

VZNIK AUTIGENNÍHO XENOTIMU-(Y) V PODMÍNKÁCH VELMI SLABÉ METAMORFÓZY DROB A BŘIDLIC MORAVSKO-SLEZSKÉHO KULMU

FORMATION OF AUTHIGENIC XENOTIME-(Y) DURING VERY LOW-GRADE METAMORPHISM
IN THE GRAYWACKES AND SHALES OF THE MORAVO-SILESIAIAN CULM

RENATA ČOPJAKOVÁ & RADEK ŠKODA

Abstract

Čopjaková, R., Škoda, R. (2012): Vznik autigenního xenotimu-(Y) v podmínkách velmi slabé metamorfózy drob a břidelic moravsko-slezského kulmu. – Acta Mus. Moraviae, Sci. geol., 97, 1, 55-69.

Formation of authigenic xenotime-(Y) during very low-grade metamorphism in the graywackes and shales of the Moravo-Silesian Culm

Authigenic xenotime-(Y) was found in graywackes and shales of the Protivanov Formation (Drahany Upland) and Moravice Formation (Nizký Jeseník Mts.), Moravo-Silesian Culm, Bohemian Massif. It occurs as minute (typically <30 μm) irregular aggregates, which commonly enclose authigenic minerals (quartz, anatase). Textural evidences suggest an authigenic origin of xenotime-(Y). In each sample where authigenic xenotime was formed, authigenic monazite was present as well, and both Y+REE phosphates can intergrowth. Xenotime displays a similar habit as authigenic monazite, but is far less common. Authigenic monazite and xenotime growth was almost synchronous and they formed in relation to deep burial and very low-grade metamorphism of basin sediments at a maximum temperature ~ 200-300 °C in the Drahany Basin and ~ 200-350 °C in the Nizký Jeseník Basin. At this temperature range an intensive Y+REE remobilization in sediments was observed in relation to alteration of many Y+REE bearing detrital minerals. Very low-grade xenotime and monazite was observed only in graywackes and shales with low Ca content (<0.5 wt. % CaO) in the whole-rock compositions. In the Ca-rich shales and graywackes, which underwent the same low-temperature metamorphic overprint, authigenic synchysite-(Ce) or parisite-(Ce) are common instead. Chemical composition of low-grade authigenic xenotime differs from that of higher temperature magmatic or metamorphic xenotime. Very low-grade xenotime is enriched in MREE and HREE (0.18-0.28 apfu) and shows flat chondrite normalized REE pattern from Gd to Lu with high Gd_N/Yb_N ratio (avg 1.4) and a weak negative Eu anomaly. Authigenic xenotime typically has low content of Th and U with relatively high Th/U ratio (0.4-2).

Key words: authigenic xenotime-(Y); REE mobility; shales; graywackes; very low-grade metamorphism; Moravo-Silesian Culm; Bohemian Massif

Renata Čopjaková, Czech Geological Survey, Leitnerova 22, 658 69 Brno, Czech Republic, e-mail: copjakova@sci.muni.cz

Radek Škoda, Institut of Geological Sciences, Masaryk University, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Czech Republic, e-mail: rskoda@sci.muni.cz

1. Úvod

Xenotim-(Y) (YPO_4) představuje běžný akcesorický minerál magmatických a středně až vysoce metamorfovaných siliciklastických sedimentárních hornin. V posledních letech

bylo publikováno několik prací popisujících vznik xenotimu v podmínkách rané diagenese až slabé metamorfózy siliciklastických sedimentů (např. CABELLA *et al.*, 2001; KOSITCIN *et al.*, 2003; RASMUSSEN, 1996, 2005; RASMUSSEN *et al.*, 1998). Nizkoteplotní xenotim vzniká nejčastěji v siliciklastických sedimentech krátce po jejich pohřbení, v podmínkách rané diagenese (ENGLAND *et al.*, 2001; KOSITCIN *et al.*, 2003; MIGASZEWSKI a GALUSZKA, 2010; RASMUSSEN, 1996; RASMUSSEN *et al.*, 2004; VALLINI, 2006; VALLINI *et al.*, 2005), či při účinku mladších hydrotermálních fluid a mineralizaci, kdy dojde k remobilizaci REE v sedimentech a vzniku hydrotermálního xenotimu (DOLNÍČEK, 2010; ENGLAND *et al.*, 2001; KOSITCIN *et al.*, 2003; STANISLAWSKA a MICHALIK, 2008; VALLINI *et al.*, 2002, 2007a). S rostoucí hloubkou pohřbení, v podmínkách pozdní diagenese až velmi slabé metamorfózy, či při pozdějších metamorfních událostech, v podmínkách velmi slabé až slabé metamorfózy, je vznik xenotimu vzácnější. Vznik xenotimu v podmínkách velmi slabé až slabé metamorfózy (facii zelených břidlic a nižší) popsali FRANZ *et al.* (1996), RASMUSSEN *et al.* (2005), VALLINI *et al.* (2007a) a CABELLA *et al.* (2001). Většina těchto prací byla zaměřena na možnost využití autigenních xenotimů pro datování sedimentárních hornin, zejména v prekambriických terénech, kde je nedostatek fosilií a vulkanických horizontů. Datování nizkoteplotních xenotimů však ve většině případů poskytlo řadu různých stáří, od stáří odpovídajících rané diagenese až poslední hydrotermální události (ENGLAND *et al.*, 2001; VALLINI *et al.*, 2005). S tím souvisí potřeba provést detailnější studie nizkoteplotních xenotimů v sedimentárních horninách různé geneze, zejména z pohledu texturních vztahů, chemického složení a podmínek vzniku, které by umožnily lépe rozlišit genezi xenotimu a tak plně využít jeho potenciál pro datování sedimentárních a nizkoteplotních postsedimentárních procesů v siliciklastických sedimentech. V uplynulých letech byly publikovány pouze dvě rozsáhlejší práce věnující se geochemii nizkoteplotních xenotimů v sedimentech (KOSITCIN *et al.*, 2003; VALLINI, 2006).

Tato práce se zabývá texturní a chemickou charakteristikou xenotimu vznikajícího v břidlicích a drobách moravsko-slezského kulmu a interpretací podmínek jeho vzniku.

2. Geologická situace

Moravsko-slezský kulm představuje mohutný komplex flyšových sedimentů, drob, břidlic a slepenců. Sedimenty moravsko-slezského kulmu se na území České republiky vyskytují ve dvou velkých oblastech, v oblasti Nizkého Jeseníku a v oblasti Dražanské vrchoviny. Sedimentace v kulmské pánvi je odrazem variské orogeneze a souvisí s rychlou exhumací východní části Českého masivu v důsledku kolize a kompresní tektoniky (SCHULMANN a GAYER, 2000). K nástupu flyšové sedimentace dochází patrně ve spodním visé. V oblasti Nizkého Jeseníku sedimentovala postupně souvrství; andělskohorské, hornobenešovské, moravické a hradecko-kyjovické (KUMPERA, 1983). V oblasti kulmu Dražanské vrchoviny (DVOŘÁK, 1973) jsou za nejstarší považovány sedimenty protivanovského souvrství, které představují flyšový komplex budovaný povětšinou jemnozrnnými drobami, s podřízeným množstvím vložek prachovců, břidlic a slepenců. V nadloží protivanovského souvrství leží rozstáňské souvrství. Za nejmladší jsou považovány sedimenty souvrství myslejovického. Flyšová sedimentace v Dražanské části pánve byla ukončena přibližně na hranici visé/namur před 325 Ma, v oblasti Nizkého Jeseníku pokračovala až do spodního namuru. K ukončení sedimentace a zvrásnění sedimentů moravsko-slezského kulmu došlo v souvislosti s pozdními fázemi variské orogeneze (KUMPERA a MARTINEC, 1995). Intenzita teplotního postžení v souvislosti s hlubokým pohřbením a metamorfózou sedimentů roste směrem od jvv k sss (DVOŘÁK, 1989; DVOŘÁK a WOLF, 1979; FRANCŮ *et al.*, 2002), tedy od nejmladších souvrství směrem do podloží.

