všechny klasty obsahují i variabilní množství dalších minerálních fází - křemene, illit-muskovitu, (hydro)oxidů Fe a/nebo anatasu. Uzavřeniny křemene a illit-muskovitu jsou někdy v agregátech minerálů alunitové superskupiny lineárně uspořádány a také jimi silně zatlačovány, v případě fylsilikátů až krystalizační silou podle štěpnosti roztrhány (obr. 3b-d). V případě (hydro)oxidů Fe a anatasu nelze vyloučit časově sblíženou krystalizaci s minerály alunitové superskupiny: (i) (hydro) oxidy Fe často vytvářejí jemný pigment v objemově nevýznamných, prostorově omezených a často neostře ohraničených drobných doménách (v obraze BSE se jeví jako světlejší „skvrny“, vyznačující se zvýšeným obsahem Fe a porušenou stechiometrií empirického vzorce; obr. 3b,d) a (ii) anatas uzavírá četné drobné inkluze minerálů alunitové superskupiny stejně jako minerály alunitové superskupiny uzavírají drobné inkluze anatasu (obr. 3c). S výjimkou partií pigmentovaných (hydro)oxidů Fe je v BSE obraze hmota minerálů alunitové superskupiny v nalezených klastech kompozičně prakticky homogenní. Při velkém zvětšení je možno někdy identifikovat v obraze BSE určitou nehomogenitu (tenké rozplývavé růstové zóny či nepravidelné „skvrny“; obr. 3d), jejich velikost je ovšem menší než šířka elektronového svazku použitého k bodovým analýzám (7 μm).

Idealizovaný vzorec minerálů superskupiny alunitu je možno vyjádřit jako $AB_3(XO_4)_2(OH, H_2O)_6$. Pozice A je obsazovaná velkými monovalentními (Na⁺, K⁺, NH₄⁺, H₃O⁺), divalentními (Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺) nebo trivalentními (Bi³⁺, LREE³⁺) kationty. Pozice B je obvykle obsazovaná trivalentními kationty jako Fe³⁺, Al³⁺, Cr³⁺, V³⁺, v některých případech může obsahovat i divalentní (např. Cu²⁺ a Zn²⁺) nebo pentavalentní (Sb⁵⁺) kationty. Pozice X je obvykle obsazena S⁶⁺, P⁵⁺ a As⁵⁺, vzácněji i C⁴⁺, Cr⁶⁺ a Si⁴⁺. V případě významného zastoupení divalentních kationtů v pozici A a převahy P nebo As v pozici X je část aniontových skupin protonována za vzniku skupin (PO₃OH)²⁻ nebo (AsO₃OH)²⁻. Část OH skupin může být zastupována O, F nebo H₂O (Jambor 1999; Kolitsch, Pring 2001; Sejkora et al. 2001; Bayliss et al. 2010).

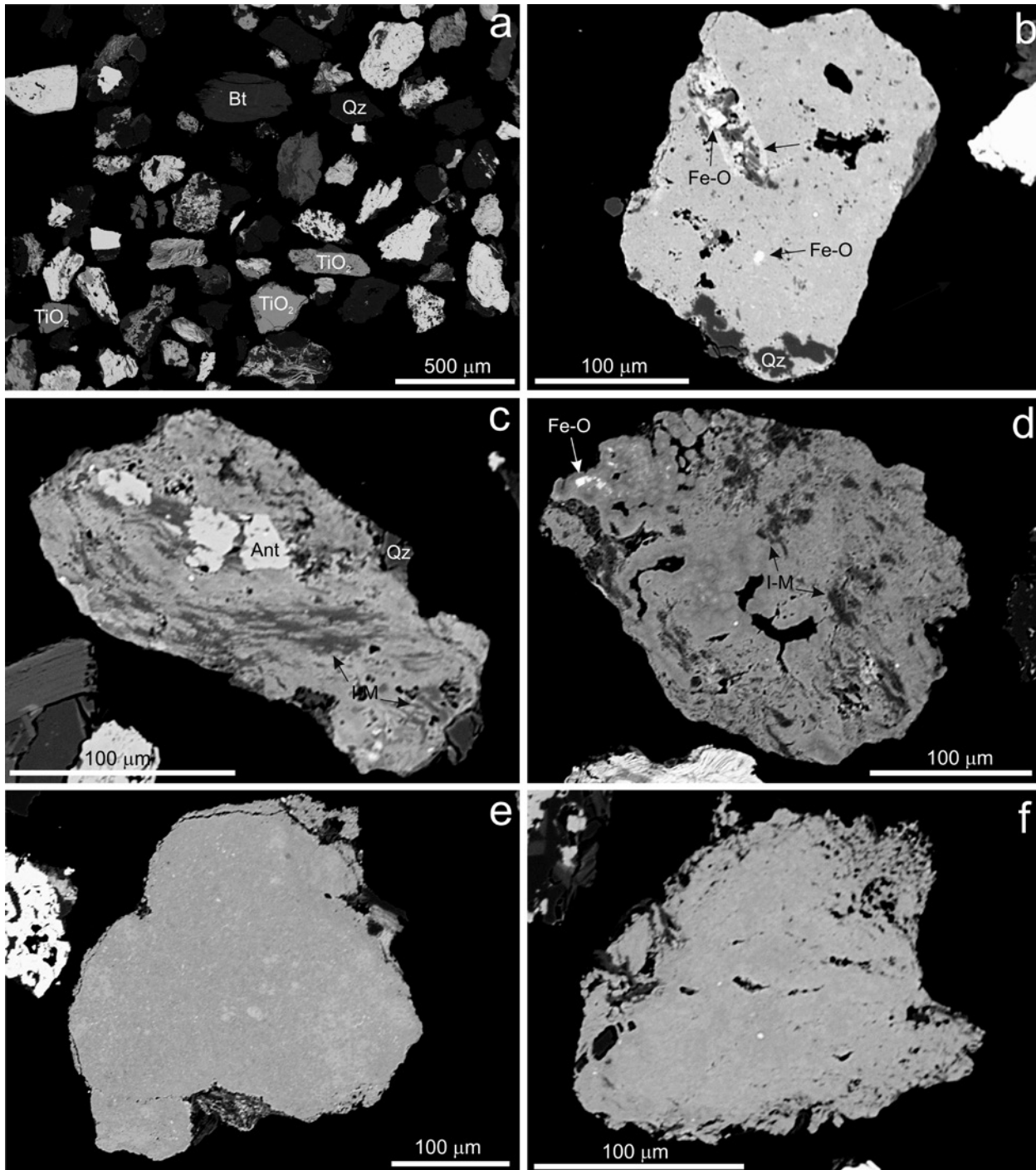
Provedené bodové WDS analýzy (tab. 1) ukázaly, že klasifikačně jsou ve studovaném materiálu přítomny čtyři fáze z alunitové superskupiny, náležející do skupiny plum-bogummitu a do skupiny beudantitu - **crandallit**, **goyazit**, **woodhouseit** a **florencit-(Ce)**. Menší část získaných bodových analýz byla z interpretačního hodnocení vyřazena. Jde o analýzy s vyššími obsahy Si a Fe, které vyznačují významné narušení stechiometrie ideálního vzorce - zvýšené obsahy zmíněných prvků interpretujeme jako příměsi Fe-oxidů a křemene v analyzovaných bodech.

