

<https://doi.org/10.46861/bmp.29.297>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

REE minerály fenitů čistecko-jesenického masivu (Česká republika)

REE minerals of fenites from the Čistá-Jesenice Pluton (Czech Republic)

JAROMÍR TVRDÝ^{1,3)*}, ZDENĚK DOLNÍČEK²⁾, JANA ULMANOVÁ²⁾, ONDŘEJ KRÁTKÝ³⁾ A MICHAL NEKL³⁾¹⁾Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 267/2, 611 37 Brno;
*e-mail: tvrdy@get.cz²⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice³⁾G E T s.r.o., Perucká 11a, 120 00 Praha 2

TVRDÝ J, DOLNÍČEK Z, ULMANOVÁ J, KRÁTKÝ O, NEKL M (2021) REE minerály fenitů čistecko-jesenického masivu (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 29(2): 297-320 ISSN 2570-7337

Abstract

Alkaline metasomatites (fenites) originated by pervasive Na metasomatism of granitoids of the Čistá-Jesenice Pluton (belonging to the Teplá-Barrandian unit in the NW part of the Bohemian Massif) contain a rich association of REE-bearing minerals. The occurrence of REE carbonates (bastnäsite, parisite), monazite, rhabdophane, churchite, fergusonite and pyrochlore was found in relatively weakly altered rocks (typical fenites), whereas much richer assemblage was observed in rocks which underwent the strongest metasomatism (so called reomorphic cancrinite-nepheline syenites). Here, the mineral assemblage includes in addition to all above mentioned minerals also xenotime and REE silicates, including tritomite/melanocerite, allanite, perbøeite, gadolinite and a Mn-analogue of hingganite. A common mineral phase is zircon in these rocks, too. Cerium, yttrium, and to lesser extent also lanthanum are dominating cations in the studied REE phases. A total of 24 mineral species was identified, including three unnamed phases. In most of the studied phases, the level of fractionation of REEs is high, exceptionally even extreme. Chondrite-normalized REE patterns of some phases are characterized by a pronounced M-type tetrad effect. The results of microprobe analyses suggest that individual minerals originated during several episodes, characterized by different chemical composition of the mineral-forming medium (especially with contrasting concentrations of strong REE-complexing ligands and oxygen fugacity) and/or temperature. We did not find any significant differences in chemistry of individual minerals present in various rock types showing different levels of metasomatic alteration. The obtained data are consistent with hydrothermal origin of most (if not all) reported REE-bearing phases. The material source and genesis of the studied REE+Nb+Zr mineralization was in all probability associated with hydrothermal activity in the exocontact of a deep-seated hypothetical carbonatite intrusion, as was suggested already in earlier works dealing with these remarkable rocks.

Key words: REE minerals, allanite, perbøeite, monazite, bastnäsite, gadolinite, pyrochlore, fenite, Hürky, Čistá-Jesenice Pluton

Obdrženo 22. 10. 2021; přijato 14. 12. 2021

Úvod

Čistecko-jesenický masiv tvoří severovýchodním směrem protažené těleso v tepelsko-barrandienské jednotce (bohemiku) Českého masivu. Má plochu přes tisíc čtverečních kilometrů, z velké části je však překryt permokarbonskými a křídovými sedimenty a na povrch vystupuje pouze ve své jihozápadní části (obr. 1). Hlavní horninou je tzv. tiský granit, který nejspíše koncem kambria až začátkem ordovíku intrudoval do neoproterozoických fylitizovaných břidlic a drob. Tiský granit byl patrně během devonu proniknut oválným pněm čisteckého granodioritu a jeho žilným doprovodem. Počátkem karbonu byl exokontakt čisteckého pně tektonizován a postižen alkalickou metasomatózou s projevem molybdenitové a zirkoniové mineralizace se zvýšenými obsahy prvků vzácných zemin (Kopecký 1971; Kopecký et al. 1997; Klomínský et al. 2010). Tyto indicie byly důvodem zařazení čistecko-jesenického masivu mezi 17 lokalit výzkumného

projektu Technologické agentury České republiky nazvaného Analýza nových výskytů prvků vzácných zemin. V rámci projektu byly provedeny terénní práce spojené s odběrem vzorků, základní mineralogicko-geochemické analýzy a jejich vyhodnocení z hlediska ložiskového potenciálu (Tvrdý et al. 2021). U vybraných vzorků bylo následně studováno chemické složení minerálních fází s obsahem prvků vzácných zemin (REE, La-Lu) s cílem jejich identifikace a genetické interpretace. Výsledky tohoto studia jsou obsahem předložené práce.

Ložisková charakteristika

Křemenné polymetalické zrudnění s obsahem stříbra, olova a snad i zlata v okolí Hůrek (německy Bergwerk) bylo předmětem těžby patrně již ve středověku. Těžební aktivity ustaly nejspíše v 17. století, několik pozdějších pokusů o jejich obnovení proběhlo od konce 19. do poloviny 20. století. Práce se soustředily na cementační zónu,

jejíž hloubka nepřesáhla 30 m. Po těžbě se zachovala řada odvalů, pinek a tři zavalené štoly. Mocnost dlouze čočkovitých křemenných žil dosahuje 0.2 - 3 m. Hlavními sulfidickými minerály jsou pyrit, galenit, sfalerit, chalkopyrit, covellin, arzenopyrit, molybdenit, pyrrhotin, cosalit a také heyrovskýit, pro který jsou Hůrky typovou lokalitou (Klomínský 1962; Klomínský et al. 1971). Z druhotných minerálů jsou uváděny wulfenit, ferrimolybdit, jarosit a ryzí síra (Mrázek 1981; Žáček et al. 2008).

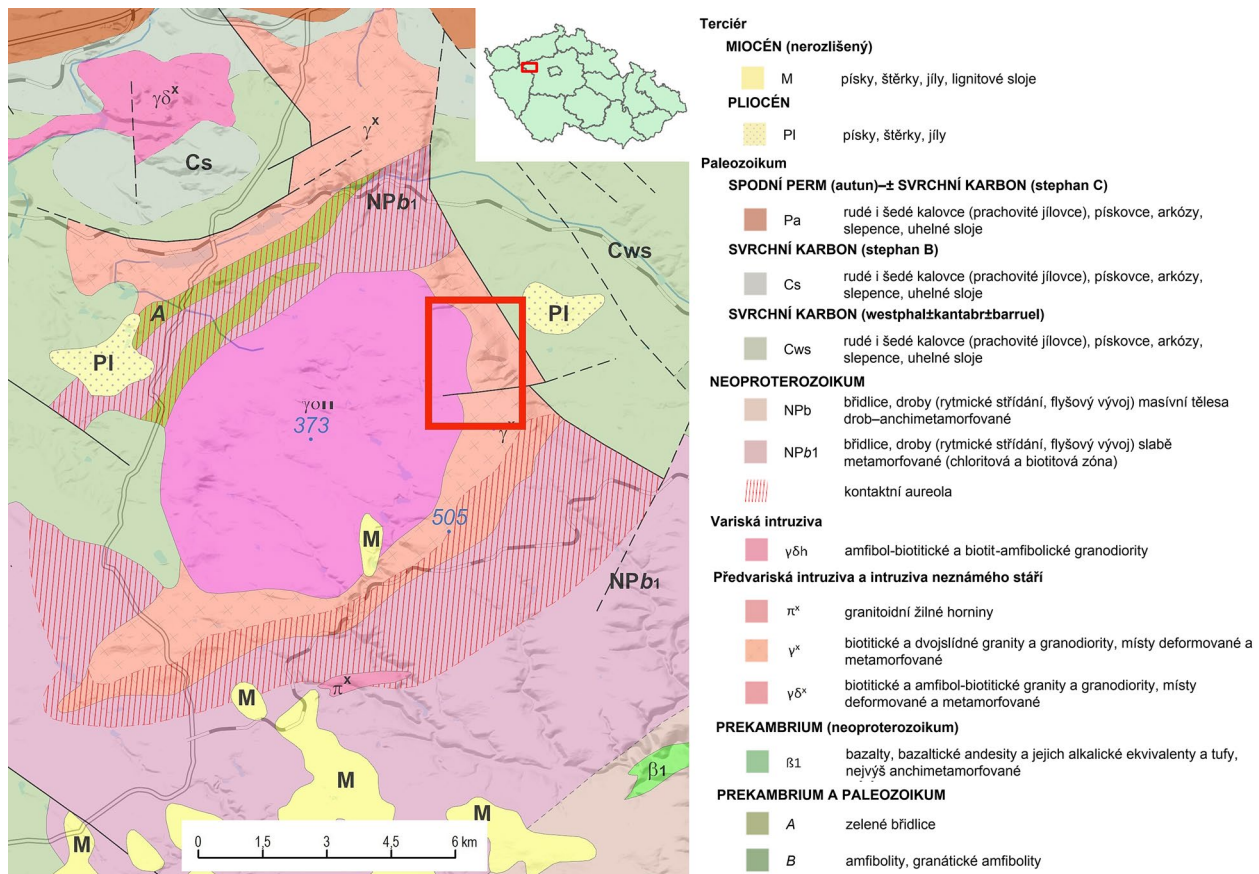
Molybdenitová mineralizace zjištěná Kopeckým (1971, 1982, 1985) byla ověřována intenzivním průzkumem v 80. letech (Chrt et al. 1985). Prostorově je vázána zejména na metasomatitický (fenitový) komplex, z menší části i na čistecký granodiorit a tiskou žulu. Rozlišeny byly tři hlavní typy Mo-zrudnění: (I) tělesa a zóny s impregnačně puklinovou molybdenitovou mineralizací v metasomatitech, (II) křemenné žíly se slabým polymetalickým zrudněním a (III) žilníky slabě polymetalických křemenných žilek a žil v granodioritu. Výpočet zásob byl proveden v pěti variantách, přičemž jako hlavní byly uvažovány dvě alternativy: pro masovou těžbu rudy s průměrným obsahem Mo 0.013 % a zásobami 69 695 tisíc tun a pro selektivní těžbu s 0.024 % Mo a zásobami 47 451 tisíc tun. Uvažován byl povrchový způsob dobývání a v obou variantách byly zásoby klasifikovány jako nebilanční. V současné době jsou zde Českou geologickou službou evidovány prognózní zdroje Hůrky-sever a Hůrky-střed.

Projevy uranové mineralizace v granitoidech čistecko-jesenického masivu uváděné Kopeckým (1983) jsou bez ložiskového významu.

Zirkoniová mineralizace představovaná zejména vtroušeným zirkonem byla sledována souběžně s prů-

zkumem na molybden. Má však odlišnou genezi i jiné prostorové rozmístění než mladší molybdenové zrudnění. Zirkon, eudialyt a pyrochlor se dle Kopeckého et al. (1980) vyskytují ve větších koncentracích v kankriniticko-nefelinických a muskoviticko-biotitických živcových metasomatitech, albititových metasomatitech a albititech. Tyto horniny se vyvinuly v mylonitizované zóně lemující intruzi čisteckého granodioritu v délce 1 500 m a šířce 300 - 700 m. Za zdroj metasomatizujících alkalických fluid je považováno hypotetické karbonatitové magma, utužené ve větší hloubce, a horniny jsou tudíž označovány jako fenity (např. Kopecký 1969; Kopecký et al. 1970). Zvýšený obsah zirkonu je obvykle provázen výskytem pyrochloru. Tento minerál tvoří žluté až červeně prosvítavé krystaly velikosti 0.02 - 0.05 mm, vzácně až 0.1 mm, uspořádané spolu se zirkonem v proužcích souhlasných s foliací (Kopecký et al. 1980). V horninách se zvýšeným obsahem zirkonia jsou uváděny příměsi Nb a Ta v setinách až tisícinách %. V prognóze vymezené Kopeckým et al. (1980) se počítá se 443 kt Zr při průměrném obsahu 0.1304 % (599 kt ZrO₂ při 0.232 %) a také s 12 kt Nb při průměrném obsahu 0.0047 %. Jemně vtroušenou fluoritovou mineralizací bez ekonomického významu uvádí Kopecký (1971) z tzv. II. stadia fenitizace granitů.

Žilná barytová mineralizace vázaná na tzv. kůzovskou tektonickou zónu protínající čistecko-jesenický masiv sz. od Čisté byla v minulosti ověřována ložiskovým průzkumem (Chrt et al. 1987b; Dobeš et al. 2018). Zhruba 1.5 km východně od obce Otěvěky byly zastíženy dvě paralelní barytové žíly o mocnosti 0.5 - 1.5 m, zrudněné v délce 500 - 600 m. Další výskyt barytu byl zjištěn u osady



Obr. 1 Geologická mapa jihozápadní části čistecko-jesenického masivu s vyznačením pozice lokality Hůrky (ČGS 2021).

Zátiší, asi 2 km západně od Čisté. Tvoří ho dvě rozvětvené čočkovité žíly o délce 250 m a mocnosti 0.5 - 4.0 m v okrajové facii silně kataklazovaného tiského granitu. Oba výskyty byly hodnoceny jako malá ložiska chemického barytu se zásobami 200 kt v tehdejší kategorii C2B a prognózním zdrojem 800 kt (Chrt et al. 1987b). V surovinovém informačním systému České geologické služby jsou vedeny jako nebilancované zdroje.

Nefelinické horniny byly jako energeticky úsporné suroviny orientačně hodnoceny v rámci průzkumu na molybden a následně v rámci samostatného projektu (Chrt et al. 1985, 1987a). Vhodnost leukokratických alkalicko-živcových granitů jako živcové suroviny řešil Franče (2006), který na lokalitě Holubí vrch východně od Čisté provedl ložiskový průzkum a vypočetl zásoby suroviny. Výskyt je nyní evidován jako prognózní zdroj Čistá-Holubí vrch.

V současné době není ve státní bilanci zásob vyhrazených nerostů v zájmovém území evidováno žádné ložisko nerostné suroviny.

Metodika

Z vybraných reprezentativních horninových vzorků byly zhotoveny nábrusy, které byly vakuově napařeny 30 nm mocnou vrstvou uhlíku a studovány na elektronové mikroskopie Cameca SX-100 (Národní muzeum, Praha). Na přístroji byly pořízeny snímky 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 kvantitativních analýzách jednotlivých minerálů byly použity následující podmínky: urychlovací napětí 15 kV, proud svazku 20 nA a průměr elektronového svazku mezi 0.7 a 3 μm . V REE fosfátech, karbonátech, gadolinu, tritomitu/melanoceritu a Mn-analogu hingganitu byly měřeny 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, v allanitech a perbøeitu 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 a v Nb-bohatých oxidických fázích obsahy všech REE, Al, As, Ba, Bi, Ca, F, Fe, K, Mg, Mn, Na, Nb, P, Pb, S, Sc, Si, Ta, Th, Ti, U, V, W, Y a Zr. Při analýzách byly použity následující standardy a analytické čáry: albit (NaK α), apatit (PK α), baryt (BaL α), Bi (BiM α), BN (NK α), celestin (SK α , SrL β), CePO₄ (CeL α), Cr₂O₃ (CrK α), CrTa₂O₆ (TaL α), Cs-sklo (CsL α), diopsid (MgK α), DyPO₄ (DyL β), ErPO₄ (ErL α), EuPO₄ (EuL α), GdPO₄ (GdL α), halit (ClK α), hematit (FeK α), Hf (HfM α), HoPO₄ (HoL β), chalkopyrit (CuK α), klinoklas (AsL α), LaPO₄ (LaL α), LiF (FK α), LuPO₄ (LuM β), Nb (NbL α), NdPO₄ (NdL β), Ni (NiK α), PrPO₄ (PrL β), Rb-Ge-sklo (RbL α), rodonit (MnK α), sanidin (KK α , AlK α), ScVO₄ (ScK α), scheelit (WL α), SmPO₄ (SmL α), TbPO₄ (TbL α), Th (ThM α), TiO₂ (TiK α), TmPO₄ (TmL α), UO₂ (UM α), V (VK α), vanadin (PbM α), wollastonit (CaK α), YbPO₄ (YbL α), YVO₄ (YL α), zirkon (SiK α , ZrL α). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou zahrnuty v tabulkách minerálních analýz, byly kvantitativně analyzovány, ale zjištěné obsahy byly pod detekčním limitem (většinou cca 0.03 - 0.1 hm. % pro jednotlivé prvky, pro těžší REE a Bi kolem 0.2 - 0.3 hm. %). Získaná data byla přepočítána na hm. % oxidů za použití PAP algoritmu (Pouchou, Pichoir 1985) s automatickou korekcí na koincidence La vs. Dy, Eu vs. Dy, F vs. Ce, Bi vs. Ce, Er vs. Tb, Eu vs. Pr, Tm vs. Sm, P vs. Y, Zr vs. P, Si vs. Ta a Th vs. U. U REE karbonátů byla data exportována s modelovým

automatickým dopočtem obsahu CO₂ do 100 hm. %. Obsahy REE byly normalizovány na C1 chondrit s využitím chondritických hodnot podle Anderse a Grevesseho (1989). Výpočet velikosti Ce, Eu a Yb anomálií byl proveden z chondritem normalizovaných hodnot podle vztahů prezentovaných např. McLennanem (1989), výpočet číselné hodnoty tetradového efektu pak podle Irbera (1999).

Studované vzorky

Identifikace a studium chemického složení minerálů REE bylo provedeno na pěti vzorcích reprezentujících základní horninové typy na lokalitě (obr. 2).

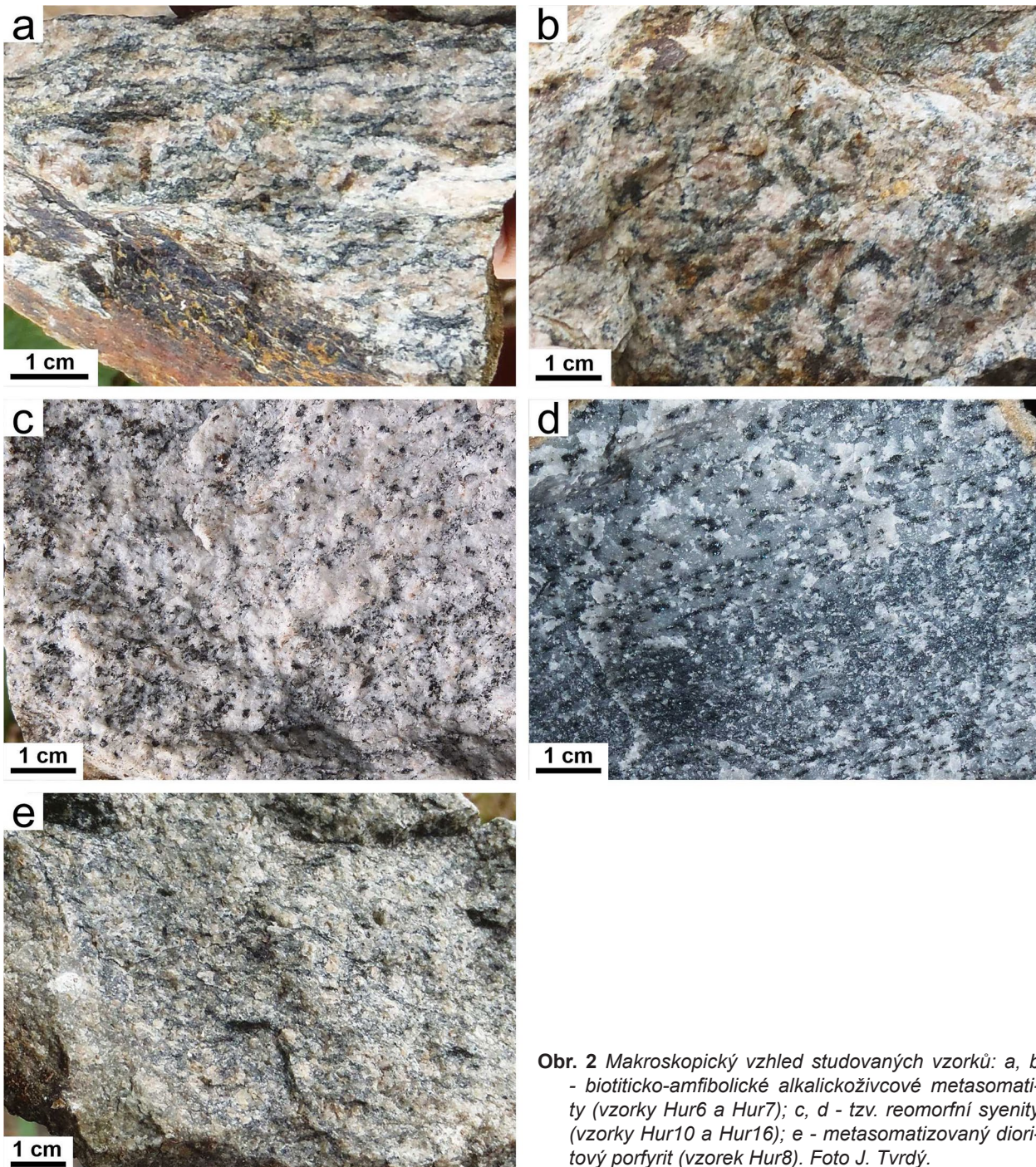
Vzorky Hur6 a Hur7 byly odebrány z odvalu průzkumné rýhy č. 1 (Kopecký et al. 1980). Jsou tvořeny biotiticko-amfibolickými alkalicko-živcovými metasomaty. Jde o zřetelně foliované, středně zrnité horniny šedorůžové barvy s výraznými, 1 - 2 cm velkými reliktními vyrostlými oranžového K-živce původní horniny. Makroskopicky vzdáleně připomínají okaté ortoryly. Podle archivních zpráv lze stupeň metasomatózy určit podle přeměny biotitu. V granodioritech z něho vznikl zpočátku obecný amfibol a později i augit a oba se dále postupně alkalizovaly. V granitech vznikaly přeměnou biotitu alkalické amfiboly a po nich pyroxeny egirín-augitového složení (např. Chrt et al. 1987a). U studovaných vzorků byla semikvantitativní rentgenovou difrakční analýzou zjištěna převaha albitu nad K-živcem a minimální obsah křemene (1 - 2 hm. %; Tvrdý et al. 2021). Nové chemické analýzy horninotvorných minerálů elektronovou mikroskopou přinesly zajímavé výsledky, které budou publikovány separátně; zde pro dokreslení uvádíme jejich souhrn. Tmavou slídu lze klasifikovat jako fluorem bohatý (0.54 - 0.72 *apfu*) a pravděpodobně i lithiem obohacený (vzhledem k vysokým obsahům Si) flogopit až annit s poměrem Mg/Fe = 0.81 až 1.26. Lokálně zvýšený obsah lithia v biotitu v řádu desetin až celých hm. % uvádí z Hůrek Kopecký et al. (1980). Přítomnost pyroxenu odpovídajícího převážně egirín-augitu s průměrným složením Di₂₀Hd₄₁Jhn₈Aeg₂₉Jd₂ svědčí o pokročilém stupni fenitizace studovaných vzorků. Amfiboly byly na základě petrografického studia dřívějšími autory považovány za sodné (arfvedsonit-eckermannit), nové chemické analýzy však ukazují na významný podíl vápníku a příslušnost k sodnovápenaté podskupině (alespoň pokud jde o zde studované vzorky). Bodové analýzy ve vzorku Hur6 odpovídají ferowinchitu s poměrem Fe³⁺/Fe²⁺ = 0.20 - 0.30, naproti tomu amfiboly ve vzorku Hur7 mají tento poměr 0.48 - 0.72 a lze je klasifikovat jako železitý ferowinchit až feriferowinchit, feriferobarroisit a ferikatoforit. Všechny tyto amfiboly jsou fluorem bohaté (0.43 - 0.72 *apfu* F). Z dalších horninotvorných nerostů byly identifikovány částečně martitizovaný magnetit, rutil, titanit, zirkon, fluorit a apatit. Zajímavostí je ojediněle zastížený, zinkem bohatý pyrofanit (Mn_{0.51}Zn_{0.27}Fe_{0.18})_{20.96}TiO₃. Významným minerálem thoria je silikát thorit (resp. huttonit), tvořící shluky globulárních agregátů o průměru do cca 25 μm zarůstající do egirín-augitu.

