

## OBSAH – CONTENTS

KUNDRÁT, M. - LEPKA, F.

Vzácné zeminy v aleuropelitech Barrandienu 5

Rare earth elements in aleuropelite of the Barrandian area 16

ELZNIC, A. - ČADKOVÁ, Z. - DUŠEK, P.

Paleogeografie terciárních sedimentů severočeské pánve 19

Palaeogeography of the Tertiary sediments of the North Bohemian Basin 44

Sborník geologických věd	Geologie 48	Str. 5–17	4 obr.	11 tab.	4 přil.	ČGÚ Praha 1998	ISBN 80-7075-256-4 ISSN 0581-9172
-----------------------------	----------------	--------------	-----------	------------	------------	-------------------	--------------------------------------

## Vzácné zeminy v aleuropelitech Barrandienu

### Rare earth elements in aleuropelites of the Barrandian area

MAREK KUNDRÁT<sup>1</sup> · FRANTIŠEK LEPKA<sup>2</sup>

Předloženo 31. srpna 1993

1 : 50 000: 12–14, 23, 24, 31–34, 41–43, 13–13, 22–11, 12, 21

Key words: Bohemian Massif, Barrandian area, Aleuropelites, Rare earths, Stratigraphy

KUNDRÁT, M. - LEPKA, F. (1998): Vzácné zeminy v aleuropelitech Barrandienu. – Sbor. geol. Věd, Geol., 48, 5–17. Praha.

Výtah: Vzácné zeminy jsou v barrandienských břidlicích vázány na asociaci převážně autigenních fosforečnanů, zastoupenou kromě apatitu čtyřmi skupinami minerálů a minerálních hmot: 1. REE-fosforečnany typu monazitu-(Ce) nebo rabdofánu-(Ce), 2. analogickou dvojicí xenotimu-(Y), resp. churchitu-(Y), 3. fosforečnany crandallitové skupiny řady florencit-goyazit, 4. blíže neidentifikovanými minerálními hmotami, které se chemismem blíží fosfátům až fosfosilikátům REE.

Kvantitativně odlišné zastoupení jednotlivých druhů fosforečnanů s výrazně rozdílnými koncentracemi REE v sedimentech podmiňují rozdíly v průměrných obsazích REE v různých stratigrafických útvarech Barrandienu. Rozložení REE se přitom nápadně shoduje s distribucí Th. Anomálně zvýšené koncentrace zejména lehkých REE jsou charakteristické pro aleuropelity ordovického stáří. V Barrandienu ověřené poznatky mají zřejmě obecnější platnost i pro obdobné sedimenty a metasedimenty Českého masivu. Stratigrafické zařazení železnobrodských pokrývačských fylitů je příkladem jejich využití při stratifikaci dosud nerozlišených, slabě metamorfovaných paleozoických komplexů.

<sup>1</sup>U lomu 610, 261 01 Příbram II

<sup>2</sup>Uranová 2011, 470 05 Česká Lípa

#### Metodika studia

Jedním z cílů geochemického studia aleuropelitů Barrandienu, uskutečněného v rámci mezinárodního projektu IGCP 254 „Kovonosné černé břidlice“, bylo získat objektivní údaje o průměrných obsazích REE v břidlicích jednotlivých geologických útvarů. Výsledné průměrné obsahy REE v barrandienských břidlicích, uvedené v tab. 1, byly odvozeny z analytických podkladů následujících autorů: svrchní proterozoikum – MRÁZEK (1984), LEPKA (1991) střední kambrium – ČADKOVÁ (1983), LEPKA (1991) ordovik – ČADKOVÁ (1983), LEPKA (1990) silur – ČADKOVÁ (1983), LEPKA - POŠTA (1990) devon – ČADKOVÁ (1983), PODRACKÝ et al. (1986), LEPKA (1991).

„Zprůměrování“ dílčích středních hodnot bylo usnadněno tím, že v citovaných podkladech použili autoři v podstatě stejnou metodiku studia od terénního vzorkování přes analytické zpracování vzorků až po statistické vyhodnocení výsledků.

Soubor svrchního proterozoika je převážně reprezentován metaprachovci (MRÁZEK 1984) a příbuznými sedimenty (LEPKA 1991). Vzorky byly odebírány z výchozů v území mezi Prahou, Jílovým, okolím Dobříše a Příbrami. Menší počet vzorků je lokalizován mezi Rakovníkem a Plzní.

Břidlice středního kambria (jinecké souvrství) byly vzorkovány ve dvou izolovaných pánvích příbramsko-jinecké a skryjsko-týřovické. Převážně se jedná o klasické lokality, kde je mořský původ a stratigrafická příslušnost břidlic doložena paleontologicky (převaha paradoxidových břidlic).

Ordovické břidlice byly vzorkovány v širokém stratigrafickém rozpětí od arenigu až po ashgill. Nejstarší vrstvy tremadockého stáří byly studovány pouze na klasické lokalitě v Kunraticích u Prahy (třenicke souvrství). Největší množství vzorků bylo odebráno ze souvrství dobrotivského až bohdaleckého.

V souboru silurských břidlic jsou nejvíce zastoupeny černé břidlice lithlavského a želkovického souvrství. V menší míře byly vzorkovány jílovité břidlice ze souvrství motolského, kopaninského a přídolského. V těchto souvrstvích již začínají převládat jílovitovápnnité až vápnnité břidlice, které jsme z hodnocení vylučovali. K obdobnému oddělení jílovitých od vápnnitých břidlic došlo i v devonu, kde hodnocené vzorky v podstatě reprezentují pouze břidlice dalejské, kačácké a roblínské. Z petrografického hlediska představují vzorkované aleuropelity řadu jílovec-prachovec s větší či menší vrstevnatou odlučností, které jsou v Barrandienu běžně označovány jako břidlice. Tento zjednodušený název budeme používat v dalším textu.

Ve všech případech byla jako základní analytická metoda při stanovení REE použita neutronová aktivační analýza. Analytické zpracování vzorků bylo provedeno v laboratořích VVÚ, Stráž pod Ralskem a Geindustria, Černošice. Správnost stanovení REE v laboratořích VVÚ ve Stráži pod Ralskem byla v posledním období kontrolována pomocí mezinárodního horninového standardu, připraveného v USA ze svrchnědevonských černých břidlic, které svým mineralogickým složením a obecným chemismem jsou blízké barrandienským vzorkům. Obsahují pouze větší množství organické hmoty. Vyhodnocením čtyř kvartů standardu, analyzovaných v laboratořích VVÚ, Stráž p. Ralskem

metodou neutronové aktivační analýzy, bylo zjištěno, že průměrná chyba stanovení REE je 8,9 % (Gd a Ho nejsou do této průměrné chyby zahrnuty). Nejlepší výsledky stanovení byly zjištěny u Tb, Lu, Sm a Yb (pod 5 %). Nevyhovující výsledky byly potvrzeny u Ho (39,4 %) a Gd (64,2 %). U těchto prvků byla provedena příslušná korekce výsledků. Analytické chyby při stanovení zbývajících prvků (La, Ce, Nd, Eu) se v průměru pohybují kolem 14 %.

Přesto, že jednotliví autoři vzorkovali různé lokality, případně prováděli odběry z různých míst stejných lokalit, dílčí výsledky jsou si blízké a vzájemně srovnatelné.

Obsahy REE ve všech studovaných souborech podléhají pravidelnému typu rozdělení hodnot, vyhovujícímu normálnímu nebo lognormálnímu typu rozdělení. To umožnilo mj. stanovit i míru rozptylu obsahů kolem středních hodnot. Analytické podklady, použité v dílčích zprávách, nejsou bohužel úplné. Neutronovou aktivační analýzou totiž nebyly stanoveny, převážně z technických důvodů, všechny prvky vzácných zemin, což značně komplikuje geochemickou interpretaci analytických podkladů. Proto byly chybějící prvky REE doplněny pomocí známých poměrů vhodných REE z evropských a severoamerických břidlic. V evropských paleozoických břidlicích je například poměr  $Er/Yb = 1,08$  a v severoamerických 1,10. Pro výpočet Er v barrandienských břidlicích byl v tomto případě použit poměr 1,09. Pro soubor břidlic svrchního proterozoika pak platí vztah  $Er$  (ppm) –  $1,09 \times 2,3$  (ppm). Obdobným způsobem bylo postupováno i v dalších případech. Takto odvozené průměry jsou podle našeho názoru přijatelné a lze je použít pro komplexní geochemickou interpretaci. V tab. 1 jsou takto odvozené průměry označeny hvězdičkou.

### Charakteristika průměrných obsahů REE

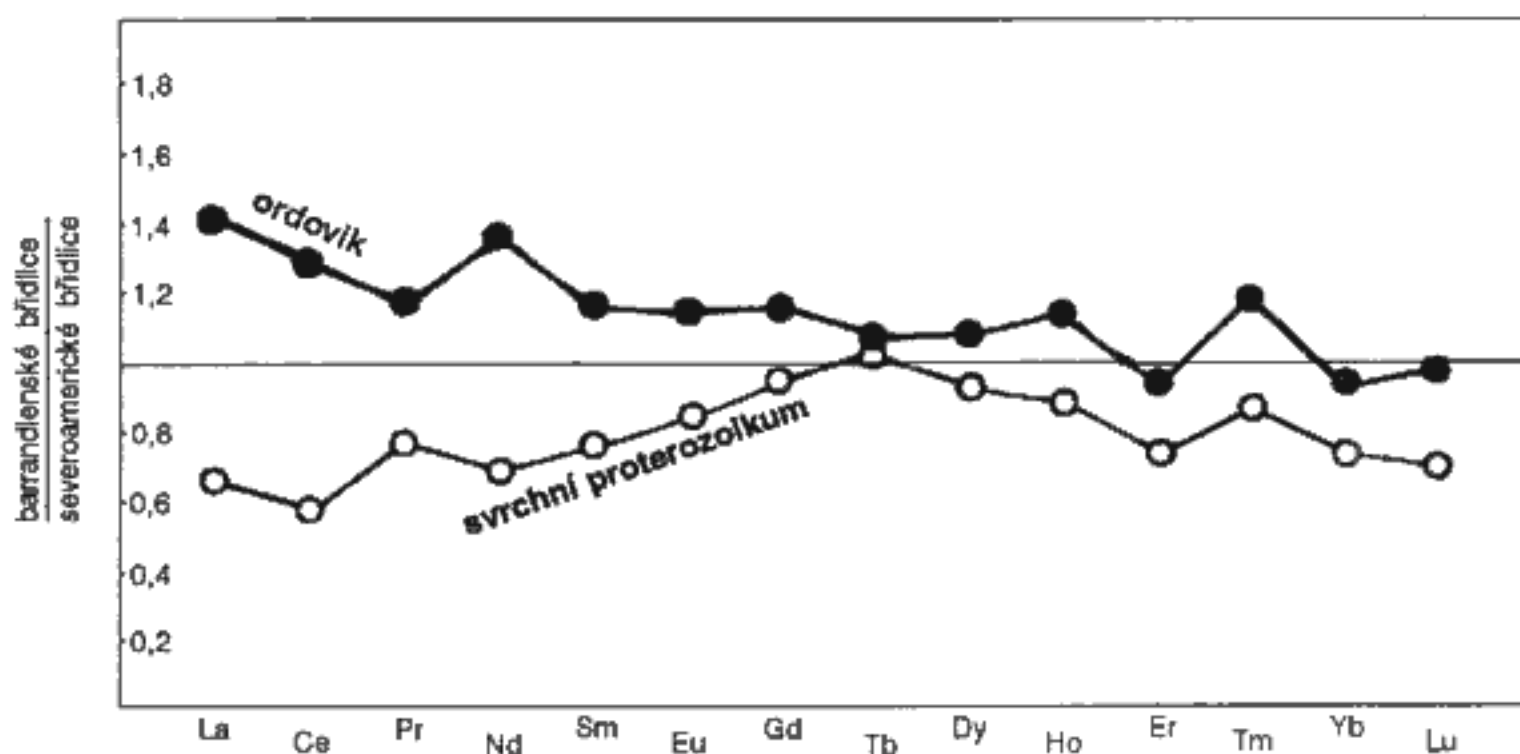
Průměrné obsahy REE v barrandienských břidlicích jsou v jednotlivých geologických útvech odlišné, a to nejen svými absolutními hodnotami (tab. 1), ale i některými trendy (obr. 1). Ve svrchním proterozoiku, středním kambriu a siluru jsou zjištěné průměry u většiny REE nižší v porovnání s evropskými a severoamerickými břidlicemi. Velmi nízké obsahy jsou charakteristické zejména pro břidlice svrchního proterozoika, naopak relativně vysoké pro břidlice

ordoviku, které v Barrandienu reprezentují nástup nového sedimentačního cyklu. Vyšší obsahy REE v ordoviku se vzhledem k ostatním břidlicím svrchního proterozoika a spodního paleozoika projevují zvláště výrazně u lehkých prvků vzácných zemin (La až Sm), zatímco u těžkých REE nejsou zjištěné rozdíly tak průkazné. Na obr. 1 je například znázorněn nejmarkantnější rozdíl v normalizovaných obsazích REE mezi svrchním proterozoikem a ordovikem včetně sestupné tendence normalizovaných obsahů od La k Tb v ordovických břidlicích. U svrchněproterozoických břidlic je tento trend opačný.

Lehké prvky REE mají v barrandienských břidlicích obdobný charakter distribuce jako thorium. Vyplývá to nejen z pozitivních korelačních vztahů mezi Th a lehkými prvky REE, ale také ze shodného rozložení těchto prvků mezi jednotlivými geologickými útvary. Průměrné obsahy Th v břidlicích kadomského orogenního cyklu, tj. ve svrchním proterozoiku a kambriu, jsou podobně jako u REE nízké, naopak výrazně vyšší jsou v ordoviku. Na zvýšené obsahy thoria v ordovických břidlicích středních Čech poprvé upozornili ČADEK et al. (1975). Na obr. 2 jsou znázorněny průměrné obsahy Th a sumy REE v břidlicích jednotlivých útvarů Barrandienu. Kromě podobné distribuce obou veličin je zjevné, že celkovou distribuci REE s charakteristickým zvýšením obsahů v ordoviku ovlivňují především lehké prvky REE (obr. 2b, 2c).

Při posuzování průměrných obsahů REE je vhodné brát v úvahu také petrografické složení a obecný chemismus břidlic. V Barrandienu se vedle jílovitých břidlic, které jsou hlavním předmětem studia v této práci, vyskytují v siluru a devonu zcela běžně jílovito-vápnité a vápnité břidlice. V těchto odlišných typech břidlic klesají s přibývajícím vápnitou složkou obsahy REE, což je doloženo v tab. 1 na příkladě dvou souborů devonských břidlic. Celkový obsah REE v jílovitých břidlicích devonu je v tomto případě 204 ppm, u vápnitých břidlic téhož útvaru je pouze 132 ppm. Průměrný obsah CaO je v prvním případě 2,4 %, u souboru vápnitých břidlic pak 20,2 %. Distribucí REE v jílovito-vápnitých břidlicích siluru (motolské souvrství) se podrobněji zabýval KUNDRÁT (1987).

Interpretaci výsledků mimo jiné ovlivňuje také množství křemene v břidlicích. Křemenná zrna obsahují nízké koncentrace REE, takže s jejich větším zastoupením v břidlicích



1. Normalizované obsahy REE v barrandienských břidlicích svrchního proterozoika a ordoviku.

Tabulka 1. Průměrné obsahy REE v břidlicích Barrandienu (v ppm)

stratigrafie	počet vzorků	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE
svrchní proterozoikum	47	21,5	42,8	6,20*	23,2*	4,40	1,06	5,00*	0,90	5,50*	0,93*	2,50*	0,44*	2,30	0,34	117,1
střední kambrium	48	27,5	52,1	8,70*	31,3*	6,20	1,12	5,00*	0,90	5,70*	0,92*	2,40*	0,43*	2,20	0,39	144
ordovik	92	45,8	94,1	9,40	45,3	6,70	1,44	6,10	0,90	6,40	1,20	3,20	0,60	2,90	0,47	224,5
silur	83	27,9	59,2	8,40	29,8	6,00	1,90	4,90	0,95	6,00	1,00	2,80	0,60	2,60	0,36	151,9
devon (vápnité břidlice)	30	27,0	49,0	7,00*	27,6*	5,00	1,15	4,70*	0,70	4,30*	0,64*	2,20*	0,35*	2,00	0,30	131,9
devon (jílovité břidlice)	18	41,0	85,8	9,80	39,1	7,00	1,48	5,30	0,80	5,50*	0,95*	3,20*	0,64	2,90	0,45	203,9
evropské paleozoické břidlice	36	41,1	81,3	10,4	40,1	7,30	1,52	6,03	1,06	-	1,20	3,55	0,56	3,29	0,58	198,0

cích se snižuje koncentrace REE. V případě barrandienských aleuropelitů však úloha křemene není prvořadá, protože rozhodujícími nositeli REE jsou fosforečnany, úzce spjaté s jílovitou složkou břidlice.

### Minerály vzácných zemin v barrandienských břidlicích

V posledních letech se díky zvýšenému zájmu o kovonosné černé břidlice a za přispění moderních metod elektronové mikroskopie a rtg. mikroanalýzy podařilo konkretizovat data o chemickém složení již dříve známých REE-minerálů (monazit, rabdofán, xenotim, apatit) a také identifikovat řadu dalších fosfátů, zejména z crandallitové skupiny (LEPKA-SCHARMOVÁ 1987, HORÁKOVÁ-NOVÁK 1989, LEPKA 1990).

