Výskyt hydroxylsynchyzitu-(Ce) na hydrotermální žíle ve vápencích z lomu cementárny Hranice

Occurrence of hydroxylsynchysite-(Ce) at a hydrothermal vein in limestones from the quarry of the cement plant Hranice

Zdeněk Dolníček[1] ✉, Michaela Krejčí Kotlánová[2], Rostislav Koutňák[3]

[1] Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice, Česká republika
[2] Výzkumný ústav stavebních hmot, Hněvkovského 30/65, 617 00 Brno, Česká republika
[3] Bezručova 1168, 765 02 Otrokovice, Česká republika

Key words:
Moravo-Silesian Palaeozoic, synchysite, rare earth elements, REE mobility, post-Variscan veins

✉ zdenek.dolnicek@nm.cz

Editor:
Zdeněk Losos

Abstract

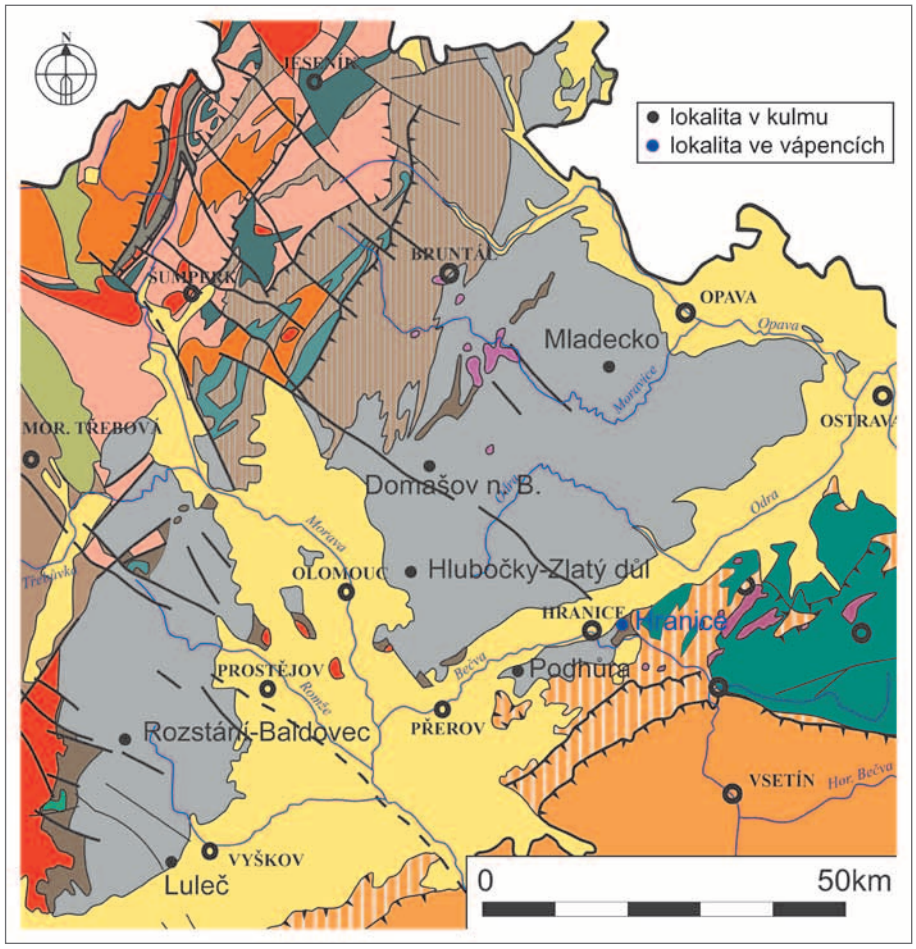
A new occurrence of a mineral of the synchysite group was identified in a hydrothermal vein in the limestone quarry of the cement plant at the Hranice town (Moravo-Silesian Palaeozoic, Bohemian Massif, Czech Republic). The vein is formed by two chemically distinct generations of calcite ($Cal_{97-100}Rdc_{0-2}Sid_{0-1}$), Fe-rich dolomite ($Dol_{65-75}Ank_{21-31}Ktn_{2-6}$), quartz, pyrite and chalcopyrite. The synchysite-group mineral forms microscopic inclusions hosted by Fe,Mn-enriched calcite associated with pyrite and chalcopyrite. Since Ce predominates within the sum of REE+Y and the contents of F are low (0.14–0.29 apfu), the mineral can be classified as hydroxylsynchysite-(Ce). Chondrite-normalized REE distribution patterns show a decrease from La to Er and a distinct positive Eu anomaly. The La_{CN}/Sm_{CN} ratios of the mineral (1.51–2.49) are different from those of the host limestones (2.81–3.14). Similar discrepancy is observed also in case of two other synchysite occurrences from area of the Moravo-Silesian Palaeozoic hosted by Culmian siliciclastic sediments. Therefore, the exact source of REE cannot be identified on the basis of determined elemental ratios only. The fractionation of REE during synchysite crystallization was mostly negligible at all three above-mentioned sites, which suggests a low content of strong REE-complexing ligands (i.e., F^-, OH^-, or CO_3^{2-}) in the fluids and a dominant role of weak ligands (i.e., Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-). The positive Eu anomaly indicates an increase of redox potential of fluids, but not up to strongly oxidizing conditions (as Ce anomaly is absent). The fluoride ions could act as a depositional anion, allowing the precipitation of REE into a mineral phase. The given parameters (chloride solutions, geochemically open system, mixing of brines with other types of fluids) reflect well the features of hydrothermal system of post-Variscan mineralizations, which is also consistent with mineral composition of veins at all discussed sites.

Doporučená citace článku:
Dolníček, Z., Krejčí Kotlánová, M., Koutňák, R. (2025). Výskyt hydroxylsynchyzitu-(Ce) na hydrotermální žíle ve vápencích z lomu cementárny Hranice. – Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku, 32, 1–2, 7–16.

DOI: https://doi.org /10.5817/GVMS2025-40187

Úvod

Plošně rozsáhlá oblast střední a sv. Moravy, budovaná převážně sedimentárními horninami moravskoslezského paleozoika, je charakteristická hojným výskytem různých typů hydrotermálních žil. Na jejich složení se podílí hlavně křemen a/nebo karbonáty (zejména kalcit či dolomit–ankerit), v menší míře (specificky jen v určitých typech žil) chlorit, baryt a/nebo obecné sulfidy (např. Slobodník a Dolníček 2001; Zimák et al. 2002; Dolníček et al. 2003, 2008, 2019; Kučera 2009; Kotlánová 2015). Velmi vzácnou, možno říci až raritní součástí, známou jen z nemnoha lokalit, jsou minerály prvků vzácných zemin a yttria (REE+Y=REY). Z hydrotermálních žil v oblasti moravskoslezského paleozoika byly dosud popsány výskyty xenotimu-(Y), monazitu-(Ce), rabdofánu-(Ce), florencitu-(Ce), synchyzitu-(Y), hydroxylsynchyzitu-(Y) a synchyzitu-(Ce). Všechny dosud známé výskyty byly lokalizovány výhradně v hostitelském prostředí sedimentů kulmu Nízkého Jeseníku a Drahanské vrchoviny (obr. 1). Jsou vázány na obě hlavní v oblasti zjištěné generace žil, variské i povariské (tab. 1).



Obr. 1: Pozice dosud známých výskytů REE minerálů na hydrotermálních žilách moravsko-slezského paleozoika v geologické mapě sv. okraje Českého masivu.
Fig. 1: Position of known occurrences of REE minerals at hydrothermal veins in the Moravo-Silesian Palaeozoic in a geological map of the NE margin of the Bohemian Massif.