Vzorek Hur8 pocházející z téhož místa (rýha č. 1) je představován jemnozrnnou, špinavě šedozelenou horninou s růžovými okrouhlými zrny alkalických živců o velikosti 2 - 3 mm a částečně chloritizovaným amfibolem a biotitem. Rentgenometricky bylo v hornině zjištěno cca 18 % křemene, 63 % albitu, 11 % K-živce, 3 % amfibolu, 3 % biotitu a 2 % chloritu (Tvrdý et al. 2021). Podle vzhledu a minerálního složení jde nejspíše o chloritizovaný a albitizovaný biotit-amfibolický dioritový porfyr, popisovaný

Kopeckým et al. (1980). Amfibol na rozdíl od fenitizovaných granitů patří podle provedených chemických analýz do vápenaté podskupiny ^w(OH, F, Cl)-dominantních amfibolů, konkrétně fluorem bohatému ferohornblendu. Biotit podle chemické analýzy odpovídá annitu s poměrem Mg/Fe = 0.65 až 0.69 a obsahem 0.28 - 0.34 *apfu* F a pravděpodobně i menšího množství Li. Chlorit s poměrem Mg/Fe = 0.73 až 0.76, minimálním podílem Mn (0.04 - 0.05 *apfu*) a absencí Ca a K lze klasifikovat jako chamosit. Elektronovou mikrosondou byly dále detekovány titanit, ilmenit, baryt a zirkon.

Vzorky Hur10 (z materiálu průzkumné rýhy č. 1) a Hur16 (z rýhy č. 5) reprezentují drobně až středně zrnité, světlé, černě skvrnitě alkalickoživcové horniny syenitového charakteru. Podle dosavadních studií tyto horniny

vznikly v silně tektonizovaných zónách při natolik silné metasomatóze, že v některých případech došlo až k mobilizaci leukosomu a jeho utužení na horninu označovanou reomorfní syenit (Kopecký et al. 1980). I tyto horniny však obsahují reliktní živce dokazující jejich metasomtický původ (viz např. Chrt et al. 1987a). V případě studovaných vzorků jde podle semikvantitativní rentgenové difrakční analýzy o bezkřemenné horniny s obsahem přes 60 % albitu, kolem 20 % K-živce a až 6 % kankrinitu. Ve vzorku Hur16 bylo dále detekováno cca 7 % nefelínu a do 2 % kalcitu (Tvrký et al. 2021). V kationtové pozici kankrinitu bylo pomocí elektronové mikrosondy určeno průměrné zastoupení $(\text{Na}_{5.14}\text{Ca}_{1.18}\square_{1.68}\text{Sr}_{8.00})$. Novotvořená tmavá slída má zanedbatelný obsah fluoru a pravděpodobně i lithia a obsahuje 1.61 - 1.96 *apfu* Fe a odpoví-



Obr. 2 Makroskopický vzhled studovaných vzorků: a, b - biotiticko-amfibolické alkalickoživcové metasomaty (vzorky Hur6 a Hur7); c, d - tzv. reomorfní syenity (vzorky Hur10 a Hur16); e - metasomatizovaný dioritový porfyr (vzorek Hur8). Foto J. Tvrký.

dá klasifikačně annitu. Identifikovány byly dále muskovit, fluorapatit, zirkon, magnetit, böhmít a zeolity (analcim, natrolit). Poměrně často byl zjištěn thorit (resp. huttonit), který obvykle tvoří izolovaná zrna v polyminerálních agregátech REE-fází.

Minerální složení odpovídá údajům archivních zpráv, které navíc uvádějí eudialyt jako nehojnou akcesorii doprovázející zirkon (mj. Kopecký 1971; Chrt et al. 1987a).

Výskyt REE minerálů

Ve studovaných vzorcích byla zjištěna mineralogicky velmi pestrá asociace minerálů s obsahem REE, které spadají do skupiny silikátů, fosfátů, oxidů a karbonátů. Silikáty jsou zastoupeny allanitem, perbøeitem, tritomit/melanoceritem, gadolinitem a Mn-analogem hingganitu, oxidy pyrochlorem a fergusonitem, fosfáty monazitem, rabdofánem, xenotimem a churchitem a karbonáty bastnäsitem a parisitem. Distribuce REE minerálů je ve studovaných vzorcích velmi nerovnoměrná a jednotlivé horninové typy mají značně rozdílné asociace těchto fází (viz tabulka 1 a následný text).

Pro studované metasomatizované granity (vzorky Hur6 a Hur7) jsou charakteristickými nositeli REE fosforečnany - monazit, rabdofán a churchit. Ojediněle byly identifikovány oxidy fergusonit a pyrochlor, jejichž izolované agregáty o velikosti kolem desetin milimetru jsou doprovázeny zirkonem (obr. 3a). Monazit je přítomen ve formě protáhlých, nepravidelně konturovaných agregátů o velikosti i přes 1 mm. Často je zatlačován rabdofánem a ve většině případů jsou tyto fosfáty následně přeměněny na bastnäsit, případně parisit (obr. 3b-f) a churchit. Běžně se vyskytují i jemnozrnné submikroskopické směsi, tvořené patrně karbonáty a hydratovanými fosfáty Y a REE.

V chloritizované biotiticko-amfibolické křemen-živcové hornině (vzorek Hur8), kterou interpretujeme jako alterovaný granodioritový porfyrit, byly jako jediný nositel REE identifikovány karbonáty se složením blízkým parisitu a ojediněle i bastnäsitu. Tvoří nehojná, nepravidelně izometrická, relativně ostře ohraničená zrnka a jemnozrnné agregáty o velikosti až desítek mikrometrů, místy v doprovodu zirkonu.

Kankriniticko-nefelinické alkalicko-živcové metasomaty (vzorky Hur10 a Hur16), v literatuře označované jako reomorfní syenity, se vyznačují nejpestřejší asociací oxidů, silikátů, fosfátů a karbonátů REE, doprovázenou zirkonem a minerály thoria. Specifickou asociací představují silikáty prvků vzácných zemin, které byly zastíženy v obou studovaných vzorcích. Převažuje allanit, který místy srůstá s monazitem. Tyto fáze jsou zatlačovány bastnäsitem, zcela ojediněle i parisitem (obr. 4a-c). Velikost texturně složitých polyminerálních agregátů se zpravidla pohybuje v řádu desetin až jednotek milimetru. Méně často v nich byl identifikován také gadolinit, fáze složením blízká Mn-analogu hingganitu, thorit/huttonit a tritomit/melanocerit (obr. 4c-f, 5a-b). Gadolinit (ojediněle zonální v obraze BSE v důsledku substituce Y a Ce; obr. 5a) a Mn-analog hingganitu (obr. 5b) byly zastíženy nejčastěji v okrajových partiích agregátů. Ve vzorku Hur16 v některých menších polyminerálních agregátech gadolinit místy převažuje, ojediněle byl nalezen i jako hypidiomorfní krystal s pravouhlym průřezem o velikosti cca 60 μm , uzavíraný monazitem a thoritem/huttonitem. Xenomorfní zrna v BSE obraze nezonálního tritomitu/melanoceritu byla zaznamenána zejména ve vnitřních partiích polyminerálních agregátů REE silikátů (obr. 4d-f). Zajímavý je nálezc vzácného perbøeitu, zjištěného v obou vzorcích jako nepravidelné lišty o délce až desetin milimetru srůstající s allanitem (obr. 4e, 5c). Dalším charakteristickým minerálem je pyrochlor, který tvoří dobře omezené krystalky o velikosti desítek mikrometrů a jejich shluky, nejčastěji spolu se zirkonem. V BSE obraze je velmi často zřetelně oscilačně či skvrnitě zonální (obr. 4b, 5d). Bývá doprovázen fergusonitem tvořícím srůsty hypidiomorfních krystalů o velikosti maximálně desetin milimetru (obr. 5e). Z fosforečnanů převažuje monazit nad xenotimem (obr. 5f), který podléhá karbonatizaci méně ochotně. Oba fosfáty se nejčastěji vyskytují v asociaci s allanitem, zirkonem a thoritem/huttonitem. Idiomorfně omezený špačkovitý krystalek monazitu o velikosti 70 \times 30 μm byl zjištěn ve vzorku Hur16.

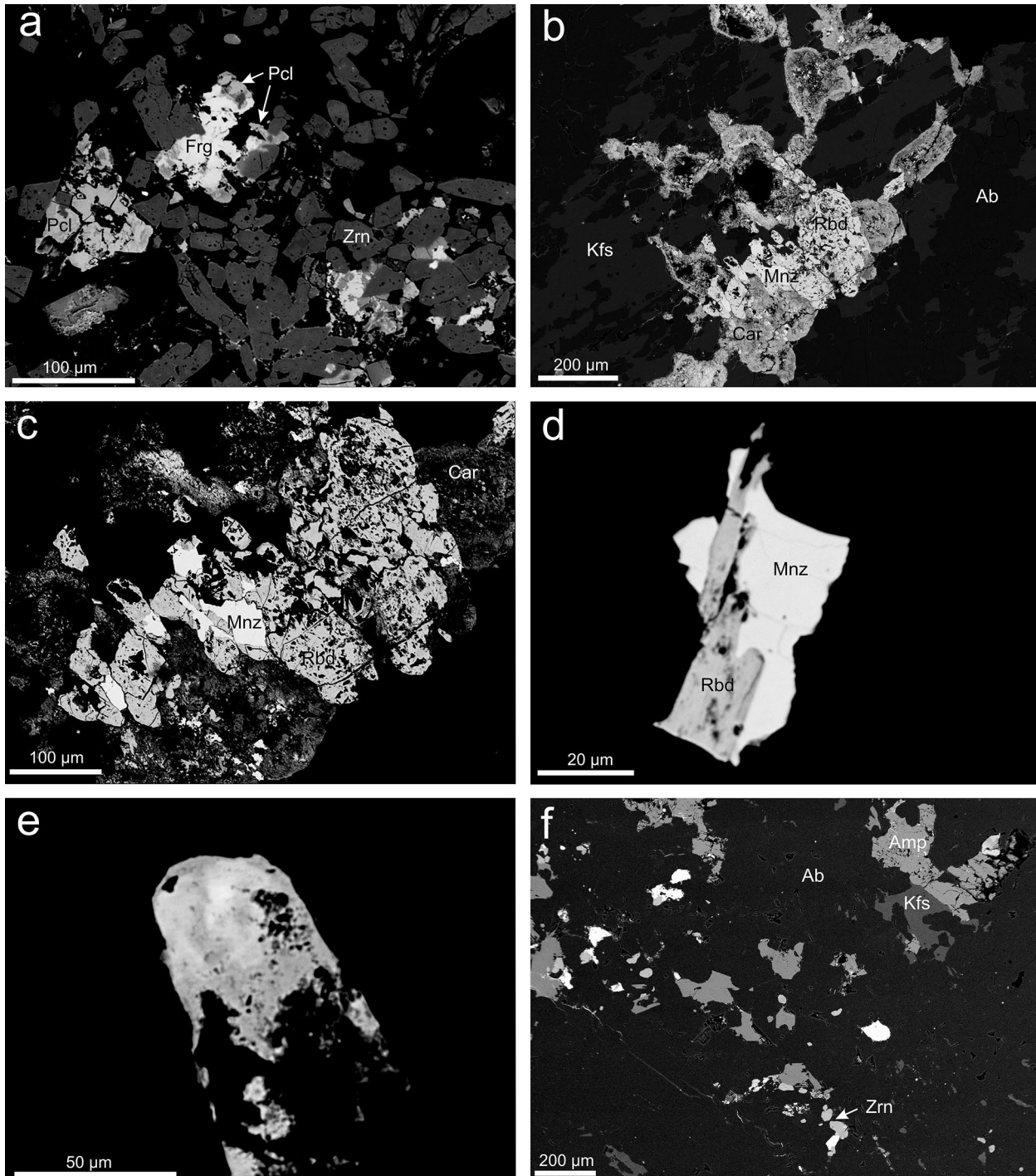
Tabulka 1 Minerální složení studovaných vzorků. Hvězdičkou jsou označeny fáze identifikované pouze semikvantitativní fázovou rtg. analýzou (Tvrdý et al. 2021)

Vzorek	REE minerály	ostatní fáze
Hur6	fergusonit-(Y), fluorkalciopyrochlor, F-chudý kalciopyrochlor, rabdofán-(Ce), rabdofán-(La)	albit, K-živec, egirín-augit, Na-Ca amfibol, titanit, zirkon, fluorit, apatit, křemen*, slídový minerál*
Hur7	monazit-(Ce), rabdofán-(Ce), churchit-(Y), parisit-(Ce), hydroxyloparisit-(Ce), bastnäsit-(Ce), bastnäsit-(Y), bastnäsit-(La), hydroxylobastnäsit-(Ce)	albit, K-živec, Li-bohatý biotit, Na-Ca amfibol, ilmenit, martitizovaný magnetit, egirín-augit, zirkon, rutil, křemen*
Hur8	hydroxylobastnäsit-(La), hydroxyloparisit-(Ce), parisit-(Ce), parisit-(La)	albit, K-živec, křemen, biotit, Ca-amfibol, chlorit, titanit, zirkon, rutil, křemen*, slídový minerál*
Hur10	fergusonit-(Y), fluorkalciopyrochlor, F-chudý kalciopyrochlor, monazit-(Ce), monazit-(La), churchit-(Y), xenotim-(Y), gadolinit-(Y), Mn-analog hingganitu-(Ce), perbøeit-(Ce), allanit-(Ce), bastnäsit-(La), hydroxylobastnäsit-(Ce), bastnäsit-(Ce)	albit, K-živec, kankrinit, biotit, muskovit, fluorapatit, martitizovaný magnetit, thorit/huttonit, zirkon, böhmít, Na-Ca zeolit
Hur16	monazit-(Ce), gadolinit-(Y), gadolinit-(Ce), tritomit/melanocerit-(Ce), tritomit/melanocerit-(Y), perbøeit-(Ce), allanit-(Ce), hydroxyloparisit-(Ce)	albit, K-živec, kankrinit, nefelín, biotit, fluorapatit, martitizovaný magnetit, thorit/huttonit, zirkon, Na-zeolit, kalcit*

Chemické složení REE minerálů

Monazit klasifikačně patří **monazitu-(Ce)**, který ve studovaných vzorcích zcela převažuje, a **monazitu-(La)**, zastoupenému pouze dvěma analýzami ve vzorku Hur10 (obr. 6a). Fosfor je pravidelně významněji zastupován Si, jehož obsahy dosahují až 0.26 *apfu* (báze přepočtu = 4 atomy O). Naproti tomu S a většinou i As zcela chybějí.

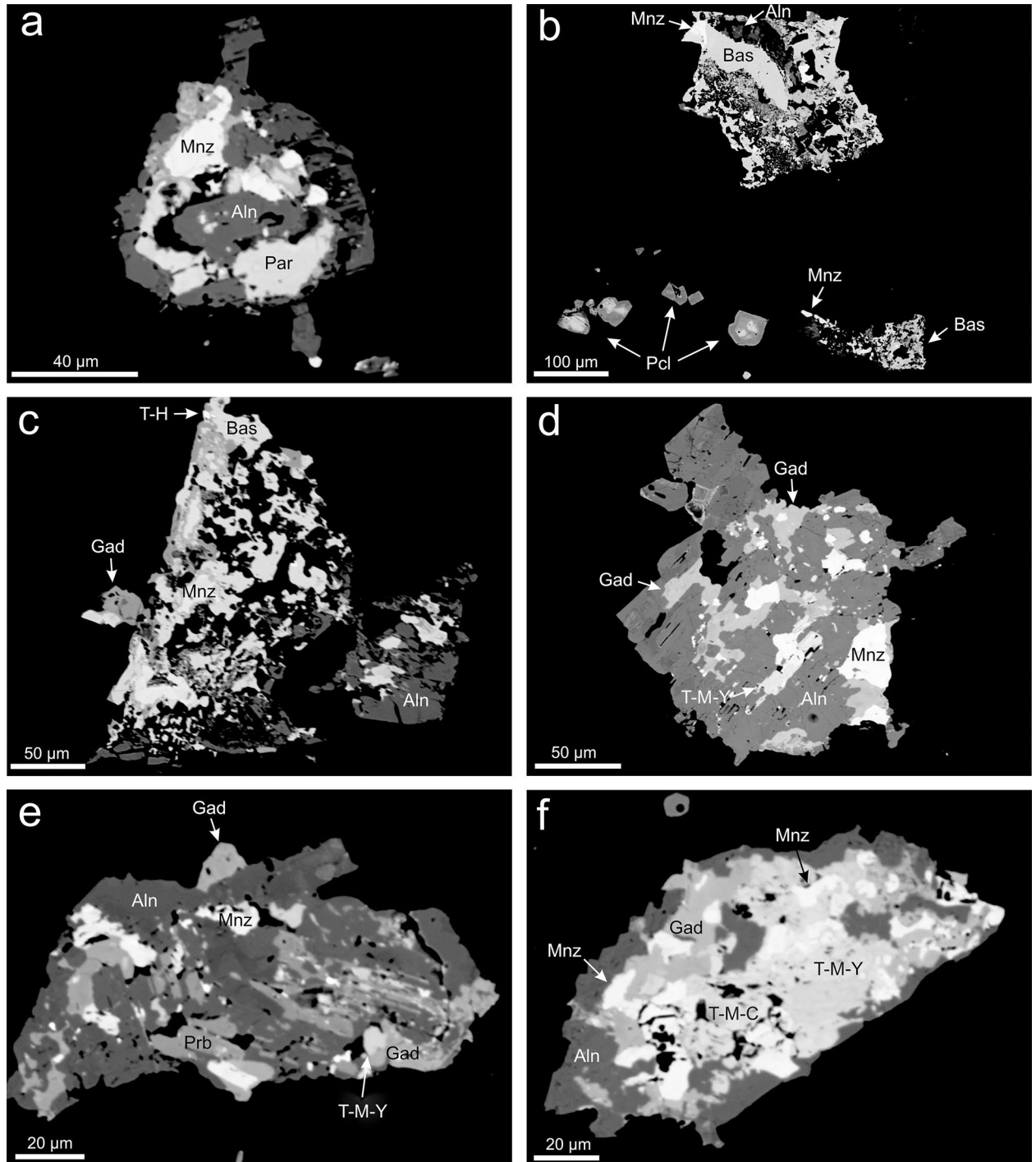
V kationtové části vzorce jsou LREE zastupovány pravidelně Th, jehož obsahy se pohybují mezi 0.004 a 0.226 *apfu* (tab. 2), a těsně korelují s obsahy Si ($r^2 = 0.94$). To svědčí o přítomnosti huttonitové komponenty ve studovaných monazitech (obr. 6b). Obsahy Ca jsou většinou velice nízké a ve většině získaných analýz nepřesahují 0.005 *apfu*, nasvědčující nepatrnému obsahu cheralitové komponenty (obr. 6b). Srovnatelně nízkých hodnot jako



Obr. 3 Vývin a minerální asociace REE minerálů ve fenitizovaných granitoidech na BSE snímcích: a - nepravidelná zrna fergusonitu (Frg), obrůstaná pyrochlorem (Pcl) v asociaci se zirkonem (Zrn), vzorek Hur6; b - reliktů monazitu (Mnz), uzavírané v rhabdofánu (Rbd). Oba fosfáty jsou silně zatlačeny kompozičně nehomogenními REE karbonáty s variabilní příměsí Si a Al (Car). Ab - albit, Kfs - K-živce; vzorek Hur7c; c - detail střední části snímku b; d - srůsty monazitu (Mnz) a rhabdofánu (Rbd), vzorek Hur7a; e - zonální agregát bastnäsitu, světlejší doména je extrémně Ce dominantní, zatímco tmavší partie obsahují vedle Ce i významná množství dalších REE, vzorek Hur7a; f - izolovaná zrna a agregáty REE karbonátů (bílé), uzavíraná v matrici tvořené albitem (Ab), K-živcem (Kfs), Na-Ca amfibolem (Amp) a zirkonem (Zrn), vzorek Hur6. Snímky Z. Dolníček a J. Ulmanová.

