ISSN 1211–8796

Acta Mus. Moraviae, Sci. geol.
CVIII (2023): 1, 29–40, 2023

SEKUNDÁRNÍ BASTNÄSIT-(Ce), BASTNÄSIT-(La) A PARISIT-(Ce) Z LOŽISKA CÍNOVEC – PRODUKTY INTERAKCE PRIMÁRNÍCH REE MINERÁLŮ S POZDNÍMI NÍZKOTEPLOTNÍMI FLUIDY

SECONDARY BASTNÄSITE-(Ce), BASTNÄSITE-(La) AND PARISITE-(Ce) FROM THE CÍNOVEC DEPOSIT – PRODUCTS OF INTERACTION OF PRIMARY REE MINERALS WITH LATE LOW-TEMPERATURE FLUIDS

SEBASTIÁN HREUS, JAN CEMPÍREK, KAREL BREITER, JAKUB VÝRAVSKÝ

Abstract

Hreus, S., Cempírek, J., Breiter, K., Výravský, J., 2023: Sekundární bastnäsit-(Ce), bastnäsit-(La) a parisit-(Ce) z ložiska Cínovec – produkty interakce primárních REE minerálů s pozdními nízkoteplotními fluidy. – Acta Musei Moraviae, Scientiae geologicae, 108, 1, 29–40 (with English summary).

Secondary bastnäsite-(Ce), bastnäsite-(La) and parisite-(Ce) from the Cínovec deposit – products of interaction of primary REE minerals with late low-temperature fluids

The Cínovec/Zinnwald is a world-class greisen-type Li-Sn-W-Nb-Ta deposit. The REE minerals as common accessories are present there. Primary REE-bearing phases are represented by zircon, thorite, monazite, xenotime group minerals and fluorite. Secondary REE minerals include bastnäsite and synchysite group minerals, REE oxyfluorides, REE fluorides as well as dussertite group minerals. Magmatic monazite-(Ce) is a ubiquitous mineral with a distinct negative Eu anomaly. High contents of Th in monazite are characteristic for upper part of the granitic cupola (5.0–11.4 wt.% ThO_2). Within the deposit, replacement of monazite-(Ce) by bastnäsite-(Ce) was observed. Bastnäsite structure type is stable in mineral associations with elevated LREE concentrations which were formed by the reaction of primary monazite with relatively low temperature fluids rich in carbonate and fluoride ions. Different type of bastnäsite was formed by alteration of REE rich fluorite. However, the fluids responsible for both bastnäsite types formation were the most probably identical.

Key words: Cínovec, greisen deposit; CO_2-rich fluids; monazite group minerals; bastnäsite group minerals; Saxothuringicum; Bohemian Massif

Sebastián Hreus, Institute of Geosciences, Park Komenského 15, 040 01 Košice, Slovakia; Department of Geological Sciences, Faculty of Science, Masaryk University, Kotlářská 2, 602 00 Brno, Czech Republic, e-mail: sebastian.hreus@tuke.sk

Jan Cempírek, Department of Geological Sciences, Faculty of Science, Masaryk University, Kotlářská 2, 602 00 Brno, Czech Republic

Karel Breiter, Institute of Geology of the Czech Academy of Sciences, Rozvojová 269, 165 00 Praha 6, Czech Republic

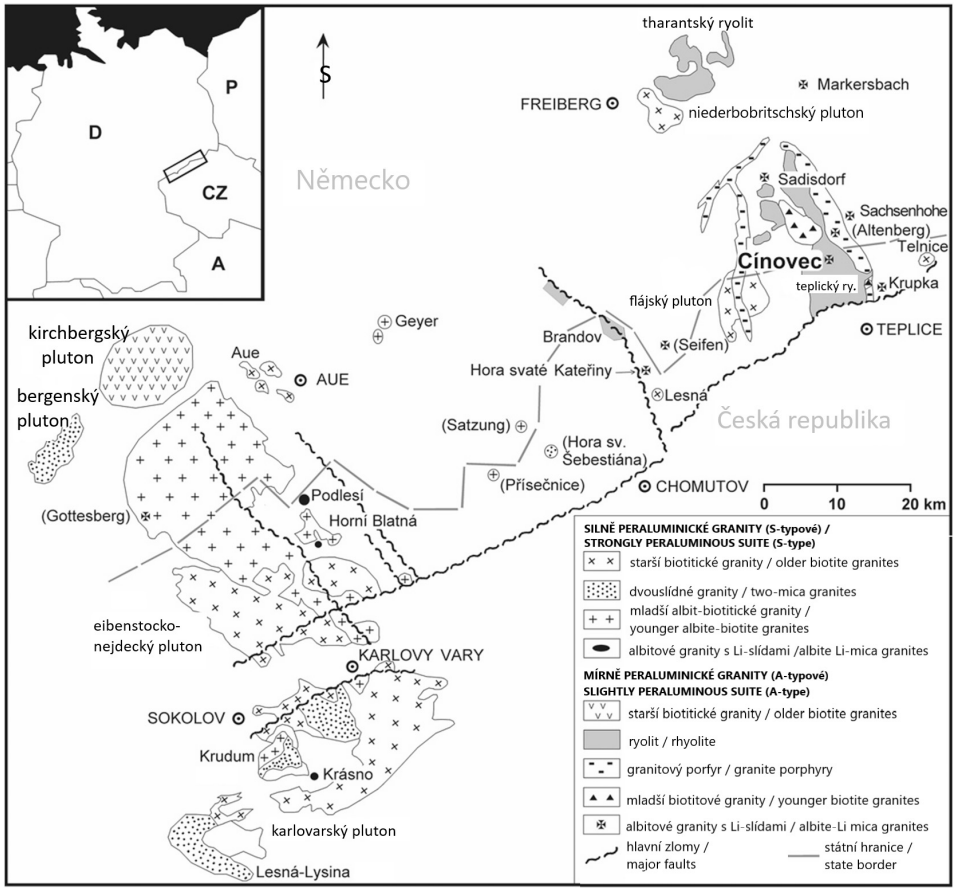
Jakub Výravský, TESCAN Brno s.r.o, Libušina třída 1, 623 00 Brno, Czech Republic; Department of Geological Sciences, Faculty of Science, Masaryk University. Kotlářská 2, 602 00 Brno, Czech Republic

1. ÚVOD

Krušné hory patří mezi klasické oblasti s výskytem greisenových ložisek v rámci variského orogenu. Procesy spojené s migrací REE byly pozorovány v rámci několika různých ložisek a výskytů granitů A-typu v Krušných horách. V A-typovém granitu Markersbach, který

byl postižen silnou hydrotermální alterací, došlo ke vzniku pevného roztoku synchysitu-(Y) a synchysitu-(Ce) (Förster 2001) a také thorbastnäsitu a bastnäsitu-(Nd) (Förster 2006). Fluorokarbonáty REE (bastnäsit-(Ce), synchysit-(Ce), synchysit-(Y) a parisit-(Ce)) a také vzácný fluorid REE – fluocerit-(Ce) jsou produktem hydrotermální alterace v Li-slídových leukogranitech na ložisku spjatém s intruzí A-typového granitu Altenberg (Förster *et al.* 1987). Na české straně Krušných hor byla primární i sekundární REE mineralizace popsána z lokality Hora sv. Kateřiny (Breiter *et al.* 2009). Mezi primární minerály s obsahem REE na lokalitě patří Y-obohacený fluorit, zirkon, vzácný xenotim-(Y), monazit-(Ce) a thorit. Pozdní alterací Y-obohaceného fluoritu došlo lokálně ke vzniku chernovitu nebo hůleniusitu s bastnäsitem.

