

Mineralogická charakteristika dvou typů hydrotermálních žil s obsahem REE minerálů z lomu u Vrbčan (kutnohorské krystalinikum)

Mineralogy of two types of hydrothermal veins containing REE minerals from the quarry near Vrbčany (Kutná Hora Crystalline Complex)

ZDENĚK DOLNÍČEK* A JANA ULMANOVÁ

Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9;
*e-mail: zdenek_dolnicek@nm.cz

DOLNÍČEK Z, ULMANOVÁ J (2019) Mineralogická charakteristika dvou typů hydrotermálních žil s obsahem REE minerálů z lomu u Vrbčan (kutnohorské krystalinikum). Bull Mineral Petrolog 27(2): 331-345 ISSN 2570-7337

Abstract

Two types of hydrothermal veins containing REE minerals were found in an abandoned quarry at Vrbčany. Steeply dipping veins cut migmatitized gneisses of the Kutná Hora Crystalline Complex. The Alpine-type veins are formed by quartz, chlorite (thuringite-chamosite) and muscovite, whereas another type of vein is dominated by quartz and pyrite accompanied by accessory chalcopyrite and K-feldspar. Chlorite geothermometry indicates crystallization of paragenetically old chlorite between 380 and 330 °C. Grains of REE minerals (monazite, allanite and rarely also bastnäsite) disseminated in quartz gangue exhibit identical textural features and chemical composition in both vein types. All REE minerals are characterized by low extent of fractionation of REE ($La_N/Sm_N = 2.04 - 4.98$), suggesting low contents of strong REE-complexing ligands in the parent fluids. The evolution of Eu anomalies of REE minerals (always negative in older monazite and bastnäsite, both negative and positive in younger allanite) indicates a decrease of temperature to ~200 °C and/or an increase of Eh during crystallization of the vein. The nature of both studied mineralizations corresponds to the Alpine-type veins with low content of calcium. A main source of mineral-forming components can be suggested in the host rocks. However, chemical composition of allanite, chlorite and pyrite (containing "exotic" components including Ca, NH_4 , Ni and Co) implies for regional circulation of parent fluids involving also other rock types of the Kutná Hora Crystalline Complex as well as its cover formations. Very suitable conditions for mobilization of REE and subsequent crystallization of REE minerals can be assumed during formation of the quartz-pyrite vein because of the increased quantity of REE minerals (especially monazite) in the vein fill, which exceeds common accessory occurrence. Younger activity of hydrothermal and probably also supergene fluids is evidenced by alteration of chemical composition and partial dissolution of part of grains of REE minerals.

Key words: *Alpine-type veins, chlorite, monazite, allanite, bastnäsite, chemical composition, chlorite geothermometry, Kutná Hora unit, Bohemian Massif*

Obdrženo 9. 9. 2019; přijato 8. 11. 2019

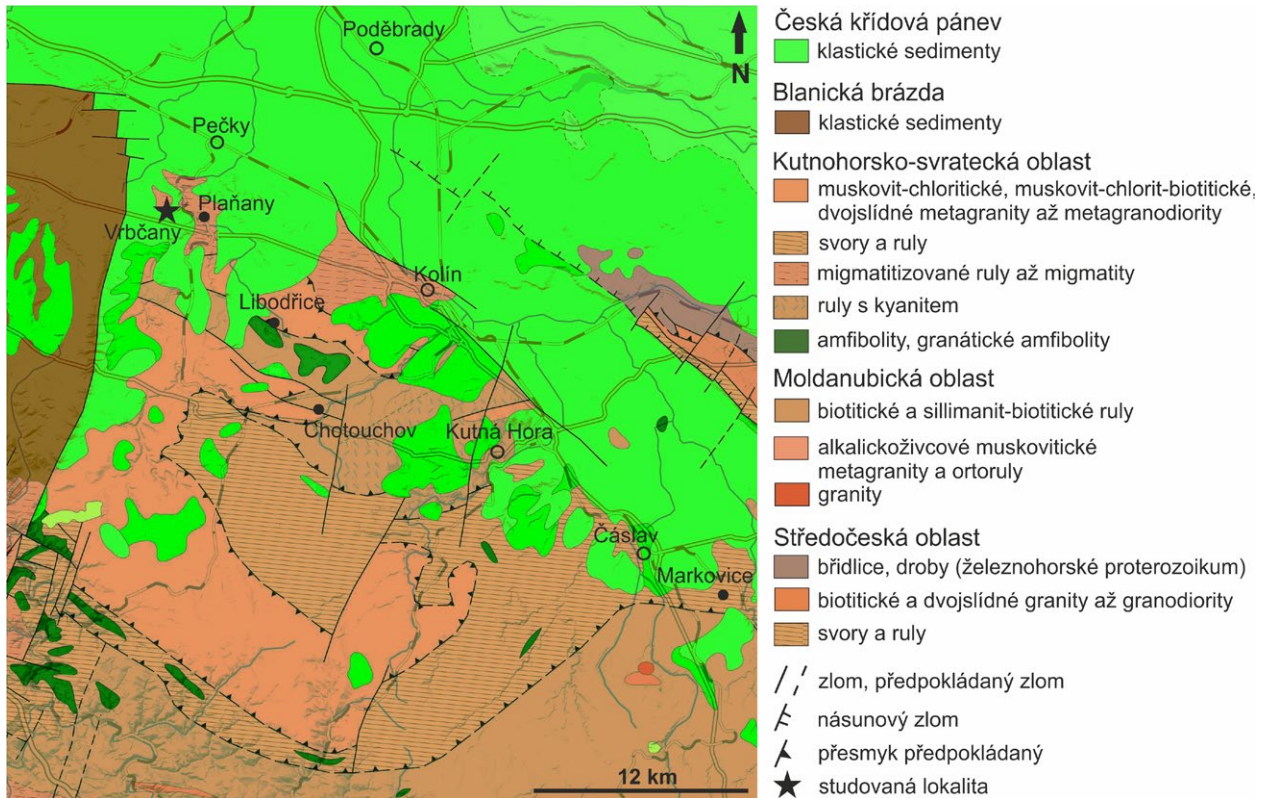
Úvod

Na vrchu Velká Stráž (272 m n. m.) se asi 300 m západně od obce Vrbčany (15 km západně od Kolína) nachází opuštěný, částečně zatopený lom, ve kterém jsou odkryty metagranity kutnohorského krystalinika (obr. 1, 2a). Těžba kamene pro stavební účely zde skončila koncem 50. let 20. století (www1). Od té doby tento lom, ponechaný přirozené sukcesi (obr. 2a), slouží pouze jako oblíbené výletní místo a také jako útočiště četných druhů živočichů (např. vzácných obojživelníků) a rostlin.

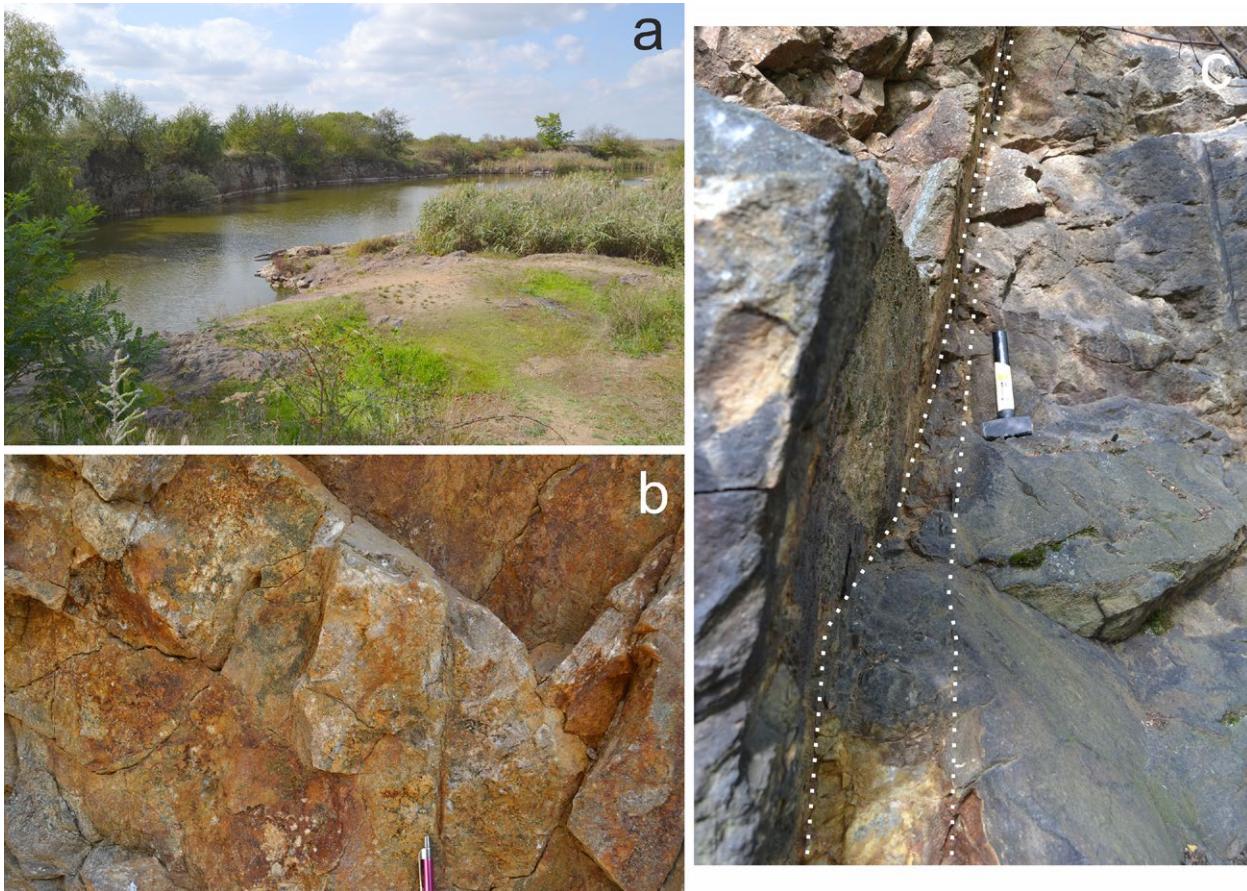
Lom je situován na sz. okraji kutnohorského krystalinika (obr. 1). Hlavním horninovým typem odkrytým ve vrbčanském lomu je muskovit-biotitický metagranit, též zvaný jako kouřimská ortorula, obsahující K-živec, kyselý plagioklas, křemen, biotit a muskovit. Hornina je různou měrou migmatitizována, přičemž petrografické složení migmatitizovaných partií je obdobné jako u rul (Synek, Oliveriová 1993). Jako vedlejší a akcesorické minerály

v hornině uvádí Koutek (1933) apatit, zirkon a rutil. Ruly jsou často protínány až 20 cm mocnými pegmatitovými žilami a také hydrotermálními žilami. V širším okolí lokality se vedle kouřimských ortorul uplatňují i pararuly, amfibolity a lokálně i drobná tělesa erlanů, serpentinitů a pyroxenitů (Fišera 1977).

Mineralogie zájmové lokality nebyla bohužel nijak podrobně v geologické odborné literatuře zhodnocena. Kratochvíl (1964) z Vrbčan uvádí bez bližších údajů výskyt turmalínu, křemene, achátu, jaspisu a chalcedonu, a z pískovny také kalcit. Ziegler (1982) zmiňuje, že se ve vrbčanském lomu, stejně jako v sousedních Plaňanech a Chotouchově, vyskytuje alpská paragenese. Souhrnně pro všechny tři výše zmíněné lokality autor uvádí z alpských žil křišťál, chlorit, adular, fluorit, muskovit, kalcit, anatas, rutil, turmalín, apatit, albit a brookit. Z vrbčanských pegmatitových žil je zmiňován hrubozrný K-živec, plagioklas, křemen, muskovit a biotit (www1).



Obr. 1 Geologická pozice studované lokality. Podkladová mapa převzata a upravena z elektronické verze geologické mapy 1:500000 (www.geology.cz).



Obr. 2 Fotodokumentace lokality a úložných poměrů studované mineralizace, stav ze září 2019. a - pohled na jihozápadní až západní část vrbčanského lomu. b - směrně rozlomená alpská žilka vyplněná chloritem (zelený) a křemenem (bílý), sv. stěna lomu. c - dlouze čočkovitá křemenná žíla s pyritem, vyklíňující směrem do nadloží, s. stěna lomu. Všechny snímky J. Ulmanová.

Při návštěvě lomu na jaře 2019 byla autory této práce vedle typických alpských žilek nalezena i křemenná žíla s hojným výskytem makroskopických agregátů pyritu. Následně podrobnější laboratorní studium odebraných vzorků ukázalo i přítomnost dalších minerálů, včetně fází s vysokým obsahem prvků vzácných zemin. Vzhledem ke všeobecné relativní vzácnosti výskytu REE minerálů na hydrotermálních žilách jsme daným mineralizacím věnovali detailnější pozornost. Získané výsledky předkládáme v této studii.

Materiál a metodika

Všechny studované vzorky byly odebrány autory předložené studie v květnu 2019. Vzorky pocházely ze severní a severovýchodní části lomu a byly odebrány přímo z lomové stěny. Z reprezentativních vzorků byly následně diamantovou pilou vyřezány mineralogicky zajímavější partie a z nich byly autory zhotoveny naleštěné zalévané preparáty. Dokumentace zhotovených nábrusů v odraženém světle byla provedena na odrazovém polarizačním mikroskopu Nikon Eclipse ME600 vybaveném digitální kamerou Nikon DXM1200F.

