

**Masarykova Univerzita**

**Přírodovědecká fakulta**

**Ústav geologických věd**

**Role minerálů prvků vzácných zemin v granitickém  
prostředí**

habilitační práce

**Radek Škoda**

**Brno 2016**

# Bibliographic Entry

**Author:** Radek Škoda

**Title:** Role minerálů prvků vzácných zemin v granitickém prostředí  
Role of rare earth minerals in granitic environment

**Habilitation Field:** Geological Sciences

**Year:** 2016

**Number of pages:** 234

**Keywords:** rare earth elements, lanthanoides, yttrium, allanite, *REE-Nb-Ta-Ti* oxides, thalénite, pegmatite, electron microprobe

© Radek Škoda, Masaryk University, Brno, 2016

© Mineralogical Society of America

© Mineralogical Association of Canada

© Czech Geological Society

© The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland

© Elsevier, United Kingdom

© Springer, Germany

*Lanthanons ... These elements perplex us in our researches, baffle us in our speculations, and haunt us in our very dreams. They stretch like an unknown sea before us - mocking, mystifying and murmuring strange revelations and possibilities.*

Sir William Crookes (February 16, 1887)

### **Poděkování**

**Děkuji především rodině za trpělivost a podporu a také svým kolegům, se kterými jsem měl čest spolupracovat na problematice prvků vzácných zemin a jejich minerálů.**

## Abstrakt

Tato práce je zaměřena na chování prvků vzácných zemin (*REE*) v minerálech z granitického prostředí během různých geologických procesů. Soubor *REE* (lanthanoidy + yttrium) představuje jedinečnou skupinu prvků mající díky své elektronové konfiguraci velmi podobné vlastnosti. Vstup *REE* do minerálů je řízen mírou shody náboje a velikosti daného prvku s příslušným koordinačním polyedrem. Vzhledem k plynule se zmenšujícímu ionovému poloměru lanthanoidů (s rostoucím atomovým číslem), preferují minerály buď větší (*LREE*) nebo menší (*HREE*) lanthanoidy. Hlavními nositeli *REE* v horninách jsou monazit-(Ce), xenotim-(Y) a allanit-(Ce). Ve více frakcionovaných horninách, především v pegmatitech, se vyskytují i další *REE* minerály: *REE*-Nb-Ta-Ti oxidy, skupina gadolinitu, thalénit, yttrialit, keiviite, tveitit, fluocerit a další. Autor se zabývá popisem nového minerálního druhu, allanitu-(Nd), vzniklého hydrotermální alterací thalénitu-(Y) z granitického pegmatitu Åskagen (Švédsko). Další studium minerálů ze skupiny allanitu odhalilo možnou přítomnost vakance v M pozici a také vysoké obsahy Sc a Sn u minerálu blízkého allanitu z pegmatitu u Kracovic. Výzkum holotypového vzorku thalénitu-(Y) z pegmatitu Österby a thalénitů z dalších 8 lokalit vedl k redefinici chemického složení thalénitu na  $Y_3Si_3O_{10}F$ . Studium frakcionačních trendů v minerálech skupiny aeschynitu a euxenitu z pegmatitů třebíčského plutonu potvrdilo pozitivní korelaci mezi  $Y/(REE)$  a  $U/(U+Th)$  a ukázalo na negativní korelaci mezi těmito poměry a  $Ta/(Nb+Ta)$ . Výzkum alterace *REE* minerálů z pegmatitů u Písku odhalil zvýšenou mobilitu U, *REE* a Nb u metamiktních *REE*-Nb-Ta-Ti oxidů způsobující precipitaci metakahleritu a zatlačení jílových minerálů Nb-U bohatou fází, rovněž polyfázovou rekrytalizaci a alteraci xenotimu. Laserová ablace odhalila vysoké koncentrace *REE* v turmalínech třebíčského plutonu a potvrdila distribuční koeficienty zjištěné experimentálně jiným autorem. Studium distribucí *REE* v minerálech nepotvrdilo vliv fluoridové komplexace na míru tetradových efektů.

## Abstract

This thesis is focused on behaviour of rare earth elements (*REE*) in minerals from granitic environments during various geological processes. Due to the specific electronic configuration the REE (lanthanides + yttrium) represent unique group of elements with very similar properties. Incorporation of REE into the mineral structure is controlled by the match of charge and size of an element and its particular structural site. Increasing atomic number of *REE* is followed by decreasing atomic radius and mineral prefers either larger (*LREE*) or smaller (*HREE*) lanthanides. The major carriers of *REE* in granitic rocks are monazite-(Ce), xenotime-(Y) and allanite-(Ce). In the most fractionated granitic rocks, in pegmatites, further *REE* minerals (*REE*-Nb-Ta-Ti oxides, gadolinite group minerals, yttrialite, thalénite, keiviite, tveitite, fluocerite, etc.) are present. The author describes new mineral specie, allanite-(Nd), originating from alteration of thalénite-(Y) at granitic pegmatite Åskagen (Sweden). Additional study of further allanite-group mineral revealed possible M-site vacancy and high Sc and Sn content in allanite-group mineral from granitic pegmatite at Kracovice. Research of holotype thalénite from Österby (Sweden) and from another 8 localities resulted in redefinition of chemical composition of thalénite-(Y) to  $Y_3Si_3O_{10}F$ . Study of fractionation trends of aeschynite- and euxenite-group minerals from Třebíč Pluton pegmatites confirmed concurrent evolution of  $Y/(Y+REE)$  and  $U/(U+Th)$  and revealed rather negative behaviour of  $Ta/(Ta+Nb)$  versus  $Y/(Y+REE)$  and  $U/(U+Th)$ . Study of alteration of *REE* minerals from pegmatites from Písek region revealed high mobility of U, *REE* and Nb during alteration of metamict *REE*-Nb-Ta-Ti oxides resulting in precipitation of metakahlerite and complete replacement of a clay mineral by U,Nb-rich phase, and also a polyphase recrystallization and alteration of magmatic xenotime. Laser ablation uncovered high contents of *REE* in tourmalines from the pegmatites of Třebíč Pluton and confirmed experimentally-determined distribution coefficients determined by other authors. The *REE* pattern investigation did not confirm influence of fluoride complexation to the evolution of tetrad effect.

# Obsah

|  |    |
|--|----|
| Úvod .....   | 8  |
| Seznam příkládaných publikací: .....   | 9  |
| 1. Prvky vzácných zemin .....  | 11 |
| 2 Obsahy REE v horninách, normalizace, anomálie a tetradový efekt.....   | 14 |
| 2.1 Ce a Eu anomálie .....   | 15 |
| 2.2 Tetradový efekt .....  | 16 |
| 3. Dělení prvků vzácných zemin .....   | 21 |
| 4. REE minerály.....   | 22 |
| 4.1 Klasifikace REE minerálů.....  | 22 |
| 4.2 Substituce v minerálech zahrnující REE.....  | 22 |
| 4.3 Hlavní nositelé REE v horninách .....  | 25 |
| 4.3.1 Monazit.....   | 25 |
| 4.3.2 Xenotim .....  | 26 |
| 4.3.3 Allanit.....   | 27 |
| 4.3.4 Zirkon, granát, apatit.....  | 29 |
| 5. Chování REE v magmatických systémech .....  | 31 |
| 5.1 Bazické horniny.....   | 31 |
| 5.2 Felzické horniny.....  | 31 |
| 5.3 Distribuce REE v silně frakcionovaných granitických horninách .....  | 32 |
| 6. Elektronová mikroanalýza REE v minerálech .....   | 34 |
| 6.1 Vzájemné Interference .....  | 34 |
| 6.2 Analytické podmínky .....  | 36 |
| 6.3 Standardy pro měření REE minerálů .....  | 39 |
| 7. Resumé přiložených článků .....   | 41 |
| 8 Použitá literatura .....   | 47 |
| Vyjádření k míře příspěvku autora k jednotlivým publikacím.....  | 57 |
| Přílohy.....   | 60 |
| publikace 1. Škoda, R., and Novák, M. (2007) Y,REE,Nb,Ta,Ti-oxide (AB(2)O(6)) minerals from REL-REE euxenite-subtype pegmatites of the Třebíč Pluton, Czech Republic; substitutions and fractionation trends. Lithos, 95(1-2), 43-57. ....   | 61 |
| publikace 2. Škoda, R., Novák, M., and Cícha, J. (2011) Uranium-niobium-rich alteration products after "pískite", an intimate mixture of Y, REE, Nb, Ta, Ti-oxide minerals from the Obrázek I pegmatite, Písek, Czech Republic. Journal of Geosciences, 56(3), 317-325. ....   | 92 |
| publikace 3. Škoda, R., Cempírek, J., Filip, J., Novák, M., Veselovský, F., and Čtvrtlík, R. (2012) Allanite-(Nd), $\text{CaNdAl}_2\text{Fe}^{2+}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$ , a new mineral from Åskagen, Sweden. American Mineralogist, 97(5-6), 983-988.....  | 93 |
| publikace 4. Škoda, R., Plášil, J., Jonsson, E., Čopjaková, R., Langhof, J., and Galiova Vašinová, M. (2015) Redefinition of thalénite-(Y) and discreditation of fluorthalénite-(Y): A re-investigation of type material from the Österby pegmatite, Dalarna, Sweden, and from additional localities. Mineralogical Magazine, 79(4), 965-983. .... | 94 |