Cínovec (obr. 1) je komplexním ložiskem významným zejména svými zásobami Li, Sn a W. REE při současných podmínkách nevykazují ekonomicky využitelné nabohacení. Z hlediska identifikace postmagmatických procesů, které granitovou kupoli postihly, se ale



Obr. 1. Schematická geologická mapa s rozlišením typů variských granitů v Krušných horách. Významné A-typové granity – včetně Cínoveckého granitu jsou označeny maltézským křížem. Tělesa, která byla zachycena pouze podpovrchově jsou uvedena v závorkách (Breiter 2012, upraveno).

Fig. 1. Schematic geological map distinguishing the Variscan granite types in the Krušné hory/Erzgebirge. Important A-type granites, including the Cínovec granite, are marked with Maltese cross symbols. Bodies without sufrace exposures are indicated in parentheses (modified after Breiter 2012).

minerály REE jeví jako velice důležité. Přeměna magmatického monazitu na bastnäsit a fluoritu na bastnäsit+synchysit patří k pochodům, které dokládají změnu podmínek, které se podílely na formování ložiska.

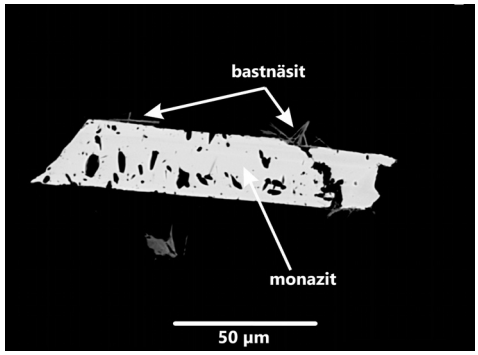
2. CHARAKTERISTIKA STUDOVANÉ OBLASTI

Cínovec je greisenové ložisko, které leží na hranici mezi Českou republikou a Německem. Vznik ložiska je spjat s malou intruzí A-typového cínoveckého granitu, která proráží teplickým ryolitem. Svrchní část granitové kupole je tvořena zejména albit-zinnwalditovým granitem, který je značně postižen reakcí s vysokoteplotními greisenizačními fluidy. Ve svrchní části protínají zinnwalditový granit ploché křemen-zinnwalditové žíly, na obou stranách hranice těžené jako historické ložisko Cínovec/Zinnwald. Zejména v jižní části kupole jsou polohy masivních greisenů (současné ložisko Cínovec-jih). Mezi další horninové typy ve svrchní části kupole patří stockscheider – hornina pegmatitoidního charakteru, s velkými sloupcovitými krystaly ortoklasu, která je vázaná na kontakt granitu s ryolitem, dále drobnozrnný, výrazně porfyrický albit-zinnwalditový mikrogranit a bezslídný granit, ve kterém jsou menší tělesa křemenných feldspatitů až feldspatitů (pro více informací viz Breiter 2012, Breiter a Škoda 2012, Breiter *et al.* 2016, Breiter *et al.* 2017a, 2017b, Hreus *et al.* 2021, Nessler *et al.* 2015, a literatura citovaná v těchto pracích). Řada publikací se věnuje také mineralogii ložiska. Na ložisku byl prvně popsaný stolzit (Breihaupt 1820, Haidinger 1845) a zinnwaldit (Haidinger 1845). Minerálům REE se věnovali zejména Johan a Johan (1994, 2005), kteří popsali primární i sekundární REE fáze včetně vzácných oxyfluoridů a fluoridů REE i poměrně častých fluorokarbonátů REE. Förster *et al.* (2011) ve své studii popisují procesy spojené se vznikem mladých REE arsenátů dussertitové skupiny.

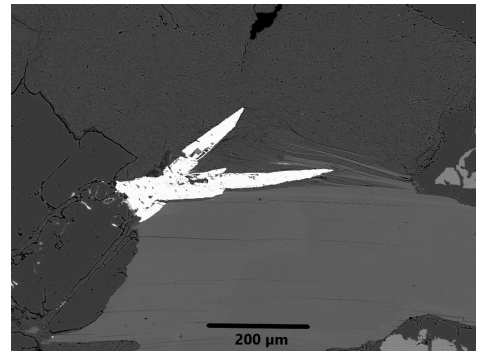
3. METODIKA

Pro měření pomocí elektronové mikrosondy byly aplikovány následující podmínky: urychlovací napětí 15 kV, proud svazku 10 nA pro bastnäsit a 20 nA pro monazit, průměr svazku 1–5 μm. Standardy a analytické čáry (uvedeno v závorkách) použité pro monazit: Y ($L\alpha$) na YAG, S ($K\alpha$) na SrSO4, Si ($K\alpha$), Ca ($K\alpha$) na wollastonitu, La ($L\alpha$) na $LaPO_4$, Ce ($L\alpha$) na $CePO_4$, P ($K\alpha$) na fluorapatitu, Pr ($L\beta$) na $PrPO_4$, Th ($M\alpha$) na ThO_2, U ($M\beta$) na metalickém U, Nd ($L\beta$) na $NdPO_4$, Sm ($L\beta$) na $SmPO_4$, Eu (Lβ) na $EuPO_4$, Gd ($L\beta$) na $GdPO_4$, Dy ($L\alpha$) na $DyPO_4$, Er ($L\alpha$) na $ErPO_4$, Pb ($M\alpha$) na alamositu, As ($L\alpha$) na lammeritu, Fe ($K\alpha$) na almandinu, Yb ($L\alpha$) na $YbPO_4$. Standardy pro bastnäsit: Na ($K\alpha$) na albitu, Y ($L\alpha$) na YAG, Sr ($L\alpha$), S ($K\alpha$) na $SrSO_4$, Si ($K\alpha$), Ca ($K\alpha$) na wollastonitu, La ($L\alpha$) na $LaPO_4$, Ce ($L\alpha$) na $CePO_4$, P ($K\alpha$) na fluorapatitu, Pr ($L\beta$) na $PrPO_4$, Th ($M\alpha$) na ThO_2, U ($M\beta$) na kovovém U, Nd ($L\beta$) na $NdPO_4$, Sm ($L\beta$) na $SmPO_4$, Eu ($L\beta$) na $EuPO_4$, Gd ($L\beta$) na $GdPO_4$, Dy ($L\alpha$) na $DyPO_4$, Pb ($M\alpha$) na alamositu, As ($L\alpha$) na lammeritu, Fe ($K\alpha$) na almandinu, F ($K\alpha$) na topazu, Ba ($L\alpha$) na barytu. Na analýzy obou minerálů byla aplikovaná korekční procedura X-PHI (Merlet 1994), překryvy analytických čar prvků byly opraveny empirickými korekcemi obsahů relevantních prvků. Vzorce minerálů byly přepočítané na odpovídající počty aniontů a kationtů na jednotku vzorce.