Následně byly nábrusy napařeny uhlíkovou vrstvou o tloušťce 30 nm a studovány na elektronové mikrosondě Cameca SX-100 (Národní muzeum, Praha). Na přístroji byly pořízeny snímky ve zpětně odražených elektronech (BSE), provedena identifikace jednotlivých fází pomocí energiové disperzní (EDS) spekter a kvantitativně měřeno chemické složení vybraných fází ve vlnové disperzním (WDS) modu. Při kvantitativních analýzách kyslíkatých minerálů byly použity následující podmínky: urychlovací napětí 15 kV, proud svazku 10 nA (fylosilikáty, bastnäsit), respektive 20 nA (allanit, monazit) a průměr elektronového svazku mezi 0.7 a 3 μm . Ve slídech a chloritech byly měřeny obsahy Al, Ba, Ca, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, F, Fe, K, Mg, Mn, N, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Si, Ti, V a Zn, v monazitu a bastnäsitu obsahy všech REE, Al, As, Ba, Bi, Ca, Cl, Cu, F, Fe, Hf, K, Mg, Mn, N, Na, P, Pb, S, Sc, Si, Sr, Th, Ti, U, V, Y a Zr a v allanitech obsahy Al, As, Ba, Ca, Ce, Cl, Cr, Cu, Eu, F, Fe, Gd, K, La, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Si, Sm, Sr, Th, Ti, U, V, Y, Zn a Zr. Při analýzách byly použity následující standardy a analytické čáry: albit (NaK α), almandin (AlK α , FeK α), antimonit (SbL α), apatit (PK α), baryt (BaL α), Bi (BiM α), BN (NK α), celestin (SK α , SrL β), CePO $_4$ (CeL α), Cr $_2$ O $_3$ (CrK α), Cs-sklo (CsL α), diopsid (MgK α), DyPO $_4$ (DyL β), ErPO $_4$ (ErL α), EuPO $_4$ (EuL α), GdPO $_4$ (GdL α), halit (ClK α), Hf (HfM α), HoPO $_4$ (HoL β), chalkopyrit (CuK α), klinoklas (AsL α), LaPO $_4$ (LaL α), LiF (FK α), LuPO $_4$ (LuL α), NdPO $_4$ (NdL β), Ni (NiK α), PrPO $_4$ (PrL β), Rb-Ge-sklo (RbL α), rodonit (MnK α), sanidin (KK α , SiK α , AlK α), ScVO $_4$ (ScK α), SmPO $_4$ (SmL α), TbPO $_4$ (TbL α), Th (ThM α), TiO $_2$ (TiK α), TmPO $_4$ (TmL α), UO $_2$ (UM α), V (VK α), vanadinit (PbM α), wollastonit (CaK α , SiK α), YbPO $_4$ (YbL α), YVO $_4$ (YL α), zinkit (ZnK α), zirkon (ZrL α). Při bodových analýzách sulfidů bylo použito urychlovací napětí 25 kV, proud svazku 20 nA a průměr elektronového svazku 1 μm . Použité standardy a analytické čáry: Ag (AgL α), Au (AuM α), Bi $_2$ Se $_3$ (BiM β), CdTe (CdL α), Co (CoK α), CuFeS $_2$ (CuK α , SK α), FeS $_2$ (FeK α), GaAs (GaL α), Ge (GeL α), HgTe (HgL α), InAs (InL α), Mn (MnK α), NaCl (ClK α), NiAs (AsL β), Ni (NiK α), PbS (PbM α), PbSe (SeL β), PbTe (TeL α), Sb $_2$ S $_3$ (SbL α), Sn (SnL α) a ZnS (ZnK α). Měřicí časy na píku se pohybovaly obvykle mezi 10 a 30 s (pro dusík 150 s), měřicí časy pozadí trvaly polovinu času měření na píku. Načtená data byla přepočítána na obsahy oxidů vyjádřené

v hm. %, s použitím standardní PAP korekce (Pouchou, Pichoir 1985). Získaná data byla korigována na koincidence La vs. Dy, Eu vs. Dy, F vs. Ce, Bi vs. Ce a Th vs. U. Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou uvedeny v tabulkách, byly ve všech případech pod mezí stanovitelnosti. 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).

Ramanovská spektra byla měřena na disperzním mikroRamanovském spektrometru DXR (Thermo Scientific) připojeném ke konfokálnímu mikroskopu Olympus (Národní muzeum Praha). Podmínky měření byly následující: objektiv PlanFluorit 50x/0.5 BD, laser 633 nm, měřicí rozsah 38 - 2015 cm^{-1} , mřížka 1200 vrypů/mm, doba expozice 3 s, celkový počet expozic 300, nastavený výkon laseru 8 mW, apertura 50 μm pin, šířka paprsku 1.3 μm , spektrální rozlišení cca 4 cm^{-1} .

Charakteristika mineralizace

Ve vrbčanském lomu byly nalezeny dva typy žilných hydrotermálních mineralizací. V obou byla při laboratorním studiu zjištěna přítomnost minerálů s podstatným zastoupením prvků vzácných zemin a yttria.

Prvním typem jsou chloritem bohaté tenké žilky alpského typu, jejichž přítomnost byla zjištěna v severovýchodní části lomu (obr. 2b). V tomto místě byl nalezen shluk subparalelně uspořádaných přímých žilek o maximální mocnosti do 0.5 cm a pozorované směrné délce do 0.5 m. Tenčí žilky jsou zcela vyplněny hydrotermálními fázemi, zatímco mocnější žilky obsahují četné drúzové dutiny - často jde o dosud otevřenou trhlinu, na jejíž stěny narůstají drúzové povlaky křemene, chloritu a muskovitu. Žilky mají orientaci ZJZ - VSV s úklonem 80° k JJZ, tj. přibližně kolmo k foliaci okolních rul, která má v daném místě směr SSZ - JJV s úklonem 75° k VSV. Na výplni žilek se podílí zejména chlorit a křemen (obr. 2b), méně muskovit, akcesoricky monazit a allanit. Nejstarší minerální fáze je muskovit, pak krystalizoval chlorit a nejmladší je křemen s drobnými uzavřeninami monazitu a allanitu.

Druhý typ mineralizace je představován dlouze čočkovitou hydrotermální žilou tvořenou zejména křemenem a pyritem, která byla zaznamenána ve stěně s severním okrajem lomu (obr. 2c). Přes celou etáž probíhající výrazná přímá puklina, na níž je křemen-pyritová žíla vázána, má směr ZSZ - VJV s úklonem 75° k SSV, tj. přibližně kolmo k foliaci okolních rul, která má v daném místě směr SSV - JJZ s úklonem 75° k VJV. Mocnost žíly je největší při bázi etáže (16 cm); směrem do nadloží ve výšce cca 2 m nad bází etáže žilná výplň zcela vyklíňuje (obr. 2c). Drúzové dutiny nejsou přítomny. Makroskopicky je výplň žíly tvořena zejména masivním křemenem, ve středu žíly jsou často přítomna až několik cm velká hnízda pyritu, v povrchových partiích většinou silně zvětřelého až zcela vyvětralého. Podrobnější laboratorní studium ukázalo dále přítomnost chalkopyritu, monazitu, allanitu, bastnäsitu a K-živce. Křemen s inkluzemi monazitu, bastnäsitu a allanitu jsou na dané žíle nejstaršími minerály, zatímco sulfidy a K-živec jsou mladší.

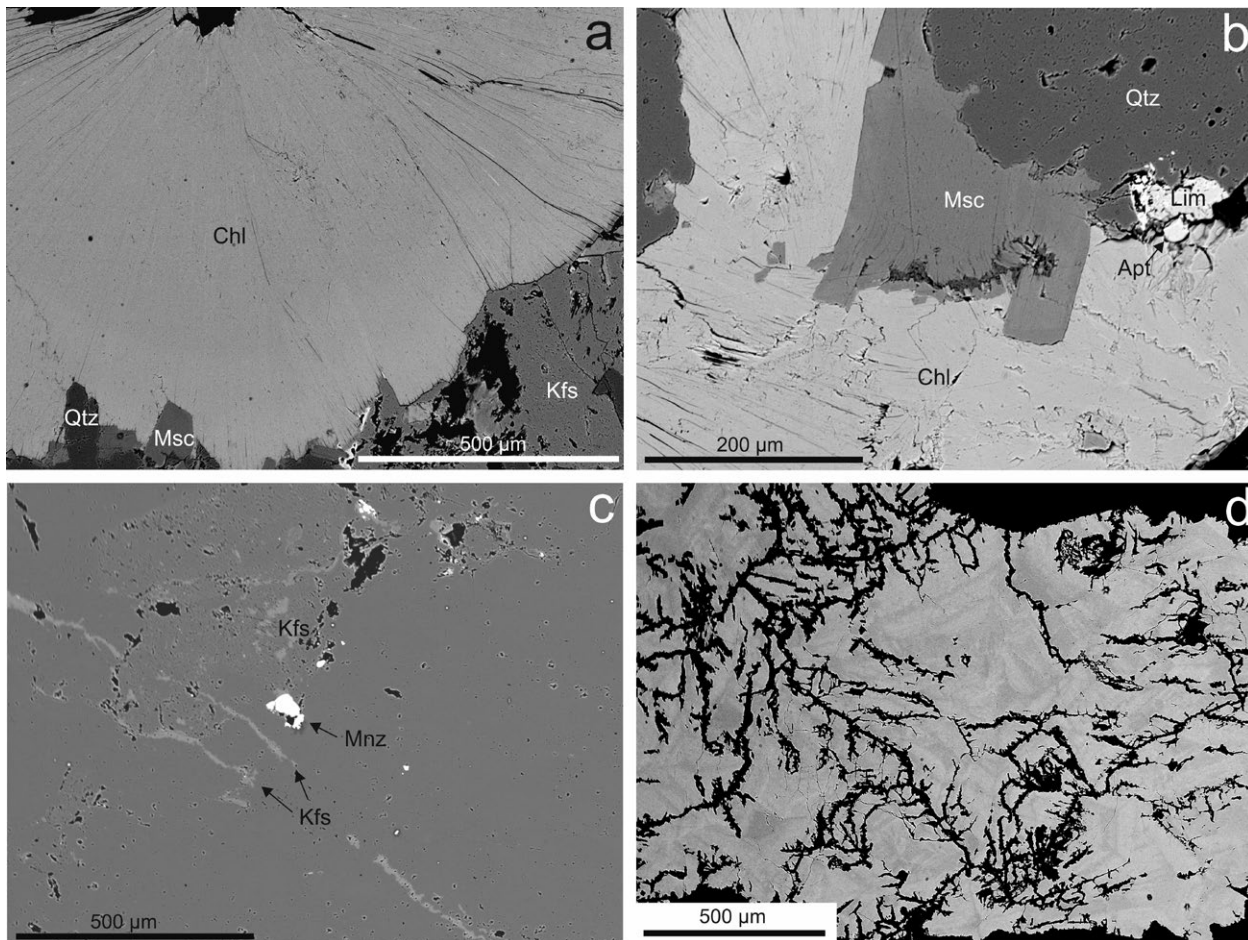
Křemen je hlavní složkou žilné výplně u obou studovaných typů hydrotermálních žil. V alpské žíle s chloritem vytváří buď masivní šedobílou výplně tenkých žilek nebo drúzové povlaky prizmatických krystalů v případech mocnějších trhlin. Krystaly dosahují délky až 2 cm, šířky maximálně 0.4 mm a jsou tvořeny zakaleným obecným křemenem. Morfologicky jde o jednoduché spojky dvou klenců

(zastoupení ploch obou klenců je přibližně v rovnováze) a prizmatu; na plochách prizmatu bývá často vyvinuto horizontální rýhování. V křemenné žíle s pyritem je křemen většinou šedý až šedobílý, masivní, bez makroskopicky patrných dutin. Pouze při okrajích žíly má místy načervenalou barvu. Pod lupou lze zejména podél okrajů žíly pozorovat usměrnění smouh fluidních a minerálních inkluzí ve směru paralelním s okrajem žíly. Toto usměrnění se však neprojevuje kataklázou minerálních zrn.

Chlorit reprezentuje hlavní složku nalezených alpských žilek. Do dutin vytváří automorfně omezené polokulovité agregáty o velikosti až 1.5 mm, složené z vějířovitě uspořádaných šupinek (obr. 3a). Masivní žilovina obsahuje monominerální zrnité agregáty chloritu, tvořené stejnorozměrnými až tabulkovitými individui o velikosti maximálně 0.5 mm, s xenomorfním až hypautomorfním omezením. V obraze BSE jsou chloritové agregáty a zrna zpravidla kompozičně homogenní, někdy však vykazují nevýraznou růstovou zonálnost, přičemž starší partie bývají tmavší než krystalizačně mladší okraj agregátů (obr. 3a). Ojedinele byla pozorována inkrustace chloritu limonitem podél intergranulár nebo štěpných trhlin.

Chemické složení chloritů z alpských žilek bylo studováno prostřednictvím 17 bodových WDS analýz; pro srovnání byly analyzovány i chlority z okolních rul (13 analýz). Reprezentativní výběr analýz je uveden v tabulce 1. Ve všech případech jde o trioktaedrické Fe-Mg-Al chlority kli-

nochlor-chamositové řady (Bayliss 1975; Wiewióra, Weiss 1990), jejichž chemické složení je v hornině i na žíle velmi podobné. Při přepočtu empirického vzorce na bázi 14 atomů kyslíku se pohybují obsahy Si mezi 2.62 a 3.37 *apfu*, obsahy celkového Al mezi 2.18 a 2.84 *apfu*, z čehož ^{IV}Al zaujímá mezi 1.39 a 1.73 *apfu*, dále obsahy Fe se pohybují mezi 2.10 a 2.74 *apfu*, obsahy Mg mezi 1.50 a 2.15 *apfu* a poměr Fe/(Fe+Mg) kolísá mezi 0.52 a 0.62 (tab. 1). U zonálních agregátů chloritu (obr. 3a) jsou v BSE obraze světlejší vnější zóny bohatší železem a křemíkem a chudší hořčíkem a hliníkem nežli tmavší středy agregátů. V malém množství jsou ve většině analyzovaných chloritů ještě přítomny Mn (max. 0.043 *apfu*), Ca (max. 0.064 *apfu*) a zhruba ve třetině získaných analýz i zvýšené obsahy alkálií (max. 0.31 *apfu* Na+K+NH₄). Zvýšené obsahy alkálií jsou vždy doprovázeny i zvýšenými obsahy Si ($R^2 = 0.90$; obr. 4) a zvýšeným deficitem sumy kationtů oproti ideální hodnotě, což nasvědčuje vazbě alkálií na slídovou komponentu. V BSE obraze se místa se zvýšeným obsahem alkálií nijak neliší od okolního čistého chloritu, takže vzájemný vztah obou fylosilikátů zůstává neobjasněn (submikroskopické vrstvice v chloritu?, smíšená struktura?). V diagramu Melky (1965) padají průměrné body získaných analýz do pole *thuringitu*, *chamositu* a *dellesitu* (obr. 5a); vyloučíme-li analýzy, v nichž jsou zvýšené hodnoty Si důsledkem přítomnosti slídové komponenty, jde o *thuringity* a *chamosity*.



