ISSN 1211-8796

Acta Mus. Moraviae, Sci. geol.
LXXXVII (2002):87–101, 2002

ALLANIT A PRODUKTY JEHO PŘEMĚNY Z PEGMATITU A ZE SKARNU U REŠIC, ZÁPADNÍ MORAVA

ALLANITE AND ITS ALTERATION PRODUCTS FROM PEGMATITE AND SKARN NEAR REŠICE, WESTERN MORAVIA, CZECH REPUBLIC

JAN FILIP, STANISLAV HOUZAR & PETR SULOVSKÝ

Abstract

Filip, J., Houzar, S., Sulovský, P., 2002: Allanit a produkty jeho přeměny z pegmatitu a ze skarnu u Rešic, západní Morava. – Acta Musei Moraviae, Sci. geol., 87:87–101 (with English summary).

Allanite and its alteration products from pegmatite and skarn near Rešice, Western Moravia, Czech Republic

Allanite-(Ce) occurs in pyroxene (± garnet; plagioclase) skarn and in pegmatite dykes cutting regionally metamorphosed iron skarn body near Rešice. The results of microscopic study and microprobe analyses of allanite and its alteration products (parisite, thorogummite, Th-uraninite) are presented. The chemical compositions of allanite from skarn and pegmatite (allanite I and allanite II) are different, but predominate variations due to metamictization and alteration.

Key words: allanite-(Ce), parisite-(Ce), metamictization, REE skarn, pegmatite, Moldanubicum

Jan Filip, Petr Sulovský, Department of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, Masaryk University, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Czech Republic, e-mail: filip@sci.muni.cz, sulovsky@sci. muni.cz

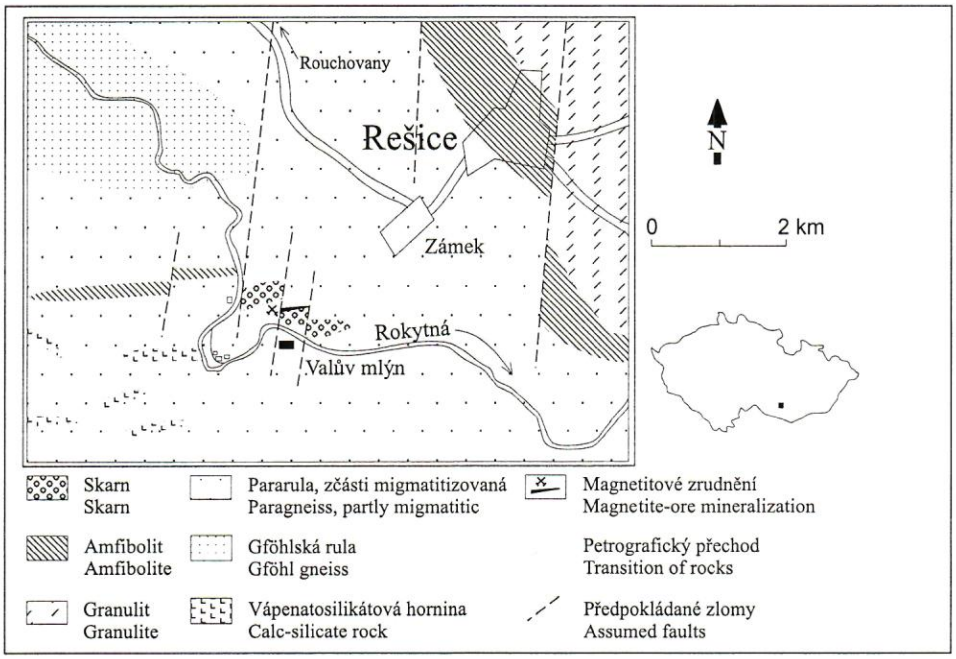
Stanislav Houzar, Department of Mineralogy and Petrography, Moravian Museum, Zelný trh 6, 659 37 Brno, Czech Republic, e-mail: shouzar@mzm. cz

1. Úvod

Skarny s *REE*-mineralizací (± U, Th) představují v rámci vápenatých skarnů vzácný subtyp, kde koncentrace uvedených prvků výjimečně dosahují až ložiskového významu (Meinert 1992). Typickým představitelem je těžený *REE*-skarn v Mary Kathleen v Queenslandu v Austrálii (Kwak a Abeysinghe 1987) a skarny na jihovýchodě Grenville Province, Ontario v Kanadě (Lentz 1998). V Českém masivu byly náznaky uvedené mineralizace zjištěny např. ve skarnech u Vlastějovic v Posázaví (Koutek 1950) a v Domanínku u Bystřice nad Pernštejnem (Klápová 1977). Minerály vzácných zemin jsou zastoupené převážně allanitem, který se vyskytuje jak přímo ve skarnech, tak v některých pegmatitových žilách, které je prostupují (Novák a Hyršl 1992, Němec 1993). Skarny bohaté allanitem (*pozn.: staršími autory byl pokládán za polymignit nebo tantalit,* Burkart 1953) byly objeveny ve skarnovém tělese u Rešic, 10 km Z od Moravského Krumlova na jihozápadní Moravě (Houzar 2000). Lokalita, známá v mineralogické literatuře již od r. 1826 (Hruschka 1826), poskytla v současnosti vhodný materiál ke studiu složení a alterace allanitu, jak ve skarnech, tak v doprovodných allanitových pegmatitech.

2. Geologická situace skarnu

Rešický skarn leží v oblasti gföhlské jednotky moravského moldanubika. Bezprostřední okolí skarnu tvoří jemnozrnné felsické gföhlské ruly a migmatitizované biotitické pararuly, obsahující menší tělesa granulitů, serpentinitů, amfibolitů a vzácně i mramorů. Skarnové těleso je přibližně 50 m mocné, tektonicky rozčleněné do několika bloků, a protažené ve směru VSV–ZJZ/60–70° k JJV (obr. 1; HOUZAR 2000). Omezení vůči okolní hornině je ostré, místy jsou v okolní rule zavrásněny budiny malých rozměrů (do cca 1 m), které lemují skarnové těleso, naopak do skarnového tělesa je někdy zavrásněna okolní rula. Metamorfní vývoj skarnu byl složitý. Po HP/HT starší fázi přechodu eklogitové a granulitové facie (P > 1,4 GPa při 800 °C a P > 1,2 GPa při 690 °C), následovala dekomprese a metamorfóza v amfibolitové facii (PERTOLD et al. 1997). Skarnem prostupují žíly pegmatitů několika typů, odlišných minerální asociací, textur a patrně rovněž genezí; v okolní rule pegmatity chybějí.



Obr. 1. Geologická situace (upraveno podle mapy Českého geologického ústavu 1 : 50 000 – 14–33 Moravský Krumlov, MATĚJOVSKÁ 1991).
Fig. 1. Geological position (modified after the map of the Czech Geological Survey 1 : 50 000 – 14–33 Moravský Krumlov, MATĚJOVSKÁ 1991).

3. Metodika

Chemické složení minerálů bylo určeno na elektronovém mikroskopu CamScan 4DV s energiově disperzním analyzátorem AN 10 000 a vlnově disperzním analyzátorem Microspec 2A na Katedře mineralogie, petrologie a geochemie Masarykovy university v Brně. Minerály byly analyzovány v energiově disperzním módu za těchto podmínek: průměr elektronového svazku 1 μm, urychlovací napětí 20 kV a načítání pulsů 100 vteřin pro každou bodovou analýzu. Část analýz (fluorokarbonáty a allanity ze skarnu) byla

provedena ve vlnově disperzním módu za těchto podmínek: urychlovací napětí 20 kV, proud svazku 25 nA, průměr svazku 2 mm. Použité standardy: Ca, Si – wollastonit, Al – korund, Fe – hematit, La – LaB_6, Ce – $CeAl_2$, Pr – PrF_3, Nd – NdF_3, Sm – SmF_3. Data byla přepočítána korekčním programem ZAF-4.