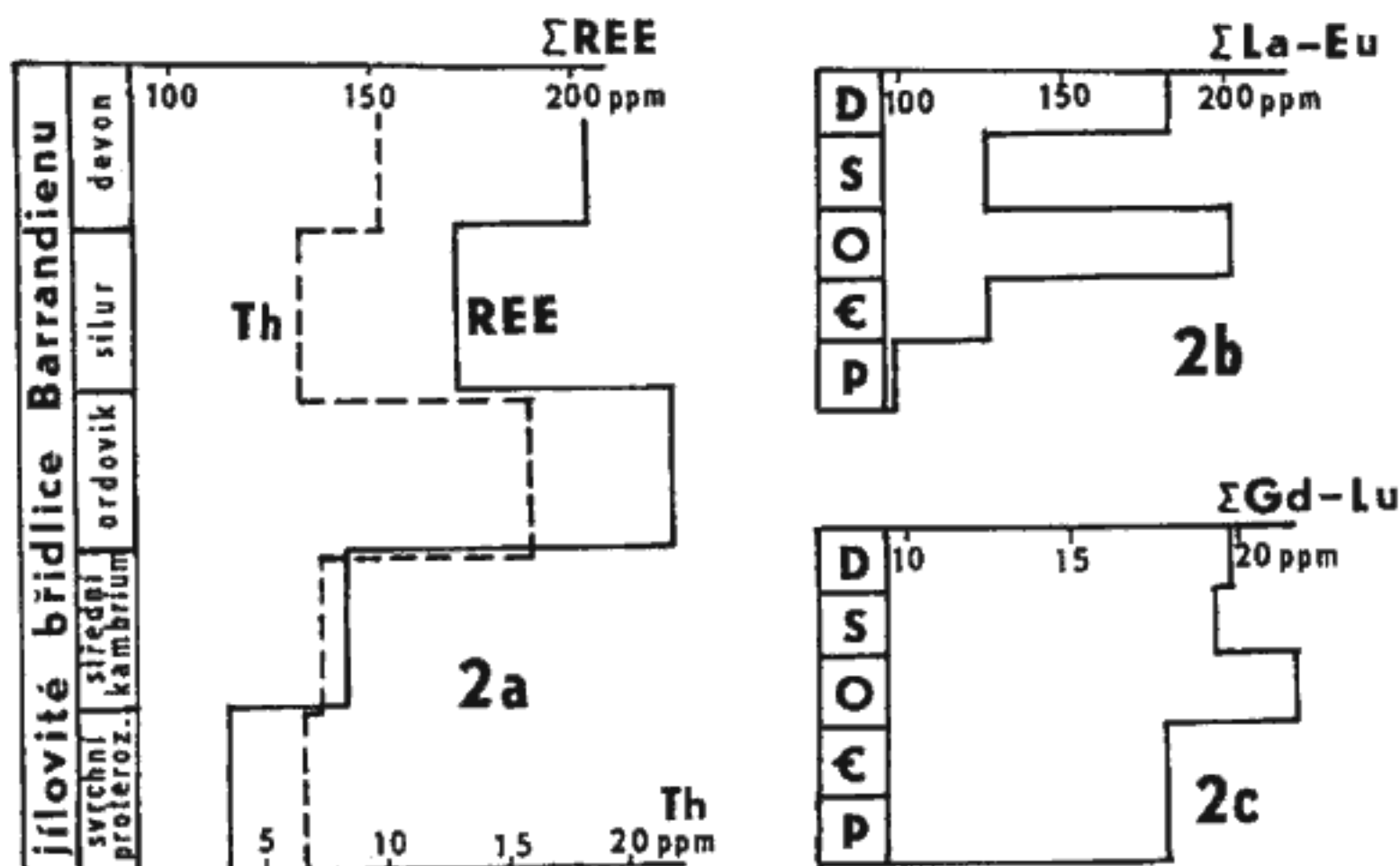
Prvky vzácných zemin jsou v břidlicích různých stratigrafických souvrství Barrandienu vázány na poměrně pestrou asociaci minerálů (případně minerálních hmot) ze skupiny bezvodých i vodnatých fosforečnanů a jim z hlediska che-

mického složení příbuzných fosfosilikátů REE. Detailní planimetrické studium relativního kvantitativního zastoupení jednotlivých minerálních druhů v ploše odkrytých leštěných výbrusů břidlic z různých lokalit Barrandienu umožnilo společně s výsledky rtg. mikroanalýzy vyčlenit několik skupin minerálů, obsahujících vzácné zemin jako hlavní nebo minoritní prvky:

1. REE-fosforečnany, empirickým vzorcem odpovídající monazitu-(Ce) nebo rabdofánu-(Ce), které se z hlediska chemického složení navzájem liší pouze obtížně stanovitelným obsahem vody,
2. analogickou skupinu xenotimu-(Y), resp. churchitu-(Y),
3. fosfáty crandallitové skupiny řady florencit-goyazit se zidealizovaným teoretickým vzorcem  $AB_3(XO_4)_2(OH,F)_6$  nebo  $AB_3(XO_4)_2(OH,F)_5 \cdot H_2O$  kde A = Ba, Bi, Ca, Ce, La, Nd, Pb, Sr, Th  
B = Al, Fe<sup>3+</sup>  
X = As, P, Si,
4. blíže nespecifikované minerální hmoty s variabilním obsahem REE, které svým chemismem odpovídají fosfátům až fosfosilikátům REE,

2. Distribuce REE a Th v břidlicích jednotlivých geologických útvarů Barrandienu.

2a - sumární distribuce, 2b - lehké prvky REE (La-Eu), 2c - těžké prvky REE (Gd-Lu).





5. apatit, který se navzdory podstatnému objemovému zastoupení v břidlicích zejména silurského stáří podílí na celkové bilanci vzácných zemin jen okrajově, což je podmíněno nízkými koncentracemi REE v tomto minerálu.

Pro fosforečnany prvních dvou skupin, reprezentovaných ve většině případů spíše jejich hydratovanými formami, tzn. rabdofánem a částečně hydratovaným xenotimem, je společným rysem obecné rozšíření ve všech studovaných útvarcích Barrandienu s výjimkou vzorků svrchního proterozoika, které jsou, pokud jde o minerály vzácných zemin, prakticky sterilní. Jednoznačně dominantní postavení mají, až na výjimky, pouze v ordovických břidlicích, ve kterých se jejich podíl na celkovém objemovém zastoupení REE-fosforečnanů pohybuje v rozmezí 70–100 %. Dalším společným znakem těchto dvou skupin fosforečnanů je jejich tvarová variabilita. Habitus částic o velikosti několika mikrometrů, maximálně prvních desítek mikrometrů, kolísá mezi dvěma krajními typy. Pro první typ je charakteristické automorfní až hypautomorfní omezení obvykle krátce lišovitých až hranolovitých krystalků, uspořádaných často v mnohočetných shlucích, ojediněle vějířovitých. Vazba na jílovitou základní hmotu břidlic, převážně illitické povahy, potvrzuje společně s různou orientací jednotlivých individuí i akumulaci krystalků v hornině domněnku o autigenním původu alespoň části fosfátů tohoto typu.

Na autigenní původ lze usuzovat také u fosforečnanů druhého typu, představovaných podle četnosti běžnějšími akumulacemi až agregáty drobně vločkovitých útvarů a částic, které jsou obvykle protaženy s vrstevnatostí břidlic. Ačkoliv velikost mikrokrytalických až krypto-krytalických, zdánlivě homogenních akumulací, resp. agregátů, se pohybuje řádově v 0,0X mm, nepřekračují rozměry jednotlivých částic či vloček hodnoty několika desetin až jednotek mikrometru.

### Monazit-(Ce) nebo rabdofán-(Ce)

s teoretickým vzorcem:  $(\text{Ce, La, Nd, \dots, Th}) \text{PO}_4$ ,  
resp.  $(\text{Ce, La, Nd, \dots, Th}) \text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Chemické složení monazitu (rabdofánu) je uvedeno společně s jeho empirickým vzorcem v tab. 2, která skýtá i možnost porovnat chemismus minerálu z jednotlivých lokalit i různých stratigrafických souvrství Barrandienu. Z hlediska měřitelných absolutních koncentrací se prvky vzácných zemin podílejí na složení monazitu nebo rabdofánu v sestupném pořadí Ce-La-Nd-Pr-Sm-Gd, přičemž Ce vystupuje jako výrazně dominující prvek. Bez výjimky lze všechny analyzované monazity (rabdofány) přiřadit podle platné mineralogické klasifikace REE-minerálů k cériovému typu s přibližně rovnocenným zastoupením dvou dalších majoritních prvků, tj. La a Nd. Podíl REE na složení kationtové části monazitu (rabdofánu) lze vyjádřit následujícími vzorci:

1.  $\text{La}_{23,5}\text{Ce}_{47,9}\text{Pr}_{6,4}\text{Nd}_{20,5}\text{Sm}_{1,6}\text{Gd}_{0,2}$  ... ordovické břidlice (průměr z 9 analýz)
2.  $\text{La}_{24,0}\text{Ce}_{48,3}\text{Pr}_{2,0}\text{Nd}_{21,35}\text{Sm}_{2,7}\text{Gd}_{1,7}$  ... silurské břidlice (průměr z 12 analýz)
3.  $\text{La}_{23,8}\text{Ce}_{48,1}\text{Pr}_{3,9}\text{Nd}_{21,0}\text{Sm}_{2,2}\text{Gd}_{1,0}$  ... břidlice spodního paleozoika (průměr z 23 analýz).

Stabilita koncentrací jednotlivých prvků REE je charakteristická nejen pro monazit (rabdofán), ale uplatňuje se u většiny studovaných fosforečnanů. Tento poznatek je znázorněn na zastoupení prvků vzácných zemin v monazitu (rabdofánu) na obr. 3. Uvedenému tvrzení se poněkud vymykají poměrně vysoké obsahy geochemicky příbuzného yttria, zjištěné v monazitech silurských břidlic v porovnání s nálezem v břidlicích ordoviku (tab. 2).

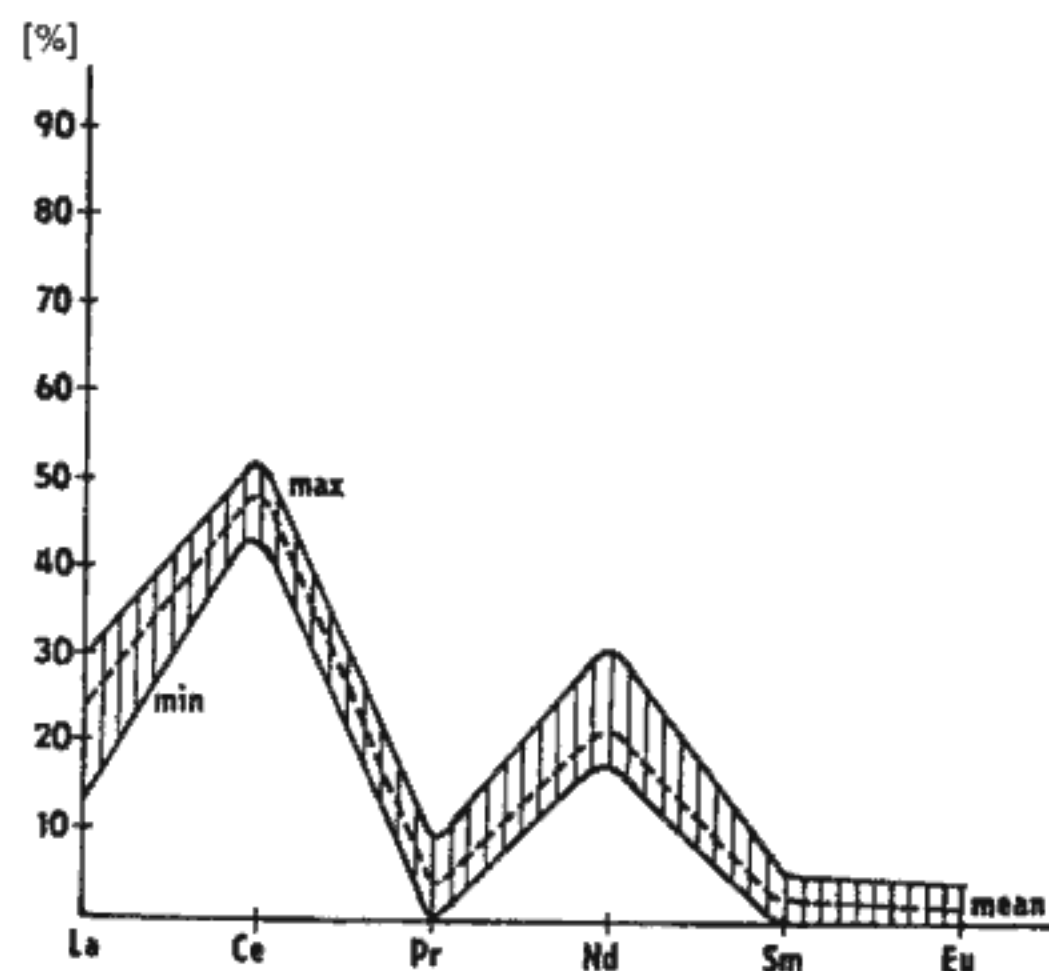
Atomové poměry  $A : B = (\text{REE} + \text{Th, Ca, Y}) : (\text{P} + \text{Si})$ , dosahující průměrné hodnoty 0,918 : 1,059, se vyznačují deficitem v kationtové části minerálu a naopak nadbytkem aniontů. Příčinou je zřejmě nepatřičné zařazení křemíku do aniontové části minerálu. Přítomnost Si v monazitu, v literatuře často zdůvodňovaná existencí huttonitové izomorfní komponenty ve struktuře monazitu (huttonit =  $\text{ThSiO}_4$ ), je v tomto případě vzhledem k neexistující korelaci mezi Th a Si v chemismu minerálu vysvětlitelná pouze zasažením křemen-jílovité hmoty v excitovaném okolí analyzovaných mikronových částic minerálu.

Relativně vysoké obsahy Th (max. 10,97 %, průměrně 2,73 %) lze objasnit dvěma způsoby:

1. jednak existencí izomorfní míšivosti mezi monazitem a brabantitem ( $\text{CaTh}/\text{PO}_4$ ) s přechodným členem cheralitem ( $[\text{Ca, Ce, Th}]/[\text{P, Si}/\text{O}_4]$ ), u vodnatého rabdofánu pak obdobným zastupováním s izostrukturálním brockitem ( $[\text{Ca, Th, Ce}]/[\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ) (teoretické vzorce minerálů podle LIPINA a MCKAYE 1989),

2. jednak diadochním zastupováním typu  $3\text{Th}^{4+} - 4\text{Ce}^{3+}$  nebo  $\text{Ca}^{2+}\text{Th}^{4+} - 2\text{Ce}^{3+}$ . Na základě porovnání s literárními údaji (SEMIONOV 1963, LIPIN-MCKAY 1989) lze u monazitových zrn s abnormálně vysokými koncentracemi Th (nad 10 %  $\text{ThO}_2$ ) usuzovat na jejich odlišný allogenní původ, odvozený s největší pravděpodobností z hornin granitových proveniencí.