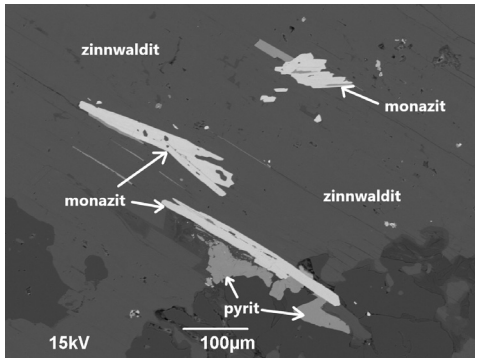
TIMA (Tescan Integrated Mineral Analyzer) byl použit ke zjištění míry nahrazení monazitu bastnäsitem na dvou vybraných výbrusech v laboratoři R&D TESCAN Brno, s.r.o. Pro detailní informace ohledně TIMA viz Hrstka *et al.* (2018). Pro analýzu byly nastaveny následující podmínky: urychlovací napětí 25 kV, proud svazku 10 nA, režim "dot mapping" (detaily v Hrstka *et al.* 2018) s 1 μm BSE a 5 μm EDS mřížkou. Data byla zpracovávána prostřednictvím software TIMA 2.9.



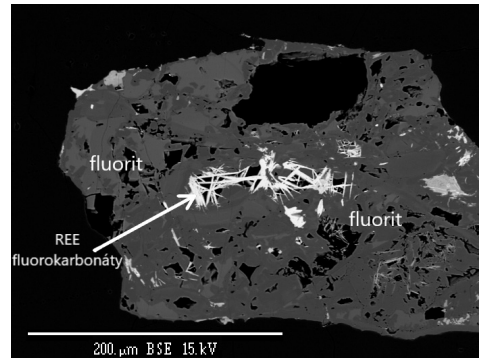
Obr. 2a) narůstání bastnäsitu-(Ce) na krystalu monazitu-(Ce), vzorek 4693, biotitový granit.
Fig. 2a) Bastnäsite-(Ce) growing on monazite-(Ce) crystal, sample 4693, biotite granite.



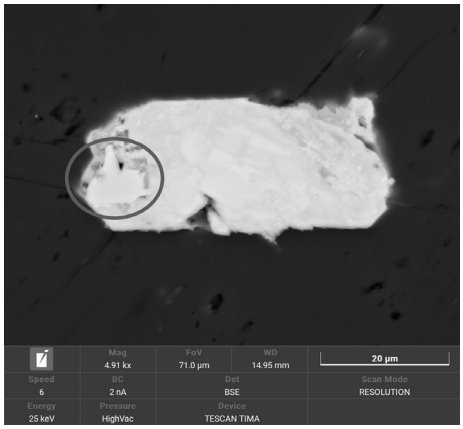
Obr. 2b) Pseudomorfóza bastnäsitu-(Ce) po monazitu, vzorek C2/178, stockscheider.
Fig. 2b) Pseudomorph of bastnäsite-(Ce) after monazite, sample C2/178, stockscheider.



Obr. 2c) Lištovité krystaly monazitu v zinnwalditu obrůstané mladším pyritem, vzorek P7/289, greisen.
Fig. 2c) Lath-shaped crystals of monazite in zinnwaldite overgrown by younger pyrite, sample P7/289.



Obr. 2d) Hojné sekundární REE fluorokarbonáty ve fluoritu, vzorek 4693, biotitový granit. Část zrna fluoritu – zejména vlevo nahoře ještě není alterovaná.
Fig. 2d) Abundant secondary REE fluorocarbonates in fluorite, sample 4693, biotite granite. Part of the fluorite grain, especially in the upper left, is not altered.



Obr. 2e) Monazit, v levé části již částečně přeměněn na bastnäsit (označeno kroužkem). Vzorek C20/195, granit.

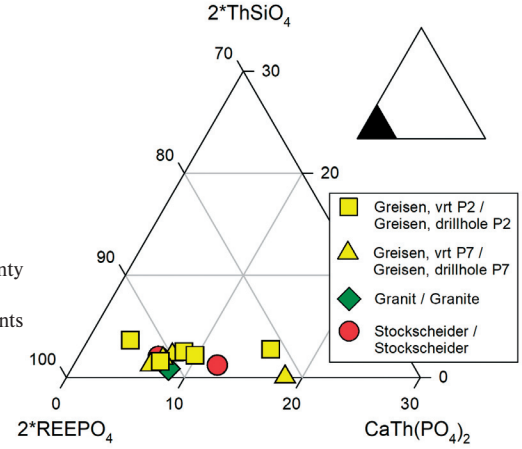
Fig. 2e) Monazite, in the left part already partly replaced by bastnäsite (marked with circle). Sample C20/195, granite.

Obr. 2f) Lištovitý monazit ve střední části přeměněn na bastnäsit. Vzorek C20/195, granit.

Fig. 2f) Lath-shaped monazite, in the middle part replaced by bastnäsite. Sample C20/195, granite.