Analýzy hornin byly provedeny v laboratoři Acme Analytical Laboratories Ltd., Vancouver, Kanada metodou ICP-ES (hlavní a stopové prvky) a ICP/MS (stopové prvky a prvky vzácných zemin).

4. Přehled petrografie a mineralogie skarnu

Převládajícím typem horniny je páskovaný granát-pyroxenický skarn, který místy přechází do masivního granátického skarnu. Granát a klinopyroxen představují nejstarší minerální asociaci (Pertold et al. 1997), amfibol (ferropargasit) je mladší. V některých méně běžných typech skarnu jsou okolo granátu vytvořeny symplektity z plagioklasu a klinopyroxenu. Granáty mají složení grossular-almandin s výrazným podílem andraditové komponenty, složení klinopyroxenů kolísá od diopsidu po hedenbergit, lokálně s uplatněním jadeitové komponenty. Titanit je častou akcesorií některých variet skarnu a má vyšší obsahy Al_2O_3 (Pertold et al. 1997).

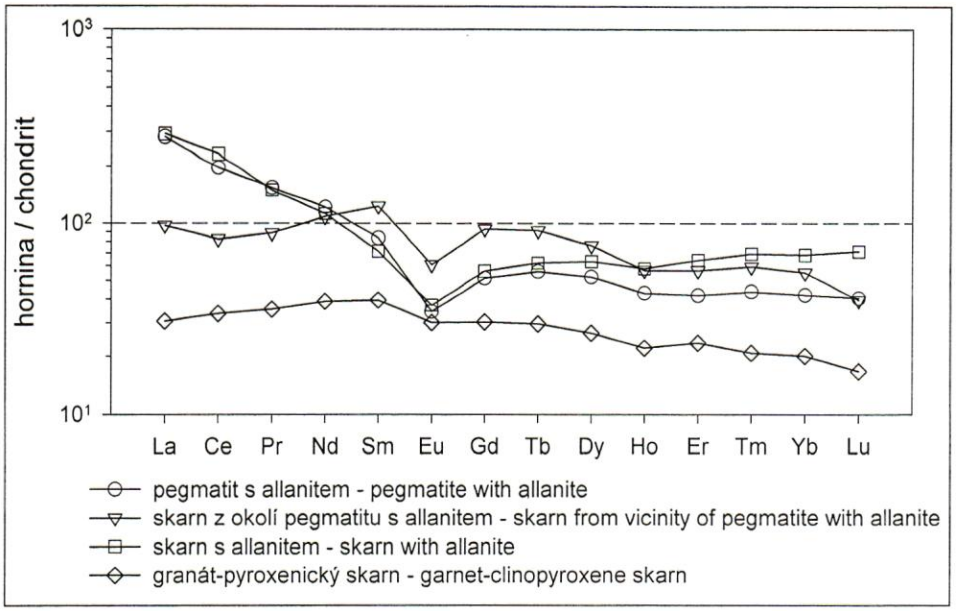
V prostředním tektonickém bloku je na okraji skarnového tělesa vyvinuto magnetitové zrudnění, tvořící zhruba 1–2 m mocnou polohu, která byla v minulosti předmětem těžby železné rudy (Houzar 2000). V těsném sousedství magnetitového zrudnění je vyvinut *REE*-skarn, složený převážně ze symplektitů pyroxenu a plagioklasu a místy přechází do partií s převahou biotitu. Allanit je vázán přednostně na skarn bez biotitu a často bývá v blízkosti anatektických žilek tvořených plagioklasem a K-živcem.

Ve skarnu se vyskytuje několik typů pegmatitů. Převládají pegmatity s minerální asociací živec + křemen + amfibol, vzácnější jsou živec + křemen + amfibol ± kalcit ± skapolitové a živec + křemen + biotitové pegmatity; nejzajímavější jsou však studované tenké pegmatitové žíly obsahující allanit, tvořené převážně plagioklasem, méně křemenem, s epidotem, skapolitem a ferroaxinitem ($Fe_{76}Mg_{13}Mn_{11}$), a s častými pyroxeny a amfiboly na kontaktu se skarnem. Běžnými akcesoriemi těchto pegmatitů jsou vedle allanitu titanit, apatit a ojediněle i zirkon. Titanit tvoří hojné, až 5 mm velké automorfní psaníčkovité krystaly žlutohnědé barvy. Apatit je méně častý, a vyskytuje se jako sloupečkovité krystaly se světle šedomodrým odstínem, mikroskopicky byl pozorován také jako inkluze v allanitu.

Pro uvedený pegmatit a některé variety skarnu byla zjištěna zvýšená aktivita B, doložená výskytem ferroaxinitu v pegmatitu a v některých alpských žílách ve skarnu, tvořených převážně křemenem, epidotem ($X_{Fe17-22}$), ferroaxinitem ($Fe_{75}Mg_{11}Mn_{14}$) a albitem. Tyto alpské žíly mají zřejmou prostorovou souvislost se studovanými pegmatity s allanitem. Z pegmatitu s allanitem z Rešic byl popsán rovněž fluorit (Burkart 1953), dokládající mírně zvýšenou aktivitu F.

5. Geochemie vzácných zemin v hornině

Koncentrace vzácných zemin, normalizované vzhledem k chondritu, jsou vyneseny v obr. 2. Vyneseny jsou hodnoty pro skarn s allanitem, granát-pyroxenický skarn, pegmatit s allanitem a skarn v těsném okolí pegmatitu s allanitem. Průběhy křivek obsahů *REE* vykazují výraznější nabohacení *LREE* pro horniny s allanitem (pegmatit – $La_n/Lu_n = 7{,}0$; skarn – $La_n/Lu_n = 4{,}1$), ve srovnání s granát-pyroxenickým skarnem bez allanitu, kde je poměr $La_n/Lu_n = 1{,}8$. Celkové chemické analýzy hornin jsou uvedeny v tabulce 1.



Obr. 2. Obsahy *REE* v horninách normalizované vzhledem k chondritu (ANDERS a GREVESSE 1989).
Fig. 2. Plots of chondrite-normalized *REE* concentrations in rocks (concentrations of *REE* in chondrite are from ANDERS a GREVESSE 1989).

6. Charakteristika allanitu a produktů jeho alterace

6.1. Morfologie a parageneze allanitu

Allanit, $(Ca,Mn,LREE,Y,Th)_2(Fe^{2+},Fe^{3+},Al)_3Si_3O_{12}OH$, je častým akcesorickým minerálem granitů, granitických pegmatitů, syenitů, syenitových pegmatitů a skarnů, přičemž nejrozšířenější je allanit-(Ce). Velmi často bývá metamiktní, částečně či úplně přeměněn ve směs sekundárních minerálů (BOUŠKA et al. 1960, ČERNÝ a ČERNÁ 1972, WOOD a RICKETTS 2000). Jeho vznik je dáván do souvislosti s pozdními magmatickými či hydrotermálními fluidy a zonální allanity odrážejí změny chemického složení během magmatické frakční krystalizace či hydrotermální metasomatózy (SORENSEN 1991). Stabilita allanitu je ovlivněna aktivitou Ca: allanit vzniká při vyšší aktivitě Ca, kdežto v prostředích s nižší aktivitou Ca vzniká monazit (CASILLAS et al. 1995).