Ca dosahuje také Y (≤ 0.005 apfu) a Zr (≤ 0.008 apfu). Chondritem normalizované distribuce REE monazitů (obr. 7a) vykazují plynulý pokles od La směrem k těžším REE. Chondritem normalizovaný poměr La/Sm má široký rozsah hodnot mezi 7.84 a 40.1 (tab. 2). Eu anomálie je značně variabilní, u většiny vzorků slabě až silně pozitiv-

ní, u menší části negativní a u malé části získaných analýz chybí ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.41 - >2.84$). Ce anomálie není vyvinuta ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 1.05 - 1.22$), stejně jako tetradový efekt v oblasti první tetrády ($T_1 = 0.92 - 1.23$). Nebyly zjištěny žádné významné rozdíly v chemismu monazitu z fenitizovaných granitů (vzorek Hur7) a syenitům podobných me-

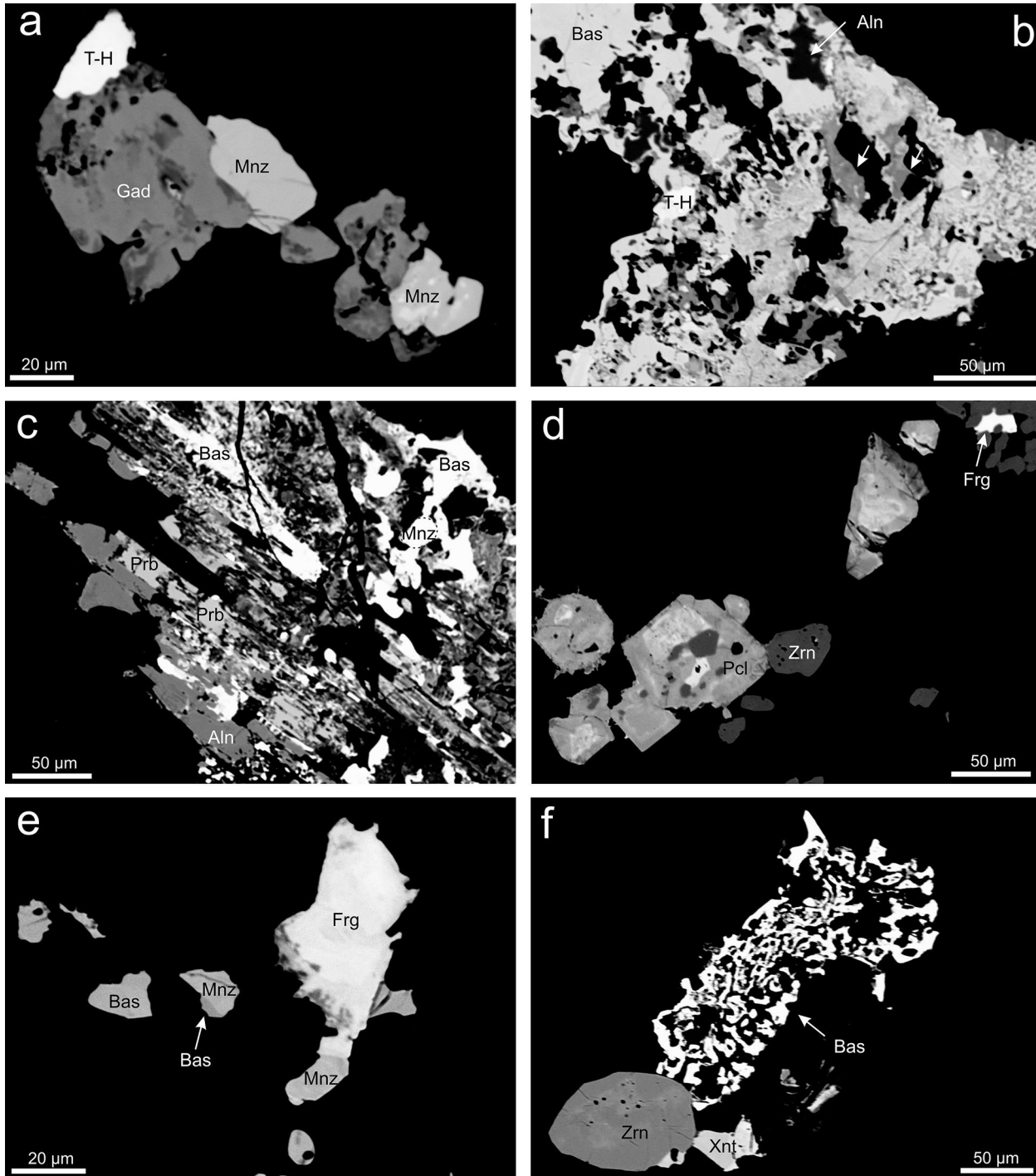


Obr. 4 Vývin a minerální asociace REE minerálů v reomorfických syenitech na BSE snímcích: a - krystal allanitu (Aln) obsahující „zónu“ se zrnny monazitu (Mnz) a parisitu (Par), vzorek Hur16; b - reliktů allanitu (Aln) a monazitu (Mnz) silně zatlačované porézním bastnäsitem (Bas), v sousedství zonálních krystalů pyrochloru (Pcl), vzorek Hur10; c - allanit (Aln), silně zatlačovaný bastnäsitem (Bas) uzavírajícím i zrno monazitu (Mnz) s tenkým tmavším lemem neurčeného Y-fosfátu. Gad - gadolinit, T-H - thorit/huttonit, vzorek Hur10; d - allanit (Aln) ve srůstech s nepravidelnými agregáty monazitu (Mnz), gadolinitu (Gad) a tritomitu/melanoceritu-(Y) (T-M-Y), vzorek Hur16; e - allanit (Aln) s inkluzemi perbøeitu (Prb), monazitu (Mnz), gadolinitu (Gad) a tritomitu/melanoceritu-(Y) (T-M-Y), vzorek Hur16; f - allanit (Aln) v asociaci s gadolinitem (Gad), REE-karbonátem (Car), tritomitem/melanoceritem-(Ce) (T-M-C) a tritomitem/melanoceritem-(Y) (T-M-Y), vzorek Hur16. Snímky Z. Dolníček a J. Ulmanová.

tasomatitů (reomorfních syenitů, vzorky Hur10 a Hur16).

Chemické složení rabdofánu se v řadě aspektů výrazně odlišuje od monazitu. Shoda je nicméně v tom, že klasifikačně patří rabdofány z Hůrek opět La- a Ce-dominantním členům (tab. 2, obr. 6a). **Rabdofán-(Ce)** se sice vyskytuje častěji, ale **rabdofán-(La)** je relativně mnohem hojnější než monazit-(La) - byl zastížen asi ve

čtvrtině získaných analýz rabdofánů. Rabdofán-(La) byl nalezen pouze ve vzorku Hur6, zatímco rabdofán-(Ce) je i v dalších vzorcích. Fosfor je v rabdofánech pravidelně zastupován S, jejíž obsahy se pohybují mezi 0.015 a 0.047 *apfu* (bezvodá báze přepočtu = 4 atomy O). V polovině analýz byly zaznamenány i malé obsahy As (≤ 0.006 *apfu*). Naproti tomu Si zcela chybí. V kationtové části



Obr. 5 Vývin a minerální asociace REE minerálů v reomorfních syenitech na BSE snímcích: a - zonální gadolinit (Gad, tmavší partie ve středu zrn odpovídají gadolinitu-(Y), světlejší okraje gadolinitu-(Ce)) v asociaci se zrny monazitu (Mnz) a thorit/huttonitu (T-H), vzorek Hur16; b - porézní bastnäsit (Bas) s nárůsty Mn-analogu hingganitu (šipky). Aln - allanit, T-H - thorit/huttonit; vzorek Hur10; c - korodovaný allanit (Aln) s líštami perbøeitu (Prb) a inkluzí monazitu (Mnz), zatlačovaný bastnäsitem (Bas), vzorek Hur10; d - zonální krystaly pyrochloru (Pcl) v asociaci se zirkonem (Zrn) a fergusonitem (Frg), vzorek Hur10; e - zrno fergusonitu (Frg) v asociaci s monazitem (Mnz) a bastnäsitem (Bas), vzorek Hur10; f - xenotim (Xnt) v asociaci se zirkonem (Zrn) a bastnäsitem (Bas), vzorek Hur10. Snímky Z. Dolníček a J. Ulmanová.

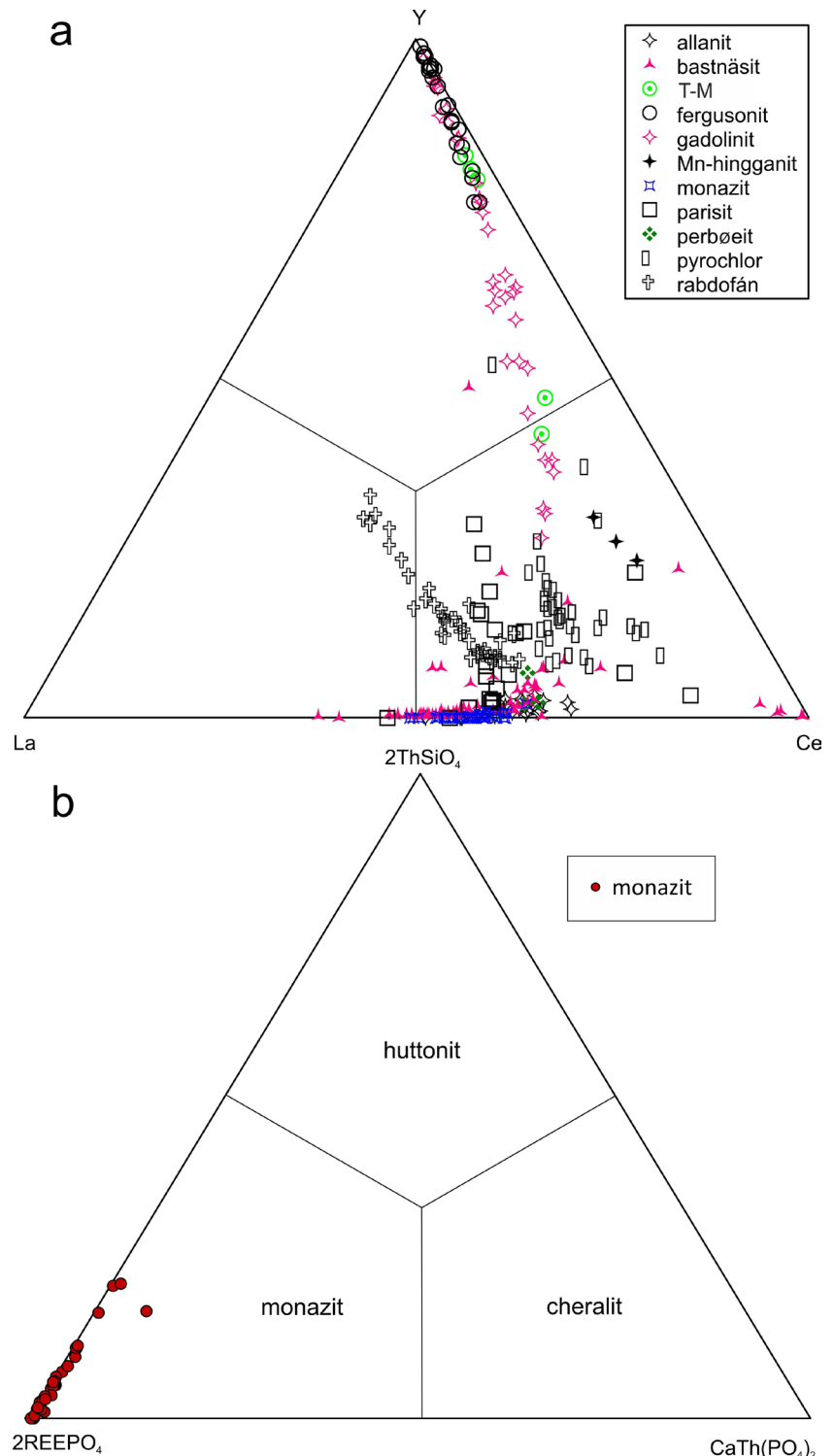
vzorce jsou LREE vždy v omezené míře zastupovány Y (0.062 - 0.208 *apfu*) a Ca (0.059 - 0.107 *apfu*), méně i Fe, Pb, Th, Al (všechny ≤ 0.025 *apfu*) a ještě méně i U, Zr a K (všechny $\leq 0.00X$ *apfu*). Chondritem normalizované křivky REE (obr. 7b) vykazují u rابدofánů plynulý pokles od La směrem k Yb, přerušeny ve většině případů výraznými Ce a Eu anomáliemi. Zatímco u nejllehčích REE vykazují křivky jen malý rozptyl, mnohem širší variabilita křivek je patrná v obsazích těžších REE (Gd-Yb). To ilustrují i chondritem normalizované poměry La/Sm, které kolísají mezi 3.62 a 7.24; tento rozsah je nižší a mnohem méně variabilní než u monazitů. Eu anomálie je u všech analýz výrazně negativní ($Eu/Eu^* = <0.17 - 0.55$). Ce anomálie je většinou rovněž méně nebo více negativní, u několika analýz chybí ($Ce/Ce^* = 0.36 - 1.03$). Číselná hodnota tetrádového efektu v oblasti 1. tetrády je většinou zkreslena výraznou negativní Ce anomálií; z tvaru chondritem normalizovaných křivek lze však soudit na absenci tetrádového efektu.

Xenotim, analyzovaný pouze ve vzorku Hur10, náleží ve všech případech **xenotimu-(Y)**. Fosfor je zastupován jen nepatrně As (≤ 0.005 *apfu*; báze přepočtu = 4 atomy O). Yttrium je substituováno 20 - 33 at. % těžkých vzácných zemin (tab. 3). Obsahy Ca jsou většinou pod detekčním limitem mikrosondy. Chondritem normalizované distribuce REE se vyznačují obvyklým nabohacením na HREE, s plynulým nárůstem směrem k Lu (obr. 7c). Variabilní strmost křivek REE svědčí o značné variabilní frakcionaci REE v různých zrnech xenotimu. To ilustrují i kolísavé chondritem normalizované poměry Dy/Yb mezi 0.14 a 0.88 (tab. 3). Eu anomálie je vždy negativní ($Eu/Eu^* = <0.52$). Všechny analýzy mají i slabou negativní Yb anomálii ($Yb/Yb^* = 0.81 - 0.98$).

Churchit klasifikačně patří **churchitu-(Y)**. Fosfor je v jedné analýze zastupován jen nepatrně As a Si (≤ 0.05 *apfu*; bezvodá báze přepočtu = 4 atomy O). Zbývající dvě analýzy mají deficit fosforu oproti kovovým kationtům (~ 0.90 *apfu* P; tab. 3); je možné, že je fosfor buď zastupován uhlíkem (který mikrosonda neměří) nebo jde o jemnozrnnou směs fosfátu a karbonátu Y. Yttrium je substituováno ~ 22 at. % prvků vzácných zemin. Dále jsou zvýšené i obsahy Ca (0.01 - 0.10 *apfu*), Fe (0.05 - 0.16 *apfu*) a ve dvou analýzách i F (~ 0.34 *apfu*). Chondritem normalizované distribuce REE se vyznačují podobně jako u xenotimu nabohacením na HREE, s plynulým nárůstem směrem k Lu (obr. 7d). Chondritem normalizované

poměry Dy/Yb jsou mezi 0.43 a 0.50. Eu anomálie je vždy negativní ($Eu/Eu^* = <0.52$). Yb anomálie je buď slabě negativní, nebo není vyvinuta ($Yb/Yb^* = 0.90 - 0.98$).

Allanit má chemické složení odpovídající většinou **allanitu-(Ce)**, ojediněle až **feriallanitu-(Ce)** (tab. 4, obr. 6a, 8a). Feriallanit byl zaznamenán v okrajové části jednoho allanitového agregátu (obr. 4f). Obsahy Al se v minerálech ze skupiny allanitu pohybují mezi 1.05 a 2.10 *apfu*; báze přepočtu = 12.5 atomů O a 8 kationtů, obsahy



Obr. 6 a - Diagram La-Ce-Y pro studované REE fáze z Hůrek (pro přehlednost nejsou vyneseny analýzy xenotimu a churchitu, které obsahují pouze Y). T-M - tritomit/melanocerit; **b** - diagram monazit-cheralit-huttonit pro monazity z Hůrek.

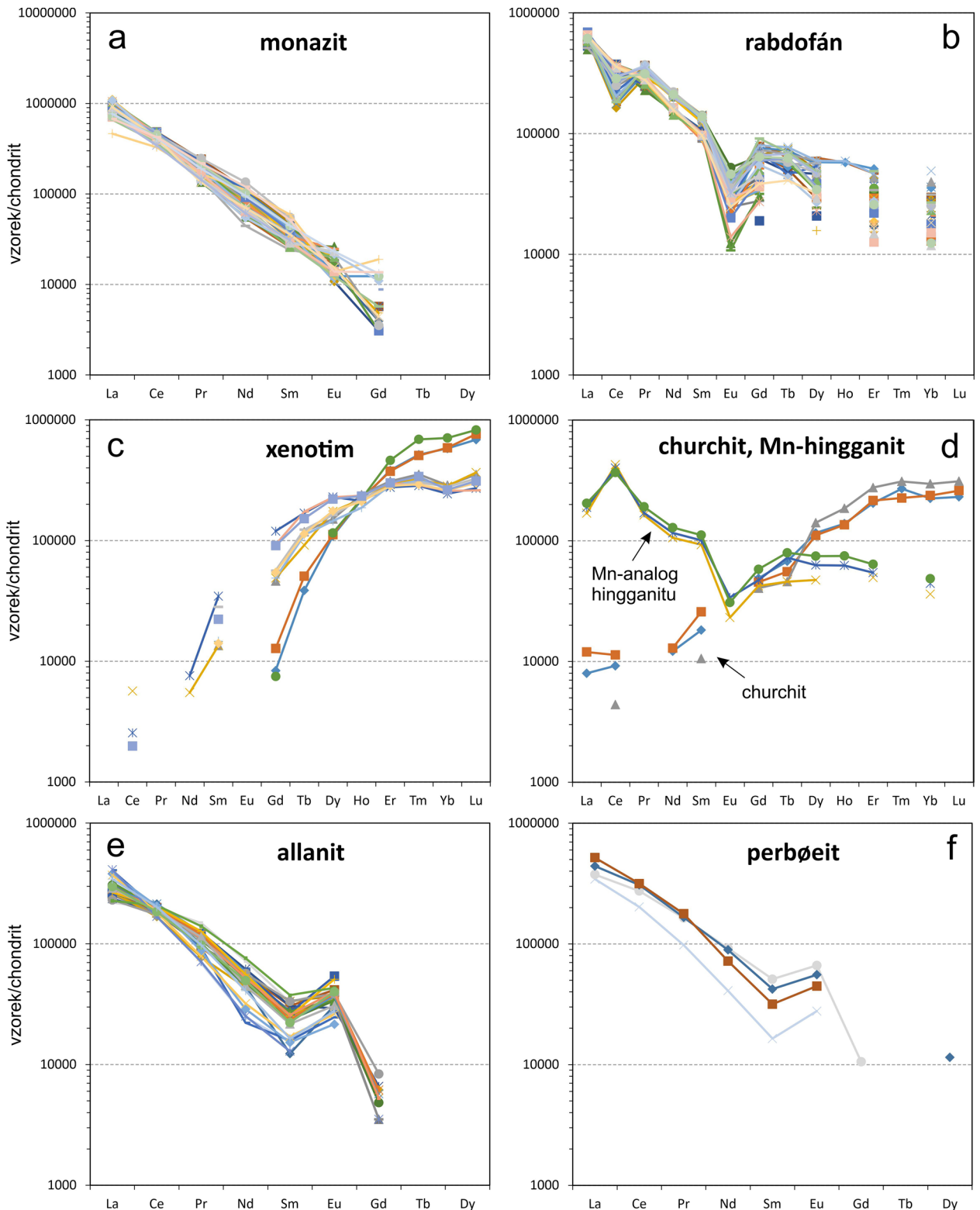
Tabulka 2 Příklady chemického složení monazitu a rabdofánu [M-La - monazit-(La), M-Ce - monazit-(Ce), R-La - rabdofán-(La), R-Ce - rabdofán-(Ce)]. Oxidy v hm. %, hodnoty apfu jsou kalkulovány na základ 4 atomů kyslíku. bdl - pod mezí stanovitelnosti, T_1 - velikost tetradového efektu v 1. tetradě (hodnoty v závorce jsou ovlivněny výraznou Ce anomálií)