Studium korelačních vztahů v prvkovém složení monazitu (rabdofánu) ukázalo na určité zákonitosti v samotné skupině vzácných zemin. Pozitivní korelace se projevuje mezi La a Ce, podobně jako ve skupině Nd, Sm, Gd. Po



3. Zastoupení REE v monazitu (rabdofánu) barrandienských břidlic.

Tabulka 2. Chemické složení monazitu (rabdoфанu)

stratigrafie	kambrium	ordovik					silur					spodní paleozoikum
		1 <sub>(2)</sub>	2 <sub>(3)</sub>	3 <sub>(1)</sub>	4 <sub>(4)</sub>	5 <sub>(1)</sub>	průměr <sup>(9)</sup>	6 <sub>(4)</sub>	7 <sub>(3)</sub>	8 <sub>(5)</sub>	průměr <sub>(12)</sub>	průměr <sub>(23)</sub>
Ce <sub>2</sub> OP <sub>3</sub>	27,66	29,10	28,89	32,71	25,29	30,15	29,87	27,34	27,38	28,20	28,92	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,38	14,23	13,14	16,37	10,65	14,66	12,51	13,90	14,92	13,86	13,96	
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,91	12,17	13,36	13,14	15,92	13,15	14,33	11,00	12,50	12,74	12,92	
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,73	3,41	3,31	4,45	5,23	4,06	3,71	–	–	1,24	2,56	
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,01	0,45	2,00	0,81	3,12	1,07	1,45	1,58	1,84	1,65	1,45	
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,56	–	1,27	–	–	0,14	0,43	1,01	1,64	1,07	0,79	
CaO	0,67	0,92	0,46	0,99	0,80	0,89	0,28	0,83	0,80	0,63	0,74	
ThO <sub>2</sub>	–	7,04	0,79	1,13	2,30	3,19	–	6,35	3,49	3,04	2,83	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	–	–	–	–	–	7,44	4,76	3,84	2,00	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	28,12	30,18	35,44	26,88	33,49	29,65	31,18	28,27	28,54	29,55	29,46	
SiO <sub>2</sub>	2,76	1,54	2,21	–	–	0,76	2,44	2,18	2,81	3,22	2,22	
součet	90,86	99,04	99,86	96,48	96,75	97,72	98,80	99,90	98,71	99,04	97,85	
A	0,873	0,937	0,804	1,001	0,901	0,911	0,816	1,012	0,973	0,930	0,918	
B	1,052	1,052	1,135	0,968	1,100	1,062	1,145	1,007	1,022	1,059	1,059	

Lokalizace a stratigrafické zařazení vzorků: 1 – Jince (jinecké souvrství), 2 – Velká Chuchle (bohdalecké souvrství), 3 – Úvaly (klabavské souvrství), 4 – Kunratice u Prahy (třenicke a klabavské souvrství), 5 – Motolské údolí (dobrotivské souvrství), 6 – vrch Babka u Černošic (želkovické souvrství), 7 – Hlásná Třebaň (želkovické souvrství), 8 – Suchomasty (litolavské souvrství); <sup>(4)</sup> – počet hodnocených výbrusů

Analýzy v tab. 1–3 provedeny M. Kunderátem a T. Půlpánem v laboratořích MEGA a.s. Stráž p. R. na energiově disperzním mikroanalýzátoru LINK - AN 10 000 spojeným s elektronovým mikroskopem CamScan - 4DV

průměrný empirický vzorec na základ 4 (0): (REE<sub>0,889</sub>Y<sub>0,043</sub>Ca<sub>0,031</sub>Th<sub>0,026</sub>)<sub>0,989</sub>PO<sub>4</sub> · x H<sub>2</sub>O, kde x ≤ 1

REE = (Ce<sub>0,430</sub>La<sub>0,207</sub>Nd<sub>0,185</sub>Pr<sub>0,038</sub>Sm<sub>0,019</sub>Gd<sub>0,010</sub>)<sub>0,889</sub>

zařazení Pr, který si jinak udržuje na ostatních REE v podstatě nezávislé postavení ke skupině lehkých REE (La, Ce, Pr), můžeme vysledovat výrazně negativní korelační vztah mezi skupinou lehkých a středně těžkých vzácných zemin.

### Xenotim-(Y), resp. churchit-(Y)

s teoretickým vzorcem YPO<sub>4</sub>, resp. YPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O

Xenotim se obvykle vyskytuje v asociaci s monazitem ve všech útvarech spodního paleozoika Barrandienu. V břidlicích ordovického stáří je někdy i dominantním zástupcem REE-minerálů. V ojedinělých vzorcích převyšuje i plošně zastoupení monazitu (rabdoфанu) ve studovaných výbrusech. Pokud jde o habitus a rozměry jeho krystalků a agregátů není s přihlédnutím k většímu podílu allogenních zrn podstatného rozdílu mezi oběma minerály.

Xenotim je nejvýznamnějším nositelem těžkých vzácných zemin v barrandienských břidlicích. Jeho kvantitativní zastoupení se tak stává rozhodujícím kritériem pro koncentraci těžkých REE v hornině. Chemické složení xenotimu, uvedené v tab. 3, ukazuje, že kromě převažujícího Y se na chemismu minerálu podílejí těžké REE přibližně 10–20 %. Obdobně jako v případě monazitu můžeme hovořit o vysoké stabilitě obsahů REE (Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ca 5 %, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ca 2,8 %, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ca 2 %). Výjimkou je ytterbium, které se v anomálně vysokých koncentracích podílí na složení xenotimu z břidlic bohdaleckého souvrství (lokalita Velká Chuchle).

Množství vody v minerálu s průměrem 2,5 hmot. % (dopočet celkové sumy oxidů do 100 hmot. %, neuvažujeme-li podíl nerovností povrchu analyzovaného objektu na deficitu v celkové sumě oxidů) neodpovídá teoretickému

složení velmi vzácného churchitu, který teoreticky obsahuje 16,38 % vody. V našem případě se tedy pravděpodobně jedná o částečně hydratovaný xenotim-(Y) s průměrným analytickým vzorcem:

(Y<sub>0,94</sub>Dy<sub>0,05</sub>Yb<sub>0,03</sub>Er<sub>0,03</sub>Gd<sub>0,02</sub>)<sub>1,07</sub>PO<sub>4</sub> · x H<sub>2</sub>O, kde x < 1.

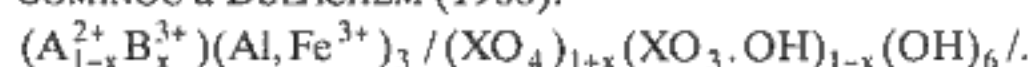
Fosfáty crandallitové skupiny, běžně se vyskytující ve většině studovaných vzorků ordovického a silurského stáří, jsou zastoupeny především florencitem a goyazitem, ojediněle byl identifikován také crandallit a gorceixit. Uvedené minerály obvykle vytvářejí protáhlé žilkovité útvary autigenního původu, vyplňující intergranulární prostory v zá-

Tabulka 3. Chemické složení xenotimu (churchitu)-(Y)

stratigrafie	ordovik		silur		průměr
	1 <sub>(2)</sub>	2 <sub>(1)</sub>	3 <sub>(5)</sub>	4 <sub>(1)</sub>	
lokalita					<sup>(9)</sup>
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46,94	41,89	52,16	52,16	49,97
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,56	4,67	5,58	6,78	5,39
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,08	3,35	2,28	4,06	2,77
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,99	13,76	–	–	3,97
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,80	1,67	2,28	3,38	2,01
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	–	1,43	0,16
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	33,61	32,03	33,79	31,16	33,26
součet	99,98	97,37	96,09	100,00	97,53
Y + REE	1,053	1,055	0,987	1,151	1,027
P	0,967	0,967	0,910	0,909	0,928

Lokalizace a stratigrafické zařazení vzorků: 1 – Velká Chuchle (bohdalecké souvrství), 2 – Úvaly (klabavské souvrství), 3 – vrch Babka u Černošic (želkovické souvrství), 4 – Suchomasty (litolavské souvrství); <sup>(2)</sup> – počet hodnocených výbrusů

kladní křemen-jílovité hmotě břidlic. Základní komponentou těchto útvarů jsou téměř submikroskopické vločkovité částice o velikosti několika desetin až jednotek mikrometru, které podmiňují „gelovitý“ amorfní vzhled žilkovitých, nepravidelných nebo oválných agregátů s ojediněle patronou zonální stavbou. Nehomogenní porézni stavba agregátů společně s velikostí částic znesnadňují přesné stanovení chemismu minerálů. Při interpretaci mikroanalytických údajů bylo proto nezbytné brát v úvahu adekvátní podíl prvků, náležejících okolním minerálům (křemen, illit). Přepočet analýz byl proveden v souladu s argumentací NICKELA a TEMPERLEYE (1987) na bázi  $(Al+Fe+As+P+S)=5$ . Obsah vody vázané v minerálu byl kalkulován pro 6 jednotek  $(OH)^-$ . Konečné výsledky byly přepočteny na celkovou sumu 100 hmot. % oxidů. Průměrný empirický vzorec byl stanoven na základě teoretického vzorce, navrženého SOMINOU a BULACHEM (1966):



### Florencit-(Ce)

s teoretickým složením  $REE Al_3(PO_4)_2(OH)_6$

Průměrné chemické složení florencitu z různých lokalit Barrandienu je shrnuto v tab. 4. Podle stávající klasifikace minerálů vzácných zemin lze na základě dominantního postavení Ce přiřadit všechny studované objekty k florencitu-(Ce). Kromě lehkých vzácných zemin se za příspěvní

citlivějšího mikroanalyzátoru WDX podařilo identifikovat ve florencitu i další REE, patřící ke skupině středně těžkých a těžkých REE. Významné obsahy Sr (průměrně okolo 5 hmot. % SrO) dokumentují nezanedbatelný podíl goyazitové Sr-složky na chemismu florencitu, což je dokladem předpokládané neomezené izomorfní mísivosti mezi florencitem a goyazitem podle schématu:  $2 REE^{3+} - 3 Sr^{2+}$  nebo  $REE^{3+} - Sr^{2+}H^+$ . Podobný princip se s největší pravděpodobností uplatňuje i při zastupování vzácných zemin dalšími zjištěnými dvojmocnými kationty ( $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ).

### Goyazit

s teoretickým složením:  $SrAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$   
nebo  $SrAl_3(PO_4)_2(OH)_6$

Goyazit byl v podstatnějším množství zastížen pouze v pojivu písčitého prachovce dobrotivského souvrství v Motolském údolí. Jeho chemismus je společně s průměrným empirickým vzorcem uveden v tab. 5.

Sumární koncentrace prvků vzácných zemin se v goyazitu pohybuje v intervalu 0–5 hmot. %, přičemž je silně ovlivněna použitou metodou. Výsledky shrnuté v tab. 5 dokumentují potřebu používat při mikroanalytickém studiu minerálů, obsahujících REE pouze jako minoritní prvky, výrazně citlivějšího vlnově disperzního analyzátoru WDX. Pouze při jeho použití lze prokázat přítomnost zejména těžších REE v koncentracích řádově 0,1 hmot. %.

Tabulka 4. Chemické složení florencitu

stratigrafie	kambrium	ordovik				silur		průměr
lokality	1 <sub>(1)</sub>	2 <sub>(5)</sub>	3 <sub>(2)</sub>	4 <sub>(1)</sub>	5 <sub>(1)</sub>	6 <sub>(1)</sub>	7 <sub>(1)</sub>	(12)
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,27	11,02	9,81	11,08	10,63	10,62	10,00	10,45
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,77	5,06	4,56	5,18	4,84	4,41	6,33	5,00
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,78	4,36	4,06	3,93	5,60	4,87	3,16	4,19
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	0,29	2,09	1,76	1,09	–	1,12	0,80
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	1,75	–	–	–	–	0,29
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	0,24	–	–	–	–	0,04
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	0,32	–	–	–	–	0,05
CaO	1,11	1,19	1,28	1,00	0,55	1,10	0,77	1,09
ThO <sub>2</sub>	–	0,36	0,15	–	–	–	–	0,18
SrO	6,95	4,30	7,93	3,18	3,36	5,90	5,18	5,16
BaO	–	–	0,36	–	–	–	–	0,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,87	32,21	29,37	32,39	32,75	31,41	33,67	31,91
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,59	0,47	–	–	2,16	0,52	–	0,47
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	29,63	28,46	27,22	28,78	22,99	29,48	28,31	27,99
SO <sub>3</sub>	2,24	0,93	–	1,54	4,94	0,41	–	1,15
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	10,79	11,35	10,78	11,16	11,09	11,28	11,46	11,17
součet	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Lokalizace a stratigrafické zařazení vzorků: 1 – Týřovice (jinecké souvrství), 2 – Tlustovousy (šárecké souvrství), 3 – Motolské údolí (dobrotivské souvrství), 4 – Třenice (třenicke souvrství), 5 – silnice Beroun–Zdejeina (vinické souvrství), 6 – Úvaly (klabavské souvrství), 7 – vrch Babka u Černošic (želkovické souvrství); (5) – počet hodnocených výbrusů, – pod mezí citlivosti metody (EDX, WDX)

Analýzy v tab. 4–5 provedeny M. Kundrátem a T. Půlpánem na výše uvedeném EDX a vlnově disperzním mikroanalyzátoru MICROSPEC M-5. Průměrný empirický vzorec na bázi:  $(Al+Fe^{3+}+P+S) = 5 (REE_{0,60}Sr_{0,24}Ca_{0,09}Th_{0,01})_{0,94}(Al_{3,01}Fe_{0,03})_{3,04}/(PO_4)_{1,89}/SO_4/0,07/1,96/OH$



Tabulka 5. Chemické složení goyazitu (EDX a WDX mikroanalýza)

stratigrafie	ordovik			průměr
SrO	12,93	17,15	14,82	14,97
BaO	1,23	3,24	2,21	2,23
CaO	1,70	1,44	1,55	1,56
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,20	0,44	1,79	1,81
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,06	–	0,79	0,62
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,56	–	0,41	0,32
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,60	–	0,44	0,35
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,60	–	0,44	0,35
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	–	0,06	0,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,56	32,23	33,40	33,73
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	30,50	30,71	30,16	30,46
SO <sub>3</sub>	–	3,00	2,22	1,73
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	11,98	11,79	11,71	11,82
součet	100,00	100,00	100,00	100,00

Všechny uvedené analýzy náležejí vzorkům odebraným v Motolském údolí (dobrotivské souvrství); – hodnoty pod mezí citlivosti metody  
Průměrný empirický vzorec na bázi (Al+P+S) = 5 (Sr<sub>0,648</sub>Eu<sub>0,126</sub>Eu<sub>0,095</sub>Ba<sub>0,077</sub>)<sub>0,946</sub>Al<sub>2,979</sub>/(PO<sub>4</sub>)<sub>1,922</sub>/(SO<sub>4</sub>)<sub>0,099</sub>/2,021(OH)<sub>6</sub>  
REE = (Ce<sub>0,150</sub>La<sub>0,018</sub>Sm<sub>0,009</sub>Pr<sub>0,009</sub>Eu<sub>0,089</sub>)<sub>0,095</sub>

Tabulka 6. Chemické složení minerálních hmot

	P-hmoty		P-Zr-hmoty	
SiO <sub>2</sub>	9,39	7,18	18,44	12,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,47	3,49	4,33	3,91
K <sub>2</sub> O	1,58	1,51	1,46	1,34
CaO	1,43	1,29	1,18	1,18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	0,88	0,97	0,76
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20,90	23,70	14,71	16,86
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,94	25,60	15,84	17,28
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,64	10,73	6,46	6,63
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,58	11,92	8,66	8,81
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,89	3,01	2,65	2,53
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	2,31	1,96	1,45
ThO <sub>2</sub>	2,49	1,58	1,12	1,25
ZrO <sub>2</sub>	–	–	17,05	9,52
součet	85,41	94,69	94,83	83,52

Vzorky odebrány pouze na lokalitě Kunratice u Prahy (1, 2, 3 – třenicové souvrství, 4 – klabavské souvrství)  
Analýzováno H. Hájkovou s využitím EDX i WDX

Významným zdrojem REE, ovlivňujícím distribuci REE především ve zvětralých sedimentech třenicového a klabavského souvrství (lokalita Kunratice u Prahy), je skupina blíže mineralogicky nespecifikovaných minerálních hmot, které můžeme na základě chemismu rozdělit na dva typy:

1. fosfátové hmoty s chemismem blízkým monazitu-(Ce) nebo rabdofánu-(Ce),
2. smíšené fosfosilikátové hmoty, jejichž chemické složení odpovídá přechodným členům mezi monazitem (rabdofánem) a zirkonem.

Z chemismu uvedených minerálních hmot mj. vyplývá, že jde o relativně silně hydratované hmoty s celkovým obsahem REE, kolísajícím v rozmezí 30–45 hmot. %. Charakteristická je klesající koncentrace prvků vzácných zemin se vzrůstajícím podílem silikátové Zr-složky. Krajním členem této řady minerálních hmot s variabilním složením je prakticky čistý zirkon s obsahem REE v desetinách hmot. %. Cír přitom vystupuje jako u všech předchozích REE-minerálů v roli dominantního zástupce vzácných zemin, Nd však nezvykle převažuje nad La. Kromě vzácných zemin obsahují analyzované minerální hmoty i zvýšené koncentrace Th (v průměru 1,61 hmot. % ThO<sub>2</sub>). Pozoruhodná je rovněž přítomnost draslíku a železa (tab. 6).

Z morfologického hlediska se žilkovité či nepravidelné objekty výše popsaných hmot podobají amorfním agregátům minerálů crandallitové skupiny, dosahujících ve směru protažení velikosti až 0,3 mm.

Kromě dokumentovaných REE-minerálů a minerálních hmot byly v Barrandienu nalezeny submikroskopické částice dalších fosforečnanů s proměnlivým obsahem vzácných zemin zejména ze skupiny crandallitu [crandallit, gorceixit, florencit-(La)]. Nepatrné rozměry těchto objektů však neumožnily stanovit použitou metodikou jejich chemismus.

Z dosavadního mineralogického studia vyplývá, že zásadní vliv na distribuci REE v břidlicích různých stratigrafických úrovní Barrandienu má kvantitativní zastoupení jednotlivých REE-minerálů a minerálních hmot v hornině. Relativně pestrá asociace REE-minerálů většinou autigenního původu a nepatrných rozměrů, které jsou úzce spjaty se základní křemen-jílovitou hmotou břidlic, tvoří do různé míry hydratované fosforečnany. Ke zcela běžným fosfátům s variabilním obsahem REE patří monazit-(Ce) nebo rabdofán-(Ce), xenotim-(Y), apatit a překvapivě i celá řada minerálů ze skupiny crandallitu – florencit-(Ce), goyazit, crandallit, gorceixit, florencit-(La).

Novým poznatkem je vazba REE na nehomogenní minerální hmoty fosfátového a fosfosilikátového složení s dominantním postavením REE, respektive Zr v kationtové části. Minerální hmoty se spolu s monazitem-(Ce) nebo rabdofánem-(Ce) vyskytují především v břidlicích ordovického stáří. Skladba REE mineralizace v barrandienských břidlicích významně ovlivňuje i koncentraci Th, které vykazuje pozitivní korelaci především s lehkými prvky vzácných zemin.