Nově byl zjištěn výskyt hydroxylsynchyzitu-(Ce) v karbonátové žíle v lomu cementárny Hranice (kra Maleníku), v prostředí vápenců. O nálezu bylo již informováno na konferenci Paleozoikum 2025 (Dolníček et al. 2025) a jeho bližšímu popisu a interpretaci je věnován tento příspěvek. Geneticky i mineralogicky jde o velmi zajímavý nález, a to vzhledem k tomu, že vysokoprocentní devonské–spodnokarbonské vápence mají v porovnání s kulmskými klastiky řádově nižší obsahy REE (130–180 ppm kulmské sedimenty, 4–17 ppm vápence) a dosavadní publikace předpokládaly při vzniku REY fází mobilizaci REY z okolních hornin (např. Novotný a Zimák 2002; Krmíček et al. 2005). Nový nález pocházející ze zcela jiného litologického prostředí tak nabízí příležitost otestovat uvedenou hypotézu původu REY v hydrotermálních roztocích v dané oblasti, a především pak možnost zhodnotit procesy ovlivňující migraci a následnou depozici těchto prvků z roztoků do minerálních fází.

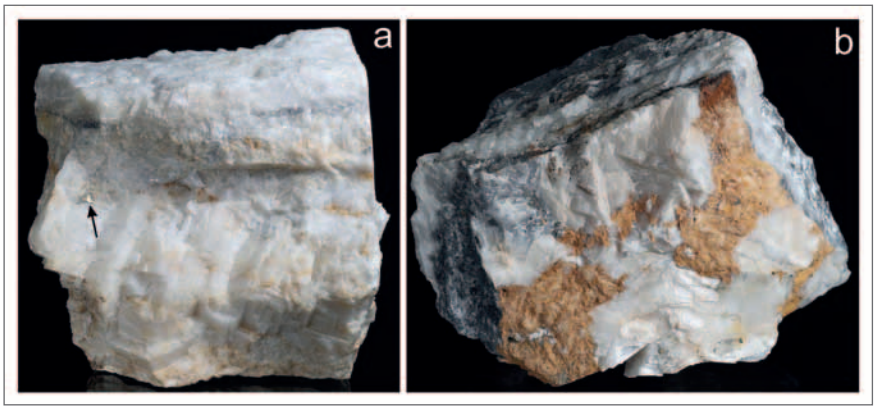
Metodika

Vzorky studované v této práci byly odebrány autory v lomu v roce 2024. Vybrané reprezentativní vzorky byly řezány diamantovou pilou a z vhodných partií byly zhotoveny standardní zalévané naleštěné preparáty (nábrusy) o průměru 2,5 cm (P. Sečkár, Komenského univerzita Bratislava). Prvotní dokumentace zhotovených preparátů v odraženém polarizovaném světle byla provedena na polarizačním mikroskopu Nikon Eclipse ME600 vybaveném digitální kamerou Nikon DXM1200F.

Následně byly nábrusy vakuově napařeny uhlíkovou vrstvou o tloušťce 30 nm a studovány na elektronové mikrosondě Cameca SX-100 (Národní muzeum, Praha). Na přístroji byly pořízeny snímky ve zpětně odražených elektronech (BSE), provedena identifikace jednotlivých fází pomocí energiově disperzních spekter (EDS) a kvantitativně měřeno chemické složení vybraných fází ve vlnově disperzním modu (WDS). Měření probíhalo při urychlovacím napětí 15 kV, proudu svazku 20 nA (REY *karbonát*), či 5 nA (*Ca, Mg karbonáty*) a průměru elektronového svazku 0,7 μm (*REY karbonát*), respektive 5 μm (*Ca, Mg karbonáty*). V *Ca,*

Tab. 1: Přehled dosud známých výskytů minerálů yttria a prvků vzácných zemin na hydrotermálních žilách v rámci moravsko-slezského kulmu.
Tab. 1: Overview of known occurrences of REE+Y minerals at hydrothermal veins in the Moravo-Silesian Culm.

Lokalita	Minerál	Stáří mineralizace	Reference
Hlubočky – Zlatý důl	synchyzit-(Ce), synchyzit-(Y), hydroxylsynchyzit-(Y), florencit-(Ce), xenotim-(Y)	povariské	Dolníček (2010), Kotlánová et al. (2016)
Rozstání – Baldovec	rabdofán-(Ce)	variské	Krmíček et al. (2005)
Domašov nad Bystřicí	calkinsit-(Ce)	povariské	Zimák, Novotný (2002)
Podhůra	monazit-(Ce)	variské	Zimák, Novotný (2002)
Podhůra	xenotim-(Y)	povariské	Dolníček et al. (2024a)
Luleč	synchyzit-(Ce)	povariské	Krmíček et al. (2005)
Mladecko	rabdofán-(Ce)	variské	Zimák, Novotný (2002)



Obr. 2: Makroskopický vzhled studovaných vzorků z Hranic. a – páskovaná stavba žíly, horní část je složena z kalcitu, dolomitu a křemene, spodní partie je tvořena velmi hrubozrnným kalcitem s ojedinělým chalkopyritem (šipka). Šířka vzorku 9,5 cm. b – hnízda hnědého karbonátu z dolomitové skupiny v asociaci s bílým kalcitem. Šířka vzorku 9 cm. Snímky L. Vrtiška.

Fig. 2: Macroscopic appearance of the studied samples from Hranice. a – the banded fabric of the vein, the upper part is composed of calcite, dolomite and quartz, the lower one is built by very coarse-grained calcite with rare chalcopyrite (arrow). The sample width is 9.5 cm. b – nests of brown dolomite-group carbonate in association with white calcite. The sample width is 9 cm. Photo courtesy L. Vrtiška.

Mg karbonátech byly měřeny obsahy Al, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Si, Sr a Zn a v *REY karbonátu* Al, As, Ba, Bi, Ca, Ce, Cl, Cu, Dy, Eu, Er, F, Fe, Gd, Hf, Ho, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, P, Pb, Pr, S, Sc, Si, Sm, Sr, Tb, Th, Ti, Tm, U, V, W, Y, Yb a Zr. Při analýzách byly použity následující standardy a analytické čáry: albit (Na*Kα*), almandin (Al*Kα*, Fe*Kα*), apatit (P*Kα*), baryt (Ba*Lα*), Bi (Bi*Mα*), celestin (S*Kα*, Sr*Lβ*), $CePO_4$ (Ce*Lα*), diopsid (Mg*Kα*), $DyPO_4$ (Dy*Lβ*), $ErPO_4$ (Er*Lα*), $EuPO_4$ (Eu*Lα*), $GdPO_4$ (Gd*Lα*), halit (Cl*Kα*), hematit (Fe*Kα*), Hf (Hf*Mα*), $HoPO_4$ (Ho*Lβ*), chalkopyrit (Cu*Kα*), klinoklas (As*Lα*), $LaPO_4$ (La*Lα*), LiF (F*Kα*), $LuPO_4$ (Lu*Lα*), $NdPO_4$ (Nd*Lβ*), Ni (Ni*Kα*), $PrPO_4$ (Pr*Lβ*), rodonit (Mn*Kα*), sanidin (K*Kα*, Si*Kα*, Al*Kα*), $ScVO_4$ (Sc*Kα*), scheelit (W*Lα*), $SmPO_4$ (Sm*Lα*), $TbPO_4$ (Tb*Lα*), Th (Th*Mα*), TiO_2 (Ti*Kα*), $TmPO_4$ (Tm*Lα*), UO_2 (U*Mα*), V (V*Kα*), vanadinit (Pb*Mα*), wollastonit (Ca*Kα*, Si*Kα*), $YbPO_4$ (Yb*Lα*), YVO_4 (Y*Lα*), zinkit (Zn*Kα*), zirkon (Zr*Lα*). Měřící časy na píku se pohybovaly mezi 10 a 30 s, měřící čas každého pozadí trval polovinu času měření na píku. Načtená data byla přepočítána na obsahy prvků vyjádřené v hm. %, s použitím standardní PAP korekce (Pouchou a Pichoir 1985). Data byla automaticky korigována na overlapy P-Ca, F-Ce, Pb-Y, Gd-La, Gd-Ce, Ba-Pr, La-Nd, Eu-Pr, Tm-Sm, Er-Tb a Bi-Ce a exportována s automatickým dopočtem obsahů CO_2 do 100 hm. % (korekce kvantifikace obsahů naměřených prvků na matrix). Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou uvedeny v tabulkách minerálních analýz, byly ve všech případech pod mezí stanovitelnosti (obvykle mezi 0,05 a 0,1 hm. %, v případě F a těžších prvků vzácných zemin kolem 0,2 hm. %). Normalizace obsahů prvků vzácných zemin byla provedena na C1 chondrit s využitím dat Anderse a Grevesseho (1989). Výpočet číselné hodnoty Ce a Eu anomálií byl proveden podle vztahů McLennana (1989), číselná velikost tetrádového efektu podle vzorce Moneckeho et al. (2002).

