

PROJEVY MOBILIZACE PRVKŮ VZÁCNÝCH ZEMIN (REE) V PODBESKYDSKÝCH TĚŠÍNITECH

EVIDENCE OF RARE EARTH ELEMENTS (REE) MOBILIZATION IN TESCHENITES
OF THE BESKYDY MTS. REGION

DALIBOR MATÝSEK

Abstract

Matýsek D. (2013): Projevy mobilizace prvků vzácných zemin v podbeskydských těšínitech. – *Acta Mus. Moraviae, Sci. geol.*, 98, 2, 101-113.

Evidence of rare earth elements (REE) mobilization in teschenites of the Beskydy Mts. region

Rocks of teschenite association form sills and submarine volcanic bodies in sediments of the Silesian Unit of the Moravo-Silesian Beskydy Mts. They represent foidic alkalic basaltoidic rocks. These rocks are enriched in REE which are bound mostly in fluorapatite. The occurrence of secondary REE minerals is documented. These REE minerals form grains in the range of micrometers. Rhabdophane-(Ce) with increased content of La and Ca forms crystalline coatings on the surface of fluorapatite and in the microscopic pores of non-altered teschenites. In the fissures of teschenites as well as in the slightly contact-metamorphosed sediments, syntactic intergrowths of minerals from the group of bastnäsite-(Ce) – synchysite-(Ce) were found. These REE minerals were probably formed as a product of postvolcanic hydrothermal alterations. Following minerals were found at the fissure surfaces in partly weathered teschenites: rhabdophane-(Ce), rhabdophane-(La), rhabdophane with high content of brockite component, cerianite-(Ce) and probable wakefieldite-(Ce). The fractionation process can be interpreted as a result of immobilization of Ce^{+4} in oxidation conditions and also Ce^{+4} adsorption on oxihydroxides of Mn and Fe.

Key words: Teschenite association, volcanic rocks, Silesian Unit, REE, rhabdophane-(Ce), bastnäsite-(Ce), synchysite-(Ce), cerianite-(Ce).

Dalibor Matýsek: Institute of Clean Technologies for Extraction and Utilization of Energy Resources, Institute of Geological Engineering, Faculty of Mining and Geology, Vysoká škola báňská – Technical University of Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Czech Republic; e-mail: dalibor.matysek@vsb.cz

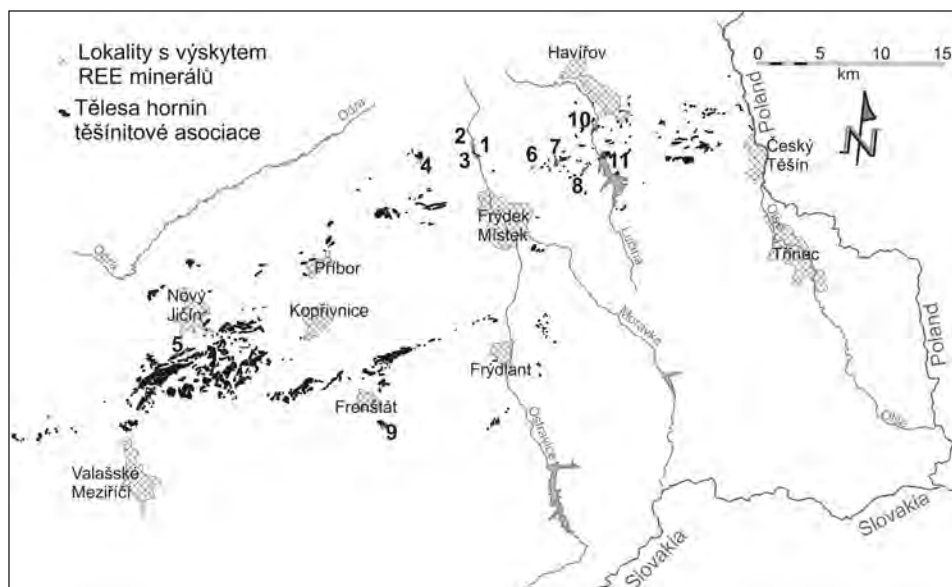
ÚVOD

Významné, ale minoritní zastoupení mezi horninami těšínitové asociace v Podbeskydské oblasti zaujímají těšínity (těšínit *sensu stricto*). Pojmenování těšínit se používá pro relativně hrubozrnné typy hornin těšínitové asociace, které obsahují kromě plagioklasů, případně alkalických živců na místě foidů analcim nebo další zeolitové minerály (natrolit). Z tmavých minerálů bývá přítomen pyroxen (Ti bohatý diopsid nebo hedenbergit, vzácněji augit), amfibol (nejčastěji kaersutit). Jako akcesorie jsou v těšínitech uváděny alkalické pyroxeny (řada egirinaugit-egirin), alkalické amfiboly, Ti bohatý biotit, fluorapatit, Ti magnetit, titanit, sulfidy a další (např. WŁODYKA, 2010). Na základě obsažených živců jsou vyčleňovány těšínity theralitické (Pl > Or), essexitické (Or > Pl) a monzonitické (Pl \cong Or) (SMULIKOWSKI, 1929). Tento autor také zavedl pro nejalkaličtější typy těšínitů používání termínů, určených primárně pro hlubinné horniny a to alkalický a nefelinický syenit.

Těšinity, stejně tak jako ostatní typy těšinitové asociace (pyroxenit, fourchit, monchiquit, pikrit atd.) vytvářejí ložní žíly nebo hypabysální tělesa v sedimentech hradištského souvrství Slezské jednotky Moravsko-Slezských Beskyd (ELIÁŠ *et al.*, 2003). Horniny těšinitové asociace byly v silném a variabilním rozsahu poškozeny postvulkanickými alteračními procesy. Např. ŠMÍD, (1978) uvádí projevy analcimizace, chloritizace, smektitizace, karbonatizace atd.

Horniny těšinitové asociace obsahují podle dostupných analýz poměrně vysoké koncentrace REE (KUDĚLÁSKOVÁ, 1987; DOSTAL a OWEN, 1998; DOLNÍČEK *et al.*, 2010; WŁODYKA, 2010). Nejvyšší obsahy bývají v meso až leukokrátních typech hornin. Obsahy La, Ce a Nd se v horninách těšinitové asociace pohybují obvykle v desítkách až stovkách ppm. Obsahy Pr, Sm a Gd se pohybují do 20 ppm. Suma REE se pohybuje v rozmezí 100–600 ppm. Distribuční křivky normalizovaných REE bývají bez výraznějších anomálií a odpovídají alkalickým bazaltoidům (KUDĚLÁSKOVÁ, 1987). Poměr LaN/YbN se pohybuje kolem 20 až 25. Obvykle je předpokládáno, že REE v horninách jsou vázány především na apatit, případně i titanit. Obsahy Ce a La v apatitech se podle dostupných mikroanalýz běžně pohybují kolem 0,25 %, maximálně dosahují až 1,63 % (WŁODYKA, 2010; DOLNÍČEK, 2010). Ještě vyšší, až 2,92 % jsou obsahy Ce, uváděné v minerálu pyrochlorové skupiny a také v zirkonu. (WŁODYKA, 2010). Oba minerály vytvářející v některých těšinitách inkluze do 5–10 μm . Obsahy Ce v titanitech bývají podle tohoto autora poněkud nižší, maximálně do 0,5 %. Apatitové minerály jsou z uvedených akcesorií daleko nejhojnější. V horninotvorných minerálech (pyroxeny, amfiboly, živce, analcim) jsou obsahy REE pod mezí detekce elektronové mikroanalýzy. Samostatné primární ani sekundární minerály s obsahy REE nebyly dosud z hornin těšinitové asociace popsány. Může to souviset také s tím, že akcesoriím nebyla dosud v horninách těšinitové asociace věnována patřičná pozornost.