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Minerál	M-La	M-La	M-Ce	M-Ce	M-Ce	M-Ce	M-Ce	R-La	R-La	R-La	R-Ce	R-Ce	R-Ce	R-Ce
Vzorek	Hur10	Hur10	Hur16	Hur16	Hur7a	Hur7a	Hur16	Hur6	Hur6	Hur6	Hur6	Hur7c	Hur7c	Hur7c
SO ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.52	1.15	0.79	1.50	0.85	0.83	1.38
P ₂ O ₅	24.90	25.24	26.90	25.13	28.70	28.73	28.70	28.11	26.90	29.06	26.83	27.18	27.90	27.76
As ₂ O ₅	0.24	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.30	0.14	0.26	0.20	0.15	bdl	bdl
SiO ₂	2.84	3.01	1.87	2.83	0.91	1.24	0.82	bdl	bdl	bdl	0.63	bdl	bdl	bdl
ZrO ₂	0.32	0.21	0.12	0.09	0.08	0.31	0.14	0.10	0.33	0.20	0.38	bdl	bdl	0.14
ThO ₂	5.63	6.13	6.06	11.16	1.86	3.37	2.94	bdl	0.31	bdl	0.52	1.49	bdl	bdl
UO ₂	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.66	0.54	0.88	1.00	0.81	0.43	0.48
Al ₂ O ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.11	bdl	bdl	0.07	0.16	0.19
Y ₂ O ₃	bdl	bdl	0.32	bdl	0.12	bdl	bdl	9.51	4.76	8.55	4.15	3.69	2.48	3.33
La ₂ O ₃	29.85	29.43	20.68	19.80	25.83	28.89	28.60	16.55	18.00	17.78	16.82	13.72	15.36	18.06
Ce ₂ O ₃	28.96	29.17	32.79	31.38	33.92	32.08	33.32	11.60	17.73	12.87	20.06	24.58	26.69	25.81
Pr ₂ O ₃	1.44	1.41	2.26	2.18	2.11	1.73	1.55	3.07	3.87	3.72	3.75	2.38	2.98	2.79
Nd ₂ O ₃	2.88	2.93	6.14	5.34	4.82	3.65	2.34	11.13	11.68	11.11	10.86	8.02	8.47	8.30
Sm ₂ O ₃	0.51	0.47	0.90	0.76	0.67	0.48	0.41	2.36	2.40	2.25	2.37	1.67	1.57	1.57
Eu ₂ O ₃	0.14	0.17	0.08	bdl	bdl	0.09	0.13	0.22	0.23	0.20	0.34	0.08	0.17	0.20
Gd ₂ O ₃	0.25	bdl	0.28	0.28	0.07	bdl	bdl	1.58	1.40	2.07	1.47	0.69	0.76	0.97
Tb ₂ O ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.24	0.29	0.23	bdl	bdl	bdl
Dy ₂ O ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	1.64	1.32	1.36	1.00	1.09	0.44	0.94
Er ₂ O ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.78	0.49	0.89	0.59	0.50	0.28	0.34
Yb ₂ O ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.53	0.47	0.50	0.32	0.24	0.23	0.26
CaO	0.04	0.05	0.09	0.10	0.05	0.05	0.06	1.43	1.59	1.42	1.68	1.91	1.85	1.76
FeO	bdl	bdl	bdl	0.11	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.22	0.61	0.12	0.43	0.17
PbO	bdl	0.14	0.14	0.20	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.17	1.75	1.36	0.77
K ₂ O	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.03	0.09	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Cl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.03	bdl	0.03	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Celkem	98.00	98.36	98.63	99.36	99.14	100.62	99.04	90.12	93.78	94.42	95.48	90.99	92.39	95.22
S ⁶⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.016	0.035	0.023	0.045	0.027	0.026	0.042
P ⁵⁺	0.871	0.877	0.924	0.877	0.965	0.954	0.968	0.979	0.935	0.971	0.911	0.967	0.973	0.943
As ⁵⁺	0.005	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.006	0.003	0.005	0.004	0.003	bdl	bdl
Si ⁴⁺	0.117	0.123	0.076	0.117	0.036	0.049	0.033	bdl	bdl	bdl	0.025	bdl	bdl	bdl
Subtot.	0.993	1.000	1.000	0.994	1.002	1.003	1.000	1.001	0.973	1.000	0.986	0.998	0.999	0.985
Zr ⁴⁺	0.006	0.004	0.002	0.002	0.002	0.006	0.003	0.002	0.007	0.004	0.007	bdl	bdl	0.003
Th ⁴⁺	0.053	0.057	0.056	0.105	0.017	0.030	0.027	bdl	0.003	bdl	0.005	0.014	bdl	bdl
U ⁴⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.006	0.005	0.008	0.009	0.008	0.004	0.004
Al ³⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.005	bdl	bdl	0.003	0.008	0.009
Y ³⁺	bdl	bdl	0.007	bdl	0.003	bdl	bdl	0.208	0.104	0.180	0.089	0.083	0.054	0.071
La ³⁺	0.455	0.445	0.310	0.301	0.379	0.418	0.420	0.251	0.272	0.259	0.249	0.213	0.233	0.267
Ce ³⁺	0.438	0.438	0.487	0.474	0.493	0.461	0.486	0.175	0.266	0.186	0.295	0.378	0.403	0.379
Pr ³⁺	0.022	0.021	0.033	0.033	0.031	0.025	0.022	0.046	0.058	0.053	0.055	0.036	0.045	0.041
Nd ³⁺	0.042	0.043	0.089	0.079	0.068	0.051	0.033	0.163	0.171	0.157	0.156	0.120	0.125	0.119
Sm ³⁺	0.007	0.007	0.013	0.011	0.009	0.006	0.006	0.033	0.034	0.031	0.033	0.024	0.022	0.022
Eu ³⁺	0.002	0.002	0.001	bdl	bdl	0.001	0.002	0.003	0.003	0.003	0.005	0.001	0.002	0.003
Gd ³⁺	0.003	bdl	0.004	0.004	0.001	bdl	bdl	0.022	0.019	0.027	0.020	0.010	0.010	0.013
Tb ³⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.003	0.004	0.003	bdl	bdl	bdl
Dy ³⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.022	0.017	0.017	0.013	0.015	0.006	0.012
Er ³⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.010	0.006	0.011	0.007	0.007	0.004	0.004
Yb ³⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.007	0.006	0.006	0.004	0.003	0.003	0.003
Ca ²⁺	0.002	0.002	0.004	0.004	0.002	0.002	0.003	0.062	0.069	0.059	0.071	0.085	0.081	0.075
Fe ²⁺	bdl	bdl	bdl	0.004	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.007	0.020	0.004	0.015	0.006
Pb ²⁺	bdl	0.002	0.002	0.002	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.002	0.020	0.015	0.008
K ⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.002	0.005	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Subtot.	1.031	1.022	1.007	1.017	1.004	1.000	1.001	1.012	1.054	1.011	1.041	1.024	1.029	1.039
Cl ⁻	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.002	bdl	0.002	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
La _N /Sm _N	36.20	38.73	14.21	16.11	23.85	37.23	43.15	4.34	4.64	4.89	4.39	5.08	6.05	7.11
Ce/Ce*	1.06	1.09	1.15	1.15	1.10	1.09	1.20	0.39	0.51	0.38	0.61	1.03	0.95	0.87
Eu/Eu*	1.19	>2.84	0.48	<0.46	<0.98	>1.49	>2.33	0.35	0.38	0.28	0.55	0.23	0.47	0.49
T ₁	0.98	0.97	1.07	1.13	1.07	1.02	(1.23)	(0.62)	(0.80)	(0.69)	(0.90)	1.02	1.10	(0.97)

Fe^{3+} mezi 0.02 a 0.83 *apfu*, Fe^{2+} mezi 0.58 a 0.96 *apfu*, Mn^{2+} mezi 0.14 a 0.32 *apfu*, REE mezi 0.85 a 1.05 *apfu*, $Y \leq 0.024$ *apfu*, $Na \leq 0.15$ *apfu* a $F \leq 0.22$ *apfu*. Chondritem normalizované distribuce REE allanitů (obr. 7e) vykazují plynulý pokles od La směrem k těžším REE, s poměrně značným rozptylem strmosti křivek REE. Také chondritem normalizované poměry La/Sm mají široký rozptyl hodnot mezi 6.06 a 31.9 (tab. 4). Eu anomálie je u všech získa-

ných analýz výrazně pozitivní ($Eu/Eu^* = >1.83 - <5.54$), zatímco Ce anomálie přítomna není ($Ce/Ce^* = 0.99 - 1.22$). U některých analýz lze konstatovat slabý tetradový efekt typu M v oblasti první tetrády ($T_1 = 1.06 - 1.41$).

V chemismu perbøeitů (tab. 4) je převažujícím kationem v rámci sumy REE+Y vždy Ce, jde tedy o **perbøeit-(Ce)**. Obsah Al se pohybuje mezi 2.97 a 3.20 *apfu* (báze přepočtu = 21 atomů O a 13 kationtů), Ca 0.85 - 0.91



Obr. 7 Chondritem normalizované distribuce REE v minerálech z Hůrek: a - monazit, b - rabdofán, c - xenotim, d - churchit a Mn-analog hingganitu, e - allanit, f - perbøeit.

Tabulka 3 Příklady chemického složení xenotimu-(Y) (Xnt-Y) a churčitu-(Y) (Chu-Y). Oxidy v hm. %, hodnoty apfu jsou kalkulovány na základ 4 atomů O. bdl - pod mezí stanovitelnosti, na - nelze aplikovat

An. č.	1	2	3	4	5	6	7
Minerál	Xnt-Y	Xnt-Y	Xnt-Y	Xnt-Y	Chu-Y	Chu-Y	Chu-Y
Vzorek	Hur10	Hur10	Hur10	Hur10	Hur7b	Hur10	Hur7b
P ₂ O ₅	33.31	35.70	35.57	34.01	26.69	27.45	25.76
As ₂ O ₅	0.22	0.12	0.15	0.16	bdl	1.73	bdl
SiO ₂	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	1.43	bdl
ZrO ₂	0.08	bdl	0.16	0.07	bdl	0.23	bdl
ThO ₂	0.33	1.68	0.51	1.84	bdl	7.92	bdl
Y ₂ O ₃	35.38	42.60	41.63	39.76	36.67	35.72	35.52
La ₂ O ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	0.33	bdl	0.22
Ce ₂ O ₃	bdl	bdl	0.14	0.18	0.80	0.31	0.65
Nd ₂ O ₃	bdl	bdl	bdl	0.40	0.68	bdl	0.64
Sm ₂ O ₃	bdl	0.23	0.38	0.59	0.44	0.18	0.31
Gd ₂ O ₃	0.17	1.05	2.06	2.72	1.03	0.92	1.11
Tb ₂ O ₃	bdl	0.49	0.63	0.70	0.23	0.19	0.28
Dy ₂ O ₃	3.23	4.21	6.16	6.40	3.09	3.94	3.24
Ho ₂ O ₃	1.42	1.54	1.50	1.37	0.87	1.19	0.89
Er ₂ O ₃	8.40	5.64	5.47	5.02	3.92	5.01	3.72
Tm ₂ O ₃	1.89	0.97	0.93	0.78	0.62	0.85	0.74
Yb ₂ O ₃	13.15	5.34	4.89	4.53	4.40	5.50	4.16
Lu ₂ O ₃	2.25	0.96	0.85	0.74	0.71	0.85	0.63
CaO	bdl	bdl	0.04	bdl	2.23	0.18	2.19
FeO	bdl	bdl	bdl	bdl	4.72	1.45	4.22
F	bdl	bdl	bdl	bdl	2.71	bdl	2.58
O=F	bdl	bdl	bdl	bdl	-1.14	bdl	-1.09
Celkem	99.86	100.53	101.07	99.27	89.00	95.05	85.77
P ⁵⁺	0.994	1.006	1.003	0.993	0.900	0.877	0.902
As ⁵⁺	0.004	0.002	0.003	0.003	bdl	0.034	bdl
Si ⁴⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.054	bdl
Subtot.	0.998	1.008	1.006	0.995	0.900	0.965	0.902
Zr ⁴⁺	0.001	bdl	0.003	0.001	bdl	0.004	bdl
Th ⁴⁺	0.003	0.013	0.004	0.014	bdl	0.068	bdl
Y ³⁺	0.664	0.755	0.738	0.729	0.778	0.717	0.782
La ³⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	0.005	bdl	0.003
Ce ³⁺	bdl	bdl	0.002	0.002	0.012	0.004	0.010
Nd ³⁺	bdl	bdl	bdl	0.005	0.010	bdl	0.009
Sm ³⁺	bdl	0.003	0.004	0.007	0.006	0.002	0.004
Gd ³⁺	0.002	0.012	0.023	0.031	0.014	0.012	0.015
Tb ³⁺	bdl	0.005	0.007	0.008	0.003	0.002	0.004
Dy ³⁺	0.037	0.045	0.066	0.071	0.040	0.048	0.043
Ho ³⁺	0.016	0.016	0.016	0.015	0.011	0.014	0.012
Er ³⁺	0.093	0.059	0.057	0.054	0.049	0.059	0.048
Tm ³⁺	0.021	0.010	0.010	0.008	0.008	0.010	0.010
Yb ³⁺	0.141	0.054	0.050	0.048	0.053	0.063	0.052
Lu ³⁺	0.024	0.010	0.009	0.008	0.009	0.010	0.008
Ca ²⁺	bdl	bdl	0.001	bdl	0.094	0.007	0.096
Fe ²⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	0.157	0.046	0.146
Subtot.	1.003	0.982	0.989	1.002	1.255	1.072	1.243
F ⁻	bdl	bdl	bdl	bdl	0.342	bdl	0.338
REE	0.334	0.214	0.243	0.257	0.218	0.225	0.219
Dy _N /Yb _N	0.14	0.43	0.71	0.85	0.43	0.45	0.50
Eu/Eu*	na	<0.43	<0.24	<0.17	<0.32	<0.52	<0.36
Yb/Yb*	0.94	0.82	0.81	0.88	0.98	0.95	0.90

apfu, Fe²⁺ 0.47 - 0.80 apfu, Fe³⁺ ≤0.10 apfu a suma REE činí 2.69 - 2.97 apfu. Obsah Y je velmi nízký a kolísá mezi 0.024 a 0.143 apfu. Železo je převažujícím dvojjalenním kationtem, zčásti substituovaným Mn (0.19 - 0.40 apfu) a vzácně i Mg (≤0.02 apfu). Obsah F se pohybuje mezi 0.49 a 0.57 apfu. Chondritem normalizované distribuce REE (obr. 7f) vykazují plynulý pokles od La ke Gd, přerušovaný pouze Eu anomálií. Chondritem normalizované poměry La/Sm se pohybují mezi 7.36 a 16.4 (tab. 4). Eu anomálie je vždy výrazně pozitivní (Eu/Eu* = 2.86 - <4.55), zatímco Ce anomálie přítomna není (Ce/Ce* = 1.01 - 1.18). Podobně jako u allanitu lze konstatovat slabý tetradový efekt typu M v oblasti první tetrády (T₁ = 1.14 - 1.23).

Fáze blízká tritomitu/melanoceritu vykazuje poměry kationtů nasvědčující apatitové stechiometrii: (P+As+Si) : (Th+Y+REE+Me²⁺+Na) = 2.85 - 2.99 : 5 (báze přepočtu 5 kationtů v pozici Ca+REE; tab. 5). Malý deficit v obsahu aniontů může být zapříčiněn přítomností karbonátového či borátového aniontu. V aniontové části vzorce je dominantním kationtem Si, který je zastupován malým množstvím P (≤0.14 apfu) a As (≤0.014 apfu). V kationtové části vzorce dominují REE (1.73 - 2.63 apfu) či Y (1.07 - 1.99 apfu) nad Ca (0.78 - 1.04 apfu), v malé míře se uplatňují i Na (0.13 - 0.26 apfu), Mn (0.09 - 0.11 apfu), Fe (≤0.044 apfu) a Th (≤0.022 apfu). Převažujícím kationtem v rámci sumy REE+Y je většinou Y a v jednom případě Ce (tab. 5, obr. 6a). Fluor byl ve vysokých obsazích naměřen pouze ve dvou analýzách (0.88 a 1.01 apfu), zatímco ve třech ostatních případech byl pod mezí stanovitelnosti. Chemické složení dané fáze se blíží melanoceritu, který však Pasero et al. (2010) potenciálně diskreditují a paralelizují s tritomitomem; problémem je běžný metamiktní stav těchto fází, způsobený vysokými obsahy Th, takže strukturální paralelizace obou fází není dořešena. Zjištěné vysoké obsahy Si (2.72 - 2.97 apfu) ve fázi z Hůrek musejí být nutně kompenzovány deficitem v obsahu B; vyrovnání nábojové bilance pak lze dosáhnout převahou O²⁻ v pozici X - tu lze uvažovat v případě analýz s nízkými naměřenými obsahy F. Velmi vysoký obsah F (až 1 apfu) v některých analýzách lze interpretovat kontaminací analyzovaného místa jinou minerální fází nebo anizotropií difuze F u různě orientovaných krystalů vůči dopadajícímu svazku elektronů, podobně jako u apatitu (Stormer et al. 1993). Pokud bychom se přidrželi diskreditačního návrhu Pasera et al. (2010), je ve studovaném materiálu zastoupen **tritomit-(Y)** a v jenom případě i **tritomit-(Ce)**. Dva analyzované tritomity s vysokým naměřeným F [jeden patří tritomitu-(Ce) a jeden tritomitu-(Y)] mají chondritem normalizované křivky REE charakterizované nejprve poklesem od La až zhruba do oblasti Gd-Ho, následovaným pak nárůstem

Tabulka 4 Příklady chemického složení allanitu-(Ce) (Aln), ferriallanitu-(Ce) (Fal) a perbœeitu-(Ce) (Prb). Oxidy v hm. %, hodnoty apfu a rozpočet celkového železa jsou kalkulovány na základ 12.5 atomů O a 8 kationtů (Aln, Fal), respektive 21 atomů kyslíku a 13 kationtů (Prb). bdl - pod mezi stanovitelnosti, REY = suma REE + Y, T_1 - velikost tetradového efektu v 1. tetradě

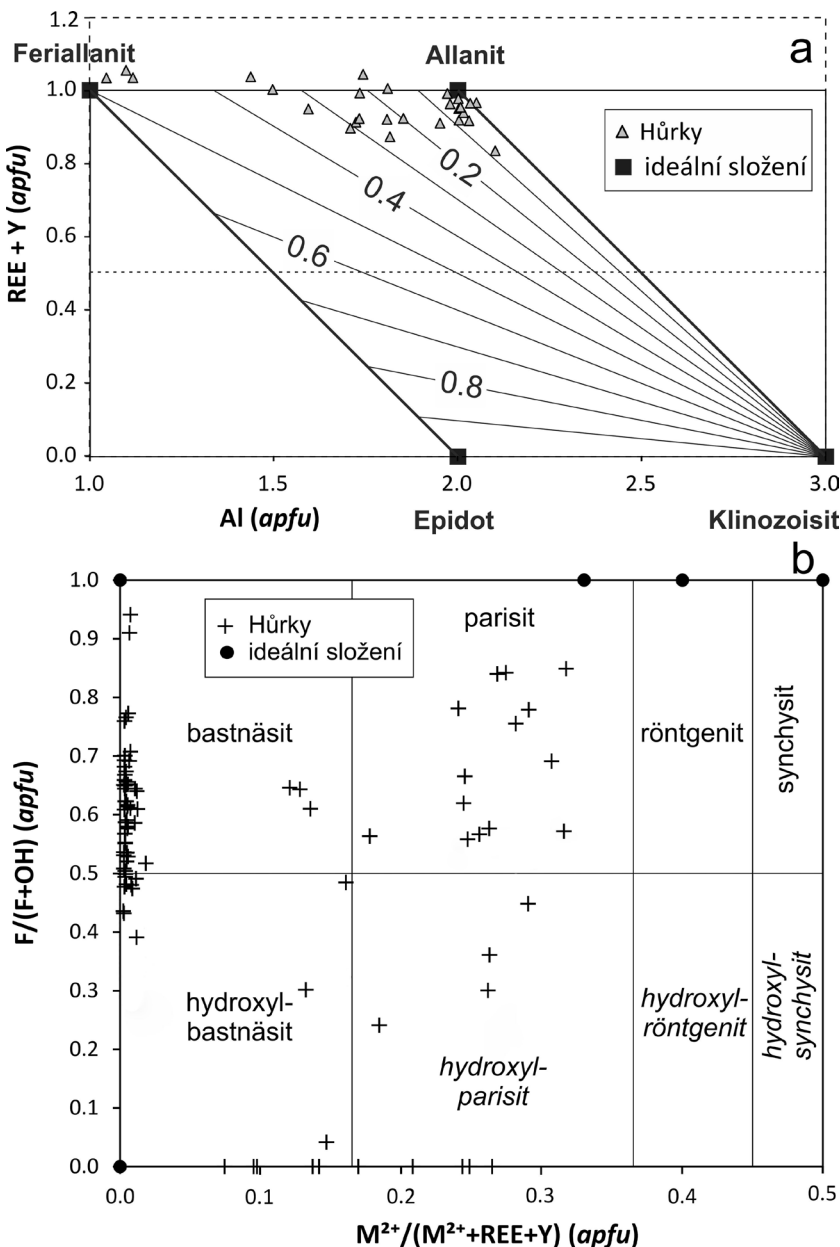
An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Minerál	Fal	Fal	Aln	Aln	Aln	Aln	Aln	Aln	Aln	Aln	Prb	Prb	Prb	Prb
Vzorek	Hur16	Hur16	Hur10	Hur16	Hur16	Hur10	Hur10	Hur16	Hur16	Hur16	Hur10	Hur10	Hur10	Hur16
P ₂ O ₅	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.39	0.16	0.09	0.18
SiO ₂	29.16	29.72	30.03	30.91	30.37	30.44	30.66	29.49	30.47	30.79	27.49	27.17	27.30	26.94
TiO ₂	bdl	bdl	0.16	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
ThO ₂	bdl	bdl	0.53	1.44	0.49	0.39	0.44	0.33	0.54	1.26	0.86	1.12	0.81	1.35
Al ₂ O ₃	8.49	9.24	15.48	17.21	16.83	17.22	17.04	14.63	15.40	15.92	13.84	14.78	13.88	13.54
Cr ₂ O ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.06	bdl	bdl	bdl	bdl
Fe ₂ O ₃	10.56	9.90	4.39	0.25	0.97	1.61	1.80	3.96	2.80	1.73	0.73	0.23	0.63	0.00
Y ₂ O ₃	bdl	0.11	0.40	0.38	0.25	0.19	0.14	0.19	0.19	bdl	1.46	0.50	0.24	0.58
La ₂ O ₃	10.89	11.19	7.22	6.52	8.46	8.53	7.32	7.76	6.27	11.34	10.35	12.16	14.28	11.90
Ce ₂ O ₃	13.70	13.64	12.69	13.05	13.91	13.54	14.12	15.13	14.74	11.92	19.39	21.75	22.32	23.17
Pr ₂ O ₃	0.72	0.96	1.23	1.29	1.13	1.05	1.27	1.29	1.46	0.74	1.71	1.73	1.85	1.87
Nd ₂ O ₃	1.30	1.17	2.84	3.26	2.74	2.34	3.07	3.09	4.02	1.33	4.85	4.70	3.80	4.74
Sm ₂ O ₃	0.26	0.27	0.57	0.52	0.40	0.39	0.46	0.40	0.64	0.22	0.87	0.72	0.54	0.67
Eu ₂ O ₃	0.18	0.16	0.24	0.19	0.22	0.24	0.35	0.24	0.28	bdl	0.43	0.36	0.29	0.40
Gd ₂ O ₃	bdl	bdl	0.12	0.15	0.11	bdl	bdl	0.13	bdl	0.08	0.24	bdl	bdl	0.17
Dy ₂ O ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.32	bdl	bdl
MgO	bdl	bdl	0.09	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.08	bdl	bdl	bdl
CaO	8.00	8.24	8.89	8.26	8.17	7.83	7.87	7.87	7.14	8.22	4.62	4.52	4.33	4.38
MnO	2.12	2.02	2.67	2.54	2.01	3.85	3.04	1.84	2.16	2.35	2.58	1.23	1.36	0.94
FeO	11.02	10.92	8.53	9.40	9.60	8.09	8.10	10.00	10.24	11.02	3.06	3.75	4.27	5.17
Na ₂ O	bdl	0.08	0.29	0.58	0.50	0.51	0.73	0.34	0.65	0.24	0.59	0.60	0.51	0.39
F	0.51	0.53	0.52	0.57	0.58	0.62	0.58	0.64	0.52	0.50	0.98	0.85	0.84	0.91
O=F	-0.21	-0.22	-0.22	-0.24	-0.24	-0.26	-0.24	-0.27	-0.22	-0.21	-0.41	-0.36	-0.35	-0.38
Celkem	96.69	97.93	96.67	96.28	96.49	96.58	96.75	97.06	97.30	97.51	94.11	96.30	96.99	96.92
P ⁵⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.061	0.025	0.014	0.028
Si ⁴⁺	3.045	3.049	2.975	3.052	3.019	3.003	3.021	2.981	3.037	3.038	5.075	4.986	5.025	5.008
Subtot.	3.045	3.049	2.975	3.052	3.019	3.003	3.021	2.981	3.037	3.038	5.136	5.011	5.039	5.036
Ti ⁴⁺	bdl	bdl	0.012	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Th ⁴⁺	bdl	bdl	0.012	0.032	0.011	0.009	0.010	0.008	0.012	0.028	0.036	0.047	0.034	0.057
Al ³⁺	1.045	1.117	1.808	2.003	1.972	2.003	1.979	1.743	1.810	1.852	3.012	3.197	3.011	2.967
Cr ³⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.005	bdl	bdl	bdl	bdl
Fe ³⁺	0.830	0.764	0.327	0.019	0.073	0.120	0.133	0.301	0.210	0.128	0.101	0.032	0.087	0.000
Y ³⁺	bdl	0.006	0.021	0.020	0.013	0.010	0.007	0.010	0.010	bdl	0.143	0.049	0.024	0.057
La ³⁺	0.419	0.423	0.264	0.238	0.310	0.310	0.266	0.289	0.231	0.413	0.705	0.823	0.970	0.816
Ce ³⁺	0.524	0.512	0.460	0.472	0.506	0.489	0.509	0.560	0.538	0.431	1.311	1.461	1.504	1.577
Pr ³⁺	0.027	0.036	0.044	0.046	0.041	0.038	0.046	0.048	0.053	0.027	0.115	0.116	0.124	0.127
Nd ³⁺	0.048	0.043	0.101	0.115	0.097	0.082	0.108	0.112	0.143	0.047	0.320	0.308	0.250	0.315
Sm ³⁺	0.009	0.010	0.019	0.018	0.014	0.013	0.016	0.014	0.022	0.007	0.055	0.046	0.034	0.043
Eu ³⁺	0.006	0.006	0.008	0.006	0.007	0.008	0.012	0.008	0.010	bdl	0.027	0.023	0.018	0.025
Gd ³⁺	bdl	bdl	0.004	0.005	0.004	bdl	bdl	0.004	bdl	0.003	0.015	bdl	bdl	0.010
Dy ³⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.019	bdl	bdl
Mg ²⁺	bdl	bdl	0.013	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.022	bdl	bdl	bdl
Ca ²⁺	0.895	0.906	0.944	0.874	0.870	0.828	0.831	0.852	0.763	0.869	0.914	0.889	0.854	0.872
Mn ²⁺	0.188	0.176	0.224	0.212	0.169	0.322	0.254	0.158	0.182	0.196	0.403	0.191	0.212	0.148
Fe ²⁺	0.962	0.937	0.707	0.776	0.798	0.668	0.668	0.845	0.854	0.910	0.473	0.576	0.658	0.804
Na ⁺	bdl	0.016	0.056	0.111	0.096	0.098	0.139	0.067	0.126	0.046	0.211	0.214	0.182	0.141
Subtot.	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	13.000	13.000	13.000	12.995
F ⁻	0.168	0.172	0.163	0.178	0.182	0.193	0.181	0.205	0.164	0.156	0.572	0.493	0.489	0.535
REY	1.035	1.036	0.922	0.920	0.993	0.951	0.964	1.045	1.006	0.927	2.835	2.893	2.947	3.028
La _N /Sm _N	25.91	25.63	7.83	7.75	13.08	13.53	9.84	12.00	6.06	31.88	7.36	10.45	16.36	10.99
Eu/Eu*	<3.79	<3.30	2.78	2.06	3.18	<4.12	<5.54	3.19	<3.75	>1.83	2.86	<4.55	<4.23	3.60
Ce/Ce*	1.17	1.00	1.02	1.08	1.08	1.09	1.11	1.15	1.17	0.99	1.11	1.14	1.04	1.18
T ₁	1.17	1.41	1.23	1.25	1.16	1.19	1.26	1.27	1.30	1.07	1.14	1.14	1.23	1.23