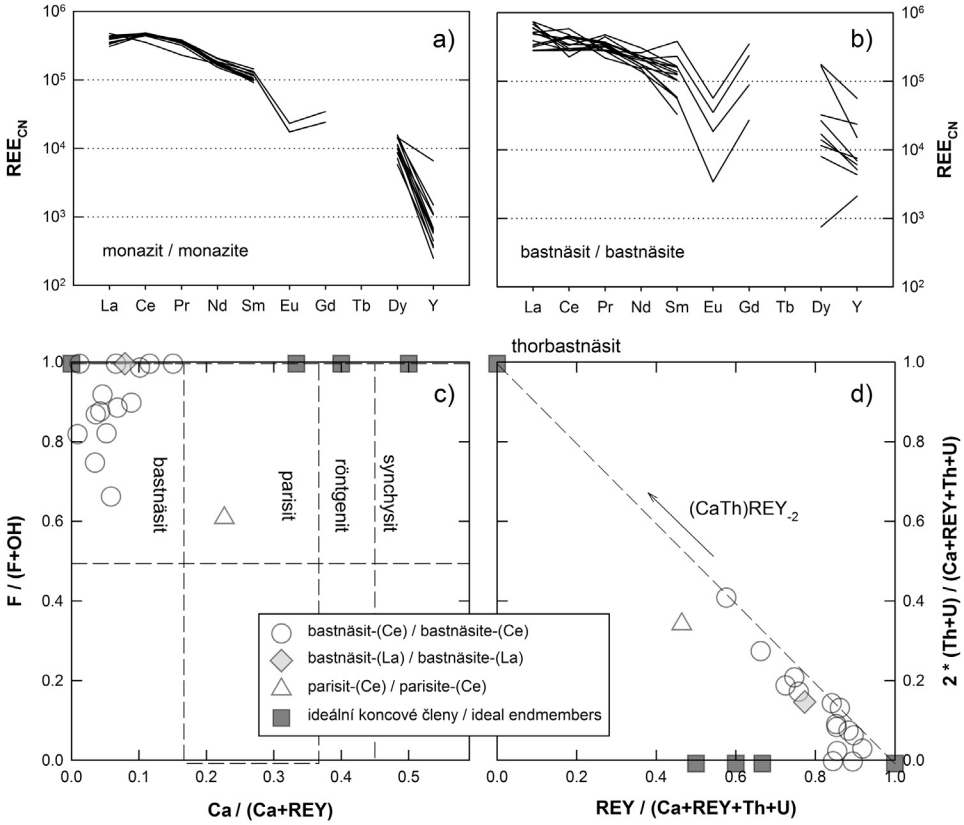
MONAZIT-(Ce)

Monazit-(Ce) je z objemového hlediska málo zastoupenou fází, která se ale vyskytuje ve všech částech ložiska Cínovec. V greisenu a v granitu patří mezi minoritní akcesorické minerály. Hydrotermální monazit, sporadicky se vyskytující na křemen-zinnwalditových žilách, nebyl pro svoji vzácnost podrobněji zkoumán. Monazit se vyskytuje nejčastěji v podobě lištovitých nezonálních krystalů (obr. 1a, c), vzácněji také ve formě xenomorfních zrn. Minerál tvoří poměrně často inkluze v zinnwalditu, méně často i v křemeni. Vzácně na alterované krystaly monazitu narůstá mladší bastnäsit, ale mnohem častěji byl pozorován nárůst mladších krystalů pyritu, případně limonitu na nealterovaný monazit. V asociaci s monazitem se často vyskytuje zirkon a REE fluorokarbonáty (obr. 2a, e, f). Z REE se v monazitu-(Ce) vedle dominantního Ce (25,7–35,3 hm.% Ce_2O_3, do 0,508 *apfu* Ce.) objevuje především La (8,7–13,4 hm.% La_2O_3), Pr (2,5–4,2 Pr_2O_3, do 0,059 *apfu* Pr), Nd (8,3–11,2 hm.% Nd_2O_3, do 0,151 *apfu* Nd), Sm (1,6–2,5 hm.% Sm_2O_3) a Gd (0,3–1,3 hm.% Gd_2O_3). V malém množství bylo detekováno také Dy (0,2–0,5 hm.% Dy_2O_3). Y vstupuje do struktury minerálu v rozsahu od 0,1 do 1,3 hm.% Y_2O_3. Z ostatních prvků bylo zjištěno významné zastoupení Th (5,0–11,4 hm.% ThO_2; 0,043–0,103 *apfu* Th), zvýšené obsahy Ca (0,4–2,2 hm.% CaO; 0,018–0,089 *apfu* Ca) a také Si (0,5–1,2 hm.% SiO_2; 0,021–0,047 *apfu* Si), které indikují přítomnost cheralitové a v malé míře i huttonitové komponenty (obr. 3). V malém množství byla detekovaná také přítomnost U (0–0,4 hm.% UO_2), Pb (0,1–0,2 hm.% PbO), As (0–0,1 hm.% As_2O_3) a Zr (0,4–0,5 hm.% ZrO_2). Reprezentativní analýzy monazitu jsou uvedené v tabulce č. 1. Distribuce REE normalizovaná na chondrit (McDonough a Sun 1995; obr. 4a) vykazuje ve všech případech relativně výraznou negativní Eu anomálii a nevýrazný M-typový tetrádový efekt (viz např. Irber 1999) v první tetrádě (La-Nd).



Obr. 3. Obsah huttonitové a cheralitové komponenty v monazitu.

Fig. 3. Content of huttonite and cheralite components in monazite.



Obr. 4. Distribuce REE v a) monazitu a b) bastnäsitu normalizované na chondrit (McDonough a Sun, 1995). Yttrium je jako pseudo-lanthanoid zařazeno za Dy. c) klasifikační diagram Ca/(Ca+REY) versus F/(F+OH). d) diagram REY/(Ca+REY+Th+U) versus 2*(Th+U)/(Ca+REY+Th+U).

Fig. 4. Distribution of REE in a) monazite and b) bastnäsite normalised to chondrite (McDonough and Sun, 1995). Yttrium is as pseudo-lanthanoide ordered after Dy. c) classification diagram of Ca/(Ca+REY) vs. F/(F+OH). d) diagram of REY/(Ca+REY+Th+U) vs. 2*(Th+U)/(Ca+REY+Th+U).

Tabulka 1. Reprezentativní analýzy (hm.%) a krystalochemické vzorce monazitu-(Ce).
Table 1. Representative analyses (wt.%) and crystallochemical formulae of monazite-(Ce).