3. Metodika práce

V oblasti kulmu Dražanské vrchoviny byly v průběhu uplynulých let odebírány vzorky drob i asociujících břidlic ze všech tří souvrství. Dále byly odebrány vzorky drob a břidlic moravického souvrství Nížkého Jeseníku. Ze vzorků byly připraveny leštěné výbrusy, kde byly studovány REE-minerály a jejich vzájemné texturní vztahy. Analýzy chemického složení xenotimu byly provedeny na elektronové mikroskopě CAMECA SX100 ve vlnově disperzním módu za použití urychlovacího napětí 15 kV, proudu 40 nA a průměru svazku 2 μm . Byly použity následující standardy: P - fluorapatit, Y - YAG, La - LaPO_4 , Ce - CePO_4 , Pr - PrPO_4 , Nd - NdPO_4 , Sm - SmPO_4 , Eu - EuPO_4 , Gd - GdPO_4 , Tb - TbPO_4 , Dy - DyPO_4 , Ho - HoPO_4 , Er - YErAG, Yb - YbPO_4 , Lu - LuPO_4 , U - kovový U, Pb - PbSe , Zr - ZrSiO_4 , Si, Al - sanidin, Th, Ca - $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$, Fe - andradit, S, Ba - BaSO_4 , Sr - SrSO_4 . Obsahy prvků byly přepočteny PAP korekcí (POUCHOU a PICHOU, 1985). Vzhledem k tomu, že analytická čára Pb $M\alpha$ je částečně ovlivněná interferencí s čarami Y $L\gamma_2$, Th $M\zeta_1$ a Th $M\zeta_2$, bylo potřeba provést korekci na interferenci Y a Th na obsah Pb. Dále byly provedeny korekce na interferenci Zr $L\alpha$ s P $K\alpha$ a korekce na interferenci U $M\beta$ s Th $M\gamma$.

Z břidlic byly dále připraveny leštěné nábrusy pro studium odraznosti vitrinitu ke stanovení tepelné historie hornin. Odraznost vitrinitu byla stanovena v laboratoři organické geochemie ČGS Brno, na odrazovém mikroskopu Leitz Wetzlar MPV2 s použitím standardů Leitz s odrazností 1,26 a 5,42 %. Odraznost vitrinitu ukazuje maximální teplotu pohřbení sedimentů.

Pro stanovení chemického složení hornin (hlavních i stopových prvků) bylo drceno a mleto přibližně 4 kg drob a 2 kg břidlic. Chemismus drob a břidlic byl stanoven v laboratořích Acme Analytic Laboratories Ltd. ve Vancouveru v Kanadě metodou ICP-ES a ICP-MS.

4. Výsledky

4.1 Petrografická charakteristika drob a břidlic

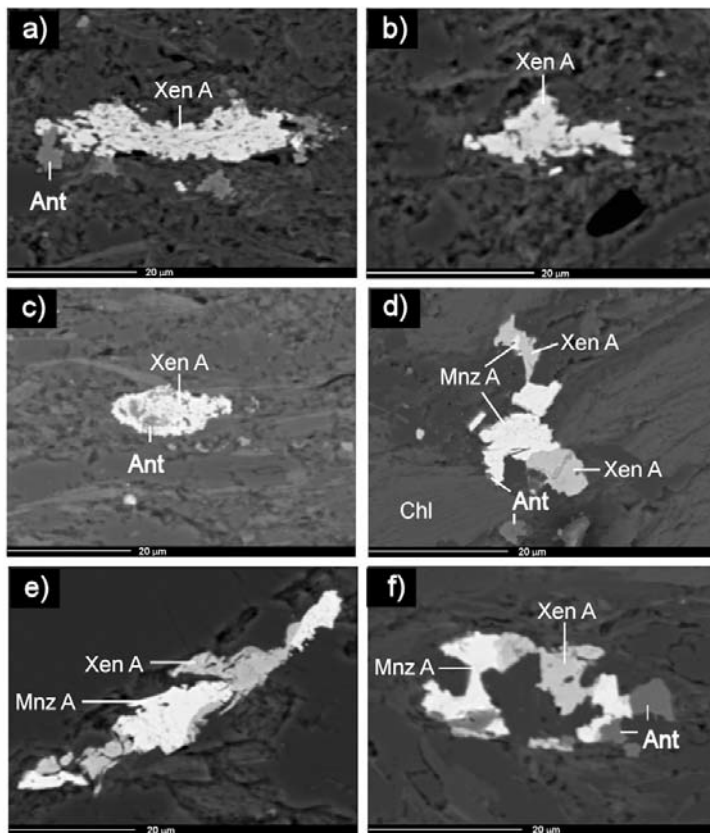
Studované droby jsou špatně vytríděné, převládá v nich detritický křemen, K-živec, plagioklas, muskovit, chlorit/chloritizovaný biotit a úlomky hornin. Matrix drob je převážně bazální, prachové velikosti a dominuje v ní muskovit (sericit), chlorit, křemen, albit a rekrystalizované jílové minerály, dále jsou v menší míře přítomny anatas, Fe-oxidy/hydroxidy, někdy i kalcit. Břidlice jsou silně rekrystalované a byly v nich na základě RTG a EMP studia rozlišeny tyto hlavní horninotvorné minerály: křemen, albit, klinochlor, muskovit (sericit) a illit. Anatas, pyrit a Fe-oxidy/hydroxidy představují ve všech vzorcích břidlic běžný akcesorický minerál. Z těžkých minerálů v drobách převažuje granát, apatit a zirkon, méně je zastoupen epidot, turmalín, Cr-bohatý spinel, ilmenit, rutil a monazit-(Ce). Detritický xenotim je vzácný. V břidlicích je výrazně vyšší zastoupení detritického zirkonu.

4.2 Výskyt autigenního xenotimu-(Y) a jeho texturní charakteristika

Autigenní xenotim byl nalezen v matrix drob i v břidlicích na několika lokalitách v protivanovském souvrství v oblasti Dražanské vrchoviny a v moravickém souvrství v oblasti Nížkého Jeseníku. Autigenní xenotim tvoří nepravidelné agregáty (< 30 μm) srůstající s ostatními autigenními minerály (křemen, anatas, *sericit*, chlorit, Fe-oxidy/hydroxidy) a často tyto minerály uzavírá (Obr. 1). Někdy autigenní xenotim srůstá s autigenním monazitem (monoklinický LREEPO_4), vůči němuž se jeví mírně mladší (Obr. 1d, e, f). Detailní charakteristiku autigenního monazitu, který chemicky odpovídá monazitu-(Ce) až monazitu-(Nd) je možno najít v práci ČOPIJKOVÁ (2010) a ČOPIJKOVÁ *et al.* (2011). Přířímý prostorový vztah autigenního xenotimu k jinému autigennímu (vyjma monazitu) či detritickému REE minerálu (monazitu, xenotimu, zirkonu, apatitu, allanitu) nebyl pozorován. Nutno zdůraznit, že všechny vzorky drob a břidlic, v nichž byl nalezen autigenní xenotim,

obsahují i autigenní monazity a ve všech vzorcích s autigenním monazitem byl vždy přítomen i autigenní xenotim. Objemové zastoupení xenotimu je vždy výrazně menší než monazitu (cca 10x). Z pohledu rozdílné litologie (droba/břidlice) je vyšší objemové zastoupení autigenního xenotimu, ale i monazitu v břidlicích.

Ve vzorcích drob a břidlic se vzácně vyskytují i zaoblená zrna detritického xenotimu, od okrajů obvykle částečně alterovaná a zatlačovaná nejčastěji apatitem. Na základě studia valounů slepenců, lze jako hlavní zdroj detritických xenotimů považovat leukokratní dvojslídne ortoruly často s granátem (ČOPIJKOVÁ, 2007). Ve valounech jiných typů hornin xenotim chybí. Autigenní xenotim je od xenotimu detritického snadno texturně odlišitelný.



Obr. 1. Autigenní xenotim(-Y) v BSE obraze; a) xenotim s hojnými inkluzemi diagenetického křemene (břidlice; protivanovské souvrství); b) xenotim (břidlice; protivanovské souvrství); c) xenotim uzavírající inkluze anatasu a křemene (břidlice; protivanovské souvrství); d) xenotim v asociaci s autigenním monazitem a anatasem (břidlice; protivanovské souvrství); e) xenotim v asociaci s autigenním monazitem (droba; moravické souvrství); f) xenotim v asociaci s autigenním monazitem a anatasem (droba; protivanovské souvrství). Seznam použitých zkratk: Xen A - xenotim autigenní; Mnz A - monazit autigenní; Ant - anatas; Chl - chlorit.

Fig. 1. BSE images of authigenic xenotime(-Y); a) xenotime with abundant inclusions of diagenetic quartz (shale; Protivanov Formation); b) xenotime (shale; Protivanov Formation); c) xenotime with inclusions of anatase and quartz (shale; Protivanov Formation); d) xenotime associated with authigenic monazite and anatase (shale; Protivanov Formation); e) xenotime associated with authigenic monazite (graywacke; Moravice Formation); f) xenotime associated with authigenic monazite and anatase (graywacke; Protivanov Formation). The list of abbreviations: Xen A - autigenic xenotime; Mnz A - authigenic monazite; Ant - anatase; Chl - chlorite.

Tabulka 1. Reprezentativní mikrosondové analýzy autigenního xenotimu. Analýzy xenotimu byly přepočtené na 4 atomy kyslíku pfu.

Table 1. Representative microprobe analyses of authigenic xenotime. Structural formulae of xenotime were calculated on the basis of 4 oxygen atoms pfu.