|  |     |
|--|-----|
| publikace 5. Čopjaková, R., Škoda, R., Vašinová Galiová, M., Novák, M., and Cempírek, J. (2015) Sc- and REE-rich tourmaline replaced by Sc-rich REE-bearing epidote-group mineral from the mixed (NYF plus LCT) Kracovice pegmatite (Moldanubian Zone, Czech Republic). <i>American Mineralogist</i> , 100(7), 1434-1451. ....         | 119 |
| publikace 6. Čopjaková, R., Škoda, R., Vašinová Galiová, M., and Novák, M. (2013) Distributions of Y plus REE and Sc in tourmaline and their implications for the melt evolution; examples from NYF pegmatites of the Třebíč Pluton, Moldanubian Zone, Czech Republic. <i>Journal of Geosciences</i> , 58(2), 113-131. ....            | 138 |
| publikace 7. Hönig, S., Čopjaková, R., Škoda, R., Novák, M., Dolejš, D., Leichmann, J., and Vašinová Galiová, M. (2014) Garnet as a major carrier of the Y and REE in the granitic rocks: An example from the layered anorogenic granite in the Brno Batholith, Czech Republic. <i>American Mineralogist</i> , 99(10), 1922-1941. .... | 148 |
| publikace 8. Breiter, K., Čopjaková, R., and Škoda, R. (2009) The involvement of F, CO <sub>2</sub> , and As in the alteration of Zr-Th-REE-bearing accessory minerals in the Hora Svaté Kateřiny A-type granite, Czech Republic. <i>Canadian Mineralogist</i> , 47(6), 1375-1398. ....  | 169 |
| publikace 9. Talla, D., Beran, A., Škoda, R., and Losos, Z. (2011) On the presence of OH defects in the zircon-type phosphate mineral xenotime, (Y,REE)PO <sub>4</sub> . <i>American Mineralogist</i> , 96(11-12), 1799-1808. ....   | 194 |
| publikace 10. Švecová, E., Čopjaková, R., Losos, Z., Škoda, R., Nasdala, L., & Cícha, J. (2016). Multi-stage evolution of xenotime-(Y) from Písek pegmatites, Czech Republic: an electron probe micro-analysis and Raman spectroscopy study. <i>Mineralogy and Petrology</i> , DOI: 10.1007/s00710-016-0442-6. ....                    | 205 |
| publikace 11. Plášil, J., Dušek, M., Novák, M., Čejka, J., Císařová, I., and Škoda, R. (2011) Sejkoraite-(Y), a new member of the zippeite group containing trivalent cations from Jáchymov (St. Joachimsthal), Czech Republic: Description and crystal structure refinement. <i>American Mineralogist</i> , 96(7), 983-991. ....      | 225 |

# Úvod

Předkládaná habilitační práce se zabývá studiem minerálů prvků vzácných zemin (*REE*) a jejich chování během různých geologických procesů. Prvky vzácných zemin představují unikátní soubor prvků mající velmi podobné vlastnosti, a proto se v geologickém prostředí vyskytují vždy spolu. Jejich obtížná separovatelnost je klíčem ke sledování geochemických pochodů, jako je fracionace magmatu, vývoj hydrotermálních fluid, alterace *REE* minerálů a jejich rekrystalizace. Vzhledem k zvýšenému obsahu U a Th lze tyto minerály využít k datování geologických procesů. Vyšší obsahy radioaktivních prvků však často způsobí destrukci krystalové struktury a tím usnadní alteraci takto postižených minerálů.

První část práce přináší úvod do problematiky vzácných zemin, jejich chování během geologických procesů a také poskytuje základní informace o běžných *REE* minerálech a množných substitučních vektorech zahrnující *REE*. Druhá část práce se zabývá úvodem pro problematiku analyzování *REE* pomocí elektronové mikroanalýzy. Třetí část práce přináší stručné shrnutí publikací autora k dané problematice a tyto publikace jsou následně přiloženy.



## Seznam příkládaných publikací:

- publikace 1.** Škoda, R., and Novák, M. (2007) Y,REE,Nb,Ta,Ti-oxide (AB(2)O(6)) minerals from REL-REE euxenite-subtype pegmatites of the Třebíč Pluton, Czech Republic; substitutions and fractionation trends. *Lithos*, 95(1-2), 43-57.
- publikace 2.** Škoda, R., Novák, M., and Cícha, J. (2011) Uranium-niobium-rich alteration products after "pisekite", an intimate mixture of Y, REE, Nb, Ta, Ti-oxide minerals from the Obrazek I pegmatite, Pisek, Czech Republic. *Journal of Geosciences*, 56(3), 317-325.
- publikace 3.** Škoda, R., Cempírek, J., Filip, J., Novák, M., Veselovský, F., and Čtvrtlík, R. (2012) Allanite-(Nd),  $\text{CaNdAl}_2\text{Fe}^{2+}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$ , a new mineral from Åskagen, Sweden. *American Mineralogist*, 97(5-6), 983-988.
- publikace 4.** Škoda, R., Plášil, J., Jonsson, E., Čopjaková, R., Langhof, J., and Galiová Vašinová, M. (2015) Redefinition of thalénite-(Y) and discreditation of fluorthalénite-(Y): A re-investigation of type material from the Österby pegmatite, Dalarna, Sweden, and from additional localities. *Mineralogical Magazine*, 79(4), 965-983.
- publikace 5.** Čopjaková, R., Škoda, R., Vašinová Galiová, M., Novák, M., and Cempírek, J. (2015) Sc- and REE-rich tourmaline replaced by Sc-rich REE-bearing epidote-group mineral from the mixed (NYF plus LCT) Kracovice pegmatite (Moldanubian Zone, Czech Republic). *American Mineralogist*, 100(7), 1434-1451.
- publikace 6.** Čopjaková, R., Škoda, R., Vašinová Galiová, M., and Novák, M. (2013) Distributions of Y plus REE and Sc in tourmaline and their implications for the melt evolution; examples from NYF pegmatites of the Třebíč Pluton, Moldanubian Zone, Czech Republic. *Journal of Geosciences*, 58(2), 113-131.
- publikace 7.** Hönig, S., Čopjaková, R., Škoda, R., Novák, M., Dolejš, D., Leichmann, J., and Vašinová Galiová, M. (2014) Garnet as a major carrier of the Y and REE in the granitic rocks: An example from the layered anorogenic granite in the Brno Batholith, Czech Republic. *American Mineralogist*, 99(10), 1922-1941.