Obsahy REE v horninách se v petrologii obvykle používají jako významné genetické indikátory. Poněkud méně probádané je chování REE v zónách zvětrávání a v hydrotermálních systémech. Literární údaje ukazují, že při zvětrávání hornin dochází



Obr. 1. Schematická mapa výskytu hornin těšinitové asociace v Podbeskydí, pracovaná podle geologických map 1 : 50 000 s vyznačením lokalit studovaných REE minerálů.

Fig. 1. Schematic map of occurrence of the teschenite association rock in Subbeskydy area, prepared according to geological maps 1 : 50 000, showing the locations studied REE minerals.

k mobilizaci REE obsažených v akcesorických minerálech (monazit, allanit, apatit s obsahem REE aj.) a ke tvorbě poměrně pestré palety sekundárních REE minerálů (POITRASSON, 2002; WOOD a RECKETTS, 2000; PAPOULIS *et al.*, 2004; READ, 2002; atd.).

BANFIELD *et al.*, (1989) popisují vznik florencitu a rabdofánu, nahrazujících apatit při zvětrávání granitoidů. Sekundární minerály vytvářejí agregáty pod 10 μm a vyskytují se společně s jílovými minerály a oxidy Fe-Ti. Tito autoři dále dokládají nabohacení REE ve svrchních částech zvětrávacího profilu a frakcionaci Ce. BERGER *et al.* (2008) uvádí z alterovaných plutonických hornin rabdofán, bastnäsit a také hydratované thoriové minerály. Apatit s obsahem REE je poměrně špatně rozpustným minerálem. Kinetika rozpouštění apatitu, obsahujícího REE může být významněji ovlivňována mikroorganizmy nebo komplexujícími látkami (CERVINI-SILVA *et al.*, 2005; FENG *et al.*, 2011; TAUNTON *et al.*, 2000; GOYNE *et al.*, 2010). Velmi malé rozměry sekundárních REE minerálů, vznikajících při zvětrávání způsobují značné komplikace při jejich identifikaci. Při zvětrávacích procesech také může docházet k frakcionaci jednotlivých REE. Pro tuto frakcionaci má rozhodující vliv oxidace Ce na Ce^{+4} (VODYANITSKII, 2012; BANFIELD *et al.*, 1989) a preferenční adsorbce Ce^{+4} na Mn a Fe oxidy (LOGES *et al.*, 2012; BAU a KOSCHINSY, 2009). Rozpustnost fosfátů REE je extrémně nízká (KÖHLER *et al.*, 2005; CETINER *et al.*, 2005). Například KÖHLER *et al.*, (2005) uvádí, že v systému apatit - rabdofán-(Nd) ($K_{\text{sp}} = 10^{-24,5}$) může za předpokladu absence komplexujících organických látek docházet k přesycení rabdofánem v rozmezí hodnot pH 6–8 již za koncentrací Nd kolem 0,01 ppb. Tento autor také uvádí, že vysrážený rabdofán, vznikající při rozpouštění fluorapatitu je obohacený lehkými REE (od Ce po Eu).

METODY STUDIA

Pro identifikaci a studium REE minerálů byl použit mikroskop FEI Quanta-650 FEG, vybavený analyzátory EDS-EDAX Galaxy, WDA-EDAX LEXS a CL-Gatan MonoCL4. Studium minerálních fází, obsahujících REE ve vzorcích vyvěřelin těšinitové asociace je velmi obtížné, především z důvodu velmi malých rozměrů částic. Minerály REE ve studovaných horninách vytvářejí velmi drobné, nesoudržné povlaky a izolované částice mikrometrových velikostí a jsou vázány především na drobné dutiny a trhliny. Není příliš reálné provádět studium těchto minerálů na leštěných nábrusech navětralých hornin. Studium bylo proto prováděno pouze na čerstvě odlomených, relativně rovných lomných plochách hornin o velikosti do cca 3 \times 3 cm. Energiově disperzní mikroanalýzy je za těchto podmínek potřeba považovat pouze za semikvantitativní. Byly prováděny pouze bezstandardové analýzy s použitím korekce obsahů lehkých prvků na základě sady standardních materiálů za podmínek: napětí 15kV, proud 8–10 nA, průměr svazku 6, snížené vakuum s tlakem v komoře 50 Pa, vzorky bez pokovení. Identifikace spektrálních linií byla prováděna s využitím spektrálního rozkladu za použití funkce halographic peak deconvolution. WDX mikroanalýzy nebyly prováděny a to zejména z důvodu nedodržení geometrie měření. Výraznější katodoluminiscenční efekt studované částice neposkytují.

V tabulce č. 1 jsou pro ilustraci uvedeny vybrané nekorigované výsledky EDX analýz. Z těchto výsledků je evidentní, že v řadě případů analýzy obsahují dosti značné příměsi silikátových minerálů a oxihydroxidů Fe a Mn z okolí a také z nečistot na povrchích analyzovaných krystalů. Přepočtení na strukturní vzorce není proto uvedeno.

Vyhledávání fází s obsahem REE bylo provedeno na 95 vzorcích různých typů hornin těšinitové asociace z 30 lokalit z oblasti Podbeskydí. Dále bylo prověřeno 15 vzorků, výrazněji postižených zvětrávacími procesy a také 5 vzorků kontaktně přeměněných aleuropelitů. V tabulce č. 2 je uvedena stručná charakteristika lokalit, na kterých byly REE minerály zjištěny. Lokalizace těles hornin těšinitové asociace s výskytem REE minerálů je také patrná z obrázku 1.

Tabulka 1. Vybrané výsledky semikvantitativních elektronově disperzní mikroanalýz REE minerálů. Obsahy všech oxidů jsou v % hm.

Table 1. Selected results of semi-quantitative electron dispersive microanalysis of the REE minerals. The contents of all oxides are in wt. %.

Minerál	Rabdofán-(Ce)	Rabdofán-(La)	Wakefieldit-(Ce)	Brockit	Rabdofán-(Ce)	Brockit	Bastnäsite-(Ce)	Synchysit-(Ce)	Rabdofán-(La)	Cerianit-(Ce)
Lokalita	Krmelín				Řepiště				Čerták	
SiO ₂ [%]	5,61	9,17	3,44	5,00	5,30	6,73	6,39	3,83	5,00	4,68
Al ₂ O ₃	2,90	4,54	2,76	2,44	2,10	1,58	2,26	1,17	2,34	1,72
Fe ₂ O ₃	0,42	2,67		2,73	2,44	4,91	2,20	1,84		2,54
MnO			0,81		0,23					
CaO	5,62	6,21	4,66	8,90	7,54	7,84	3,12	22,22	3,29	3,67
Na ₂ O					0,52	1,35	1,09		1,95	
K ₂ O		0,83			0,78		0,53		1,53	
P ₂ O ₅	17,54	23,63	0,68	27,02	27,67	23,09	0,86		21,19	1,35
CO ₂							25,68	23,80		
F ₂ O							14,74	9,65		
ThO ₂	5,34	1,48	3,19	31,21		32,76		0,59	6,29	
UO ₂	0,98		1,26			5,33				
V ₂ O ₅			31,54							4,93
La ₂ O ₃	13,55	27,31	7,21	15,03	18,23	75,96	16,25	10,12	26,59	
Ce ₂ O ₃	43,72	16,61	38,10	2,14	30,20	10,45	22,44	17,68	23,91	70,35
Pr ₂ O ₃	1,99				0,91		0,99	1,77	1,2	5,21
Nd ₂ O ₃	1,98	7,55	4,92	5,54	4,07		3,45	6,89	6,1	5,55
Sm ₂ O ₃			1,44					0,44	,61	
Gd ₂ O ₃	0,34									