Obr. 3 Minerální asociace a vývin minerálů ze studovaných hydrotermálních žil na BSE snímcích. a - lepidosférický slabě zonální agregát chloritu (Chl) z alpské žíly v asociaci s křemenem (Qtz) a muskovitem (Msc). Kfs - K-živce z okolní ruly. b - slabě kompozičně zonální krystal muskovitu, narůstající na okolní rulu tvořenou křemenem, apatitem (Apt) a limonitem (Lim). c - nepravidelná zrna a žilky K-živce v křemenu křemen-pyritové žíly. Mnz - monazit. d - supergenními procesy slabě postižený zonální pyrit z křemen-pyritové žíly. Všechny snímky Z. Dolníček a J. Ulmanová.

Muskovit je vedlejší komponentou alpské žilky s chloritem. Je nejstarším minerálem, který vždy narůstá přímo na stěny žíly (obr. 3a,b). Hypautomorfně až automorfně omezené, tlustě tabulkovité krystaly dosahují velikosti až 300 μm . Chemické složení je však podle získaných WDS analýz velmi homogenní i při porovnání různých zrn. Jde většinou o „fengitický“ muskovit (podle současné nomenklatury pevný roztok aluminoseladonitu a muskovitu; Rieder et al. 1998), ojediněle i muskovit (obr. 6). Vyznačuje se vysokým obsahem Si (3.05 - 3.18 *apfu*), nízkým obsahem Al (2.56 - 2.74 *apfu*) a zvýšenými obsahy Fe (0.07 - 0.22 *apfu*) a méně i Mg (0.10 - 0.30 *apfu*) a Ti (0.01 - 0.04 *apfu*). Obsah mezivrstevních kationtů kolísá mezi 0.86 a 1.00 *apfu* (tab. 2, obr. 6); dominuje mezi nimi K, který je ve většině analýz částečně substituován sodíkem (max. 14.7 mol. % paragonitové komponenty). Přítomnost amonného kationtu v koncentracích nad detekčním limitem mikrosondy nebyla doložena v žádné ze získaných 19 analýz.

K-živec byl zjištěn ojediněle v křemenné žíle s pyritem, a to jednak v podobě mladších žilek o mocnosti maximálně 20 μm , prorážejících křemennou žilovinu, jednak v podobě izolovaných izometrických, xenomorfně omezených zrn o velikosti až 100 μm a jejich agregátů, uzavíraných v křemenu v blízkosti K-živcových žilek (obr. 3c). V BSE obraze je nezonální. Orientační WDS analýzy ukázaly přítomnost 86.1 - 99.8 mol. % ortoklasové, 0.0

- 13.5 mol. % albitové, 0.0 - 1.0 mol. % celsianové a 0.0 - 0.8 mol. % slawsonitové molekuly.

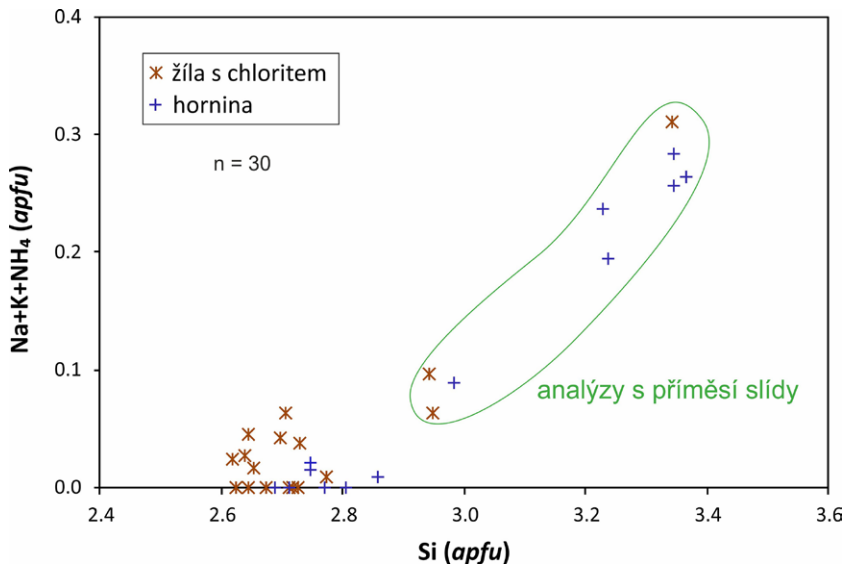
Pyrit vytváří hnízda o velikosti až několika cm, situovaná v blízkosti středu křemen-pyritové žíly. Jednotlivá individua pyritu mají někdy náznak krystalového omezení (s rýhovanými krystalovými plochami). Vlivem navětrání jsou agregáty pyritu zpravidla značně rozpadavé. V odraženém světle je pyrit homogenní a izotropní. V BSE obraze pyrit vykazuje slabou růstovou zonálnost (obr. 3d), zapříčiněnou kolísající příměsí Ni (0.2 - 0.7 hm. %) a Co (0.1 - 0.3 hm. %).

Chalkopyrit byl zjištěn jen zcela ojediněle v izolovaných, xenomorfně omezených izometrických zrnech, uzavíraných v křemenu z křemen-pyritové žíly. Jeho zrna o velikosti do 50 μm se vyskytují vždy v blízkosti agregátů pyritu. Orientační WDS analýzy ukázaly vedle Cu, Fe a S také slabě zvýšené obsahy In (0.05 - 0.07 hm. %).

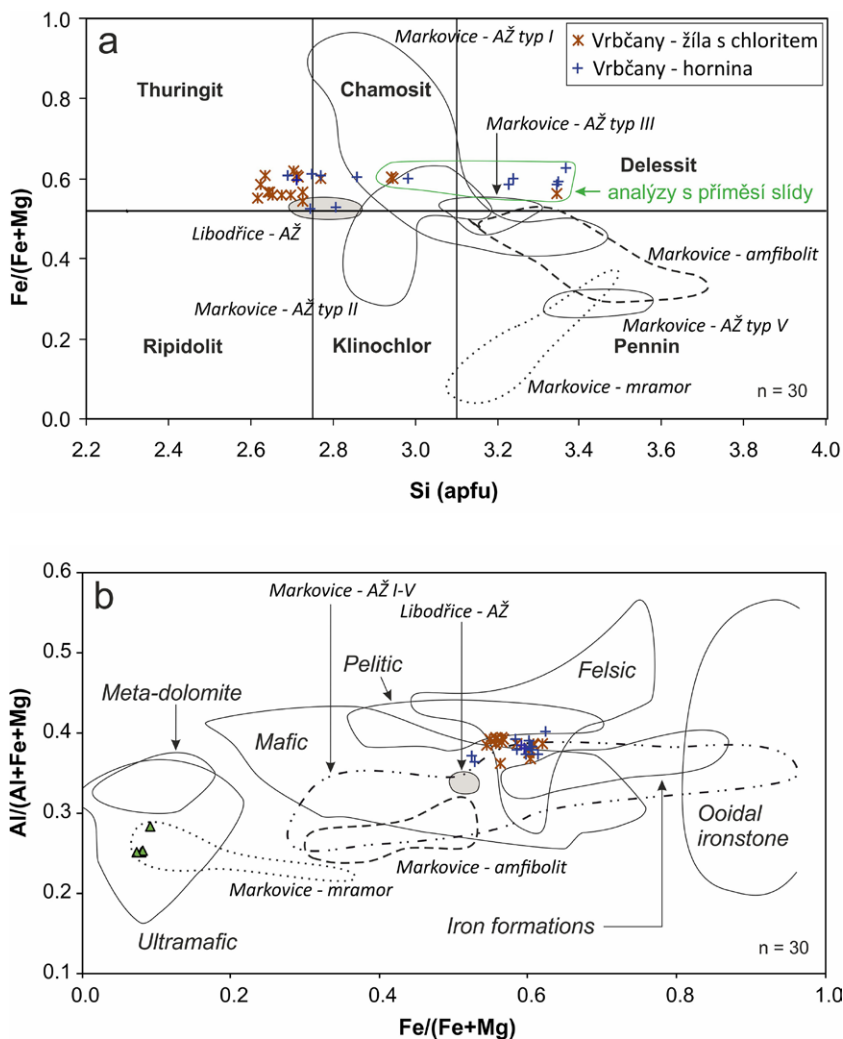
Monazit byl zjištěn v obou zkoumaných typech hydrotermálních žil. V alpské žíle s chloritem byl nalezen jen ojediněle v podobě drobných (velikost max. 40 μm), xenomorfně omezených zrn uzavíraných v křemenu (obr. 7a). Velmi hojný je monazit v křemenné žíle s pyritem, kde místy reprezentuje až vedlejší složku její minerální asociace. Jeho izometrická, automorfně, hypautomorfně i xenomorfně omezená zrna dosahují velikosti až 0.5 mm (obr. 7b-e) a bývají v největším množství přítomna v blízkosti okraje žíly. Větší monazitová zrna bývají často

Tabulka 1 Příklady chemického složení chloritu z Vrbčan. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty *apfu* jsou vypočítány na základ 14 atomů kyslíku. T (°C) - teplota podle Cathelineau (1988). ŽCH - alpská žíla s chloritem, F/FM - Fe/(Fe+Mg).

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Pozice	ŽCH	ŽCH	ŽCH	ŽCH	ŽCH	ŽCH	ŽCH	ŽCH	ŽCH	rula	rula	rula	rula	rula
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00
SiO ₂	24.09	24.68	25.70	25.00	24.98	31.80	24.06	25.28	27.15	24.89	28.22	32.17	31.63	25.52
Al ₂ O ₃	22.20	22.51	21.97	21.64	21.50	17.56	22.00	20.81	19.67	21.73	20.86	18.63	18.74	20.95
V ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.09	0.07	0.00	0.00	0.08	0.06	0.06	0.00	0.08	0.00	0.07
MgO	12.27	11.94	11.92	10.37	10.69	10.67	11.43	10.67	10.40	10.94	10.33	9.68	8.32	13.38
CaO	0.13	0.11	0.08	0.05	0.10	0.19	0.14	0.10	0.18	0.00	0.09	0.35	0.39	0.05
MnO	0.47	0.37	0.41	0.17	0.11	0.17	0.15	0.11	0.00	0.00	0.00	0.15	0.19	0.00
FeO	26.63	27.51	27.54	29.93	29.44	24.47	28.69	28.65	27.82	29.89	27.70	24.86	24.62	26.15
ZnO	0.23	0.16	0.00	0.10	0.18	0.13	0.00	0.19	0.17	0.00	0.00	0.18	0.20	0.00
(NH ₄) ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.17	0.00	0.00	0.18	0.00	0.20	0.76	0.89	0.00
Na ₂ O	0.11	0.22	0.18	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.10
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.06	0.14	0.00	0.29	0.62	0.34	0.00
Celkem	86.13	87.50	87.92	87.65	87.07	86.48	86.47	85.95	85.98	87.51	87.69	87.58	85.40	86.22
P ⁵⁺	0.000	0.000	0.011	0.000	0.000	0.011	0.000	0.000	0.019	0.000	0.000	0.000	0.007	0.000
Si ⁴⁺	2.618	2.643	2.728	2.704	2.712	3.342	2.625	2.772	2.947	2.689	2.984	3.346	3.367	2.746
^{iv} Al ³⁺	1.382	1.357	1.262	1.296	1.288	0.647	1.375	1.228	1.034	1.311	1.016	0.654	0.626	1.254
^{vi} Al ³⁺	1.462	1.484	1.487	1.464	1.464	1.529	1.454	1.461	1.483	1.457	1.584	1.630	1.725	1.402
V ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.008	0.006	0.000	0.000	0.007	0.005	0.005	0.000	0.007	0.000	0.006
Mg ²⁺	1.988	1.906	1.886	1.672	1.730	1.672	1.859	1.744	1.683	1.762	1.628	1.501	1.320	2.146
Ca ²⁺	0.015	0.013	0.009	0.006	0.012	0.021	0.016	0.012	0.021	0.000	0.010	0.039	0.044	0.006
Mn ²⁺	0.043	0.034	0.037	0.016	0.010	0.015	0.014	0.010	0.000	0.000	0.000	0.013	0.017	0.000
Fe ²⁺	2.421	2.464	2.445	2.708	2.673	2.151	2.618	2.627	2.526	2.701	2.450	2.163	2.192	2.353
Zn ²⁺	0.018	0.013	0.000	0.008	0.014	0.010	0.000	0.015	0.014	0.000	0.000	0.014	0.016	0.000
NH ₄ ⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.284	0.000	0.000	0.044	0.000	0.049	0.182	0.218	0.000
Na ⁺	0.023	0.046	0.037	0.063	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020	0.000	0.021
K ⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.027	0.000	0.008	0.019	0.000	0.039	0.082	0.046	0.000
Catsum	9.971	9.959	9.900	9.944	9.909	9.709	9.961	9.884	9.795	9.925	9.760	9.651	9.579	9.934
F/FM	0.55	0.56	0.56	0.62	0.61	0.56	0.58	0.60	0.60	0.61	0.60	0.59	0.62	0.52
T (°C)	383	375	348	355	353	150	381	334	277	360	265	149	142	342



Obr. 4 Vztah mezi obsahy alkálií ($\text{Na}+\text{K}+\text{NH}_4$) a obsahy Si v chloritech z Vrbčan.