(i) Allanity z pegmatitů

V pegmatitu byly rozlišeny dva typy allanitu:

Allanit I tvoří krystaly nejčastěji 0,2 až 1 mm velké, ojediněle i 2 mm velké, hnědožluté barvy se slabým pleochroismem, vzácněji s patrným růstovým dvojčatěním. Krystaly jsou automorfní až hypautomorfní a uzavřeny jsou většinou v živci, méně často i v pyroxenu. Vzácně byly pozorovány jako drobné inkluze, spolu s drobnými sloupečkovitými krystaly apatitu, ve velkých krystalech titanitu. Allanit je primárním magmatickým minerálem pegmatitu, koncentruje se především v okrajové zóně pegmatitu při kontaktu se skarnem. Ojediněle byla pozorována slabá alterace, kde byly v elektronovém mikroanalyzátoru identifikovány fluorokarbonáty v podobě velmi vzácných mikroskopických zrníček.

Tabulka 1. Chemické analýzy hornin.
Table 1. Chemical analyses of rocks.

	1	2	3	4
[hm.%]. [wt.%]				
SiO_2	49.34	44.47	61.56	45.05
TiO_2	0.29	0.15	0.15	0.42
Al_2O_3	6.90	5.97	9.62	8.92
Fe_2O_3	15.48	16.13	11.13	16.21
Cr_2O_3	0.001	0.004	0.013	0.011
MnO	0.29	0.34	0.15	0.17
MgO	4.68	5.08	3.90	9.66
CaO	19.97	26.05	9.72	18.68
Na_2O	1.53	0.30	2.32	0.44
K_2O	0.46	0.06	0.28	0.05
P_2O_5	0.27	0.10	0.33	0.11
C-tot	0.33	0.39	0.02	0.02
L.O.I.	0.7	1.2	0.9	0.2
total	99.91	99.86	100.09	99.94
[ppm]				
As	5	2	4	8
Ba	9	0	23	9
Bi	2.1	0	0.6	0
Co	6.8	3.7	29.2	13.4
Cs	22.5	3.4	0.8	6.11
Cu	0	1	2	5
Ga	15.9	21.2	20.1	11.7
Hf	0.7	0.9	6.9	4.1
Mo	0	0.2	0.3	0
Nb	17.5	1.9	0	8.5
Ni	2	2	23	25
Pb	4	0	5	0
Rb	44.9	4	16.4	3
Sc	20	3	41	10
Sn	64	120	38	205
Sr	53.2	17.5	36.4	36
Ta	6.1	0.3	0.2	0.08
Th	16.5	1.3	126	3
Tl	0	0	0.5	0
U	4.6	2.3	13.4	1.7
V	41	35	79	60
W	0	0	0	2
Zn	6	2	10	4
Zr	16.1	29.9	218.6	155
Y	63.2	85.9	94.5	35.5
total	421.1	337.5	788.9	606.09
La	66.5	22.9	68.9	7.2
Ce	119	49.8	140.4	20.3
Pr	13.77	7.92	13.36	3.15
Nd	55.1	49.1	50.8	17.6
Sm	12.3	18.1	10.5	5.8
Eu	1.93	3.4	2.08	1.69
Gd	10.14	18.41	11.05	5.98
Tb	2.01	3.3	2.23	1.07
Dy	12.72	18.58	15.32	6.46
Ho	2.41	3.18	3.24	1.24
Er	6.67	8.99	10.21	3.75
Tm	1.05	1.42	1.66	0.5
Yb	6.85	8.99	11.12	3.27
Lu	0.97	0.95	1.71	0.4
total	311.42	215.04	342.58	78.41

1 pegmatit s allanitem, pegmatite with allanite, 2 skarn z okolí pegmatitu s allanitem, skarn from vicinity of pegmatite with allanite, 3 skarn s allanitem, skarn with allanite, 4 granát-pyroxenický skarn, garnet-clinopyroxene skarn

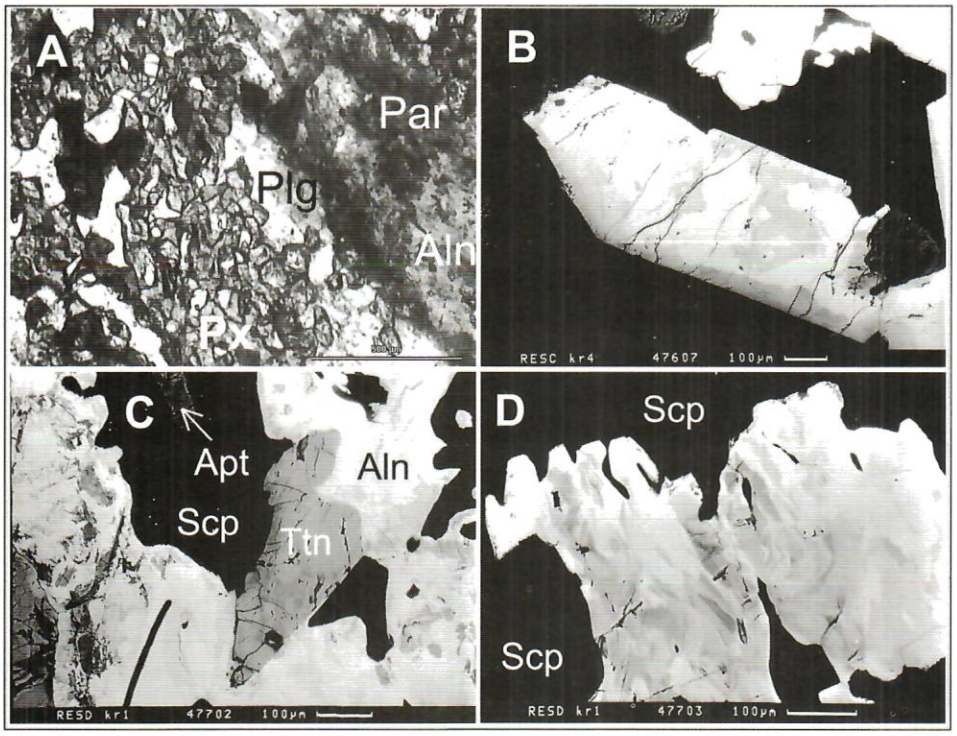
Allanit II se vyskytuje v podobě velkých, automorfních krystalů (do 3 cm) uzavřených ve skapolitu, které jsou mikroskopicky tvořeny pouze relikty (symplektity?) postiženými metamiktizací (téměř izotropní fáze). Těsně srůstá s drobnými krystalky titanitu. Jednotlivé relikty mají vůči skapolitu nepravidelné omezení a tvoří maximálně 70 % allanitového krystalu. Zbývající prostor je vyplněn skapolitem, vzácně je přítomen i epidot, amfibol a dlouze sloupečkovitý apatit.

(ii) Allanity ze skarnu

Ve skarnu tvoří allanit až přes 1 cm velká zrna tmavohnědé až černé barvy, místy tvořící hojné akumulace. Ve všech případech je v pokročilém stádiu metamiktizace (izotropní v optickém mikroskopu) a je lemován produkty přeměn žlutohnědé barvy. Vedle produktů přeměn jsou allanity často lemovány tenkou obrubou plagioklasů (andezín An_{34}, obr. 3a) a méně často i amfibolem (alumino-ferrotschermakit). Okolo krystalů allanitu byly pozorovány charakteristické radiální trhliny vzniklé zvětšováním objemu při procesu metamiktizace.

6.2. Chemické složení allanitů

Reprezentativní chemické analýzy allanitů obou typů z pegmatitu i ze skarnu, přepočítané na 13 anionů, jsou uvedeny v tabulce 2. OH bylo dopočteno ze stechiometrie a po-



Obr. 3. a – mikrofotografie skarnu s allanitem (Px – pyroxen, Plg – plagioklas, Aln – allanit, Par – parisit); b – snímek z BSE allanitu I z pegmatitu; c, d – snímek z BSE allanitu II z pegmatitu (Ttn – titanit, Apt – apatit, Scp – skapolit).