VÝSLEDKY STUDIA

Ve vzorcích hornin těšinitové asociace byla zjištěna přítomnost mikročastic a mikroskopických výplní trhlin, tvořených minerály s obsahem REE. Tyto minerály byly zjištěny pouze ve vzorcích hornin s nepřeměněnou základní hmotou. U přeměněných vzorků s chloritizovanou nebo karbonatizovanou základní hmotou byly místo REE minerálů zjištěny poměrně hojně výplně mikroskopických trhlin, tvořené barytem. Minerály s obsahem REE chybí. U typických těšinitů mívá přeměna základní hmoty, na rozdíl od např. fourchitů, obvykle nejnižší rozsah. Je možné se domnívat, že při alteracích jednak došlo k vyplnění a destrukci mikroskopických trhlin a pórů, ve kterých by mohly REE minerály vznikat. Dále je potřeba uvážit vyextrahování REE v nadbytku extrakčních činidel při intenzivních alteracích a jejich odnos ze systému. REE jsou mobilizovatelné komplexujícími činidly, jako jsou např. karbonátové nebo fluoridové ionty.

Minerály s obsahem REE byly zjištěny jak v nenavětralých vzorcích, tak i ve vzorcích, postizovaných supergenními procesy. Tyto výplně mají nejčastěji plošný rozsah do 100 μm a tloušťku do 1 až 2 μm. V horninách těšinitové asociace byly zjištěny tyto minerály s obsahem REE: minerály rabdofánové skupiny, minerály řady bastnäsite - synchysit, cerianit a wakefieldit.

Tabulka 2. Lokalizace a stručný popis lokalit s výskytem REE minerálů.

Table 2. The brief description of the localities with REE minerals occurrences.

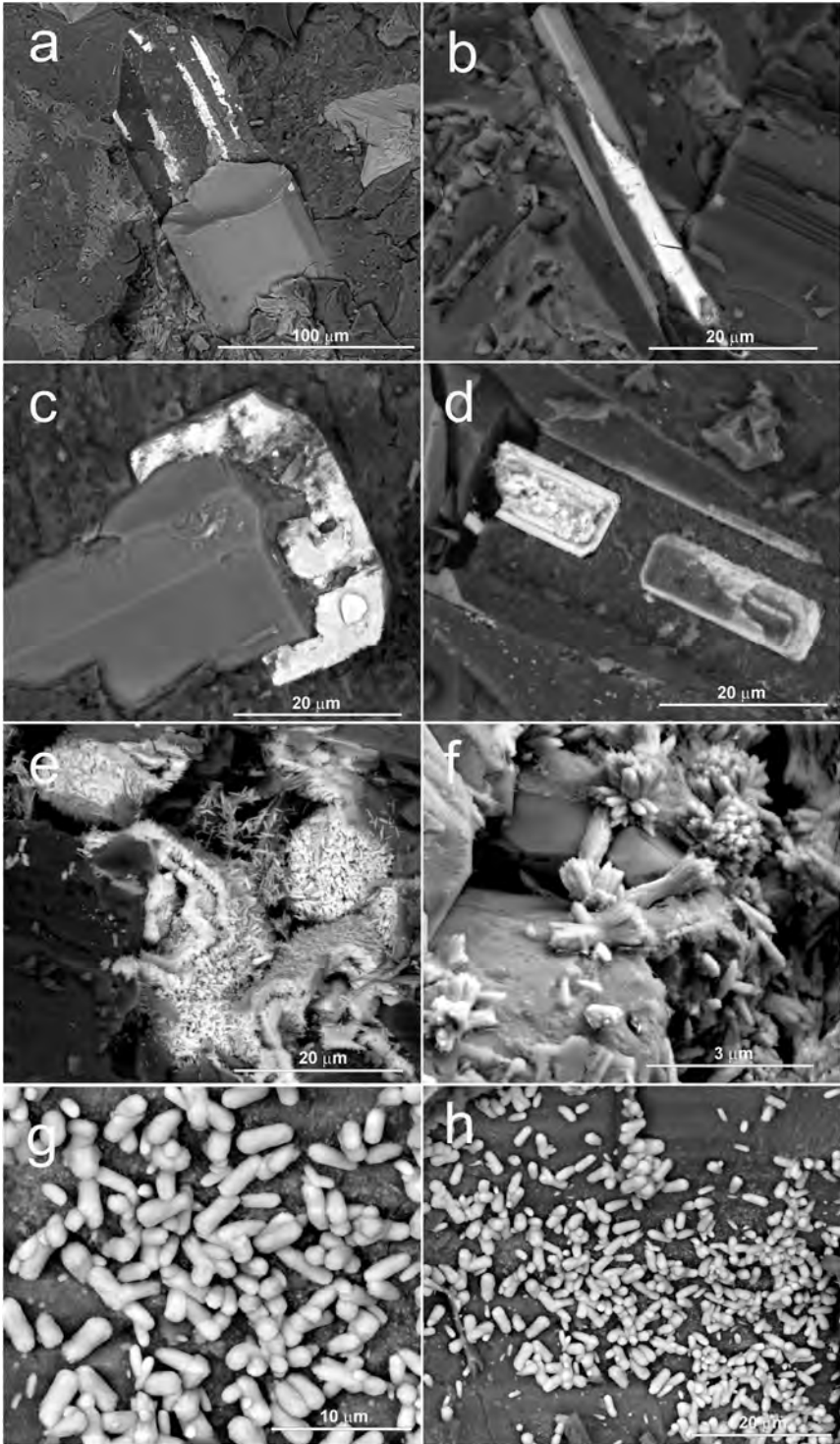
číslo	Souřadnice	Katastrální území	Lokalizace	Popis horniny	Zjištěné REE minerály
1	49°43'44.664"N, 18°18'19.327"E	Řepiště	Skalní defilé v zářezu trati	Stejněměrně zrnitý pyroxenicko amfibolický těšinit, slabě navětralý	Rabdofán-(Ce), brockit
2	49°43'49.786"N, 18°18'10.406"E	Řepiště	Výchoz v korytě a břehu řeky Ostravice	Hrubozrnný amfibolický těšinit, čerstvý	Rabdofán-(Ce), bastnäsit-(Ce)
3	49°43'39.812"N, 18°18'23.918"E	Řepiště	Výchoz na břehu řeky Ostravice	Slabě kontaktně metamorfované aleuropelity	Syntaktické srůsty bastnäsitu-(Ce) a synchysitu-(Ce)
4	49°43'20.913"N, 18°14'42.840"E	Krmelín	Kóta Krmelín, materiál z výkopu, volné bloky v lese a na poli	Stejněměrně zrnitý amfibolický a pyroxenicko amfibolický těšinit, silně navětralý až horninový detrit	Rabdofán-(Ce), rabdofán-(La), brockit, wakefieldit-(Ce), cerianit-(Ce)
5	49°34'6.362"N, 18°0'29.630"E	Kojetín u Nového Jičína	Čerták, opuštěné a z části zasucené staré dobývky	Stejněměrně zrnitý pyroxenický těšinit, natrolitický syenit, silně navětralý až horninový detrit	Rabdofán-(Ce), rabdofán-(La), wakefieldit-(Ce), cerianit-(Ce)
6	49°43'23.173"N, 18°22'15.125"E	Sedliště	Balvany na poli SV od obce	Hrubozrnný amfibolický těšinit, natrolitický syenit, silně navětralý	Rabdofán-(Ce)
7	49°43'35.706"N, 18°23'9.555"E	Bruzovice	Opuštěný a téměř zasucený starý lom	Hrubozrnný amfibolický těšinit, silně navětralý	Rabdofán-(Ce)
8	49°43'14.273"N, 18°25'35.302"E	Bruzovice	Opuštěný a téměř zasucený starý lom	diabas, silně navětralý	Rabdofán-(Ce)
9	49°32'16.902"N, 18°13'26.611"E	Frenštát p. Radhoštěm	Opuštěný lom	Fourchit a těšinit, slabě až mírně navětralý	Rabdofán-(Ce)
10	49°44'53.249"N, 18°25'56.564"E	Horní Bludovice	Opuštěný, z části zasucený lom	Hrubozrnný amfibolický těšinit, natrolitický syenit, silně navětralý	Rabdofán-(Ce), wakefieldit-(Ce)
11	49°44'3.235"N, 18°26'53.349"E	Žermanice	Opuštěný lom	Diabas, mírně navětralý	Rabdofán-(Ce),