- publikace 8.** Breiter, K., Čopjaková, R., and **Škoda, R.** (2009) The involvement of F, CO<sub>2</sub>, and As in the alteration of Zr-Th-REE-bearing accessory minerals in the Hora Svaté Kateřiny A-type granite, Czech Republic. *Canadian Mineralogist*, 47(6), 1375-1398.
- publikace 9.** Talla, D., Beran, A., **Škoda, R.**, and Losos, Z. (2011) On the presence of OH defects in the zircon-type phosphate mineral xenotime, (Y,REE)PO<sub>4</sub>. *American Mineralogist*, 96(11-12), 1799-1808.
- publikace 10.** Švecová, E., Čopjaková, R., Losos, Z., **Škoda, R.**, Nasdala, L., & Cícha, J. (2016). Multi-stage evolution of xenotime-(Y) from Písek pegmatites, Czech Republic: an electron probe micro-analysis and Raman spectroscopy study. *Mineralogy and Petrology*, DOI: 10.1007/s00710-016-0442-6
- publikace 11.** Plášil, J., Dušek, M., Novák, M., Čejka, J., Císařová, I., and **Škoda, R.** (2011) Sejkoraite-(Y), a new member of the zippeite group containing trivalent cations from Jachymov (St. Joachimsthal), Czech Republic: Description and crystal structure refinement. *American Mineralogist*, 96(7), 983-991.

Publikace z tohoto seznamu citované v textu práce jsou zvýrazněny tučně a je k nim připojeno označení **publikace 1-11**. Další publikace autora citované v textu práce jsou zvýrazněny **tučně**.

# 1. Prvky vzácných zemin

Prvky vzácných zemin (rare earth elements, *REE*) představují unikátní skupinu chemických prvků mající velmi podobné vlastnosti. Podle mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii (IUPAC) spadá mezi vzácné zeminy 17 prvků přechodných kovů, vedle lanthanoidů (*Ln*) také Y a Sc. Mezi lanthanoidy jsou obvykle řazeny La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb a Lu, i když La k tzv. pravým lanthanoidům nepatří. V geologických oborech není Sc do skupiny vzácných zemin obvykle zahrnuto. Důvod pro vyjmutí Sc z této skupiny je jeho příliš malý iontový poloměr ve srovnání s ostatními *REE*, díky němuž Sc nejčastěji substituuje prvky s bližším ionovým poloměrem, zejména Mg, Fe<sup>2+</sup>, Al, Zr (Chakmouradian a Wall, 2012). Ze skupiny vzácných zemin je vedle Sc někdy také vyjmuta Y a skupina *REE* tedy zahrnuje pouze *Ln*. Přes odlišnou elektronovou konfiguraci vykazuje Y podobné geochemické vlastnosti jako *Ln*. Jeho ionový poloměr (<sup>VIII</sup>Y=1,019 Å) je blízký Dy (<sup>VIII</sup>Dy=1,027 Å) a Ho (<sup>VIII</sup>Ho=1,015 Å) a z krystalochemického pohledu se Y chová podobně jako teoretický prvek mezi Dy a Ho (Gramaccioli et al., 1999). V této práci jsou pod termínem *REE* uvažovány *Ln* a Y.

Prvky vzácných zemin jsou silně elektropozitivní a jejich sloučeniny jsou převážně ionového charakteru a v přírodě se vyskytují se ve formě oxidů, halidů, fosfátů, arsenátů, vanadátů, silikátů, karbonátů a vzácně i borátů, ne však sulfidů (Henderson, 1996).

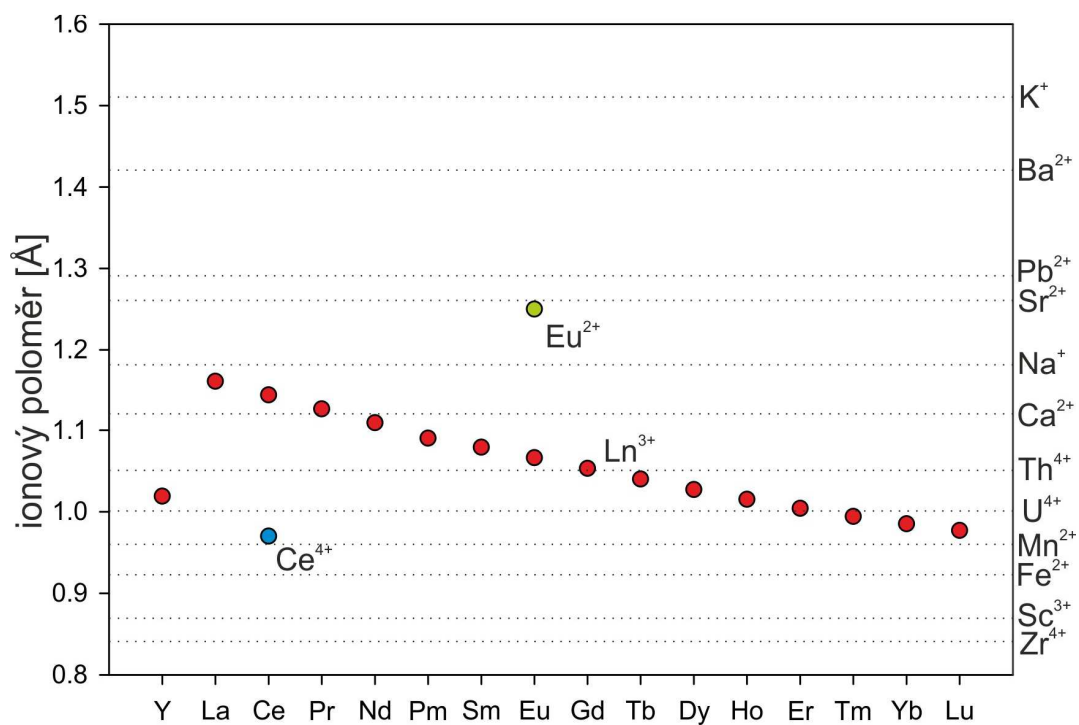
Lanthanoidy představují největší skupinu prvků vykazující velmi koherentní chování v geologickém prostředí a každý prvek z této skupiny může být zcela nebo omezeně substituován jiným prvkem z této skupiny. Uniformita *Ln* je způsobena identickým zaplněním vnějších orbitalů (5s, 5p, 6s). S rostoucím atomovým číslem *Ln* dochází k postupnému zaplňování vnitřních 4f orbitalů od 0 (La) až po 14 (Lu), což je doprovázeno plynulým zmenšováním atomového/ionového poloměru, tzv. lanthanoidová kontrakce (Cesbron, 1989; tab.1, obr.1). Tyto prvky se v horninách nebo minerálech nikdy nevyskytují samostatně, ale jako celek nebo část skupiny. Koncentrace většiny prvků z této skupiny (s výjimkou Eu a částečně i Ce) lze v geologickém materiálu do jisté míry predikovat na základě interpolace nebo extrapolace sousedních prvků. Takto koherentní chování lanthanoidů způsobuje velmi obtížnou separovatelnost celé skupiny, čímž poskytuje unikátní nástroj pro sledování geologických, geochemických a biochemických procesů.