Výsledky

Hydroxylsynchyzit-(Ce) byl zjištěn v jednom vzorku odebraném z polyfázové hydrotermální žíly, jejíž úlomky byly nalezeny pod sv. stěnou nejnižší těžené etáže lomu cementárny Hranice. Žíla má mocnost asi 20 cm a je tvořena subparalelními pásky až několikacentimetrové mocnosti s rozdílnou zrnitostí karbonátu (obr. 2a). Makroskopicky je žíla tvořena zejména bílým hrubě štěpným masivním kalcitem bez dutin, ojediněle byla zaznamenána i přítomnost drobných krystalů obecného křemene do 2 mm velikosti a okrově zbarveného drobnozrnného karbonátu z dolomitové skupiny (obr. 2b). Zcela sporadicky byl zaznamenán i výskyt zrn chalkopyritu o velikosti až 3 mm, vázaných na pásek hrubě štěpného kalcitu (obr. 2a).

Detailní studium nábrusů z této mineralizace na elektronové mikrosondě potvrdilo přítomnost všech makroskopicky zaznamenaných minerálních fází a navíc i pyritu a hydroxylsynchyzitu-(Ce). Kalcit je v obraze BSE vždy nezonální. Provedené WDS analýzy (tab. 2) ukázaly dva kompoziční typy kalcitu. Starší kalcit, z pásku přiléhající k okolní hornině, je chemicky zcela čistý (Cal_{100}), zatímco kalcit z mladších partií s dolomitem či chalkopyritem a hydroxylsynchyzitem-(Ce) má zvýšené obsahy Mn (0,2–2,4 mol. % Rdc) a/nebo Fe (0,2–0,8 mol. % Sid). Hořčík je v kalcitech vždy pod mezí stanovitelnosti. Karbonát z dolomitové skupiny byl zjištěn jen v jednom pásku, složeném dále i z kalcitu a křemene (obr. 3a–c). Ani karbonát z dolomitové skupiny není v BSE obraze zonální (obr. 3a–c), což potvrdily i bodové WDS analýzy (tab. 3), vykazující jen velmi malou variabilitu jeho chemismu ($Dol_{65-75}Ank_{21-31}Ktn_{2-6}$; obr. 4). Výskyt křemene je vázán zejména na rozhraní žíly a okolní horniny, případně hranice karbonátových pásků. V mikroměřítku proniká podél intergranulár mezi zrny obou hlavních karbonátů (obr. 3a–c). V případě kontaktu s okolní horninou charakteristicky „poikiliticky" uzavírá hostitelský kalcit (obr. 3d, e). Oba zjištěné sulfidické minerály, chalkopyrit a pyrit, jsou velmi vzácné. Zatímco výskyt chalkopyritu je omezen jen na pásek hrubozrnného kalcitu s inkluzemi hydroxylsynchyzitu (obr. 2a), drobná (max. 0,2 mm velká) automorfní až xenomorfní zrna pyritu jsou přítomna i v dalších partiích žíly (obr. 3e). V BSE obraze jsou oba sulfidy homogenní a v jejich EDS spektrech nebyly zjištěny žádné příměsi, kvantitativní WDS analýzy proto nebyly provedeny.

Hydroxylsynchyzit-(Ce) byl zjištěn jen v pásku bílého hrubozrnného kalcitu se zvýšenými obsahy Fe a Mn a s vtroušeným chalkopyritem a pyritem (obr. 2a). Minerál

Tab. 2: Příklady chemického složení staršího a mladšího kalcitu ze studované mineralizace. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty apfu přepočteny na bázi 1 kationtu na vzorcovou jednotku, obsahy koncových členů v mol. %. b. d. – pod mezí stanovitelnosti. Obsahy CO_2 jsou dopočteny ze stechiometrie.
Tab. 2: Examples of chemical composition of older and later calcite from the studied mineralization. Contents of oxides in wt. %, apfu values are calculated on the basis of 1 cation per formula unit, contents of endmembers in mol. %. b. d. – below detection limit. The CO_2 contents are calculated from stoichiometry.

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Pozice	starší	starší	mladší	mladší	mladší	mladší	mladší	mladší	mladší	mladší	mladší	mladší	mladší
CaO	55,63	55,89	55,73	56,40	57,86	57,24	57,26	57,66	55,07	55,40	55,92	55,94	54,13
MnO	b. d.	b. d.	0,64	1,07	b. d.	0,20	0,22	0,35	0,44	0,56	0,78	0,97	1,69
FeO	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.	0,06	0,30	0,26	0,18	0,17	0,08	b. d.	0,42	0,60
CO_2^{calc}	43,66	43,86	44,13	44,92	45,44	45,23	45,23	45,58	43,59	43,87	44,37	44,76	43,90
Celkem	99,29	99,75	100,50	102,39	103,36	102,97	102,97	103,77	99,27	99,91	101,07	102,09	100,32
Ca	1,000	1,000	0,991	0,985	0,999	0,993	0,993	0,993	0,991	0,991	0,989	0,981	0,968
Mn	b. d.	b. d.	0,009	0,015	b. d.	0,003	0,003	0,005	0,006	0,008	0,011	0,013	0,024
Fe	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.	0,001	0,004	0,004	0,002	0,002	0,001	b. d.	0,006	0,008
Celkem	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Cal	100,0	100,0	99,1	98,5	99,9	99,3	99,3	99,3	99,1	99,1	98,9	98,1	96,8
Rdc	0,0	0,0	0,9	1,5	0,0	0,3	0,3	0,5	0,6	0,8	1,1	1,3	2,4
Sid	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,4	0,4	0,2	0,2	0,1	0,0	0,6	0,8

vytváří mikroskopické inkluze (velikost do 10 μm) víceméně izometrického tvaru s xenomorfním omezením. Inkluze hydroxylsynchyzitu-(Ce) jsou v hostitelském kalcitu rozmístěny buď jednotlivě nebo v málo početných shlucích (obr. 3b, c, f). Výskyt tohoto minerálu je velmi lokální, jeho výskyt byl zaznamenán jen v jediném nábrusu. Bodové WDS analýzy (tab. 4) ukázaly poměr Ca/(Ca+REY) mezi 0,49 a 0,53, jen minimální odchylky od ideální hodnoty (0,5) signalizují dobrou kvalitu získaných analýz, „neznečištěných" hostitelským kalcitem. V rámci REY dominuje vždy Ce, a dále byl zjištěn jen nízký obsah F (0,14–0,29 apfu; báze přepočtu 2 kationty kovů na vzorcovou jednotku; tab. 4). Klasifikačně (obr. 5) jde tedy vždy o (IMA dosud formálně neuznaný) *hydroxylsynchyzit-(Ce)* ve smyslu Uhera et al. (2015). Uhlík je ve většině analýz nepatrně zastupován P (max. 0,03 apfu). Chondritem normalizované distribuce REE (obr. 6a) vykazují pokles od La k Er, přerušený pozitivní Eu anomálií ($Eu/Eu^* = 1,53–2,14$). Ce anomálie je slabě negativní nebo chybí ($Ce/Ce^* = 0,84–0,97$), stejně jako chybí tetrádový efekt v 1. tetrádě ($TE_1 = 0,91–1,02$). Stupeň frakcionace REE je nízký ($La_{CN}/Sm_{CN} = 1,51–2,49$).