Bod	72	73	76	81	82	88
Vzorek (vrt-hloubka)	P7-335	P7-335	P7-289	P2-327	P2-327	P2-327
Hornina	greisen	greisen	greisen	greisen	greisen	stockscheider
P_2O_5	30,15	29,25	30,25	30,43	31,14	29,00
As_2O_5	n.l.d.	n.l.d.	0,04	0,05	0,07	n.l.d.
SiO_2	0,65	0,95	0,98	0,84	0,70	0,88
ZrO_2	0,40	0,42	0,37	0,49	0,48	n.a.
UO_2	0,06	0,11	0,13	0,07	0,06	0,40
ThO_2	5,54	8,08	10,35	6,74	6,02	11,45
La_2O_3	11,60	9,64	9,99	11,03	11,18	13,37
Ce_2O_3	35,35	32,90	31,97	33,70	34,63	25,68
Pr_2O_3	3,96	3,87	3,52	4,22	4,12	2,53
Nd_2O_3	9,46	9,97	8,28	9,78	9,73	9,25
Sm_2O_3	2,09	2,32	1,70	2,00	1,73	1,86
Gd_2O_3	0,57	0,81	0,71	0,64	0,66	1,25
Dy_2O_3	0,25	0,45	0,41	0,25	0,29	0,42
Y_2O_3	0,12	0,23	0,31	0,13	0,07	1,35
CaO	0,97	1,44	2,19	0,92	0,85	1,81
PbO	0,08	0,14	0,16	0,09	0,08	0,16
Suma	101,25	100,57	101,35	101,36	101,8	99,42
P^{5+}	0,984	0,967	0,979	0,987	0,998	0,970
As^{5+}	n.l.d.	n.l.d.	0,001	0,001	0,002	n.l.d.
Si^{4+}	0,025	0,037	0,038	0,032	0,027	0,035
Suma	1,008	1,004	1,017	1,020	1,025	1,005
U^{4+}	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,004
Th^{4+}	0,049	0,072	0,090	0,059	0,052	0,103
Zr^{4+}	0,008	0,008	0,007	0,009	0,009	n.a.
La^{3+}	0,165	0,139	0,141	0,156	0,156	0,195
Ce^{3+}	0,499	0,470	0,447	0,473	0,480	0,372
Pr^{3+}	0,056	0,055	0,049	0,059	0,057	0,036
Nd^{3+}	0,130	0,139	0,113	0,134	0,132	0,131
Sm^{3+}	0,028	0,031	0,022	0,026	0,023	0,025
Gd^{3+}	0,007	0,010	0,009	0,008	0,008	0,016
Dy^{3+}	0,003	0,006	0,005	0,003	0,004	0,005
Y^{3+}	0,002	0,005	0,006	0,003	0,001	0,028
Ca^{2+}	0,040	0,06	0,089	0,038	0,034	0,077
Pb^{2+}	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,002
Suma	0,988	0,998	0,982	0,968	0,957	0,994
La/Sm	5,893	4,484	6,409	6,000	6,783	7,800

Vzorec přepočten na 4 atomy kyslíku (*apfu*). n.l.d. – nižší, než limit detekce, n.a. – neanalyzováno
Formula calculated on 4 oxygen atoms (*apfu*). n.l.d. – lower than the detection limit, n.a. – not analyzed

Tabulka 2. Reprezentativní analýzy (hm.%) a krystalochemické vzorce minerálů skupiny bastnäsitu a parisitu-(Ce).
Table 2. Representative analyses (wt.%) and crystallochemical formulae of bastnäsite group minerals and parisite-(Ce).

Bod	28	35	8	9	14	37	46
Vzorek (vrt-hloubka)	C2-177	C2-176	CS-1-1580	CS-1-1580	CS-1-1580	CS-1-502	C23-375
Hornina	stockscheider	stockscheider	biotitový granit	biotitový granit	biotitový granit	zinnwalditový mikrogranit	granit
	Bas-Ce	Bas-Ce	Bas-Ce	Bas-Ce	Bas-Ce	Parisit-Ce	Bas-La
SO_3	0,01	0,12	0,02	0,02	n.l.d.	0,19	0,38
P_2O_5	0,08	7,42	0,02	0,21	n.l.d.	0,17	0,20
As_2O_5	0,12	0,03	n.l.d.	n.l.d.	n.l.d.	0,17	n.l.d.
SiO_2	0,72	0,38	0,17	0,14	0,14	2,82	0,19
ThO_2	4,02	5,37	0,32	2,24	0,33	23,85	8,99
UO_2	0,14	n.l.d.	n.l.d.	n.l.d.	0,06	0,60	0,22
Y_2O_3	1,06	0,89	11,53	3,11	4,84	3,18	0,99
La_2O_3	9,49	16,66	7,91	8,02	13,78	3,48	20,55
Ce_2O_3	33,36	25,22	20,65	21,87	30,34	25,17	16,56
Pr_2O_3	4,12	3,74	3,16	3,08	3,03	1,13	4,94
Nd_2O_3	11,61	9,51	11,61	14,13	10,98	4,43	11,71
Sm_2O_3	2,25	1,03	4,03	6,69	2,81	0,80	1,83
Eu_2O_3	n.l.d.	n.l.d.	0,23	0,38	0,12	n.l.d.	n.l.d.
Gd_2O_3	0,85	0,57	5,51	8,13	2,06	0,66	0,84
Dy_2O_3	0,49	0,23	5,04	4,80	0,94	0,36	n.l.d.
SrO	n.l.d.	0,14	n.l.d.	0,21	n.l.d.	n.l.d.	n.l.d.
CaO	1,93	2,78	2,72	1,48	4,33	10,00	3,68
PbO	0,09	0,06	0,11	0,18	0,01	0,03	n.l.d.
FeO	n.l.d.	1,13	0,02	n.l.d.	n.l.d.	0,66	n.l.d.
BaO	n.l.d.	n.l.d.	n.l.d.	n.l.d.	0,06	0,63	0,35
Na_2O	n.l.d.	0,03	0,07	n.l.d.	n.l.d.	n.l.d.	n.l.d.
F	7,19	5,70	8,45	7,73	9,03	5,03	8,00
CO_2*	17,70	12,39	19,61	19,15	18,91	16,65	18,02
-O=F	-3,03	-2,40	-3,56	-3,25	-3,80	-2,12	-3,37
Suma	92,21	90,99	97,64	98,32	97,97	97,90	94,09
S^{6+}	0,000	0,004	0,001	0,001	n.l.d.	0,006	0,011
P^{5+}	0,003	0,265	0,001	0,007	n.l.d.	0,005	0,007
As^{5+}	0,003	0,001	n.l.d.	n.l.d.	n.l.d.	0,003	n.l.d.
Si^{4+}	0,029	0,016	0,006	0,005	0,006	0,109	0,008
Th^{4+}	0,037	0,052	0,003	0,019	0,003	0,209	0,081
U^{4+}	0,001	n.l.d.	n.l.d.	n.l.d.	0,000	0,005	0,002
Y^{3+}	0,022	0,020	0,227	0,063	0,099	0,065	0,021
La^{3+}	0,140	0,260	0,108	0,112	0,196	0,050	0,300
Ce^{3+}	0,488	0,390	0,280	0,302	0,428	0,355	0,240
Pr^{3+}	0,060	0,058	0,043	0,042	0,043	0,016	0,071
Nd^{3+}	0,166	0,143	0,154	0,191	0,151	0,061	0,166
Sm^{3+}	0,031	0,015	0,052	0,087	0,037	0,011	0,025
Eu^{3+}	n.l.d.	n.l.d.	0,003	0,005	0,002	n.l.d.	n.l.d.
Gd^{3+}	0,011	0,008	0,068	0,102	0,026	0,008	0,011
Dy^{3+}	0,006	0,003	0,060	0,058	0,012	0,004	n.l.d.
Sr^{2+}	n.l.d.	0,003	n.l.d.	0,005	n.l.d.	n.l.d.	n.l.d.
Ca^{2+}	0,083	0,126	0,108	0,060	0,179	0,413	0,156
Pb^{2+}	0,001	0,001	0,001	0,002	0,000	0,000	n.l.d.
Fe^{2+}	n.l.d.	0,040	0,001	n.l.d.	n.l.d.	0,021	n.l.d.
Ba^{2+}	n.l.d.	n.l.d.	n.l.d.	n.l.d.	0,001	0,009	0,005
Na^{+}	n.l.d.	0,002	0,005	n.l.d.	n.l.d.	n.l.d.	n.l.d.
F^{-}	0,908	0,762	0,990	0,923	1,100	0,614	1,001
C^{4+}	0,966	0,714	0,992	0,987	0,994	0,877	0,974
U+Th	0,038	0,052	0,003	0,019	0,003	0,215	0,083
Ce/La	3,490	1,502	2,592	2,706	2,186	7,170	0,800
La/Sm	4,516	17,333	2,099	1,284	5,245	4,655	12,002