### Využití mineralogicko-geochemických poznatků ve stratigrafii

Poznatky zjištěné při studiu barrandienských břidlic mají obecnější platnost i ve slabě metamorfovaných horninách, které vznikly z prachovito-jílovitých sedimentů. Podobně jako v Barrandienu byly nízké obsahy REE a Th zjištěny ve fylitických břidlicích a fylitech západočeského proterozoika, železnohorského proterozoika, ve fylitech předložiskového oddílu chvaletického ložiska i v obdobných horninách v ještědském a železnobrodském krystaliniku.

Nízké obsahy uvedených prvků jsou rovněž charakteristické pro fylitické horniny a břidlice silurského stáří v hli-



necké zóně (mrákotínské souvrství), ve vápenopodolské synklinále (grafitické břidlice v bezprostředním podloží podolských vápenců), v železnobrodském krystaliniku (fylity z okolí Poniklé a Koberov) a v dalších oblastech.

Naproti tomu zvýšené obsahy REE a Th v adekvátních horninách ordovického stáří byly zjištěny v míčovském souvrství (vápenopodolská synklinála), rožmitálských břidlicích (okolí Voltuše), ve fylitech fykodové série západních Krušných hor, fylitech ještědského a železnobrodského krystalinika (pokryvačské fylity radčické skupiny) i v dalších oblastech (ČADEK et al. 1975, LEPKA 1991).

Kromě shodné distribuce uvedených prvků s barrandienskou oblastí byly v orientačně studovaných vzorcích identifikovány obdobné fosfáty, případně fosfátové a fosfosilikátové P-Zr minerální hmoty, které jsou rozhodujícími nositeli REE a významně se podílejí i na distribuci Th. Lze tedy předpokládat, že studované fosforečnany a na ně vázané REE a Th nepodlehly při slabé regionální metamorfóze výraznějším změnám, a jejich nálezy ve fylitických horninách odpovídají v postatě původním výskytům v prachovito-jílovitých sedimentech. Jestliže vycházíme u imobilních prvků jakými jsou REE a Th z uvedené představy převážně izochemického průběhu metamorfózy, pak se nabízí možnost využití mineralogicko-geochemických poznatků pro stratifikaci nerozlišených paleontologicky sterilních kom-

Tabulka 7. Vývoj názorů na stratigrafické zařazení železnobrodských pokryvačských fylitů (výběr z literatury)

autor	stratigrafické zařazení železnobrodských pokryvačských fylitů
R. KETTNER (1921)	algonkium
O. KODYM - J. SVOBODA (1948)	ordovik
M. MÁŠKA (1954)	kambrium
J. SVOBODA (1964)	ordovik
J. CHALOUPSKÝ - H. TEISSEYERE (1968)	spodní až střední ordovik
J. CHALOUPSKÝ (1979)	mladší proterozoikum
M. KRUTSKÝ (1979)	ordovik
M. SUK (1983)	ordovik až silur
J. CHALOUPSKÝ (1989)	spodní až střední kambrium

Tabulka 8. Obsahy Th, Ce (v ppm) a vybraných petrogenních prvků (v %) v chlorit-sericitických a grafit-sericitických fylitech siluru železnobrodského krystalinika

vzorek	lokalita	Th <sup>a</sup>	Th <sup>b</sup>	Ce <sup>b</sup>	SiO <sub>2</sub> <sup>c</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>c</sup>	CaO <sup>c</sup>	K <sub>2</sub> O <sup>c</sup>	literární zdroj
Pon-1	Poniklá, řečiště Jizery	9,4	–	68,0	73,5	12,8	0,2	3,7	LEPKA 1991
Pon-3		9,0	–	66,0	73,2	11,2	0,3	2,4	
Pon-4		7,2	–	69,0	74,4	11,0	0,2	2,9	
SF-4	Poniklá, žel. zářez	7,6	7,8	46,0	72,6	11,8	0,1	2,7	PODRACKÝ et al. 1982
SF-10		8,5	6,0	40,0	75,3	11,2	0,2	2,3	
Grb-5	Koberovy, lom	8,9	10,3	62,5	52,8	12,8	7,0	4,2	
Grb-8		12,2	12,5	60,0	50,6	14,9	6,7	5,3	

Vysvětlivky k tabulkám 8–10: <sup>a</sup> – prvky stanovené gamaspektrometricky (laboratoře ÚGG, ČSAV Praha, analytik P. Podracký a kol.), <sup>b</sup> – prvky stanovené neutronovou aktivační analýzou (laboratoře VVÚ, Stráž pod Ralskem, analytik S. Pošta), <sup>c</sup> – prvky stanovené rentgenspektrální analýzou (laboratoře VVÚ, Stráž pod Ralskem, analytik R. Výmola s kol.)

plexů fylitických hornin spodního paleozoika v různých částech Českého masivu. Jako příklad uvádíme pokus o stratigrafické zařazení známých pokryvačských fylitů ze železnobrodského krystalinika.

Železnobrodské chlorit-sericitické rovnoplošné fylity (pokryvačské) tvoří v železnobrodském krystaliniku charakteristické souvrství se značným plošným rozšířením. Stratigrafické zařazení pokryvačských fylitů je, podobně jako u jiných souvrství této oblasti, značně komplikované v důsledku nedostatku biostratigrafických důkazů a obtížím s využitím izotopických geochronologických metod. Autoři, kteří se stratigrafií této oblasti doposud zabývali, vycházeli převážně z litologických a strukturních kritérií. Zařazují pokryvačské fylity v širokém stratigrafickém rozsahu od proterozoika až po silur (tab. 7).

Na rozdíl od výše uvedených autorů vycházíme při stratigrafickém zařazení pokryvačských fylitů z mineralogicko-geochemických poznatků získaných především v barrandienské oblasti. Přednostně jsme se zaměřili na:

- distribuci absolutních obsahů vybraných lehkých prvků REE (v našem případě na Ce) a Th,
- studium rozptylu obsahů uvedených prvků v příbuzných horninách různého stratigrafického zařazení,
- studium minerálů, hlavních nositelů lehkých REE a Th ve studovaných horninách,
- vzájemné porovnání všech získaných výsledků se standardními soubory hornin z barrandienské oblasti.

Všechny analytické podklady k uvedeným mineralogicko-geochemickým kritériím jsou uvedeny v tab. 8 až 10. Z analytických podkladů je zřejmé, že vzorky železnobrodských fylitů z paleontologicky prokázaného siluru (tab. 8) obsahují podstatně nižší obsahy Ce a Th v porovnání s pokryvačskými fylity (tab. 9). Pro srovnání jsou v tab. 10 uvedeny také rozborů pokryvačských fylitů proterozoického stáří ze západních Čech, které přes svou petrografickou a technologickou příbuznost se železnobrodskými analogy vykazují podstatně nižší koncentrace Ce a Th.

Důležité je posouzení míry rozptylu obsahů Ce a Th ve sledovaných vzorcích. Autoři, z jejichž podkladů byly odvozeny průměry REE uvedené v tab. 1, zjistili na základě statistického testování i mezní hranice pro kolísání obsahů vzácných zemin a thoria pro 95 % případů (X+2). Tyto

Tabulka 9. Obsahy Th, Ce (v ppm) a vybraných petrogenních prvků (v %) v chlorit-sericitických rovnoplošných (pokryvačských) fylitech železnobrodského krystalinika

vzorek	lokalita	Th <sup>a</sup>	Th <sup>b</sup>	Ce <sup>b</sup>	SiO <sub>2</sub> <sup>c</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>c</sup>	CaO <sup>c</sup>	K <sub>2</sub> O <sup>c</sup>	literární zdroj
		ppm	ppm	ppm	%	%	%	%	
CHF-1	lom Jílové u Držkova	21,3	22,9	101,5	56,4	22,2	0,1	4,3	PODRACKÝ et al. 1982 LEPKA 1991
CHF-4		17,9	19,2	96,8	56,9	22,2	0,1	4,2	
CHF-6		18,7	20,1	80,2	57,0	22,3	0,1	4,2	
CHF-8		22,4	24,1	101,5	56,3	22,3	0,1	4,3	
CHF-10		20,0	21,5	116,0	56,2	22,0	0,2	4,4	
Grb-16	lom Radčice	19,9	50,5	120,0	59,2	21,5	0,2	4,0	PODRACKÝ et al. 1982 LEPKA 1991
Grb-17		20,0	21,9	132,0	56,2	21,4	0,1	3,9	
Grb-18		19,9	21,6	130,0	56,3	22,3	0,2	4,2	
Grb-19		20,1	22,0	126,0	55,1	23,3	0,1	4,3	
Grb-20		20,1	21,6	126,0	56,3	23,4	0,1	4,2	
Br-1	Bratříkov	21,8	22,8	128,0	53,7	23,4	0,2	4,8	LEPKA - STEJSKAL 1988
Br-2		18,2	19,9	114,0	58,2	20,8	0,2	4,3	
Tě-1	Těpeře	18,6	19,7	121,0	59,4	20,1	0,2	4,5	
Tě-2		18,5	20,0	106,0	56,3	20,9	0,2	5,3	

Tabulka 10. Obsahy Th, Ce (v ppm) a vybraných petrogenních prvků (v %) v chlorit-sericitických (pokryvačských) fylitech proterozoika západních Čech

vzorek	lokalita	Th <sup>a</sup>	Th <sup>b</sup>	Ce <sup>b</sup>	SiO <sub>2</sub> <sup>c</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>c</sup>	CaO <sup>c</sup>	K <sub>2</sub> O <sup>c</sup>	literární zdroj
Rab-1	Rabštejn u Manětína (lom)	9,4	10,0	61,0	64,6	16,5	0,8	2,5	HRABAL - LEPKA 1990
Rab-2		8,7	-	67,0	64,7	16,7	0,6	2,7	
Rab-3		9,4	10,0	67,0	61,8	17,7	0,6	3,0	
Kžl-1	Kožlany	8,0	-	63,0	66,5	16,9	0,3	2,7	
Kžl-2		9,7	-	46,0	67,2	16,4	0,5	2,3	

Tabulka 11. Předpokládané rozpětí obsahů Ce a Th v břidlicích Barrandienu

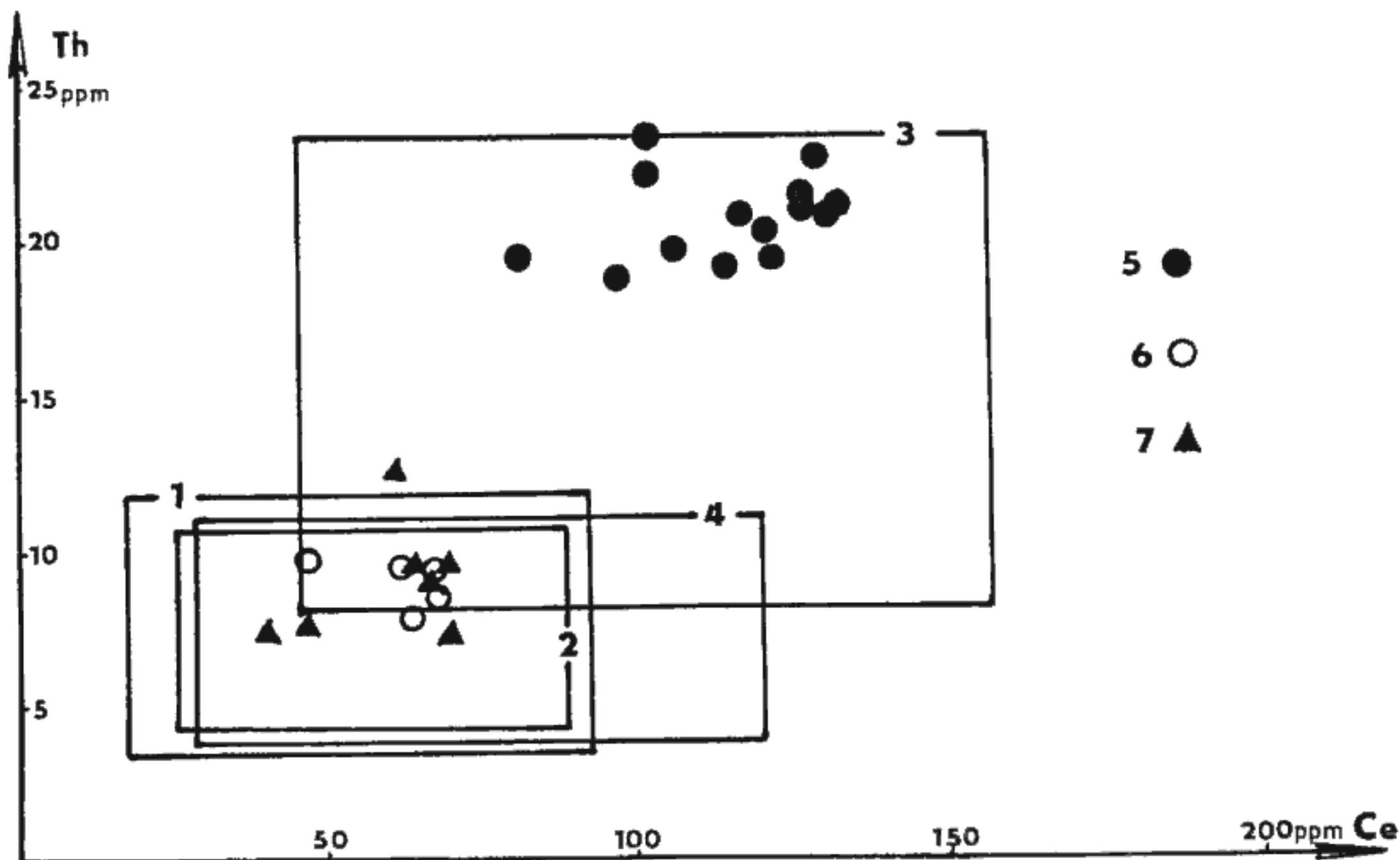
stratigrafie	počet vzorků Ce	očekávané rozpětí pro 95 % případů (ppm)	počet vzorků Th	očekávané rozpětí pro 95 % případů (ppm)
svrchní proterozoikum	47	17,1-92,3	63	3,4-11,8
střední kambrium	48	25,6-88,8	50	4,2-10,5
ordovik	92	45,6-156,4	92	8,1-23,3
silur	83	28,5-120,0	83	3,7-11,0

mezní hodnoty jsou uvedeny v tab. 11. Pro oba prvky jsou vždy použity nejnižší a nejvyšší mezní údaje, a to bez ohledu na to, zda interpretace vycházela z lognormálního či normálního rozdělení hodnot.

Vyneseme-li takto získané údaje do příslušného grafu (obr. 4), získáme vymezené plochy pro jednotlivé geologické útvary, ve kterých se budou přibližně s 95 % pravděpodobností pohybovat v břidlicích obsahy Ce a Th. Z obr. 4 je zřejmé, že plochy vymezené pro proterozoikum, kambrium a silur se z velké části vzájemně překrývají, pouze plocha vymezená pro břidlice ordoviku se s uvedenými útvary překrývá jen nepatrně ve spodní části plochy a převažující část vytváří samostatné pole. Z toho vyplývá, že ze všech čtyř diskutovaných geologických útvarů lze na základě ob-

sahů Ce a Th odlišit pouze ordovik. Zbývající útvary mají podobný a zaměnitelný rozptyl obou prvků. Při předpokladu, že takto vymezené plochy budou v podstatě platit i pro slabě metamorfované fylitické horniny vzniklé z prachovito-jílovitých sedimentů, můžeme uvedený graf použít i pro interpretaci hodnot ze železnobrodského krystalinika.

Po vnesení konkrétních obsahů Ce a Th ze všech studovaných vzorků zjistíme, že vzorky pokrývačských fylitů ze železnobrodského krystalinika se výrazně koncentrují do horní poloviny plochy vymezené pro ordovik, zatímco vzorky pokrývačských fylitů ze západočeského proterozoika a železnobrodského siluru se kumulují do vymezených ploch pro uvedené útvary. Výjimku tvoří pouze jediný silurský vzorek Grb-8, který díky anomálně zvýšenému obsahu Th



4. Předpokládaná distribuce obsahů Ce a Th v barrandienských břidlicích a reálný rozptyl obou prvků ve fylitech různých oblastí Českého masivu. 1 – břidlice svrchního proterozoika Barrandienu, 2 – břidlice středního kambria Barrandienu, 3 – ordovické břidlice Barrandienu, 4 – silurské břidlice Barrandienu, 5 – vzorky železnobrodských pokrývačských fylitů (Jílové u Držkova, Radčice, Bratřkov-Jirkov, Těpeče), 6 – vzorky pokrývačských fylitů ze západočeského proterozoika (Rabštejn u Manětína, Kožlany), 7 – vzorky silurských fylitů ze železnobrodského krystalinika (Poníklá, Koberovy). Obdélníky vyznačují hranice plochy, ve které se budou pohybovat v 95 % případů obsahy Ce a Th.

nebo nepřesné analýze leží v dolní části ordovické plochy. Distribuce včetně rozptylu studovaných prvků je znázorněna na obr. 4.