směrem k nejtěžším REE (obr. 9a); Eu anomálie je u nich nevýrazná ($Eu/Eu^* = 0.78$ a 0.98). Naproti tomu REE distribuce všech analyzovaných tritomitů-(Y) bez F jsou charakterizovány nárůstem od La k Lu a výraznou negativní Eu anomálií ($Eu/Eu^* = 0.08$ až 0.21). Společným znakem všech získaných analýz je zřetelně vyvinutý tetradový efekt typu M v 1. tetradě ($T_1 = 1.41 - 1.65$; tab. 5, obr. 9a).

Gadolinit je převážně reprezentován **gadolinitem-(Y)**, méně často i **gadolinitem-(Ce)** (tab. 5, obr. 6a). Křemík je v nepatrné míře zastupován As a/nebo P (≤ 0.008 apfu; báze přepočtu 2 atomy Si+P+As). Obsahy REE kolísají v intervalu $0.65 - 1.47$ apfu, obsahy Y mezi 0.41 a 1.41 apfu. Obsahy Th nepřesahují 0.10 apfu a obsahy Ca jsou až na tři výjimky nižší než 0.07 apfu. Železo je částečně zastupováno Mn ($0.012 - 0.073$ apfu); deficit sumy těchto dvojjvalentních kationtů ($0.16 - 0.48$ pfu) nasvědčuje přítomnosti nezanedbatelného množství hingganitové složky ($16 - 48$ mol. %). Chondritem normalizované křivky REE

vykazují velmi variabilní tvary (obr. 9b). Gadolinit-(Ce) je obecně charakterizován poklesem normalizované křivky od La k těžším REE, gadolinit-(Y) naopak nárůstem od La k Lu a členy s přechodným složením mají křivky relativně vyrovnané. Společnými rysy REE distribucí všech gadolinitů jsou jak velice výrazně vyvinutý tetradový efekt typu M v oblasti 1. tetrady ($T_1 = 1.17 - 1.79$), tak i silně rozkolísaný „cik-cak“ tvar křivky v oblasti těžších REE (Gd-Yb). Instruktivní tetradový efekt typu M je přítomen i v oblasti 4. tetrady u nejtěžšími REE nejbohatšího gadolinitu-(Y) ($T_4 = 1.64$; obr. 9b). Eu anomálie je v gadolinitech vždy zřetelně negativní (obr. 9b; $Eu/Eu^* = 0.13$ až 0.52). Výrazný stupeň frakcionace REE ilustrují i široce variabilní poměry La/Sm mezi 0.06 a 4.10 (tab. 5).

Mn-analog hingganitu-(Ce) se vyznačuje převahou Ce v rámci sumy REE+Y (tab. 5, obr. 6a). REE+Y jsou zčásti zastupovány i Ca ($0.22 - 0.39$ apfu; báze přepočtu Si+P+As+^{iv}Al = 2 apfu) a nepatrně i Th (≤ 0.004 apfu).



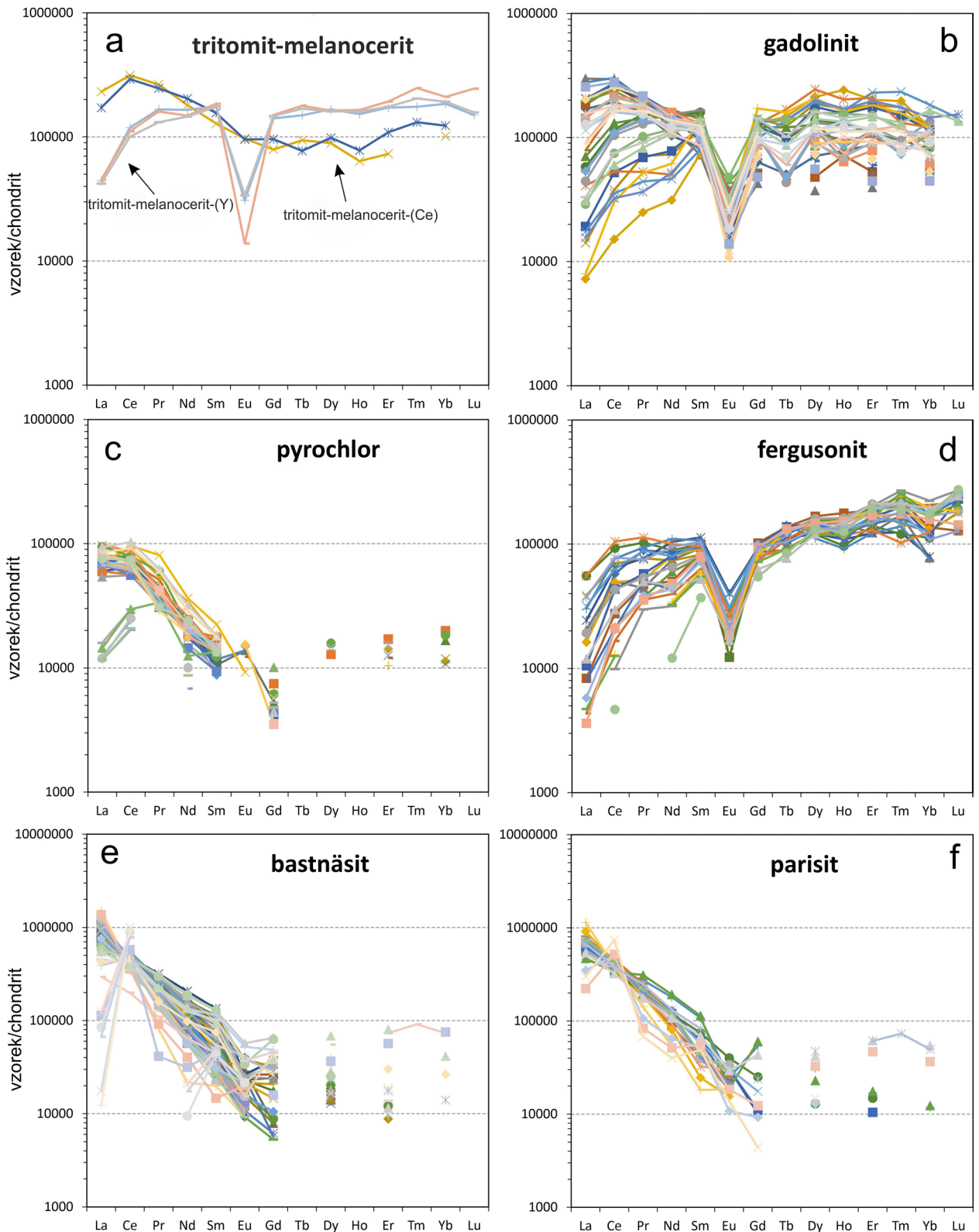
Obr. 8 a - Diagram REE+Y vs. Al pro allanity z Hůrek (Petrík et al. 1995); b - diagram $M^{2+}/(M^{2+}+REE+Y)$ versus $F/(F+OH)$ pro REE karbonáty z Hůrek. Klasifikační hranice respektují pravidlo 50 %.

Deficit Si je vyrovnáván obsahy P ($0.02 - 0.08$ apfu) a také ^{iv}Al ($0.23 - 0.28$ apfu). Obsah Fe je mezi 0.11 a 0.17 apfu a obsah Mn mezi 0.23 a 0.30 apfu; vakance v obsazení pozice zaujímané těmito dvěma prvky činí >0.5 pfu ($0.54 - 0.66$ pfu), což je konzistentní s ideální formulí minerálů ze skupiny hingganitu. Chondritem normalizované distribuce REE (obr. 7d) se vyznačují relativně pozvolným poklesem od La k Yb, přerušeným výraznou pozitivní Ce anomálií ($Ce/Ce^* = 1.86 - 2.56$) a zřetelnou negativní Eu anomálií ($Eu/Eu^* = 0.37$ až 0.49). Chondritem normalizované poměry La/Sm se pohybují mezi 1.82 a 1.87 (tab. 5).

Chemické analýzy minerálů ze skupiny pyrochloru (tab. 6) lze rozdělit do dvou základních skupin, na křemíkem relativně chudé a křemíkem relativně bohaté. Oba kompoziční typy mohou vytvářet samostatné krystaly/zrna, ale nezdělaná jsou společně zastoupeny i v různých růstových zónách téhož krystalu. Křemíkem relativně chudé analýzy v získaném datovém souboru převažují. Vyznačují se výraznou převahou Nb ($1.21 - 1.75$ apfu; báze přepočtu Nb+Ta+P+S+Si+Zr+Al = 2 apfu) nad Ta ($0.01 - 0.57$ apfu) a Ti ($0.18 - 0.30$ apfu). Obsah Si je v polovině získaných analýz pod mezí stanovitelnosti, druhá polovina má obsahy až do 0.12 apfu. A-pozice krystalochemického vzorce (Atencio et al. 2010) má většinou jen minoritní vakanci ($0.23 - 0.97$ pfu), převažující jen v jediné analýze (1.02 pfu). Dominantním kationtem v A-pozici je Ca ($0.40 - 0.96$ apfu), méně časté jsou REE ($0.06 - 0.29$ apfu), Na ($0.02 - 0.64$ apfu), Mn (≤ 0.20 apfu), Fe (≤ 0.18 apfu) a U, Th a K (každý ≤ 0.04 apfu). Obsah F se pohybuje v rozmezí $0.16 - 1.00$ apfu. Hodnoty sumy nábojů kationtů

se pohybují v intervalu 12.0 - 13.0. Ve smyslu klasifikace Atencia et al. (2010) odpovídá většina analýz Si-chudých pyrochlorů **fluorkalkiopyrochloru**, menší část analýz s obsahem F <0.5 *apfu* může odpovídat v X-pozici OH-, O-, H₂O-, F- či vakancí-dominantnímu kalcipyrochloru. Jedna analýza odpovídá i pyrochloru s deficitem kationtů

v A-pozici (tab. 6). Křemíkem bohaté analýzy pyrochlorů mají při použití stejného způsobu přepočtu zvýšený a kolísavý obsah Si (0.12 - 0.84 *apfu*) a snížené všechny ostatní parametry. Obsazení A-pozice až na jednu výjimku nepřesahuje 1 *apfu* (0.43 - 0.93 *apfu*) a velmi nízký je i obsah F (0.10 - 0.39 *apfu*). Obsah Na je vždy téměř



Obr. 9 Chondritem normalizované distribuce REE v minerálech z Hůrek: a - tritomit/melanocerit, b - gadolinit, c - křemíkem chudé pyrochlor, d - fergusonit, e - bastnäsit, f - parisit.

Tabulka 5 Příklady chemického složení tritomitu/melanoceritu, gadolinitu a Mn-analogu hingganitu [TM-Y - tritomit/melanocerit-(Y), TM-C - tritomit/melanocerit-(Ce), GI-Y - gadolinit-(Y), GI-C - gadolinit-(Ce), MH-C - Mn-analog hingganitu-(Ce)]. Oxidy v hm. %, hodnoty apfu jsou kalkulovány na základ 5 kationtů kovů (tritomit/melanocerit), respektive 2 kationtů v pozici Si (gadolinit, hingganit). bdl - pod mezí stanovitelnosti, REY = suma REE + Y, T_1 - velikost tetradového efektu v 1. tetradě. Hodnoty v závorkách jsou ovlivněny výrazným tetradovým efektem, respektive výraznou Ce anomálií

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Minerál	TM-Y	TM-Y	TM-Y	TM-C	GI-Y	GI-Y	GI-Y	GI-Y	GI-C	GI-C	GI-C	MH-C	MH-C	MH-C
Vzorek	Hur16	Hur16	Hur16	Hur16	Hur10	Hur10	Hur16	Hur16	Hur16	Hur16	Hur16	Hur10	Hur10	Hur10
P ₂ O ₅	0.10	0.15	1.17	1.10	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.23	1.04	0.99
As ₂ O ₅	0.20	0.11	bdl	bdl	0.12	0.11	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.19	bdl
SiO ₂	21.58	22.14	19.69	19.15	22.97	23.48	22.94	21.93	21.80	22.75	22.26	19.38	18.77	19.02
Al ₂ O ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	2.71	2.20	2.66
ThO ₂	0.48	0.64	0.41	0.67	bdl	bdl	0.27	1.10	4.85	0.90	4.99	bdl	0.22	0.18
Y ₂ O ₃	26.61	27.87	15.70	14.14	27.12	28.21	17.03	12.44	9.86	8.67	7.29	7.31	9.20	8.14
La ₂ O ₃	1.25	1.16	4.75	6.39	0.22	0.39	2.18	5.40	5.06	7.66	8.22	4.66	5.64	5.20
Ce ₂ O ₃	7.84	7.10	20.63	22.16	2.15	2.67	11.97	16.76	18.15	21.38	20.89	30.09	25.94	28.30
Pr ₂ O ₃	1.67	1.37	2.57	2.76	0.54	0.74	1.97	1.90	2.03	2.12	2.00	1.70	1.99	1.77
Nd ₂ O ₃	7.84	7.69	10.76	9.54	3.24	3.86	8.85	7.67	7.50	7.90	6.33	5.58	6.78	6.12
Sm ₂ O ₃	3.15	2.99	2.67	2.19	2.39	1.97	2.39	1.79	1.64	1.69	1.24	1.58	1.90	1.72
Eu ₂ O ₃	0.09	0.22	0.62	0.63	0.18	0.16	0.23	0.28	0.19	0.25	0.12	0.15	0.20	0.22
Gd ₂ O ₃	3.42	3.35	2.18	1.80	3.89	3.23	2.33	1.85	1.17	1.25	0.97	0.96	1.32	1.07
Tb ₂ O ₃	0.74	0.70	0.32	0.39	0.66	0.51	0.19	bdl	bdl	bdl	bdl	0.19	0.33	0.30
Dy ₂ O ₃	4.55	4.49	2.75	2.49	5.80	5.19	3.04	2.24	1.34	1.65	1.04	1.32	2.08	1.75
Ho ₂ O ₃	1.06	1.03	0.50	0.41	1.03	1.09	0.61	bdl	0.46	bdl	bdl	bdl	0.48	0.40
Er ₂ O ₃	3.51	3.18	1.98	1.33	3.33	3.33	1.86	1.34	0.96	0.92	0.72	0.90	1.16	0.99
Tm ₂ O ₃	0.68	0.56	0.36	bdl	0.43	0.48	0.21	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Yb ₂ O ₃	3.91	3.57	2.29	1.88	2.23	2.20	1.97	1.16	1.05	0.94	0.83	0.67	0.90	0.82
Lu ₂ O ₃	0.67	0.43	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
CaO	5.33	6.67	6.25	6.85	0.14	0.08	0.08	0.14	0.80	0.17	1.02	2.38	4.11	3.19
MnO	0.94	0.78	0.90	0.72	0.34	0.42	0.28	0.28	0.32	0.28	0.26	4.01	3.05	3.45
FeO	0.18	0.17	bdl	0.20	9.55	9.70	10.24	10.42	9.85	9.74	9.52	2.25	1.44	1.65
Na ₂ O	0.97	0.76	0.61	0.46	0.14	0.08	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
F	bdl	bdl	1.99	2.24	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
O=F	bdl	bdl	-0.84	-0.94	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Celkem	96.77	97.13	98.26	96.56	86.47	87.90	88.64	86.70	87.03	88.27	87.70	86.07	88.94	87.94
P ⁵⁺	0.012	0.017	0.139	0.132	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.017	0.079	0.073
As ⁵⁺	0.014	0.008	bdl	bdl	0.005	0.005	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.009	bdl
Si ⁴⁺	2.952	2.969	2.764	2.721	1.995	1.995	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	1.702	1.680	1.654
^{iv} Al ³⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.281	0.232	0.273
Subtot.	2.978	2.994	2.904	2.853	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Th ⁴⁺	0.015	0.020	0.013	0.022	bdl	bdl	0.005	0.023	0.101	0.018	0.102	bdl	0.004	0.004
Y ³⁺	1.937	1.989	1.173	1.069	1.253	1.276	0.790	0.604	0.481	0.406	0.349	0.342	0.438	0.377
La ³⁺	0.063	0.057	0.246	0.335	0.007	0.012	0.070	0.182	0.171	0.248	0.272	0.151	0.186	0.167
Ce ³⁺	0.393	0.349	1.060	1.153	0.068	0.083	0.382	0.560	0.610	0.688	0.687	0.968	0.850	0.901
Pr ³⁺	0.083	0.067	0.131	0.143	0.017	0.023	0.063	0.063	0.068	0.068	0.065	0.054	0.065	0.056
Nd ³⁺	0.383	0.368	0.540	0.484	0.100	0.117	0.276	0.250	0.246	0.248	0.203	0.175	0.217	0.190
Sm ³⁺	0.148	0.138	0.129	0.107	0.072	0.058	0.072	0.056	0.052	0.051	0.038	0.048	0.059	0.052
Eu ³⁺	0.004	0.010	0.030	0.031	0.005	0.005	0.007	0.009	0.006	0.008	0.004	0.004	0.006	0.007
Gd ³⁺	0.155	0.149	0.101	0.085	0.112	0.091	0.067	0.056	0.036	0.036	0.029	0.028	0.039	0.031
Tb ³⁺	0.033	0.031	0.015	0.018	0.019	0.014	0.005	bdl	bdl	bdl	bdl	0.005	0.010	0.009
Dy ³⁺	0.201	0.194	0.124	0.114	0.162	0.142	0.085	0.066	0.040	0.047	0.030	0.037	0.060	0.049
Ho ³⁺	0.046	0.044	0.022	0.019	0.028	0.029	0.017	bdl	0.013	bdl	bdl	bdl	0.014	0.011
Er ³⁺	0.151	0.134	0.087	0.059	0.091	0.089	0.051	0.038	0.028	0.025	0.020	0.025	0.033	0.027
Tm ³⁺	0.029	0.023	0.016	bdl	0.012	0.013	0.006	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Yb ³⁺	0.163	0.146	0.098	0.081	0.059	0.057	0.052	0.032	0.029	0.025	0.023	0.018	0.025	0.022
Lu ³⁺	0.028	0.017	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Ca ²⁺	0.781	0.958	0.940	1.043	0.013	0.007	0.007	0.014	0.079	0.016	0.098	0.224	0.394	0.297
Mn ²⁺	0.109	0.089	0.107	0.087	0.025	0.030	0.021	0.022	0.025	0.021	0.020	0.298	0.231	0.254
Fe ²⁺	0.021	0.019	bdl	0.024	0.694	0.689	0.747	0.795	0.756	0.716	0.715	0.165	0.108	0.120
Na ⁺	0.257	0.198	0.166	0.127	0.024	0.013	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Subtot.	5.000	5.000	5.000	5.000	2.761	2.749	2.723	2.768	2.740	2.622	2.656	2.543	2.739	2.573
F ⁻	bdl	bdl	0.884	1.007	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
REY	3.817	3.717	3.774	3.698	2.006	2.009	1.943	1.915	1.779	1.851	1.721	1.856	2.001	1.898
Fe+Mn	0.129	0.108	0.107	0.110	0.719	0.720	0.767	0.816	0.781	0.737	0.735	0.464	0.339	0.374
La _N /Sm _N	0.25	0.24	1.10	1.80	0.06	0.12	0.56	1.87	1.91	2.80	4.10	1.82	1.84	1.87
Ce/Ce*	(1.30)	(1.35)	(1.42)	(1.27)	(1.50)	(1.19)	(1.39)	(1.26)	(1.36)	(1.27)	(1.24)	2.56	1.86	2.24
Eu/Eu*	0.08	0.21	0.78	0.96	0.18	0.19	0.30	0.47	0.42	0.52	0.33	0.37	0.38	0.49
T ₁	1.62	1.47	1.43	1.41	1.79	1.61	1.55	1.23	1.38	1.22	1.26	(1.97)	(1.63)	(1.76)