* – dopočteno podle ideální stechiometrie. Vzorec je přepočten na (REE+2*U+2*Th) = 1 *apfu*.
n.l.d. – nižší, než limit detekce

* – calculated according to the ideal stechiometry. Formula calculation based on (REE+2*U+2*Th) = 1 *apfu*. n.d.l. – lower than the detection limit, n.a. – not analyzed

MINERÁLY SKUPINY BASTNÄSITU A PARISITU

Minerály skupiny bastnäsitu jsou na Cínovci zastoupeny převažujícím bastnäsitem-(Ce) a v jednom případě i bastnäsitem-(La). Výjimečně byl v zinnwalditovém mikrogranitu detekován také parisit-(Ce) (obr. 4c).

Minerály tvoří a) protáhlé automorfní až hypautomorfní krystaly jehlicovitého tvaru – obr. 2 d); b) xenomorfní agregáty v zónách alterace. Minerály skupiny bastnäsitu byly často pozorované ve formě mladších impregnací v zinnwalditu, méně často také v K-živci; ve fluoritu se vyskytují spolu s minerály skupiny synchysitu v podobě protáhlých inkluzí vázaných na zóny jeho rekrystalizace (obr. 2d). Bastnäsit se místy vyskytuje v asociaci s monazitem (obr. 2 a, e, f).

Minerály skupiny bastnäsitu se na ložisku Cínovec vyznačují značně variabilním chemickým složením. Z prvků vzácných zemin ve většině analýz převládá Ce (16,6–42,5 hm.% Ce_2O_3; do 0,553 *apfu* Ce) nad La (6,3–20,8 hm.% La_2O_3; do 0,300 *apfu* La). Dále byly ve větší míře detekované také Nd (7,6–16,6 hm.% Nd_2O_3), Pr (do 4,9 hm.% Pr_2O_3), Sm (do 6,7 hm.% Sm_2O_3), Eu (do 0,4 hm.% Eu_2O_3), Gd (8,1 hm.% Gd_2O_3) a Dy (do 5,0 hm.% Dy_2O_3). Do struktury minerálu vstupuje také Y (0,4–11,5 hm.% Y_2O_3; do 0,227 *apfu* Y), F (5,7–9,0 hm.%. F; do 1,100 *apfu* F) a Th (0,3–16,0 hm.% ThO_2,; do 0,209 *apfu* Th), které vykazuje pozitivní korelaci s Ca (místy až 4.8,0 hm.% CaO) a negativní korelaci se sumou REE+Y (obr. 4d). Dále byly zjištěny také malé obsahy P_2O_5 (do 0,4 hm.%), SiO_2 (do 1,4 hm.%) a FeO (do 0,7 hm.%). Další prvky (U, S, Sr, Pb, Ba a Na) byly zastoupené pouze minoritně – jejich koncentrace v žádné z analýz nepřekročily 1 hm.% oxidu. Distribuce REE v minerálech skupiny bastnäsitu normalizovaná na chondrit se vyznačuje výraznou negativní Eu anomálií (obr. 4b).

Pouze jedna provedená analýza náleží Th-bohatému parisitu-(Ce) (obr. 4c), který obsahuje především REE+Y (0,571 *apfu*; z toho 0,355 *apfu* Ce), ale i CaO (10,0 hm.%; 0,413 *apfu* Ca) a ThO_2 (23,9 hm.%; 0.209 *apfu* Th). Zvýšený obsah SiO_2 (2,82 hm.%) indikuje překryv s křemenem nebo sorpci mikrokrystalického SiO_2 na parisit. Reprezentativní analýzy bastnäsitu a parisitu uvádí tabulka č. 2.

5. DISKUSE

Na lokalitě Cínovec vyčlenili Johan a Johan (2005) dva typy monazitu na základě obsahu Th. Th-bohatý monazit se typicky vyskytuje v zinnwalditovém granitu, zatímco Th-chudý monazit je charakteristický pro biotitový granit v hlubokém podloží ložiska. Monazit zjištěný v této práci náleží prvnímu typu. Novým zjištěním je v BSE snímcích dobře zdokumentované zatlačování monazitu bastnäsitem. Tento proces předpokládali již Johan a Johan (2005) na základě chondritem normalizovaných distribučních diagramů monazitu a bastnäsitu a zvýšených obsahů Th v monazitu na ložisku srovnatelných s obsahy v bastnäsitu ze svrchní části kupole.