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------------------------------|-------|-------|--------|--------|
| SO ₃ | 0,03 | 0,00 | 0,03 | 0,00 |
| P ₂ O ₅ | 33,06 | 32,74 | 31,29 | 32,14 |
| SiO ₂ | 1,57 | 1,70 | 5,34 | 2,54 |
| ZrO ₂ | 0,00 | 0,61 | 2,38 | 0,00 |
| ThO ₂ | 0,05 | 0,11 | 0,57 | 0,20 |
| UO ₂ | 0,05 | 0,17 | 0,40 | 0,40 |
| Al ₂ O ₃ | 0,16 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Sc ₂ O ₃ | 0,00 | 0,04 | 0,08 | 0,00 |
| Y ₂ O ₃ | 40,41 | 41,84 | 38,75 | 40,87 |
| La ₂ O ₃ | 0,00 | 0,02 | 0,00 | 0,00 |
| Ce ₂ O ₃ | 0,06 | 0,08 | 0,02 | 0,00 |
| Pr ₂ O ₃ | 0,01 | 0,01 | 0,03 | 0,03 |
| Nd ₂ O ₃ | 0,58 | 0,41 | 0,41 | 0,14 |
| Sm ₂ O ₃ | 1,38 | 1,02 | 1,12 | 1,03 |
| Eu ₂ O ₃ | 0,51 | 0,22 | 0,17 | 0,33 |
| Gd ₂ O ₃ | 4,51 | 3,95 | 3,91 | 4,42 |
| Tb ₂ O ₃ | 0,92 | 0,76 | 0,87 | 1,04 |
| Dy ₂ O ₃ | 6,74 | 6,57 | 6,33 | 8,21 |
| Ho ₂ O ₃ | 1,11 | 1,16 | 1,23 | 1,42 |
| Er ₂ O ₃ | 3,31 | 3,41 | 3,32 | 3,75 |
| Tm ₂ O ₃ | 0,63 | 0,57 | 0,61 | 0,60 |
| Yb ₂ O ₃ | 2,12 | 2,25 | 2,48 | 2,21 |
| Lu ₂ O ₃ | 0,68 | 0,76 | 0,82 | 0,75 |
| CaO | 0,06 | 0,06 | 0,17 | 0,04 |
| MnO | 0,03 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| FeO | 0,57 | 0,47 | 0,32 | 0,09 |
| SrO | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| PbO | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Suma | 98,55 | 98,93 | 100,68 | 100,21 |

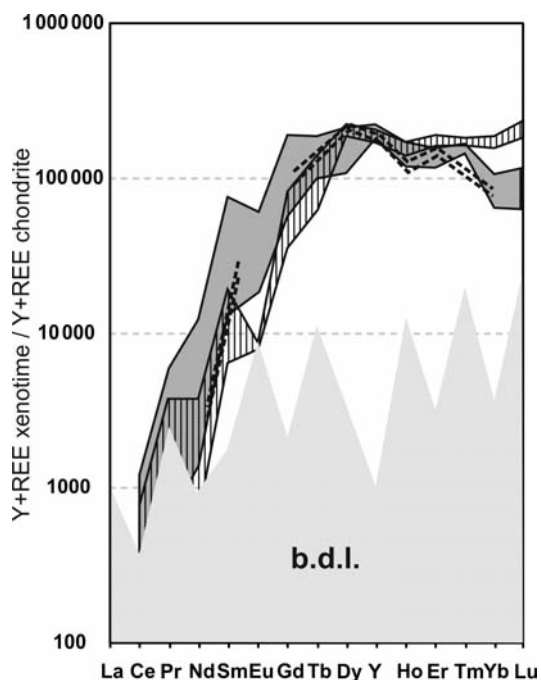
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|------------------|-------|-------|-------|-------|
| S ⁶⁺ | 0,001 | 0,000 | 0,001 | 0,000 |
| P ⁵⁺ | 0,947 | 0,936 | 0,863 | 0,914 |
| Si ⁴⁺ | 0,053 | 0,058 | 0,174 | 0,085 |
| Suma | 1,001 | 0,993 | 1,039 | 0,999 |
| La ³⁺ | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Ce ³⁺ | 0,001 | 0,001 | 0,000 | 0,000 |
| Pr ³⁺ | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Nd ³⁺ | 0,007 | 0,005 | 0,005 | 0,002 |
| Sm ³⁺ | 0,016 | 0,012 | 0,013 | 0,012 |
| Eu ³⁺ | 0,021 | 0,017 | 0,015 | 0,022 |
| Gd ³⁺ | 0,051 | 0,044 | 0,042 | 0,049 |
| Tb ³⁺ | 0,010 | 0,008 | 0,009 | 0,012 |
| Dy ³⁺ | 0,073 | 0,071 | 0,066 | 0,089 |
| Ho ³⁺ | 0,012 | 0,012 | 0,013 | 0,015 |
| Er ³⁺ | 0,035 | 0,036 | 0,034 | 0,040 |
| Tm ³⁺ | 0,007 | 0,006 | 0,006 | 0,006 |
| Yb ³⁺ | 0,022 | 0,023 | 0,025 | 0,023 |
| Lu ³⁺ | 0,007 | 0,008 | 0,008 | 0,008 |
| Al ³⁺ | 0,007 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Sc ³⁺ | 0,000 | 0,001 | 0,002 | 0,000 |
| Fe ²⁺ | 0,016 | 0,013 | 0,009 | 0,002 |
| Mn ²⁺ | 0,001 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Pb ²⁺ | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 |
| Ca ²⁺ | 0,002 | 0,002 | 0,006 | 0,001 |
| Sr ²⁺ | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Suma | 1,028 | 1,037 | 0,982 | 1,027 |
| O ²⁻ | 4 | 4 | 4 | 4 |

Autigenní REE-minerály jsou běžné ve všech vzorcích břidlic a drob protivanovského a moravického souvrství. Avšak v řadě ze studovaných vzorků nevzniká monazit a xenotim, ale je v nich běžný synchysit-(Ce) (Ca(Ce,La)(CO₃)₂F) či parisit-(Ce) (Ca(Ce,La)₂(CO₃)₃F₂). V jednom ze vzorků břidlic vznikal rhabdofän-(Ce) (hexagonální (Ce,La)PO₄·H₂O). Směrem na jihovýchod, v sedimentech vykazujících nižší teplotní postižení (myslejovecké souvrství), jsou novotvořené autigenní REE fáze vzácné (ČOPIJKOVÁ *et al.*, 2011).

4.3 Chemické složení xenotimu-(Y)

Autigenní xenotim vykazuje poměrně homogenní chemické složení a ve všech případech odpovídá xenotimu-(Y) (tab. 1). Pro xenotim je charakteristický zvýšený obsah MREE a HREE (0,18–0,28 apfu REE) s nejvyšším zastoupením Dy (3,9–8,2 hm. % Dy₂O₃), obsahy La až Pr se pohybují blízko meze detekce EMP. Chondritem normalizova-

né obsahy REE (Obr. 2) vykazují jen slabou negativní Eu anomálii (Eu/Eu^* je obvykle v rozmezí 0,26–0,63) a téměř plochý tvar REE křivky od Gd po Lu s vysokým poměrem $\text{Gd}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$ v průměru 1,4 ($s_x = 0,58$). Obsah Th v xenotimu-(Y) je nízký (do 0,57 hm. % ThO_2 ; v průměru 0,15 hm. % ThO_2) a obsah U je velmi nízký (do 0,40 hm. % UO_2 ; v průměru 0,18 hm. % UO_2), při relativně velkém poměru Th/U (0,4–2). Do autigenního xenotimu v malém množství vstupuje i Zr (do 2,4 hm. % ZrO_2 ; v průměru 0,4 hm. % ZrO_2).



Obr. 2. Normalizované obsahy REE v autigenním xenotimu (podle chondritu TAYLORA a MCLENNANA, 1985); pole s označením b.d.l. znázorňuje oblast pod mezí detekce EMP; a) šedé pole – autigenní xenotim; v grafu jsou pro srovnání vyznačeny i REE-křivky hydrotermálního xenotimu (čárkované linie) z práce DOLNÍČEK (2010) a detritického xenotimu (šrafované pole).

Fig. 2. Chondrite (TAYLOR and MCLENNAN, 1985) normalised patterns of REE in authigenic xenotime; area labeled by b.d.l. stands for values below the detection limit of the EMP; a) gray area – authigenic xenotime; in graph are plotted representative REE-patterns for hydrothermal xenotime (dashed lines) from DOLNÍČEK (2010) and for detrital xenotime (dashed area) for comparison.