| atom. číslo | prvek      | symbol a valence | el. konfigurace                                       | velikost ionů [Å]  |      | obsahy REE [µg/g] |                  |                   |
|-------------|------------|------------------|---|--------------------|------|-------------------|------------------|-------------------|
|             |            |                  |   | koordinace polyedr |      | chondrit          | primitivní plášť | kont. kůra průměr |
|             |            |                  |   | VI                 | VIII |                   |                  |                   |
| 39          | yttrium    | Y <sup>3+</sup>  | [Kr] 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>                  | 0.90               | 1.02 | 1.57              | 3.4              | 20                |
| 57          | lanthan    | La <sup>3+</sup> | [Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>                  | 1.03               | 1.16 | 0.237             | 0.551            | 16                |
| 58          | cer        | Ce <sup>3+</sup> | [Xe] 4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>                  | 1.01               | 1.14 | 0.613             | 1.436            | 33                |
| 58          |            | Ce <sup>4+</sup> | [Xe] 4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>                  | 0.87               | 0.97 |                   |                  |                   |
| 59          | praseodym  | Pr <sup>3+</sup> | [Xe] 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>                  | 0.99               | 1.13 | 0.0928            | 0.206            | 3.9               |
| 60          | neodym     | Nd <sup>3+</sup> | [Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>                  | 0.98               | 1.11 | 0.457             | 1.607            | 16                |
| 61          | promethium | Pm <sup>3+</sup> | [Xe] 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>                  | 0.97               | 1.09 | -                 | -                | -                 |
| 62          | samarium   | Sm <sup>3+</sup> | [Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>                  | 0.96               | 1.08 | 0.148             | 0.347            | 3.5               |
| 63          | europium   | Eu <sup>3+</sup> | [Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>                  | 0.95               | 1.07 | 0.0563            | 0.131            | 1.1               |
| 63          |            | Eu <sup>2+</sup> | [Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>                  | 1.17               | 1.25 |                   |                  |                   |
| 64          | gadolinium | Gd <sup>3+</sup> | [Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>  | 0.94               | 1.05 | 0.199             | 0.459            | 3.3               |
| 65          | terbium    | Tb <sup>3+</sup> | [Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>                  | 0.92               | 1.04 | 0.0361            | 0.087            | 0.6               |
| 66          | dysprosium | Dy <sup>3+</sup> | [Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>                 | 0.91               | 1.03 | 0.246             | 0.572            | 3.7               |
| 67          | holmium    | Ho <sup>3+</sup> | [Xe] 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>                 | 0.90               | 1.02 | 0.0546            | 0.128            | 0.8               |
| 68          | erbium     | Er <sup>3+</sup> | [Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>                 | 0.89               | 1.00 | 0.16              | 0.374            | 2.2               |
| 69          | thulium    | Tm <sup>3+</sup> | [Xe] 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>                 | 0.88               | 0.99 | 0.0247            | 0.054            | 0.3               |
| 70          | ytterbium  | Yb <sup>3+</sup> | [Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>                 | 0.87               | 0.99 | 0.161             | 0.372            | 2.2               |
| 71          | lutecium   | Lu <sup>3+</sup> | [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> | 0.86               | 0.98 | 0.0246            | 0.057            | 0.3               |

Tabulka 1: Elektronové konfigurace prvků vzácných zemin, ionové poloměry (Shannon, 1976) a obsahy REE v chondritu (McDonough a Sun, 1995), pláštů a kůře (Taylor a McLennan, 1985).

Převažující valence  $Ln$  je 3+, avšak Ce a Eu se mohou v geologickém prostředí vyskytovat i ve stavu  $Ce^{4+}$  a  $Eu^{2+}$ . Výsledný poměr  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  a  $Eu^{2+}/Eu^{3+}$  bude záviset na oxidačně-redukčních podmínkách. Laboratorně byly připraveny i další  $Ln$  s jiným oxidačním stavem než  $Ln^{3+}$ , a to  $Pr^{4+}$ ,  $Nd^{2+}$ ,  $Sm^{2+}$ ,  $Tb^{4+}$ ,  $Dy^{2+}$ ,  $Tm^{2+}$ ,  $Yb^{2+}$  (Cesbron, 1989). Shoda valence  $Eu^{2+}$  s  $Ca^{2+}$  a podobnost jejich poloměrů je důvodem k přednostnímu vstup  $Eu^{2+}$  do plagioklasů během krystalizace magmatu, v případě redukčních hydrotermálních roztoků do scheelitu nebo i jiných minerálů, např. milaritu (Novák et al., 2016) nebo do apatitu (Henderson, 1996). V horninách bohatých bazickými plagioklasy, které obvykle krystalizují na začátku magmatického cyklu v relativně redukčních podmínkách, se přednostní inkorporace  $Eu^{2+}$  do živců projeví jako pozitivní Eu anomálie. Naopak, zbytková tavenina nebo jiné koexistující minerály bude ochuzena o Eu, což bude mít za následek negativní Eu anomálii v celohorninovém složení i v jednotlivých minerálech. S rostoucí mírou frakcionace magmatu tedy dochází k prohlubování negativní Eu anomálie; velikost a charakter (pozitivní/negativní) Eu anomálie slouží jako významný geochemický indikátor, viz (Čopjaková et al., 2013-publikace 6; Hönig et al., 2014-publikace 7). Ionový poloměr  $^{VIII}Ce^{4+}$  (0,97Å) se blíží  $^{VIII}Lu^{3+}$  (0,98 Å), proto bude  $Ce^{4+}$  přednostně vstupovat společně s těžkými REE do menších strukturních pozic, např. do zirkonu ( $^{VIII}Zr - 0,84$  Å). Velikost pozitivní Ce anomálie v zirkonu je tedy indikátorem míry oxidačních podmínek taveniny (Hoskin a Schalteger, 2003) a může vést k odhadu  $fO_2$  v tavenině (Smythe a Brenan, 2016). V ostatních minerálech krystalizujících po zirkonu se zvýšená  $fO_2$  projeví negativní Ce anomálií. Tetravalentní Ce je hlavní komponentou pozdně

hydrotermálního  $Ce^{4+}$  analogu zirkonu, stetinditu  $Ce^{4+}SiO_4$  (Schlüter et al., 2009) a supergenného minerálu cerianitu,  $(Ce^{4+},Th)O_2$ .

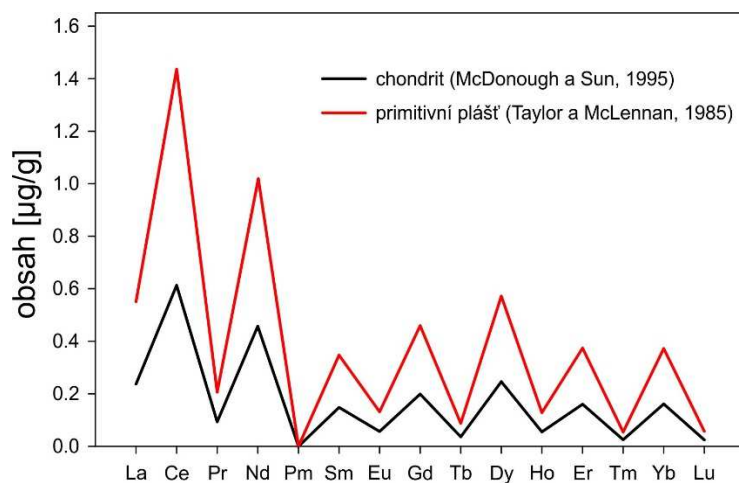


Obrázek 1. Ionové poloměry  $REE^{3+}$  a jejich srovnání s iony podobných velikostí pro 8-četný koordinační polyedr. Pro vynesení byla použita data z Shannon (1976). Upraveno podle Cesbrona (1989).

## 2 Obsahy *REE* v horninách, normalizace, anomálie a tetradový efekt

Průměrné obsahy jednotlivých *REE* se v korových horninách pohybují v rozmezí cca 0,3 až 30 ppm (tab. 1), přičemž nejzastoupenější jsou Ce (~30 ppm) a Y (20 ppm) a nejméně zastoupené jsou Tm a Lu (~0,3 ppm), Taylor a McLennan (1985). Obsahy *REE* v zemské kůře jsou srovnatelné s obsahy As, W, Sn, Pb a nejsou tedy nějak obzvlášť vzácné, s výjimkou Pm.