Obr. 5 Pozice analyzovaných chloritů v klasifikačním diagramu Melky (1965) (a) a v empirickém diagramu Liarda (1988) (b). Pro porovnání je ilustrována variabilita chemismu chloritů z hornin a alpských žil (AŽ) v amfibolitech kutnohorského krystalinika. Srovnávací data převzata z prací Šamánkové (2012) a Dolníčka, Ulmanové (2019).

silně porézni, často i okrajové části takových zrn v preparátu zcela chybějí (obr. 7b). Často jsou tato porézni zrna situována ve více rozpraskaném křemenu, nebo přes ně (případně v jejich bezprostřední blízkosti) probíhá prasklina. Menší zrna, zcela uzavřená v nepopraskaném křemenu, bývají neporézni. V obraze BSE bývá hmota porézni zrn někdy znatelně tmavší nežli materiál zrn s nižší porézitou (obr. 7c). Porézni zrna mají někdy patrnou v obraze BSE skvrnitou zonálnost, zatímco homogenní neporézni zrna zonální nejsou. V sousedství alpské žíly s chloritem byl monazit nalezen i v hostitelské rulle, v níž vytváří izolované zrno, které je ze strany směrem k výplni alpské žíly omezeno vlastními krystalovými plochami, zatímco z opačné strany je jeho omezení xenomorfní (obr. 7a). V BSE obraze toto zrno nevykazuje žádnou zonálnost.

Chemické složení monazitu z alpské žíly s chloritem, z křemenné žíly s pyritem a pro srovnání také i z okolní horniny bylo studováno prostřednictvím 32 bodových WDS analýz, jejichž reprezentativní výběr je uveden v tabulce 3. Klasifikačně jde ve všech případech o monazity-(Ce). Neporézni monazity ze všech analyzovaných vzorků se vyznačují velmi podobným chemickým složením, charakterizovaným nízkými obsahy Ca (max. 0.6 hm. % CaO) a S (max. 0.2 hm. % SO_3), dobrou stechiometrií a také uspokojivými analytickými sumami mezi 98.5 a 101.0 hm. % (tab. 3). Naproti tomu porézni a v BSE obraze poněkud tmavší monazity z křemenné žíly s pyritem mají zvýšené obsahy Ca (až 2.9 hm. % CaO), S (max. 1.1 hm. % SO_3), Sr (až 1.3 hm. % SrO), horší stechiometrii a také snížené analytické sumy mezi 93.2 a 98.9 hm. % (tab. 3). Mezi obsahy Ca či Sr na jedné straně a S na straně druhé existují zřetelné pozitivní korelace ($R^2 = 0.83$, resp. 0.61). Obsahy dalších komponent jsou přítomny v obdobných koncentracích v obou typech monazitů: UO_2 je vždy pod mezí stanovitelnosti; ThO_2 je rovněž většinou pod mezí stanovitelnosti, zjištěné maximum 2.0 hm. % ThO_2 bylo zaznamenáno ve vzorku z alpské žíly s chloritem; Y_2O_3 mezi 0.2 a 1.1 hm. %; SiO_2 nejčastěji mezi 0.1 a 0.4 hm. %, u pěti vyšších hodnot (0.8 - 3.5 hm. %) nelze vyloučit přítomnost okolního křemene v analyzovaném „bodě“; čtvrtina analýz měla i zvýšený obsah As_2O_5 mezi 0.2 a 1.1 hm. % (tab. 3).

Chondritem normalizované distribuce prvků vzácných zemin jsou prakticky identické ve všech analyzovaných monazitech (obr. 8). Jediným rozdílem je poněkud negativnější Eu anomálie u části analýz monazitů z křemenné žíly s pyritem ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{až } 0.09$; obr. 8c) v porovnání s méně negativní Eu anomálií ostatních vzorků a analýz ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.28 \text{ až } 0.78$; obr. 8a,b,d). Společným znakem celého datového souboru je také absence Ce anomálie ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.94 \text{ až } 1.09$) a nízký a stálý stupeň frakcionace REE ($\text{La}_N/\text{Sm}_N = 2.50 - 4.78$; tab. 3).

Porézni a neporézni monazity z křemenné žíly s pyritem byly studovány i pomocí Ramanovy spektrometrie. Měření v obou případech bohužel poskytlo jen neinterpretovatelné vysoké fluorescenční pozadí.

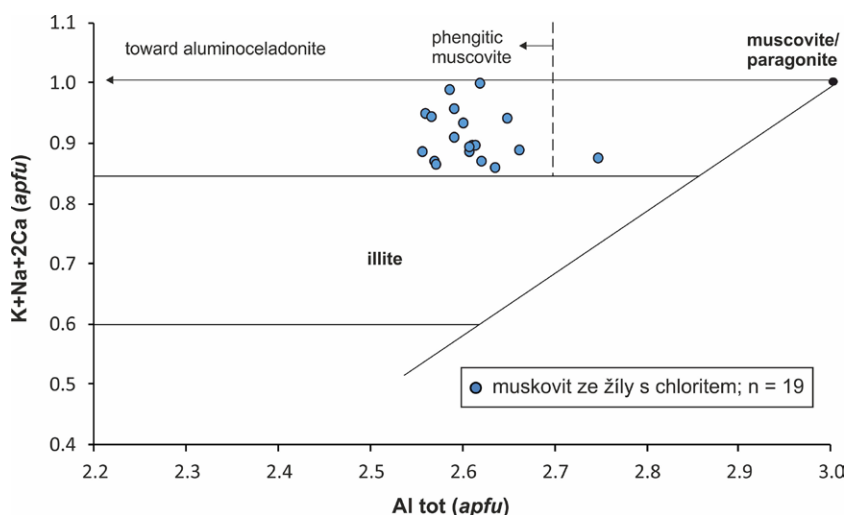
Allanit byl rovněž zjištěn v obou zkoumaných typech hydrotermálních žil. Charakteristicky doprovází monazit; oba minerály se však vždy vyskytují v izolovaných zrnech bez vzájemného kontaktu. V alpské žíle s chloritem byl zjištěn jen ojediněle v podobě drobného (velikost $25 \mu\text{m}$) xenomorfně omezeného zrna (obr. 7a). Podstatně hojnější je allanit v křemenné žíle s pyritem, jeho četnost výskytu je však menší než v případě monazitu. Allanit

zde vytváří izometrická, automorfně až hypautomorfně omezená zrna, která dosahují velikosti maximálně $70 \mu\text{m}$ (obr. 7d-f). V BSE obraze jsou krystaly allanitu nejčastěji kompozičně homogenní, v několika případech však byla zjištěna i zonální individua s tmavšími „skvrnitými“ jádry (obr. 7f).

Chemické složení allanitu z obou typů hydrotermálních žil bylo studováno prostřednictvím 32 bodových WDS analýz, jejichž reprezentativní výběr je uveden v tabulce 4. Všechny získané analýzy mají obsahy REE + Y mezi 0.68 a 1.00 apfu a velmi nízké obsahy Mg (max. 0.05 apfu), Mn (max. 0.08 apfu) a Fe^{3+} (0.00 - 0.12 apfu). Klasifikačně jde tedy o allanity (obr. 9); vzhledem k převaze Ce v rámci sumy REE + Y o allanity-(Ce). V obraze BSE světlejší partie zonálních krystalů (obr. 7f) a také nezónální krystaly mají velmi nízké obsahy Th (většinou pod mezí stanovitelnosti, max. 0.4 hm. % ThO_2), stechiometrický obsah prvků ve strukturní pozici křemíku (2.98 - 3.03 apfu) a vyšší analytické sumy (obvykle 93.5 - 95.5 hm. %). V obraze BSE tmavší zóny se vyznačují zvýšenými obsahy Th (0.4 - 1.1 hm. % ThO_2), vyšším obsahem prvků ve strukturní pozici křemíku (3.09 - 3.39 apfu) a také sní-

Tabulka 2 Příklady chemického složení muskovitu z alpské žíly s chloritem z Vrbčan. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na základ 11 atomů kyslíku. I - suma mezivrstevních kationtů.

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
P_2O_5	0.00	0.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.77	0.00	1.00	0.14	0.00	0.00	0.39	0.88
TiO_2	0.42	0.35	0.58	0.51	0.32	0.15	0.33	0.28	0.26	0.29	0.84	0.21	0.41	0.59
SiO_2	47.89	48.06	45.84	46.34	46.47	48.12	46.18	46.43	46.57	46.57	47.51	47.98	45.76	47.78
Al_2O_3	33.71	34.64	33.04	33.01	33.58	34.00	32.53	33.26	33.77	33.93	35.74	32.85	32.52	33.25
MgO	1.76	1.49	2.69	1.99	2.84	1.59	1.79	2.12	1.92	2.60	0.99	1.38	3.00	1.15
FeO	2.40	2.02	3.79	3.29	3.81	2.02	3.66	3.62	3.41	3.16	1.22	2.90	4.02	2.75
Na_2O	0.51	0.75	0.70	0.46	0.21	1.16	0.59	0.15	0.39	0.00	0.45	0.59	0.18	0.00
K_2O	9.90	10.21	10.21	10.23	10.22	10.22	10.25	10.29	10.11	10.23	9.83	10.26	10.13	10.33
Celkem	96.59	97.79	96.86	95.83	97.45	97.27	96.08	96.16	97.42	96.92	96.58	96.18	96.41	96.74
P^{5+}	0.000	0.015	0.000	0.000	0.000	0.000	0.043	0.000	0.055	0.008	0.000	0.000	0.022	0.049
Ti^{4+}	0.021	0.017	0.029	0.026	0.016	0.008	0.016	0.014	0.013	0.014	0.041	0.011	0.021	0.029
Si^{4+}	3.146	3.117	3.049	3.099	3.062	3.145	3.082	3.096	3.051	3.069	3.098	3.180	3.052	3.134
Al^{3+}	2.610	2.648	2.591	2.602	2.608	2.619	2.559	2.614	2.608	2.635	2.747	2.567	2.557	2.571
Mg^{2+}	0.173	0.144	0.267	0.198	0.279	0.155	0.178	0.211	0.187	0.256	0.096	0.136	0.298	0.113
Fe^{2+}	0.132	0.110	0.211	0.184	0.210	0.110	0.204	0.202	0.187	0.174	0.067	0.161	0.224	0.151
Na^+	0.065	0.095	0.091	0.060	0.027	0.147	0.077	0.020	0.049	0.000	0.057	0.076	0.023	0.000
K^+	0.830	0.845	0.867	0.873	0.859	0.852	0.873	0.875	0.845	0.860	0.818	0.868	0.862	0.865
Catsum	6.976	6.990	7.105	7.041	7.061	7.037	7.032	7.031	6.996	7.017	6.924	6.998	7.059	6.911
I	0.895	0.940	0.957	0.932	0.887	1.000	0.949	0.895	0.894	0.860	0.875	0.944	0.885	0.865

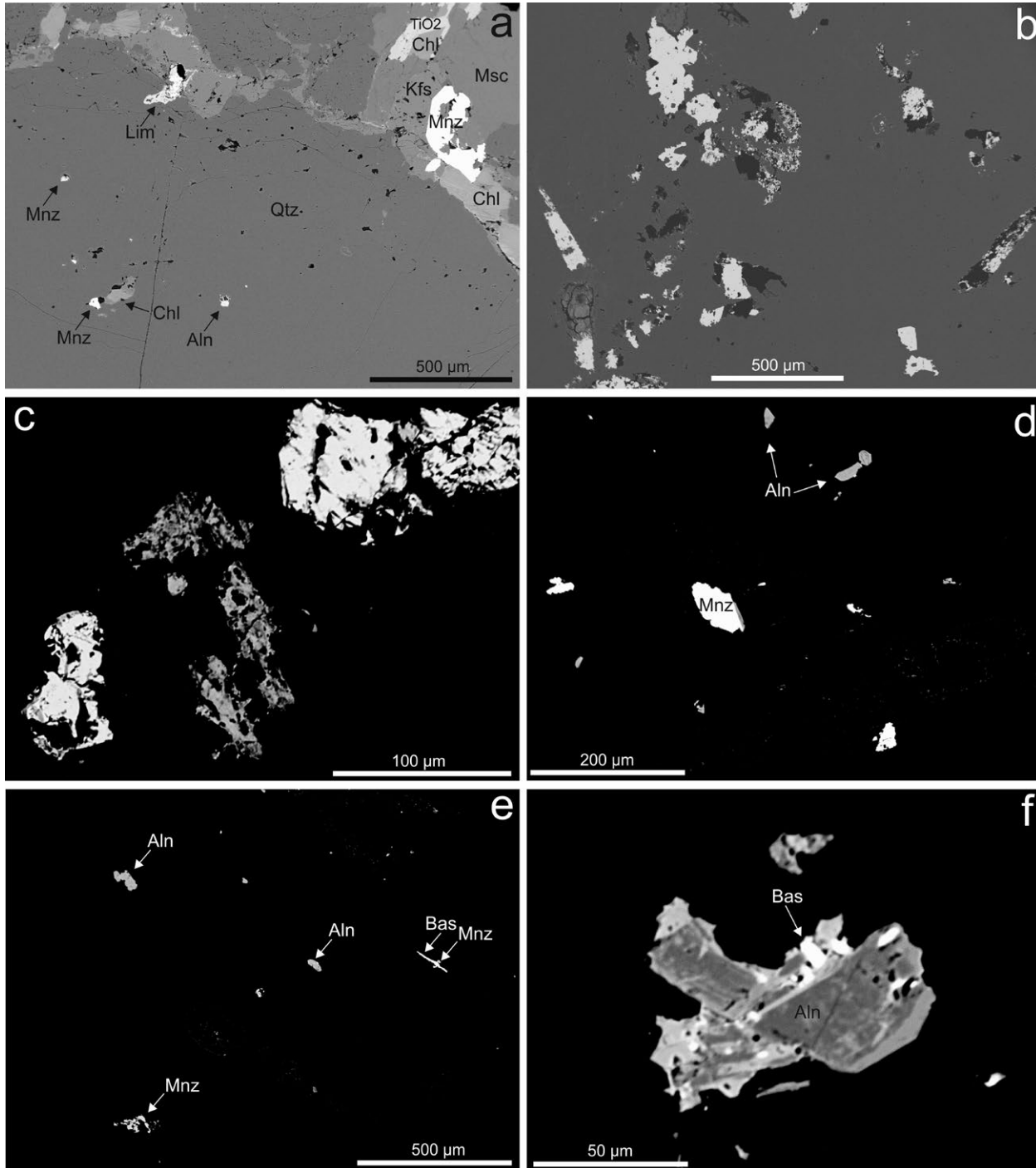


Obr. 6 Variace v chemickém složení světlé slídy z alpské žíly s chloritem. Diagram převzat z práce Maydagán et al. (2016), hraniční meze pro illit byly aktualizovány podle Riedera et al. (1998).