Krystaly rabdofánu-(Ce) a jeho povlaky se převážně vyskytují v mikroskopických trhlínách nealterovaných hornin buď samostatně nebo v jednom případě v asociaci s minerály řady bastnäsit-(Ce) – synchysit-(Ce). Rabdofán-(Ce), rabdofán-(La), brockit, wakefieldit-(Ce) a cerianit-(Ce) se obvykle vyskytují společně v puklinách supergenně ovlivněných hornin a to obvykle ve spojitosti s oxo-hydroxidy Fe a Mn. Minerály řady bastnäsit-(Ce) – synchysit-(Ce) byly zjištěny také ve slabě kontaktně metamorfovaných sedimentech.

MINERÁLY RABDOFÁNOVÉ SKUPINY

Rabdofán-(Ce)

Vytváří ve vzorcích těšinitů souvislé povlaky, pórovité povlaky a povlaky, sestávající z izolovaných mikrokystalů, vyskytující se v pórech hornin nebo velmi často nasedající na prizmatické plochy fluorapatitu (obr. 2a–2b, 2e–2h). V některých případech je možné pozorovat jejich sloupcovitý habitus a náznaky hexagonálního omezení. Krystaly mají délku maximálně 3–4 μm a tloušťku do 1 μm . Povlaky mívají plošný rozsah do 100 μm .



EDA mikroanalýzy ukazují vysoký podíl P, Ca, Ce, La. Dále byly pravidelně zjišťovány obsahy Nd, Th a případně také Pr. Atomární podíly P přibližně odpovídají sumě REE + Ca + Th. Ce má z REE nejvyšší atomární zastoupení. Při analýzách dochází k zřetelnému poškozování analyzovaných zrn (tvorba trhlin, mírné zpěnění, zřejmě z důvodu uvolňování vázané vody). Také tvar krystalů odpovídá rabdofánu-(Ce). Obsah Ca v tomto minerálu bývá poměrně vysoký, nepřekračuje ale sumu REE ani obsah Ce. Obdobný minerál ze skupiny rabdofánu se složením blízkému $\text{Ca}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}(\text{PO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ popisuje např. DORFMAN *et al.* (1993) a z hornin spodního karbonu také KRMÍČEK *et al.* (2005). Tato forma REE minerálů bývá ve studovaných vzorcích nejhojnější. Nejhojnější výskyt rabdofánu-(Ce) byl zaznamenán v Řepištích, ve výchozu hrubozrnného těšinitu v korytě řeky Ostravice, cca 200 m SZ od známé lokality v zářezu trati.

Velmi vzácně se vyskytují krystaly čtvercového nebo obdélníkovitého průřezu o hraně do 5 μm , které narůstají na krystalové plochy fluorapatitu (obr. 2c-2d). V elektronovém mikroskopu je možné na průřezech pozorovat pórovitý, nehomogenní charakter těchto krystalů. Chemické složení odpovídá předešlému typu. Tato forma byla zjištěna na lokalitě Čerták u Nového Jičína a vzácně i v Žermanicích. Je pravděpodobné, že se v tomto případě jedná o pseudomorfozy, tvořené rabdofánem-(Ce).