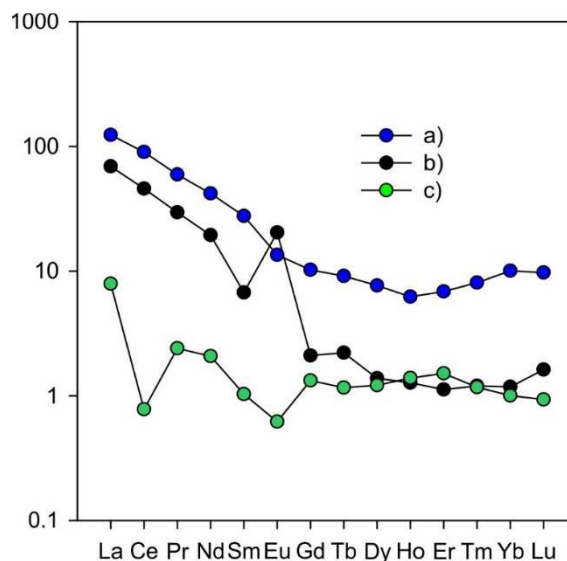
Obsahy Pm jsou v přírodě velmi nízké, protože všech jeho 38 izotopů je nestabilních s krátkým poločasem rozpadu. V přírodě lze nalézt pouze  $^{147}\text{Pm}$ , jako krátkodobě žijící produkt ( $\lambda=2,62$  let) vzniklý zejména spontánním štěpením  $^{238}\text{U}$  (Attrep et al., 1968). Belli et al. (2007) spočítali množství Pm vzniklé touto cestou v zemské kůře na ~560 g. Dalším, podstatně méně produktivním přírodním zdrojem Pm je  $\alpha$ -rozpad  $^{151}\text{Eu}$ , ale vzhledem k velmi dlouhému poločasu rozpadu ( $\lambda=5 \times 10^{18}$  let) přispěje celkové Eu v zemské kůře asi jen dalšími 12 g Pm (Belli et al., 2007). Takto nízké hodnoty činí Pm prakticky nedetekovatelným prvkem ve většině hornin a proto se s ním při interpretaci *REE* dat v geologických oborech neuvažuje.



Obrázek 2. Obsahy lanthanoidů v chondritu (McDonough a Sun, 1995) a primitivním plášti (Taylor a McLennan, 1985).

Prvky se sudým atomovým číslem mají větší zastoupení než prvky s lichým atomovým číslem (tab. 1), což je způsobeno větší produkcí a stabilitou prvků se sudým atomovým číslem během nukleosyntézy (s výjimkou vodíku), tzv. Oddo-Harkinsonovo pravidlo. Proto má křivka zastoupení jednotlivých *REE* v přírodních materiálech charakteristický pilovitý tvar (obr. 2). K odstranění vlivu tohoto efektu a zpřehlednění grafických výstupů lze provést normalizaci obsahů *REE* nějakým jiným přírodním materiálem, nejčastěji průměrným složením chondritu nebo primitivního pláště (McDonough a Sun, 1995), viz

obrázek 3. Pro svrchně korové horniny nebo sedimentární prostředí je hojně používán PAAS (Post-archean average Australian shale), viz Nance and Taylor (1976). Pro práci s mořskou vodou a podobnými rezervoáry je k normalizaci využíván NPDW (North Pacific Deep Water), např. Nozaki et al. (1999) a Alibo a Nozaki (1999).



Obrázek 3. Normalizované obsahy Ln vynesené v logaritmické škále. a) Chondritem (McDonough a Sun, 1995) normalizovaná křivka REE bez výrazné Eu anomálie, NYF pegmatit derivovaný z Třebíčského Plutonu (Čopjaková et al., 2013-publikace 6); b) chondritem (McDonough a Sun, 1995) normalizovaná křivka REE s výraznou pozitivní Eu anomálií, primitivní NYF pegmatit derivovaný z Třebíčského Plutonu (Čopjaková et al., 2013-publikace 6); c) NPDW (Nozaki et al., 1999) normalizovaná distribuce REE v mořské vodě vykazující silnou negativní Ce anomálii a mírně negativní Eu anomálii, obsahy REE byly převzaty z práce Tanaky a Kawabeho, (2006).

## 2.1 Ce a Eu anomálie

Bez anomálií by měla mít normalizovaná křivka REE hladký průběh (obr.3a). V případě přítomnosti nějaké anomálie je pozice daného prvku, nejčastěji Eu a Ce, nad nebo pod teoretickou spojnicí nejbližších sousedních prvků normalizované REE křivky (obr. 3b,c). Velikost těchto anomálií lze číselně vyjádřit z normalizovaných hodnot jako poměr reálného zastoupení těchto prvků  $Ln_N$  od teoretického obsahu  $Ln^*_N$  odvozeného ze spojnice sousedních prvků, tedy  $Ln_N / Ln^*_N$ . Pokud je tento poměr  $>1$ , jedná se o pozitivní anomálii, v případě  $<1$  se jedná o negativní anomálii. Není-li přítomna žádná anomálie je tento poměr roven 1. Pro výpočet  $Ln^*_N$  existuje několik vzorců využívající aritmetický nebo geometrický průměr sousedních prvků. Vzhledem k tomu, že se obsahy normalizovaných obsahů Ln vynášejí v logaritmické škále, je vhodné použít geometrický způsob výpočtu (McLennan, 1989).

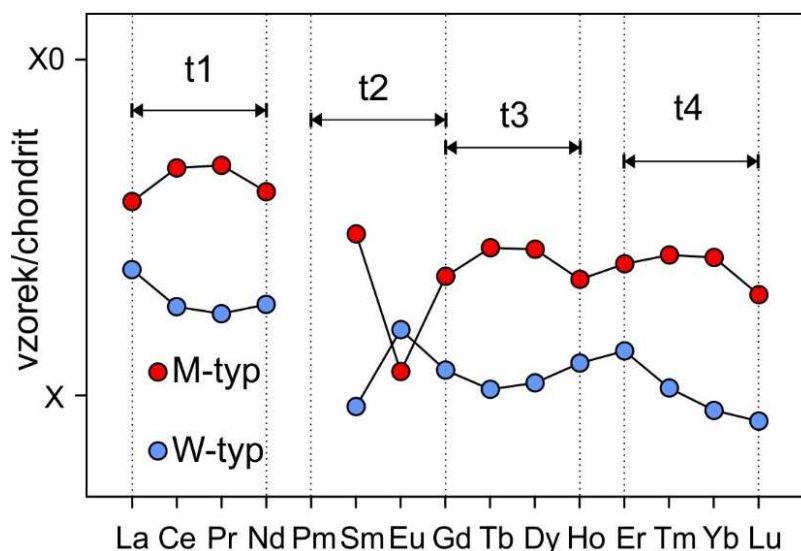
$$Ce^*_N = (La_N \times Pr_N)^{1/2},$$

$$Eu^*_N = (Sm_N \times Gd_N)^{1/2}$$

Další způsoby výpočtů, včetně extrapolací uvádí např. Lawrence et al. (2006).

## 2.2 Tetrádový efekt

Tetrádový efekt se rovněž projevuje odchylkou normalizované křivky *REE* od ideálního hladkého tvaru (Masuda a Ikeuchi, 1979; Masuda et al., 1987). Soubor *REE* lze rozdělit na čtyři části vždy po čtyřech prvcích, tzv. tetrády ( $t_1$ =La-Ce-Pr-Nd,  $t_2$ =Pm-Sm-Eu-Gd,  $t_3$ =Gd-Tb-Dy-Ho,  $t_4$ =Er-Tm-Yb-Lu). V případě vyvinutého tetrádového efektu dochází ke konvexnímu nebo konkávnímu tvaru distribuce  $L_n$  v příslušných tetrádách (obr. 4) a hovoříme o M-typu nebo W-typu tetrádového efektu, respektive (Masuda et al., 1987). Tetrádový efekt byl poprvé pozorován při studiu distribučních koeficientů *REE* mezi dvěma nemísitelnými kapalinami (Fidelis a Siekierski, 1966), a je přisuzován rozdílné síle komplexů *REE* v závislosti na postupném zaplňování  $4f$  elektronů (Fidelis a Siekierski, 1966; Kawabe, 1992). V geologických vědách byly *REE* křivky se slabým



Obrázek 4. Graf zobrazující chondritem normalizované obsahy  $L_n$  vynesené v logaritmické škále. Modelové příklady M-typového a W-typového tetrádového efektu včetně rozdělení na jednotlivé tetrády. Absence Pm a častá negativní nebo pozitivní Eu anomálie komplikuje kvantifikaci  $t_2$ .

tetrádovým efektem zjištěny v mořské vodě (obr. 3c), mořských precipitátech a sedimentech (Masuda a Ikeuchi, 1979; Tanaka a Kawabe, 2006). Distribuce *REE* s výrazným M-typovým tetrádovým efektem jsou uváděny z frakcionovaných Li-F bohatých granitů, greisenů a pegmatitů a jejich minerálů (monazit, apatit, zirkon, turmalín, beryl, fluorit, thalénit; Irber, 1999; Dolejš a Štemprok, 2001; Peretyazhko a Savina, 2010; Badanina et al., 2006; Čopjaková et al., 2015; Škoda et al., 2015-publikace 4,5) a také z minerálů krystalizujících z hydrotermálních fluid magmatického původu (turmalín, fluorit, milarit; Monecke et al., 2002; Badanina et al., 2006; Čopjaková et al., 2015-publikace 5; Novák et al., 2016).