ženými analytickými sumami (89.2 - 92.7 hm. %; tab. 4).

Chondritem normalizované distribuce prvků vzácných zemin se vyznačují podobným průběhem jako v případě koexistujících monazitů, s výjimkou Eu anomálií (obr. 8). V případě analýz z tmavších (v obraze BSE) zón lze v rámci jedné a téže analýzy konstatovat větší rozkolísanost v obsazích REE se sudým a lichým atomovým číslem (cik-cak efekt). Stupeň frakcionace REE je srov-

natelný v allanitech z obou studovaných mineralizací (žíla s chloritem: $La_N/Sm_N = 2.62 - 4.61$; žíla s pyritem: $La_N/Sm_N = 2.04 - 4.98$). Ce anomálie v allanitech z obou vzorků buď chybí nebo je nevýrazná ($Ce/Ce^* = 0.89 - 1.39$). Eu anomálie má v obou vzorcích variabilní charakter: v allanitech z alpské žíly s chloritem má většina analýz výraznou negativní Eu anomálii ($Eu/Eu^* \leq 0.45$) a jen jedna analýza ukázala zřetelnou pozitivní Eu anomálii ($Eu/$



Obr. 7 Minerální asociace a vývin REE minerálů ze studovaných hydrotermálních žil na BSE snímcích. a - zrna monazitu (Mnz) a allanitu (Aln) uzavíraná v křemenu alpské žíly s chloritem. V horní části snímku je již zachycena okolní rula, obsahující též zrna monazitu. b - hojná, zčásti značně porézní zrna monazitu uzavíraná v křemenu křemenné žíly s pyritem. c - dva typy monazitu (světlejší, tmavší) v bezprostředním sousedství, z křemenné žíly s pyritem. d - koexistence zrn allanitu a monazitu v křemenu křemen-pyritové žíly. e - koexistence zrn allanitu a monazitu v křemenu křemen-pyritové žíly. Zrna monazitu v pravé části snímku je protínáno krátkou žilkou tvořenou bastnäsitem (Bas). f - zonální zrna allanitu, obsahující drobné automorfní krystaly bastnäsitu, v křemenné žíle s pyritem. Všechny snímky Z. Dolníček a J. Ulmanová.

Tabulka 3 Příklady chemického složení monazitu z Vrbčan. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na základ 4 atomů kyslíku. ŽP - křemenná žíla s pyritem, ŽCH - žíla s chloritem, a - alterovaná fáze.

An. č. pozice	1 ŽP	2 ŽP	3 ŽP	4 ŽP	5-a ŽP	6-a ŽP	7-a ŽP	8-a ŽP	9 ŽCH	10 ŽCH	11 ŽCH	12 rula	13 rula	14 rula
SO ₃	0.00	0.00	0.00	0.16	0.60	0.44	0.63	0.74	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P ₂ O ₅	29.85	29.50	29.75	29.33	28.11	28.10	29.26	27.20	23.39	28.04	28.22	30.04	29.98	30.28
As ₂ O ₅	0.00	0.99	0.00	0.00	0.00	0.19	0.00	0.56	0.00	0.22	0.26	0.00	0.00	0.27
SiO ₂	0.38	0.11	0.16	0.36	0.00	0.32	0.00	0.81	0.97	3.50	0.28	0.39	0.12	0.00
ThO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.22	0.00	0.33	2.01	1.24	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00	0.19	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00
Y ₂ O ₃	0.18	0.44	0.22	0.24	0.76	1.09	0.87	0.69	0.16	0.37	0.72	0.71	0.70	0.36
La ₂ O ₃	16.45	16.37	16.04	15.56	13.49	14.30	13.00	13.25	14.98	13.35	16.60	15.21	15.07	16.63
Ce ₂ O ₃	32.10	32.20	32.42	32.57	29.31	28.32	26.67	27.84	31.24	28.35	30.65	30.99	30.82	31.77
Pr ₂ O ₃	3.81	3.28	3.63	3.49	3.42	3.10	3.55	3.38	3.18	3.10	2.98	3.46	3.93	3.58
Nd ₂ O ₃	12.64	12.88	13.42	13.20	12.89	12.41	14.71	13.44	12.41	11.54	13.09	13.16	13.25	12.06
Sm ₂ O ₃	2.49	2.63	2.50	2.32	2.84	2.59	3.21	2.69	2.48	2.24	2.51	2.84	3.21	2.66
Eu ₂ O ₃	0.26	0.34	0.19	0.09	0.12	0.19	0.08	0.20	0.24	0.25	0.33	0.45	0.31	0.41
Gd ₂ O ₃	1.49	1.47	1.46	1.23	1.55	1.59	2.38	1.79	1.24	1.37	1.50	2.10	1.85	1.93
Dy ₂ O ₃	0.00	0.49	0.00	0.00	0.63	0.00	0.63	0.31	0.47	0.69	0.52	0.69	0.76	0.53
Tb ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.31	0.00	0.00	0.00	0.00	0.28	0.00	0.00
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.10	0.00	0.16	0.00	0.00
CaO	0.09	0.00	0.11	0.56	2.18	2.72	2.52	2.92	0.19	0.52	0.60	0.06	0.07	0.12
SrO	0.00	0.00	0.00	0.61	1.25	0.72	0.79	0.40	0.00	0.00	0.27	0.00	0.00	0.00
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.00	0.10	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.19	0.00	0.22	0.00	0.29	0.00	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00
Celkem	99.74	100.70	99.90	99.89	97.46	96.49	98.88	96.96	93.23	95.36	98.65	100.54	100.07	100.60
S ⁶⁺	0.000	0.000	0.000	0.005	0.018	0.013	0.018	0.022	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
P ⁵⁺	0.992	0.977	0.992	0.974	0.956	0.953	0.967	0.918	0.888	0.933	0.963	0.989	0.996	0.998
As ⁵⁺	0.000	0.020	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.012	0.000	0.005	0.005	0.000	0.000	0.005
Si ⁴⁺	0.015	0.004	0.006	0.014	0.000	0.013	0.000	0.032	0.044	0.137	0.011	0.015	0.005	0.000
subtot.	1.007	1.002	0.998	0.993	0.974	0.983	0.986	0.984	0.934	1.075	0.980	1.005	1.001	1.004
Th ⁴⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.002	0.000	0.003	0.021	0.011	0.000	0.000	0.000	0.000
Al ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.008	0.000	0.000	0.000	0.009	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000
Y ³⁺	0.004	0.009	0.005	0.005	0.016	0.023	0.018	0.015	0.004	0.008	0.015	0.015	0.015	0.007
La ³⁺	0.238	0.236	0.233	0.225	0.200	0.211	0.187	0.195	0.248	0.193	0.247	0.218	0.218	0.239
Ce ³⁺	0.461	0.461	0.468	0.468	0.431	0.415	0.381	0.406	0.513	0.408	0.452	0.441	0.443	0.453
Pr ³⁺	0.054	0.047	0.052	0.050	0.050	0.045	0.051	0.049	0.052	0.044	0.044	0.049	0.056	0.051
Nd ³⁺	0.177	0.180	0.189	0.185	0.185	0.178	0.205	0.191	0.199	0.162	0.188	0.183	0.186	0.168
Sm ³⁺	0.034	0.035	0.034	0.031	0.039	0.036	0.043	0.037	0.038	0.030	0.035	0.038	0.043	0.036
Eu ³⁺	0.003	0.005	0.003	0.001	0.002	0.003	0.001	0.003	0.004	0.003	0.005	0.006	0.004	0.005
Gd ³⁺	0.019	0.019	0.019	0.016	0.021	0.021	0.031	0.024	0.018	0.018	0.020	0.027	0.024	0.025
Dy ³⁺	0.000	0.006	0.000	0.000	0.008	0.000	0.008	0.004	0.007	0.009	0.007	0.009	0.010	0.007
Tb ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000
Mg ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.006	0.000	0.009	0.000	0.000
Ca ²⁺	0.004	0.000	0.005	0.024	0.094	0.117	0.105	0.125	0.009	0.022	0.026	0.003	0.003	0.005
Sr ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.014	0.029	0.017	0.018	0.009	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000
Mn ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.004	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.006	0.000	0.007	0.000	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000
Na ⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.012	0.000	0.000	0.000	0.009	0.000	0.000	0.000
subtot.	0.995	0.999	1.006	1.027	1.079	1.074	1.068	1.076	1.123	0.931	1.054	1.001	1.001	0.995
Catsum	2.002	2.000	2.005	2.020	2.053	2.057	2.054	2.060	2.057	2.006	2.034	2.006	2.002	1.999
La _N /Sm _N	4.09	3.85	3.97	4.15	2.94	3.41	2.50	3.05	3.74	3.69	4.09	3.31	2.90	3.87
Eu/Eu*	0.41	0.52	0.30	0.16	0.17	0.28	0.09	0.28	0.42	0.43	0.52	0.56	0.39	0.55
Ce/Ce*	0.97	1.05	1.02	1.06	1.04	1.02	0.94	1.00	1.09	1.06	1.05	1.02	0.96	0.99

Tabulka 4 Příklady chemického složení allanitu z Vrbčan. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na základ 12.5 atomů kyslíku. Rozpočet celkového železa stanoveného mikrosondou byl proveden na Catsum = 8.000. a - alterovaná fáze, ŽP - křemenná žíla s pyritem, ŽCH - žíla s chloritem, REY - REE + Y.