V několika případech bylo v této studii pozorováno narůstání bastnäsitu bezprostředně na částečně alterované krystaly monazitu (obr. 2a), nebo úplné nahrazení monazitu mladším bastnäsitem (obr. 2b). Pomocí automatické mineralogie (TIMA) byla provedena vizuální analýza všech zrn monazitu a bastnäsitu ve vybraných vzorcích ze stockscheidru a greisenu. Bylo zjištěno, že míra nahrazování monazitu bastnäsitem je v rámci jednotlivých litologií značně rozdílná. V případě stockscheideru (vzorek C2/178) jsou typické velké bastnäsitové pseudomorfózy (obr. 2b) a v celém výbruse byl nalezen pouze jeden nealterovaný krystal monazitu, který je téměř celý uzavřený v křemeni. Naproti tomu vzorek P7/289 (greisen z relativně hlubších partií kupole) obsahuje značné množství velkých čerstvých krystalů monazitu, které jsou pouze obrostlé mladším pyritem (obr. 2c) a bastnäsit v této asociaci není vůbec přítomen. V některých případech pak bastnäsit obrůstá alterovaný monazit, ale nepseudomorfuje ho (obr. 2a). Výše uvedená pozorování dokládají různou

intenzitu perkolace pozdních fluid se zvýšenými obsahy CO_2 (případně také HCO_3^- a CO_3^{2-}), jak na úrovni jednotlivých výbrusů (nealterované zrno monazitu v křemeni, zatímco ostatní zrna jsou zcela pseudomorfovaná), tak na úrovni celého ložiska (bastnäsitové pseudomorfózy ve vzorku stockscheideru C2/178 a naopak absence alterací monazitu ve vzorku greisenu P7/289). Přítomnost sekundárního bastnäsitu v rekrystalovaném primárním REE-bohatém fluoritu (obr. 2d) pak naznačuje, že tento podlehl reakci se stejnými fluidy (se zvýšenými obsahy CO_2), která zapříčinila přeměnu monazitu.

Přeměna monazitu na bastnäsit je reakce podmíněná koncentrací LREE v původním minerálu a krystalochemickou mřížkou sekundárního bastnäsitu, který přednostně akumuluje právě LREE. V případě zvýšeného podílu Ca ve fluidech (popř. Ca a Th v monazitu) dochází lokálně ke vzniku parisitu, Ca-obohaceného bastnäsitu nebo Ca,Th-bohatého bastnäsitu, který reprezentuje pevný roztok bastnäsit–thorbastnäsit. Obdobný pevný roztok (bastnäsit-(Nd)–thorbastnäsit) byl na německé straně Krušných hor popsán v A-typovém granitu Markersbach (Förster 2006). Minerály s převažujícími HREE+Y (xenotim, zirkon) jsou s největší pravděpodobností fluorokarbonátem synchysitem-(Y) (Hreus *et al.* 2022, viz také Breiter *et al.* 2009).

Watson a Synman (1975) popisují nahrazení monazitu bastnäsitem na lokalitě Buffelsfontein. Podobný proces byl v České republice popsán také na lokalitě Hora Svaté Kateřiny (Breiter *et al.* 2009), která má s Cínovcem řadu podobností (mineralizace vyvinuta v A-typovém granitu s REE+Y bohatým fluoritem, zvýšené množství sekundárních REE minerálů). Na lokalitě Hora Svaté Kateřiny byla obdobně jako na Cínovci popsána přeměna (REE+Y)–bohatého magmatického fluoritu na bastnäsit. Za zmínku stojí, že první lokalitou v Krušných horách kde byl popsán fluocerit a bastnäsit ve fluoritu je Altenberg (Förster *et al.* 1987). Autoři zde ale diskutují vznik bastnäsitu jako alteračního produktu po rozpadu fluoceritu.

Zcela odlišným typem mineralizace, kde byla zaznamenaná přeměna monazitu (a allanitu) na bastnäsit, byla popsána z fenitů čistecko-jesenického plutonu (Tvrdý *et al.* 2021).

Na tvorbě bastnäsitu se podílela fluida s CO_2 (Johan a Johan 2005, Breiter *et al.* 2009), přičemž se jednalo o relativně nízkoteplotní proces. Vznik bastnäsitu zatlačováním monazitu (tento proces probíhá i obráceně – Mariano 1989) je možné schematicky popsat reakcí (Gieré 1996):

$$\underset{\text{monazit}}{\mathrm{REE\,PO_4}} + \mathrm{HF}^{\circ}{}_{(aq)} + \mathrm{H_2O} + \mathrm{CO_{2\,(aq)}} = \underset{\text{bastnäsit}}{\mathrm{REE\,(CO_3)\,F}} + \mathrm{H_3PO_4}^{\circ}{}_{(aq)}$$

Apatit, který běžně vzniká rozkladem monazitu v prostředí bohatém Ca, ale naopak chudém CO_2 (viz např. Ondrejka *et al.* 2012), nebyl v popisované asociaci z Cínovce nalezen. Förster *et al.* (2011) ale z ložiska Cínovec popisují pozdní arsenoflorencit-(Ce) s obsahem až do 5,5 hm.% P_2O_5, který byl zachycen také v širší minerální asociaci vzorků analyzovaných v této studii (s obdobnými obsahy – do 5 hm.% P_2O_5). Arsenoflorencit byl zachycen ve stockscheidru (Ce-dominantní člen) a v granitu (La-dominantní člen) a je vázán na značně sericitizované, resp. albitizované domény. Sejkora *et al.* (2009) popisují přítomnost minerálů skupiny crandallitu (florencit-(Ce), goyazit a crandallit) s obsahem P_2O_5 až do 24,9 hm.% (ve florencitu-(Ce)) v drobných dutinách křemen-kasiterit-wolframitové žiloviny. Protože se ale jedná materiál sbíraný z haldového materiálu použitého k zásypu bývalého areálu dolu Cínovec, přesná původní lokace výskytu předmětné minerální asociace není známá.

6. ZÁVĚR

Primární monazit byl vlivem pozdních hydrotermálních fluid přeměněn na bastnäsit. Jednalo se o reakci v otevřeném systému, při které došlo k přínosu F, CO_2 a H_2O a k odnosu P_2O_5. LREE ale pravděpodobně zůstaly z větší části in situ, přičemž se akumulovaly v nově tvořeném bastnäsitu. Tento proces indikuje malou schopnost migrace LREE v da-

ném typu systému v porovnání s P, který migroval na větší vzdálenost. Obdobným mechanismem došlo také k rekrystalizaci REE bohatého fluoritu, přičemž REE opět zůstaly imobilní a byly vázány v podobě sekundárního bastnäsitu a synchysitu (Hreus 2021). Popisovaná minerální asociace doplňuje informace o chování prvků vzácných zemin při subsolidových alteracích v prostředí greisenových ložisek.

PODĚKOVÁNÍ

Autoři této práce děkují Vojtěchovi Šešulkovi za ochotnou a vstřícnou spolupráci, Pavlovi Reichlovi a firmě Geomet za poskytnutí vzorků z vrtného průzkumu. Velký dík patří také operátorům elektronové mikrosondy Radkovi Škodovi a Jakubovi Haiflerovi za provádění analýz i za jejich četné postřehy. V neposlední řadě autoři děkují také recenzentům Martinovi Ondrejkovi a Zdeňkovi Dolníčkovi za konstruktivní připomínky, které přispěly ke zlepšení kvality publikace.