Crandallit byl zjištěn ve čtyřech z pěti studovaných klastů, v nichž asociuje se všemi dalšími identifikovanými minerály z alunitové superskupiny, avšak ve všech případech jen v nejjednodušších binárních asociacích (tab. 1). V některých klastech představuje majoritní složku, v jiných minoritní. V A-pozici obsahuje převahu Ca (0.34 - 0.45 *apfu*; báze přepočtu 6 kationtů na vzorcovou jednotku), které je však vždy významně zastupováno LREE (0.25 - 0.34 *apfu*) a Sr (0.25 - 0.31 *apfu*), v podstatně

menší míře i K (≤ 0.08 apfu), Pb, Ba, Mg a Na (≤ 0.01 apfu) každého z uvedených prvků). Převažující Al (2.82 - 2.91 apfu) je v B-pozici v malé míře zastupován Fe^{3+} (0.07 - 0.17 apfu). X-pozice je převážně obsazena P (1.46 - 1.62 apfu), provázeným pravidelně zvýšeným množstvím S (0.30 - 0.49 apfu) a nepatrně i As (≤ 0.02 apfu); ojedinělé slabě zvýšené obsahy Si (≤ 0.12 apfu), zjištěné ve třech

analýzách, mohou reprezentovat kontaminaci křemenem.

Goyazit byl zjištěn ve dvou z pěti studovaných klastů. Jeden z nich je tvořen pouze goyazitem, zatímco ve druhém je převažující goyazit doprovázen ojedinělým crandallitem (tab. 1). V A-pozici obsahuje převahu Sr (0.34 - 0.44 apfu), které je však vždy významně zastupováno LREE (0.24 - 0.36 apfu) a Ca (0.22 - 0.34 apfu), v pod-



Obr. 3 Minerální asociace a vnitřní stavba studovaných minerálů těžké frakce na BSE snímcích. a - asociace těžkých minerálů s převahou kompozičně nehomogenních Fe- a Fe-Ti oxidických fází s různou porozitou (všechny světlejší fáze než TiO_2), často též impregnující fylsilikáty a křemen. Ojedinělá jsou zrna a agregáty tvořené TiO_2 fází (TiO_2) a chloritizovaným biotitem (Bt). Tmavá zrna jsou živce a křemen (Qz). b - klast minerálu alunitové superskupiny č. 1, obsahující i křemen a Fe-oxidy (Fe-O). Kolem uzavřeniny Fe-oxidů a illitu-muskovitu je v minerálu alunitové superskupiny světlejší lem bohatší Fe (šipka). c - klast minerálu alunitové superskupiny č. 2, obsahující i křemen, illit-muskovit (I-M) a anatas (Ant). d - klast minerálu alunitové superskupiny č. 3, obsahující i illit-muskovit, Fe-oxidy a zbytkové prázdné dutiny. e - homogenní klast minerálu alunitové superskupiny č. 4. f - homogenní klast minerálu alunitové superskupiny č. 5. Všechny snímky Z. Dolníček a V. Kaucký.

Tabulka 1 Příklady chemického složení minerálů alunitové superskupiny (Cdl - crandallit, Flo - florencit, Goy - goyažit, Wdh - woodhouseit) ze Semil. Oxidy v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na bezvodou bázi 6 kationtů na vzorcovou jednotku. * - obsah dopočten na ideální obsazení pozice, b.d. - pod mezí stanovitelnosti, n.a. - nelze aplikovat