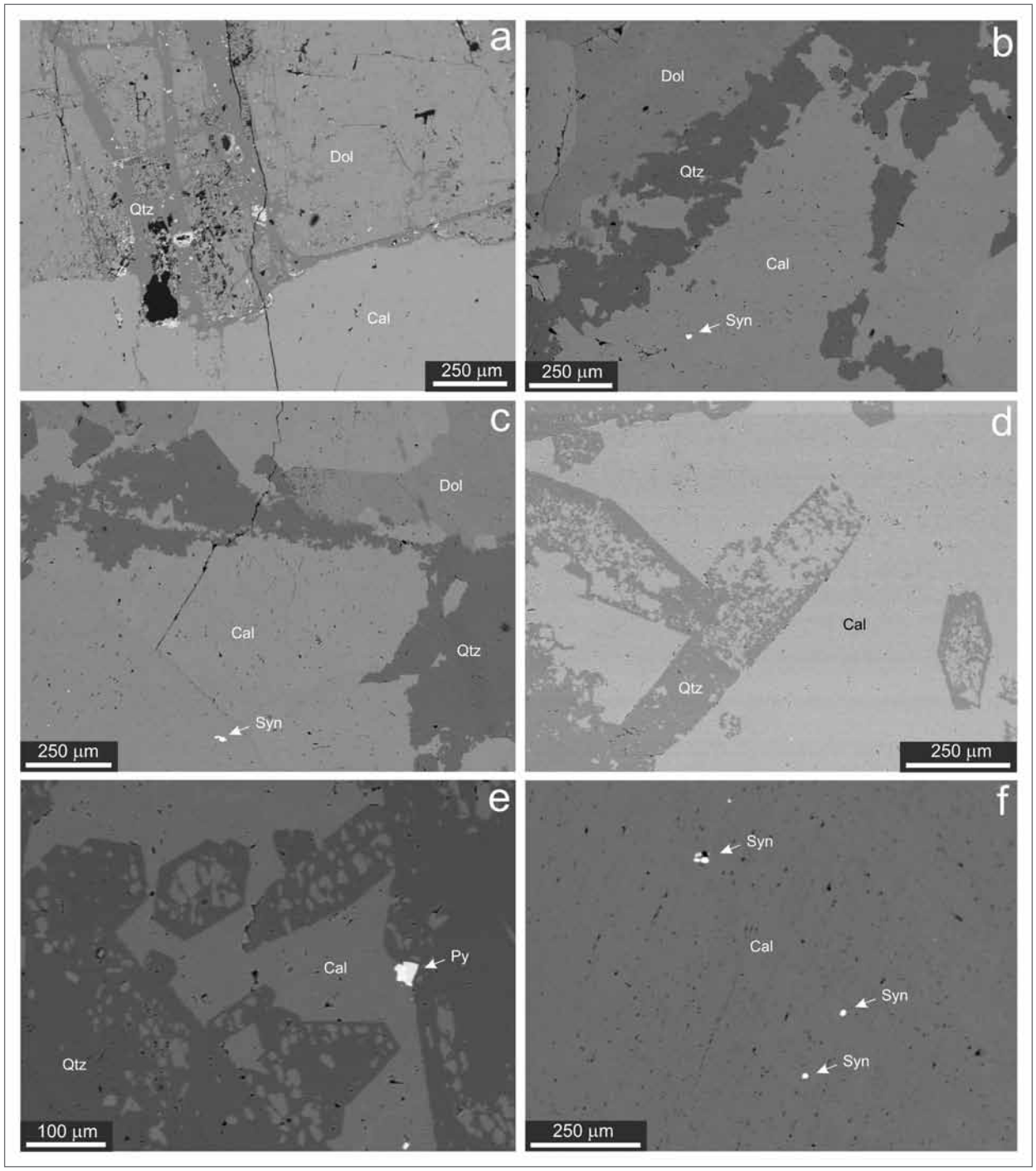
Diskuze

V oblasti moravskoslezského paleozoika byl výskyt minerálů ze skupiny synchyzitu na hydrotermálních žilách zaznamenán dosud pouze na dvou lokalitách: v lomu v Lulči u Vyškova (Krmíček et al. 2005) a na bývalém žilném Cu-Pb-Zn rudním ložisku Zlatý důl u Hluboček (Kotlánová et al. 2016). Klasifikačně šlo v Lulči o synchyzit-(Ce), zatímco ve Zlatém dole většinou o synchyzit-(Y) a ojediněle i synchyzit-(Ce) a hydroxylsynchyzit-(Y) (obr. 5). Obě lokality jsou situovány v kulmských klastikách a v obou případech byl výskyt minerálů ze skupiny synchyzitu zaznamenán v povariských mineralizacích. Minerální asociace kalcit+sfalerit charakterizuje vzorek z Lulče (Krmíček et al. 2005), asociace dolomit-ankerit+křemen+chalkopyrit+galenit+sfalerit+anatas+minerály crandallitové skupiny pak mineralizaci ze Zlatého dolu (Kotlánová et al. 2016). Porovnání základních kompozičních parametrů minerálů ze skupiny synchyzitu je pro nový nález z Hranic a obě zmiňované srovnávací lokality sumarizováno v tabulce 5. Pro srovnání jsou v tabulce 5 uvedeny i tytéž parametry pro hostitelské horniny.

Vrstevnatá struktura synchyzitu (Meng et al. 2002) je schopna pojmout jak relativně velké LREE ionty, tak relativně malé ionty HREE a Y (Förster 2001; Krmíček et al. 2005; Kotlánová et al. 2016) a může tak vykazovat mnohem menší míru frakcionace REY mezi matečným hydrotermálním roztokem a z něj krystalizujícím synchyzitem. To je rozdíl oproti např. monazitu a xenotimu, které při krystalizaci obvykle významně preferují buď lehké REE (monazit), nebo střední až těžké REE

Tab. 3: Příklady chemického složení karbonátu z dolomitové skupiny ze studované mineralizace. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty apfu přepočteny na bázi 2 kationtů na vzorcovou jednotku, obsahy koncových členů v mol. %. Obsahy CO_2 jsou dopočteny ze stechiometrie.
Tab. 3: Examples of chemical composition of dolomite-group carbonate from the studied mineralization. Contents of oxides in wt. %, apfu values are calculated on the basis of 2 cations per formula unit, contents of endmembers in mol. %. The CO_2 contents are calculated from stoichiometry.