Fig. 3. a – photomicrographs of skarn with allanite (Px – pyroxene, Plg – plagioclase, Aln – allanite, Par – parisite); b – BSE image of allanite I from pegmatite; c, d – BSE image of allanite II from pegmatite (Ttn – titanite, Apt – apatite, Scp – scapolite).

Tabulka 2. Chemické složení allanitů.
Table 2. Chemical compositions of allanites.

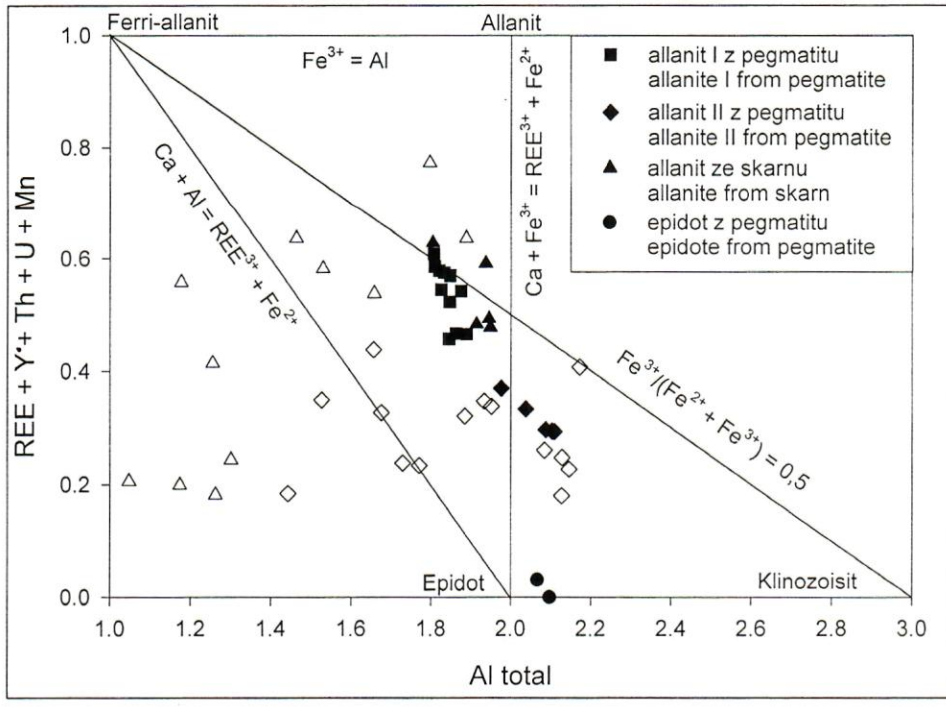
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO_2	34.72	36.01	37.40	38.40	38.01	31.88	32.11	37.79	44.70	38.57
TiO_2	0.46	0.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.10	0.44	–
Al_2O_3	16.43	17.27	21.01	21.12	21.35	17.44	18.01	13.68	9.85	21.21
Fe_2O_3	0.99	0.25	3.25	3.30	4.03	7.84	8.23	0.00	0.00	14.29
FeO	10.35	11.14	7.84	8.30	6.64	6.26	6.26	6.02	9.83	–
MnO	0.45	0.41	0.00	0.00	0.00	0.07	0.07	0.08	0.07	–
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.02	0.87	0.34	0.68	–
CaO	14.52	14.68	18.05	18.44	19.37	14.57	14.79	4.82	3.02	22.81
ThO_2	1.04	0.60	0.98	1.02	0.43	5.33	4.99	5.61	4.42	–
UO_2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.27	0.23	0.20	0.22	–
La_2O_3	4.71	4.72	2.38	1.73	1.20	2.89	3.04	4.05	1.80	–
Ce_2O_3	7.98	8.48	4.68	4.41	3.07	5.10	5.47	7.54	3.62	–
Pr_2O_3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.31	0.40	0.57	0.36	–
Nd_2O_3	2.08	2.12	1.79	1.78	1.34	1.76	1.62	2.57	1.30	–
Sm_2O_3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.29	0.32	0.50	0.26	
Y_2O_3	0.47	0.36	0.00	0.00	0.00	0.16	0.00	0.00	0.09	0.70
SO_2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.81	
F	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.36	0.00	
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.01	–
H_2O*	1.61	1.65	1.76	1.79	1.77	1.61	1.63	1.23	1.47	1.87
Total	95.82	98.05	99.15	100.28	97.21	96.79	98.09	85.65	82.93	99.45
počítáno na základ 13 anionů – calculated on the basis of 13 anions										
Si	3.242	3.268	3.184	3.214	3.213	2.970	2.948	3.880	4.382	3.095
Ti	0.032	0.024	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.008	0.032	–
Al	1.809	1.848	2.109	2.084	2.127	1.914	1.949	1.655	1.138	2.006
Fe^{3+}	0.070	0.017	0.208	0.208	0.256	0.550	0.569	0.000	0.000	0.863
Fe^{2+}	0.808	0.845	0.558	0.581	0.470	0.488	0.481	0.517	0.806	–
Mn	0.036	0.031	0.000	0.000	0.000	0.006	0.005	0.007	0.005	–
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.141	0.119	0.052	0.099	–
Ca	1.453	1.428	1.647	1.654	1.754	1.454	1.455	0.530	0.317	1.961
Th	0.022	0.012	0.019	0.020	0.008	0.113	0.104	0.131	0.099	–
U	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.005	0.005	0.005	–
La	0.162	0.158	0.075	0.053	0.038	0.099	0.103	0.153	0.065	–
Ce	0.273	0.282	0.146	0.135	0.095	0.174	0.184	0.283	0.130	–
Pr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010	0.013	0.021	0.013	–
Nd	0.069	0.069	0.054	0.053	0.040	0.058	0.053	0.094	0.045	–
Sm	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.009	0.010	0.018	0.009	
Y	0.023	0.017	0.000	0.000	0.000	0.008	0.000	0.000	0.005	0.030
S	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.013	0.074	
F^-	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.117	0.000	
Cl^-	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010	0.002	–
H^+	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.840	0.961	1.000
Σ	8.000	8.000	8.001	8.001	8.001	8.000	8.000	7.367	7.224	7.955

* počítáno ze stechiometrie, calculated by stoichiometry, 1 allanit I z pegmatitu (světlejší), allanite I from pegmatite (bright), 2 allanit I z pegmatitu (nejtmavší), allanite I from pegmatite (dark), 3 allanit II z pegmatitu (světlejší), allanite II from pegmatite (bright), 4 allanit II z pegmatitu (středně šedý), allanite II from pegmatite (middle), 5 allanit II z pegmatitu (nejtmavší), allanite II from pegmatite (dark), 6, 7 allanit ze skarnu (slabě alterovaný), allanite from skarn (slightly altered), 8, 9 allanit ze skarnu (metamiktní), allanite from skarn (metamict), 10 epidot z pegmatitu, epidote from pegmatite.

měr Fe^{3+}/Fe^{2+} byl z celkového Fe^{2+}_{tot} přepočítán podle Droopa (1987). Nižší suma oxidů (až cca 70 hm.% u některých allanitů ze skarnu) ukazuje na pokročilost metamiktizace spojenou se zvyšováním obsahu vody ve struktuře. Zjištěnými *LREE* v allanitech jsou Ce, La, Nd a Pr, s poměrem La/Ce kolísajícím nejčastěji od 0,5 do 0,61 pro allanit ze skarnu (v okolním skarnu je tento poměr 0,49, a v běžném granát-pyroxenickém skarnu je poměr La/Ce 0,36); v pegmatitech je poměr La/Ce pro allanit I 0,54–0,63 a pro allanit II 0,36–0,51.