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Minerál	Cdl	Cdl	Cdl	Cdl	Cdl	Cdl	Cdl	Cdl	Cdl	Cdl	Cdl	Cdl	Cdl	Flo
Klast č.	1	1	2	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4	4
SO ₃	5.23	5.62	7.34	5.66	6.43	8.36	7.97	8.24	6.46	6.85	6.74	7.81	6.79	5.53
P ₂ O ₅	25.31	24.82	21.27	22.92	22.79	21.84	21.68	22.25	24.26	23.85	23.06	22.27	24.06	23.82
As ₂ O ₅	0.13	0.16	0.28	0.30	0.43	0.56	0.47	0.44	0.19	0.19	0.24	0.25	0.21	0.30
SiO ₂	b.d.	b.d.	1.46	0.23	0.63	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Al ₂ O ₃	30.39	30.69	29.96	30.37	30.46	30.39	29.92	30.87	30.52	31.23	29.98	30.45	31.16	29.25
Fe ₂ O ₃	2.30	2.50	1.08	1.45	1.43	1.94	2.74	1.30	2.57	1.45	1.27	1.78	1.55	2.45
La ₂ O ₃	2.40	2.33	2.50	2.59	2.71	2.19	2.17	2.16	2.38	2.44	2.34	2.39	2.32	3.14
Ce ₂ O ₃	4.89	4.53	4.72	4.81	4.60	4.14	3.99	4.08	5.19	5.39	5.35	5.22	5.35	6.03
Pr ₂ O ₃	0.46	0.65	0.38	0.56	0.62	0.42	0.29	0.52	0.42	0.67	0.58	0.67	0.39	0.65
Nd ₂ O ₃	2.23	1.91	1.39	1.48	1.38	1.75	1.79	1.59	2.60	2.47	2.47	2.74	2.37	2.61
Sm ₂ O ₃	0.42	0.46	0.19	0.22	0.21	0.35	0.32	0.34	0.59	0.52	0.48	0.53	0.52	0.45
Eu ₂ O ₃	0.16	0.10	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.17	b.d.	0.12	b.d.	0.20	0.17	0.19	0.16
Gd ₂ O ₃	0.19	b.d.	b.d.	b.d.	0.15	0.09	0.14	0.11	0.19	0.18	0.10	0.07	0.17	0.16
MgO	b.d.	b.d.	0.11	0.09	0.05	0.05	b.d.	0.04	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.04
CaO	4.88	4.51	4.19	4.89	5.01	5.22	5.22	5.30	4.52	4.69	4.52	4.10	4.66	4.41
SrO	6.15	6.71	5.78	6.59	6.77	6.50	6.24	6.37	6.40	5.59	5.24	6.20	6.24	4.77
BaO	0.24	0.19	0.45	0.28	0.39	0.46	0.55	0.37	b.d.	b.d.	b.d.	0.21	b.d.	b.d.
PbO	0.93	1.14	b.d.	0.25	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.34	0.24	0.29	0.23	0.19	0.32
Na ₂ O	b.d.	b.d.	b.d.	0.08	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
K ₂ O	0.06	0.13	0.78	0.31	0.23	0.10	0.07	0.06	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
H ₂ O*	13.29	13.33	12.89	13.00	13.16	13.16	13.05	13.19	13.31	13.26	12.78	13.02	13.32	12.79
Celkem	99.66	99.78	94.77	96.08	97.45	97.52	96.78	97.23	100.06	99.02	95.64	98.11	99.49	96.88
S ⁴⁺	0.309	0.332	0.448	0.343	0.384	0.500	0.481	0.492	0.382	0.406	0.415	0.472	0.401	0.340
P ⁵⁺	1.690	1.653	1.465	1.566	1.538	1.473	1.475	1.498	1.617	1.596	1.602	1.519	1.603	1.652
As ⁵⁺	0.005	0.007	0.012	0.013	0.018	0.023	0.020	0.018	0.008	0.008	0.010	0.011	0.009	0.013
Si ⁴⁺	b.d.	b.d.	0.119	0.019	0.050	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
X tot	2.005	1.991	2.043	1.939	1.990	1.996	1.976	2.008	2.007	2.010	2.027	2.001	2.013	2.005
Al ³⁺	2.825	2.846	2.872	2.888	2.861	2.853	2.835	2.893	2.832	2.910	2.899	2.891	2.891	2.825
Fe ³⁺	0.136	0.148	0.066	0.088	0.086	0.116	0.166	0.078	0.152	0.086	0.078	0.108	0.092	0.151
B tot	2.961	2.994	2.938	2.976	2.947	2.969	3.000	2.970	2.985	2.996	2.977	2.999	2.982	2.976
La ³⁺	0.070	0.068	0.075	0.077	0.080	0.064	0.064	0.063	0.069	0.071	0.071	0.071	0.067	0.095
Ce ³⁺	0.141	0.130	0.141	0.142	0.134	0.121	0.117	0.119	0.150	0.156	0.161	0.154	0.154	0.181
Pr ³⁺	0.013	0.019	0.011	0.016	0.018	0.012	0.008	0.015	0.012	0.019	0.017	0.020	0.011	0.019
Nd ³⁺	0.063	0.054	0.040	0.043	0.039	0.050	0.051	0.045	0.073	0.070	0.072	0.079	0.067	0.076
Sm ³⁺	0.011	0.012	0.005	0.006	0.006	0.010	0.009	0.009	0.016	0.014	0.014	0.015	0.014	0.013
Eu ³⁺	0.004	0.003	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.005	b.d.	0.003	b.d.	0.006	0.005	0.005	0.004
Gd ³⁺	0.005	b.d.	b.d.	b.d.	0.004	0.002	0.004	0.003	0.005	0.005	0.003	0.002	0.004	0.004
Mg ²⁺	b.d.	b.d.	0.013	0.011	0.006	0.006	b.d.	0.005	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.005
Ca ²⁺	0.412	0.380	0.365	0.423	0.428	0.445	0.450	0.451	0.381	0.397	0.397	0.354	0.393	0.387
Sr ²⁺	0.281	0.306	0.273	0.308	0.313	0.300	0.291	0.294	0.292	0.256	0.249	0.290	0.285	0.227
Ba ²⁺	0.007	0.006	0.014	0.009	0.012	0.014	0.017	0.012	b.d.	b.d.	b.d.	0.007	b.d.	b.d.
Pb ²⁺	0.020	0.024	b.d.	0.005	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.007	0.005	0.006	0.005	0.004	0.007
Na ⁺	b.d.	b.d.	b.d.	0.013	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
K ⁺	0.006	0.013	0.081	0.032	0.023	0.010	0.007	0.006	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
A tot	1.034	1.015	1.019	1.085	1.063	1.035	1.024	1.022	1.009	0.994	0.996	1.000	1.005	1.019
REE ³⁺	0.308	0.286	0.273	0.284	0.281	0.259	0.259	0.255	0.328	0.335	0.343	0.345	0.323	0.393
H ⁺	6.997	7.001	6.999	7.002	7.002	6.998	7.003	7.001	6.997	6.998	7.000	7.002	6.999	6.997
La/Sm _{CN}	3.53	3.13	8.14	7.28	7.98	3.87	4.19	3.93	2.50	2.90	3.02	2.79	2.76	4.32
Ce/Ce*	1.12	0.88	1.16	0.96	0.85	1.04	1.21	0.92	1.25	1.01	1.10	0.99	1.35	1.01
Eu/Eu*	1.72	>1.69	n.a.	n.a.	<1.37	<1.37	2.44	<1.26	1.09	<0.79	2.77	2.68	1.94	1.81

statně menší míře i Pb (≤ 0.05 apfu), K (≤ 0.03 apfu), Na (≤ 0.02 apfu), Ba a Mg (≤ 0.01 apfu). V B-pozici je převažující Al (2.77 - 2.97 apfu) v malé míře zastupován Fe³⁺ (0.03 - 0.21 apfu). X-pozice je převážně obsazena P (1.51 - 1.61 apfu), provázeným pravidelně zvýšeným množstvím S (0.38 - 0.44 apfu) a nepatrně i As (≤ 0.05 apfu).

Woodhouseit byl zaznamenán ve dvou z pěti studovaných klastů, v nichž asociuje s crandallitem (tab. 1). Čtyři jeho reprezentativní analýzy ukázaly, že v A-pozici obsahuje převahu Ca (0.38 - 0.45 apfu), které je vždy významně zastupováno Sr (0.28 - 0.30 apfu) a LREE (0.22 - 0.25 apfu), v podstatně menší míře i K (≤ 0.09 apfu), Ba