4. 4 Chemické složení drob a břidlic

U vzorků drob a břidlic z protivanovského i moravického souvrství byl sledován vztah mezi vznikem autigenních REE minerálů a chemismem hornin. Chemické složení drob z pohledu hlavních prvků je velmi uniformní vyjma obsahu Ca, který kolísá od 0,36 do 2,70 hm. % CaO (tab. 2). Břidlice vykazují větší variabilitu v chemickém složení, obsah Al_2O_3 se pohybuje v rozmezí 15,8–19,4 hm. %, značně proměnlivý je v nich obsah Fe ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,71\text{--}6,81$ hm. %), méně Mg ($\text{MgO} = 1,80\text{--}3,87$ hm. %), což se odráží i ve velké variabilitě poměru $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ 0,31–0,80. Obsah Ca v břidlicích vykazuje vzhledem k drobám menší variabilitu (0,27–1,2 hm. % CaO). Variabilita v obsahu Ca, Al, Fe a Mg ve studovaných drobách a břidlicích je vyjádřena v grafech na obrázku 3. Lokality obsahující autigenní monazit a xenotim jsou v grafech odlišeny jiným symbolem, aby mohl být posouzen vztah mezi chemickým složením horniny a vznikem autigenního monazitu a xenotimu.

Tabulka 2. Reprezentativní chemické složení břidlic a drob moravsko-slezského kulmu (hlavní prvky).

Table 2. Representative whole-rock chemical composition of shales and graywackes from the Moravo-Silesian Culm (major elements).

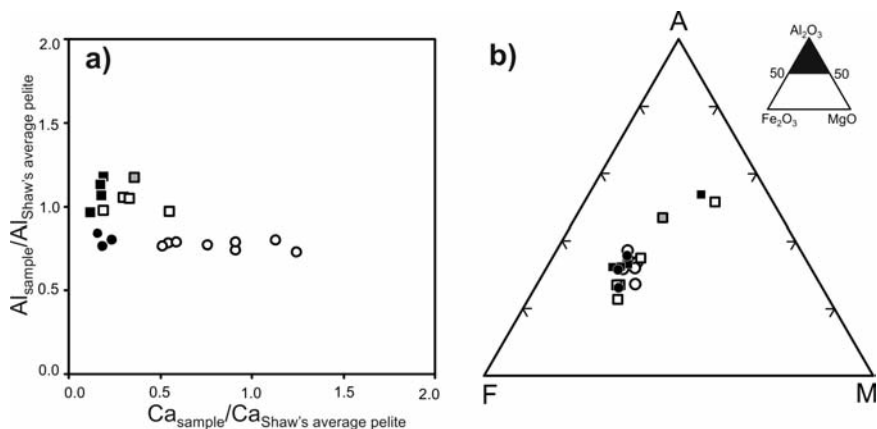
| vzorek/sample | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|----------|
| REE fáze/REE phase | mnz, xen | synch | synch | synch | mnz, xen | mnz, xen | synch |
| | droba | droba | droba | břidlice | břidlice | břidlice | břidlice |
| wt. % | graywacke | graywacke | graywacke | shale | shale | shale | shale |
| SiO ₂ | 68,96 | 69,86 | 66,53 | 62,61 | 58,47 | 60,41 | 59,94 |
| TiO ₂ | 0,73 | 0,61 | 0,78 | 0,78 | 0,96 | 0,84 | 0,95 |
| Al ₂ O ₃ | 13,84 | 12,77 | 13,29 | 16,07 | 18,56 | 17,54 | 17,44 |
| Fe ₂ O ₃ | 5,24 | 4,69 | 4,96 | 6,52 | 6,81 | 1,98 | 1,71 |
| MnO | 0,06 | 0,08 | 0,07 | 0,09 | 0,09 | 0,10 | 0,08 |
| MgO | 1,97 | 1,93 | 2,64 | 2,70 | 2,65 | 3,30 | 3,87 |
| CaO | 0,36 | 1,65 | 2,45 | 1,20 | 0,39 | 0,40 | 0,65 |
| Na ₂ O | 2,53 | 2,46 | 2,48 | 1,89 | 1,81 | 2,28 | 2,07 |
| K ₂ O | 2,81 | 2,60 | 2,64 | 3,46 | 4,63 | 3,14 | 3,95 |
| P ₂ O ₅ | 0,19 | 0,13 | 0,13 | 0,17 | 0,22 | 0,15 | 0,19 |
| LOI | 3,10 | 3,00 | 3,87 | 4,30 | 5,20 | 4,53 | 4,33 |
| Total | 99,79 | 99,78 | 99,84 | 99,79 | 99,79 | 94,68 | 95,18 |

Tabulka 3. Reprezentativní chemické složení břidlic a drob moravsko-slezského kulmu (vybrané stopové prvky).

Table 3. Representative whole-rock chemical composition of shales and graywackes from the Moravo-Silesian Culm (selected trace elements).

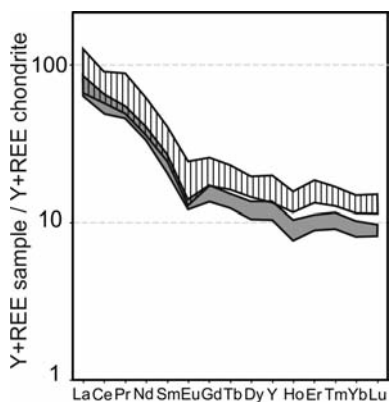
| vzorek/sample | 1 | 2 | 4 | 5 |
|--------------------|-----------|-----------|----------|----------|
| REE fáze/REE phase | mnz, xen | synch | synch | mnz, xen |
| | droba | droba | břidlice | břidlice |
| ppm | graywacke | graywacke | shale | shale |
| Ba | 607 | 610 | 646 | 999 |
| Sr | 112 | 211 | 171,5 | 76,9 |
| Zr | 230 | 168 | 164,1 | 235,4 |
| Th | 13,1 | 10 | 12,3 | 15,9 |
| U | 4,8 | 2,5 | 3,4 | 3,4 |
| Y | 23,1 | 19,8 | 25,9 | 33,9 |
| La | 24,6 | 22,6 | 28,0 | 42,9 |
| Ce | 52,6 | 44,5 | 58,3 | 81,1 |
| Pr | 6,43 | 5,61 | 7,03 | 10,75 |
| Nd | 25,4 | 22,5 | 26,5 | 39,6 |
| Sm | 5,24 | 4,29 | 5,43 | 7,93 |
| Eu | 0,99 | 1,00 | 1,16 | 1,77 |
| Gd | 4,46 | 3,66 | 4,73 | 6,71 |
| Tb | 0,71 | 0,62 | 0,82 | 1,09 |
| Dy | 4,05 | 3,49 | 4,37 | 5,87 |
| Ho | 0,81 | 0,69 | 0,95 | 1,22 |
| Er | 2,23 | 1,92 | 2,67 | 3,70 |
| Tm | 0,37 | 0,32 | 0,41 | 0,54 |
| Yb | 2,24 | 1,95 | 2,53 | 3,26 |
| Lu | 0,33 | 0,31 | 0,41 | 0,51 |
| REE+Y | 154 | 133 | 169 | 241 |

Celkové obsahy REE+Y kolísají v závislosti na litologii, v břidlicích (148–241 ppm) jsou vyšší než v asociujících drobách (133–160 ppm), avšak chondritem normalizované REE-křivky jsou ve všech vzorcích obdobné (tab. 3, obr. 4). REE-křivky vykazují obohacení o LREE s klesajícími obsahy od La po Sm, negativní Eu anomálii (Eu/Eu^* je 0,50–0,75 v břidlicích a 0,63–0,78 v drobách) a plochý tvar křivky pro HREE (poměr La_N/Yb_N 6,7–9,4 v drobách a 5,7–8,9 v břidlicích a poměr Gd_N/Yb_N 1,4–1,8 v drobách a 1,5–1,7 v břidlicích).



Obr. 3. Celohorninové chemické složení břidlic a drob moravsko-slezského kulmu; a) Relativní obsah Ca a Al v drobách vztahovaný vůči průměrnému pelitu podle SHAW (1956); b) Fe_2O_3 - Al_2O_3 -MgO ternární diagram. Kolečka - droby; čtverce - břidlice; černý symbol - vzorky s autigenním monazitem a xenotimem; bílý symbol - vzorky s autigenním synchysitem či parisitem; šedý symbol - břidlice s autigenním rhabdofánem.

Fig. 3. Whole-rock chemical composition of shales and graywackes from the Moravo-Silesian Culm; a) Whole-rock Ca and Al contents of the samples referenced to Shaw's data for average pelite (SHAW, 1956); b) Fe_2O_3 - Al_2O_3 -MgO ternary diagram. Circle - graywackes; square - shales; black symbol - samples with authigenic monazite and xenotime; white symbol - samples with authigenic synchysite or parisite; gray symbol - shale with authigenic rhabdophane.