U *allanitu I* z pegmatitu byly zjištěny nehomogenity ve složení – ostře ohraničené světlejší a tmavší partie v BSE (tzn. ve zpětně odražených elektronech v elektronovém mikroskopu, obr. 3b), kdy vnitřní části jsou zpravidla světlejší než okraje. Z bodových analýz vyplývá, že světlejší části mají, oproti tmavším částem, zvýšené obsahy TiO_2, La_2O_3, ThO_2 a Al_2O_3. Suma oxidů *REE* je pro tyto oblasti v průměru 14,9 hm.% oxidů prvků, pro tmavší oblasti je to 13,2 hm.% (16,2 a 14,3 hm.% včetně ThO_2 a Y_2O_3 pro oba případy). Allanit uzavřený v titanitu má mírně nižší obsahy CaO a byla u něho zjištěna nejvyšší hodnota obsahu Ce_2O_3 ze všech rešických allanitů a také obsahy La_2O_3 a Nd_2O_3 jsou vysoké (suma *REE* 16,08 hm.%).

Allanit II z pegmatitu je v BSE silně nehomogenní a je tvořen několika fázemi (obr. 3c, d), přičemž hranice jednotlivých fází jsou nepravidelné až chaotické. Studovány byly tři nejodlišnější fáze: nejsvětlejší, která tvoří nepravidelné skvrny v tmavších zónách, a nejtmavší fáze, často ostře oddělena od těchto dvou předchozích. Nejtmavší zóny mají podstatně zvýšené obsahy SiO_2 (v průměru 46,1 hm.%), v porovnání se světlejšími



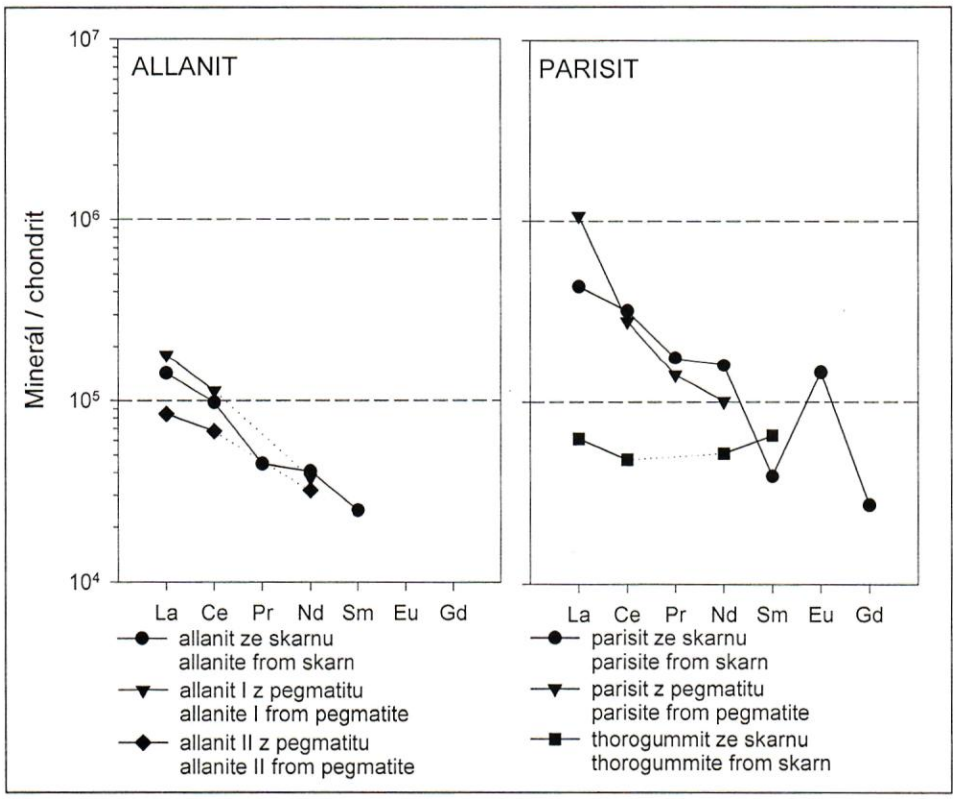
Obr. 4. Diagram chemického složení allanitů (podle Petríka et al. 1995) s vyznačením možných substitucí (prázdné symboly značí více metamiktní allanity příslušných typů).

Fig. 4. Plots showing chemical compositions of allanites (after Petrík et al. 1995), illustrating potential substitutions (open symbols mean more metamict allanite of particular types).

zónami (37,7 hm.% SiO_2). Naproti tomu obsahy Al_2O_3 klesají od nejsvětlejších po nejtmavší zóny – 20,4; 19,9 a 16,8 hm.%, stejný trend mají i průměrné obsahy FeO_{tot} (10,97; 9,58 a 5,75 hm.%), CaO (17,4; 15,8 a 11,6 hm.%) a v menší míře i *REE* (9,4; 8,8 a 7,9 hm.%).

Allanity ze skarnu jsou vždy metamiktní a původní, téměř nezměněný allanit je přítomen pouze v reliktech nejčastěji na okraji zrn. Nemetamiktní i metamiktní allanit má relativně vysoké obsahy ThO_2 (viz tabulka 3), obsahují až 1,17 hm.% MgO, nízké obsahy UO_2 (nemetamiktní průměrně 0,18 UO_2, u metamiktních obsahy vzrůstají) a metamiktní forma má až 1,05 hm.% K_2O. Se stupněm metamiktizace výrazně roste obsah Si, klesá obsah Al, Fe, Ca, méně i Mg a u nejvíce metamiktních fází klesá i celková suma *REE*, především La. Pokročilost metamiktizace se však nejvíce projevuje v klesající sumě oxidů.

Hlavní rozdíly v chemickém složení mezi allanity ze skarnu a z pegmatitů jsou porovnány v tabulce 3. Y_2O_3 byl zjištěn především u allanitu I (v průměru 0,48 hm.%), v allanitu ze skarnu byly obsahy yttria většinou pod mezí stanovitelnosti (0,01 hm.%). Zajímavé je porovnání CaO, kdy oba typy allanitů z pegmatitu mají v průměru 14,5 hm.% CaO, nemetamiktní allanit ze skarnu má 13,76 hm.% CaO, zatímco metamiktní allanit má pouze 5,2 hm.% CaO (!).



Obr. 5. Obsahy *REE* v allanitech a v produktech přeměn normalizované vzhledem k chondritu (ANDERS a GREVESSE 1989).

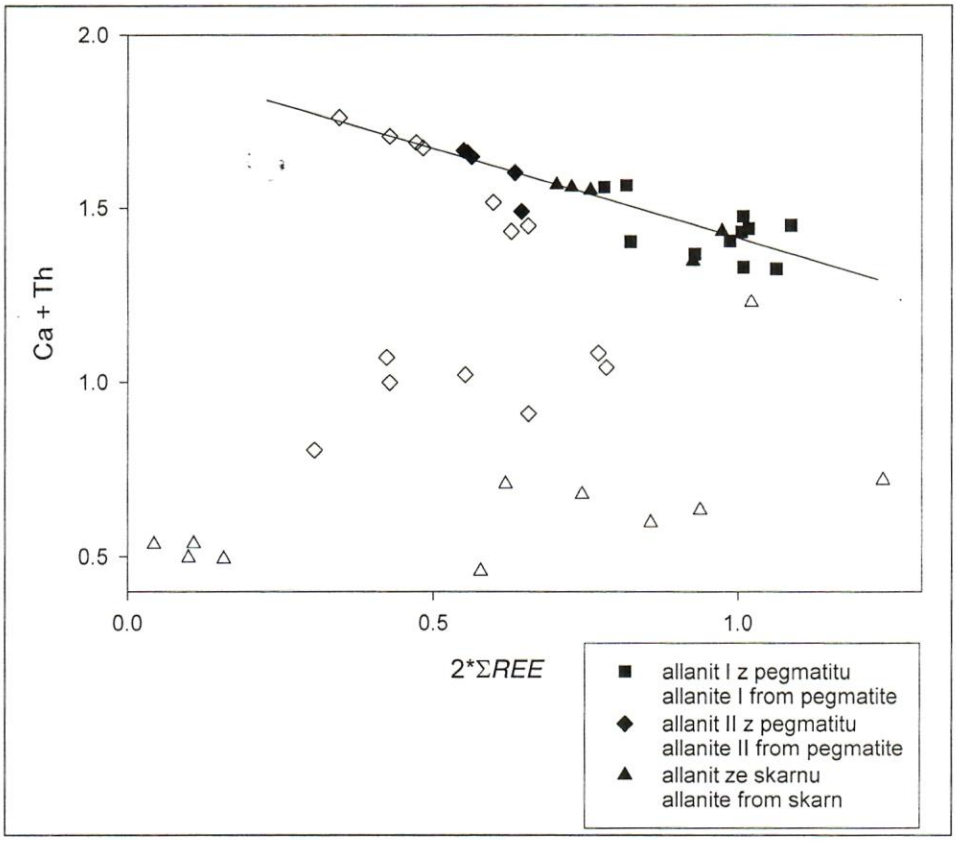
Fig. 5. Plots of chondrite-normalized *REE* concentrations in allanites and in its alteration products (concentrations of *REE* in chondrite are from ANDERS a GREVESSE 1989).