Mineralogické studium železnobrodských pokrývačských fylitů pomocí elektronové mikroskopie a mikroanalýzy potvrdilo obdobné výsledky jako v případě studia barrandienských břidlic ordovického stáří. Výsledky lze shrnout do následujících poznatků:

- hlavními nositeli REE a z velké části i Th v železnobrodských pokrývačských fylitech jsou fosforečnany REE a fosfátové minerální hmoty;
- z identifikovaných fosforečnanů převládá monazit-(Ce). Fosfáty crandallitové skupiny řady florencit-goyazit jsou zastoupeny jen sporadicky. Podobně jako v barrandienských břidlicích jsou přítomny blíže neidentifikované minerální hmoty, odpovídající svým chemismem fosfátům až fosfosilikátům REE a Zr;
- převládajícími tvary monazitu-(Ce) jsou vločkovité až vláknité útvary, protažené souhlasně s foliací fylitů. Obdobný habitus mají většinou i uvedené minerální hmoty. Monazit-(Ce) se však vyskytuje i ve formě dokonale vyvinutých hranolovitých krystalků. Bývají různě orientované a jejich velikost se obvykle pohybuje v prvních mikrometrech. Lze u nich předpokládat určitý stupeň rekrytalizace v porovnání s původními výskyty;

- fosforečnany a minerální hmoty jsou převážně vázány na sericitickou (původně illitickou) složku fylitů;
- chemismus identifikovaných fosforečnanů a minerálních hmot je blízký nálezům v ordovických břidlicích Barrandienu. Na základě současných mineralogických informací lze předpokládat, že studované fosforečnany nevznikly v pokrývačských fylitech nově působením metamorfních procesů, ale pocházejí z původních sedimentárních hornin.

Příklady výskytů fosforečnanů REE v pokrývačských fylitech (fylitech silurského stáří) jsou uvedeny v přílohách.

### Závěr

Na základě mineralogicko-geochemického studia vzorků železnobrodských pokrývačských fylitů se autoři domnívají, že zkoumané vzorky nejlépe vyhovují stratigrafickému zařazení do ordoviku. Jejich příslušnost k svrchnímu proterozoiku, kambriu či siluru je z hlediska použitých mineralogicko-geochemických kritérií velmi nepravděpodobná.

Uvedeným postupem lze vyčlenit fylitické horniny ordovického stáří i v dalších horninových komplexech Českého masivu.

*K tisku doporučil P. Mrázek*

## Literatura

- ČADEK, J. - LEPKA, F. - MIKŠOVSKÁ, J. (1975): Distribuce uranu v sedimentech svrchního proterozoika a spodního paleozoika středních Čech. – MS Geofond. Praha.
- ČADKOVÁ, Z. (1983): Geochemie sedimentů barrandienského paleozoika. – MS Geofond. Praha.
- FLEISCHER, M. - MANDARINO, J. A. (1991): Mineral species. – Mineral. Rec. Inc. Tucson.
- GROMET, L. P. - DYMEK, R. F. - HASKIN, L. A. - KOROTEV, R. L. (1984): The North American Shales composites: Its compilation major and trace element characteristics. – Geochim. cosmochim. Acta, 48, 2469–2482. Elmsford (New York).
- HASKIN, M. A. - HASKIN, L. A. (1966): Rare earths in European shales: a redetermination. – Science, 154, 507–509. Washington.
- HAVLÍČEK, V. (1981): Development of a linear sedimentary depression exemplified by the Prague Basin (Ordovician–Middle Devonian, Barrandian area – central Bohemia). – Sbor. geol. Věd, Geol., 35, 7–48. Praha.
- HORÁKOVÁ, M. - NOVÁK, F. (1989): Výskyt nerostů alunit-crandallitové skupiny v liteňském souvrství Barrandienu. – Čas. Mineral. Geol., 34, 2, 151–163. Praha.
- HRABAL, J. - LEPKA, F. (1990): Analytické podklady ze vzorkování západočeského proterozoika. – MS Výzk. vývoj. úst. Stráž pod Ralskem.
- CHÁB, J. - BOUŠKA, V. - JELÍNEK, E. - PAČESOVÁ, M. - POVONDRA, P. (1982): Petrology and geochemistry of the Upper Proterozoic Fe-Mn-deposit Chvaletice (Bohemia, Czechoslovakia). – Sbor. geol. Věd, Ložisk. Geol. Mineral., 23, 9–68. Praha.
- CHALOUPSKÝ, J. (1979): Geologická stavba krkonoško-jizerského krystalinika. – Sbor. 22. konference Čs. spol. pro mineralogii a geologii, 29–55. Trutnov.
- (1989): Geologie Krkonoš a Jizerských hor. – Ústř. úst. geol. Praha.
- CHALOUPSKÝ, J. - TEISSEYERE, H. (1968): Geology of the West Sudenten. – Guide to Excursion 8 AC. International Congress XXIII Session, 5–35. Prague.
- KERRICK, R. - FRYER, B. J. (1979): Archean precious-metal hydrothermal systems, Dome Mine, Abitibi greenstone belt. II. REE and oxygen isotope relations. – Canad. J. Earth Sci., 16, 440–458. Ottawa.
- KETTNER, R. (1921): Geologie starého pohoří Železnobrodského v Podkrkonoší. – Sbor. St. geol. úst. Čs. republ., 1, 123–141. Praha.
- KODYM, O. - SVOBODA, J. (1948): Kaledonská přikrovová stavba Krkonoš a Jizerských hor. – Sbor. St. geol. Úst. Čs. Republ., 15, 109–180. Praha.
- KRUTSKÝ, N. (1979): Poznámky ke geologické stavbě karbonátových oblastí krkonošského krystalinika a ke genezi karbonátových hornin. – Sbor. 22. konference Čs. spol. pro mineralogii a geologii, 73–82. Trutnov.
- KUKAL, Z. (1989): Deposition of Black Shales: why, where and when? (With special Attention to the Bohemian Massif). – MS (In Proceedings of the IGCP 254 Metalliferous Black Shales, Inaugural Meeting). Ústř. úst. geol. Praha.
- (1990): Recent and ancient marine anoxic environments. – Čas. Mineral. Geol., 35, 3, 287–300. Praha.
- KUNDRÁT, M. et al. (1987): Distribuce U, Th a vybraných prvků v jílovito-vápnitých břidlicích motolského souvrství (Barrandien). – MS (dipl. práce) Přírodověd. fak. Univ. Karl. Praha.
- LEPKA, F. (1990): Fosforečnany vzácných zemin v břidlicích spodního paleozoika Barrandienu. – Geol. Hydrometalurg. Uranu, 14, 3, 88–105. Stráž pod Ralskem.
- (1991): Pracovní podklady ke studiu distribuce stopových prvků v sedimentech Českého masivu. – MS (archiv autora). Česká Lípa.
- LEPKA, F. - PODRACKÝ, P. (1985): Uranium and Thorium distribution in the Upper Proterozoic and Lower Paleozoic marine shales of the Barrandien area. – In: International meeting Concentration mechanism of uranium in geological environments (Abstracts), 83–86. Nancy.
- LEPKA, F. - POŠTA, S. (1990): Význam fosforečnanů pro distribuci TR a Th v břidlicích Barrandienu. – Sbor. Geochemie a životní prostředí. Kostelec nad Černými lesy.
- LEPKA, F. - SCHARMOVÁ, M. (1987): Nález florencitu-(Ce) v barrandienském ordoviku. – Geol. Hydrometalurg. Uranu, 11, 1, 74–77. Stráž pod Ralskem.
- LEPKA, F. - STEJSKAL, J. (1988): Analytické podklady ze vzorkování železnobrodského krystalinika. – MS Výzk. vývoj. úst. Stráž pod Ralskem.
- LIPIN, B. R. - MC KAY, G. A. (1989): Geochemistry and mineralogy of rare earth elements. – Reviews in Mineralogy, 21. Washington.
- MÁŠKA, M. (1954): K tektonické analýze krystalinika. – Knih. Ústř. Úst. geol., 27. Praha.
- MC DONOUGH, W. F. - FREY, F. A. (1989): Rare earth elements in upper mantle rocks. In: B. R. Lipin - G. A. Mc Kay (1989): Geochemistry and mineralogy of rare earth elements. – Rev. Miner., 21. Washington.
- MRÁZEK, P. (1984): Minoritní prvky v horninách českého svrchního proterozoika. – Sbor. geol. Věd, Ložisk. Geol. Mineral., 26, 81–104. Praha.
- NICKEL, E. H. - NICHOLS, M. C. (1991): Mineral reference manual. – Van Nostrand Reinhold. New York.
- NICKEL, E. H. - TEMPERLEY, J. E. (1987): Arsenoflorencite-(Ce): a new arsenate mineral from Australia. – Mineral. Mag., 51, 605–609. London.
- PODRACKÝ, P. - ČADEK, J. - KNOTEK, M. (1981): Studium distribuce radiativních izotopů v hlavních typech metamorfovaných hornin (II. etapa). – MS Úst. geol. geotech. ČSAV. Praha.
- PODRACKÝ, P. - KNOTEK, M. - ČADEK, J. (1982): Studium distribuce radioaktivních izotopů v hlavních typech metamorfovaných hornin (III. etapa). – MS Úst. geol. geotech. ČSAV. Praha.
- PODRACKÝ, P. - KOPÁČKOVÁ, E. - KUNOVÁ, B. (1986): Studium distribuce U, Th a H ve vzorcích jílovitých břidlic středněčeského devonu. – MS Úst. geol. geotech. ČSAV. Praha.
- SEMIONOV, J. I. (1963): Mineralogija redkich zemel. – Izd. Akad. Nauk SSSR. Moskva.
- SOMINA, M. Ja. - BULACH, A. G. (1966): Florencit iz karbonatitov Vostočnogo Sajana i nekotoryje voprosy chimičeskoj konstitucii grupy krandalita. – Zap. Vsesojuz. mineral. obšč., 5, 537–550. Leningrad.
- SUK, M. (1983): Železnobrodské krystalinikum. In: J. Svoboda et al.: Encyklopedický slovník geologických věd. – Academia. Praha.
- SULOVSKÝ, P. - KUHN, P. (1989): Horniny vrtů K-2/St a K-3/Ro ze železnobrodského krystalinika. II. Mikrodistribuce uranu. – Geol. Hydrometalurg. Uranu, 13, 4, 66–92. Stráž pod Ralskem.
- SVOBODA, J. (1964): Regionální geologie ČSSR. Díl I. Český masiv, sv. I. Krystalinikum. – Ústř. úst. geol. Praha.
- SVOBODA, J. et al. (1983): Encyklopedický slovník geologických věd. – Academia. Praha.
- WRONKIEWICZ, D. J. - CONDIE, K. C. (1987): WRONKIEWICZ, D. J. - CONDIE, K. C. (1987): Geochemistry of Archean shales from the Witwatersrand Supergroup, South Africa: Source-area weathering and provenance. – Geochim. Cosmochim. Acta, 51, 2401–2416. Elmsford (New York).



# Rare earth elements in aleuropelites of the Barrandian area

(Summary of the Czech text)

MAREK KUNDRÁT – FRANTIŠEK LEPKA

Received August 31, 1993

The increases in concentration of light rare earth elements (LREE) have been found in clay-silty shales of the Ordovician age compared with similar sediments of Upper Proterozoic, Cambrian and Silurian age. Rare earths are bound up in particular with the relatively varied association of phosphates. In addition to apatite it comprises the following groups of minerals and mineral matters, respectively:

1. REE-phosphates, empiric formula of those corresponds to monazite-(Ce) or rhabdophane-(Ce)
2. The analogical group of xenotime-(Y) and churchite-(Y), respectively
3. Phosphates of the crandallite group represented by the transitional members between florencite and goyazite
4. Insufficiently identified mineral matters with chemical composition close to the theoretical formula of some REE-phosphates and REE-phosphosilicates.

The above mentioned fine-grained phosphates and mineral matters are intimately intergrown with clay components of the shales characterized by the predominant role of illite. In accordance with characteristic features of the observed phosphates as habitus, intimate association with clay minerals and disordered dissemination of crystals variable in size, we may consider most of the phosphates to be authigenic.

Significantly different concentration of REE in selected groups of phosphates as well as varying quantity distribution of them within individual Barrandian formations affects differences in average contents of REE among aleuropelites of Ordovician age and of other stratigraphic systems. The Ordovician shales are characterized by the occurrences of authigenic rhabdophanes or monazites with high REE content. On the other hand for example Silurian shales contain considerable amounts of apatite and phosphates of the crandallite group with markedly lower concentration of REE.

The statistically tested distribution of REE in studied sediments noteworthy agree with the distribution of Th. The positive correlation has been determined between Th and LREE.

With the increasing number of information it has confirmed that the results verified for the Barrandian area meet with general acceptance and may be available for application to the similar sediments from various parts of the Bohemian Massif including slightly metamorphosed counterparts of them. It enables to take advantage of obtained mineralogical and geochemical results for the stratification of slightly metamorphosed undifferentiated Paleozoic complexes from various parts of the Bohemian Massif. In the paper, an example of a such application to the determination of stratigraphic position of well-known roofing phyllites from the Železný Brod crystalline complex is presented.

Přeložil M. Kunderát

## Explanation of tables

Table 1. Average REE contents for the Barrandian shales (comparison with similar European and North-American Paleozoic shales).

Table 2. Chemical composition of monazite (rhabdophane)-(Ce). Stratigraphy and location of samples for mineral analyses: 1 – Jince (Jince Formation), 2 – Velká Chuchle (Bohdalec F.), 3 – Úvaly (Klabava F.), 4 – Kunratice near Prague (Třenice F., Klabava F.), 5 – Motol valley (Dobrotiv F.), 6 – Babka hill near Černošice (Želkovice F.), 7 – Hlásná Třebaň (Želkovice F.), 8 – Suchomasty (Litohlav F.); (4) N – number of researched thin sections. Analyses in tabs. 1–3 were carried out in the laboratories of the Research and Development Institut, Stráž pod Ralskem by M. Kunderát and T. Pálpán using EDX LINK-AN 10 000 connected with SEM CamScan-4DV.

Table 3. Chemical composition of xenotime (churchite)-(Y). Location and stratigraphy of samples for mineral analyses: 1 – Velká Chuchle (Bohdalec Formation), 2 – Úvaly (Klabava F.), 3 – Babka hill near Černošice (Želkovice F.), 4 – Suchomasty (Litohlav F.); (2) – number of researched thin sections.

Table 4. Chemical composition of florencite (including average empiric formula of the mineral). Location and stratigraphy of samples for mineral analyses: 1 – Týřovice (Jince Formation), 2 – Tlustovousy (Šárka F.), 3 – Motol valley (Dobrotiv F.), 4 – Třenice (Třenice F.),

5 – Beroun-Zdejcina road (Vinice F.), 6 – Úvaly (Klabava F.), 7 – Babka hill near Černošice (Želkovice F.); (5) – number of researched thin sections, – values not exceed the detection limit of microanalytical method (EDX, WDX). Analyses in tabs. 4–5 carried out using above described EDX and WDX MICROSPEC M-5 by M. Kunderát and T. Pálpán.

Table 5. Chemical composition of goyazite. All above presented analyses belong to shales sampled in the Motol valley (Dobrotiv F.). – values not exceed the detection limit of microanalytical method (EDX, WDX).

Table 6. Chemical composition of insufficiently identified mineral matters. Shales sampled in the locality of Kunratice near Prague only (1, 2, 3 – Třenice Formation, 4 – Klabava F.). Analyses carried out by H. Hájková using both EDX and WDX.

Table 7. Development of opinions on the stratigraphic position of roofing phyllites from the Železný Brod crystalline complex.

Table 8. Concentration of Ce, Th (in ppm) and selected petrogenic elements (in %) in chlorite-sericite and graphite-sericite phyllites of Silurian age (the Železný Brod crystalline complex).

Explanations of tabs. 8–10: <sup>a</sup> – analyses carried out in the laboratories of the Institute of Geology and Geotechnics, Prague using the method of mass spectrometry, <sup>b</sup> – analyses carried out in the laboratories of

the Research and Development Institut, Stráž pod Ralskem under the direction of S. Pošta using the method of neutron activation analysis, <sup>ε</sup> – analyses carried out in the same laboratories under the direction of R. Výmola using the method of X-ray spectral analysis.

Table 9. Concentration of Ce, Th (in ppm) and selected petrogenic elements (in %) in chlorite-sericite roofing phyllites from the Železný Brod crystalline complex.

Table 10. Concentration of Ce, Th (in ppm) and selected petrogenic elements (in %) in chlorite-sericite roofing phyllites from the Proterozoic complex of the West Bohemia.

Table 11. Expected range of Ce and Th contents for the Barrandian shales.

#### Explanation of text-figures

1. REE comparison diagram for the Barrandian shales of the Upper Proterozoic and Ordovician age, normalized to an ordinary North-American shale.

2. 2a – Total distribution diagram for REE and Th abundances in selected stratigraphic unit of the Barrandian area, 2b – light rare earth elements, 2c – heavy rare earth elements.