Obr. 4. Pole chondritem normalizovaných obsahů REE a Y (pro normalizaci použita data podle TAYLORA a MCLENNANA, 1985) v drobách a břidlicích moravsko-slezského kulmu. Šedé pole - droby; šrafované pole - břidlice.

Fig. 4. Fields of chondrite normalised patterns of REE and Y (chondrite data for normalization from TAYLOR and MCLENNAN, 1985) for shales and graywackes from the Moravo-Silesian Culm. Gray area - graywackes; dashed area - shales.

4.5 Odraznost vitrinitu

Sedimenty protivanovského souvrství s výskyty autigenního monazitu a xenotimu mají hodnoty odraznosti vitrinitu $R_o = 4,05-4,44$ %. Obdobné hodnoty odraznosti vitrinitu byly naměřeny i na jiných lokalitách v protivanovském souvrství, kde autigenní fosfáty nevznikají (R_o do 4,49 %) a i na vzorcích odebraných FRANCŮ *et al.* (2002) v blízkosti studovaných lokalit (R_o 3,3–4,5 %). Pro břidlice moravického souvrství (Nizký Jeseník) obsahující autigenní xenotim a monazit se hodnoty odraznosti vitrinitu R_o pohybují kolem 4,7 %.

5. Diskuze

5.1 Podmínky vzniku autigenního xenotimu

Na základě texturních pozorování lze jednoznačně vyvodit autigenní původ studovaného xenotimu; 1) xenotim tvoří zrna nepravidelného tvaru, transportem nezaoblená, texturně velmi podobná autigennímu monazitu (ČOPIJKOVÁ *et al.*, 2011); 2) xenotim uzavírá četné drobné inkluze jiných autigenních minerálů, případně s nimi srůstá (křemen, anatas, Fe oxidy/hydroxidy, monazit-(Ce)).

Častý výskyt autigenního xenotimu v asociaci s autigenním monazitem a jejich obdobné texturní znaky svědčí pro jejich téměř současný vznik. Odraznost vitrinitu hovoří pro termální zralost sedimentů protivanovského souvrství, odpovídající velmi slabé metamorfóze o maximální $T \sim 250-300$ °C. Vzorky z moravického souvrství vykazují ještě mírně vyšší teplotní postižení $T \sim 300-350$ °C. V jihovýchodní části Dražanské vrchoviny (myslejovické souvrství) vypovídají hodnoty odraznosti vitrinitu maximální $T \sim 120-200$ °C odpovídající podmínkám pozdní diagenese (FRANCŮ *et al.*, 1999, 2002; ČOPIJKOVÁ *et al.*, 2011). Za podmínek pozdní diagenese byla mobilita REE prvků značně omezená, autigenní REE minerály nevznikají ve větší míře ani v drobách, ani v břidlicích a detritické minerály (monazit, xenotim, apatit, zirkon, titanit) se jeví stabilní. Získaná data indikují, že autigenní xenotim i monazit musely vznikat v souvislosti s velmi slabou metamorfózou sedimentů, v teplotním rozmezí 200–300 °C v severovýchodní části Dražanského kulmu a 200–350 °C v jihovýchodní části kulmu Nížkého Jeseníku. Rovněž hojný autigenní anatas v asociaci s xenotimem, který vzniká patrně z Ti uvolněného při chloritizaci biotitu, svědčí pro vznik xenotimu v souvislosti s velmi slabou metamorfózou. Texturně podobné xenotimy, uzavírající diagenetický křemen a lupínky metamorfního muskovitu („sericitu“), často v asociaci s autigenním monazitem, rostoucí v souvislosti s velmi slabou a slabou metamorfózou sedimentů, popsali i FRANZ *et al.* (1996), RASMUSSEN *et al.* (2005) a VALLINI *et al.* (2007a).

Ještě v poměrně nedávné době se uvádělo, že metamorfní xenotim a monazit nevzniká v sedimentech metamorfovaných v podmínkách nižších než facie zelených břidlic. Z této práce a dostupných literárních údajů se jeví, že vznik xenotimu ve velmi slabě až slabě metamorfovaných sedimentech je poměrně běžný jev. Patrně vzhledem k jeho malému objemovému zastoupení v horninách, je často přehlížen a mnohem větší pozornost je věnována objemově více zastoupenému monazitu. Lze tedy očekávat jeho výskyt i v jiných slabě metamorfovaných terénech, odkud byl popsán nízkoteplotní metamorfní monazit (např. BURNOTTE *et al.*, 1989; RASMUSSEN and MUHLING, 2007, 2009; WING *et al.*, 2003).

Texturně se studované xenotimy liší od diagenetických xenotimů. Xenotimy vznikající ve fázi rané diagenese sedimentů tvoří obvykle pyramidální či nepravidelné nárůsty na detritickém zirkonu, někdy i xenotimu (KOSITCIN *et al.*, 2003; RASMUSSEN *et al.*, 2004; VALLINI, 2006). S rostoucí hloubkou pohřbení může diagenetický xenotim tvořit nepravidelné akumulace masivního cementu a zatlačovat intraklasty, obvykle v asociaci s apatitem a pyritem (VALLINI *et al.*, 2005). Na základě texturních pozorování lze rovněž vyloučit vznik autigenního xenotimu v kulmských sedimentech v souvislosti s mladší povariskou či alpinskou hydrotermální mineralizací, která je v kulmských drobách i břidlicích popsána

(KUČERA *et al.*, 2009; ZIMÁK *et al.*, 2002). Hydrotermální xenotim byl nedávno nalezen DOLNÍČEKEM (2010) na jedné z mladých hydrotermálních rudních žil (křemen, siderit, dolomit-ankerit, chalkopyrit, dickit) v břidlicích Nízkého Jeseníku. Na rozdíl od autigenního xenotimu v drobkách a břidlicích tvoří tento hydrotermální xenotim drobná euhedrální zrna uspořádaná do žilek v okolním žilném křemenu.

Precipitace monazitu a xenotimu v drobkách a břidlicích kulmských sedimentů může souviset s inverzní rozpustností REEPO₄ v nízko-teplotních roztocích, kdy v teplotním rozmezí přibližně 150–300 °C rozpustnost REEPO₄ klesá s rostoucí teplotou (POITRASSON *et al.*, 2004; WOOD a WILLIAMS-JONES, 1994). Na základě pozorovaných texturních vztahů se jeví xenotim mírně mladší než monazit. Pozdější vznik xenotimu ve srovnání s růstem monazitu může souviset; i) s rozpustností jednotlivých REEPO₄ v roztocích, kde minimální rozpustnost je pozorována pro LREE mezi Ce a Sm a v rámci HREE rozpustnost roste s rostoucím atomovým číslem (CARRON *et al.*, 1958; FIRSCHING a BRUNE, 1991; JONASSON *et al.*, 1985; LIU a BYRNE, 1997; WOOD a WILLIAMS-JONES, 1994); ii) ale i s rostoucí komplexací REE od La po Lu běžnými organickými i anorganickými (karbonátovými, fosfátovými, hydroxidovými, fluoridovými) ligandy (LEE a BYRNE, 1992, 1993; SONKE a SALTERS, 2006; WOOD, 1990).

5.2 Chemické složení xenotimu

Přes rychle rostoucí význam xenotimu s rozvojem geochronologie a termometrie, je stále v literatuře malé množství kvalitních geochemických dat xenotimů z velmi slabě až slabě metamorfovaných hornin. Některé z prací přítomnost xenotimu zmiňují, ale jsou zaměřené na studium nízkoteplotního monazitu (RASMUSSEN *et al.*, 2005; Wan *et al.*, 1997). VALLINI *et al.* (2007a) a RASMUSSEN *et al.* (2005) datovali xenotimy rostoucí při slabé metamorfóze pískovců, avšak jejich chemické složení nepublikovali. U mnohých publikovaných analýz chybí stanovení některých geneticky důležitých prvků, zejména Eu, Th, U, či Zr.

Tvary REE křivek u xenotimu z pelitů metamorfovaných v podmínkách pumpellyit-aktinolitové facie (T ~ 300–350 °C; P ~ 3–4 kbary; CABELLA *et al.*, 2001) s maximem v Dy a obohacením o MREE, včetně slabé negativní Eu anomálie, jsou blízké xenotimu z kulmských sedimentů. Pro xenotimy vznikající v podmínkách velmi slabé metamorfózy se jeví typický nízký obsah Th a U (CABELLA *et al.*, 2001; FRANZ *et al.*, 1996; RASMUSSEN *et al.*, 2005; VALLINI *et al.*, 2007a). Chemické složení xenotimu vznikajícího v podmínkách velmi slabé metamorfózy siliciklastických sedimentů je odlišné od výše-teplotních xenotimů magmatického či metamorfního původu. Xenotimy z výše metamorfovaných sedimentárních hornin vykazují obvykle zvýšené koncentrace HREE a nižší poměr Gd_N/Yb_N, obsah Eu mají velice nízký a poměr Th/U s rostoucí metamorfózou klesá (BEA a MONTERO, 1999; Franz *et al.*, 1996; GIERÉ *et al.*, 2011; PYLE *et al.*, 2001). Zvýšený obsah Si v autigenním xenotimu souvisí patrně s přítomností hojných inkluzí křemene. Obsahy Zr v xenotimech z jiných slabě až silně metamorfovaných sedimentů nejsou dostupné.