Na obr. 4 jsou vyznačeny substituce Ca + Fe^{3+} = REE^{3+} + Fe^{2+} (epidot – allanit) a Ca + Al = REE^{3+} + Fe^{2+} (epidot – ferriallanit). Allanity z Rešic mají trend paralelní především s vektorem druhé substituce, u allanitu I z pegmatitu se ve větší míře uplatňuje první typ substituce. Velké množství analýz má však vlivem metamiktizace velký rozptyl a možné trendy v tomto případě odpovídají procesům probíhajícím při rozpadu struktury a alteraci.

Koncentrace *REE* v allanitech, normalizované vzhledem k chondritu, jsou na obr. 5 spolu s hodnotami pro produkty přeměn. Většina analýz má velmi podobné průběhy křivek, shodné s hodnotami uváděnými běžně v literatuře (především Sorensen 1991, Liu et al. 1999, Wood a Ricketts 2000 a další), pouze u více metamiktních allanitů jsou křivky posunuty směrem k nižším hodnotám.

6.3. Produkty alterace

Rozpadem allanitu-(Ce) následkem metamiktizace, hydrotermální alterace, příp. zvětrávání vznikají mnohé, více stabilní alterační produkty, z nichž některé v sobě většinou koncentrují *REE* a Th^{4+}. Vznik konkrétních sekundárních fází závisí na fyzikálně-chemických podmínkách a na složení fluid (Wood a Ricketts 2000). Nejčastějšími produkty alterace allanitu-(Ce) jsou fluorokarbonáty jako bastnäsit $(Ce,La)(CO_3)F$, parisit Ca-



Obr. 6. Diagram ilustrující možnou substituci Ca^{2+} + Th^{4+} = 2*REE^{2+}.
Fig. 6. Plots illustrating potential substitution Ca^{2+} + Th^{4+} = 2*REE^{2+}.

Tabulka 3. Porovnání průměrných hodnot vybraných oxidů v allanitech.
Table 3. Comparison of mean values of selected oxides in allanites.

hm. % oxidů	allanit I	allanit II	allanit ze skarnu (nemetamiktní)	allanit ze skarnu (metamiktní)
SiO_2	36.1	40.6	31.8	39.6
TiO_2	0.38	0.06	0.01	0.25
Al_2O_3	17.1	18.7	17.4	12.9
FeO_{tot}	11.2	8.2	14.3	6.0
ThO_2	0.77	0.96	5.43	6.25
La_2O_3	4.5	2.1	3.5	3.1
Ce_2O_3	7.8	4.7	6.1	6.1
REE	14.3	8.6	12.0	11.6

$Ce_2(CO_3)_3F_2$, synchysit $CaCe(CO_3)_2F$ a röntgenit $Ca_2Ce_3(CO_3)_5F_3$, dále pak cerianit, lanthanit, monazit, epidot a nejrůznější, blíže nespecifikované amorfní fáze (Wood a Ricketts 2000).

Allanit-(Ce) z rešického *skarnu* je přeměněn na parisit-(Ce) (tabulka 4), který obsahuje průměrně 24,1 hm.% Ce_2O_3, 14,1 hm.% La_2O_3, a z dalších *REE* je přítomen Pr, Nd, Eu a Sm. Celková suma oxidů *REE* je v průměru 50,1 hm.%, obsahy Th jsou dosti vysoké, mezi 6,8 a 12,4 hm.%, a Y je v rozmezí 0,3 a 0,52 hm.%. Fosfor je přítomen pouze v nízkých koncentracích. Parisit-(Ce) z *pegmatitu* má poněkud jiný tvar chondritem normalizované *REE* křivky, charakterizované větším sklonem. Obsahy Ce a La (až 29,92 hm.% Ce_2O_3 a 19,85 hm.% La_2O_3) jsou zde vyšší než v parisitu ze skarnu, zatímco obsahy dalších vzácných zemin (Pr a Nd) jsou v porovnání s parisitem ze skarnu nižší; Th a Y byly pod mezí detekce. Suma oxidů *REE* se u tohoto parisitu pohybuje okolo 56 hm.%.

Z dalších minerálů byl ve skarnu u Rešic zjištěn thorogummit a thoriový uraninit s příměsí Th (bröggerit?). Thorogummit, $(Th,U)[SiO_4,(OH)_4]$, a Th-uraninit tvoří mikroskopická samostatná zrníčka přímo ve skarnu okolo allanitu, Th-uraninit byl zjištěn i přímo v allanitu a thorogummit je někdy uzavřen v parisitu. Chemické analýzy obou minerálů jsou uvedeny v tabulce 5.

7. Diskuse

7.1 Složení allanitu

Rešické allanity (nemetamiktní) mají srovnatelné složení s allanity z granátických amfibolitů (Sorensen 1991); v porovnání s allanity z granitoidních hornin uvedenými v literatuře (Peterson a MacFarlane 1993, Petrík et al. 1995, Wood a Ricketts 2000, Finger et al. 1998) mají celkově nižší obsahy *REE*, především Ce. Nízké jsou i obsahy Y, naopak vyšší bývají obsahy Al a mírně zvýšený je i obsah Ca. Nepřítomnost Y v allanitu ze skarnu může být vysvětlena jeho přednostním vstupováním do struktury granátu. U metamiktních allanitů je výrazný nadbytek Si (s rostoucím stupněm metamiktizace obsah Si vzrůstá), deficit Ca a obsahy Al jsou variabilní, nicméně s rostoucím stupněm přeměny klesají. U nejvíce metamiktních allanitů klesají obsahy Fe a *REE*, vzrůstá obsah K, F a mírně také roste obsah Th. Variace v chemickém složení mohou být odrazem především heterovalentních substitucí: $Ca + Al = REE + Fe^{2+}$ a $Ca + Fe^{3+} = REE + Fe^{2+}$ (obr. 4), Th může do struktury vstupovat podle substituce $Ca + Th = 2\ REE$ (obr. 6, Wood a Ricketts 2000). Z porovnání chemismu jednotlivých typů allanitu je patrné, že při metamiktizaci a následné hydrotermální alteraci docházelo ke vzniku fází výrazně

Tabulka 4. Chemické složení parisitu.
Table 4. Chemical compositions of parisite.