3. REE concentrations for monazite (rhabdophane) from the Barrandian shales.

4. Expected range of Ce and Th contents for the Barrandian shales and real variance for both of elements in phyllites from various parts of the Bohemian Massif. 1 – Upper Proterozoic Barrandian shales, 2 – Middle Cambrian Barrandian shales, 3 – Ordovician Barrandian shales, 4 – Silurian Barrandian shales, 5 – roofing phyllites from the Železný Brod crystalline complex (sampled localities: Jílové near Držkov, Radčice, Bratřínov – Jirkov, Těpeře), 6 – Proterozoic roofing phyllites from West Bohemia (Rabštejn near Manětín, Kožlany), 7 – Silurian phyllites from the Železný Brod crystalline complex (Poniklá, Koberovy). The solid lines define rectangular areas, which contents of Ce and Th with probability of 95 % will occur in.

#### Explanation of plates

##### Pl. I

1. Subhedral crystals of authigenic monazite-(Ce) or rhabdophane-(Ce) in silty claystone of the Klabava Formation. Kunratice near Prague. Uncovered thin section, back-scattered electron image (BEI) from the scanning electron microscope (SEM).

2. Elongate veinlet-like aggregate of monazite (rhabdophane), consisting of microscopic particles of the mineral. Sandy siltstone of the Klabava Formation. Kunratice near Prague. Uncovered thin section, SEM – BEI.

3. Mineral matter with chemical composition close to the theoretical

formula of monazite or rhabdophane with the characteristic veinlet-like structure. Kunratice near Prague. Uncovered thin section, SEM – BEI.

4. Elongate veinlet-like aggregate of amorphous goyazite filling interstices between quartz grains of the matrix. Sandy siltstone of the Dobrotivá Formation. Uncovered thin section, SEM – BEI.

Photomicrographs by VVÚ – M. Scharmová (1, 2), H. Hájková (3, 4)

##### Pl. II

1. Grain of subhedral florencite-(Ce). Sandy siltstone of the Vinice Formation. Uncovered thin section, SEM – BEI.

2. Corroded aggregate of monazite located parallelly to the foliation of quartz-phyllite laminae. Chlorite-sericite phyllite. Radčice. Polished section, SEM – BEI.

3. Tabular subhedral grains of monazite strongly elongated in shape is located parallelly to the bedding of the rock that is composed of chlorite (light grey), sericite and quartz (black). Chlorite-sericite phyllite from the Rašovský edge. Polished section, SEM – BEI.

4. Aggregate of several euhedral grains of monazite, growing on a lamina, consisting of chlorite (light grey) and sericite (grey). Poniklá. Polished section, SEM – BEI.

Photomicrograph by VVÚ – H. Hájková (1), M. Kunderát (2, 3, 4)

##### Pl. III

1. Aggregate of Th-monazite being of probably allothigenic origin is located perpendicularly to the foliation of the rock. The aggregate is flown round by the quartz-phyllite matrix. Chlorite-sericite phyllite. Radčice. Polished section, SEM – BEI.

2. X-ray distribution maps of certain elements within the area corresponding to the electron image of the proceeding photograph. Fe indicates the presence of Fe-chlorite, K indicates the presence of sericite, Si indicates the presence of quartz.

3. Mechanically disturbed crystal of apatite with indications of subhedral habitus. Minute aggregate of amorphous monazite is located at the rim of the disturbed apatite crystal. Flakes of chlorite (Ch) and sericite are surrounded by quartz (Kr) and albite. Chlorite-sericite phyllite. Poniklá. Polished section, SEM – BEI.

4. Minute aggregate of florencite (P) composed of subhedral crystals with not very observable zonal structure is located together with Fe-oxides in carbonate-phyllite lamina. Carbonaceous shale. Koberovy. Polished section.

Photomicrographs by VVÚ – M. Kunderát

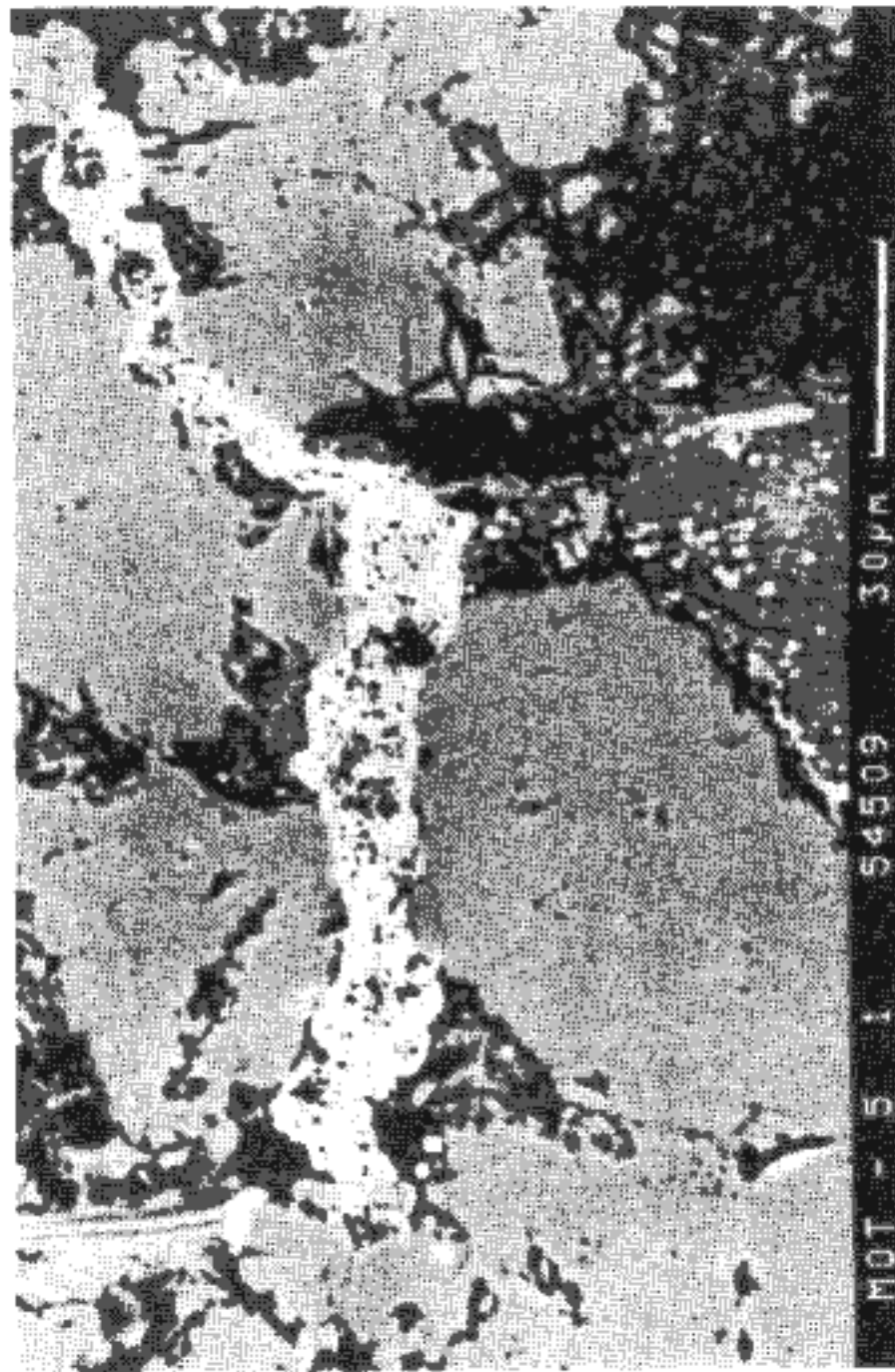
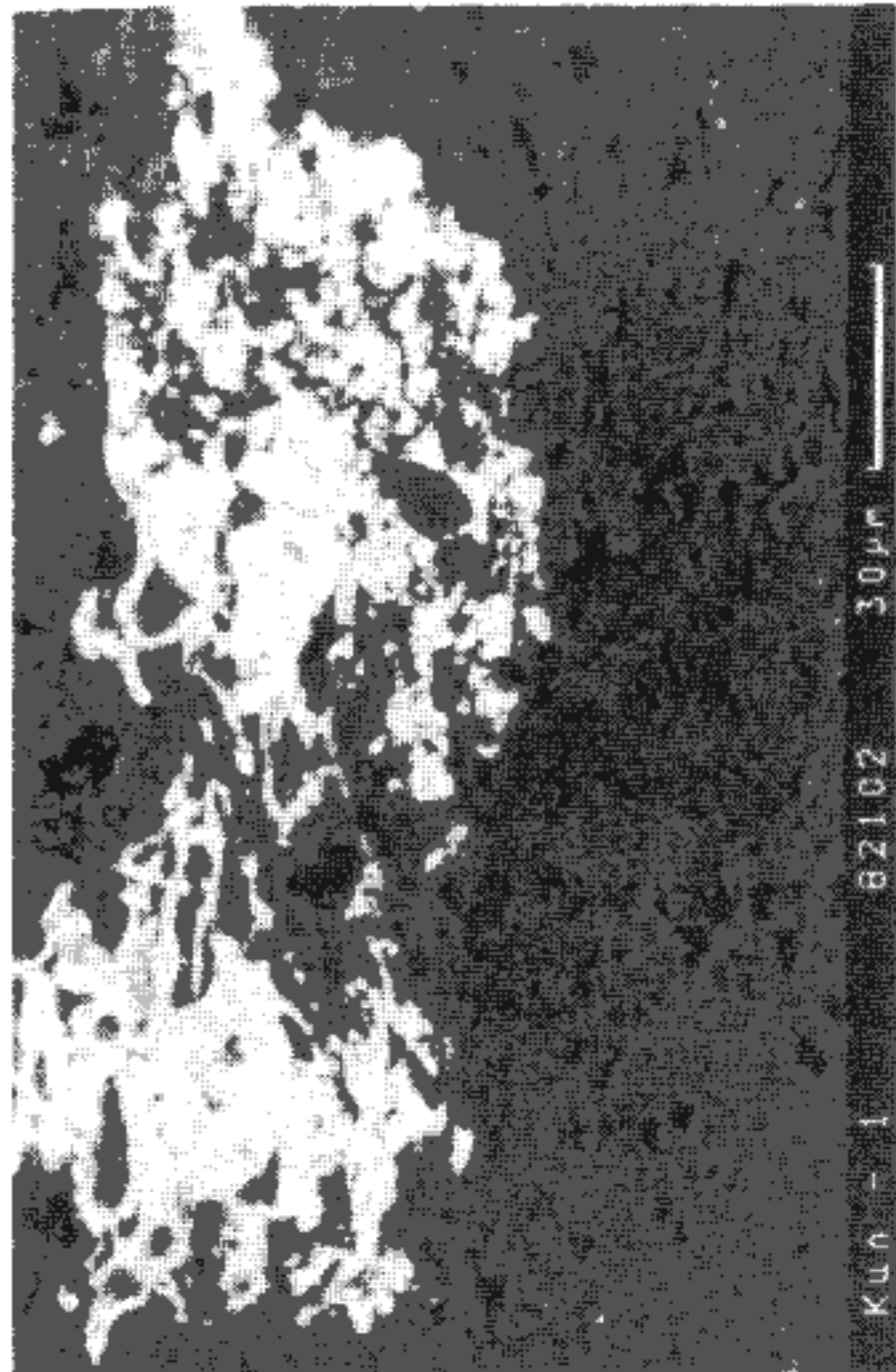
##### Pl. IV

1. Mechanically disturbed aggregate composed of crandallite group minerals is elongated according to the rock foliation. Poniklá. Polished section, SEM – BEI.

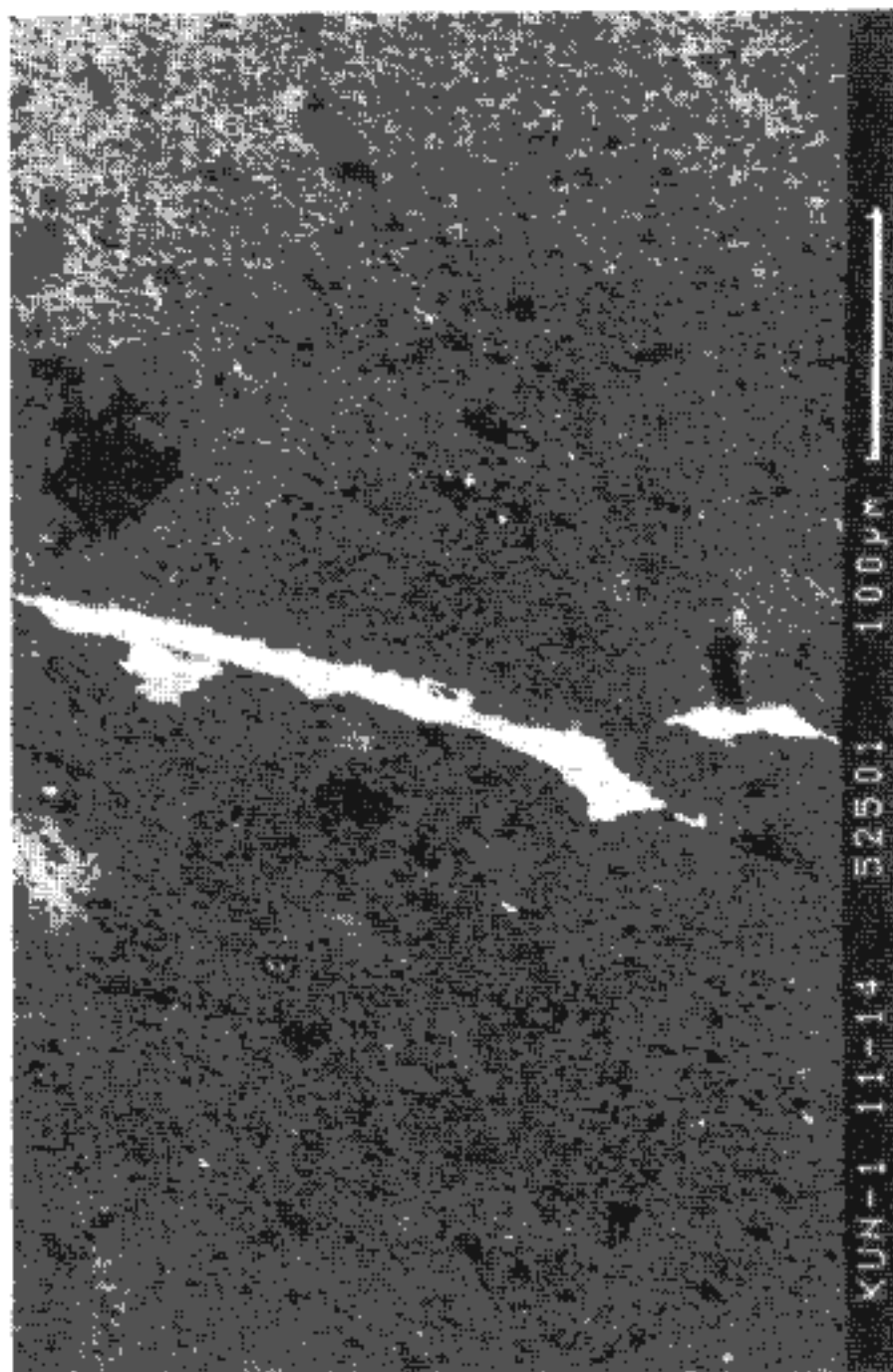
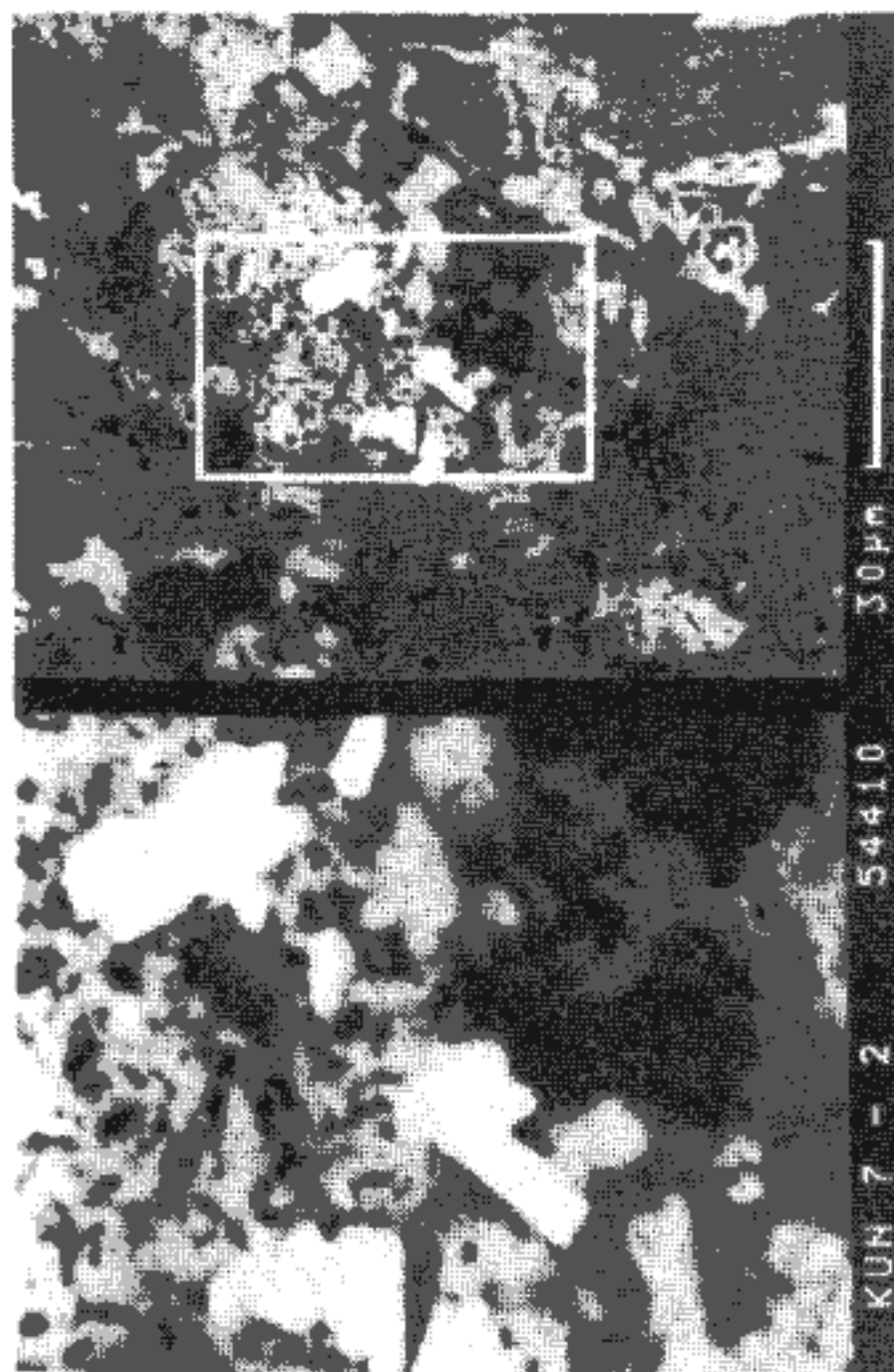
2. EDX spectrum of crandallite from chlorite-sericite phyllite of the Poniklá Group. Poniklá (stream bed of the Jizera river). Polished section.