Tabulka 1 pokračování

An. č.	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
Minerál	Goy	Goy	Goy	Goy	Goy	Goy	Goy	Goy	Goy	Goy	Wdh	Wdh	Wdh	Wdh
Klast č.	1	1	1	1	5	5	5	5	5	5	2	3	3	3
SO ₃	7.35	7.11	7.34	6.33	6.62	7.04	7.21	6.41	6.40	7.09	9.60	8.86	8.64	9.32
P ₂ O ₅	22.52	23.50	22.57	23.69	23.54	23.07	22.86	23.00	23.55	22.06	19.98	21.49	21.77	21.34
As ₂ O ₅	0.17	0.17	0.21	0.17	0.54	0.61	0.52	0.90	0.80	1.27	0.26	0.54	0.46	0.46
Al ₂ O ₃	29.12	29.86	29.74	29.29	31.50	31.47	31.98	31.59	31.82	30.99	30.22	31.37	31.09	30.93
Fe ₂ O ₃	3.42	2.69	3.40	3.34	0.61	0.59	0.47	0.59	0.62	0.61	0.88	1.49	1.31	1.07
La ₂ O ₃	1.98	1.92	1.84	2.09	2.32	2.13	2.07	2.56	2.48	2.12	2.05	2.02	2.15	1.96
Ce ₂ O ₃	3.83	4.17	3.69	4.04	5.36	5.04	4.75	5.48	5.54	5.34	3.45	3.76	4.37	3.64
Pr ₂ O ₃	0.49	0.38	0.60	0.49	0.47	0.43	0.55	0.47	0.59	0.78	0.35	0.56	0.44	0.47
Nd ₂ O ₃	1.59	2.25	1.66	2.06	2.00	2.21	2.45	2.11	2.36	2.99	1.21	1.46	1.37	1.64
Sm ₂ O ₃	0.27	0.43	0.27	0.41	0.39	0.46	0.61	0.50	0.47	0.67	0.24	0.32	0.34	0.27
Eu ₂ O ₃	b.d.	0.25	b.d.	b.d.	b.d.	0.08	0.10	0.21	b.d.	0.19	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Gd ₂ O ₃	0.13	b.d.	0.07	0.07	0.09	0.09	0.22	0.10	b.d.	b.d.	0.07	b.d.	0.11	0.13
MgO	b.d.	b.d.	0.04	b.d.	0.05	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.07	0.06	b.d.	0.04
CaO	3.60	3.96	3.45	3.99	3.13	2.62	3.03	2.74	2.98	2.65	4.28	5.35	5.24	5.30
SrO	8.50	7.46	8.14	7.46	9.59	10.34	9.69	9.56	9.09	8.65	5.77	6.47	6.58	6.41
BaO	b.d.	0.20	0.21	0.24	0.30	0.25	0.19	b.d.	0.33	0.21	0.95	0.54	0.39	0.48
PbO	2.15	1.31	2.31	1.23	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Na ₂ O	0.10	0.11	0.19	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.08	b.d.	b.d.	b.d.
K ₂ O	0.22	0.21	0.30	0.20	0.08	0.09	0.13	0.11	0.07	0.09	0.89	0.07	0.08	0.07
H ₂ O*	13.00	13.18	13.15	13.03	13.25	13.19	13.29	13.14	13.28	12.95	12.75	13.29	13.22	13.15
Celkem	98.44	99.16	99.18	98.13	99.84	99.71	100.12	99.47	100.38	98.66	93.10	97.65	97.56	96.68
S ⁶⁺	0.445	0.424	0.439	0.382	0.393	0.420	0.427	0.384	0.379	0.431	0.593	0.524	0.514	0.558
P ⁵⁺	1.537	1.583	1.524	1.614	1.577	1.553	1.526	1.554	1.575	1.513	1.392	1.435	1.462	1.441
As ⁵⁺	0.007	0.007	0.009	0.007	0.022	0.025	0.021	0.038	0.033	0.054	0.011	0.022	0.019	0.019
X tot	1.989	2.014	1.972	2.004	1.992	1.998	1.974	1.975	1.987	1.997	1.996	1.982	1.995	2.018
Al ³⁺	2.767	2.799	2.796	2.779	2.937	2.949	2.972	2.971	2.962	2.958	2.931	2.917	2.906	2.907
Fe ³⁺	0.207	0.161	0.204	0.202	0.036	0.035	0.028	0.035	0.037	0.037	0.054	0.088	0.078	0.064
B tot	2.975	2.960	3.000	2.981	2.973	2.984	3.000	3.006	2.999	2.995	2.985	3.005	2.984	2.971
La ³⁺	0.059	0.056	0.054	0.062	0.068	0.062	0.060	0.075	0.072	0.063	0.062	0.059	0.063	0.058
Ce ³⁺	0.113	0.121	0.108	0.119	0.155	0.147	0.137	0.160	0.160	0.158	0.104	0.109	0.127	0.106
Pr ³⁺	0.014	0.011	0.017	0.014	0.014	0.012	0.016	0.014	0.017	0.023	0.010	0.016	0.013	0.014
Nd ³⁺	0.046	0.064	0.047	0.059	0.057	0.063	0.069	0.060	0.067	0.086	0.036	0.041	0.039	0.047
Sm ³⁺	0.007	0.012	0.007	0.011	0.011	0.013	0.017	0.014	0.013	0.019	0.007	0.009	0.009	0.007
Eu ³⁺	b.d.	0.007	b.d.	b.d.	b.d.	0.002	0.003	0.006	b.d.	0.005	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Gd ³⁺	0.003	b.d.	0.002	0.002	0.002	0.002	0.006	0.003	b.d.	b.d.	0.002	b.d.	0.003	0.003
Mg ²⁺	b.d.	b.d.	0.005	b.d.	0.006	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.009	0.007	b.d.	0.005
Ca ²⁺	0.311	0.338	0.295	0.344	0.265	0.223	0.256	0.234	0.252	0.230	0.377	0.452	0.445	0.453
Sr ²⁺	0.397	0.344	0.376	0.348	0.440	0.477	0.443	0.442	0.416	0.406	0.275	0.296	0.303	0.296
Ba ²⁺	b.d.	0.006	0.007	0.008	0.009	0.008	0.006	b.d.	0.010	0.007	0.031	0.017	0.012	0.015
Pb ²⁺	0.047	0.028	0.050	0.027	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Na ⁺	0.016	0.017	0.029	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.013	b.d.	b.d.	b.d.
K ⁺	0.023	0.021	0.031	0.021	0.008	0.009	0.013	0.011	0.007	0.009	0.093	0.007	0.008	0.007
A tot	1.036	1.025	1.028	1.015	1.035	1.018	1.025	1.019	1.014	1.007	1.019	1.012	1.021	1.011
REE ³⁺	0.243	0.271	0.236	0.268	0.306	0.301	0.307	0.331	0.329	0.355	0.221	0.233	0.253	0.235
H ⁺	6.997	6.999	7.002	7.002	6.998	7.000	6.997	6.999	7.002	7.002	7.004	7.000	6.999	7.001
La/Sm _{CN}	4.54	2.76	4.22	3.15	3.68	2.86	2.10	3.17	3.26	1.96	5.28	3.90	3.91	4.49
Ce/Ce*	0.93	1.17	0.84	0.96	1.23	1.26	1.07	1.20	1.10	1.00	0.98	0.85	1.08	0.91
Eu/Eu*	<1.30	>4.37	<1.77	<1.43	<1.30	1.19	0.83	2.85	n.a.	>2.66	<1.87	n.a.	<1.26	<1.30

(≤ 0.03 apfu), Na a Mg (≤ 0.01 apfu). V B-pozici je převažující Al (2.77 - 2.97 apfu) v malé míře zastupován Fe^{3+} (0.03 - 0.21 apfu). X-pozice je převážně obsazena P (1.39 - 1.46 apfu) a nepatrně i As (≤ 0.02 apfu); obsah S však vždy přesahuje klasifikační hranici 0.5 apfu (0.51 - 0.59 apfu).

Florencit-(Ce) byl zaznamenán jen v jediné analýze, pořízené z klastu s převažujícím crandallitem (tab. 1). V A-pozici obsahuje převahu LREE (0.393 apfu), které jsou doprovázeny Ca (0.387 apfu) a Sr (0.227 apfu), ve stopách i Pb a Mg (≤ 0.01 apfu). V B-pozici je převažující Al (2.83 apfu) v malé míře zastupován Fe^{3+} (0.15 apfu). X-pozice je převážně obsazena P (1.65 apfu), méně S (0.34 apfu) a nepatrně i As (0.01 apfu).