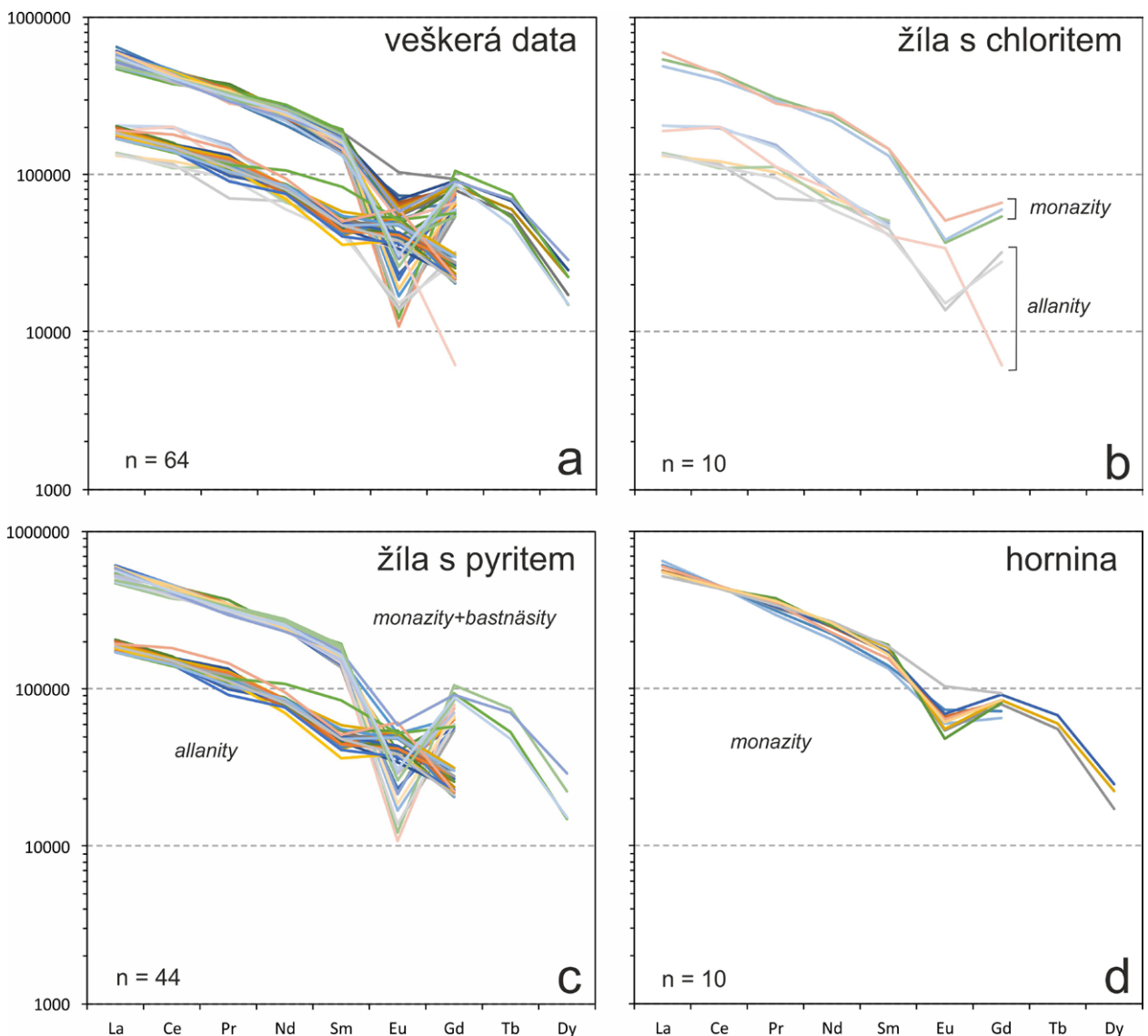
An. č. pozice	1 ŽCH	2 ŽCH	3 ŽCH	4-a ŽCH	5-a ŽCH	6-a ŽCH	7 ŽP	8 ŽP	9 ŽP	10 ŽP	11 ŽP	12-a ŽP	13-a ŽP	14-a ŽP
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.50	0.00	0.00	0.00	0.26	0.00	0.15
As ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.39	0.00	0.00	0.00	0.52	0.00	0.00
SiO ₂	29.75	29.49	31.46	34.39	35.41	34.36	31.09	30.11	30.90	31.31	30.50	31.75	31.48	30.26
ZrO ₂							0.00	0.40	0.00	0.51	0.00	0.00	0.72	0.00
ThO ₂	0.23	0.00	0.43	0.60	1.09	0.92	0.00	0.00	0.00	0.00	0.24	0.51	0.68	0.36
Al ₂ O ₃	16.08	16.32	20.22	19.27	17.55	18.02	18.76	17.95	17.99	18.27	18.68	19.15	19.30	15.64
Mn ₂ O ₃	0.99	0.95	0.49	0.60	0.63	0.59	0.64	0.35	0.39	0.60	0.49	0.27	0.38	0.00
Fe ₂ O ₃	0.74	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	1.22	0.00	1.68	0.00	1.68	0.00	0.00	0.20
Y ₂ O ₃	0.00	0.14	1.24	1.22	1.18	1.22	0.35	0.17	0.88	0.54	0.00	0.00	0.00	0.35
La ₂ O ₃	5.64	5.72	3.80	3.74	3.77	3.65	4.80	5.71	5.57	5.07	4.75	5.16	4.99	4.75
Ce ₂ O ₃	13.91	14.21	7.82	7.86	8.22	8.53	10.10	11.34	10.88	10.37	10.02	10.67	10.05	9.86
Pr ₂ O ₃	1.61	1.56	1.17	1.00	0.73	1.07	1.29	1.10	1.19	1.06	1.11	1.16	1.16	1.22
Nd ₂ O ₃	4.00	4.17	3.50	3.20	3.56	3.78	4.47	4.14	4.06	4.56	4.52	4.29	3.71	5.69
Sm ₂ O ₃	0.84	0.81	0.88	0.71	0.78	0.86	0.88	0.78	0.73	0.82	0.82	0.82	0.62	1.44
Eu ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.10	0.09	0.00	0.26	0.28	0.34	0.32	0.32	0.25	0.25	0.34
Gd ₂ O ₃	0.22	0.31	0.68	0.63	0.73	0.71	0.69	0.47	0.47	0.63	0.69	0.48	0.51	1.31
Dy ₂ O ₃	0.00	0.00	0.36	0.00	0.00	0.46								
MgO	0.00	0.00	0.15	0.14	0.07	0.10	0.24	0.00	0.07	0.32	0.23	0.00	0.00	0.00
CaO	8.38	8.45	12.08	12.08	10.82	11.39	10.66	10.26	10.35	10.53	9.75	8.00	7.69	9.02
FeO	12.06	12.18	9.42	7.15	6.08	6.48	9.45	10.82	9.17	10.26	8.19	8.19	7.72	12.19
Na ₂ O	0.22	0.00	0.00	0.00	0.16	0.00	0.35	0.00	0.45	0.00	0.71	0.36	0.00	0.24
Celkem	94.68	94.30	93.74	92.69	90.87	92.14	95.48	94.77	95.12	95.17	92.70	91.84	89.26	93.02
P ⁵⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.019	0.042	0.000	0.000	0.000	0.022	0.000	0.013
As ⁵⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020	0.000	0.000	0.000	0.027	0.000	0.000
Si ⁴⁺	3.009	2.999	2.993	3.225	3.387	3.285	2.978	2.952	3.003	3.027	3.002	3.117	3.152	3.086
Zr ⁴⁺							0.000	0.019	0.000	0.024	0.000	0.000	0.035	0.000
Th ⁴⁺	0.005	0.000	0.009	0.013	0.024	0.020	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.011	0.015	0.008
Al ³⁺	1.917	1.957	2.268	2.130	1.979	2.031	2.118	2.075	2.061	2.082	2.167	2.216	2.278	1.880
Mn ³⁺	0.076	0.073	0.035	0.043	0.046	0.043	0.047	0.026	0.029	0.044	0.037	0.020	0.029	0.000
Fe ³⁺	0.056	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.088	0.000	0.123	0.000	0.124	0.000	0.000	0.015
Y ³⁺	0.000	0.008	0.063	0.061	0.060	0.062	0.018	0.009	0.046	0.028	0.000	0.000	0.000	0.019
La ³⁺	0.210	0.215	0.133	0.129	0.133	0.129	0.170	0.207	0.200	0.181	0.172	0.187	0.184	0.179
Ce ³⁺	0.515	0.529	0.272	0.270	0.288	0.299	0.354	0.407	0.387	0.367	0.361	0.383	0.368	0.368
Pr ³⁺	0.059	0.058	0.041	0.034	0.025	0.037	0.045	0.039	0.042	0.037	0.040	0.041	0.042	0.045
Nd ³⁺	0.144	0.151	0.119	0.107	0.122	0.129	0.153	0.145	0.141	0.157	0.159	0.150	0.133	0.207
Sm ³⁺	0.029	0.028	0.029	0.023	0.026	0.028	0.029	0.026	0.024	0.027	0.028	0.028	0.021	0.051
Eu ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.003	0.003	0.000	0.009	0.009	0.011	0.011	0.011	0.008	0.009	0.012
Gd ³⁺	0.007	0.010	0.021	0.020	0.023	0.023	0.022	0.015	0.015	0.020	0.023	0.016	0.017	0.044
Dy ³⁺	0.000	0.000	0.011	0.000	0.000	0.014								
Mg ²⁺	0.000	0.000	0.021	0.020	0.010	0.014	0.034	0.000	0.010	0.046	0.034	0.000	0.000	0.000
Ca ²⁺	0.908	0.921	1.231	1.214	1.109	1.167	1.094	1.078	1.078	1.091	1.028	0.841	0.825	0.986
Fe ²⁺	1.020	1.036	0.750	0.561	0.486	0.518	0.757	0.887	0.745	0.830	0.674	0.672	0.647	1.040
Na ⁺	0.043	0.000	0.000	0.000	0.030	0.000	0.065	0.000	0.085	0.000	0.135	0.069	0.000	0.047
Catsum	8.000	7.986	8.000	7.852	7.751	7.798	8.000	7.957	8.000	7.972	8.000	7.809	7.756	8.000
REY ^{tot}	0.966	1.000	0.689	0.647	0.680	0.721	0.799	0.858	0.866	0.828	0.793	0.814	0.775	0.925
La _N /Sm _N	4.15	4.37	2.67	3.26	2.99	2.62	3.37	4.53	4.72	3.82	3.58	3.89	4.98	2.04
Eu/Eu*	<0.49	<0.42	<0.27	0.45	0.36	<0.27	1.01	1.40	1.76	1.35	1.29	1.21	1.35	0.75
Ce/Ce*	1.11	1.14	0.89	0.97	1.19	1.04	0.97	1.09	1.01	1.07	1.05	1.05	1.00	0.98

$Eu^* = 2.13$; obr. 8b), zatímco v allanitech z křemenné žíly s pyritem má většina analýz pozitivní Eu anomálii ($Eu/Eu^* = 1.17 - 1.81$) a jen ojedinělé jsou analýzy s negativní Eu anomálií ($Eu/Eu^* \leq 0.75$; obr. 8c). Rozdílné Eu anomálie byly zjištěny i v různých místech téhož zrna.

Bastnäsit je vzácnou akcesorií v křemenné žíle s pyritem. Byl nalezen pouze dvakrát, pokaždé v jiné paragenetické situaci. V prvním případě šlo o krátkou neprůběžnou žílečku, protínající drobné zrno monazitu a sousedící křemen (obr. 7e). Druhý výskyt je představován automorfně omezenými krystaly o maximální velikosti 5 μm uzavíranými v zonálním allanitu (obr. 7f). Oba výskyty se poněkud liší i chemickým složením: zatímco žilka je tvořena bastnäsitem-(Ce) (0.53 - 0.65 *apfu* F), krystaly uzavřené v allanitu patří hydroxybastnäsitu-(Ce) (0.32 *apfu* F; tab. 5). Další aspekty jejich chemismu se však shodují. Chondritem normalizované distribuce prvků vzácných zemin se kryjí se vzory monazitů (obr. 8c), stejně jako stupeň frakcionace REE ($La_N/Sm_N = 2.67 - 3.68$). Shodnými znaky je i absence Ce anomálie ($Ce/Ce^* = 0.93 - 1.04$) a přítomnost negativní Eu anomálie ($Eu/Eu^* = <0.10 - 0.47$; tab. 5).

Diskuse

Porovnání získaných výsledků s publikovanými údaji ukazuje, že se chemické složení chloritů z alpských žil z Vrbčan pohybuje v poměrně úzkém intervalu. V empirickém diagramu Liarda (1988) padají průměrné body chemismu chloritů z Vrbčan do pole felsických hornin (obr. 5b). Podobně úzký rozsah chemismu mají chlority z alpských žil v amfibolitech od Libodřic u Kolína (obr. 5a,b), naopak chlority z několika paragenetických typů alpských žil zastižených v amfibolitech lomu Markovice mají velmi variabilní chemické složení (obr. 5a,b) - a to přesto, že jde u obou lokalit o výskyty situované ve shodném litologickém prostředí téže geologické jednotky. V porovnání s žilami v amfibolitech lze ve vrbčanských chloritech konstatovat vyšší průměrný obsah Al^{tot} i ^{iv}Al , což může souviset buď s topominerálním vlivem horninového prostředí (vyšší obsah Al v rulách než v amfibolitech) nebo s vyšší teplotou vzniku. Zatímco v markovických chloritech poskytla aplikace chloritové termometrie založené na obsahu ^{iv}Al s kalibrací podle Cathelineau (1988) u nejvyšše temperovaných alpských žil typu I teploty maximál-



Obr. 8 Chondritem normalizované distribuce prvků vzácných zemin v REE minerálech z Vrbčan. a - všechna naměřená data. b - alpská žíla s chloritem. c - křemenná žíla s pyritem. d - okolní hornina.

ně 338 °C (Dolníček, Ulmanová 2019), chlority z Vrbčan mají nejvyšší teploty až 383 °C (tab. 1, obr. 10). Výrazně nižší vypočítané teploty (minimum 142 °C) byly na zájmové lokalitě (na rozdíl od Markovic) prakticky vždy zjištěny jen v chloritech obsahujících významnější příměs slídkové komponenty (tab. 1, obr. 10). Tyto nízké hodnoty jsou tedy artefaktem vyššího obsahu Si ve slídě a proto nemají žádný geologický význam. Zcela shodné rysy chemismu chloritů z vrbčanské alpské žíly a z okolní ruly (tab. 1, obr.

Tabulka 5 Chemické složení bastnäsitu ze žíly s pyritem z Vrbčan. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na základ 1.5 atomů kyslíku.

An. č.	1	2	3	4
P ₂ O ₅	0.00	0.23	0.28	0.84
As ₂ O ₅	0.00	0.69	1.39	0.96
SiO ₂	0.00	0.82	0.79	2.01
ThO ₂	0.00	0.24	0.24	0.40
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.35	1.16
Y ₂ O ₃	0.83	1.50	0.92	0.94
La ₂ O ₃	16.48	16.06	15.58	13.51
Ce ₂ O ₃	29.76	28.69	29.67	29.56
Pr ₂ O ₃	3.58	3.09	3.31	3.44
Nd ₂ O ₃	12.72	12.13	13.19	14.18
Sm ₂ O ₃	2.77	2.93	2.81	3.13
Eu ₂ O ₃	0.00	0.38	0.20	0.17
Gd ₂ O ₃	1.70	2.09	2.01	1.91
Dy ₂ O ₃	0.56	0.81	0.43	0.53
Tb ₂ O ₃	0.00	0.29	0.20	0.00
MgO	0.15	0.11	0.13	0.00
CaO	0.41	1.75	0.52	1.84
SrO	0.29	0.30	0.00	0.00
FeO	0.00	0.00	0.00	0.74
Na ₂ O	0.00	0.11	0.75	0.00
F	5.24	5.46	4.90	3.26
O=F	-2.21	-2.30	-2.06	-1.37
Celkem	72.28	75.39	75.61	77.21
P ⁵⁺	0.000	0.007	0.008	0.022
As ⁵⁺	0.000	0.013	0.025	0.015
Si ⁴⁺	0.000	0.029	0.027	0.062
Th ⁴⁺	0.000	0.002	0.002	0.003
Al ³⁺	0.000	0.000	0.014	0.042
Y ³⁺	0.017	0.028	0.017	0.015
La ³⁺	0.238	0.208	0.198	0.153
Ce ³⁺	0.427	0.368	0.374	0.333
Pr ³⁺	0.051	0.039	0.042	0.039
Nd ³⁺	0.178	0.152	0.162	0.156
Sm ³⁺	0.037	0.035	0.033	0.033
Eu ³⁺	0.000	0.005	0.002	0.002
Gd ³⁺	0.022	0.024	0.023	0.019
Dy ³⁺	0.007	0.009	0.005	0.005
Tb ³⁺	0.000	0.003	0.002	0.000
Mg ²⁺	0.009	0.006	0.007	0.000
Ca ²⁺	0.017	0.066	0.019	0.061
Sr ²⁺	0.007	0.006	0.000	0.000
Fe ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.019
Na ⁺	0.000	0.007	0.050	0.000
F ⁻	0.649	0.605	0.533	0.317
Catsum	1.011	1.008	1.010	0.980
La _N /Sm _N	3.68	3.39	3.43	2.67
Eu/Eu*	<0.10	0.47	0.26	0.21
Ce/Ce*	0.93	0.98	0.99	1.04

5 a 10) nasvědčují vzniku horninového chloritu v průběhu hydrotermální aktivity související se vznikem studovaných alpských žil s chloritem.