3. EDX spectrum of goyazite from chlorite-sericite phyllite of the Poniklá Group. Poniklá (stream bed of the Jizera river). Polished section.

Photomicrographs by VVÚ – M. Kunderát



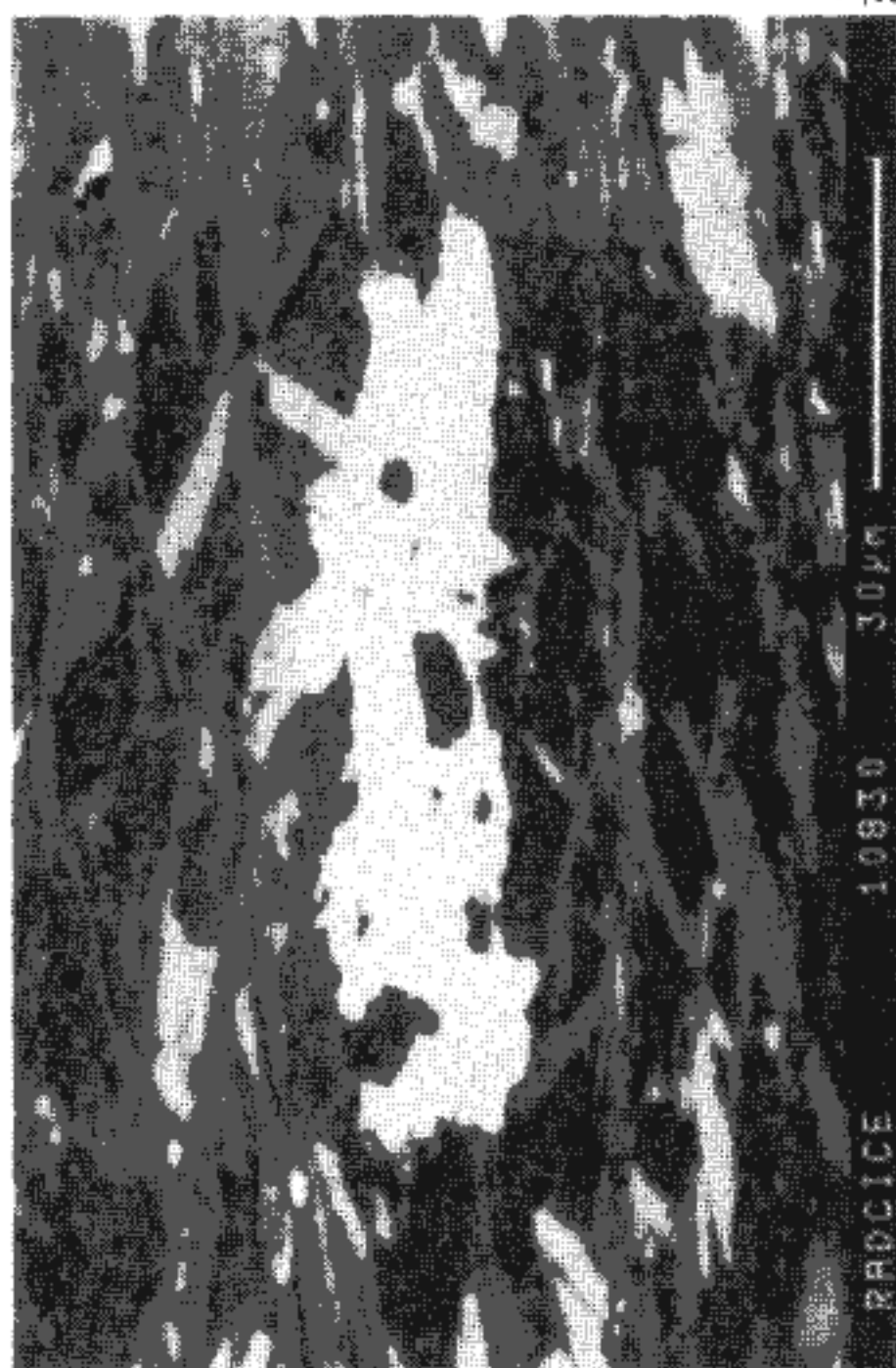
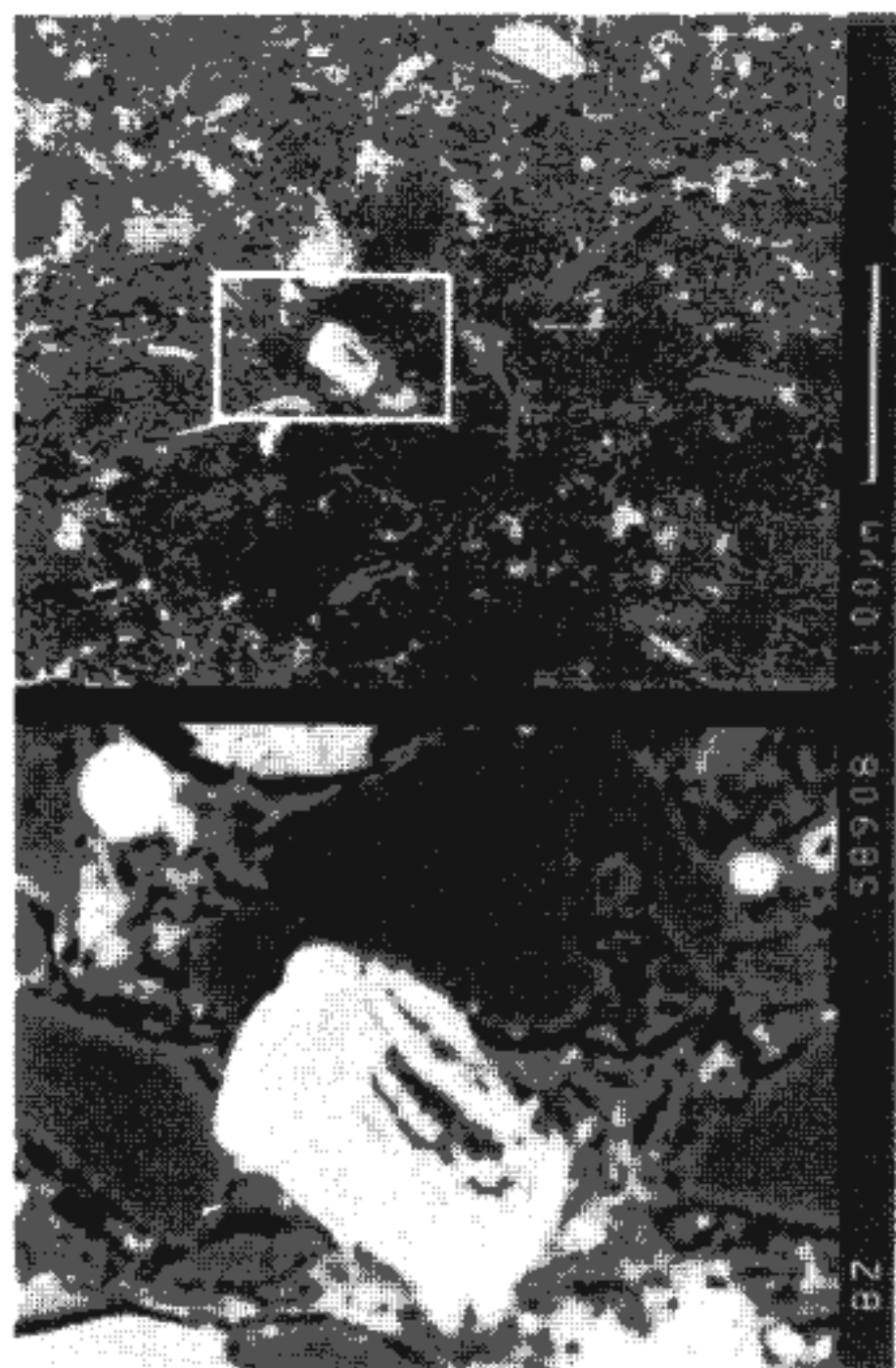
113  
214



1. Hypautomorně omezené krystalky autigenního monazitu-(Ce) nebo rabdofánu-(Ce) v prachovitém jílovcí klabavského souvrství. Kunratice u Prahy. Odkrytý výbrus, SEM – odražené elektrony.
2. Protáhlý žilkovitý útvar monazitu (rabdofánu), složený z mikroskopických částic minerálu. Písečný prachovec klabavského souvrství. Kunratice u Prahy. Odkrytý výbrus, SEM – BEI.

3. Minerální hmota metakoloidní povahy s chemismem blízkým složení monazitu nebo rabdofánu a charakteristickou nehomogenní stavbou. Jílovitá břidlice třenickeho souvrství. Kunratice u Prahy. Odkrytý výbrus, SEM – BEI.
4. Žilkovitý útvar amorfního goyazitu, vyplňující intergranulární prostory v základní křemenné hmotě horniny. Písečný prachovec dobrotivského souvrství. Motolské údolí. Odkrytý výbrus, SEM – BEI. *Foto VVÚ, Stráž p. Ralskem – M. Scharmová(1, 2), H. Hájková*



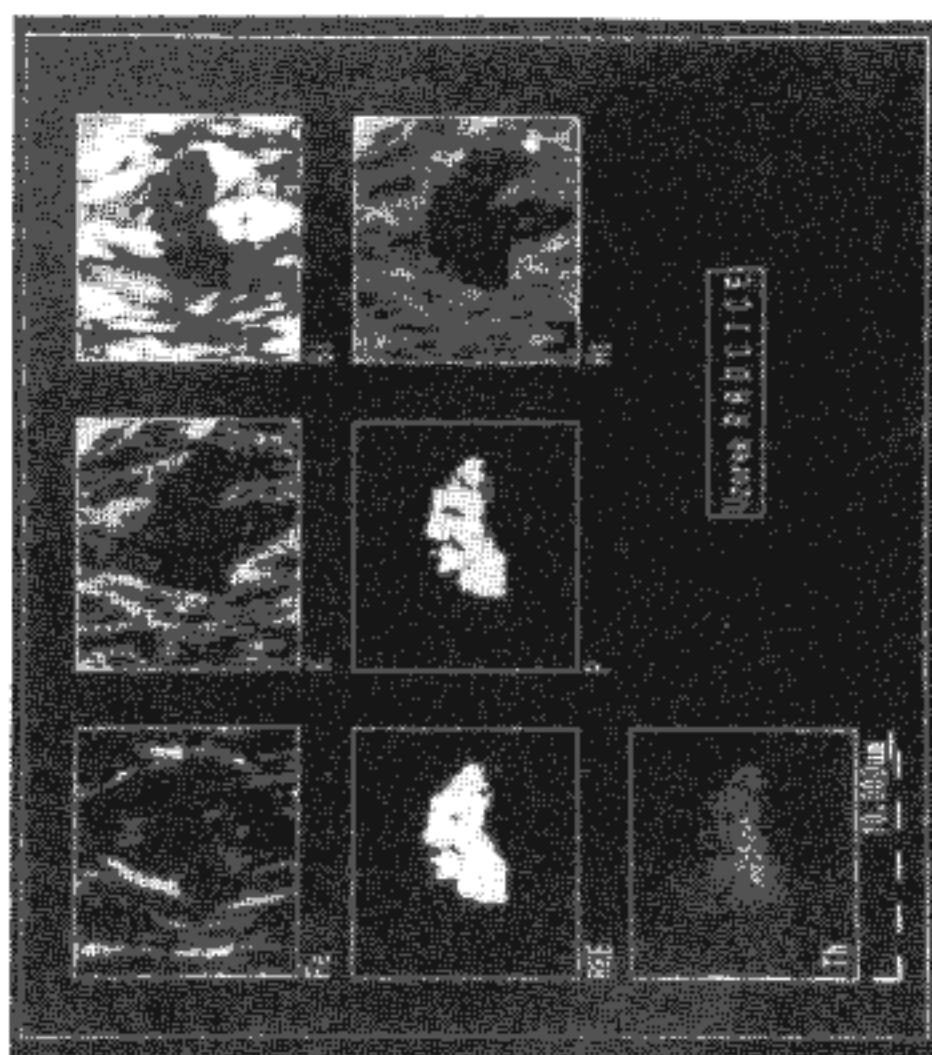
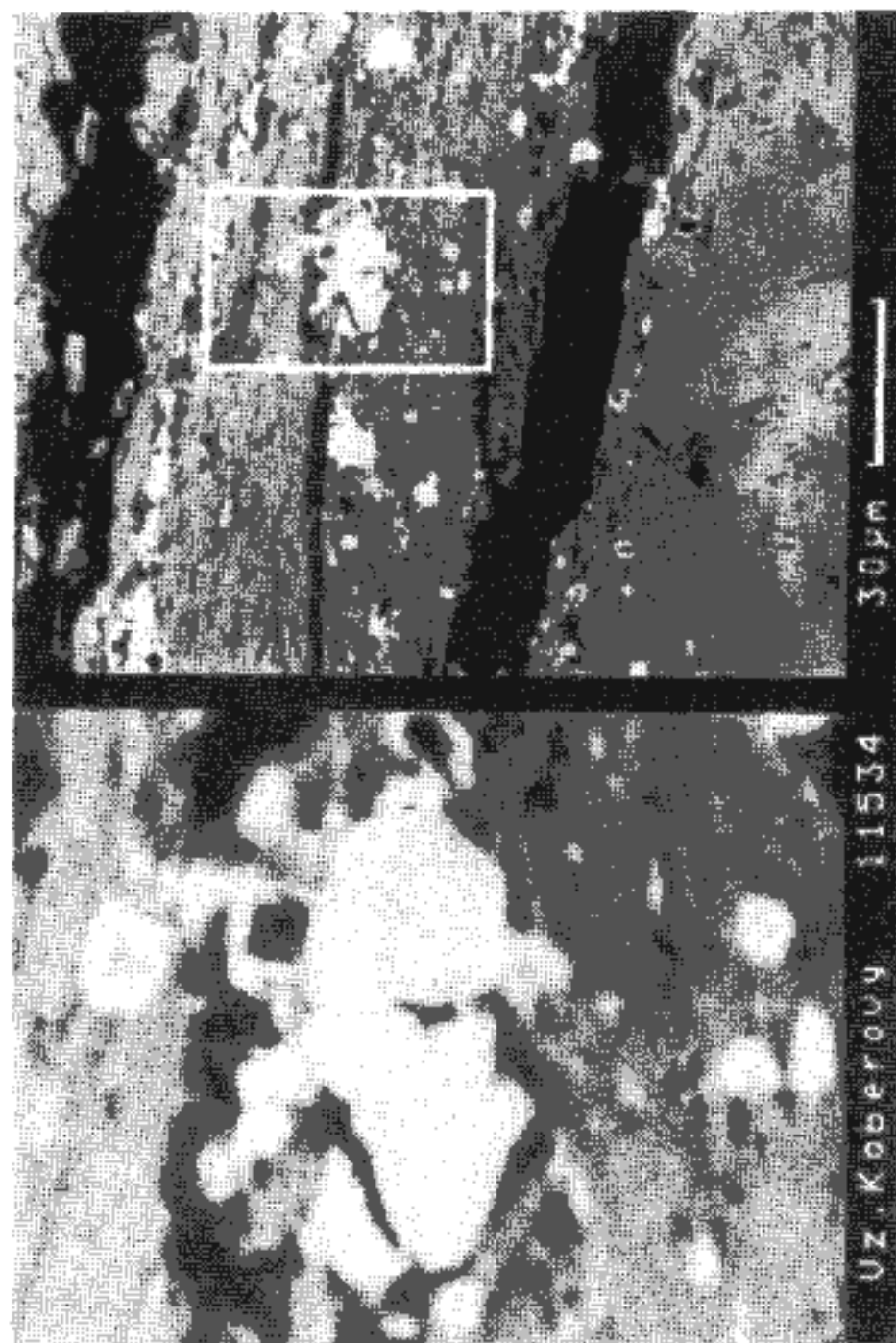
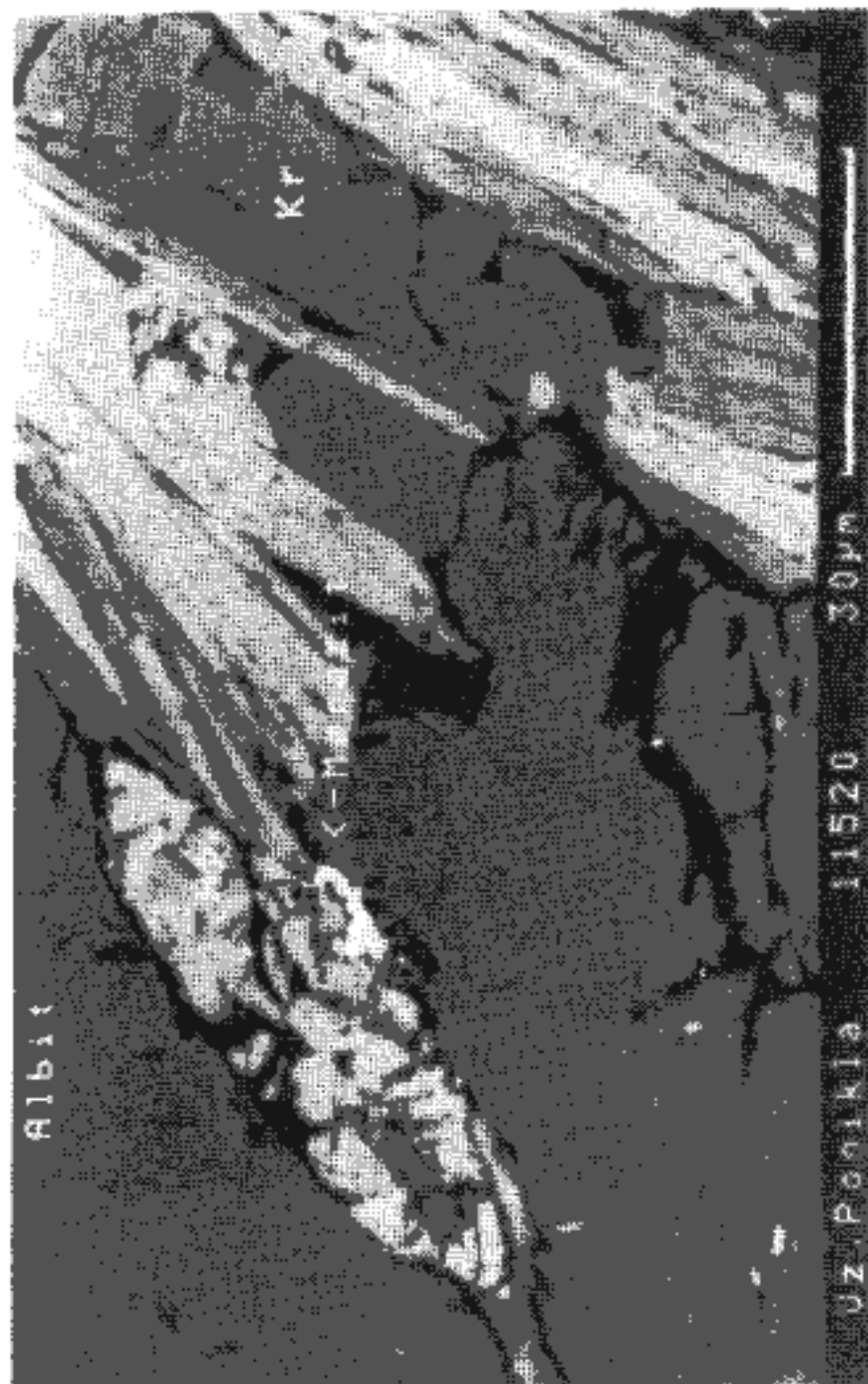
1/3  
2/4