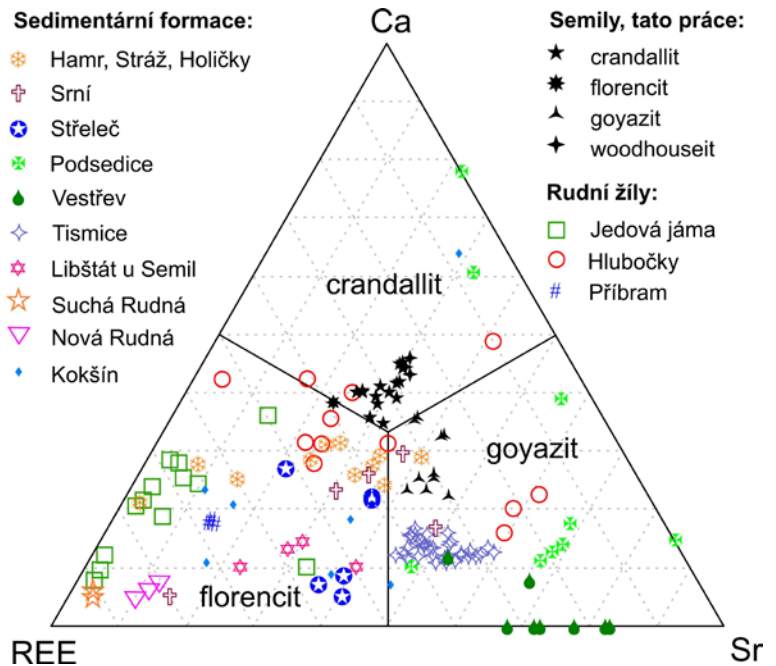
Vztahy mezi hlavními zastoupenými kationty v A-pozici (REE, Ca, Sr) jsou pro všechny studované fáze z alunitové superskupiny graficky znázorněny na obr. 4. Z něj je patrné, že složení všech zaznamenaných fází je navzájem dosti blízké.

V rámci sumy REE ve všech zjištěných fázích vždy dominuje Ce. Chondritem normalizované distribuce REE se vyznačují plynulým poklesem od La ke Gd, přerušeným v řadě případů Eu anomálií (obr. 5). Ce anomálie není většinou vyvinuta nebo je jen slabě pozitivní či negativní ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.84 - 1.35$). Eu anomálie je variabilní, od výrazně pozitivní ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = >4.37$), přes analýzy bez Eu anomálie ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = \sim 1$) až po slabě negativní hodnoty ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.83$). Pozitivní Eu anomálie byla zaznamenána u většiny analýz, zatímco ostatní dvě možnosti jsou relativně vzácné. U části analýz jsou obsahy Eu, Gd, eventuálně Sm pod detekčními limity, takže charakter Eu anomálie nelze ani orientačně posoudit. Hodnoty chondritem normalizovaného poměru La/Sm kolísají mezi 2.0 a 8.1 (tab. 1). Z pohledu uvedených REE-charakteristik nebyly zjištěny výraznější rozdíly mezi jednotlivými zjištěnými minerálními fázemi (tab. 1).

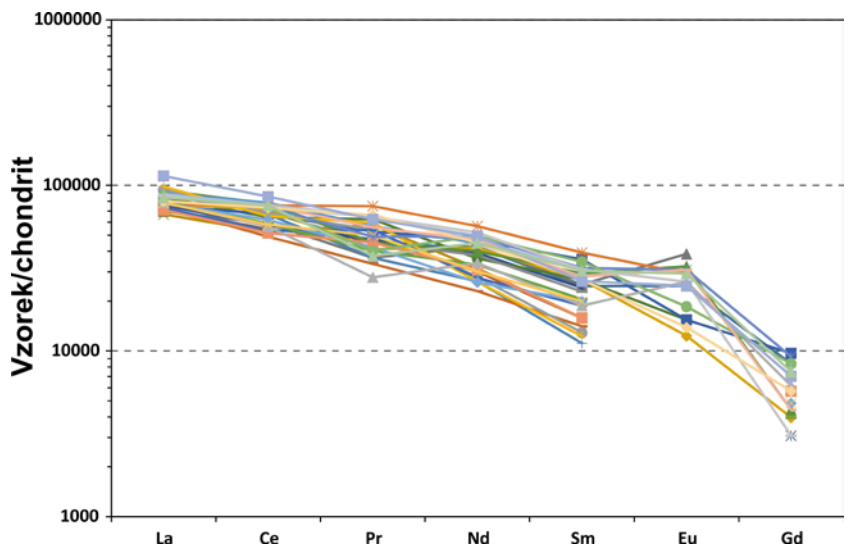
Anatas přítomný v jednom klastu minerálů alunitové superskupiny vytváří tři větší izometrická zrna o velikosti kolem 15 - 20 μm (obr. 3c). Jedno zrna je omezeno automorfně (trojúhelníkový tvar průřezu s otupenými rohy), druhá dvě jsou omezena xenomorfně. Jsou v asociaci s hojnými agregáty illit-muskovitu, jehož nepatrné inkluze i uzavírají. V BSE obraze je vlastní hmota anatasu homogenní. Orientační WDS analýzy (tab. 2) ukázaly malé příměsi Nb a Zr (max. 0.001 apfu), Ca (0.002 apfu),

Al (max. 0.010 apfu), Si a Fe (max. 0.004 apfu). Identita minerálu byla ověřena Ramanovou spektroskopií. Získaná spektra jsou pro všechna tři zrna (obr. 3c) identická a vyznačují se hlavním píkem při 151 cm^{-1} , třemi středně intenzivními píky při 645, 523 a 403 cm^{-1} a malým píkem při 205 cm^{-1} . Získaná spektra jednoznačně identifikují anatas.

Illit-muskovity a Fe-oxidy srůstající s minerály alunitové superskupiny (obr. 3b-d) se mikrosondou nikdy nepodařilo „čistě“ změřit, vždy obsahují v EDS spektrech významnou příměs P, Sr, Ca a REE.



Obr. 4 Projekce chemického složení studovaných minerálů alunitové superskupiny ze Semil v diagramu REE-Ca-Sr a porovnání s publikovanými údaji z dalších výskytů REE,Sr-bohatých fosfátů plumbogummitové skupiny v rámci České republiky. Srovnávací data jsou převzata z prací Nováka et al. (1989, 1997, 1998, 2005), Scharma et al. (1994), Scharma (1995), Nováka a Jansy (1997), Scharma a Scharmové (1997, 2000), Kotlánové et al. (2016), Pauliše et al. (2020), Dolníčka a Ulmanové (2021) a Dolníčka et al. (2023).



Obr. 5 Chondritem normalizované distribuce REE ve studovaných minerálech alunitové superskupiny ze Semil. Normalizační hodnoty jsou podle Anderse a Grevesseho (1989).