Zajímavé jsou REE minerály ve studovaných mineralizacích. Jejich samotný výskyt není až tak překvapivý - jak z alpských žil, tak z rudních žil (zejména výše teplotních) jsou monazity a/nebo allanity v akcesorickém množství občas popisovány (přehledně viz např. Schandl, Gorton 2004; Gieré, Sorensen 2004; z našich výskytů např. Novotný, Zimák 2000; Zimák, Novotný 2002; Mastíková 2011; Dolníček et al. 2018, 2019). Z oblasti kutnohorského krystalinika sice zatím nebyly podle našich znalostí žádné výskyt REE minerálů z alpských či jiných hydrotermálních žil v literatuře popsány, to ovšem vzhledem k naprosto minimální prozkoumanosti zdejších mineralizací moderními technikami neznamená, že zde opravdu nejsou. Na naší studované lokalitě je pozoruhodné kvantitativní zastoupení REE fází, které hlavně v případě monazitu z křemenné žíly s pyritem přesahuje rámec běžného akcesorického výskytu v hydrotermální žíle, dále texturní a paragenetické vztahy, a také chemické složení jednotlivých fází.

Charakter výskytu, tvar, omezení i chemismus monazitu a allanitu jsou v zásadě shodné pro obě studované žilné mineralizace, můžeme proto předpokládat, že tyto minerály společně s hostitelským křemenem vznikaly společně během téže minerogenetické události (respektive událostí). Vzhledem k tomu, že v křemenné žíle s pyritem chybějí oba parageneticky starší fylosilikáty, lze uvažovat o poněkud pozdějším otevření pukliny, v níž tato žíla vznikla. V oblasti kutnohorského krystalinika byl vícefázový proces otvírání žil doložen na lokalitě Markovice u Čáslavi, kde bylo popsáno pět typů alpských žil, lišících se minerální asociací, chemismem chloritů i teplotami vzniku (Dolníček, Ulmanová 2018b, 2019). Celková sukcese vzniku hydrotermálních výplní žil by na studované lokalitě tedy byla následující: muskovit - chlorit - křemen s inkluzemi REE minerálů - sulfidy. Nejistá je paragenetická pozice K-živce, který žilkovitě protíná křemen, ale není jasný jeho vztah k sulfidickým minerálům.

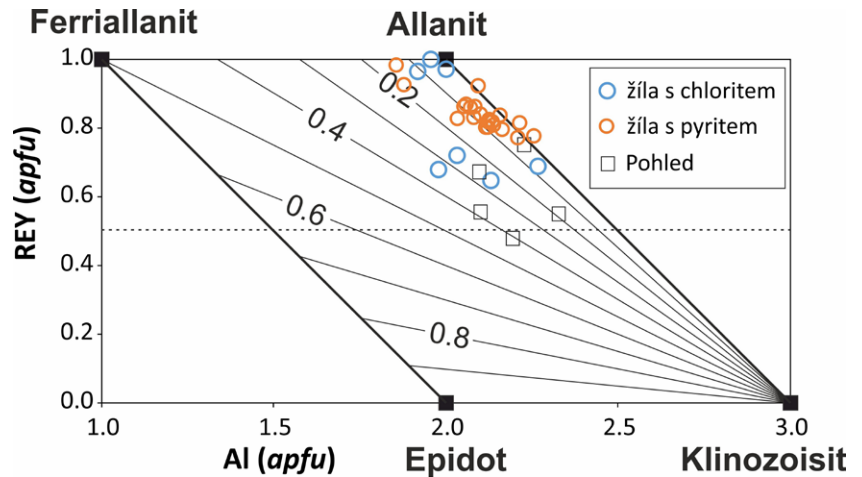
Chemické složení monazitu je velmi jednotné nejen na obou studovaných žilách, ale i v okolní hornině přiléhající k alpské žíle. V tomto případě se dokonale shodují dokonce i detaily typu velikosti Eu anomálie (obr. 8). Nelze tedy vyloučit, že i monazit v hornině mohl vzniknout - podobně jako chlorit - během hydrotermální aktivity související se vznikem žilné výplně. Nasvědčovat by tomu mohlo i vlastní krystalové omezení horninového monazitu směrem do alpské žíly (obr. 7a), tj. ve směru předpokládaného přínosu jeho stavebních komponent.

Chemické složení vrbčanského monazitu dobře odpovídá monazitům hydrotermálního původu, zejména pokud jde o velmi nízké obsahy Th (srov. Zhu, O'Nions 1999; Schandl, Gorton 2004; Taylor 2015). V porovnání s dalšími výskyt hydrotermálních monazitů (obr. 11) lze konstatovat jednak malý rozptyl hodnot La_N/Sm_N, jednak nízké hodnoty tohoto poměru (obr. 11). Tato zjištění nasvědčují nízkému stupni frakcionace REE, zapříčiněnému patrně nízkým obsahem silných REE-komplexujících ligandů (F⁻, OH⁻, CO₃²⁻) v matečných fluidech (Wood 1990; Bau, Möller 1992). Negativní Eu anomálie buď odráží signaturu matečných fluid, nebo její přítomnost nasvědčuje relativně vyšším teplotám krystalizace (nad cca 200 °C za předpokladu působení hydrotermálních fluid s obvyklým složením) a/nebo redukčním podmínkám prostředí (srov. Bau 1991; Bau, Möller 1992).

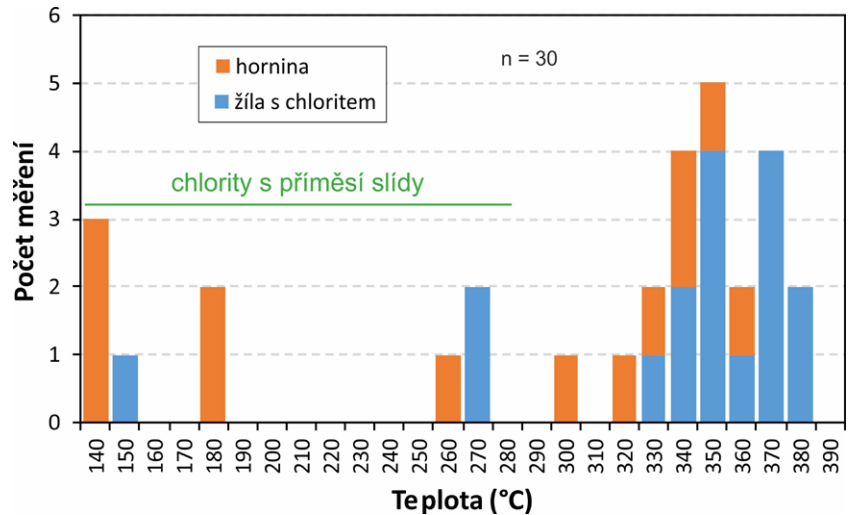
Bastnäsit krystalizoval po monazitu (jeho žilkovitý agregát zrna monazitu protíná) a před allanitem (jeho automorfní krystaly jsou allanitem uzavírány). Stupeň frakcionace REE a velikost negativní Eu anomálie se v bastnäsitu shodují s monazitem, lze tedy předpokládat, že se teplota, Eh a obsah REE-komplexujících ligandů v matečném roztoku pravděpodobně výrazně nezměnily. Hypoteticky můžeme tedy uvažovat, že krystalizace bastnäsitu mohla být vyvolána například snížením koncentrace fosforu ve fluidech či nárůstem aktivity CO_2 .

Následný vznik allanitu byl doprovázen již výraznějšími změnami ve složení fluid. Zatímco oba parageneticky starší REE minerály se vyznačují velmi nízkými atomovými poměry Ca/REE (monazit: zpravidla <0.02 , bastnäsit: $0.02 - 0.08$), allanit má tento poměr mezi 0.92 a 1.87 . To nasvědčuje zvýšení obsahu Ca v matečných fluidech (srov. Filip et al. 2002; Čopjaková et al. 2011). Příklad od případu velice proměnlivá (pozitivní i negativní) Eu anomálie nasvědčuje buď relativnímu nárůstu Eh matečných fluid (v porovnání s monazitem), nebo poklesu teploty na úroveň, při níž docházelo k termochemické oxidaci Eu^{2+} na Eu^{3+} (cca 200°C za předpokladu působení hydrotermálních fluid s obvyklým složením; srov. Sverjensky 1984; Bau, Möller 1992; Lee et al. 2003). S ohledem na skutečnost, že studované allanity obsahují jen minimální množství Fe^{3+} (srov. tab. 4 a obr. 9), je v daném případě pravděpodobnější druhá z obou zmiňovaných možností.

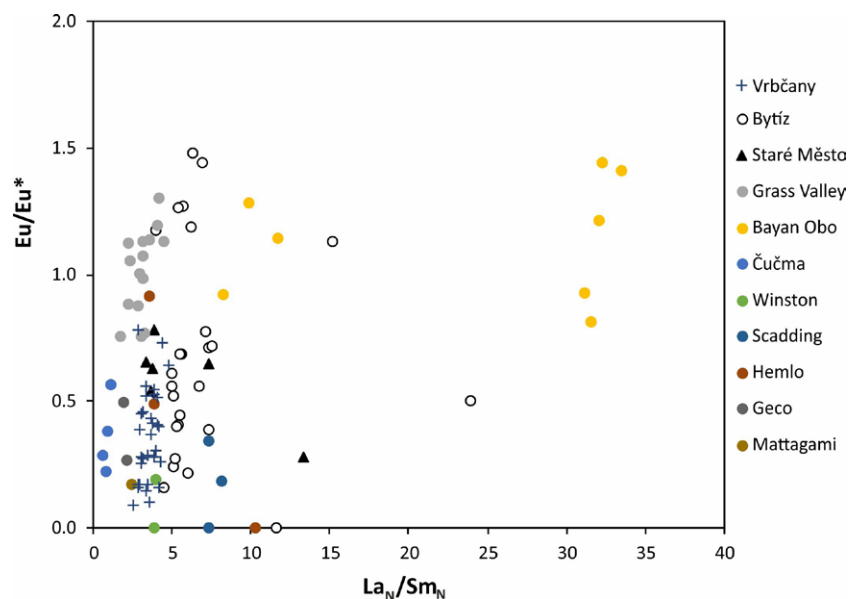
Zajímavým fenoménem jsou také projevy alterace obou hlavních REE minerálů. Jejich vliv je indikován sníženými analytickými sumami, horší stechiometrií empirického vzorce (Čopjaková, Škoda 2006) a případně i přítomností dalších příměsí a eventuálně i vyšší porozitou postižených zrn. V případě monazitu lze uvažovat o dvou fázích alterace. V první fázi lze předpokládat alteraci působením mladších hydrotermálních fluid, které se vedle částečného rozpouštění projevovalo i penetrativní alterací chemismu nerozpuštěných reliktních monazitu, doprovázenou vstupem „cizích“ kationtů a aniontů (Sr, Ca, S) a pravděpodobně i hydratací takto postižených zrn. Nelze vyloučit, že takto vzniklé pseudomorfozy mohou být tvořeny rhabdofánem, jeho přítomnost však nelze na základě získaných chemických dat považovat za spolehlivě doloženou, neboť



Obr. 9 Pozice analyzovaných allanitů z Vrbčan v diagramu REE+Y vs. Al (Petřík et al. 1995; Gieré, Sorensen 2004). Tenké izoliny indikují hodnotu poměru $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$. Pro srovnání jsou vynesena i data hydrotermálních allanitů z alpské žíly z lomu Pohled (Mastíková 2011).



Obr. 10 Histogram teplot vzniku chloritů z Vrbčan, vypočítaných pomocí chloritového termometru podle Cathelineau (1988).



Obr. 11 La_N/Sm_N versus Eu/Eu^* diagram pro monazity z Vrbčan v porovnání s dalšími vybranými výskyty hydrotermálních monazitů. Srovnávací data byla převzata z prací Zhu, O'Nions (1999); Schandl, Gorton 2004; Števková et al. (2014); Taylor (2015) a Dolníček et al. (2018, 2019).

všechny naměřené WDS analýzy alterovaných monazitů mají na rhabdofán příliš vysoké analytické sumy. Bohužel daný problém nepomohla osvětlit ani aplikace Ramanovy spektrometrie, poskytnuvší jen vysoké fluorescenční pozadí. Druhá fáze alterace monazitu mohla souviset se značným supergenním postižením pyritu v hostitelské křemenné žíle, kdy lze předpokládat další rozpouštění monazitu působením silně kyselých pórových zvětrávacích vod (srov. Oelkers, Poitrasson 2002). V případě allanitu mohla hrát roli vedle mladších hydrotermálních alterací i metamiktizace (Gieré, Sorensen 2004), čemuž nasvědčuje skutečnost, že všechny naměřené analýzy allanitů se zvýšeným obsahem Th mají horší stechiometrii i analytické sumy. Z tohoto pohledu se jako hraniční na dané lokalitě jeví koncentrace ThO_2 kolem 0.4 hm. % (~0.02 apfu Th).