	1	2	3	4	5
CaO	6.98	7.55	7.26	7.10	7.49
La_2O_3	15.43	12.79	14.81	15.82	19.85
Ce_2O_3	27.44	22.38	23.76	23.83	29.46
Pr_2O_3	4.13	2.08	1.98	2.68	1.48
Nd_2O_3	9.15	7.46	8.09	8.12	5.34
Sm_2O_3	1.59	0.67	1.14	0.00	–
Gd_2O_3	0.00	0.72	0.97	0.00	–
Eu_2O_3	1.05	1.02	1.15	1.06	–
ThO_2	7.73	12.42	8.58	7.41	–
UO_2	0.00	0.00	0.88	0.00	–
SO3	0.18	0.15	0.00	0.16	–
SiO_2	1.58	2.67	2.27	2.39	1.05
FeO_{tot}	–	–	–	–	0.35
P_2O_5	0.27	0.34	0.22	0.27	2.97
Y_2O_3	0.30	0.49	0.41	0.31	–
F	4.07	6.02	6.23	6.19	7.51 *
CO_2*	23.49	24.36	24.43	23.99	26.11
O=F	–1.71	–2.53	–2.62	–2.61	–3.16
Total	101.66	98.58	99.56	96.71	90.94
počítáno na základ 11 anionů – calculated on the basis of 11 anions					
Ca	0.697	0.730	0.700	0.694	0.675
La	0.530	0.425	0.491	0.533	0.616
Ce	0.936	0.739	0.783	0.796	0.908
Pr	0.140	0.068	0.065	0.095	0.045
Nd	0.304	0.240	0.260	0.265	0.160
Sm	0.051	0.021	0.035	0.000	–
Gd	0.000	0.022	0.029	0.000	–
Eu	0.033	0.031	0.035	0.033	–
Th	0.164	0.255	0.176	0.154	–
U	0.000	0.000	0.018	0.000	–
S	0.013	0.000	0.000	0.011	–
Si	0.147	0.241	0.204	0.218	0.088
Fe^{2+}	–	–	–	–	0.025
P	0.021	0.026	0.017	0.021	0.212
Y	0.015	0.024	0.020	0.015	–
F–	1.199	1.717	1.773	1.787	2.000
C	2.987	3.000	3.000	2.989	3.000
O^{2-}	9.801	9.283	9.227	9.213	9.000
Σ	6.039	5.822	5.832	5.824	5.729

Všechno Fe jako FeO, total Fe as FeO
* počítáno ze stechiometrie, calculated by stoichiometry
1–4 parisit ze skarnu, parisite from skarn, 5 parisit z pegmatitu, parisite from pegmatite

odlišného složení (zejména hydratovaných), a k částečnému odnosu *REE* z allanitů. *REE* ovšem nemigrovaly na větší vzdálenost než desítky mikrometrů.

7.2 Vznik allanitu a produktů přeměny

Krystalizace allanitu-(Ce), jako jediného primárního *REE* minerálu, byla ve skarnu u Rešic pravděpodobně způsobena vyšším obsahem Ca a *LREE* (srovnej např. Broska et

Tabulka 5. Chemické složení thorogummitu a Th-uraninitu.
Table 5. Chemical compositions of thorogummite and Th-uraninite.

	1	2	3	4
ThO_2	58.76	56.33	42.81	27.06
UO_2	3.13	3.66	44.97	63.10
SiO_2	20.30	20.18	5.32	0.92
Al_2O_3	0.54	0.85	1.74	0.45
FeO	1.85	1.91	0.00	0.40
Nd_2O_3	0.48	0.70	–	–
CaO	1.50	1.96	–	–
P_2O_5	0.55	1.02	–	–
As_2O_5	0.63	0.66	–	–
PbO	–	–	2.68	3.35
H_2O*	11.73	11.98	–	–
Total	99.47	99.25	97.53	95.28
Th	0.684	0.641	0.361	0.278
U	0.036	0.041	0.371	0.634
Si	1.038	1.010	0.197	0.041
Al	0.033	0.050	0.076	0.024
Fe^{2+}	0.079	0.080	0.000	0.015
Nd	0.009	0.013	–	–
Ca	0.082	0.105	–	–
P	0.024	0.043	–	–
As	0.017	0.017	–	–
Pb	–	–	0.027	0.041
H^+	4.000	4.000	–	–
Σ	2.000	2.000	1.032	1.034

* počítáno ze stechiometrie, calculated by stoichiometry, Thorogummit počítán na základ 2 kationy, thorogummite calculated on the basis of 2 cations, Bröggerit počítán na základ 2 aniony, bröggerite calculated on the basis of 2 anions, 1, 2 thorogummit okolo allanitu ze skarnu, thorogummite around allanite from skarn, 3 samostatné zrno bröggeritu, individual grain of bröggerite, 4 bröggerit v allanitu ze skarnu, bröggerite enclosed in allanite from skarn.

al. 2000, Wood a Ricketts 2000), indikovaným koncentrací *REE* v celé hornině, která je 215 ppm pro skarn v okolí pegmatitu, 343 ppm pro allanitový skarn a pouze 78 ppm pro granát-pyroxenický skarn. Ačkoliv je v pegmatitu pronikajícím skarnem relativně vysoký obsah P, dokumentovaný přítomností hojného apatitu, i zde vznikal jako jediný *REE* minerál allanit-(Ce). To potvrzuje hypotézu Wooda a Ricketts (2000), že stabilita allanitu je především pozitivně ovlivněna vyšší aktivitou Ca, primární monazit vzniká v podmínkách nižší aktivity Ca.

Vznik parisitu namísto běžnějšího bastnäsitu byl také ovlivněn vyšší aktivitou Ca, která je v prostředí skarnu předpokládána, a byla do jisté míry zvýšena i odnosem Ca z allanitu při jeho alteraci. Parisit často tvoří jemné srůsty s bastnäsitem, synchysitem i röntgenitem (např. Ni et al. 2000), proto není vyloučeno, že se alespoň jeden z těchto minerálů vyskytuje i zde, pouze nebyl dosud samostatně identifikován. Podle bodových WDX analýz však všechny analyzované body odpovídají velmi dobře stechiometrickému parisitu. Alterace allanitu ve skarnu mohla nastat při retrográdní fázi metamorfózy skarnu (amfibolitová facie), která je spojena především se vznikem amfibolů, jenž jsou, mimo jiné, vytvořeny i v těsné blízkosti allanitů.

7.3 Obsahy vzácných zemin

Výraznější nabohacení *LREE* v horninách s allanitem je v souladu s obsahem těchto prvků v jednotlivých *REE* minerálech v daných horninách (průběhy křivek obsahů *REE* mají v oblasti *LREE* shodný trend pro horniny s allanitem s průběhy křivek pro allanity v nich obsažených, a v menší míře i s obsahy *LREE* v produktech přeměn allanitu). Z toho je zřejmé, že v těchto horninách jsou hlavními nositeli *LREE* převážně allanity a při jejich alteraci nedocházelo k migraci jednotlivých *REE* na větší vzdálenosti a k výraznější frakcionaci v rámci *LREE*.

7.4 Bórem bohatá fluida

Zvýšená aktivita bóru v pegmatitu, dokumentovaná vznikem feroaxinitu v těsné blízkosti allanitu II, by mohla mít vliv na eventuální zvýšení obsahu bóru v allanitech, ovšem v allanitech z Rešic nebyl bór vzhledem k použité metodice dosud analyzován. Toto případné zjištění by mohlo mít značný vliv na posouzení stability allanitu jak v prostředí pegmatitu, tak i v samotném skarnu. Vzhledem ke zvýšené aktivitě bóru, vzácných zemin a Ca by se dala předpokládat důvodná přítomnost stillwellitu-(Ce) (Ce,La,Ca)$BSiO_5$, popsaného z Fe-U-*REE* skarnového ložiska Mary Kathleen v Queenslandu v Austrálii, kde tento minerál vzniká v mladší fázi vývoje skarnu v doprovodu allanitu, uraninitu a apatitu, příp. hastingsitu (Kwak a Abeysinghe 1987, Plimer 1993).