Chemické složení xenotimů z kulmské pánve se z pohledu zastoupení REE prvků, tvarů REE křivek a přítomnosti slabé negativní Eu anomálie značně podobá diagenetickým xenotimům vznikajícím v siliciklastických sedimentech (KOSITCIN *et al.* 2003; VALLINI *et al.*, 2005), zejména těm, které vznikají při větší hloubce pohřbení. VALLINI *et al.* (2005) popisují nárůst poměru MREE/HREE u diagenetického xenotimu s rostoucí hloubkou pohřbení. Obsah U je však u diagenetických xenotimů (KOSITCIN *et al.*, 2003; VALLINI *et al.*, 2005, 2007b) obvykle vyšší ve srovnání s xenotimy z kulmské pánve. Obsah Th je u diagenetického xenotimu nejčastěji velmi nízký (do 0,1 hm. % ThO₂; VALLINI, 2006) vyjma pánve Witwatersrand (až 2,6 hm. % ThO₂; KOSITCIN *et al.*, 2003) a souvrství Stirling Range (2–6 hm. % ThO₂; RASMUSSEN *et al.*, 2004). Malý podíl Zr, nalezený v xenotimech z kulmských sedimentů je typický i pro diagenetické xenotimy (KOSITCIN *et al.*, 2003; VALLINI, 2006), avšak KOSITCIN *et al.* (2003) ho považují za důsledek kontaminace zirkonem, který diagenetický xenotim obrůstá.

Mladší hydrotermální xenotim z rudní žíly v břidlicích moravického souvrství vykazuje obdobné zastoupení REE prvků a tvar REE křivek (Eu nebylo analyzováno) jako autigenní xenotim v drobách a břidlicích (Obr. 2), avšak má vyšší obsahy U (0,27–0,45 hm. % UO_2) a zejména Th (0,65–1,30 hm. % ThO_2). Hydrotermální xenotimy vázané na sedimentární horniny i z jiných světových lokalit vykazují obvykle obdobné či ještě výraznější obohacení o MREE s vysokým poměrem Gd_N/Yb_N , často bez Eu anomálie (KOSITCIN *et al.*, 2003; VALLINI *et al.*, 2005) ve srovnání s autigenními xenotimy v kulmské pánvi. Obsah Th a U u hydrotermálních xenotimů značně kolísá, od velice nízkých obsahů (KOSITCIN *et al.*, 2003; STANISLAWSKA a MICHALIK, 2008), přes střední až vyšší obsahy U (0,5–1,8 hm. % UO_2) či zvýšené obsahy Th (DOLNÍČEK, 2010; STANISLAWSKA a MICHALIK, 2008; VALLINI *et al.*, 2005).

Pro lepší využití chemického složení xenotimu pro diskriminaci jeho původu v sedimentárních a slabě metamorfovaných sedimentárních horninách je potřeba shromáždit mnohem více geochemických dat z různých pánví světa. Zásadní je z tohoto pohledu stanovení obsahu všech prvků, které mohou do struktury xenotimu vstupovat, a které jsou geneticky důležité, včetně Eu, ostatních LREE, Zr, Th a U. Bedlivý pozor je potřeba dávat na možné koincidence (např. koincidenci Zr $L\alpha$ s P $K\alpha$, koincidenci Pb $M\alpha$ s Y $L\gamma_2$, Th $M\zeta_1$ a Th $M\zeta_2$, či koincidenci U $M\beta$ s Th $M\gamma$) a empiricky stanovené korekce na tyto koincidence. Analytický protokol zahrnující vhodné analytické linie i pozice na pozadí pro většinu prvků vstupujících do xenotimu (mimo Lu a Zr) publikovali např. HETHERINGTON *et al.* (2008).

5.3 Vznik xenotimu ve vztahu k chemickému složení sedimentů

Růst xenotimu v asociaci s monazitem v podmínkách velmi slabé metamorfózy siliciklastických sedimentů byl v posledních letech v literatuře několikrát zmíněn (FRANZ *et al.*, 1996; RASMUSSEN *et al.*, 2005; VALLINI *et al.*, 2007a; WAN *et al.*, 2007). V případě metamorfního monazitu byl některými autory diskutován vliv chemického složení horniny na vznik monazitu. Na význam obsahu Ca a Al v metasedimentech pro vznik monazitu v amfibolitové facii poukázali FERRY (2000), FOSTER a PARRISH (2003), JANOTS *et al.* (2008), KRENN a FINGER (2007) a WING *et al.* (2003). FITZSIMONS *et al.* (2005) diskutovali závislost mezi vznikem monazitu v metapelitech (facie zelených břidlic a amfibolitová) a obsahem Fe a Mg v těchto metapelitech. Na vznik metamorfního monazitu výhradně v Ca chudých pískovcích metamorfovaných ve facii zelených břidlic ($T \sim 350$ °C) a v Ca chudých drobách ($T \sim 200$ – 300 °C) upozornili RASMUSSEN a MUHLING (2009) a ČOPIAKOVÁ *et al.* (2011).

Z výsledků odraznosti vitrinitu je zřejmé, že vzorky z protivanovského a moravického souvrství s výskytem autigenního monazitu a xenotimu prodělaly totožný paleotermální vývoj jako jiné vzorky z těchto souvrství, kde při remobilizaci REE vzniká synchysit-(Ce) či parisit-(Ce), případně rhabdofán-(Ce). Dosažená teplota tedy nemůže být považována za hlavní faktor kontrolující růst autigenního monazitu a xenotimu. Vznik autigenního monazitu a xenotimu nevykazuje žádnou korelaci k celkovému obsahu REE+Y v hornině, ani ke tvaru REE-křivky (Obr. 4 a Tab. 3). Již v práci ČOPIAKOVÁ *et al.* (2011) však byl ukázán vztah mezi vznikem autigenního monazitu v drobách protivanovského souvrství a obsahem Ca v těchto drobách. Soubor studovaných vzorků byl od té doby rozšířen a ukázalo se, že monazity i xenotimy vznikají pouze v drobách a břidlicích s nízkým obsahem Ca ($< 0,5$ hm. % CaO, Obr. 3). Lépe je tento vztah patrný u vzorků drob, kde je větší variabilita obsahu Ca. Nízkoteplotní metamorfní monazit a xenotim popsali i FRANZ *et al.* (1996) a WAN *et al.* (2007) z metasedimentů ve facii zelených břidlic ($T \sim 450$ °C a $T \sim 300$ – 400 °C) a CABELLA *et al.* (2001) z metasedimentů pumpellyit-aktinolitové facie ($T \sim 300$ – 350 °C). Tyto sedimenty vykazují rovněž nízký obsah Ca (0,15 hm. % CaO – WAN *et al.*, 2007; 0,15 a 0,81 hm. % CaO – CABELLA *et al.*, 2001; a 0,17 hm. % CaO – FRANZ *et al.*, 1996). Vztah mezi vznikem monazitu a xenotimu a obsahem Al v sedimentech moravsko-slezského kulmu

(12,1–19,4 hm. % Al_2O_3) nebyl pozorován (Obr. 3). Rovněž variabilita v obsahu Fe a Mg v břidlicích nemá vliv na vznik monazitu a xenotimu (Obr. 3b). Obsah P je relativně stálý (0,12–0,22 hm. % P_2O_5) a nevykazuje prokazatelnou korelaci s výskytem autigenních REE fosfátů.

Výsledky této práce a syntéza dostupných literárních údajů ukazují, že obsah Ca v siliciklastických sedimentech výrazně ovlivňuje vznik a stabilitu monazitu a xenotimu v podmínkách velmi slabé až slabé metamorfózy a nízký obsah Ca patrně rozšiřuje pole stability těchto fází do nižších metamorfních podmínek.

5.4 Zdroje REE pro vznik autigenního xenotimu

Výskyt autigenních REE minerálů v sedimentech moravsko-slezského kulmu svědčí pro lokální mobilizaci REE z okolních sedimentárních hornin. K výrazné mobilizaci REE prvků dochází v sedimentech s nárůstem paleoteploty nad 150–200 °C. Podrobná diskuze věnující se zdroji REE pro vznik autigenního monazitu je v práci ČOPIJKOVÁ *et al.* (2011).