1. Zrno florencitu s náznakem krystalového omezení. Písečný prachovec vinického souvrství. Sílnice Beroun-Zdejcina. Odkrytý výbrus, SEM – BEI.
2. Zatlačovaný (?) agregát monazitu, uložený paralelně s foliací křemen-fylosilikátových lamin horniny. Chlorit-sericitický fylit. Radčice. Leštěný nábrus, SEM – BEI.
3. Tabulkovité, hypidiomorfně omezené zrn monazitu, silně protažené a paralelně uložené

ve směru foliace horniny, tvořené zejména chloritem (světle šedý), sericitem a podřízeným křemenem (černý). Chlorit-sericitický fylit. Rašovský hřeben. Leštěný nábrus, SEM – BEI.

4. Agregát několika zrn monazitu kosočtvercového průřezu s dokonalými krystalovými tvary, který narůstá na laminu, tvořenou chloritem (světle šedý) a sericitem (šedý). Poniklá. Leštěný nábrus, SEM – BEI. Foto VVÚ, Stráž p. Ralskem – H. Hájková (1), M. Kundrát (2, 3, 4)



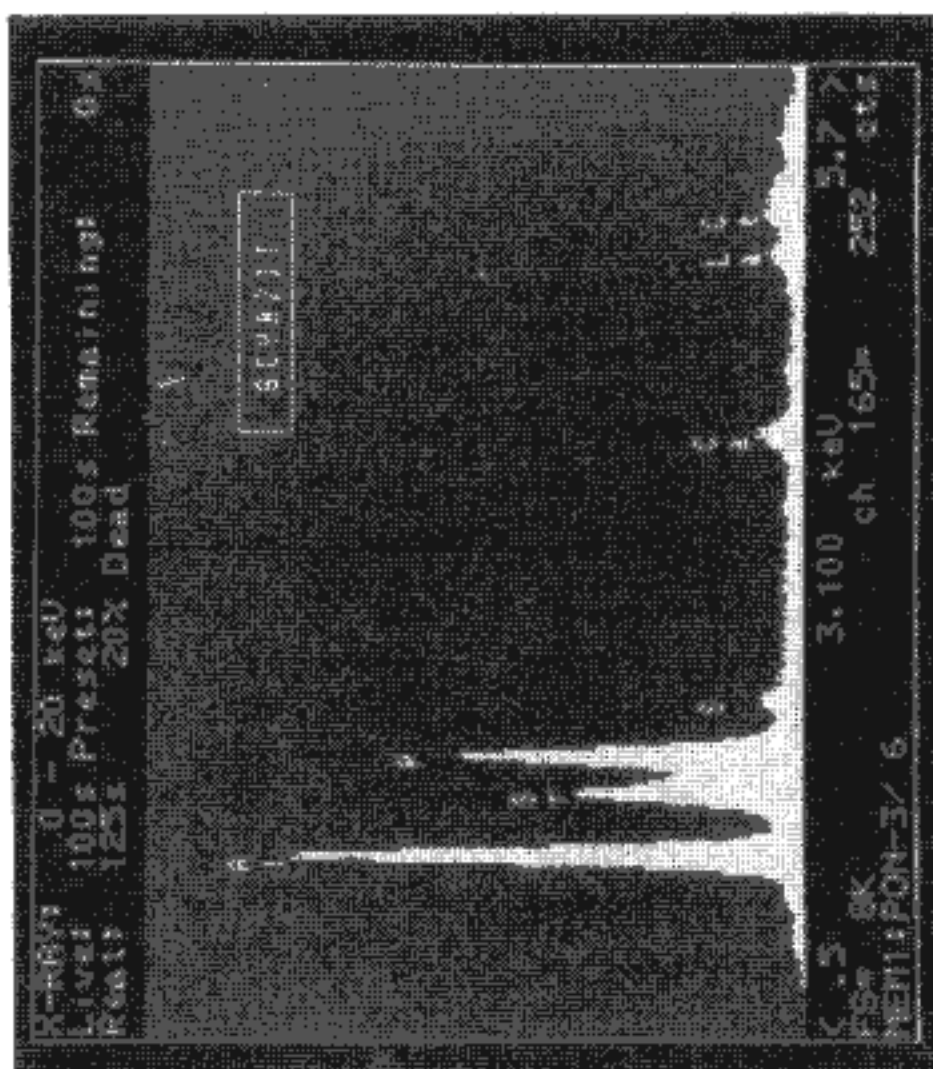
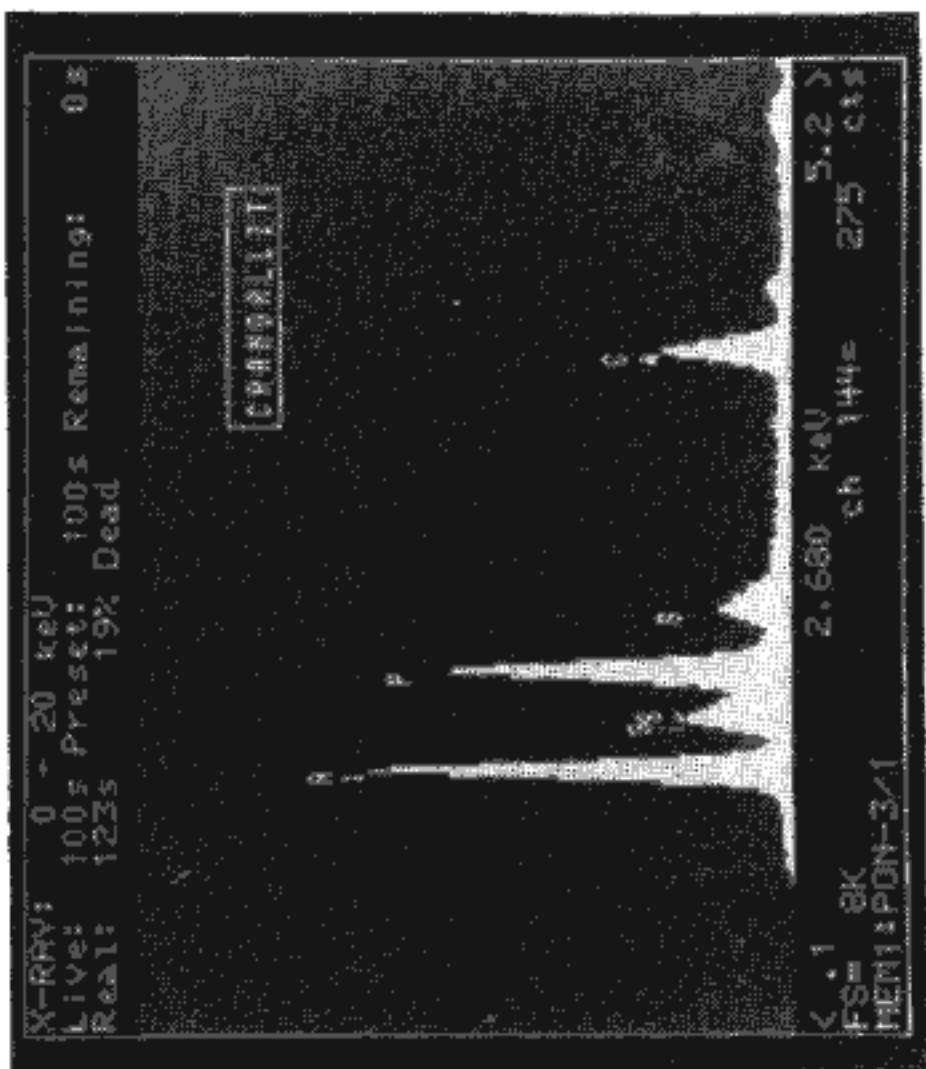
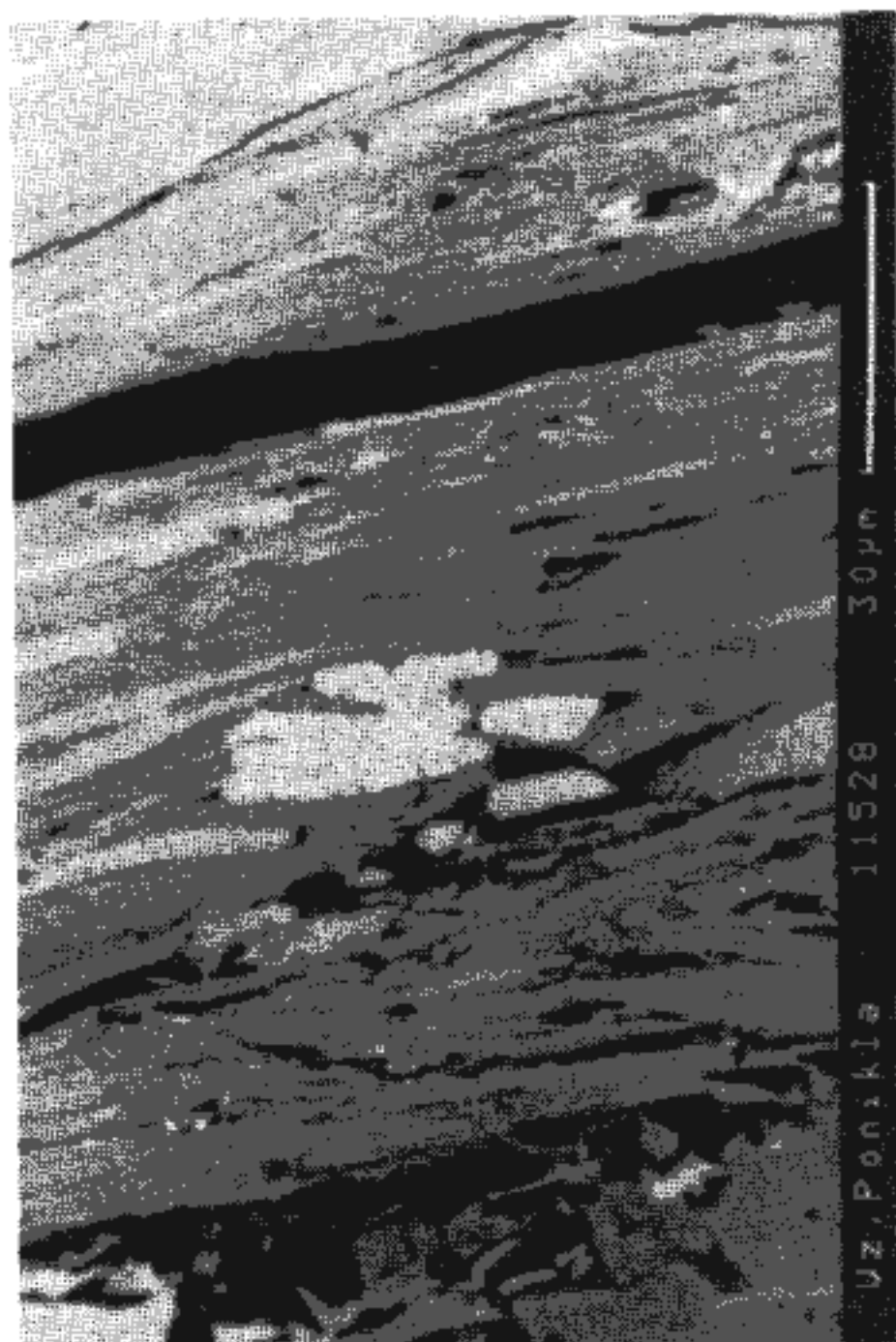


1/3  
2/4

1. Anomálně kolmo k foliaci horniny uložený agregát pravděpodobně allogenního Th-monzonitu, „obtékaného“ křemen-fylosilikátovou základní matrix horniny. Chlorit-sericitický fylit. Radčice. Leštěný nábrus, SEM - BEL.
2. Rtg. plošné distribuce vybraných prvků v ploše, odpovídající elektronovému obrazu na předchozím snímku. Fe indikuje přítomnost Fe-chloritu, K sericitu a Si křemene.
3. Mechanicky porušený krystal apatitu (Ap) s náznamem typického špačkovitého habitu. Na okraji rozdráceného apatitu je drobný útvar monazitu (rabdořánu). Šupinky chloritu (Chl)

- a sericitu jsou obklopeny křemencem (Kr) a albitem. Chlorit-sericitický fylit. Poniklá. Leštěný nábrus, SEM - BEL.
4. Drobný agregát florencitu (P) s hydrotermálním omezením jednotlivých zrn a příznaky zonální stavby. Společně s Fe-oxidy je uložen v karbonát-fylosilikátové lamině. Karbonátický chlorit-sericitický fylit. Koberovy. Leštěný nábrus, SEM-BEL.

Foto VVÚ, Stráž p. Ralskem - M. Kunderát



1. Mechanicky porušený agregát minerálů ze skupiny crandallitu, protažený ve směru foliace hominy (průběhu fylsilikátových lamin). Poniklá. Leštěný nábrus, SEM - BEI.
  2. Příklad EDX spektra crandallitu z chlorit-sericitického fylitu ponikelské skupiny. Poniklá, řečiště Jizery. Leštěný nábrus.
  3. Příklad EDX spektra goyazitu z chlorit-sericitického fylitu ponikelské skupiny. Poniklá, řečiště Jizery. Leštěný nábrus.
- Foto VVÚ, Stráž p. Ralskem - M. Kundrát*