nulový (≤ 0.06 *apfu*). Analýzy Si-bohatého pyrochloru také vykazují snížené hodnoty sumy nábojů kationtů (10.5 - 11.8; tab. 6). Přestože existují indicie, že vstup vysokých obsahů Si do struktury minerálů ze skupiny pyrochloru je možný (např. Uher et al. 1998), většina autorů předpokládá, že jde buď o analýzy zachycené inkluze Si-bohatých minerálů nebo mladšími alteracemi či metamiktizací postižené partie (viz Atencio et al. 2010). V našem případě systematické narušení stechiometrie analýz indikuje druhou možnost, tj. přítomnost minerálních inkluzí či druhotné alterace. Chondritem normalizované distribuce křivkou chudých pyrochlorů vykazují většinou pokles od La ke Gd a následně mírný nárůst od Gd k nejtěžším REE (obr. 9c). Několik analýz má i víceméně vyrovnanou křivku ve smyslu poměru LREE a HREE. Široký rozsah frakcionace LREE se odráží i ve variabilním poměru La/Sm (0.51 - >9.20). Velmi zřetelně je u většiny analýz patrný tetradový efekt typu M v první tetradě ($T_1 = 1.12$ až <2.71; obr. 9c). Eu anomálie je v pyrochlorech variabilní ($Eu/Eu^* = 0.62$ až >2.16), v téměř polovině získaných analýz ji však nelze ani přibližně posoudit vzhledem k současně podlimitním obsahům Eu, Gd a někdy i Sm.

Fergusonit (tab. 6) má vždy převahu Y (0.44 - 0.67 *apfu*; báze přepočtu 2 kationty) v příslušné strukturní pozici (obr. 6a), jde tedy o **fergusonit-(Y)**. Vedle Y byly naměřeny i zvýšené obsahy REE (0.23 - 0.44 *apfu*), méně i Ca (0.01 - 0.08 *apfu*) a Th (0.01 - 0.06 *apfu*). Niob (0.88 - 0.89 *apfu*) je v malé míře zastupován Ti (≤ 0.04 *apfu*), Ta (≤ 0.06 *apfu*) a W (≤ 0.04 *apfu*). U čtyř analýz byly zjištěny i zvýšené obsahy Si (až 0.17 *apfu*); vzhledem k tomu, že tyto analýzy mají vychýlenou stechiometrii ve prospěch aniontů, považujeme zvýšené obsahy Si za kontaminaci analyzovaného místa jinou minerální fází. Chondritem normalizované distribuce REE vykazují kontinuální vývoj od víceméně subhorizontálního tvaru po zřetelně ukloněnou křivku charakterizovanou nárůstem hodnot od La k Lu (obr. 9d). Výrazná frakcionace zejména LREE je ilustrována i variabilními poměry La/Sm mezi <0.05 a 0.58 (tab. 6). Eu anomálie je vždy negativní ($Eu/Eu^* = 0.13$ - 0.39; obr. 9d). Výrazný tetradový efekt tvaru písmene M lze konstatovat většinou v oblasti 1. tetrady ($T_1 = 1.20$ - 2.06), méně výrazný často i v oblasti 3. tetrady ($T_3 = 1.00$ - 1.37). Většina analýz je dále charakterizována přítomností negativní Yb anomálie (obr. 9d; $Yb/Yb^* = 0.56$ - 1.00).

REE karbonáty poměrem dvojjalenných kationtů k sumě dvojjalenných kationtů + REE + Y varírují mezi bastnäsitem a parisitem (obr. 8b). V bastnäsitech jsou REE zastupovány Ca (0.002 - 0.150 *apfu*; báze přepočtu 1 kationt v pozici Ce); v průměru nejméně Ca je v reomorfním syenitu (vzorek Hur10), poněkud více v metasomatizovaných granitech (Hur6, Hur7) a nejvíce Ca je v bastnäsitu z albitizovaného dioritového porfyritu (Hur8). Dalšími prvky přítomnými v kationtu jsou Y (většinou do 0.05 *apfu*, v několika případech až 0.33 *apfu*), sporadicky i Fe (≤ 0.10 *apfu*). Lokálně výrazněji zvýšené obsahy P, Si a Al (až jednotky % jejich oxidů) pravděpodobně souvisejí s příměsí cizích minerálních fází v jemnozrnných bastnäsitových agregátech. Obsah F se pohybuje mezi 0.00 a 0.72 *apfu*. V rámci sumy REE + Y převažuje ve většině analýz Ce, v malém množství analýz La, a pouze v jednom případě Y (tab. 7, obr. 6a). Klasifikačně jsou zastoupeny v největším množství analýz **bastnäsit-(Ce)** a mnohem méně **hydroxybastnäsit-(Ce)** a **bastnäsit-(La)**, a jen zcela ojediněle jsou **hydroxybastnäsit-(La)** a **bastnäsit-(Y)**. Chondritem normalizované distribuce REE vykazují značně variabilní průběhy křivek (obr. 9e). Většina analýz

vykazuje různě strmý pokles křivky od La ke Gd a následně povlovnější pokles, subhorizontální tvar nebo dokonce i mírný nárůst směrem k nejtěžším REE. Silně variabilní tvary křivek REE odrážejí i extrémně variabilní chondritem normalizované hodnoty La/Sm mezi 2.43 a 92.8. Ce anomálie v těchto analýzách většinou chybí nebo je slabě pozitivní ($Ce/Ce^* = 0.92$ - 1.58). Eu anomálie je silně variabilní, od zřetelně negativní přes chybějící až po výrazně pozitivní ($Eu/Eu^* = 0.37$ až >2.90). Tetradový efekt v oblasti 1. tetrady ve většině případů není vyvinut ($T_1 = 0.90$ - 1.34). Čtyři analýzy, získané z malých světlejších (v obraze BSE) domén, obklopených „normálním“ REE karbonátem (obr. 3e), vykázaly extrémní nabohacení na Ce, který je v nich zcela převažujícím kationtem. REE distribuce těchto analýz se v důsledku toho vyznačují extrémně pozitivní Ce anomálií ($Ce/Ce^* = >14.4$ - >18.0).

Parisit obsahuje v kationtu vedle Ca a REE i Y (až 0.32 *apfu*; báze přepočtu 3 kationty v pozici Ca+REE; tab. 7). Značně zvýšené obsahy Si a místy i Fe, Al, Mg a P (jednotky % oxidů) patří pravděpodobně anizominerálním příměsím v jemnozrnných agregátech tohoto nerostu. Obsah F se pohybuje mezi 0.00 a 1.13 *apfu*. V rámci sumy REE + Y převažuje ve většině analýz Ce, v jednom případě La (obr. 6a). Klasifikačně jsou zastoupeny v největším množství analýz **parisit-(Ce)**, mnohem méně dosud nepopsaný **hydroxyparisit-(Ce)** a jen jedinou analýzou zastoupený **parisit-(La)**. Chondritem normalizované distribuce REE (obr. 9f) vykazují srovnatelně variabilní průběhy křivek ve srovnání s bastnäsity. Většina analýz vykazuje různě strmý pokles křivky od La ke Gd a následně povlovnější pokles, nebo i mírný nárůst směrem k nejtěžším REE. Variabilní tvary křivek REE odrážejí i velmi proměnlivé chondritem normalizované hodnoty La/Sm mezi 3.98 a 62.8. Ce anomálie v parisitech většinou chybí ($Ce/Ce^* = 0.88$ - 1.15), u třech analýz je však výrazně pozitivní ($Ce/Ce^* = 2.58$ - 5.17). Eu anomálie je silně variabilní, od zřetelně negativní, přes chybějící, až po výrazně pozitivní ($Eu/Eu^* = 0.24$ až >2.59). Tetradový efekt v oblasti 1. tetrady není v parisitech přítomen ($T_1 = 0.94$ - 1.14; vyloučeny jsou tři analýzy, u nichž je výpočet číselné hodnoty T_1 zjevně ovlivněn výrazně pozitivní Ce anomálií).

Posloupnost krystalizace REE fází

Prvotní orientační mineralogické studium pěti vzorků fenitizovaných hornin z lokality Hürky ukázalo velmi bohatou asociaci REE minerálů. Podle kritérií IMA bylo na lokalitě v této práci identifikováno 24 minerálních druhů obsahujících ve významném množství REE, a to včetně 3 dosud nepopsaných fází. Zatímco ve slaběji fenitizovaných horninách byly REE minerály identifikovány jen sporadicky a v malém množství druhů, mineralogicky velmi bohaté asociace byly zjištěny v tzv. reomorfních syenitech.

Sukcesní vztahy mezi jednotlivými minerály nejsou ve většině případů dobře čitelné. REE fáze často tvoří izolovaná zrna či krystaly uzavřené v zrnech nebo intergranulárních základních horninotvorných minerálů (živců, biotitu, amfibolů, pyroxenů). Zřetelně mladší žilkovité agregáty REE minerálů protínající horninu v žádném vzorku zjištěny nebyly. V metasomatitech syenitového charakteru se REE minerály často složitě prorůstají do větších polyminerálních agregátů (obr. 4, 5). V nich lze pozorovat velké rozdíly ve vzájemném zastoupení allanitu na jedné straně a ostatních fází (zejména monazitu, thoritu/huttonitu, tritomitu/melanoceritu, gadolinitu a REE

Tabulka 6 Příklady chemického složení pyrochloru a fergusonitu [P-A - pyrochlor s deficitem kationtů v A-pozici, FCP - fluoralkaliopyrochlor, CP-X - kalcipyrochlor s deficitním obsazením X-pozice, P-Si - křemíkem bohatý pyrochlor, F-Y - fergusonit-(Y)]. Oxidy v hm. %, hodnoty apfu jsou kalkulovány na základ 2 atomů v pozici Nb (pyrochlor), respektive 2 kationtů na vzorcovou jednotku (fergusonit). bdl - pod mezí stanovitelnosti, na - nelze aplikovat, SCV - suma valencí všech kationtů, T₁ - velikost tetřádového efektu v 1. tetřádě, T₃ - velikost tetřádového efektu ve 3. tetřádě. Hodnoty v závorce jsou ovlivněny výrazným tetřádovým efektem

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Minerál	P-A	FCP	FCP	FCP	CP-X	CP-X	CP-X	P-Si	P-Si	F-Y	F-Y	F-Y	F-Y	F-Y
Vzorek	Hur10	Hur10	Hur10	Hur10	Hur10	Hur6	Hur10	Hur10	Hur6	Hur6	Hur10	Hur10	Hur10	Hur10
WO ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	1.24	3.26	1.99	1.67	2.33
Nb ₂ O ₅	54.11	49.45	51.67	49.03	55.99	61.38	52.32	53.49	46.72	46.54	45.00	45.61	46.77	45.41
Ta ₂ O ₅	6.12	5.19	4.95	5.02	3.05	0.61	4.05	3.63	0.77	0.77	bdl	1.61	0.58	2.46
SiO ₂	bdl	0.44	0.47	1.11	1.17	1.31	1.82	4.50	17.00	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
TiO ₂	4.63	3.94	4.15	3.93	4.03	6.66	3.77	3.72	2.09	0.19	0.98	0.45	0.13	0.40
ZrO ₂	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.11	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
UO ₂	2.83	0.89	1.05	1.03	1.12	bdl	0.91	0.70	0.87	0.77	0.26	0.25	bdl	bdl
ThO ₂	0.98	1.44	1.40	1.41	1.90	1.80	1.54	1.32	10.10	4.12	3.06	3.33	2.02	2.34
Al ₂ O ₃	bdl	0.15	0.21	0.20	0.14	bdl	0.24	0.27	0.50	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Bi ₂ O ₃	0.38	0.14	0.22	0.28	0.16	bdl	0.22	0.21	0.17	0.19	bdl	bdl	0.30	bdl
Y ₂ O ₃	0.90	1.00	1.37	1.19	1.02	0.72	0.96	1.60	1.40	19.33	24.14	21.92	19.08	25.74
La ₂ O ₃	1.97	2.15	1.64	2.09	2.19	0.44	2.19	2.65	1.18	0.67	bdl	0.29	1.50	0.10
Ce ₂ O ₃	6.45	5.23	4.00	5.25	5.03	2.09	5.56	5.54	3.43	4.57	0.70	3.07	7.26	1.42
Pr ₂ O ₃	0.56	0.34	0.42	0.41	0.53	bdl	0.44	0.37	bdl	0.80	0.31	0.60	1.16	0.36
Nd ₂ O ₃	1.79	1.04	1.07	1.07	1.05	0.82	1.07	1.19	0.89	5.49	1.67	4.28	5.16	2.44
Sm ₂ O ₃	0.30	0.18	0.30	0.28	0.28	0.17	0.20	0.23	0.27	1.93	1.03	1.70	1.61	1.30
Eu ₂ O ₃	bdl	0.09	bdl	bdl	bdl	bdl	0.09	bdl	bdl	0.26	0.19	0.12	0.17	0.12
Gd ₂ O ₃	0.15	0.12	0.17	0.08	0.08	0.12	bdl	bdl	0.24	2.12	1.69	2.22	1.74	2.04
Tb ₂ O ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.46	0.50	0.57	0.37	0.53
Dy ₂ O ₃	bdl	bdl	0.36	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.67	3.38	4.30	4.13	3.38	3.94
Ho ₂ O ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.70	0.93	0.81	0.74	0.94
Er ₂ O ₃	0.19	bdl	0.31	0.26	bdl	bdl	0.23	0.28	0.29	2.23	3.69	3.01	2.31	2.95
Tm ₂ O ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.34	0.74	0.54	0.27	0.46
Yb ₂ O ₃	bdl	bdl	0.37	0.21	bdl	bdl	0.20	0.22	0.58	1.47	4.15	2.21	2.28	2.82
Lu ₂ O ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.74	0.63	bdl	0.37
CaO	7.09	9.32	9.99	9.51	9.27	13.83	9.53	4.77	0.71	0.94	0.58	0.43	0.36	0.21
MnO	bdl	1.38	1.06	1.62	1.61	0.51	1.85	2.49	bdl	bdl	0.44	bdl	bdl	bdl
FeO	0.34	1.09	1.95	1.44	0.86	3.72	1.33	1.38	2.21	bdl	0.23	bdl	1.06	0.84
PbO	0.29	bdl	bdl	bdl	0.19	bdl	bdl	0.22	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Na ₂ O	0.50	2.19	2.53	2.40	0.61	bdl	1.34	bdl	bdl	bdl	0.30	bdl	bdl	bdl
K ₂ O	0.02	0.07	0.05	0.05	0.07	bdl	0.06	0.19	bdl	bdl	0.03	bdl	0.07	bdl
F	3.28	3.40	3.39	3.16	2.25	0.87	2.28	0.73	0.62	0.67	0.99	0.71	0.86	0.73
O=F	-1.38	-1.43	-1.43	-1.33	-0.95	-0.37	-0.96	-0.31	-0.26	-0.28	-0.42	-0.30	-0.36	-0.31
Celkem	91.50	87.81	91.67	89.70	91.65	94.68	91.24	89.39	90.46	98.90	99.49	100.18	100.50	99.94
W ⁶⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.015	0.038	0.024	0.020	0.028
Nb ⁵⁺	1.652	1.635	1.637	1.593	1.659	1.621	1.593	1.475	1.040	0.990	0.925	0.960	0.972	0.938
Ta ⁵⁺	0.112	0.103	0.094	0.098	0.054	0.010	0.074	0.060	0.009	0.010	bdl	0.020	0.007	0.031
Si ⁴⁺	bdl	0.032	0.033	0.080	0.077	0.077	0.123	0.274	0.837	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Ti ⁴⁺	0.235	0.217	0.219	0.212	0.199	0.293	0.191	0.171	0.077	0.007	0.034	0.016	0.004	0.014
Al ³⁺	bdl	0.013	0.017	0.017	0.011	bdl	0.019	0.019	0.029	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Subtot.	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	1.022	0.997	1.020	1.003	1.010
Zr ⁴⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.003	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
U ⁴⁺	0.043	0.014	0.016	0.016	0.016	bdl	0.014	0.010	0.010	0.008	0.003	0.003	bdl	bdl
Th ⁴⁺	0.015	0.024	0.022	0.023	0.028	0.024	0.024	0.018	0.113	0.044	0.032	0.035	0.021	0.024
Bj ³⁺	0.007	0.003	0.004	0.005	0.003	bdl	0.004	0.003	0.002	0.002	bdl	bdl	0.004	bdl
Y ³⁺	0.032	0.039	0.051	0.046	0.036	0.022	0.034	0.052	0.037	0.484	0.584	0.543	0.467	0.626
La ³⁺	0.049	0.058	0.042	0.055	0.053	0.009	0.054	0.060	0.021	0.012	bdl	0.005	0.025	0.002
Ce ³⁺	0.160	0.140	0.103	0.138	0.121	0.045	0.137	0.124	0.062	0.079	0.012	0.052	0.122	0.024
Pr ³⁺	0.014	0.009	0.011	0.011	0.013	bdl	0.011	0.008	bdl	0.014	0.005	0.010	0.019	0.006
Nd ³⁺	0.043	0.027	0.027	0.027	0.025	0.017	0.026	0.026	0.016	0.092	0.027	0.071	0.085	0.040
Sm ³⁺	0.007	0.005	0.007	0.007	0.006	0.003	0.005	0.005	0.005	0.031	0.016	0.027	0.025	0.020
Eu ³⁺	bdl	0.002	bdl	bdl	bdl	bdl	0.002	bdl	bdl	0.004	0.003	0.002	0.003	0.002
Gd ³⁺	0.003	0.003	0.004	0.002	0.002	0.002	bdl	bdl	0.004	0.033	0.025	0.034	0.027	0.031
Tb ³⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.007	0.007	0.009	0.006	0.008
Dy ³⁺	bdl	bdl	0.008	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.011	0.051	0.063	0.062	0.050	0.058
Ho ³⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.010	0.013	0.012	0.011	0.014
Er ³⁺	0.004	bdl	0.007	0.006	bdl	bdl	0.005	0.005	0.004	0.033	0.053	0.044	0.033	0.042
Tm ³⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.005	0.010	0.008	0.004	0.007
Yb ³⁺	bdl	bdl	0.008	0.005	bdl	bdl	0.004	0.004	0.009	0.021	0.058	0.031	0.032	0.039
Lu ³⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.010	0.009	bdl	0.005
Ca ²⁺	0.513	0.730	0.750	0.732	0.651	0.866	0.688	0.312	0.037	0.047	0.028	0.021	0.018	0.010
Mn ²⁺	bdl	0.085	0.063	0.099	0.089	0.025	0.106	0.129	bdl	bdl	0.017	bdl	bdl	bdl
Fe ²⁺	0.019	0.067	0.114	0.087	0.047	0.182	0.075	0.070	0.091	bdl	0.009	bdl	0.041	0.032
Pb ²⁺	0.005	bdl	bdl	bdl	0.003	bdl	bdl	0.004	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Na ⁺	0.065	0.311	0.344	0.334	0.078	bdl	0.175	bdl	bdl	bdl	0.026	bdl	bdl	bdl
K ⁺	0.002	0.007	0.004	0.005	0.006	bdl	0.005	0.015	bdl	bdl	0.002	bdl	0.004	bdl
Subtot.	0.980	1.517	1.581	1.593	1.171	1.196	1.362	0.829	0.427	0.978	1.002	0.980	0.993	0.990
F ⁻	0.701	0.786	0.751	0.718	0.466	0.161	0.486	0.141	0.097	0.100	0.142	0.105	0.125	0.105
REE	0.280	0.244	0.217	0.251	0.219	0.077	0.244	0.232	0.131	0.393	0.303	0.377	0.442	0.297
SCV	12.09	12.82	12.89	12.91	12.32	12.17	12.56	11.53	10.28	8.06	7.92	8.07	7.98	8.02
La _n /Sm _n	4.06	7.39	3.38	4.62	4.84	1.60	6.77	7.13	2.70	0.21	<0.06	0.11	0.58	0.05
Ce/Ce*	(1.47)	(1.47)	(1.16)	(1.36)	(1.12)	(>1.38)	(1.66)	(1.34)	(>1.38)	(1.50)	(>0.95)	(1.77)	(1.32)	(1.85)
Eu/Eu*	<0.86	1.86	<0.81	<1.22	<1.22	<1.27	>2.16	na	<0.72	0.39	0.44	0.19	0.30	0.21
Yb/Yb*	na	na	na	na	na	na	na	na	na	>0.63	0.83	0.56	>1.10	1.00
T ₁	1.42	1.25	1.38	1.38	1.51	<1.85	1.44	1.13	<1.39	1.40	>1.60	1.71	1.46	2.06
T ₃	na	na	na	na	na	na	na	na	na	1.15	1.31	1.28	1.11	1.17

-karbonátů) na straně druhé, od „monominerálních“ krystalů allanitu neobsahujících další REE fáze, přes zonální agregáty, kdy je okraj tvořen allanitem a střed agregátem ostatních fází, až po silně komplexní agregáty, v nichž je allanit víceméně náhodně přítomen jen v nepatrném množství (obr. 4, 5). Toto texturní uspořádání nelze jednoznačně interpretovat. Allanit zde může být mladší fází, která obrůstá a zatlačuje polyminerální agregáty ostatních REE minerálů, anebo to může být naopak a nejstarší allanit je zatlačovanou komponentou. Situaci dále komplikuje zjevně mladší karbonatizace REE fází. Podobně velikostně nápadné pseudomorfózy lze identifikovat i ve fenitizovaných granitech (běžně např. ve vzorku Hur7), kde však allanit chybí a reliktní monazit je obrůstán rabdofánem a/nebo REE-karbonáty (obr. 3b-c). Nelze tedy vyloučit ani polygenetický původ prekurzorů těchto pseudomorfóz.