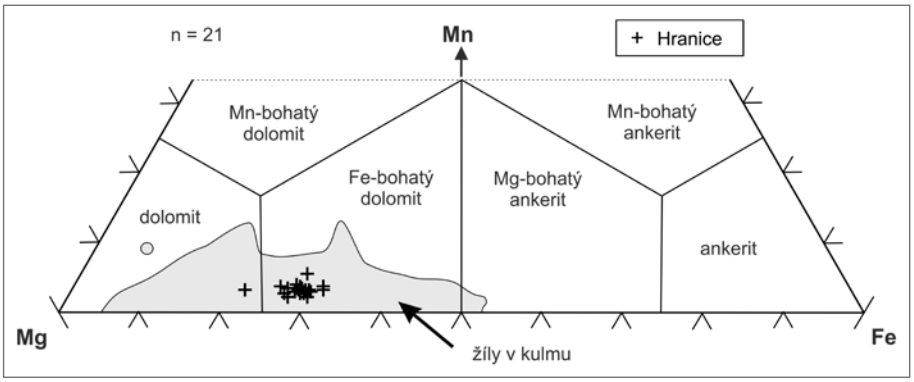
An. č.	1	2	3	4	5	6
CaO	30,19	28,36	29,28	28,97	29,69	28,94
MgO	14,92	15,25	14,22	14,15	13,57	13,42
MnO	1,21	1,53	1,12	0,88	2,00	1,40
FeO	7,41	9,70	10,00	10,80	10,05	11,21
CO_2^{calc}	45,27	45,79	45,32	45,35	45,51	45,10
Celkem	99,01	100,63	99,94	100,16	100,82	100,07
Ca	1,047	0,972	1,014	1,003	1,024	1,007
Mg	0,720	0,727	0,685	0,681	0,651	0,650
Mn	0,033	0,041	0,031	0,024	0,055	0,039
Fe	0,200	0,260	0,270	0,292	0,270	0,305
Celkem	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Dol	75,5	70,7	69,5	68,3	66,7	65,4
Ktn	3,5	4,0	3,1	2,4	5,6	3,9
Ank	21,0	25,2	27,4	29,3	27,7	30,7



Obr. 3: Minerální asociace a stavba studované žíly na BSE snímcích. a – proniky křemene (Qtz) podél intergranulár zrn kalcitu (Cal) a dolomitu (Dol). b, c – výskyt jednotlivých inkluzí minerálu ze synchyzitové skupiny (Syn) v kalcitu v těsném sousedství pásku tvořeného kalcitem, dolomitem a křemenem. d, e – poikilitické uzavírání kalcitu v křemeni na okraji žíly. Py – pyrit, f – shluk zrn minerálu ze synchyzitové skupiny v kalcitu.

Fig. 3: Mineral assemblage and fabric of the studied vein in BSE images. a – quartz (Qtz) penetrating along grain boundaries of calcite (Cal) and dolomite (Dol). b, c – the occurrence of individual inclusions of synchysite-group mineral (Syn) in calcite in the neighbourhood of a band formed by calcite, dolomite and quartz. d, e – poikilitic inclusions of calcite hosted by quartz at the vein margin. Py – pyrite, f – a group of grains of synchysite-group mineral in calcite.

(xenotim). Distribuce REE minerálů ze skupiny synchyzitu tak mohou lépe odrážet charakteristiku zdroje REE než zmiňované dva fosfáty. Zjištěný poměr La_{CN}/Sm_{CN} hydroxylsynchyzitu z Hranic (1,51–2,49) neodpovídá poměru La_{CN}/Sm_{CN} vápenců moravskoslezského paleozoika včetně karbonátů z hranického lomu (2,81–3,14; n = 3, nepubl. data). S výjimkou jediné analýzy ze Zlatého dolu (La_{CN}/Sm_{CN} = 3,41) lze tentýž nesoulad konstatovat i pro obě srovnávané lokality synchyzitů z kulmu (Zlatý důl: 0,59–0,83; Luleč: 4,78–6,20) a hostitelská siliciklastika kulmu (La_{CN}/Sm_{CN} = 3,00–3,71; n = 5, nepubl. data). Z toho je zřejmé, že jednoduchým porovnáním prvkových

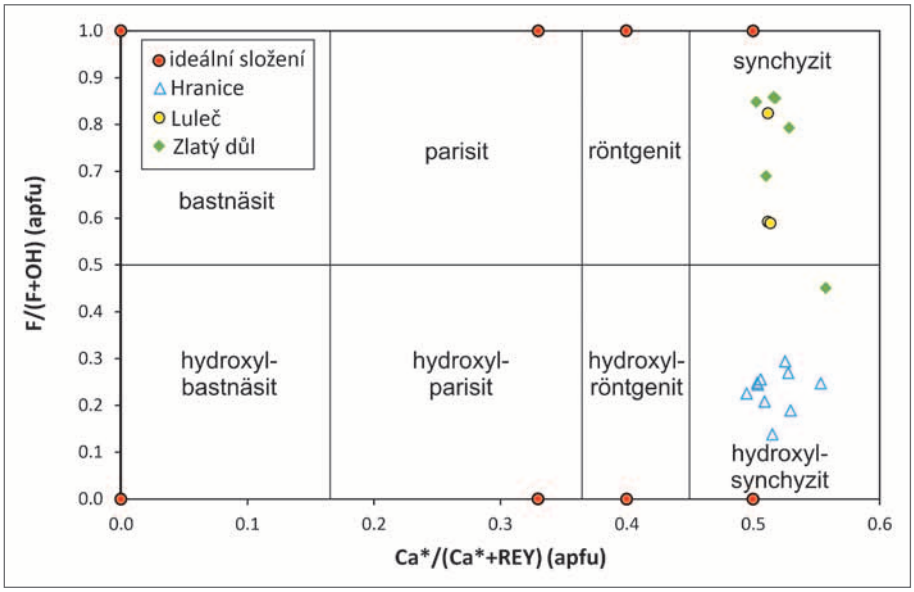


Obr. 4: Variace chemismu karbonátů z dolomitové skupiny z Hranic v klasifikačním diagramu Trdličky a Hoffmana (1975). Srovnávací data pro hydrotermální žíly z kulmu jsou převzata ze Zimáka et al. (2002), Kučery (2009), Kotlánové (2015) a Dolníčka et al. (2024a).
Fig. 4: Variations in composition of the dolomite-group carbonate from Hranice in a classification scheme by Trdlička and Hoffman (1975). The comparative data for hydrothermal veins hosted by the Culmian siliciclastics are taken from Zimák et al. (2002), Kučera (2009), Kotlánová (2015) and Dolníček et al. (2024a).

poměrů synchyzitu a hostitelské horniny nelze doložit zdroj REE pro tvorbu hydrotermálního synchyzitu v okolních horninách. Příčina odlišností může být v dané situaci trojí: 1) pokud matečné roztoky migrovaly na delší vzdálenost, REE do nich mohly být louhovány z různých litotypů, jimiž fluida prostupovala, a charakteristika REE z fluida vyloučeného minerálu pak může být nezávislá na REE charakteristice bočních hornin mineralizace; 2) REE mohly být z hornin louhovány do fluid selektivně, tj. pouze z určitých (aktuálně alterovaných) minerálních fází (jiná spektra REE mají monazity, jiná xenotimy, jiná apatity, jiná granáty, apod…, srov. též Krmíček et al. 2005); a/nebo 3) došlo k frakcionaci REE během předchozí etapy vývoje matečných hydrotermálních fluid (např. krystalizace xenotimu způsobí ochuzení reziduálního roztoku o středně těžké a těžké REE a naopak jeho relativní obohacení na lehké REE).

Zároveň můžeme konstatovat jen velmi omezené variace poměrů La_{CN}/Sm_{CN} synchyzitů na jednotlivých lokalitách, dokumentované i nepatrnou variabilitou chondritem normalizovaných distribucí REE (obr. 6). To svědčí o zanedbatelné frakcionaci REE mezi hydrotermálním roztokem a krystalizující minerální fází. Z toho lze usuzovat na nízký obsah silných REE-komplexujících ligandů (fluoridy, karbonáty, hydroxidy; Wood 1990; Bau a Möller 1992; Migdisov a Williams-Jones 2014) v roztocích a dominantní roli slabých ligandů (např. chloridy, sírany, bikarbonáty; Wood 1990; Migdisov a Williams-Jones 2016). Zároveň to svědčí o geochemické otevřenosti hydrotermálního systému v místě krystalizace (roztok se v okolí rostoucího REE-minerálu vyměňoval).