Diskuse

Fosfáty plumbogummitové skupiny se složením kolísajícím mezi goyazitem, crandallitem a florencitem byly v prostoru České republiky zaznamenány na více lokalitách, ale vždy jen v malém množství. Vyskytují se zejména ve dvou minerogenetických prostředích. Jsou buď akcesorickými komponentami sedimentárních formací nebo součástí nerostné asociace některých rudních mineralizací (přehledně viz Pauliš 2021). Pokud jde o sedimentární prostředí, všechny tři fáze byly popsány z uranových ložisek v severočeské křídě v okolí Hamru (Scharm et al. 1994; Scharm 1995) a z proterozoických silicitů a stromatolitů z Kokšína u Mítova (Johan et al. 1995; Scharm, Scharmová 1997, 2000). Goyazit

a florencit byly vzácně vyrýžovány ze sklářských písků severočeských ložisek Srní a Střepeč (Novák et al. 2005). Goyazit s crandallitem pocházejí i z pyroponosných štěrků od Podsedic (Novák et al. 1998) a crandallit s florencitem z pískovců svrchního karbonu od Libštátu v Podkrkonoší (Novák, Jansa 1997). Ojedinelý crandallit pochází i ze svrchnokarbonských pískovců z vrtů od Bělé u Staré Paky (Novák, Jansa 1997). Goyazit byl popsán i z pyroponosných štěrků ložiska Vestřev u Hostinného (Novák et al. 1997) a ze spodnopermských sedimentů od Tismic u Českého Brodu (Dolníček, Ulmanová 2021). Florencit byl nalezen i v brdském kambriu u Jinců (Tenčík et al. 1982), v sedimentech vinického souvrství (ordovik) mezi Zdicemi a Dobříší (Lepka 1990) a v sedimentech spodního siluru od Litně

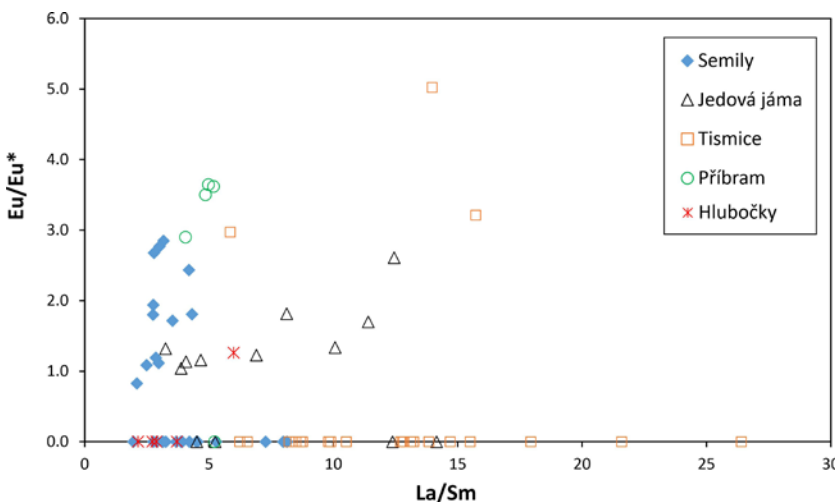
a Želkovic (Horáková, Novák 1989). Florencit popisuje ze spodnokarbonských drobných protivanovského souvrství Dražanské vrchoviny Čopjaková (2010) a z aluvia sedimentů andělskohorského souvrství v Jeseníkách Novák et al. (1989). Velmi vzácný woodhouseit je v rámci ČR dosud uváděn pouze z oblasti uranových ložisek severočeské křídě (Scharm 1995).

Z uvedeného stručného přehledu vyplývá, že se předmětné minerály alunitové superskupiny v rámci České republiky vyskytují v sedimentárních horninách nejružnějšího stáří v intervalu od proterozoika do kvartéru. Zatímco v případě kvartérních sedimentů publikované práce vesměs předpokládají detritický původ zrn těchto minerálů (s primárním zdrojem v lokálních starších sedimentech; Novák et al. 1989, 1997, 1998), u starších formací je předpokládán a často i dořešen jejich autigenní původ (Scharm et al. 1994; Scharm 1995; Novák, Jansa 1997; Scharm, Scharmová 1997, 2000; Čopjaková 2010), i když v některých případech je na základě dokonalého opracování jejich klastů uvažováno i o vnitropánevní (intraformační) re-sedimentaci (Novák, Jansa 1997). Intraformačnímu původu námi studovaných fází nasvědčuje porézní charakter jeho zrn (naznačující jeho nízkou odolnost během transportu klastického materiálu), kryptokrystalický, někdy až „gelovitý“ charakter jejich hmoty a běžná asociace s illit-muskovitem, oxidy(oxihydroxydy) Fe, anatasem a křemenem, což jsou běžné detritické či autigenní fáze hostitelských sedimentů.

Porovnáme-li kationtové složení námi studovaných objektů a těchž minerálů z dalších lokalit (obr. 4), můžeme konstatovat poměrně značné rozdíly nejen u fází prokazatelně odlišného stáří a geneze, ale dokon-

Tabulka 2 Chemické složení anatasu asociovaného s minerály alunitové superskupiny ze Semil v klastu č. 2. Oxidy v hm. %, hodnoty apfu jsou kalkulovány na základ 2 atomů kyslíku na vzorcovou jednotku. b.d. - pod mezí stanovitelnosti

An. č.	1	2	3	4	5
P ₂ O ₅	0.09	0.04	0.04	0.04	b.d.
Nb ₂ O ₅	0.18	0.14	0.17	0.20	0.11
SiO ₂	b.d.	0.19	0.13	b.d.	b.d.
TiO ₂	97.20	97.51	96.80	97.43	97.22
ZrO ₂	b.d.	b.d.	0.15	0.06	b.d.
Al ₂ O ₃	0.40	0.62	0.38	b.d.	0.10
Fe ₂ O ₃	0.27	0.42	0.31	0.22	0.30
CaO	0.14	0.09	0.15	0.08	0.08
Celkem	98.28	99.01	98.13	98.03	97.81
P ⁵⁺	0.001	0.000	0.000	0.000	b.d.
Nb ⁵⁺	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Si ⁴⁺	b.d.	0.003	0.002	b.d.	b.d.
Ti ⁴⁺	0.989	0.985	0.987	0.995	0.995
Zr ⁴⁺	b.d.	b.d.	0.001	0.000	b.d.
Al ³⁺	0.006	0.010	0.006	b.d.	0.002
Fe ³⁺	0.003	0.004	0.003	0.002	0.003
Ca ²⁺	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001
Celkem	1.003	1.004	1.003	1.001	1.002



Obr. 6 La/Sm vs. Eu/Eu* diagram pro studované minerály alunitové superskupiny ze Semil v porovnání s publikovanými údaji z dalších lokalit. U analýz, pro něž není k dispozici přesná hodnota Eu/Eu*, byla hodnota Eu/Eu* položena na nulu. Srovnávací data jsou převzata z prací Kotlánové et al. (2016), Paulíše et al. (2020), Dolníčka a Ulmanové (2021) a Dolníčka et al. (2023).

ce i v rámci jedné a téže stratigrafické jednotky (souvřství), jak plyne ze srovnání dat ze Semil (tato práce) a z Libštátu u Semil (Novák, Jansa 1997). To svědčí o uplatnění lokálních zdrojů Ca, Sr a REE pro formování pojednávaných minerálů alunitové superskupiny. Zdrojem prvků byly s největší pravděpodobností různé detritické minerální fáze sedimentů, alterované či rozpouštěné během raně diagenetických procesů (Novák, Jansa 1997).