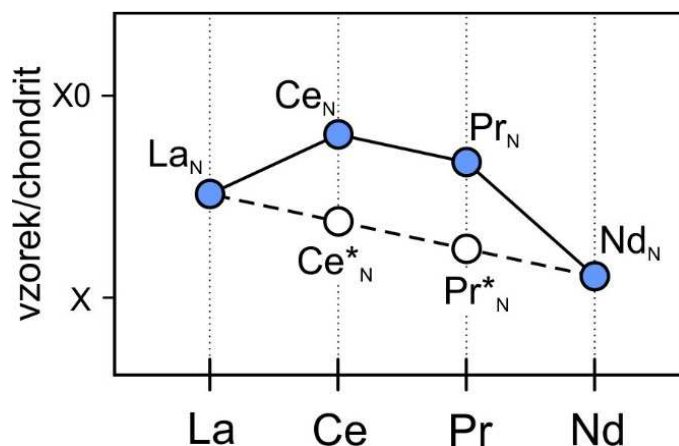
Původ tetradového efektu ve frakcionovaných granitických systémech připisují Pan a Breaks (1997), Yurimoto et al. (1990), Zhao and Cooper (1992), Förster (1998), Duc-Tin a Keppler (2015) krystalizaci monazitu a xenotimu, Jolliff et al. (1989) a McLennan (1994) apatitu, Pan (1997), Zhao a Cooper (1992) granátu. Z experimentů Stepanova et al. (2012) ale vyplývá, že vzhledem k silným krystalo-strukturním preferencím *LREE* u monazitu, může jeho krystalizace způsobit negativní Nd anomálii v reziduální tavenině a navodit tak dojem vzniku první tetrády. Neovlivní však poměr La/Ce a chování ostatních tetrad. Rovněž neovlivní změnu Y/Ho často doprovázející tetradový efekt. Analýzy akcesorických minerálů frakcionovaných hornin (granát, apatit, monazit, xenotim, turmalín) (Irber, 1999; Čopjaková et al., 2015-publikace 5; Výravský et al., 2015) však ukazují stejnou M-typovou distribuci jako má jejich mateřská hornina, z čehož vyplývá, že tyto minerály zdělili *REE* signaturu mateřské taveniny; jejich krystalizace tedy nemohla vyvolat M-typový charakter distribuce v tavenině.

Podle dalších názorů je vývoj tetradového efektu přisuzován rozdílné stabilitě *REE* komplexů během přechodu mezi magmatickým a ranně hydrotermálním stádiem silně frakcionovaných hornin (Bau 1996, 1997; Irber et al., 1997; Veksler et al., 2005) a odráží frakcionaci *REE* mezi silikátovou taveninou a hydrotermálními F-bohatými fluidy (Irber 1999; Badanina et al., 2006; Peretyazhko a Savina 2010), případně mezi odmišlenou silikátovou a fluoridovou taveninou nebo hypersalinními F-bohatými fluidy (Veksler, 2005). Největší vliv na vývoj tetradového efektu má podle Irbera (1999), Badaniny et al. (2006) fluoridová komplexace, avšak Veksler et al. (2005) na základě experimentů přisuzují větší význam aluminofluoridových komplexů.

Převážná většina tetradových efektů vázaných na granitické prostředí má M-typovou distribuci (Irber, 1999; Badanina et al. 2006). Opačná W-typová distribuce je typická pro mořské prostředí (např. Tanaka a Kawabe, 2006). Na základě prací Masudy et al. (1987) a Kawabeho (1995) se většina badatelů domnívá, že dochází-li ke krystalizaci fází s M-typovou distribucí *REE*, musí reziduální tavenina nebo hydrotermální fluida postupně získávat komplementární, W-typovou distribuci. I přes mnoho prací na toto téma byla W-typová distribuce v granitickém prostředí nalezena pouze ojediněle a to ne příliš výrazná (Wu et al., 2011). Nejmladší generace hydrotermálního milaritu z granitického pegmatitu u Velké Skály, Písek, (Novák et al., 2016) rovněž vykazuje vyvinutou W-typovou distribuci *REE* na t3 a t4. Z chemického složení asociujících minerálů vyplývá, že všechny generace milaritu z tohoto pegmatitu krystalizovaly z alkalických a F chudých fluid. Je tedy zřejmé, že vliv fluoridové komplexace na vývoj tetrad lze v tomto případě vyloučit. K podobným závěrům dospěli i Škoda et al., (2015)-publikace 4 při studiu thalénitu-(Y),

$Y_3Si_3O_{10}F$  celkem z 9 granitických pegmatitů. Thalénit z některých lokalit vykazoval výraznou M-typovou distribuci *REE*, ale thalénity z dalších lokalit byly bez tetradového efektu a míra tetradového efektu nekorespondovala s množstvím F, který byl v systému během krystalizace thalénitu.

Z výše uvedených skutečností je patrné, že na vývoj tetradových efektů v geologickém prostředí bude mít pravděpodobně vliv různá stabilita *REE* komplexů mezi taveninou a odmišlenou fluidní fází a že přítomnost a intenzita tetradového efektu může korespondovat s frakcionací granitických systémů. Otázkou však zůstává, které komplexy mají v granitickém prostředí pro vývoj tetradového efektu klíčový vliv.



Obrázek 5: Ukázka principu kvantifikace tetradového efektu na příkladu M-typové distribuce první tetrády. Pokud by nebyl vyvinut tetradový efekt, tak by hypotetické, chondritem normalizované hodnoty ceru ( $Ce^*$ ) a praseodymu ( $Pr^*$ ), vynesené v logaritmickém měřítku ležely na spojnici La a Nd (Irber, 1999).

Ke kvantifikaci tetradového efektu navrhuje Irber (1999) následující vztah založený na míře deviace jednotlivých tetrad od hladkého průběhu:

$t1 = \sqrt{\frac{Ce}{Ce^*} \times \frac{Pr}{Pr^*}}$ , kde  $Ce^*$  a  $Pr^*$  představují teoretické hodnoty Ce a Pr, pokud by nebyl vyvinut tetradový efekt, viz obrázek 5.

$\frac{Ce}{Ce^*} = \frac{Ce_N}{La_N^{\frac{2}{3}} \times Nd_N^{\frac{1}{3}}}$  a  $\frac{Pr}{Pr^*} = \frac{Pr_N}{La_N^{\frac{1}{3}} \times Nd_N^{\frac{2}{3}}}$ , kde  $Ln_N$  představují normalizované (např. chondritem)

hodnoty. Po dosazení dostaneme následující výraz sloužící ke kvantifikaci první tetrády:

$$t1 = \sqrt{\frac{Ce_N \times Pr_N}{La_N \times Nd_N}}$$

Pro kvantifikaci dalších tetrad ( $t3$  a  $t4$ ) postupujeme analogicky. Vzhledem k velmi nízkému zastoupení Pm v přírodě a časté Eu anomálii, nezávislé na míře tetradového efektu, kvantifikace druhé tetrády ( $t2$ ) pozbývá smyslu. V případě  $t > 1$  se jedná o M-typ, v opačném případě jde o W-typ. Pokud  $t \sim 1$  tak není tetradový efekt vyvinut.