LITERATURA

Breithaupt, A., 1820: Kurze Charakteristik des Mineral-Systems. Freiberg, 79 s.

Breiter, K., Čopjaková, R., Škoda, R., 2009: The involvement of F, CO_2, and As in the alteration of Zr–Th–REE-bearing accessory minerals in the Hora Svaté Kateřiny A-type granite, Czech Republic. – The Canadian Mineralogist, 47, 6, 1375–1398.

Breiter, K., 2012: Nearly contemporaneous evolution of the A- and S-type fractionated granites in the Krušné hory/Erzgebirge Mts., Central Europe. – Lithos, 151, 105–121.

Breiter, K., Ďurišová, J., Dosbaba, M., 2017a: Quartz chemistry – a step to understanding magmatic-hydrothermal processes in ore-bearing granites: Cínovec-Zinnwald Sn-W-Li deposit, Central Europe. – Ore Geology Reviews, 90, 25–35.

Breiter, K., Ďurišová, J., Hrstka, T., Korbelová, Z., Hložková Vaňková, M., Vašinová Galiová, M., Kanický, V., Rambousek, P., Knésl, I., Dobeš, P., Dosbaba, M., 2017b: Assessment of magmatic vs. metasomatic processes in rare-metal granites: a case study of the Cínovec-Zinnwald Sn–W–Li deposit, Central Europe. – Lithos, 292, 198–217.

Breiter, K., Škoda, R., 2012: Vertical zonality of fractionated granite plutons reflected in zircon chemistry: the Cínovec A-type versus the Beauvoir S-type suite. – Geologica Carpathica, 63, 5, 383–398.

Förster, H. J., 2001: Synchysite-(Y)–synchysite-(Ce) solid solutions from Markersbach, Erzgebirge, Germany: REE and Th mobility during high-T alteration of highly fractionated aluminous A-type granites. Mineralogy and Petrology, 72, 259–280.

Förster, H. J., 2006: Composition and origin of intermediate solid solutions in the system thorite – xenotime – zircon – coffinite. Lithos, 88, 35–55.

Förster, H. J., Hunger, H. J., Grimm, L., 1987: Elektronenstrahlmikroanalytische Untersuchungen von Erzmineralen aus der Zinn-Lagerstätte Altenberg (Erzgebirge, DDR). 2. Mitteilung: Erster Nachweis der Seltenen Erden-Minerale Fluocerit und Bastnäsit. Chemie der Erde, 47, 73–79.

Förster, H. J., Ondrejka, M., Uher, P., 2011: Mineralogical responses to subsolidus alteration of granitic rocks by oxidizing As-bearing fluids: REE arsenates and As-rich silicates from the Zinnwald granite, Eastern Erzgebirge, Germany. – The Canadian Mineralogist, 49, 913–930.

Gieré, R., 1996: Formation of rare earth minerals in hydrothermal systems. – In: Jones, A. P., Wall, F., Williams C. T., (ed.), Rare earth minerals. Chemistry, origin and ore deposits, The Mineralogical Society Series 7, Chapman & Hall, London (1996), 105–150.

Haidinger, W., 1845: Handbuch der bestimmenden Mineralogie: enthaltend die Terminologie, Systematik, Nomenklatur und Charakteristik der Naturgeschichte des Mineralreiches. – Braumüller & Seidel. Wien.

Hreus, S., Výravský, J., Cempírek, J., Breiter, K., Vašinová Galiová, M., Krátký, O., Šešulka, V., Škoda R., 2021: Scandium distribution in the world-class Li-Sn-W Cínovec greisen-type deposit: Result of complex magmatic to hydrothermal evolution, implications for scandium valorisation – Ore Geology Reviews, 139, 104433.

Hreus, S., Výravský, J., Cempírek, J., Breiter, K., 2022: Evolution of REE mineralisation at Cínovec deposit: the whole story. In: 23rd General Meeting of the International Mineralogical Association, Lyon.

Hrstka, T., Gottlieb, P., Skála, R., Breiter, K., Motl, D., 2018: Automated mineralogy and petrology-applications of TESCAN Integrated Mineral Analyzer (TIMA). – Journal of Geosciences, 63, 1, 47–63.

Irber, W., 1999: The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites. – Geochimica et Cosmochimica Acta, 63, 489–508.

Johan, Z., Johan, V., 1994: Oxyfluorures de terres rares de la coupole granitique de Cínovec (Zinnwald), République tchèque. – Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2. Sciences de la terre et des planètes, 318, 10, 1333–1340.

Johan Z., Johan V., 2005: Accessory minerals of the Cínovec (Zinnwald) granite cupola, Czech Republic: indicators of petrogenetic evolution. – Mineralogy and Petrology, 83, 1–2, 113–150.

Mariano, A. N., 1989: Economic geology of rare earth elements. In: Geochemistry and Mineralogy of the Rare Earth Elements (eds. B. R. Lipin and G. A. McKay). – Rewiews in Mineralogy, 21, Mineralogical Society of America, 309–337.

McDonough, W. F., Sun, S. S., 1995: The composition of the Earth. – Chemical Geology, 120, 3–4, 223–253.

Merlet, C., 1994: An accurate computer correction program for quantitative electron probe microanalysis. – Microchimica Acta, 114/115, 363–376.

Nessler J., Seifert T., Gutzmer J., 2015: New Sn-W potential at the Zinnwald/Cínovec deposit, Eastern Erzgebirge, Germany. – In: 13th SGA Biennial Meeting Nancy – France 2015, Mineral resources in a sustainable world, 819–822.

Ondrejka, M., Uher, P., Putiš, M., Broska, I., Bačík, P., Konečný, P., Schmiedt, I., 2012: Two-stage breakdown of monazite by post-magmatic and metamorphic fluids: An example from the Veporic orthogneiss, Western Carpathians, Slovakia. – Lithos, 142–143, 245–255.

Sejkora J., Škoda R., Škácha P., Bureš B., Dvořák Z., 2009: Nové mineralogické nálezy na Sn-W ložisku Cínovec v Krušných horách (Česká republika). – Bulletin Mineralogie Petrologie, 17, 2, 23–30.

Tvrdý, J., Dolníček Z., Ulmanová J., Krátký O., Nekl M, 2021: REE minerály fenitů čistecko-jesenického masivu (Česká republika). – Bulletin Mineralogie Petrologie, 29, 2, 297–320.

Watson, M. D., Snyman, C. P., 1975: The geology and the mineralogy of the fluorite deposits at the Buffalo Fluor-spar Mine on Buffelsfontein, 347KR Naboomspruit District. – South African Journal of Geology, 78, 1, 137–151.