Velmi jednoduchou situaci můžeme konstatovat v případě námi studovaných fází u prvků vzácných zemin, neboť ve všech získaných analýzách jde pouze o Ce-dominantní členy. Také chondritem normalizované křivky REE se vyznačují relativně malou variabilitou a poměrně mírným sklonem REE křivek (obr. 5). To svědčí buď o významném vlivu z pohledu REE geochemicky primitivního zdrojového materiálu (např. bazických vulkanitů) - přičemž tento materiál podléhal alteraci roztoky, z nichž posléze krystalizovaly minerály alunitové superskupiny - a/nebo to svědčí o velmi malé frakcionaci REE mezi matečným roztokem a vznikajícím minerálem a tedy i o nízkých obsazích silných REE-komplexujících ligandů (zejména iontů fluoridových, karbonátových či hydroxidových) v těchto roztocích. Z pohledu stupně frakcionace REE se studovaný materiál z lokality Semily zatím jeví v rámci výskytů v oblasti ČR jako jeden z nejprimitivnějších (obr. 6); podrobnější srovnání ovšem naráží na fakt, že většina publikovaných dat je založena jen na energiově-disperzních analýzách, které neumožňují precizní stanovení mnohých REE kvůli četným interferencím a vysokým detekčním limitům. I tak se však v minulosti podařilo na některých lokalitách (okolí Hamru, Kokšín u Mítova, Libštát u Semil, Podsedice, Střeleč) identifikovat vedle obvyklých Ce-dominantních členů i La- a/nebo Nd-dominantní složení (Scharm et al. 1994; Scharm 1995; Novák, Jansa 1997; Novák et al. 1997, 2005; Scharm, Scharmová 1997, 2000), jejichž přítomnost dokládá naopak extrémně vysokou frakcionaci REE. Z tohoto pohledu je zřejmé, že (i) předmětné minerály alunitové superskupiny mohou vznikat ve velmi variabilních podmínkách a (ii) jsou citlivým indikátorem těchto podmínek.

Chondritem normalizované REE distribuce mají u většiny naměřených analýz z lokality Semily i zřetelnou pozitivní Eu anomálii (obr. 5), nasvědčující vzniku studovaných minerálů alunitové superskupiny v prostředí, v němž 1) byly alterovány živce (které představují v horninách hlavní koncentrátoři Eu - např. Deer et al. 2001 a práce tam citované) a 2) bylo zvýšené Eh (např. Bau 1991; Lee et al. 2003) či nízká teplota (pod cca 200 °C; Sverjensky 1984), umožňující oxidaci Eu^{2+} (které se rozměrově „nehodí“ do struktur vznikajících REE fází) na Eu^{3+} (s atomovým poloměrem srovnatelným s REE s blízkým atomovým číslem). Zvýšené fugacitě kyslíku v prostředí, v němž krystalizovaly studované fáze, nasvědčují i zvýšené obsahy prvků ve vysokých valenčních stavech, zastupujících fosfor (tj. síry a arsenu; tab. 1). Eh prostředí nicméně nemělo vysoce oxidační charakter, vzhledem k nepřítomnosti negativní Ce anomálie (obr. 5). Obdobné podmínky lze předpokládat i při vzniku REE-obsahujících fosfátů plumbogummitové skupiny na lokalitách Tismice, Příbram, Hlubočky a Jedová jáma, k nimž byly dosud publikovány modernější WDS analýzy, a které vykazovaly podobné charakteristiky Ce a Eu anomálií (obr. 6).

Závěr

Mineralogické studium těžkého podílu vyrýžovaného z rozpadlého pískovce/arkózy odebraného na lokalitě Semily (svrchní karbon podkrkonošské pánve) ukázalo mj. i akcesorickou přítomnost Sr-Ca-REE fosfátů a sulfát-fosfátů. Ty vytvářejí velmi jemnozrné slabě porézní agregáty běžně uzavírající i zrna detritických (křemen, illit-muskovit) a autigenních fází (oxidy Fe, anatas). Studium chemického složení pomocí elektronové mikrosondy ukázalo přítomnost čtyř fází (crandallit, goyazit, woodhouseit a florencit-(Ce)), jež se však vyznačují blízkým složením jak v kationtové části (obsahy Sr, REE, Ca, Fe), tak i v aniontu (obsahy As a S). V rámci sumy REE dominuje vždy Ce. Studované fáze se vyznačují nízkým stupněm frakcionace REE ($\text{La}/\text{Sm}_{\text{CN}} = 2.0 - 8.1$), absencí Ce_{CN} anomálie a převážně slabě pozitivní Eu_{CN} anomálií. Vznikly velmi pravděpodobně během diagenese hostitelských sedimentů. V porovnání s dalšími lokalitami v rámci ČR se vyznačují velmi nízkým stupněm frakcionace REE, což může souviset buď s významným uplatněním bazických vulkanitů v hostitelském horninovém prostředí a/nebo s nízkou aktivitou silných REE-komplexujících ligandů v matečných roztocích. Charakter Ce a Eu anomálií je však obdobný dalším lokalitám, což svědčí o podobnosti teplotních a redoxních podmínek při krystalizaci.

Poděkování

Výzkum byl realizován za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2019-2023/1.II.e, 00023272). Recenzentům M. Ondřejkovi a P. Paulišovi děkujeme za vstřícné posouzení rukopisu.

Literatura

- ANDERS E, GREVESSE N (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim Cosmochim Acta* 53: 197-214
- AUSTIN SR (1960) Ilmenite, magnetite, and feldspar alteration under reducing conditions. *Econ Geol* 55: 1758-1759
- BAU M (1991) Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance on the oxidation state of europium. *Chem Geol* 93: 219-230
- BAYLISS P, KOLITSCH U, NICKEL EH, PRING A (2010) Alunite supergroup: recommended nomenclature. *Mineral Mag* 74: 919-927
- CARROL D (1960) Ilmenite alteration under reducing conditions in unconsolidated sediments. *Econ Geol* 55: 618-619
- ČOPJAKOVÁ R (2010) Autigenní monazit-(Ce) až monazit-(Nd) v drobkách kulmu Draňanské vrchoviny - vznik ve vztahu k chemickému složení drobků a diagenetické teplotě. *Acta Mus Moraviae, Sci geol* 95(2): 63-79
- DEER WA, HOWIE RA, ZUSSMAN J (2001) Rock-forming minerals, Vol. 4A, Framework Silicates: Feldspars. 2nd ed. The Geological Society, London
- DILL HG (2010) Authigenic heavy minerals a clue to unravel supergene and hypogene alteration of marine and continental sediments of Triassic to Cretaceous age (SE Germany). *Sedim Geol* 228: 61-76