Pro vyjádření celkové hodnoty tetradového efektu uvádí (Irber, 1999) geometrické průměr první a třetí tetrády, protože v celohorninových analýzách *LREE* dominantních frakcionovaných granitů, které studoval, nebývá čtvrtá tetráda obvykle zřetelně vyvinuta.

$$TE_{1,3} = \sqrt{t1 \times t3}$$

V některých, zejména *HREE* bohatých minerálech může být naopak *t4* dominantní a *t1* vyvinutá jen slabě (Škoda et al., 2015-publikace 4). Kvantifikaci *t1* komplikuje přítomnost Ce anomálie (Monecke et al., 2002). V těchto případech lze k vyjádření celkového tetradového efektu použít i následující vztah:

$$TE_{3,4} = \sqrt{t3 \times t4}$$

Monecke et al. (2002) doporučuje pro kvantifikaci jednotlivých tetrad směrodatnou odchylku normalizovaných *REE* v logaritmickém měřítku od přímky a uvádí následující výraz:

$$T_i = \sqrt{\frac{1}{2} \times \left( \left[ \frac{\frac{Ln_{NBi}}{2} - 1}{Ln_{NAi}^{\frac{2}{3}} \times Ln_{NDi}^{\frac{1}{3}}} \right]^2 + \left[ \frac{\frac{Ln_{NCi}}{2} - 1}{Ln_{NAi}^{\frac{1}{3}} \times Ln_{NDi}^{\frac{2}{3}}} \right]^2 \right)},$$

ve kterém  $Ln_{NAi}$  představuje normalizované hodnoty prvního a  $Ln_{NDi}$  posledního člena a  $Ln_{NBi}$  a  $Ln_{NCi}$  prostřední členy příslušné tetrády. Pokud  $T_i=0$ , tak tyto čtyři body leží na přímce. V případě konvexního nebo konkávního tvaru tetrády je  $T_i>0$ , číselná hodnota tedy přímo neurčí, zda se jedná o M- nebo W-typ tetradového efektu; tuto informaci je nutné odečíst z grafu.

Porovnáme-li výsledné oba způsoby výpočtu na reálných vzorcích či modelových hodnotách, výsledky obou způsobů výpočtu se liší na třetím desetinném místě. K zajištění kompatibility obou způsobů výpočtu třeba hodnoty spočtené podle Moneckeho et al. (2002) upravit podle vztahu  $1+T_i$  pro M-typ a  $1-T_i$  pro W-typ.

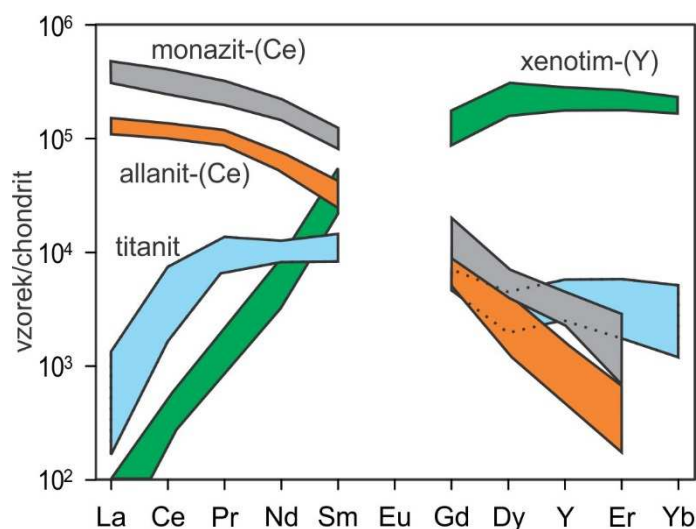
Relativní odchylky výsledků standardního měření *REE* (nejčastěji pomocí ICP-MS, ICP-AES nebo LA-ICP-MS) od udávaných hodnot referenčního vzorku vycházejí typicky pod 10 rel. % (Dulski, 1994), proto lze podle Irbera (1999) za bezpečně signifikantní považovat již tetrády s hodnotami  $t \leq 0,9$  nebo  $\geq 1,1$ . Monecke et al. (2002) považuje signifikantní tetrády s hodnoty  $\geq 0,2$ .

Jistým nedostatkem obou metod kvantifikace je předpoklad lineárního rozložení normalizovaného obsahu Ln v logaritmickém zobrazení. Tento přístup je použitelný u celohorninových analýz, skel nebo roztoků. V případě jednotlivých minerálů, u kterých je

vstup jednotlivých *REE* řízen krystalo-strukturními faktory, mohou být u distribuce *REE* kvantifikovány hodnoty  $t > 1$ , i když k žádnému tetradovému efektu nedošlo, viz *REE* křivka titanitu na obrázku 6. Vždy je tedy třeba přihlížet k celkovému tvaru normalizované křivky *REE* a ke krystalostrukturním faktorům minerálů.

### 3. Dělení prvků vzácných zemin

Vstup prvků do struktury pevných fází je funkcí míry shody velikosti ionu a příslušné strukturální pozice (polyedru). S ohledem na plynule se zmenšující ionový poloměr (od La po Lu; tab. 1), fáze s většími polyedry upřednostňují velké *REE* a fáze s menšími polyedry preferují malé *REE*. Skupina velkých *REE* je často nazývána *LREE* (Light Rare-Earth-Elements) a zahrnuje lehké *REE* od La po Gd. Minerály preferující *LREE* jsou např. monazit, allanit, bastnäsit a rhabdofán. Skupina malých *REE* je nazývána *HREE* (Heavy Rare-Earth-Elements) a zahrnuje těžké *REE* od Tb po Lu. Někteří autoři do této skupiny řadí také Y. Typickými představiteli minerálů preferujících *HREE* jsou xenotim, gadolinit, granát, zirkon, thalénit, keiviit, atd. Někdy bývají vyčleněny také *MREE* (Middle Rare-Earth-Elements) a zahrnující středně těžké zeminy, ale jejich rozsah není pevně stanoven. Apatit a titanit jsou minerály preferující *MREE*. Příklady odlišných distribucí *REE* jsou uvedeny v obrázku 6.



Obrázek 6: Chondritem (McDonough a Sun, 1995) normalizované obsahy *REE* ve vybraných minerálech upřednostňující *LREE* [monazit-(Ce) a allanit-(Ce)], *MREE* [titanit] a *HREE* [xenotim-(Y)] z NYF pegmatitů Třebíčského plutonu. Pro konstrukci grafu byly použity analýzy z elektronové mikrosondy z práce Škody et al. (2006). Vzhledem k obsahům pod mezí detekce nejsou hodnoty Eu vyneseny. Yttrium je vyneseno mezi Dy a Er kvůli shodě ionového poloměru.

## 4. REE minerály

### 4.1 Klasifikace REE minerálů

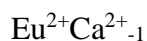
Pokud suma REE minimálně v jedné krystalografické pozici minerálů dosahuje nadpolovičního obsazení, označujeme jej za REE minerál. Pakliže suma REE nedosahuje ½, hovoříme například o REE bohatém fluoritu, epidotu, apatitu atd. Pro klasifikaci REE minerálů se uplatňuje Levinsonovo pravidlo (Levinson, 1966), podle kterého se při klasifikaci uvažuje suma prvků vzácných zemin (La až Lu +Y) vstupující jako celek od jedné strukturní pozice (nebo setu ekvivalentních pozic). K dominanci REE nastává, pokud suma prvků vzácných zemin v příslušném setu krystalografických pozic dominuje nad ostatními kationy okupujícími tyto pozice. Například, minerál pevného roztoku allanit-epidot  $[A_1A_2M_3TO_4T_2O_7O(OH)]$  odpovídá allanitu, pokud v A2 pozici převládají REE nad Ca. V opačném případě se jedná o REE bohatý epidot. Další upřesnění vychází z Levinsonova pravidla modifikovaného Baylissem a Levinsonem (1988), podle něhož se za název minerálu přiřadí přes pomlčku přípona v závorkách s označením převládajícího prvku vzácných zemin, který se vyskytuje v příslušné krystalografické pozici nebo ekvivalentním setu krystalografických pozic. Například monazit ( $REEPO_4$ ) s převahou Ce nad ostatními REE bude označován jako monazit-(Ce), v případě dominance Nd bude minerál označován jako monazit-(Nd).