Ze získaných BSE snímků lze soudit pouze na následující dílčí sukcesní vztahy:

- 1) fergusonit → pyrochlor;
- 2) monazit → rabdofán → REE karbonáty;
- 3) monazit → gadolinit-(Y) → gadolinit-(Ce);
- 4) monazit → Y-fosfát (xenotim nebo churchit) → bastnäsit.

Vzájemné vztahy ostatních fází zůstávají nejasné. Při nedostatku texturních dokladů může určité vodítko k interpretaci relativního stáří poskytnout i chemické složení jednotlivých fází. Například pro společný vznik allanitu a perbøeitu svědčí shodný tvar jejich normalizované REE křivky, velikost Eu anomálie, poměr La/Sm i absence tetradového efektu a Ce anomálie. Jde i o strukturně blízké minerální fáze, přičemž perbøeit je polysom střídající motiv allanitu a törnebohmitu v poměru 1 : 1. Tyto polysomy většinou srůstají s allanitem a mají shodnou genezi (Bonazzi et al. 2014; Kasatkin et al. 2020). Vzájemně shodné charakteristiky vykazuje i dvojice gadolinit - fergusonit, zejména pokud jde o výraznou negativní Eu anomálii a velmi výrazný tetradový efekt. Od nich se jen relativně málo liší tritomit/melanocerit a pyrochlor, a to hlavně charakterem Eu anomálie. Dalšími minerály, u nichž lze předpokládat vznik v obdobném časovém intervalu, jsou REE-karbonáty (bastnäsit a parisit), jejichž chemické charakteristiky se pohybují opět ve velmi obdobných rozsazích. Zajímavé je porovnání chemismu dvojic vodnatých a bezvodých fosfátů REE a Y (xenotim vs. churchit a monazit vs. rabdofán), u nichž se někdy předpokládá vznik vodnatých členů retrogradní hydratací bezvodých fází (např. Dolníček a Ulmanová 2019). V takovém případě lze předpokládat pouze eventuální přínos/odnos vysoce mobilních komponent (například síry), zatímco charakteristiky málo mobilních složek (REE) by měly zůstat zachovány. Tento model vzniku lze v případě Hůrek patrně akceptovat (při vědomí malého množství analýz) u dvojice xenotim - churchit, u nichž jsou REE charakteristiky v zásadě stejné. V případě rabdofánu však lze jeho vznik prostou hydratací monazitu s určitostí vyloučit. Výrazně odlišné charakteristiky REE (strmost normalizovaných křivek, poměr La/Sm, charakter Ce a Eu anomálií) i obsahy Y, Si, Th a S ukazují na lokální rozpouštění a následné srážení podél alterační fronty postupující od okrajů do středu zrn, tj. na proces *in situ* dissolution-reprecipitation ve smyslu práce Putnise a Putnisové (2007). Odpovídají tomu i vzájemné texturní vztahy svědčící o zatlačování monazitu rabdofánem (obr. 3b-d). I když v mnoha případech komplikované texturní vztahy nebo chybějící srůsty řady minerálů neumožňují jednoznačné stanovení posloupnosti krystaliza-

ce, je z provedených mikrosondových analýz zřejmé, že vznik popisované asociace REE minerálů byl vícefázový proces, jehož každá epizoda byla charakterizována jiným složením nerostotvorného prostředí, případně se lišila i fyzikálně-chemickými podmínkami. Lze také usuzovat, že zatímco většina zjištěných minerálních fází je nejspíše přítomna v jedné generaci, široké rozsahy v chemismu REE karbonátů by mohly být důsledkem vzniku ve více epizodách. Jasné texturní doklady k tomu však chybějí.

Změny v charakteru nerostotvorného prostředí

Vzhledem k odlišné afinitě jednotlivých REE ke komplexotvorným činidlům a citlivosti Ce a Eu ke změnám redox potenciálu mohou být REE fáze užitečným nástrojem pro identifikaci změn zmiňovaných parametrů během krystalizace (např. Bau 1991; Bau, Möller 1992; Lee et al. 2003).

Negativní Eu anomálie je obecně charakteristická pro REE minerály vznikající z taveniny, z vysokoteplotních hydrotermálních roztoků (u fluid s obvyklým složením jde o teploty nad cca 200 - 250 °C), anebo z fluid s nízkým Eh (nižším než má pufr magnetit-hematit), kdy v systému převažuje Eu^{2+} (Sverjensky 1984; Bau 1991; Bau, Möller 1992), které má větší iontový poloměr než Eu^{3+} a další REE s blízkým atomovým číslem (Shannon, Prewitt 1969) a rozměrově se proto „nehodí“ do krystalových struktur vznikajících minerálů. Další možnost je, že negativní Eu anomálie byla charakteristikou matečného minerálotvorného média a byla tedy krystalizujícím minerálem jednoduše „zděděna“. Uvedené možnosti lze na lokalitě Hůrky uvažovat v případech fergusonitu a gadolinitu, které vykazují stálé, systematicky negativní Eu anomálie, doprovázené absencí Ce anomálie.

Positivní Eu anomálie vzniká u minerálů krystalizujících z fluid obohacených na Eu^{3+} v porovnání s ostatními REE. K obohacení roztoku Eu dochází buď alterací Eu -bohatých minerálních fází nebo frakcionací Eu od ostatních REE v důsledku předchozí krystalizace REE fází z fluida. V prvním případě se obvykle předpokládá předchozí alterace plagioklasů (Jebrak et al. 1986; McLennan 1989), které jsou koncentrátoři Eu během magmatické krystalizace (např. Deer et al. 2001 a citace tam uvedené). K intenzivní a často téměř kompletní přeměně (albitizaci, K-feldspatizaci) plagioklasů přítomných v původních granitech při fenitizaci v Hůrkách běžně docházelo (Chrt et al. 1987a; Kopecký et al. 1997). Ve druhém případě (frakcionace Eu) lze vysvětlit relativní nárůst obsahu Eu oproti ostatním REE frakční krystalizací REE minerálů v redukčních podmínkách či za vysokých teplot. Jak již bylo zmíněno výše, europium přítomné za těchto podmínek jako Eu^{2+} nevstupuje do krystalizujících minerálů a zůstává na rozdíl od ostatních REE ve zbytkovém roztoku. Ať už se Eu v roztoku nakoncentrovalo jakýmkoliv způsobem, dalším potřebným předpokladem pro vstup Eu do pozice Ca v následně krystalizujícím minerálu je oxidace Eu^{2+} na Eu^{3+} . Iontový poloměr Eu^{3+} je srovnatelný s poloměry trivalentních REE s blízkým atomovým číslem (Shannon, Prewitt 1969), v důsledku čehož Eu^{3+} již může být zabudováno do struktur krystalizujících REE fází. Oxidace Eu^{2+} může být iniciována např. poklesem teploty fluida pod hodnotu cca 200 - 250 °C, kdy dojde k termochemické oxidaci Eu^{2+} na Eu^{3+} (Sverjensky 1984; Bau 1991; Bau, Möller 1992). Efekt poklesu teploty fluida může být eventuálně doprovázen, případně substituován (u nízkoteplotních roztoků), také mírným zvýšením Eh fluida, které rovněž vede k oxidaci Eu^{2+} na Eu^{3+} (např. Lee

Tabulka 7 Příklady chemického složení REE karbonátů [HB-C - hydroxybastnäsit-(Ce), HB-L - hydroxybastnäsit-(La), B-C - bastnäsit-(Ce), B-L - bastnäsit-(La), P-C - parisit-(Ce), HP-C - hydroxyparisit-(Ce), P-L - parisit-(La)]. Oxidy v hm. %, hodnoty apfu jsou kalkulovány na základ 1 kationtu v pozici REE (bastnäsity), respektive 3 kationtů v pozici REE a Ca (parisity). bdl - pod mezí stanovitelnosti, T_1 - velikost tetradového efektu v 1. tetradě (hodnoty v závorce jsou ovlivněny výraznou Ce anomálií)

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Vzorek	Hur7c	Hur10	Hur10	Hur10	Hur10	Hur7c	Hur8	Hur7c	Hur10	Hur8	Hur8	Hur8	Hur8	Hur8
Minerál	HB-C	HB-C	HB-C	B-C	B-C	B-C	HB-L	B-L	B-L	HP-C	HP-C	P-C	P-C	P-L
SO ₃	0.36	0.14	0.11	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.24	0.29	0.45	0.33	0.10
V ₂ O ₅	0.87	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
P ₂ O ₅	4.58	0.14	0.77	bdl	0.06	bdl	bdl	bdl	bdl	0.18	3.24	0.62	0.37	0.10
As ₂ O ₅	bdl	0.30	0.16	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.17	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
SiO ₂	2.56	3.64	0.39	bdl	bdl	bdl	0.40	bdl	bdl	2.71	1.67	1.71	3.05	2.19
ZrO ₂	0.07	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.11	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
TiO ₂	0.08	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.34	bdl	bdl
ThO ₂	bdl	0.73	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	4.44	bdl	2.30	2.80	bdl
Al ₂ O ₃	1.13	0.57	0.27	bdl	bdl	bdl	0.36	bdl	bdl	1.95	0.93	1.21	0.46	0.49
Y ₂ O ₃	0.36	2.67	1.78	0.74	0.22	0.61	bdl	0.24	0.17	8.45	1.46	1.60	1.00	bdl
La ₂ O ₃	2.33	15.60	17.77	24.87	30.23	26.94	37.49	34.77	42.16	14.73	8.27	19.40	19.79	31.49
Ce ₂ O ₃	62.59	32.51	34.74	34.57	32.98	34.15	25.25	30.39	25.46	23.35	52.25	30.29	29.41	27.24
Pr ₂ O ₃	bdl	3.25	3.08	2.22	1.63	2.13	0.96	1.49	0.85	2.13	0.71	2.07	2.29	1.48
Nd ₂ O ₃	0.50	9.83	8.47	5.93	3.96	3.99	2.13	2.99	1.14	6.29	2.12	6.53	5.67	2.85
Sm ₂ O ₃	0.74	2.17	1.84	0.82	0.55	0.68	0.25	0.37	0.34	1.27	0.83	0.69	0.73	0.31
Eu ₂ O ₃	0.14	0.37	0.16	0.14	0.12	0.18	0.13	0.10	0.06	0.26	0.09	0.14	0.14	0.12
Gd ₂ O ₃	bdl	1.48	0.77	0.33	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.57	0.10	bdl	bdl	bdl
Dy ₂ O ₃	bdl	0.79	0.50	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.36	0.41	bdl	bdl	bdl
Er ₂ O ₃	bdl	0.21	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.27	bdl	bdl	bdl	bdl
MgO	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.30	bdl	0.61	0.28	1.49
CaO	0.56	2.26	0.28	0.11	0.08	0.15	4.12	0.07	0.06	6.19	0.90	6.18	5.03	4.40
SrO	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.26	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.23
MnO	0.96	0.38	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.53	0.27	0.16	0.10
FeO	5.39	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.10	bdl	0.10	1.09	3.83	1.74	1.44	3.78
PbO	2.00	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	1.39	bdl	bdl	bdl
K ₂ O	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.05	0.06	bdl	bdl	bdl	0.08
F	bdl	bdl	3.23	4.35	5.06	7.31	4.50	6.23	6.36	2.57	bdl	5.57	3.54	5.00
Cl	0.04	0.03	0.03	bdl	bdl	bdl	0.06	0.03	bdl	bdl	bdl	0.03	0.07	0.09
O=F+Cl	-0.01	-0.01	-1.36	-1.83	-2.13	-3.08	-1.91	-2.63	-2.68	-1.08	0.00	-2.35	-1.51	-2.12
Celkem	76.88	72.84	71.55	72.25	72.70	73.04	73.70	74.05	74.18	73.14	73.82	76.62	71.30	77.02
S ⁶⁺	0.008	0.004	0.003	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.016	0.021	0.030	0.025	0.007
V ⁵⁺	0.018	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
P ⁵⁺	0.120	0.004	0.025	bdl	0.002	bdl	bdl	bdl	bdl	0.014	0.270	0.046	0.031	0.007
As ⁵⁺	bdl	0.005	0.003	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.003	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Si ⁴⁺	0.079	0.125	0.015	bdl	bdl	bdl	0.014	bdl	bdl	0.241	0.164	0.151	0.304	0.192
Subtot.	0.225	0.138	0.046	0.000	0.002	0.000	0.014	0.000	0.003	0.271	0.455	0.228	0.360	0.206
Zr ⁴⁺	0.001	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.002	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Ti ⁴⁺	0.002	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.023	bdl	bdl
Th ⁴⁺	bdl	0.006	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.090	bdl	0.046	0.064	bdl
Al ³⁺	0.041	0.023	0.012	bdl	bdl	bdl	0.014	bdl	bdl	0.205	0.108	0.126	0.054	0.051
Y ³⁺	0.006	0.049	0.036	0.015	0.005	0.013	bdl	0.005	0.003	0.400	0.076	0.075	0.053	bdl
La ³⁺	0.027	0.198	0.251	0.357	0.434	0.391	0.471	0.495	0.597	0.483	0.300	0.633	0.728	1.016
Ce ³⁺	0.709	0.410	0.487	0.492	0.470	0.492	0.315	0.429	0.358	0.761	1.879	0.982	1.074	0.873
Pr ³⁺	bdl	0.041	0.043	0.031	0.023	0.031	0.012	0.021	0.012	0.069	0.025	0.067	0.083	0.047
Nd ³⁺	0.006	0.121	0.116	0.082	0.055	0.056	0.026	0.041	0.016	0.200	0.074	0.206	0.202	0.089
Sm ³⁺	0.008	0.026	0.024	0.011	0.007	0.009	0.003	0.005	0.005	0.039	0.028	0.021	0.025	0.009
Eu ³⁺	0.001	0.004	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.008	0.003	0.004	0.005	0.004
Gd ³⁺	bdl	0.017	0.010	0.004	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.017	0.003	bdl	bdl	bdl
Dy ³⁺	bdl	0.009	0.006	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.010	0.013	bdl	bdl	bdl
Er ³⁺	bdl	0.002	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.008	bdl	bdl	bdl	bdl
Mg ²⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.040	bdl	0.080	0.042	0.194
Ca ²⁺	0.019	0.083	0.011	0.005	0.003	0.007	0.150	0.003	0.002	0.590	0.095	0.586	0.537	0.412
Sr ²⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.005	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.012
Mn ²⁺	0.025	0.011	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.044	0.020	0.014	0.007
Fe ²⁺	0.140	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.003	bdl	0.003	0.081	0.315	0.129	0.120	0.277
Pb ²⁺	0.017	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.037	bdl	bdl	bdl
K ⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.002	bdl	bdl	bdl	bdl	0.009
Subtot.	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
F ⁻	bdl	bdl	0.391	0.531	0.623	0.910	0.484	0.759	0.773	0.722	bdl	1.558	1.116	1.382
Cl ⁻	0.002	0.002	0.002	bdl	bdl	bdl	0.004	0.002	bdl	bdl	bdl	0.005	0.012	0.013
La _N /Sm _N	1.95	4.45	5.97	18.76	33.99	24.83	92.75	58.12	76.69	7.17	6.16	17.39	16.77	62.83
Ce/Ce*	>18.0	1.10	1.13	1.12	1.13	1.08	1.01	1.01	1.02	1.00	5.17	1.15	1.05	0.96
Eu/Eu*	>1.75	0.63	0.41	0.82	>1.55	>1.86	>2.49	>1.58	>0.99	0.93	0.95	>1.65	>1.57	>2.07
T ₁	(<5.64)	1.17	1.18	1.01	0.94	1.16	0.77	0.93	0.94	1.03	(2.04)	0.99	1.09	0.94

et al. 2003). Popsaný mechanismus vzniku lze uvažovat během krystalizace allanitu a perbøeit, které vykazují stálé a výrazné pozitivní Eu anomálie v kombinaci s absencí Ce anomálie.

Vznik minerální fáze, která vykazuje velmi variabilní charakteristiky Eu anomálie (pozitivní, negativní i bez anomálie), lze v kontextu výše uvedených poznatků interpretovat trojím způsobem: (1) během krystalizace kolísalo složení fluid z pohledu poměru REE/Eu; (2) teplota oscilovala v okolí hodnoty, při níž dochází k termochemické oxidaci Eu^{2+} na Eu^{3+} ; (3) epizodicky se měnila fugacita kyslíku fluida. Široké variace v charakteristice Eu anomálie byly ve studovaném materiálu zjištěny u monazitu, pyrochloru, tritomitu/melanoceritu, bastnásitu a parisitu. U monazitu a pyrochloru nebyly zjištěny systematické závislosti mezi hodnotou Eu anomálie a dalšími parametry v jejich chemismu, které by mohly indikovat například mísení dvou fluid s kontrastním složením. Naopak, např. u monazitu lze konstatovat zcela srovnatelné variace v chemismu i v případě porovnání velmi různých vzorků (fentizované granitoidy vs. reomorfní syenity), což by v obou případech mohlo svědčit o vzniku z jedné a téže porce fluid. Tato pozorování tedy upřednostňují spíše vysvětlení ad 2) a 3). Pro obě z nich lze ve studovaném materiálu nalézt podpůrné argumenty; samozřejmě nelze vyloučit ani možnost, že v konkrétních případech mohly spolupůsobit oba faktory. Chloritová termometrie založená na obsahu ^{14}Al podle Cathelineau (1988) indikuje teplotu vzniku chloritu ve vzorku Hur8 v intervalu 235 - 270 °C, což jsou hodnoty spadající do kritického intervalu, v němž u fluid s normálním chemickým složením dochází k termochemické oxidaci Eu^{2+} na Eu^{3+} (Sverjensky 1984; Bau 1991; Bau, Möller 1992). Epizodické zvýšení Eh fluid během vývoje fenitů je ilustrováno částečnou martitizací magnetitu, běžně pozorovanou v prakticky všech námi detailněji studovaných vzorcích (viz tab. 1). Zvýšená fugacita kyslíku v působících fluidech je dále ilustrována vysokým uplatněním Fe^{3+} při krystalizaci allanitu (s chemismem odpovídajícím až feriallanitu), amfibolů (nomenklatoricky odpovídajících až členům s prefixem feri-) a pyroxenů (bohatých egirínovou komponentou). V případě parageneticky pozdních REE karbonátů pseudomorfuji-

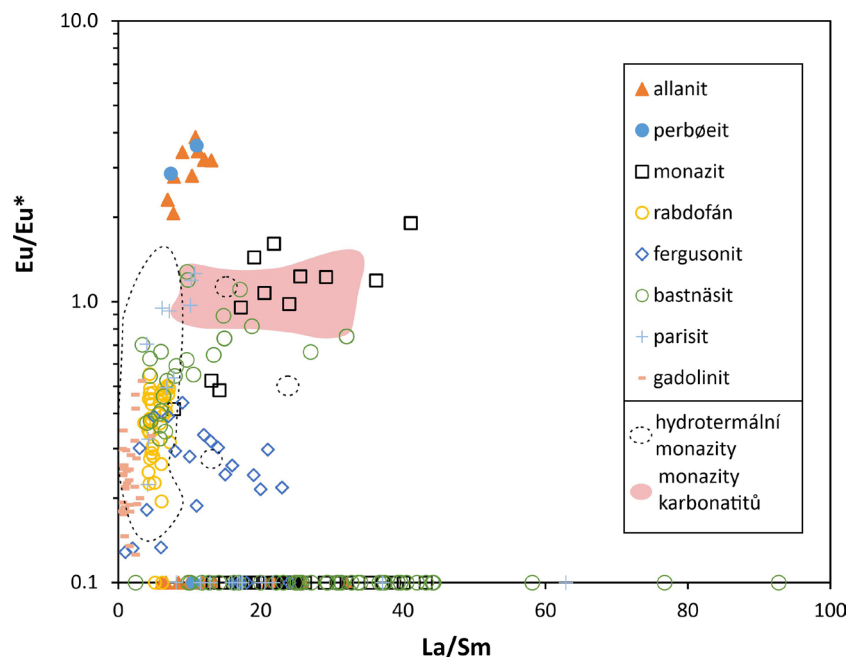
cích starší minerály nelze vyloučit ani možnost, že tyto fáze zdědily REE charakteristiky jejich prekurzorů, včetně variabilní Eu anomálie.