Za hlavní zdroj REE pro vznik autigenních REE minerálů v sedimentech moravsko-slezského kulmu lze považovat detritické REE-minerály, které jsou v podmínkách velmi slabé metamorfózy, při účinku F a CO_2 bohatých fluid, nestabilní. Za důležitý zdroj REE je považován detritický monazit, který vykazuje intenzivní projevy rozpouštění (ČOPIJKOVÁ *et al.*, 2011). Část Y+REE může pocházet i z jiných částečně korodovaných detritických minerálů (apatitu, granátu, allanitu, titanitu či xenotimu). Detritický allanit a xenotim je však výrazně méně zastoupený ve srovnání s apatitem, granátem, titanitem i monazitem. Rovněž nelze vyloučit, že část REE pochází z desorpce REE z povrchu jílových minerálů a Fe oxidů/hydroxidů či z degradace organické hmoty. Tyto procesy se však odehrávají již v podmínkách rané až pozdní diagenézy (BURNOTTE *et al.*, 1989; MIŁODOWSKI a ZALASIEWICZ, 1991; LEV *et al.*, 1998; EVANS a ZALASIEWICZ, 1996; RASMUSSEN *et al.*, 1998; VALLINI *et al.*, 2002, 2005). V případě rané diagenetických xenotimů je za zdroj Y+REE považována rovněž i mořská voda (VALLINI *et al.*, 2005). Vzhledem k tomu, že v sedimentech kulmu Dražanské vrchoviny, které vykazují nižší teplotní postižení (pozdí diagenézy) nebyla pozorována významnější remobilizace REE, lze tyto další možné zdroje považovat za minoritní.

6. Závěry

Autigenní xenotim byl nalezen v některých drobách a břidlicích moravsko-slezského kulmu. Ve všech vzorcích se vyskytuje společně s ním i autigenní monazit. Obě fáze vznikají v souvislosti s velmi slabou metamorfózou sedimentů v teplotním rozmezí 200–300 °C pro oblast Dražanské vrchoviny a 200–350 °C pro oblast Nízkého Jeseníku. Přítomnost autigenního xenotimu a monazitu ve velmi slabě metamorfovaných horninách moravsko-slezského kulmu není řízena pouze PT podmínkami, ale při jejich vzniku hrají významnou roli i celohorninový chemismus a interakce s fluidy. Xenotim vzniká pouze v Ca chudých drobách a břidlicích. Pro xenotim vznikající v podmínkách velmi slabé metamorfózy je charakteristický nepravidelný tvar a hojně inkluze jiných autigenních minerálů, zejména křemene a anatasu. Z pohledu chemického složení je pro něj typický nízký obsah Th, U, zvýšený obsah MREE a HREE a plochý tvar chondritem normalizované křivky od Gd po Lu s vysokým poměrem Gd_N/Yb_N a slabou negativní Eu anomálií.

Poděkování

Autoři děkují P. Uherovi za kritické pročtení rukopisu a E. Franců za stanovení odraznosti vitrinitu. Práce byla vypracována s finanční podporou grantu GAČR č. 205/07/474, projektu GAAV KJB301630801 a OPVK 2.3 Výzkumný tým pro ukládání radioaktivních odpadů a jadernou bezpečnost (CZ.1.07/2.3.00/20.0052).

LITERATURA

- BEA, F., MONTERO, P., 1999: Behavior of accessory phase and redistribution of Zr, REE, Y, Th, and U during metamorphism and partial melting of metapelites in the lower crust: an example from the Kinzigite Formation of Ivrea-Verbano, NW Italy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 1 133–1 153.
- BURNOTTE, E., PIRARD, E., MICHEL, G., 1989: Genesis of gray monazites: evidence from the Paleozoic of Belgium. *Economic Geol.* 84, 1 417–1 429.
- CABELLA, R., LUCCHETTI, G., MARESCOTTI, P., 2001: Authigenic monazite and xenotime from pelitic metacherts in pumpellyite-actinolite-facies conditions, Sestri-Voltaggio Zone, Central Liguria, Italy. *Canad. Mineral.* 39, 717–727.
- CARRON, M. K., NAESER, C. R., ROSE JR., H. J., HILDEBRAND, F. A., 1958: Fractional precipitation of rare earths with phosphoric acid. *U.S. Geological Survey Bulletin* 1036, 253–275.
- ČOPIJKOVÁ, R., 2007: Odras změn provenience v psefitické a psamitické frakci sedimentů mysejovického souvrství (analýza těžkých minerálů). MS PiF, Masarykova Univerzita, Brno, p. 137.
- ČOPIJKOVÁ, R., 2010: Autigenní monazit-(Ce) až monazit-(Nd) v drobách kulmu Drahanské vrchoviny - vznik ve vztahu k chemickému složení drob a diagenetické teplotě. *Acta Mus. Moraviae, Sci. Geol.*, XCV, 2, 63–79.
- ČOPIJKOVÁ, R., NOVÁK, M., FRANČU, E., 2011: Formation of authigenic monazite-(Ce) to monazite-(Nd) from Upper Carboniferous graywackes of the Drahany Upland: Roles of the chemical composition of host rock and burial temperature. *Lithos* 127, 373–385.
- DOLNÍČEK, Z., 2010: Xenotim-(Y) z rudní žíly na lokalitě zlatý důl u Hluboček (Kulm Nížkého Jeseníku). *Geol. Výzk. Mor. Slez., Brno* 2010, 133–135.
- DVOŘÁK, J., 1973: Syntectonary tectonics of the Paleozoic of the Drahany Upland (Sudeticum, Moravia, Czechoslovakia). *Tectonophysics* 17, 359–391.
- DVOŘÁK, J., 1989: Anchimetamorphism in the Variscan tectogene in Central Europe - its relationship to tectogenesis. *Věst. Ústř. Úst. Geol.* 64 (1), 17–30.
- DVOŘÁK, J., WOLF, M., 1979: Thermalmetamorphism in the Moravian Paleozoic (Sudeticum, ČSSR). *Neues Jahrbuch Geol. Paläontol. Monatshefte* 10, 596–607.
- ENGLAND, G. I., RASMUSSEN, B., MCNAUGHTON, N. J., FLETCHER, I. R., GROVES, D. I., KRAPEŽ, B., 2001: SHRIMP U-Pb ages of diagenetic and hydrothermal xenotime from the Archaean Witwatersrand Supergroup of South Africa. *Terra Nova* 13, 360–367.
- EVANS, J., ZALASIEWICZ, J. A., 1996: U-Pb, Pb-Pb and Sm-Nd dating of authigenic monazite: implications for the diagenetic evolution of the Welsh Basin. *Earth Planet. Sci. Letters* 144, 421–433.
- FERRY, J. M., 2000: Patterns of mineral occurrence in metamorphic rocks. *Amer. Mineral.* 85, 1 573–1 588.
- FIRSCHING, F. H., BRUNE, S. N., 1991: Solubility products of the trivalent rare-earth phosphates. *Journal of Chemical & Engineering Data* 36, 93–95.
- FITZSIMONS, I. C. W., KINNY, P. D., WETHERLEY, S., HOLLINGSWORTH, D. A., 2005: Bulk chemical controls on metamorphic monazite growth in pelitic schists and implications for U-Pb age data. *J. Metam. Geol.* 23, 4, 261–277.
- FOSTER, G. L., PARRISH, R. R., 2003: Metamorphic monazite and the generation of P-T-t paths. In: Vance, D., Muller, W., Villa, I. M. (Eds.), *Geochronology: Linking the Isotopic Record with Petrology and Textures*: Geol. Soc. London, Special Publications, 220, pp. 25–47.
- FRANČU, E., FRANČU, J., KALVODA, J., 1999: Illite crystallinity and vitrinite reflectance in Paleozoic siliciclastics in the Bohemian Massif as evidence of thermal history. *Geologica Carpathica* 50 (5), 65–71.
- FRANČU, E., FRANČU, J., KALVODA, J., POELCHAU, H. S., OTAVA, J., 2002: Burial and uplift history of the Palaeozoic Flysch in the Variscan foreland basin (SE Bohemian Massif, Czech Republic). *EGU Stephan Mueller Special Publication Series*, 1, 167–179.
- FRANZ, G., ANDREHS, G., RHEDE, D., 1996: Crystal chemistry of monazite and xenotime from Saxothuringian-Moldanubian metapelites, NE Bavaria, Germany. *Eur. J. Mineral.* 8, 1 097–1 118.
- GIERÉ, R., RUMBLE, D., GÜNTHER, D., CONNOLLY, J., CADDICK, M. J., 2011: Correlation of Growth and Breakdown of Major and Accessory Minerals in Metapelites from Campolungo, Central Alps. *J. Petrol.* 52, 12, 2 293–2 334.
- HETHERINGTON, C. J., JERCINOVIC, M. J., WILLIAMS, M. L., MAHAN, K., 2008: Understanding geological processes with xenotime: Composition, chronology, and a protocol for electron probe microanalysis. *Chemical Geol.* 254, 133–147.
- JANOTS, E., ENGI, M., BERGER, A., ALLAZ, J., SCHWARZ, J. O., SPANDLER, C., 2008: Prograde metamorphic sequence of REE minerals in pelitic rocks of the Central Alps: implications for allanite-monazite-xenotime phase relations from 250 to 600 °C. *J. Metamorphic Geol.* 26, 509–526.