Odlišnosti pozorované v charakteru Eu anomálie na všech srovnávacích lokalitách (tab. 4, obr. 6) jsou pochopitelné, neboť oxidační stav (a následně i chování) Eu je ve vodných roztocích významně ovlivňován změnami teploty či oxidačně-redukčního potenciálu hydrotermálního roztoku (např. Sverjensky 1989; Bau a Möller 1992). Stálá pozitivní Eu anomálie hydroxylsynchyzitu z Hranic může dokumentovat zvýšení Eh hydrotermálního roztoku, jenž měl v předchozí fázi vývoje výrazně redukční charakter (Bau 1991; Bau a Möller 1992; Lee et al. 2003; Tvrdý et al. 2021). Vzhledem k chybějící negativní Ce anomálii však nešlo o nárůst do vysoce oxidačních podmínek. S tím je zcela v souladu i pozorovaná minerální asociace tvořená bílým kalcitem s izomorfní příměsí Fe a Mn, s přítomností sulfidů, a naopak absencí hematitu, goethitu či jiných fází s obsahem Fe^{3+} (srov. Dolníček et al. 2024b).



Obr. 5: Projekce analýz hydroxylsynchyzitu-(Ce) z Hranic v diagramu Ca*/(Ca*+REY) versus F/(F+OH). Ca* zahrnuje všechny dvojvalentní kationty kovů. Klasifikační hranice respektují IMA-platné 50% pravidlo. Srovnávací data z Lulče a Zlatého dolu jsou převzata z prací Krmíčka et al. (2005) a Kotlánové et al. (2016).
Fig. 5: A projection of compositions of hydroxylsynchysite-(Ce) from Hranice in a Ca*/(Ca*+REY) versus F/(F+OH) plot. The Ca* involves all divalent metallic cations. The classification boundaries follow the IMA-valid 50% rule. The comparative data from Luleč and Zlatý důl are taken from Krmíček et al. (2005) and Kotlánová et al. (2016), respectively.

Tab. 4: Chemické složení hydroxylsynchyzitu-(Ce) ze studované mineralizace. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty apfu přepočteny na bázi 2 kationtů kovů na vzorcovou jednotku. b. d. – pod mezí stanovitelnosti. Obsahy CO_2 a H_2O jsou dopočteny ze stechiometrie.
Tab. 4: Chemical composition of hydroxylsynchysite-(Ce) from the studied mineralization. Contents of oxides in wt. %, apfu values are calculated on the basis of 2 metallic cations per formula unit. b. d. – below detection limit. The CO_2 and H_2O contents are calculated from stoichiometry.

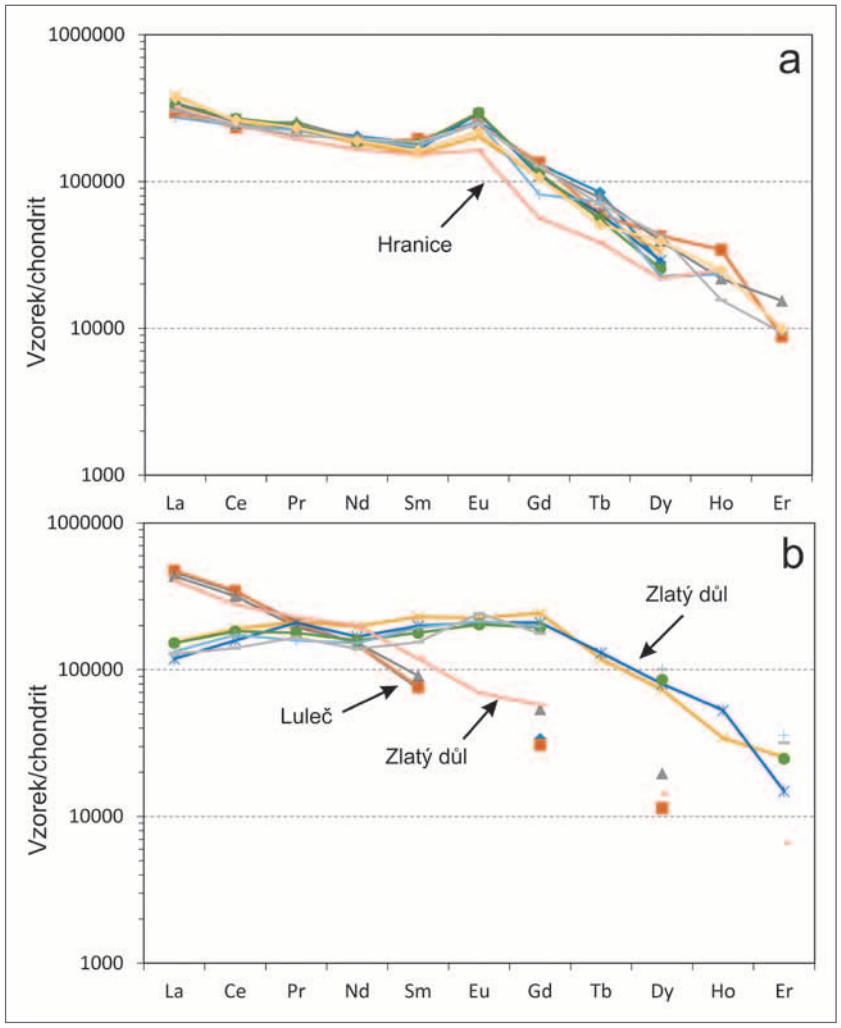
An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
P_2O_5	0,37	0,45	0,29	b. d.	0,41	0,41	0,62	0,37	0,37	0,61
CO_2^{calc}	29,01	29,13	29,42	28,60	29,24	28,33	27,12	27,96	28,99	28,84
Y_2O_3	3,11	4,11	4,50	3,53	4,07	3,30	3,36	3,31	4,39	4,40
La_2O_3	8,50	8,13	9,53	10,53	9,30	9,15	7,53	8,96	8,45	10,27
Ce_2O_3	17,39	16,45	17,51	18,32	18,95	18,94	17,02	17,20	17,06	18,60
Pr_2O_3	2,39	2,35	2,65	2,32	2,38	2,52	2,33	2,02	2,14	2,43
Nd_2O_3	10,72	9,93	10,25	9,67	10,07	9,90	10,17	8,71	10,35	9,96
Sm_2O_3	3,14	3,32	3,02	2,62	2,82	3,07	2,97	2,60	3,20	2,78
Eu_2O_3	1,67	1,60	1,62	1,31	1,89	1,91	1,66	1,06	1,60	1,42
Gd_2O_3	2,99	3,05	2,81	2,43	2,48	2,60	1,86	1,28	2,89	2,43
Tb_2O_3	0,35	0,25	0,32	0,24	0,25	0,23	0,30	0,16	0,29	0,21
Dy_2O_3	0,78	1,19	1,10	0,93	0,81	0,71	0,63	0,61	1,21	1,10
Ho_2O_3	b. d.	0,22	0,14	b. d.	b. d.	b. d.	0,15	0,16	0,10	0,16
Er_2O_3	b. d.	0,16	0,28	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.	0,17	0,18
CaO	19,65	19,84	18,99	18,43	19,12	18,32	18,40	19,87	19,18	18,41
H_2O^{calc}	2,18	2,43	2,28	2,18	2,39	2,19	1,99	2,16	2,57	2,31
F	1,70	1,20	1,56	1,58	1,33	1,53	1,75	1,50	0,87	1,42
Cl	0,03	0,03	0,03	b. d.	b. d.	0,03	b. d.	0,04	0,03	0,03
O=F+Cl	-0,72	-0,51	-0,66	-0,67	-0,56	-0,65	-0,74	-0,64	-0,37	-0,60
Celkem	103,26	103,33	105,64	102,02	104,95	102,49	97,12	97,33	103,49	104,96
P	0,016	0,019	0,012	b. d.	0,017	0,018	0,028	0,016	0,016	0,026
C	1,984	1,981	1,988	2,000	1,983	1,982	1,972	1,984	1,984	1,974
Subtot.	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Y	0,083	0,109	0,119	0,096	0,108	0,090	0,095	0,092	0,117	0,117
La	0,157	0,149	0,174	0,199	0,170	0,173	0,148	0,172	0,156	0,190
Ce	0,319	0,300	0,317	0,344	0,345	0,355	0,332	0,327	0,313	0,341
Pr	0,044	0,043	0,048	0,043	0,043	0,047	0,045	0,038	0,039	0,044
Nd	0,192	0,177	0,181	0,177	0,179	0,181	0,193	0,162	0,185	0,178
Sm	0,054	0,057	0,051	0,046	0,048	0,054	0,055	0,047	0,055	0,048
Eu	0,029	0,027	0,027	0,023	0,032	0,033	0,030	0,019	0,027	0,024
Gd	0,050	0,050	0,046	0,041	0,041	0,044	0,033	0,022	0,048	0,040
Tb	0,006	0,004	0,005	0,004	0,004	0,004	0,005	0,003	0,005	0,003
Dy	0,013	0,019	0,018	0,015	0,013	0,012	0,011	0,010	0,020	0,018
Ho	b. d.	0,003	0,002	b. d.	b. d.	b. d.	0,003	0,003	0,002	0,003
Er	b. d.	0,003	0,004	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.	0,003	0,003
Ca	1,055	1,059	1,007	1,011	1,018	1,006	1,050	1,106	1,030	0,989
Subtot.	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
OH	0,729	0,808	0,753	0,745	0,792	0,749	0,707	0,749	0,859	0,773
F	0,269	0,189	0,244	0,256	0,209	0,248	0,295	0,247	0,138	0,225
Cl	0,003	0,003	0,003	b. d.	b. d.	0,003	b. d.	0,004	0,003	0,003
Subtot.	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
La_{CN}/Sm_{CN}	1,67	1,51	1,95	2,49	2,04	1,84	1,57	2,13	1,63	2,28
TE_1	0,95	0,97	0,97	0,91	0,98	1,02	1,01	0,94	0,91	0,93
Ce/Ce*	0,93	0,90	0,84	0,89	0,97	0,95	0,97	0,97	0,96	0,89
Eu/Eu*	1,65	1,53	1,69	1,58	2,17	2,05	2,14	1,76	1,60	1,66