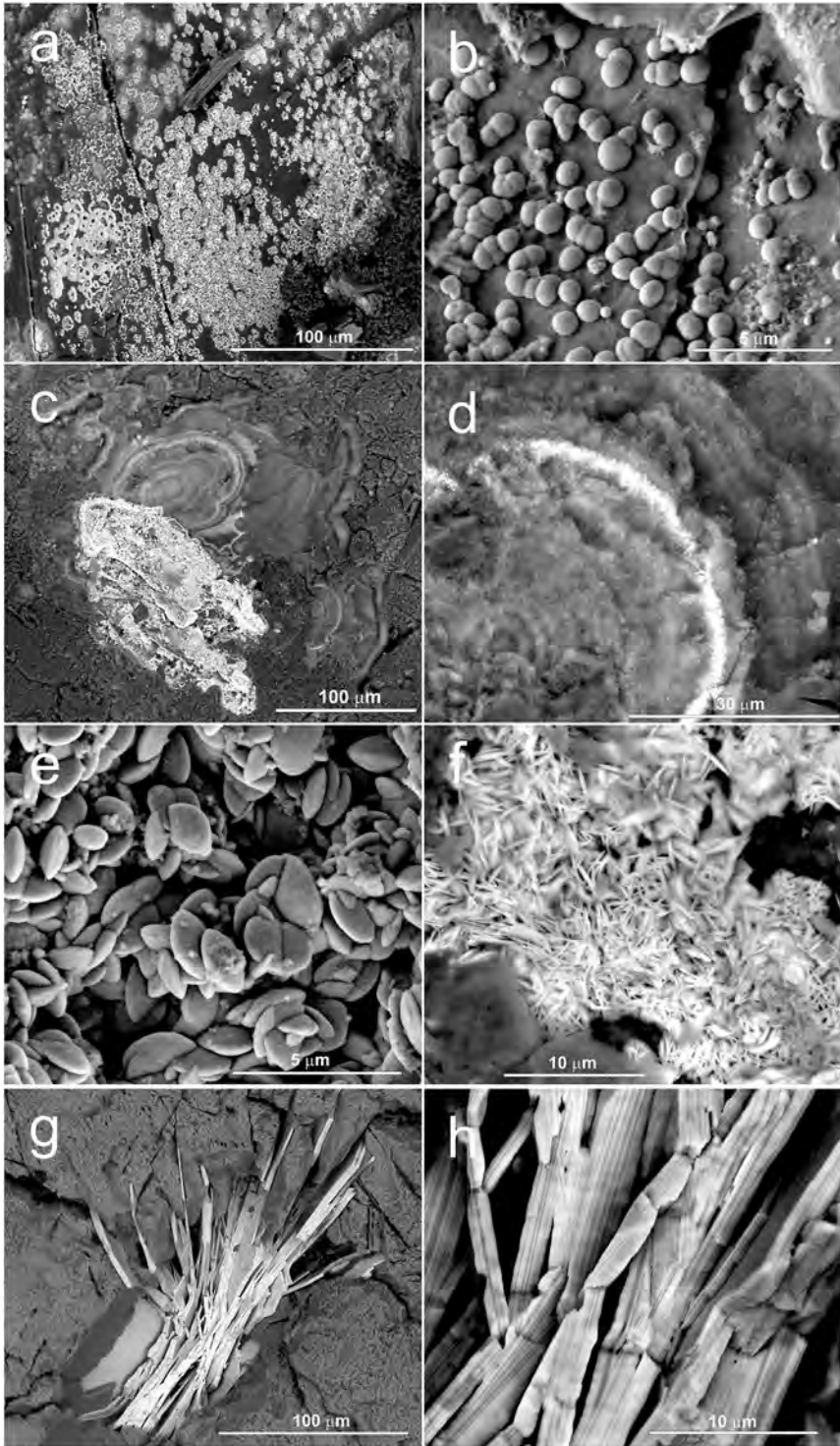
Rabdofán-(La), brockit

V supergenně mírně postižených vzorcích byly zjištěny evidentní znaky frakcionace REE při zvětrávání. Částice a povlaky s obsahem REE byly zjištěny ve vlasových trhlínách, částečně vyplněných oxihydroxidy Mn a Fe. Nejzajímavější výskyt byl zjištěn v trhlínách žilných diferenciatů těšinitu (tzv. alkalické syenity) z lokality Krmelín. Tyto horniny vytvářejí neprůběžné žíly o mocnosti do 10 cm ve střední části tělesa pyroxenicko-amfibolického těšinitu. Na plochách trhlin byly zjištěny pórovité pseudomorfozy (průměr 50 μm) po neznámém minerálu, tvořených nahuštěnými mikrokristaly se složením odpovídajícím rabdofánu-(Ce) se zvýšeným podílem La a Ca (obr. 3c). Ve vzdálenosti do 1 mm od těchto dutin byly zjištěny shluky nebo povlaky mikrokristalů se složením odpovídajícím rabdofánu-(La). Atomární podíly La v těchto částicích byl vyšší než podíly Ce a ostatních REE. Dále byly zjištěny shluky mikrokristalů fosfátu s podstatným podílem Th, Ca a La. S ohledem na to, že atomární podíly Ca převyšují podíly Th a ty jsou nižší než podíly REE, je možné předpokládat, že tento minerál odpovídá fosfátu z rabdofánové skupiny s podstatným zastoupením brockitové složky. Všechny tři zjištěné minerály mají obdobnou velikost krystalů (délka do 3 μm) i habitus. Obdobný výskyt byl zjištěn také na lokalitě Čerták u Nového Jičína. Brockit byl výjimečně nalezen také na lokalitě Řepiště (lokalita 1 v tab 2.)



Obr. 2. Dokumentace morfologie fosfátů REE z hornin těšinitové asociace. SEM, obraz zpětně odražených elektronů. Obr. 2a: Rabdofán-(Ce) se zvýšeným obsahem La a Ca na stěnách dutiny po vylomeném fluorapatitu. Lokalita Řepiště. Obr. 2b: Rabdofán-(Ce) se zvýšeným obsahem La a Ca, pokrývající plochy fluorapatitu. Lokalita Krmelín. Obr. 2c-d: Pseudomorfóza, narůstající na krystal fluorapatitu, tvořená fosfátem Ce se zvýšeným obsahem La a Ca. Lokalita Čerták u Nového Jičína. Obr. 2e-f: Rabdofán-(Ce) se zvýšeným obsahem La a Ca v dutině těšinitu. Lokalita Řepiště. Obr. 2g-h: Rabdofán-(Ce) s nízkým obsahem La a Ca. Lokalita Krmelín.

Fig. 2. Documentation of morphology of REE phosphates from the rocks of teschenite association. SEM, image of back-scattered electrons. Fig. 2a: Rhabdophane-(Ce) with increased content of La and Ca at the surface of cavity after chipped fluorapatite. Locality Řepiště. Fig. 2b: Rhabdophane-(Ce) with increased content of La and Ca covering the surface of fluorapatite. Locality Krmelín. Fig. 2c-d: Pseudomorphosis, grown at the crystal of fluorapatite formed by Ce phosphate with increased content of La and Ca. Locality Čerták near Nový Jičín. Fig. 2e-f: Rhabdophane-(Ce) with increased content of La and Ca in the cavity of teschenite. Locality Řepiště. Fig. 2g-h: Rhabdophane-(Ce) with low content of La and Ca. Locality Krmelín.



Fluorokarbonáty skupiny bastnäsit-(Ce) – synchysit-(Ce)

Fluorokarbonáty ze skupiny bastnäsit-(Ce) – synchysit-(Ce) vytvářejí agregáty velmi tenké tabulkovitých nebo čočkovitých krystalů v mikroskopických dutinách horniny a také obdobné agregáty na významnějších trhlinách, které jsou částečně vyplněné tenkými povlaky oxo-hydroxidů Mn. S ohledem na vysoký obsah Mn a Ca se jedná pravděpodobně o rancieit (obr. 3f). Agregáty REE minerálu mají délku do 150 μm . Tloušťka jednotlivých krystalů je ale pod 1 μm . Energiově disperzní mikroanalýzy mikroanalýzy ukazují na poměrně vysoké obsahy C, F, Ce, La. Dále byly pravidelně zjišťovány obsahy Nd. Obsahy Ca byly poměrně nízké. Minerál s velkou pravděpodobností odpovídá členu skupiny bastnäsit-(Ce) – synchysit-(Ce). Na základě nízkého obsahu Ca se nejpravděpodobněji jedná o bastnäsit-(Ce) s limitovaným podílem syntaktiticky vrostlých synchysitových vrstev. Tento minerál byl zjištěn pouze na lokalitě Řepiště.

Ve velmi slabě kontaktně metamorfovaných sedimentech na lokalitě Řepiště byly na vrstevních plochách zjištěny poměrně hojné mázdřité, velmi tenké agregáty fluorokarbonátu REE, sestávajících z tabulkovitých krystalů (obr. 3g–3h). Plošný rozsah těchto agregátů činí maximálně 150 až 200 μm . Kontaktně metamorfované sedimenty se vyskytují v sekvenci tmavě šedých až černých, mírně skvrnitých aleuropelitů, které se flyšoidně střídají s minoritními psamity. Fluorokarbonáty REE se vyskytují také na okrajích tenkých kalcitových žilek, kde vytvářejí srůsty tenké tabulkovitých krystalů. V odražených elektronech je při vysokém kontrastu možné pozorovat, že krystaly jsou silně nehomogenní a sestávají z velmi tenkých světlejších a tmavších lamel. Je možné pozorovat, že i poměrně homogenní lamely obsahují izolované vrstvy submikrometrové velikosti (šířka i v desítkách nanometrů). Energiově disperzní mikroanalýzy analýzy ukazují vysoké, ale dosti variabilní zastoupení Ca, C, F a REE. Minerál je možné interpretovat jako syntaktitické prorůstání členů řady skupiny bastnäsit-(Ce) – synchysit-(Ce). S ohledem na vysoké zastoupení Ca v analýzách je možné předpokládat, že synchysitová složka značně převažuje. Z literatury (MENG *et al.*, 2002; NI 1993; RUBERTI *et al.*, 2008) je známo, že

←
Obr. 3. Dokumentace morfologie cerianitu, wakefielditu a fluorokarbonátů ze skupiny bastnäsit-(Ce) – synchysit-(Ce) z hornin těšinitové asociace. SEM, obraz zpětně odražených elektronů s výjimkou obr. 2b a 2e, které byly pořízeny v sekundárních elektronech. Obr. 3a: Cerianit-(Ce), vytvářející povlak na stěně trhliny těšinitu. Lokalita Čerták u Nového Jičína. Obr. 3b: Detail cerianitu-(Ce) z obr. 3a. Obr. 3c: Pseudomorfoza po neznámém minerálu, tvořená rhabdofánem-(Ce) se zvýšeným podílem La a Ca. V okolí je zonální povlak oxihydroxidu Mn a Fe se světlými přírůstkovými liniemi, obsahujícími zrna cerianitu-(Ce). Lokalita Krmelín. Obr. 3d: Detail struktury oxihydroxidu Mn a Fe. Světlá zóna je tvořena cerianitem-(Ce). Lokalita Krmelín. Obr. 3e: Čočkovité krystaly vanadičnanu Ce, chemicky odpovídající wakefielditu-(Ce) z trhliny navětralého těšinitu. Lokalita Krmelín. Obr. 3f: Tenké tabulkovité agregáty fluorokarbonátů ze skupiny bastnäsit-(Ce) – synchysit-(Ce) s vysokým podílem bastnäsitu z trhlín těšinitu. Lokalita Řepiště. Obr. 3g–h: Agregáty tabulkovitých krystalů fluorokarbonátů ze skupiny bastnäsit-(Ce) – synchysit-(Ce) z kontaktně metamorfovaných sedimentů. Lokalita Řepiště.