- JONASSON, R. G., BANCOFT, G. M., NESBIT, H. W., 1985: Solubilities of some hydrous REE phosphates with implications for diagenesis and seawater concentrations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 2 133–2 139.
- KOSITCIN, N., MCNAUGHTON, N. J., GRIFFIN, B. J., FLETCHER, I. R., GROVES, D. I., RASMUSSEN, B., 2003: Textural and geochemical discrimination between xenotime of different origin in the Archaean Witwatersrand Basin, South Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 709–731.
- KRENN, E., FINGER, F., 2007: Formation of monazite and rhabdophane at the expense of allanite during Alpine low temperature retrogression of metapelitic basement rocks from Crete, Greece: microprobe data and geochronological implications. *Lithos* 95, 130–147.
- KUČERA, J., CEMPIREK, J., DOLNÍČEK, Z., MUCHEZ, P., PROCHASKA, W., 2009: Rare earth elements and Yttrium geochemistry of dolomite from post-Variscan vein-type mineralization of the Nizký Jeseník and Upper Silesian Basins, Czech Republic. *J. Geochem. Explor.* 103, 69–79.
- KUMPERA, O., 1983: Geologie spodního karbonu jeseníckého bloku, Knih. Ústř. Úst. Geol., p 172.
- KUMPERA, O., MARTINEC, P., 1995: The development of the Carboniferous accretionary wedge in the Moravian–Silesian Paleozoic basin. *J. Czech Geol. Soc.* 40 (1–2), 47–64.
- LEE, J. H., BYRNE, R. H., 1992: Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 1 127–1 137.
- LEE, J. H., BYRNE, R. H., 1993: Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 295–302.
- LEV, S. M., MCLENNAN, S. M., MEYERS, W. J., HANSON, G. N., 1998: A petrographic approach for evaluating trace-element mobility in a black shale. *J. Sed. Research* 68, 5, 970–980.
- LIU, X., BYRNE, R. H., 1997: Rare earth and yttrium phosphate solubilities in aqueous solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61 (8), 1 625–1 633.
- MIGASZEWSKI, Z. M., GALUSZKA, A., 2010: Xenotime from the Podwisniowka mine pit, Holy Cross Mountains (South-Central Poland). *Mineralogia*, 41, 1–2, 3–9.
- MIŁODOWSKI, A. E., ZALASIEWICZ, J. A., 1991: Redistribution of rare earth elements during diagenesis of turbidite/hemipelagite mudrock sequences of Llandovery age from central Wales. *Geol. Soc. London, Spec. Publ.* 57, 101–124.
- POITRASSON, F., OELKERS, E., SCHOTT, J., MONTEL, J. M., 2004: Experimental determination of synthetic NdPO₄ monazite solubility in water from 21 °C to 300 °C: implications for rare earth element mobility in crustal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 2 207–2 221.
- POUCHOU, J. L., PICHOIR, F., 1985: „PAP“ procedure for improved quantitative microanalysis. *Microbeam Analysis* 20, 104–105.
- PYLE, J., SPEAR, F. S., RUDNICK, R. L., McDONOUGH, W. F., 2001: Monazite-xenotime-garnet equilibrium in metapelites and a new monazite-garnet thermometer. *J. Petrol.* 42, 2 083–2 017.
- RASMUSSEN, B., 1996: Early-diagenetic REE-phosphate minerals (florencite, crandallite, gorceixite and xenotime) in marine sandstones: A major sink for oceanic phosphorus. *Am. J. Sci.* 296, 601–632.
- RASMUSSEN, B., 2005: Radiometric dating of sedimentary rocks: The application of diagenetic xenotime geochronology. *Earth-Science Reviews* 68, 197–243.
- RASMUSSEN, B., BUICK R., TAYLOR W. R. 1998: Removal of oceanic REE by authigenic precipitation of phosphatic minerals. *Earth Planet. Sci. Letters* 164, 135–149.
- RASMUSSEN, B., FLETCHER, I. R. AND SHEPPARD, S., 2005: Isotopic dating of the migration of a low-grade metamorphic front during orogenesis. *Geology* 33, 773–776.
- RASMUSSEN, B., FLETCHER, I. R., BENGTON, S., MCNAUGHTON, N. J., 2004: SHRIMP U-Pb dating of diagenetic xenotime in the Stirling Range Formation, Western Australia: 1.8 billion year minimum age for the Stirling biota. *Precambrian Research* 133, 329–337.
- RASMUSSEN, B., MUHLING, J. R., 2007: Monazite begets monazite: evidence for the dissolution of detrital monazite and reprecipitation of syntectonic monazite during low-grade regional metamorphism. *Contrib. Mineral. Petrol.* 154, 675–689.
- RASMUSSEN, B., MUHLING, J. R., 2009: Reactions destroying detrital monazite in greenschist-facies sandstones from the Witwatersrand basin, South Africa. *Chemical Geol.* 264, 311–327.
- SHAW, D. M., 1956: Geochemistry of pelitic rocks. Part III: Major elements and general geochemistry. *Geological Society of American Bulletin* 67, 919–934.
- SCHULMANN, K., GAYER, R., 2000: A model for a continental accretionary wedge developed by oblique collision: the NE Bohemian Massif. *J. Geol. Soc., London* 157, 401–406.
- SONKE, J. E., SALTERS, V. J. M., 2006: Lanthanide-humic substances complexation. I. Experimental evidence for a lanthanide contraction effect. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 1 495–1 506.
- STANISLAWSKA, M., MICHALIK, M., 2008: Xenotime-(Y) veins in a Neoproterozoic metamudstone (Malopolska Block, S Poland). *Mineralogia* 39, 3–4, 105–113.

- TAYLOR, S. R., MCLENNAN, S. M., 1985: *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. Blackwell Scientific Publ., p. 321, Oxford.
- VALLINI, D., 2006: The formation of authigenic xenotime in Proterozoic sedimentary basins: petrography, age and geochemistry. Unpublished Ph.D. Thesis. University of Western Australia, Nedlands, p 59.
- VALLINI, D., RASMUSSEN, B., KRAPEZ, B., FLETCHER, I. R., MCNAUGHTON, N. J., 2002: Obtaining diagenetic ages from metamorphosed sedimentary rocks: U-Pb-dating of unusually coarse xenotime cement in phosphatic sandstone. *Geology* 30, 12, 1 083–1 086.
- VALLINI, D., RASMUSSEN, B., KRAPEZ, B., FLETCHER, I. R., MCNAUGHTON, N. J., 2005: Microtextures, geochemistry and geochronology of authigenic xenotime: constraining the cementation history of a Palaeoproterozoic metasedimentary sequence. *Sediment* 52, 101–122.
- VALLINI, D. A., CANNON, W. F., SCHULZ, K. J., MCNAUGHTON, N. J., 2007a: Thermal history of low metamorphic grade Paleoproterozoic sedimentary rocks of the Penokean orogeny, Lake Superior region: Evidence for widespread 1786 Ma overprint based on xenotime geochronology. *Precambrian Research* 157, 169–187.
- VALLINI, D., GROVES, I. D., MCNAUGHTON, N. J., FLETCHER, I. R., 2007b: Uraniferous diagenetic xenotime in northern Australia and its relationship to unconformity-associated uranium mineralisation. *Mineral. Deposita* 42, 51–64.
- WAN, Y., SONG, T., LIU, D., YANG, T., YIN, X., CHEN, Z., ZHANG, Q., 2007: Mesozoic monazite in Neoproterozoic metasediments: evidence for low-grade metamorphism of Sinian sediments during Triassic continental collision, Liaodong Peninsula, NE China. *Geochemical Journal* 41, 47–55.
- WING, B. A., FERRY, J. M., HARRISON, T. M., 2003: Prograde destruction and formation of monazite and allanite during contact and regional metamorphism of pelites: petrology and geochronology. *Contrib. Mineral. Petrol.* 145, 228–250.
- WOOD, S. A., 1990: The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chemical Geol.* 82, 159–186.
- WOOD, S. A., WILLIAMS-JONES, A. E., 1994: The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 4. Monazite solubility and REE mobility in exhalative massive sulfide-depositing environments. *Chemical Geol.* 115, 47–60.
- ZIMÁK, J., LOSOS, Z., NOVOTNÝ, P., DOBEŠ, P., HLADÍKOVÁ, J., 2002: Study of vein carbonates and notes to the genesis of the hydrothermal mineralization in the Moravo-Silesian Culm. *J. Czech. Geol. Soc.* 47, 3–4, 111–122.