V typomorfní klasifikaci alpských žil (Bernard 1981; Fišera 2000) lze s ohledem na charakter hostitelského horninového prostředí (migmatizované ruly) i paragenetickou situaci studovaných mineralizací usuzovat, že jde o alpské žíly typu A, charakterizované nízkým uplatněním Ca. Obecně se u alpských žil a jim podobných mineralizací předpokládá, že jejich látkový zdroj byl v hostitelském horninovém prostředí, z něhož byly prvky potřebné pro vznik hydrotermálních minerálů mobilizovány metamorfními roztoky (Bernard 1981; Fišera 2000, aj.). V tomto kontextu je na místě upozornit na tři kontroverzní indicie související s námi studovanými mineralizacemi a lokalitou: (1) Jak již bylo zmíněno výše, krystalizace allanitu vyžadovala zvýšenou koncentraci Ca ve fluidech. Orientační studium minerálů okolní horniny na mikrosondě ukázalo, že hostitelská hornina je skutečně velmi chudá vápníkem. Jediným minerálem, obsahujícím v podstatném množství Ca, je apatit, přítomný ve vysloveně akcesorickém množství. Plagioklas horniny odpovídá albitu. Je tedy otázkou, zda mohla být samotná okolní hornina dostatečným zdrojem vápníku. (2) V chloritech byly lokálně zjištěny značně zvýšené obsahy amonia (max. 1.17 hm. % $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, odpovídající 0.284 apfu NH_4), vázané s největší pravděpodobností ve slídové komponentě. S ohledem na skutečnost, že okolní horniny prodělaly velmi silnou metamorfózu, spojenou s jejich natavením, nelze předpokládat, že by NH_4 kationt mohl pocházet z hostitelské horniny, neboť NH_4 kationt „nepřežije“ metamorfní přeměnu slíd v K-živec (Bottrell et al. 1988; Wang et al. 2010, 2018). Pozdějšímu přínosu NH_4 kationtu „zvnějšku“ až během migrace mladší porce fluid jasně nasvědčuje i jeho úplná absence v muskovitu jakožto parageneticky nejstarší hydrotermální fázi studované alpské žíly s chloritem. (3) Zvýšené obsahy Co a Ni, zjištěné v pyritu z Vrbčan, rovněž nejsou příliš kompatibilní s obecnou geochemickou signaturou felsických hornin. V dané oblasti jsou tyto elementy naopak typické pro mineralizace situované v bazických a případně i ultrabazických horninách (srov. Dolníček, Ulmanová 2018a, 2018b, 2019). - Výše uvedené skutečnosti naznačují, že cirkulace matečných fluid, z nichž vrbčanské hydrotermální žíly vznikaly, měla více regionální charakter a zahrnovala i jiné horninové typy, než jen ty přítomné v prostoru zájmové lokality. Jak naznačuje přítomnost NH_4^+ kationtu v chloritu, přinejmenším v některých dílčích fázích hydrotermálního vývoje je navíc pravděpodobná i spoluúčast externě derivovaných fluid, pocházejících z mnohem méně metamorfovaných horninových sekvencí či dokonce pokryvných útvarů.

Závěr

V opuštěném lomu u Vrbčan byly nalezeny dva typy hydrotermálních žil s obsahem REE minerálů. Strmě ukloněné žíly protínají hostitelské migmatizované ruly přibližně kolmo k foliaci. Žíly alpského typu jsou tvořeny hlavně křemenem, chloritem (thuringit-chamosit) a muskovitem, zatímco druhý typ žil obsahuje hlavně křemen a pyrit, akcesoricky i chalkopyrit a K-živec. Chloritová termometrie indikuje teploty krystalizace parageneticky staršího chloritu mezi 380 a 330 °C. REE minerály (monazit, allanit a lokálně i bastnäsit) vtroušené v křemeni obou typů žil vykazují shodné texturní rysy i chemické složení. Všechny REE minerály mají malý rozsah frakcionace REE ($\text{La}_N/\text{Sm}_N = 2.04 - 4.98$), což nasvědčuje nízkým obsahům silných REE-komplexujících ligandů v matečných fluidech. Vývoj Eu anomálie REE fází (vždy negativní v případě starších monazitů a bastnäsitů, negativní i pozitivní v případě mladších allanitů) indikuje pokles teploty fluid během krystalizace na ~200 °C a/nebo nárůst Eh prostředí. Charakter obou studovaných mineralizací odpovídá alpským žilám typu A, charakterizovaným nízkým uplatněním vápníku. Hlavní zdroj minerálotvorných komponent lze spatřovat v okolních horninách. Nicméně jak indikuje chemické složení allanitu, chloritu a pyritu s obsahem „exotických“ komponent (Ca, NH_4 , Ni, Co), lze předpokládat cirkulaci matečných fluid v širším regionu i v rámci dalších horninových typů kutnohorského krystalinika a případně i pokryvných geologických formací. Vzhledem ke zvýšenému kvantitativnímu zastoupení REE minerálů (zejména monazitu), které přesahuje rámec běžného akcesorického výskytu, lze předpokládat během vzniku křemenné žíly s pyritem velmi příznivé podmínky pro mobilizaci REE a následnou krystalizaci REE minerálů. Mladší aktivita hydrotermálních a velmi pravděpodobně také supergenních fluid se projevila alterací a rozpouštěním části zrn REE minerálů.

Poděkování

Práce na článku byly finančně podpořeny Ministerstvem kultury ČR v rámci institucionálního financování výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2019-2023/1.II.a, 00023272). R. Čopjakové a P. Paulišovi děkujeme za recenzní připomínky, které pomohly zvýšit kvalitu rukopisu.

Literatura

- ANDERS E, GREVESSE N (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim Cosmochim Acta* 53: 197-214
- 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
- BAU M, MÖLLER P (1992) Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite. *Miner Petrol* 45: 231-246
- BAYLISS P (1975) Nomenclature of the trioctahedral chlorites. *Can Mineral* 13:178-180
- BERNARD JH (1981) Minerály alpských žil a jim podobných asociací. In: BERNARD JH, ČECH F, DÁVIDOVÁ Š, DUDEK A, FEDIUK F, HOVORKA D, KETTNER R, KODĚRA M, KOPECKÝ L, NĚMEC D, PADĚRA K, PETRÁNEK J, SEKANINA J, STANĚK J, ŠIMOVÁ M: *Mineralogie Československa*: 405-419. Academia Praha
- BOTTRELL SH, CARR LP, DUBESSY J (1988) A nitrogen-rich metamorphic fluid and coexisting minerals in slates from North Wales. *Mineral Mag* 52: 451-457

- CATHELINEAU M (1988) Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clay Miner* 23: 471-485
- ČOPJAKOVÁ R, NOVÁK M, FRANCÚ E (2011) Formation of authigenic monazite-(Ce) to monazite-(Nd) from Upper Carboniferous graywackes of the Drahany 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 Drahanské vrchoviny, jejich význam pro studium provenience klastického materiálu a procesů diagenese. *Acta Mus Moraviae, Sci Geol* 91: 105-127
- DOLNÍČEK Z, NEPEJCHAL M, KAPUSTA J, ULMANOVÁ J, FOJT B (2018) Primární zlatonosná mineralizace v Andělském údolí u Starého Města pod Sněžníkem. *Bull Mineral Petrolog* 26: 12-27
- DOLNÍČEK Z, ULMANOVÁ J (2018a) Texturně neobvyklá Cu sulfidická mineralizace a doprovodné minerály z alpské žíly od Markovic u Čáslavi. *Bull Mineral Petrolog* 26: 78-89
- DOLNÍČEK Z, ULMANOVÁ J (2018b) Revize sulfidické mineralizace z alpských žil od Markovic u Čáslavi (kutnohorské krystalinikum): minerální asociace a chemické složení. *Bull Mineral Petrolog* 26: 138-148
- DOLNÍČEK Z, ULMANOVÁ J (2019) Minerální asociace a chemické složení chloritů z alpských žil od Markovic u Čáslavi (kutnohorské krystalinikum). *Bull Mineral Petrolog* 27: 212-220
- DOLNÍČEK Z, ULMANOVÁ J, SEJKORA J, ŠKÁCHA P (2019) Nerudní minerály Au-Ag-Sb-Bi-Te mineralizace z ložiska Bytíz, příbramský rudní revír. Sborník abstraktů Otevřeného kongresu České geologické společnosti a Slovenskej geologickej spoločnosti, Beroun 3.-6. 9. 2019: 20
- FILIP J, HOUZAR S, SULOVSKÝ P (2002) Allanit a produkty jeho přeměny z pegmatitu a ze skarnu u Rešic, západní Morava. *Acta Mus Moraviae, Sci geol* 87: 87-101
- FÍŠERA M (1977) Geologie a petrografie kutnohorského krystalinika západně od Kolína. Výzk práce Ústř úst geol 16: 19-31
- FÍŠERA M (2000) Alpská parageneze - klasifikace, typy a naleziště v České republice. *Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha)* 8: 23-40
- GIERÉ R, SORENSSEN SS (2004) Allanite and other REE-rich epidote-group minerals. *Rev Mineral Geochem* 56: 431-493
- KOUTEK J (1933) Geologie posázavského krystalinika I. (Okolí Rataj n. Sáz.). *Věst Geol úst ČSR* 9: 319-331
- KRATOCHVÍL J (1964) Topografická mineralogie Čech VII (U-Ž). Nakladatelství ČSAV. Praha
- LEE SG, LEE DH, KIM Y, CHAE BG, KIM WY, WOO NCH (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
- LIARD J (1988) Chlorites: metamorphic petrology. In: Bailey SW (ed) *Hydrous phyllosilicates*. *Reviews in Mineralogy* 19: 405-447
- MASTIKOVÁ E (2011) Mineralogie a podmínky vzniku vybraných mineralizací v lomu Pohled (moldanubikum). MS, diplomová práce, PřF UP v Olomouci
- MAYDAGÁN L, FRANCHINI M, IMPICINI A, LENTZ D (2016) Phyllosilicates geochemistry and distribution in the Altar porphyry Cu-(Au) deposit, Andes Cordillera of San Juan, Argentina: Applications in exploration, geothermometry, and geometallurgy. *J Geoch Explor* 167: 83-109
- McLENNAN SM (1989) Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *Rev mineral* 21: 169-200
- MELKA K (1965) Návrh na klasifikaci chloritových minerálů. *Věst Ústř Úst geol* 40: 23-27
- NOVOTNÝ P, ZIMÁK J (2000) Thorit, monazit, allanit a další minerály z albitové žíly u Vernířovic (severní Morava). *Bull mineral-petrogr odd Nár muz v Praze* 8: 211-212
- OELKERS EH, POITRASSON F (2002) An experimental study of the dissolution stoichiometry and rates of a natural monazite as a function of temperature from 50 to 230 °C and pH from 1.5 to 10. *Chem Geol* 191: 73-87
- PETRIK I, BROSKA I, LIPKA J, SIMAN P (1995) Granitoid allanite-(Ce) substitution relations, redox conditions and REE distributions (on an example of I-type granitoids, Western Carpathians, Slovakia). *Geol Carpath* 46: 79-94
- 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
- RIEDER M, CAVAZZINI G, D'YAKONOV YS, KAMENETSKII VAF, GOTTARDI G, GUGGENHEIM S, KOVAL' PV, MUELLER G, NEIVA AMR, RADOSLOVICH EW, ROBERT JL, SASSI FP, TAKEDA H, WEISS Z, WONES DR (1998) Nomenclature of micas. *Canad Mineral* 36: 905-912
- SCHANDL ES, GORTON MP (2004) A textural and geochemical guide to the identification of hydrothermal monazite: criteria for selection of samples for dating epigenetic hydrothermal ore deposits. *Econ Geol* 99: 1027-1035
- SVERJENSKY DA (1984) Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth Planet Sci Lett* 67: 70-78
- SYNEK J, OLIVERIOVÁ D (1993) Terrane character of the north-east margin of the Moldanubian Zone: the Kutná Hora Crystalline Complex, Bohemian Massif. *Geol Rundsch* 82: 566-582
- ŠAMÁNKOVÁ M (2012) Mineralogické studium alpské parageneze z lomu u Libodřic. MS, dipl. práce, ÚGV PřF MU Brno
- ŠTEVKO 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
- TAYLOR RD (2015) Orogenic gold formation and tectonic evolution of the Grass Valley gold district and temporal correlations of gold deposits in California. MS, unpublished PhD thesis, Colorado School of Mines, Golden. 149 pp
- WANG KY, QING M, SUN FY (2010) Study on the geochemical characteristics of ore-forming fluids and genesis of Xiaoxinancha gold-copper deposit, Jilin Province. *Acta Petrol Sin* 26: 3727-3734
- WANG Y, WANG K, KONARE Y (2018) N2-rich fluid in the vein type Yangjingou scheelite deposit, Yanbian, NE China. *Sci Reports* 8, Article No. 5662
- WIEWIÓRA A, WEISS Z (1990) Crystallochemical classifications of phyllosilicates based on the unified system of projection of chemical composition: II. The chlorite group. *Clay Miner* 25: 83-92
- WOOD SA (1990) The aqueous geochemistry of rare earth elements and yttrium. 2. Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturated water pressure. *Chem Geol* 88: 99-125
- ZHU XK, O'NIONS RK (1999) Monazite chemical composition: some implications for monazite geochronology. *Contrib Mineral Petrol* 137: 351-363
- ZIEGLER V (1982) Mineralogie Kolínska. Informační zprávo-daj okresního aktivu státní ochrany přírody při odboru kultury ONV v Kolíně 4: 1-3
- ZIMÁK J, NOVOTNÝ P (2002) Minerály vzácných zemin na hydrotermálních žilách v kulmu Nížkého Jeseníku a Oderských vrchů. *Čas Slez Muz Opava (A)* 51: 179-182
- www1: www.geology.cz/svet-geologie/vylety/vylety/vychazka_VELKA_STRAZ_web.pdf (přístup z 16. 8. 2019)