- DOLNÍČEK Z, KREJČÍ KOTLÁNOVÁ M (2022) Hluboká diagenetická alterace těžkých minerálů v pískovcích z lokality Lukoveček (račanská jednotka, flyšové pásmo Vnějších Západních Karpat, Česká republika). *Acta Mus Moraviae, Sci geol* 107: 53-71
- DOLNÍČEK Z, KREJČÍ KOTLÁNOVÁ M, KOUTNÁK R (2021) Vliv diagenetických procesů na asociaci těžkých minerálů v pískovcích z lokality Slivotín (ždánická jednotka, flyšové pásmo Vnějších Západních Karpat, Česká republika). *Bull Mineral Petrolog* 29(1): 27-40
- DOLNÍČEK Z, ULMANOVÁ J (2021) Minerály těžké frakce arkózových pískovců z Tismic u Českého Brodu (perm blanické brázdy, Česká republika). *Bull Mineral Petrolog* 29(2): 337-350
- DOLNÍČEK Z, ULMANOVÁ J, SEJKORA J, KNÍŽEK F, ŠKÁCHA P (2023) Mineralogy and genesis of the Pb-Zn-Sb-Ag vein H32A in the Příbram uranium and base-metal district, Bohemian Massif, Czech Republic. *Ore Geol Rev* 162, 105695
- HORÁKOVÁ M, NOVÁK F (1989) Výskyt nerostů alunit-crandallitové skupiny v liteňském souvrství Barrandienu. *Čas Mineral Geol* 34(2): 151-163
- JAMBOR JL (1999) Nomenclature of the alunite supergroup. *Can Mineral* 37: 1323-1341
- JOHAN Z, JOHAN V, SCHARM B, POUBA Z (1995) Mineralogy and geochemistry of REE and Cr in Proterozoic cherts at Koksín, Czech Republic. *Compt Rend Acad Sci, Ser II Sci Terre Planet* 321: 1127-1138
- KOLITSCH U, PRING A (2001) Crystal chemistry of the crandallite, beudantite, and alunite groups: A review and evaluation of the suitability as storage materials for toxic metals. *J Miner Petrol Sci* 96: 67-78
- KOTLÁNOVÁ M, DOLNÍČEK Z, KAPUSTA J (2016) Minerály vzácných zemin na hydrotermálních polymetalických žilách z historického ložiska Zlatý důl u Hluboček - Mariánského Údolí (kulm nízkého Jeseníku). *Bull Mineral-petrolog Odd Nár muz* 24(1): 70-79
- LEE SG, LEE DH, KIM Y, CHAE BG, KIM WY, WOO NC (2003) Rare earth elements as indicators of groundwater environment changes in a fractured rock system: evidence from fracture-filling calcite. *Appl Geoch* 18: 135-143
- LEPKA S (1990) Fosforečnany vzácných zemí v břidlicích spodního paleozoika Barrandienu. *MEGA* 14(3): 88-105
- MCLENNAN SM (1989) Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *Rev Mineral* 21: 169-200
- MORAD S, ADIN ALDAHAN A (1982) Authigenesis of titanium minerals in two Proterozoic sedimentary rocks from southern and central Sweden. *J Sediment Res* 52: 1295-1305
- MORAD S, ADIN ALDAHAN A (1986) Alteration of detrital Fe-Ti oxides in sedimentary rocks. *Geol Soc Am Bull* 96: 567-578
- MÜCKE A, CHAUDHURI JNB (1991) The continuous alteration of ilmenite through pseudorutile to leucoxene. *Ore Geol Rev* 6: 25-44
- NALLUSAMY B, BABU S, SURESH BABU DS (2013) Heavy mineral distribution and characterisation of ilmenite of Kayamkulam - Thothapally Barrier Island, southwest coast of India. *J Geol Soc Ind* 81: 129-140
- NOVÁK F, JANSÁ J (1997) Minerály skupiny crandallitu a kemmlitzitu ze svrchně karbonických sedimentů od Bělé a Libštátu v Podkrkonoší. *Věst Čes Geol Úst* 72(4): 367-371
- NOVÁK F, JANSÁ J, PRACHAŘ I (1989) Florencit-(Ce) ze Suché Rudné v Jeseníkách. *Věst Úst Úst geol* 64: 163-171
- NOVÁK F, PAULIŠ P, MORAVEC B (1997) Minerály série goyazit-svanbergit a kemmlitzit na pyropovém ložisku Vestřev u Hostinného. *Věst Čes Geol Úst* 72(4): 373-380
- NOVÁK F, PAULIŠ P, JANSÁ J (1998) Crandallite, gorceixite, goyazite and kemmlitzite from pyrope-gravels of the České středohoří Mts. *Bull Czech Geol Surv* 73(2): 107-111
- NOVÁK F, PRACHAŘ I, PAULIŠ P (2005) Florencit-(Ce), florencit-(La) a lanthanitý goyazit ze sklářských písků z ložisek Srní a Střeleč v severních Čechách. *Bull Mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 13: 167-171
- PAULIŠ P (2021) Nový přehled minerálů České republiky a jejich lokalit, část 2. Karbonáty, boráty, sulfáty, fosfáty, arsenáty, silikáty. 3. vyd. Kuttna Kutná Hora
- PE-PIPER G, PIPER DJW, DOLANSKY L (2005) Alteration of ilmenite in the Cretaceous sandstones of Nova Scotia, southeastern Canada. *Clays Clay Miner* 53: 490-510
- PEŠEK J, HOLUB V, JAROŠ J, MALÝ L, MARTÍNEK K, PROUZA V, SPUDIL J, TÁSLER R (2001) Geologie a ložiska svrchnopaleozoických limnických pánví České republiky. Český geologický ústav, Praha, 243 p
- POUCHOU JL, PICOIR F (1985) "PAP" (φρΖ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: ARMSTRONG JT (ed.) *Microbeam Analysis*: 104-106. San Francisco Press, San Francisco
- POWNCHEY MI (2010) Alteration and associated impurity element enrichment in detrital ilmenites from the Murray Basin, southeast Australia: a product of multistage alteration. *Austr J Earth Sci* 57: 243-258
- SEJKORA J, ČEJKA J, ŠREIN V (2001) Pb dominant members of crandallite group from Cínovec and Moldava deposits, Krušné hory Mts. (Czech Republic). *J Czech Geol Soc* 46(1-2): 53-68
- SCHARM B (1995) Přehled minerálů nalezených v oblasti uranových koncentrací v severočeské křídě. *Bull Mineral-petrogr Odd Nár Muz (Praha)* 3: 169-172
- SCHARM B, SCHARMOVÁ M (1997) Akcesorické minerály v proterozoických silicitických horninách z Kokšína u Mítova. *Bull Mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 4-5: 113-120
- SCHARM B, SCHARMOVÁ M (2000) Accessory minerals of siliceous rocks from the Kokšín hill near Mítov (Barrandian Neoproterozoic). *Bull Geosci* 75(3): 307-318
- 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
- SVERJENSKY DA (1984) Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth Planet Sci Lett* 67: 70-78
- TENČÍK I ET AL. (1982) Šlichová prospekce jihozápadní části Českého masivu. MS, Závěr. zpráva Geoindustria Praha, závod Jihlava
- WEIBEL R (2003) Alteration of detrital Fe-Ti oxides in Miocene fluvial deposits, central Jutland, Denmark. *Bull Geol Soc Denmark* 50: 141-208