Fig. 3. Morphology documentation of cerianite, wakefieldite and fluorocarbonates of the group of bastnäsit-(Ce) – synchysite-(Ce) from the rocks of teschenite association. SEM, image of back-scattered electrons with the exception of Figs. 3b and 3e, which are images of secondary electrons. Fig. 3a: Cerianite-(Ce) forming coating at the wall of fissure in teschenite. Locality Čerták near Nový Jičín. Fig. 3b: The detail of preceding Fig. 3a. Fig. 3c: Pseudomorphosis after an unknown mineral formed by rhabdophane-(Ce) with increased content of La and Ca. In the vicinity there is zonal coating of Mn and Fe oxihydroxides with light grow lines containing grains of cerianite-(Ce). Locality Krmelín. Fig. 3d: The detail of Mn and Fe oxihydroxide structure. The light zone is formed by cerianite-(Ce). Locality Krmelín. Fig. 3e: Lens-like crystals of Ce vanadate, chemically corresponding to wakefieldite-(Ce) from the fissure of partly weathered teschenite. Locality Krmelín. Fig. 3f: Aggregates of thin plate crystals of fluorocarbonates from the group of bastnäsit-(Ce) – synchysite-(Ce) with high content of bastnäsit from the fissures of teschenite. Locality Řepiště. Fig. 3g–h: Aggregates of plate crystals of fluorocarbonates from the group of bastnäsit-(Ce) – synchysite-(Ce) from the contact-metamorphosed sediments. Locality Řepiště.

bastnäsit a synchysit může kromě syntaktického prorůstání izolovaných lamel vytvářet i uspořádané smíšené struktury s téměř libovolným zastoupením obou koncových složek.

Cerianit-(Ce)

Na puklinách navětralých těšinitů byly v pórovitých nebo jemně vláknitých agregátech oxihydroxidu Mn a Fe zjištěny sférická zrna, někdy s náznaky kubického omezení, případně i nesouvislé zrnité povlaky. Izolovaná zrna tohoto minerálu mají velikost do 1 μm , shluky pak maximálně 1,5 μm (obr. 3a–3b). EDA mikroanalýzy ukazují, že dominantní složkou je Ce. Obsahy ostatních REE, P, F i C jsou velmi nízké, obvykle pod 5 %. S ohledem na velikost analyzovaných krystalů analýzy poskytují poměrně vysoké obsahy prvků z okolí (Si, Al, Mn, Fe). Vznik silikátů REE je v podmínkách zvětrávání nepravděpodobný a minerál proto velmi pravděpodobně odpovídá cerianitu-(Ce). V masivnějších povlacích oxihydroxidů Fe a Mn, přiléhajících k větším akumulacím fosfátů REE vytváří cerianit-(Ce) také ostře omezené přírůstkové zóny o tloušťce do 1 μm , někdy sestávající z izolovaných krystalů submikronové velikosti (obr. 3d). Vzhled těchto agregátů připomíná Liesegangovy vzory (kruhy nebo pruhy), které se obvykle interpretují jako projev chemické segregace při difúzi.

Wakefieldit-(Ce)

Velmi vzácně byly v puklinách u třech vzorků poměrně silně navětralých hornin, ve spojitosti s rabdofánem-(Ce), rabdofánem-(La) a cerianitem-(Ce) zjištěny také agregáty krystalů vanadičnanu Ce. Tento minerál vytváří agregáty čočkovitých, zakulacených krystalů o velikosti do 5 μm (obr. 3e). Agregáty pokrývají plochu do 50 \times 50 μm . Elektronové mikroanalýzy ukazují na vysoký obsah Ce a V. Obsahy ostatních REE, Ca stejně tak jako obsahy P jsou nízké. Tento minerál chemicky odpovídá wakefielditu-(Ce).

DISKUSE A ZÁVĚR

Výsledky ukazují, že v některých typech hornin těšinitové asociace se poměrně hojně vyskytuje mikroskopická mineralizace, tvořená minerály s obsahem REE. Minerály REE se vyskytují výhradně v horninách s nealterovanou základní hmotou. Pravděpodobným důvodem nepřítomnosti REE minerálů v alterovaných typech hornin je destrukce pórových prostor a mikropuklin při chloritizaci a karbonatizaci základní hmoty.

Zjištěny byly fosfáty rabdofánové skupiny (rabdofán-(Ce), rabdofán-(La), brockit), dále pravděpodobný wakefieldit-(Ce), cerianit-(Ce) a fluorokarbonáty ze skupiny bastnäsit-(Ce) – synchysit-(Ce).

Především s ohledem na extrémně nízkou rozpustnost fosfátů vzácných zemin je hledání zdroje a mechanismu vzniku velmi komplikované. Disociační konstanty ($\log K_{\text{sp}}$) minerálů se skupiny rabdofánu se pohybují kolem -24,3 až -25,7 (CETNER *et al.*, 2005; KÖHLER *et al.*, 2005; JONASSON *et al.*, 1985) a rovnovážné koncentrace REE jsou silně závislé na hodnotě acidobazické reakce. Pomocí termodynamického modelování v programu PhreeqC (PARKHURST a APPELO, 2012) a přiložené databáze LLNL je ale možné demonstrovat, že rozpustnost fluorapatitu a rovnovážné koncentrace složek jsou v reálném rozsahu hodnot pH (3–10) výrazně, až o 5–6 řádů vyšší než je tomu u fosfátů REE. Také se ukazuje, že rozpustnost CeO_2 je ještě nižší než je tomu u fosfátů REE.

Vznik rabdofánu-(Ce), vyskytujícího se v pórech a mikroskopických trhlinách těšinitů a také na krystalových plochách fluorapatitu můžeme pravděpodobně interpretovat jako produkt postvulkanické hydrotermální alterace. Při těchto alteracích by mohly být REE extrahovány z apatitu nebo titanitu komplexujícími látkami jako jsou karbonátové, fluoridové či fosfátové ionty. Fluorapatit ani další akcesorické minerály ale nevykazují ve studovaných horninách žádné známky koroze, která by svědčila o přímé extrakci REE. Pravděpodobnější

proto bude přínos REE do systému v rozpuštěné formě. Prvky vzácných zemin mohly být primárně obsaženy také v hyperhalinních, postvulkanických roztocích. Jako nejpravděpodobnější se jeví vznik rabdofanitu a také bastnäsitu v mikroskopických trhlinách ve spojitosti s analcimizací, která v různé míře postihla prakticky všechny horniny těšinitové asociace (ŠMÍD, 1978; WŁODYKA, 2010 aj.). K analcimizaci, resp. zeolitizaci došlo v závěrečné etapě na hranici mezi magmatickou a hydrotermální etapou vývoje magmatu. Tímto procesem došlo k přeměnám leukokratních složek, především alkalických živců na analcim, případně další zeolity. Prvky vzácných zemin se mohly, jakožto nekompatibilní prvky hromadit ve zbytkové fluidní fázi. Do určité míry mohly být REE také vypuzeny ze strukturních mřížek akcesorií difúzním procesem. Na tento proces by mohla nasvědčovat skutečnost, že obsahy REE na povrchích krystalů apatitů bývají pravidelně vyšší než v jejich středech. Vznik mikroskopických puklin paralelně s krystalovými plochami apatitu, které bývají rabdofánem obsazovány přednostně může souviset s rozdílnými tepelnými roztažnostmi fosfátů a silikátů.