Vztahy minerálních asociací allanit-(Ce) + parisit-(Ce) + feroaxinit + fluorit dokládají existenci *REE*, B, F – fluid v úzce spjatých metamorfních (skarn, alpské žíly) a magmatických (pegmatit) paragenezích rešického skarnového tělesa.

Poděkování

Autoři děkují prof. M. Novákovi za posouzení práce a za podnětné připomínky k rukopisu. Práce byla provedena s finanční podporou Grantové agentury České republiky, grant č. 205/99/0434, a CEZ: J07/98: 143100003.

SUMMARY

Regionally metamorphosed garnet-pyroxene-amphibole iron skarn with ferroaxinite- and allanite-bearing pegmatite dikes is enclosed within Gföhl leucocratic gneiss. Allanite-rich variety of skarn accompanying magnetite ore forms only insignificant part of this skarn body. Three allanite-(Ce)-bearing assemblages originated: (i) – pyroxene (± plagioclase, garnet,) in skarn; (ii) – pyroxene + amphibole + titanite + apatite (in pegmatite; allanite I), (iii) – skapolite + titanite + apatite (in pegmatite; allanite II).

Allanite is the bearer of *LREE* both in the skarn and in the pegmatite. Typical substitutions indicated by allanite microprobe analyses are Ca + Fe^{3+} = *REE* + Fe^{2+} and Ca + Al = *REE* + Fe^{2+}. The allanite composition is altered by metamictisation and subsequent hydrothermal alteration, giving rise to optically isotropic phases with variable composition (esp. in terms of SiO_2 and H_2O content). Allanite in the skarn is very strongly altered. Among the non-metamict alteration products, parisite-(Ce) prevails over thorogummite and Th-uraninite. Allanite in pegmatite is seldom altered, yielding in such cases parisite-(Ce). The skarn allanite has higher Th and Mg, and is extremely poor in Y, while pegmatite allanite has increased Y and low Ti and Th.

Allanite formed in skarn in HP/HT metamorphic condition in equilibrium with pyroxene and garnet. Later on it was strongly altered in the retrograde metamorphic phase characterised e.g. by the formation of amphibole and plagioclase. In pegmatites, allanite is of magmatic origin, but the interaction with late- (post-?) magmatic fluids led to its decomposition and emergence of inhomogeneous phases, and partial, short-distance removal of *REE*. This alteration was caused by fluids with increased activity of B and F, as documented by the occurrence of ferroaxinite, fluorite, and *REE*-fluorocarbonates.

LITERATURA

ANDERS, E., GREVESSE, N., 1989: Abundances of the elements: Meteoric and solar. – Geochimica and Cosmochimica Acta, 53, 197–214.

BOUŠKA, V., ČECH, F., JOHAN, Z., 1960: Study of some Czechoslovak metamict orthites. – Acta Univ. Carol., Geol., 1,3–22.

BROSKA, I., PETRÍK, I., WILLIAMS, T. C., 2000: Coexisting monazite and allanite in peraluminous granitoids of the Tribeč Mountains, Western Carpathians. – Am. Miner., 85, 22–32.

BURKART, E., 1953: Moravské nerosty a jejich literatura. Mährens Minerale und ihre Literatur. – Nakl. ČSAV Praha, 1009 p.

CASILLAS, R., NAGY, G., PANTO, G., BRANDLE, J., FORIZS, I., 1995: Occurence of Th-bearing, Y-bearing, Zr-bearing, and REE-bearing accessory minerals in late-variscian granitic-rock from the Sierra de Guadarrama (Spain). – Eur. J. Mineral., 7, 989–1006.

ČERNÝ, P., ČERNÁ, I., 1972: Bastnaesite after allanite from Rough Rock Lake, Ontario. – Canad. Mineralogist 11, 541–543.

DROOP, G. T. R., 1987: A general equation for estimating Fe^{3+} concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. – Mineral. Mag., 51, 431–435.

FINGER, F., BROSKA, I., ROBERTS, M. P., SCHERMAIER, A., (1998): Replacement of primary monazite by apatite-allanite-epidote coronas in an amphibolite facies granite gneiss from the eastern Alps. – Amer. Mineralogist 83, 248–258.

HOUZAR, S., 2000: Minerály skarnu v Rešicích na západní Moravě. – Minerál, 7, 4, 326–328.

HRUSCHKA, W., 1826: Über die bei der Walla-Mühle unweit Röschitz in Mähren vorkomm. Fossilien. – Mitt. der mähr. schles. Gesell., Brünn, Nr. 50.

KLÁPOVÁ, H., 1977: Petrochemie a metamorfóza metabazitů strážeckého moldanubika. – MS rigorózní práce UK. Praha.

KOUTEK, J., 1950: Ložisko magnetovce skarnového typu u Vlastějovic v Posázaví. – Rozpr. Čs. Akad. Věd, Ř. mat. přír. Věd, 60, 1–30.

KWAK, T. A. P., ABEYSINGHE, P. B., 1987: Rare earth and uranium minerals present as daughter crystals in fluid inclusions, Mary Kathlen U-REE skarn, Queensland, Australia. – Mineral. Mag., 51, 665–670.

LENTZ, D. R., 1998: Late tectonic U-Th-Mo-REE skarn and carbonatitic vein-dyke system in the southwestern Grenville Province: a pegmatite-related pneumatolytic model linked to marble melting (limestone syntexis). – In: Lentz D. R. ed., 1998: Mineralized intrusion-related skarn systems. – Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, 26, 519–657.

LIU, X., DONG, S., XUE, H., ZHOU, J., 1999: Significance of allanite-(Ce) in granitic gneisses from the ultrahigh-pressure metamorphic terrrane, Dabie Shan, central China. – Mineral. Mag., 63, 579–586.

MEINERT, L. D., 1992: Skarns and Skarn Deposits. – Geoscience Canada, 19, 4, 145–162.

NĚMEC, D., 1993: Some exotic mineral assemblages of West-Moravian pegmatites. – Acta Mus. Moraviae. Sci. nat., 78, 1–2, 13–19.

NI, Y., POST, J. E., HUGHES, J. M., 2000: The crystal structure of parisite-(Ce), $Ce_2CaF_2(CO_3)_3$. – Amer. Mineralogist 85, 51–258.

NOVÁK, M., HYRŠL, J., 1992: Vlastějovice near Zruč nad Sázavou pegmatites with fluorite penetrating skarn. – Field Trip Guidebook „Lepidolite 200", 33–37.

PERTOLD, Z., PERTOLDOVÁ, J., PUDILOVÁ, M., 1997: Metamorphic history of skarns in the Gföhl unit, Moldanubicum, Bohemian Massif, and implications for their origin. – Acta Universitatis Carolinae – Geologica, 41, 3–4, 157–166.

PETERSON, R. C., MACFARLANE, D. B., 1993: The rare-earth-element chemistry of allanite from the Grenville Province. – Canad. Mineralogist 31, 159–166.

PETRÍK, I., BROSKA, I., LIPKA, J., SIMAN, P., 1995: Granitoid allanite-(Ce): substitution relations, redox conditions and REE distributions (on an example I-type granitoids, Western Carpathians, Slovakia). – Geologica Carpathica, 46, 79–94.

PLIMER, I., 1993: Epidote and Ore Deposits. – Abh. Geol. B.-A., (Proceed. Symp. 125 Jh Knappenwand) 49, 27–32.

SORENSEN, S., 1991: Petrogenetic significance of zoned allanite in garnet amfibolites from a paleo-subduction zone: Catalina Schist, southern California. – Am. Miner. 76, 589–601.

WOOD, S. A., RICKETTS, A., 2000: Allanite-(Ce) from the Eocene Casto Granite, Idaho: response to hydrothermal alteration. – Canad. Mineralogist 38, 81–100.