Novější práce zdůrazňují roli fluoridových iontů jako tzv. depozičního aniontu při krystalizaci F-obsahujících REE minerálů (např. Migdisov a Williams-Jones 2016). V tomto konceptu nejsou fluoridové ionty součástí fluida nesoucího REE, ale jsou součástí jiného fluida. Smíšení obou roztoků pak iniciuje krystalizaci REE minerálu. Tento model by v zájmové oblasti velmi dobře objasňoval lokálnost výskytu minerálů skupiny synchyzitu na hydrotermálních žilách.

Minerální složení žil ze všech tří diskutovaných lokalit obsahujících minerály ze synchyzitové skupiny nasvědčuje, že jde o povariské mineralizace. Vznik povariských žil byl v oblasti moravskoslezského paleozoika charakterizován cirkulací vysoce koncentrovaných chloridových roztoků (solanek) v otevřených trhlinách a extenzních zlomech za teplot do cca 150 °C. Tyto roztoky mohly migrovat na značné vzdálenosti a příčinou krystalizace hydrotermálních minerálů bylo často mísení s méně mineralizovanými vodami, v řadě případů šlo o lokální srážkovou vodu (např. Slobodník a Dolníček 2001; Dolníček et al. 2003, 2008; Kučera 2009; Kučera et al. 2009; Kotlánová 2015). Parametry nerostotvorného prostředí interpretované z chemického složení hydrotermálních minerálů tak velmi dobře odpovídají charakteristikám odvozených dřívějšími výzkumy s využitím jiných metod.

Závěr

V lomu cementárny Hranice byl v prostředí vápenců zjištěn výskyt minerálu synchyzitové skupiny na hydrotermální žíle, tvořené dvěma chemicky odlišnými generacemi kalcitu ($Cal_{97-100}Rdc_{0-2}Sid_{0-1}$), Fe-bohatým dolomitem ($Dol_{65-75}Ank_{21-31}Ktn_{2-6}$), křemenem, pyritem a chalkopyritem. Minerál tvoří mikroskopické inkluze v Fe, Mn-obohaceném kalcitu asociovaném s pyritem a chalkopyritem. V rámci REY dominuje vždy Ce a obsah F je nízký (0,14–0,29 apfu), klasifikačně jde tedy o hydroxylsynchyzit-(Ce). Chondritem normalizované distribuce REE vykazují pokles od La k Er a zřetelnou pozitivní Eu anomálii. Poměr La_{CN}/Sm_{CN} minerálu (1,51–2,49) neodpovídá poměru La_{CN}/Sm_{CN} hostitelských vápenců (2,81–3,14). Stejně tak většinou



Obr. 6: Chondritem normalizované distribuce REE v minerálech synchyzitové skupiny a) z Hranic (tato práce) a b) z Lulče (Krmíček et al. 2005) a Zlatého dolu (Kotlánová et al. 2016).
Fig. 6: Chondrite-normalized REE distribution patterns of synchysite-group minerals a) from Hranice (this work) and b) from Luleč (Krmíček et al. 2005) and Zlatý důl (Kotlánová et al. 2016).

Tab. 5: Porovnání základních kompozičních parametrů minerálů synchyzitové skupiny (Syn) a hostitelských hornin z diskutovaných lokalit v rámci moravskoslezského paleozoika (MSP).
Tab. 5: Comparison of principal compositional parameters of synchysite-group minerals (Syn) and host rocks from discussed sites in the Moravo-Silesian Palaeozoic (MSP).

Lokalita	Matrice	La_{CN}/Sm_{CN}	Ce/Ce*	Eu/Eu*	Reference
Hranice	Syn	1,5–2,5	0,8–1,0	1,5–2,1	tato práce
různé*	vápence MSP	2,8–3,1	0,5–1,1	0,5–1,6	nepubl. data
Luleč	Syn	4,5–6,2	1,1	nest.	Krmíček et al. (2005)
Zlatý důl	Syn	0,6–3,4	0,9–1,2	0,8–1,5	Kotlánová et al. (2016)
různé**	klastika kulmu	3,0–3,7	0,9–1,1	0,5–0,7	nepubl. data

* lokality Hranice, Mokrá, vrt NT-1 v podloží hornoslezské pánve (localities Hranice, Mokrá, NT-1 borehole below the Upper Silesian Coal Basin)
** lokality Hlubočky – Zlatý důl, Opatovice, Hrabůvka, Hrubá Voda, Domašov n. Bystřicí (localities Hlubočky – Zlatý důl, Opatovice, Hrabůvka, Hrubá Voda, Domašov n. Bystřicí)

neodpovídají La_{CN}/Sm_{CN} dalších dvou výskytů synchyzitů v oblasti moravskoslezského paleozoika a jejich hostitelských kulmských siliciklastických hornin. Zdroj REY se tedy nedá jen na základě stanoveného prvkového poměru určit. Frakcionace REE byla na všech diskutovaných lokalitách při krystalizaci synchyzitů většinou malá (úzký rozsah poměrů La_{CN}/Sm_{CN}), což svědčí pro nízký obsah silných REE-komplexujících ligandů (fluoridy, karbonáty, hydroxidy) v roztocích a dominantní roli slabých ligandů (např. chloridy, sírany, hydrogenuhličitany). Pozitivní Eu anomálie poukazuje na zvýšení redox potenciálu fluid (a s ním spojenou oxidaci Eu^{2+} na Eu^{3+}), avšak nárůst Eh nebyl až do vysoce oxidačních podmínek (absence Ce anomálie). Fluoridové ionty mohly působit jako lokální tzv. depoziční aniont, umožňující vysrážení REE do minerální fáze. Uvedené parametry (daleko migrující chloridové roztoky, otevřený systém, lokální míchání solanek s jinými typy fluid) velmi dobře reflektují charakteristiky hydrotermálních systémů povariských mineralizací. Na příslušnost k tomuto typu mineralizace jednoznačně ukazuje na všech diskutovaných lokalitách i minerální složení žil.