Dalším prvkem, citlivým ke změnám Eh, je cer, který ve vysoce oxidačním prostředí oxiduje z Ce^{3+} na Ce^{4+} a z vodného roztoku vypadává do pevné fáze. Přítomnost Ce anomálií v minerálech proto indikuje výrazné změny v redox potenciálu. Interpretačně zajímavým případem ve studovaném materiálu je rabdofán, který vykazuje variabilní negativní Ce anomálii v kombinaci s negativní Eu anomálií (obr. 7b). Tato kombinace nabízí jediné vysvětlení: nárůst Eh fluida, charakterizovaného negativní Eu anomálií, přičemž rabdofán krystalizoval až poté, co došlo k vyloučení zoxidovaného Ce z roztoku. Vysoké Eh fluid, z nichž vznikl rabdofán, ilustruje i přítomnost prvků ve vysokých valenčních stavech (zejména síry, méně i As), zastupujících v rabdofánu fosfor.

Minerální fáze s pozitivní Ce anomálií dokládají přítomnost druhého produktu výše zmíněného procesu, tj. Ce bohatého precipitátu. Ne nutně musí být ovšem minerál s pozitivní Ce anomálií kogenetický s minerálem s negativní Ce anomálií. V systémech, v nichž dochází ke změnám Eh, může být primární precipitát obsahující Ce^{4+} i znovu remobilizován, poklesne-li Eh roztoku do oblasti, v níž je stabilní Ce^{3+} (Roy 1992). Dokladem o možném uplatnění takových procesů by mohl být na námi studované lokalitě chemismus Mn-analogu hingganitu, v němž je pozitivní Ce anomálie kombinována s vysokými obsahy Mn. Mn-oxidické minerály jsou často koncentrátorem Ce na redox rozhraních ve vodných roztocích vzhledem ke sblíženým iontovým poloměrům Mn^{2+} a Ce^{4+} (Piper 1974; Elderfield et al. 1981; de Baar et al. 1988). Vznik Mn-analogu hingganitu by tak bylo možno vysvětlit remobilizací dříve vysrážených Mn-oxidů obohacených Ce. Extrémním příkladem vysoké efektivity separace Ce od ostatních REE jsou pak v námi studovaném materiálu domény Ce velmi bohatých REE-karbonátů (bastnásitu i parisitu) charakterizované extrémně pozitivními Ce anomáliemi (obr. 9e-f).

Velká variabilita v poměrech LREE/HREE u většiny zjištěných minerálů, patrná jak na tvarech chondritem normalizovaných křivek REE (obr. 7, 9), tak i na číselných

Obr. 10 Diagram La/Sm vs. Eu/Eu* pro REE minerály z Hůrek. Projekční body analýz, pro něž není známa přesná číselná hodnota Eu/Eu*, jsou položeny na hodnotu Eu/Eu* = 0.1. Srovnávací data pro běžné hydrotermální monazity jsou převzata z Dolníčka a Ullmanové (2019), data pro karbonátové monazity z lokality Bayan Obo dle Wang a et al. (1994).



hodnotách poměrů La/Sm a Dy/Yb, (tab. 2 - 7) svědčí o značném rozsahu frakcionace REE mezi roztokem a vznikajícími minerály. Například monazity mají poměry La/Sm mezi 7.8 a 40.1, což je velmi široký rozsah, porovnáme-li jej např. s publikovanými údaji pro běžné hydrotermální monazity (obvykle ~1.0 až ~10; Dolníček, Ulmanová 2019 a citace tam uvedené; obr. 10). To indikuje velký význam chemické frakcionace REE v průběhu krystalizace minerálů, zapříčiněné rozdílnou stabilitou komplexů obsahujících různé REE. Významná frakcionace REE je výsledkem aktivity silných komplexačních činidel, zejména fluoridových, karbonátových a/nebo hydroxidových aniontů (např. Wood 1990; Bau, Möller 1992; Migdisov, Williams-Jones 2014). Karbonátové a hydroxidové anionty jsou stabilní v alkalickém prostředí, a tudíž se mohou uplatňovat během alkalické metasomatózy spojené mj. i s intenzivním loužením křemene dokumentovaným na lokalitě dřívějšími výzkumy. Nezanedbatelné uplatnění fluoridových komplexů se projevuje ve zvýšených obsazích F v řadě minerálních fází a v neposlední řadě i přítomnosti akcesorického fluoritu (tab. 1).

Tetrádový efekt dokumentovaný zejména u analýz fergusonitu, gadolinitu, tritomitu/melanoceritu, pyrochloru a v menší míře i u allanitu a perbøeitu dokládá významnou roli vodných roztoků s obsahem fluoridových komplexačních ligandů při krystalizaci těchto minerálních fází (Irber 1999, Monecke et al. 2002, René 2008).

Geneze metasomatitů

V kontextu získaných poznatků je zřejmé, že většina REE minerálů vznikala krystalizací z hydrotermálních fluid. To je zcela v souladu s již dříve formulovanou představou vzniku zdejších fenitů jakožto metasomatitů vznikajících působením alkalických hydrotermálních roztoků (Chrt et al. 1987a; Kopecký et al. 1997). Přítomnost taveniny (nezbytně vodou bohaté vzhledem k výrazně vyvinutému tetrádovému efektu) nemůžeme na základě získaných chemických dat zcela vyloučit pouze při krystalizaci fergusonitu a gadolinitu. Minimálně v případě fergusonitu je však rovněž pravděpodobný jejich hydrotermální původ, neboť fergusonit se vedle reomorfních syenitů (u nichž lze snad uvažovat jako o litotypu vzniklém z taveniny; Chrt et al. 1985) vyskytuje i v relativně mnohem slaběji fenitizovaných granitoidech (vzorek Hur6), v nichž o přítomnosti taveniny nelze uvažovat. V obou případech navíc fergusonit vykazuje shodný chemismus.

Vznik fenitů je obecně nejčastěji spojován s pozdní hydrotermální aktivitou v okolí karbonátitů. Aureoly sodných nebo draselných metasomatitů (fenitů) bohatých na REE v okolí karbonátitů mohou sahát až do vzdálenosti 4 km od hlavních intruzí (Elliott et al. 2018, Simandl, Paradis 2018). Množství prvků vzácných zemin (REE) je v karbonátitech vždy vysoké, jelikož karbonátitová tavenina dokáže rozpouštět tyto prvky snadněji než tavenina silikátová (Nelson et al. 1988). Karbonátitová tavenina také dokáže ve velké míře rozpouštět Sr, Ba, P a hlavně Zr a Nb, které (společně s REE) dokáží z některých karbonátitů učinit ekonomické zdroje těchto prvků. Pro mobilitu REE má zásadní význam přítomnost rozpouštěných alkalických kationtů (např. Anenburg et al. 2020).

Původ fenitizujících fluid u Hůrek lze v souladu s dřívějšími interpretacemi (např. Kopecký 1969; Kopecký et al. 1970) spatřovat v hypotetické karbonátitové intruzi. Nasvědčují tomu výjimečně široké rozsahy frakcionace REE, spojené i s výskytem La-dominantních REE minerálů. Například studovaný monazit má chondritem norma-

lizované hodnoty La/Sm mezi 7.8 a 40.1, což jsou hodnoty velmi dobře srovnatelné s hydrotermálními monazity z prostředí REE-Nb bohatých karbonátitů z čínského ložiska Bayan Obo (La/Sm = ~6 - ~33; Wang et al. 1994; obr. 10). Na druhou stranu je pravděpodobné, že se na složením fenitizujících roztoků podílely i složky migrujícími fluidy vyluhované z korových hornin, nepochybně včetně hostitelského granitového masivu. Kyselá korová hornina mohly být zdrojem Li (indikovaného Kopeckým et al. 1980 ve zvýšených koncentracích ve fenitech a nepřímo potvrzené v této práci místy i ve významné koncentraci ve slídách) a také Be (pro tvorbu gadolinitu a Mn-analogu hingganitu).

Závěr

Alkalické metasomatity (fenity) vzniklé přeměnou granitoidů čistecko-jesenického masivu obsahují velmi pestrou asociaci REE minerálů. Zatímco v relativně slaběji metasomatizovaných horninách (typických fenitech) byl zjištěn jen výskyt REE karbonátů (bastnásit, parisit), monazitu, rabdofánu, churchitu, fergusonitu a pyrochloru, mnohem bohatší asociace byly zastiženy v nejsilněji přeměněných horninách, tzv. reomorfních kankriniticko-nefelinických syenitech. V nich je minerální asociace vedle výše zmíněných fází doplněna o xenotim a REE silikáty včetně tritomitu/melanoceritu, allanitu, perbøeitu, gadolinitu a Mn-analogu hingganitu. Velmi běžný je v daných horninách také zirkon. V REE fázích jsou dominantními kationty Ce, Y a v menší míře také La. Celkem bylo identifikováno 24 minerálních druhů, včetně tří dosud nepopsaných fází, a je pravděpodobné, že při studiu většího souboru vzorků bude toto spektrum dále rozšířeno.

Stupeň frakcionace REE je u většiny zjištěných REE fází značný, ojediněle až extrémní. Některé fáze jsou charakterizovány i výrazně vyvinutým tetrádovým efektem typu M. Výsledky chemických analýz jednoznačně ukazují, že REE minerály vznikaly v několika dílčích epizodách, které se lišily chemickým složením nerostotvorného média (zejména pokud jde o obsah silných REE-komplexujících ligandů a fugacitu kyslíku) a/nebo teplotou. Nebyly zjištěny žádné významné rozdíly v chemismu jednotlivých minerálních fází přítomných v různě intenzivně metasomatizovaných horninách.

Získaná data nasvědčují hydrotermálnímu původu většiny (ne-li všech) zjištěných REE fází. Vznik popisované REE+Nb+Zr mineralizace látkově i geneticky s největší pravděpodobností souvisí s hydrotermální aktivitou v exokontaktu hlouběji uložené hypotetické karbonátitové intruze tak, jak to již předpokládají starší práce zabývající se těmito pozoruhodnými horninami.

Poděkování

Terénní práce, litogeochemické hodnocení a základní mineralogické analýzy v rámci projektu TITSMPO702 byly financovány Technologickou agenturou ČR. Za vstřícný přístup k pracím na tomto projektu patří poděkování Věře Zoulkové, Františku Veselovskému, Ondřeji Pourovi a Františku Laufkovi (Česká geologická služba). Následný podrobnější výzkum REE fází byl realizován za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2019-2023/1.II.c, 00023272). Recenzentům Radku Škodovi a Petru Paulišovi jsme zavázáni za četné připomínky, které významně přispěly k vylepšení původní verze rukopisu.

Literatura

- ANDERS E, GREVESSE N (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim Cosmochim Acta* 53: 197-214
- ANENBURG M, MAVROGENES JA, FRIGO C, WALL F (2020) Rare earth element mobility in and around carbonatites controlled by sodium, potassium, and silica. *Sci Adv* 6 (41), eabb6570: 1-10
- ATENCIO D, ANDRADE M, CHRISTY A, GIERÉ R, KARTASHOV P (2010). The pyrochlore supergroup of minerals: Nomenclature. *Can Mineral* 48: 673-698
- 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
- BONAZZI P, LEPORE GO, BINDI L, CHOPIN C, HUSDAL T, MEDENBACH O (2014) Perbøeite-(Ce) and alnaperbøeite-(Ce), two new members of the epidote-törnebohmite polysomatic series: Chemistry, structure, dehydrogenation, and clue for a sodian epidote end-member. *Am Mineral* 99: 157-169
- CATHELINEAU M (1988) Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clay Miner* 23: 471-485
- ČGS (2021) Geologická mapa 1 : 50 000. In: Geovědní mapy 1 : 50 000 [online]. Praha: Česká geologická služba [cit. 2018-03-21]. Dostupné z: <https://mapy.geology.cz/geocr50/>
- DE BAAR HJW, GREMAN CR, ELEDERFIELD H, VAN GAANS P (1988) Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochim Cosmochim Acta* 52: 1203-1220
- DEER WA, HOWIE RA, ZUSSMAN J (2001) Rock-forming minerals, Vol. 4A, Framework Silicates: Feldspars. 2nd ed. The Geological Society, London
- DOBĚŠ P, KLOMÍNSKÝ J, ČEJKOVÁ B, JAČKOVÁ I, LNĚNIČKOVÁ Z (2018) Barytová mineralizace na kúzovské zlomové zóně v čistecko-jesenickém plutonu: studium fluidních inkluzí a stabilních izotopů. *Geosci Res Rep* 51: 141-147
- 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: 331-345
- ELDERFIELD H, HAWKESWORTH CJ, GREAVES MJ, CALVERT SE (1981) Rare earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 45: 513-528
- ELLIOTT HAL, WALL F, CHAKHMOURADIAN AR, SIEGFRIED PR, DAHLGREN S, WEATHERLEY S, FINCH AA, MARKS MAW, DOWMAN E, DEADY E (2018) Fenites associated with carbonatite complexes: A review. *Ore Geol Rev* 93: 38-59
- FRANČE J (2006) Závěrečná zpráva o výsledcích ložiskového průzkumu na lokalitě Čistá - Holubí vrch. Etapa ložiskového průzkumu: vyhledávací, nerostná surovina: živec. MS, Geoaktiv v.o.s., archiv ČGS Praha FZ006857
- CHRT J, JURÁK J, KOŘÁN J, KRONES J, SOUKUP B, RÖSSLER J, MACOUREK K, LÁTAL J, TESAŘ M, VÁCLAVEK V, KOPECKÝ L, SUKOVÁ H, VÁŇA J, DRAHOŇOVSKÝ R, JERIOVÁ J (1985) Závěrečná zpráva úkolu Hůrky-Mo, surovina: Mo ruda, etapa průzkumu vyhledávací, stav ke dni 31. 10. 1985. MS, Geoindustria Praha, archiv ČGS Praha P030012
- CHRT J, APL J, SLEZÁK L, RADIMSKÝ V, RÖSSLER, TESAŘ M, SUKOVÁ H, VÁŇA J, SOUKUP B (1987a) Dílčí závěrečná zpráva úkolu Suroviny energeticky úsporné (01 86 1080), lokalita Hůrky. Surovina: nefelinický syenit. MS, Geoindustria, archiv ČGS Praha P045981
- CHRT J, JURÁK J, APL J, VÁŇA, J, SLEZÁK L, KUMSTÁT J, ZELINKOVÁ Z (1987b) Závěrečná zpráva úkolu Ověřování F-Ba anomálií v Českém masivu. 01 78 2304. MS, Geoindustria, archiv ČGS Praha GF P056546
- IRBER W (1999) The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites. *Geochim Cosmochim Acta* 63: 489-508
- JEBRAK M, ŠMEJKAL V, ALBERT D (1985) Rare earth and isotopic geochemistry of the fluorite barite vein deposits from the Western Rouergue district (France). *Econ Geol* 80: 2030-2034
- KASATKIN AV, ZUBKOVA NV, PEKOV IV, CHUKANOV NV, ŠKODA R, POLEKHOVSKY YS, AGAKHANOV AA, BELAKOVSKIY DI, KUZNETSOV AM, BRITVIN SN, PUSHCHAROVSKY DY (2020) The mineralogy of the historical Mochalin Log REE deposit, South Urals, Russia. Part I. New gatelite-group minerals ferriperbøeite-(La), $(CaLa_3)(Fe^{3+}Al_2Fe^{2+})[Si_2O_7][SiO_4]_3O(OH)_2$ and perbøeite-(La), $(CaLa_3)(Al_3Fe^{2+})[Si_2O_7][SiO_4]_3O(OH)_2$. *Mineral Mag* 84: 1-35
- KLOMÍNSKÝ J (1962) Hydrotermální zrudnění čisteckého masivu (západní Čechy). *Acta Univ Carol, Geol* 3: 159-176
- KLOMÍNSKÝ J, RIEDER M, KIEFT C, MRÁZ L (1971) Heyrovskýite, $6(Pb_{0.86}Bi_{0.08}(Ag,Cu)_{0.04})S.Bi_2S_3$ from Hůrky, Czechoslovakia, a new mineral of genetic interest. *Miner Deposita* 6: 133-147
- KLOMÍNSKÝ J, JARCHOVSKÝ T, RAJPOOT GS (2010) Atlas of plutonic rocks and orthogneisses in the Bohemian Massif. 1. Bohemicum. Czech Geological Survey, Prague, 100 p.
- KOPECKÝ L (1969) Zjištění fenitizace u Hůrek v čistecko-jesenickém masivu. *Věst Ústř Úst geol* 44: 301-305
- KOPECKÝ L (1971) Zpráva o nálezu molybdenitu a o výskytu minerálů - nositelů niobu a lantanoidů ve fenitech čisteckého granitoidního masivu. MS, archiv ČGS Praha P022459
- KOPECKÝ L (1982) Nálezová zpráva o objevu ložiska molybdenitu v čisteckém masivu. MS, archiv ČGS Praha GF P053204
- KOPECKÝ L (1983) Zpráva o nálezu uraninitu (UO₂) v čisteckém masivu. MS, Ústř. ústav geologický, archiv ČGS Praha GF P045569
- KOPECKÝ L (1985) Regionální prognózní ocenění Mo zrudnění v čistecko-jesenickém masivu. MS, Ústřední ústav geologický, Praha.
- KOPECKÝ L, FIALA J, ŠŤOVIČKOVÁ N (1970) Průvodce k exkurzi 6. 10. 1970 „Oblast fenitizace u Hůrek v čisteckém masivu“. Čs. spol. pro min. a geol. při ČSAV. Ústřední ústav geologický, Praha

- KOPECKÝ L, BERNARDOVÁ E, KŘELINA J, MAREŠOVÁ Z, SOUKUP B, ŠKVR V (1980) Geologicko-petrografické poměry a výpočet prognostických zásob Mo, Zr a Tr na lokalitě Hůrky u Čisté. MS, Ústřední ústav geologický, archiv ČGS Praha GF P035942
- KOPECKÝ L, JR, CHLUPÁČOVÁ M, KLOMÍNSKÝ J, SOKOL A (1997) The Čistá-Jesenice Pluton in western Bohemia: Geochemistry, geology, petrophysics and ore potential. Sbor geol Věd, Lož geol mineral 31: 97-127
- 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
- MCLENNAN SM (1989) Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. Rev Mineral 21: 169-200
- MIGDISOV A, WILLIAMS-JONES AE (2014) Hydrothermal transport and deposition of the rare earth elements by fluorine-bearing aqueous liquids. Miner Deposita 49: 987-997
- MONECKE T, KEMPE U, MONECKE J, SALA M, WOLF D (2002) Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: a method of quantification with application to rock and mineral samples from granite-related rare metal deposits. Geochim Cosmochim Acta 66: 1185-1196
- MRÁZEK Z (1981) Sekundární minerály na ložisku Hůrky. Sbor Vys Šk chem.-technol, Geol 20: 19-28
- NELSON DR, CHIVAS AR, CHAPPELL BW, McCULLOCH MT (1988) Geochemical and isotopic systematics in carbonatites and implications for the evolution of ocean-island sources. Geochim Cosmochim Acta 52: 1-17
- PASERO M, KAMPF AR, FERRARIS C, PEKOV IV, RAKOVAN JR, WHITE TJ (2010) Nomenclature of the apatite supergroup minerals. Eur J Mineral 22: 163-179
- PETRÍK 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
- PIPER DZ (1974) Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases. Geochim Cosmochim Acta 38: 1007-1022
- POUCHOU JL, PICOIR F (1985) "PAP" (φρZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: Armstrong JT (ed.) Microbeam Analysis: 104-106. San Francisco Press, San Francisco
- PUTNIS A, PUTNIS CV (2007) The mechanism of reequilibration of solids in the presence of a fluid phase. J Solid State Chem 180: 1783-1786
- RENÉ M (2008) Anomalous rare earth element, yttrium and zirconium mobility associated with uranium mineralization. Terra Nova 20: 52-58
- ROY S (1992) Environments and processes of manganese deposition. Econ Geol 87: 1218-1236
- SHANNON RD, PREWITT CT (1969) Effective ionic radii in oxides and fluorides. Acta Cryst B 25: 925-946
- SIMANDL GJ, PARADIS S (2018) Carbonatites: Related ore deposits, resources, footprint, and exploration methods. Appl Earth Sci 127: 123-152
- STORMER JCJR, PIERSON MJ, TACKER RC (1993) Variation of F and Cl X-ray intensity due to anisotropic diffusion of apatite during electron microprobe analysis. Am Mineral 78: 641-648
- SVERJENSKY DA (1984) Europium redox equilibria in aqueous solution. Earth Planet Sci Lett 67: 70-78
- TVRDÝ J, BROŽ B, BROŽ M, HANZLÍK P, HAVRÁNEK J, KRUTSKÝ J, LHOŠKÝ P, NEKL M, OPEKAR L, PECHAR T, MEIERLOVÁ I (2021) Výzkumná zpráva o prozkoumání možnosti výskytu koncentrací prvků vzácných zemin na území ČR. Výsledek V souhrn projektu Analýza nových výskytů prvků vzácných zemin, číslo projektu TITSM-PO702. MS, MPO/TACR Praha
- UHER P, ČERNÝ P, CHAPMAN R, HATÁR J, MIKO O (1998) Evolution of Nb,Ta-oxide minerals in the Prašivá granitic pegmatites, Slovakia. II. External hydrothermal Pb,Sb overprint. Can Mineral 36: 535-545
- WANG J, TATSUMOTO M, LI X, PREMO WR, CHAO ECT (1994) A precise ²³²Th-²⁰⁸Pb chronology of fine-grained monazite age of the Bayan Obo REE-Fe-Nb ore deposit, China. Geochim Cosmochim Acta 58: 3155-3169
- 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
- ŽÁČEK V, ŠKODA R, LAUFEK F (2008) Molybdenem bohatý jarosit z oxidační zóny středověkého Au-Ag ložiska v Hůrkách u Rakovníka (Česká republika). Bull Mineral -Petrolog Odd Nár Muz 16: 190-192