Obdobně můžeme hydrotermální vznik za spoluúčasti komplexujících látek předpokládat také při vzniku minerálů ze skupiny bastnäsit-(Ce) - synchysit-(Ce) a to jak na trhlínách těšinitu, tak i v jeho kontaktní aureole na lokalitě Řepišť. V kontaktně nemetamorfovaných sedimentech na této lokalitě byl identifikován i pravděpodobný zdroj REE. V tomto případě jim zřejmě jsou těžké minerály (monazit), akcesoricky obsažené v písčitéch vložkách sedimentu. Velmi podobně bývají interpretovány i další výskyty fosfátů a fluorokarbonátů REE, vázané na sedimenty v ČR. Jedná se o výskyty v oblasti spodního karbonu Moravskoslezské oblasti a také např. i zrudnění v pískovcích severočeské křídové pánve (KRMÍČEK *et al.*, 2005).

Zajímavější, ale poněkud komplikovanější je interpretace vzniku sekundárních REE minerálů při zvětrávání. Je evidentní, že v trhlínách některých typů hornin těšinitové asociace dochází k mobilizaci i frakcionaci REE. Pro mobilizaci REE, obsažených především ve fluorapatitu je potřeba vyřešit mechanismus jejich extrakce z této poměrně rezistentní vazby. Lokálně, především v tzv. alkalických nebo nefelinických syenitech není ale možné vyloučit ani přítomnost dalších, primárních a relativně reaktivních minerálů s obsahem REE. Z lokality Krmelín jsou uváděny (viz výše) pórovité pseudomorfozy, tvořené rabdofánem-(Ce).

Pro pochopení podmínek vzniku REE minerálů ve studovaných vzorcích může být významná přítomnost akcesorického množství sulfidů, především pyritu, vzácněji také chalkopyritu, pyrotinu, sfaleritu aj. Orientační sledování distribuce sulfidů pomocí elektronové mikroanalýzy ukázalo (MATÝSEK, in prep.), že pyrit je ve stopovém množství obsažen ve všech vzorcích. Obvykle vytváří idiomorfnní zrna do velikosti 50 μm . Zrna pyritu bývají zoxidována jen z části a to i v poměrně silně navětralých vzorcích. Při oxidaci pyritu může v silně lokálních podmínkách docházet k acidifikaci a k bodovému rozpouštění minerálů v okolí pyritových zrn. Proces oxidace sulfidů bude lokálně modifikovat bazální koncentrace chemických prvků v pórových roztocích. Tyto roztoky, vznikající při této bodové acidifikaci budou následně v okolí neutralizovány. S ohledem na extrémně nízkou rozpustnost REE především v neutrální a alkalické oblasti může lokálně snadno docházet k jejich přesycení a ke krystalizaci REE minerálů. Zajímavá je z tohoto ohledu především přítomnost wakefielditu. Obsah vanadu v horninách těšinitové asociace je velmi nízký (do cca 250 ppm) a je vázán především na tmavé minerály (titanomagnetit) (WŁODYKA, 2010). Vznik wakefielditu-(Ce) proto vyžaduje extrémní akumulaci vanadu.

Cerianit je ze supergenního prostředí znám. Obvykle tam vzniká jako zvětrávací produkt bastnäsitu nebo fluoceritu (SKUBLOV *et al.*, 2009). Tento autor také uvádí, že cerianit není pravděpodobně příliš vzácný, pouze bývá velmi obtížné ho spolehlivě identifikovat. V lateritech může např. vytvářet submikronové impregnace, někdy taktéž vázané na oxidy Mn (BRAUN *et al.*, 1993; 1998).

V horninách těšinitové asociace nebyl zatím nalezen florencit, který je z prostředí zvětrávání dosti často popisován (např. BANFIELD a EGGLETON, 1989). Může to ukazovat na nedostatek mobilního Al^{+3} při vzniku REE minerálů.

Frakcionaci REE, spojenou s akumulací Ce je možné interpretovat jako výsledek oxidačních podmínek. Cer je jediným REE, který vytváří fáze jak v troj-, tak i čtyřvalentní formě. Ce^{+4} jednak vstupuje do cerianitu-(Ce) nebo je adsorbován na oxihydroxidy Fe a Mn. Temodynamické modelování pomocí programu PhreeqC (PARKHURST a APPELO, 2012) ale naznačuje, že oxidace Ce^{+3} na Ce^{+4} není úplně snadným procesem a může být limitujícím faktorem pro vznik cerianitu, resp. pro adsorbční eliminaci Ce^{+4} ze systému. I za atmosférického tlaku kyslíku totiž vycházejí koncentrace obou oxidačních stupňů v rovnováze.

Vlasové trhliny v některých typech hornin těšinitové asociace je proto možné chápat jako unikátní hydrochemický systém, kde v mikroměřítku dochází jak k mobilizaci REE, tak i k jejich oxidaci a k tvorbě Ce nabožených (cerianit) a také Ce ochuzených fází (rabdofán-(La)). Současně s tím dochází k akumulaci Th (brockit, resp. brockitovou komponentou bohatý rabdofán). Je evidentní, že v horninovém prostředí může v mikro- až nanoměřítku vznikat řada zajímavých, ale obtížně identifikovatelných minerálních fází. Ukazuje se také, že mobilitu REE v horninách těšinitové asociace kontrolují především minerály rabdofánové skupiny.

PODĚKOVÁNÍ

Článek byl podpořen v rámci projektu Institut čistých technologií těžby a užití energetických surovin, reg. č. CZ.1.05/2.1.00/03.0082, podporovaného Operačním programem Výzkum a vývoj pro Inovace, financovaného ze strukturálních fondů EU a ze státního rozpočtu ČR. ED2.1.00/03.0082.