Poděkování
Autoři děkují Ing. Z. Masaříkovi (Cement Hranice, a.s.) za umožnění terénního výzkumu a odběru vzorků v lomu a L. Vrtiškovi (Národní muzeum Praha) za pořízení fotografií makrovzorků. Výzkum byl realizován za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2024-2028/1.I.b, 00023272). R. Škodovi (MU Brno) a anonymnímu recenzentovi jsme zavázáni za vstřícné recenzní posouzení rukopisu.

Literatura

Anders, E., Grevesse, N. (1989). Abundance of the elements: Meteoritic and solar. – Geochimica et Cosmochimica Acta, 53, 197–214. https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90286-X

Bau, M. (1991). Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance on the oxidation state of europium. – Chemical Geology, 93, 219–230. https://doi.org/10.1016/0009-2541(91)90115-8

Bau, M., Möller, P. (1992). Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite. – Mineralogy and Petrology, 45, 231–246. https://doi.org/10.1007/BF01163114

Dolníček, Z. (2010). Xenotim-(Y) z rudní žíly na lokalitě Zlatý důl u Hluboček (kulm Nízkého Jeseníku). – Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku v roce 2009, 17, 133–135.

Dolníček, Z., Zimák, J., Slobodník, M., Malý, K. (2003). Mineralogy and formation conditions of the four types of hydrothermal mineralization from the quarry in Hrubá Voda (Moravo-Silesian Culm). – Acta Universitas Palackianae Olomucensis, Facultas Rerum Naturalium, Geologica, 38, 7–22.

Dolníček, Z., Kropáč, K., Lehotský, T., Škoda, R., Jačková, I., 2008: Nové petrografické, mineralogické a paleontologické výzkumy v lomu Podhůra (kra Maleníku, moravskoslezský kulm). – Acta Musei Moraviae, Scientiae geologicae, 93, 91–112.

Dolníček, Z., Nepejchal, M., Ulmanová, J. (2019). Řepová u Mohelnice – mineralogicky nejpestřejší žilný rudní výskyt v moravskoslezském kulmu. – Bulletin Mineralogie Petrologie, 27, 1, 109–135.

Dolníček, Z., Krejčí Kotlánová, M., Koutňák, R., Ulmanová, J. (2024a). Mineralogická charakteristika Cu-mineralizace z lomu Podhůra u Lipníka nad Bečvou (moravskoslezský kulm, Česká republika). – Acta Musei Moraviae, Scientiae geologicae, 109, 1, 51–69.

Dolníček, Z., Sejkora, J., Škácha, P. (2024b). Hypogene alteration of base–metal mineralization at the Václav vein (Březové Hory deposit, Příbram, Czech Republic): The result of recurrent infiltration of oxidized fluids. – Minerals, 14, 10, 1038. https://doi.org/10.3390/min14101038

Dolníček, Z., Krejčí Kotlánová, M., Koutňák, R. (2025). Hydroxylsynchyzit-(Ce) z lomu cementárny Hranice – první výskyt REE minerálu na hydrotermálních žilách ve vápencích moravskoslezského paleozoika. – In: Kropáč, K., Lehotský, T., Jirásek, J., Hýlová. L., Šimíček, D. (eds.): Sborník abstraktů Paleozoikum 2025, 26, 11.

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, 4, 259–280. https://doi.org/10.1007/s007100170019

Kotlánová, M. (2015). Mineralogie a podmínky vzniku rudních žil z vybraných lokalit jihozápadní části nízkojesenického kulmu. – MS, diplomová práce, PřF UP Olomouc.

Kotlánová, M., Dolníček, Z., Kapusta, J. (2016). Minerály vzácných zemin na hydrotermálních polymetalických žilách z historického ložiska Zlatý důl u Hluboček – Mariánského Údolí (kulm Nízkého Jeseníku). – Bulletin Mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea, 24, 1, 70–79.

Krmíček, L., Sulovský, P., Halavínová, M. (2005). Výskyt minerálů vzácných zemin na hydrotermálních žilách Drahanské vrchoviny. – Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku v roce 2004, 12, 64–68.

Kučera, J. (2009). Povariské paleofluidní systémy v karbonských sedimentech Moravsko-slezského paleozoika. – MS, disertační práce, PřF MU Brno.

Kučera, J., Cempírek, J., Dolníček, Z., Muchez, P., Prochaska, W. (2009). Rare earth elements and yttrium geochemistry of dolomite from post-Variscan vein-type mineralization of the Nízký Jeseník and Upper Silesian Basins, Czech Republic. – Journal of Geochemical Exploration, 103, 69–79.

Lee, S. G., Lee, D. H., Kim, Y., Chae, B. G., Kim, W. Y., Woo, N. Ch. (2003). Rare earth elements as indicators of groundwater environment changes in a fractured rock system: evidence from fracture-filling calcite. – Applied Geochemistry, 18, 135–143. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00071-9

Meng, D., Wu, X., Han, Y., Meng, X. (2002). Polytypism and microstructures of the mixed-layer member B2S, CaCe3(CO3)4F3 in the bastnaesite-(Ce)–synchysite-(Ce) series. –Earth and Planetary Science Letters, 203, 3–4, 817–828.

Migdisov, A. A., Williams-Jones, A. E. (2014). Hydrothermal transport and deposition of the rare earth elements by fluorine-bearing aqueous liquids. – Mineralium Deposita, 49, 987–997. https://doi.org/10.1007/s00126-014-0554-z

Migdisov, A. A., Williams-Jones, A. E., Brugger, J., Caporuscio, F. A. (2016). Hydrothermal transport, deposition, and fractionation of the REE: Experimental data and thermodynamic calculations. – Chemical Geology, 439, 13–42. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.005

Monecke, T., Kempe, U., Monecke, J., Sala, M., Wolf, D. (2002). Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: a method of quantification with application to rock and mineral samples from granite-related rare metal deposits. – Geochimica et Cosmochimica Acta, 66, 1185–1196.

Slobodník, M., Dolníček, Z. (2001). Základní charakteristika fluid z hydrotermální mineralizace u Hrabůvky, Nízký Jeseník. – Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku v roce 2000, 52–54.

Sverjensky, D. A. (1984). Europium redox equilibria in aqueous solution. – Earth and Planetary Science Letters, 67, 70–78. https://doi.org/10.1016/0012-821X(84)90039-6

Trdlička, Z., Hoffman, V. (1975). Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung der Gangkarbonate von Kutná Hora (ČSSR). – Freiberger Forschungshefte, 6, 29–81.

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. https://doi.org/10.46861/bmp.29.297

Uher, P., Ondrejka, M., Bačík, P., Broska, I., Konečný, P. (2015). Britholite, monazite, REE-carbonates and calcite: products of hydrothermal alteration of allanite and apatite in A-type granite from Stupné, Western Carpathians, Slovakia. – Lithos, 236–237, 212–225.

Wood, S. A. (1990). The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium 2. Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapor pressure. – Chemical Geology, 88, 99–125. https://doi.org/10.1016/0009-2541(90)90106-H

Zimák, J., Novotný, P. (2002). Minerály vzácných zemin na hydrotermálních žilách v kulmu Nízkého Jeseníku a Oderských vrchů. – Časopis Slezského muzea Opava (A), 51, 179–182.

Zimák, J., Losos, Z., Novotný, P., Dobeš, P., Hladíková, J. (2002). Study of vein carbonates and notes to the genesis of the hydrothermal mineralization in the Moravo-Silesian Culm. – Journal of the Czech Geological Society, 47, 3–4, 111–122.