LITERATURA

- AKERS, W. T., GROWE, M., HARRISON, T. M., RYERSON, F. J., 1993: The instability of rhabdophane and its unimportance in monazite paragenesis. - *Chemical Geol.*, 110, 169-176.
- BANFIELD, J. F., EGGLETON, R. A., 1989: Apatite replacement and rare earth mobilization, fractionation, and fixation during weathering. - *Clays and Clay Miner.*, 37, 2, 113-127.
- BAU, M., KOSCHINSKY, A., 2009: Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: Evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between Fe oxides and Mn oxides in hydrogenic ferromanganese crusts. - *Geochemical Journal*, 43, 37-47.
- BERGER, A., GNOS, E., JANOTS, E., FERNANDES, A., GIESE, J., 2008: Formation and composition of rabdofáne, bastnäsité and hydrated thorium minerals during alteration: Implications for geochronology and low-temperature processes. - *Chemical Geol.*, 254, 238-248.
- BRAUN, J.-J., PAGEL, M., HELBILLON, A., ROSIN, Ch. 1993: Mobilization and redistribution of REEs and thorium in syenitic lateritic profile: A mass balance study. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 4419-4434.
- BRAUN, J.-J., VIERS, J., DUPRÉ, B., POLVE, M., NDAM, J., MULLER, J.-P. 1998: Solid/liquid REE fractionation in lateritic system of Goyum, Eastern Cameroon: The implication for the present dynamic of the soil covers of the humid tropical region. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 2, 273-299.
- CERVINI-SILVA, J., FOWLE, D. A., BANFIELD, J., 2005: Biogenic dissolution of a soil cerium-phosphate mineral. - *Am. J. of Sci.*, 305, 711-726.
- CETNER, Z. S., WOOD, S. A., GRAMMONS, Ch. H., 2005: The aqueous geochemistry of the rare earth elements. Part XIV. The solubility of rare earth element phosphates from 23 to 150 °C. - *Chemical Geol.*, 217, 147-169.
- DOLNÍČEK, Z., KROPÁČ, K., UHER, P., POLÁČEK, M., 2010: Mineralogical and geochemical evidence for multi-stage origin of mineral veins hosted by teschenites at Tichá, Outer Western Carpathians, Czech Republic. - *Chem. Erde - Geochemistry*, 267-282.
- DORFMAN, M. D., GORŠKOV, A. I., NAČELJUSTOV, G. N. 1993: Kalcijevy rabdofan - novaja raznovidnosť. - *Dokl. Akad. Nauk RAN*, 331, 5, 583-586.
- DOSTAL, J., OWEN, J. V. 1998: Cretaceous alkaline lamprophyres from northeastern Czech Republic: geochemistry and petrogenesis. - *Geol. Rundsch.*, 87, 1, 67-77.

- FENG, J.-L., 2010: Behaviour of rare earth elements and yttrium in ferromanganese concretions, gibbsite spots, and the surrounding terra rossa over dolomite during chemical weathering. - *Chemical Geol.*, 271, 112-132.
- FENG, M., NGWENYA, B. T., WANG, L., LI, W., OLIVE, V., and ELLAM, R. E., 2011: Bacterial dissolution of fluorapatite as a possible source of elevated dissolved phosphate in the environment. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75, 19, 5785-5796.
- GOYANE, K. W., BRANTLEY, S. L., CHOROVER, J., 2010: Rare earth element release from phosphate minerals in the presence of organic acids. - *Chemical Geol.*, 278, 1-14.
- JONASSON, R. G., BANCROFT, G. M., NESBITT, H. W. 1985: Solubilities of some hydrous REE phosphates with implications for diagenesis and sea water concentrations. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 2133-2139.
- KOHLER, S. J., HAROUYA, N., CHAIRAT, C., OELKERS, E. H., 2005: Experimental studies of REE fractionation during water-mineral interactions: REE release rates during apatite dissolution from pH 2.8 to 9.2. - *Chemical Geol.*, 222, 168-182.
- KOLONIN, G. R., SHIRONOSOVA, G. P., 2007: Thermodynamic model of REE leaching from monazite by hydrothermal fluids. - *Doklady Earth Sci.*, 423A, 9, 1396-1399.
- KRMÍČEK, L., SULOVSÝ, P., HALAVÍNOVÁ, M., 2005: Výskyt minerálů vzácných zemín na hydrotermálních žilách Dražanské vrchoviny. - *Geol. výzk. Mor. Slez.* 2004, 64-67.
- KUDĚLÁSKOVÁ, J., 1987: Petrology and geochemistry of selected rock types of teschenite association outer Western Carpathians. - *Geol. Carpath.*, 38, 545-573.
- LANGMIUR, D., HERMAN, J. S. 1980: The mobility of thorium in natural waters at low temperatures. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1753-1766.
- LEYBOURNE, M. I., JOHANNESON, K. H., 2008: Rare earth elements (REE) and yttrium in stream waters, stream sediments, and Fe-Mn oxyhydroxides: Fractionation, speciation, and controls over REE + Y patterns in the surface environment. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, 5962-5983.
- MENG, D., WU, X., HAN, Y., MENG, X. 2002: Polytypism and microstructures of the mixed-layer member B₂S, CaCe₃(CO₃)₄F₃ in the bastnäsite-(Ce)-synchysite-(Ce) series. - *Earth Planet. Sci. Letters*, 203, 817-828.
- NAGY, G., DRAGANITS, E., DEMÉRY, A., PANTÓ, G., ÁRKAI, P., 2002: Genesis and transformations of monazite, florencite and raddofane during medium grade metamorphism: examples from the Sopron Hills, Eastern Alps. - *Chemical Geol.*, 191, 25-46.
- Ni, Y., Hughes, J. M., Mariano, A. N., 1993: The atomic arrangement of bastnäsite-(Ce), Ce(CO₃)F and structural elements of synchysite-(Ce), röntgenite-(Ce), and parisite-(Ce). - *Amer. Miner.*, 78, 415-418.
- POTRASSON, F. 2002: In situ investigations of allanite hydrothermal alteration: examples from calc-alkaline and anorogenic granites of Corsica (southeast France). - *Contrib. Mineral. Petrol.*, 142, 485-500.
- PAPOULIS, D., TSOLIS-KATAGAS, P., KATAGAS, C. 2004: Monazite alteration mechanisms and depletion measurements in kaolins. - *Applied Clay Sci.*, 24, 271-285.
- PARKHURST, D. L., APPELO, C. A. J. 2012: Description of input and examples for PHREEQC version 3-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. - *U.S. Geological Survey Techniques and Methods*, book 6, chap. A43, 497 p.
- READ, D., ANDREOLI, M. A. G., KNOPER, M., WILLIAMS, T., JARVIS, N. 2002: The degradation of monazite: Implications for mobility of rare-earth and actinide elements during low-temperature alteration. - *Eur. J. Mineral.*, 14, 487-498.
- RUBERTI, E., ENRICH, G. E. R., GOMES, C. B., Comin-Chiaromonte P. 2008: Hydrothermal REE fluorocarbonate mineralization at Barra do Itaipiraua, a multiple stockwork carbonatite. Southern Brasil. - *Canad. Miner.*, 46, 901-914.
- TAUNTON, A. E., WELCH, A. A., BANFIELD, J. F., 2000: Microbial controls on phosphate and lanthanide distribution during granite weathering and soil formation. - *Chemical Geol.*, 196, 371-382.
- SKUBLOV, S. G. ASTAF'EV, MARIN, Y. B., GEMBITSKAYA, I. M., LEVCHENKOV, O. A. 2009: First find of cerianite in zircons from metasomatites of Terskii greenstone belt, Baltic shield. - *Doklady Earth Sci.*, 428, 7, 1134-1138.
- SMULIKOVSKI, K. 1929: Les roches eruptives de la zone subbeskidique en Silesie et Moravie. - *Kosmos*, B 54, 749-850.
- ŠMÍD, B., 1978: Výzkum vyvěřelých hornin těšínitové asociace v oblasti mezi Jasenicí u Val. Meziříčí a Bludovicemi u N. Jičína. - *MS, Archiv ČGS, Praha.*
- WŁODYKA, R., 2010: Ewolucja składu mineralnego skał ciesińskiej prowincji magmowej. - Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 232 pp.
- VODYANITSKII, Y. N. 2012: Geochemical fractionation of lanthanides in soil and rocks: A review of publications. - *Euroasian Soil Sci.*, 45, 1, 56-67.
- WOOD, S., RICKETTS, A. 2000: Allanite-(Ce) from the Eocene Casto granite, Idaho: response to hydrothermal alteration. - *Canad. Miner.*, 38, 81-100.
- WU, X., MENG, D., ZHAOLU, P., YANG, G. 1998: Transmission electron microscopic study of new, regular, mixed-layer structures in calcium-rare-earth fluorocarbonate minerals. - *Miner. Mag.*, 62, 1, 55-64.