### 4.2 Substitute v minerálech zahrnující REE

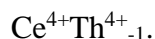
Základní substituční vektory zahrnující REE představují homovalentní substitute v rámci jedné krystalografické pozice. Pro většinu REE minerálů jsou typické substitute mezi jednotlivými REE, tedy



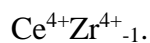
dále v plagioklasech



nebo v cerianitu a thoritu



Analogicky lze charakterizovat in vstup  $Ce^{4+}$  do zirkonu pomocí

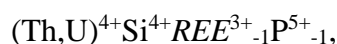


Mnohem rozšířenější jsou však heterovalentní substitute kombinující prvky různých valencí, často v rámci více strukturních pozic. Míra shody velikosti REE s U, Th a Ca

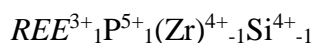
umožní jejich vzájemné nahrazování. Rozdílné valence však vyžadují zapojení dalších prvků zajišťující nábojovou vyrovnanost. Příkladem je heterovalentní substituce



probíhající v jedné krystalografické pozici v řadě minerálů [monazit (např. Linthout 2007; Breiter et al., 2009-publikace 8; obr.7), skupina aeschynitu (např. Škoda a Novák, 2007-publikace 1), xenotim (např. Švecová et al., 2016-publikace 10), allanit (Giére a Sorensen, 2004)]. Dalším příkladem jsou běžně rozšířené heterovalentní substituce zahrnující více krystalografických pozic. Vstup U a Th do monazitu (např. Linthout 2007; Breiter et al., (2009)-publikace 8 a xenotimu (např. Švecová et al., 2016-publikace 10) může být pomocí substituce



viz obrázek 7. Obdobně lze popsat i vstup REE do zirkonu



(např. Förster, 2006; Breiter et al., 2006; Škoda et al., 2009). Klinoanhydritovou substitucí  $\text{Ca}^{2+}\text{S}^{6+}\text{REE}^{3+}_{-1}\text{P}^{5+}_{-1}$  uvádí Ondrejka et al. (2007).

Substituce zahrnující vedle REE také Fe a Al jsou typické pro minerály superskupiny epidotu (obr.8). Variabilitu chemického složení pevného roztoku mezi allanitem a epidotem lze vyjádřit pomocí substituce

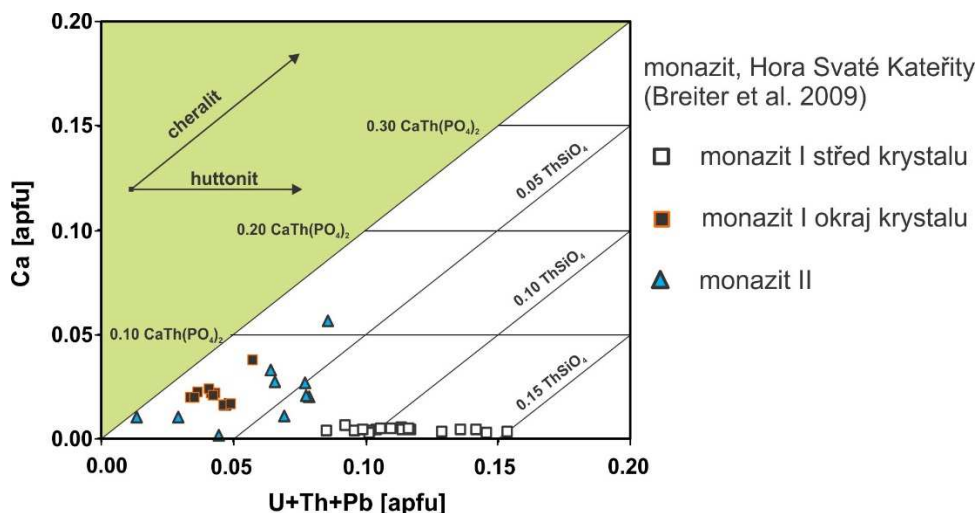


Analogicky lze vyjádřit substituční vektor mezi allanitem a klinozoisitem



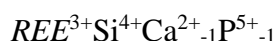
Komplexní substituční vektor vedoucí k vakanci v M-pozici v minerálech skupiny allanitu odvodili Čopjaková et al. (2015)-publikace 5



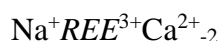


Obrázek 7: Příklady vstupu Th, U a Ca do monazitu z A-typového granitu v Hory Svaté Kateřiny. Vzhledem k radiogennímu původu je Pb přidáno v sumě Th a U. Původní graf (Breiter et al., 2009-publikace 8) byl mírně modifikován.

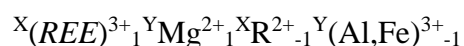
Do minerálu skupiny apatitu vstupují REE převážně britholitovou



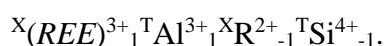
a nebo belovitovou



substitucí. Posledně jmenovaná substituce se společně s  $REE^{3+}(Al^{3+}, Fe^{3+})Ca^{2+}_{-1}Ti^{4+}_{-1}$  uplatňuje i v titanitu (Burt, 1989) a s jistou obdobou  $[Na^+_1(REE)^{3+}_1(R^{2+})_{-2}]$  i v metamorfních granátech (Enami et al., 1995). Substituce umožňující vstup REE do magmatického granátu diskutují Grew et al. (2011) a Hönig et al. (2014)-publikace 7. Mezi nejvýznamnější řadí menzeritovou substituci

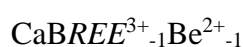


a YAGovou substituci

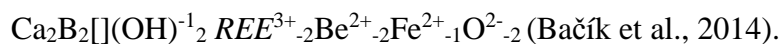


Hönig et al. (2014)-publikace 7 rovněž zavádějí „feromenzeritonou“ substituci  $X(REE)^{3+}_1 Y Fe^{2+}_1 X R^{2+}_{-1} Y (Al, Fe)^{3+}_{-1}$  směřující k hypotetickému novému členu skupiny granátu „feromenzeritu“.

Pro minerály skupiny gadolinitu-datolitu jsou typické substituce mezi gadolinitem a homilitem

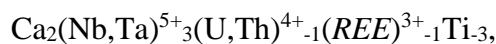
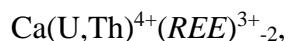
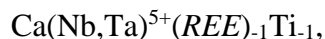


Nebo mezi gadolinitem a datolitem





U komplexních *REE*-Nb-Ta-Ti minerálů skupiny aeschynitu, euxenitu, fergusonitu a superskupiny pyrochlóru probíhají vedle již zmiňované  $\text{Ca}(\text{Th,U})^{4+}\text{REE}^{3+}_{-1}$  také další substituce:



viz Lumpkin a Ewing (1995, 1996) a **Škoda a Novák (2007)-publikace 1**.

Detailním popisem dalších substitucí *REE* minerálů a jejich členěním se zabývá Burt (1989).

### 4.3 Hlavní nositelé *REE* v horninách

#### 4.3.1 Monazit

Monazit je monoklinický minerál ( $P2_1/b$ ) s obecným vzorcem  $\text{ATO}_4$ . Do 9-četně koordinované A-pozice vstupují převážně *LREE*, dále  $\text{Th} > \text{U}$ , Ca a Sr. V tetraedrické T pozici dominuje P, ale přítomen bývá také Si, As, S a V (Ondrejka et al., 2007). Monazit se typicky vyskytuje v peraluminických granitech, pegmatitech, granulitech, metapelitech, ale také v karbonatitech a kimberlitech (Bea 1996; Spear a Pyle, 2002, 2010; Broska et al., 2000, 2005; **Škoda et al., 2007, 2011-publikace 1,2**). Monazit je hlavním nositelem *LREE*, Th a U v Ca-chudých peraluminických granitech a metapelitech (Bea, 1996). V metamorfovaných horninách má monazit velké pole stability od facie zelených břidlic až po UHP (Ultra-High Pressure) horniny (Spear a Pyle, 2010). Monazit bývá běžnou detritickou součástí asociace těžkých minerálů v sedimentárních horninách nebo může vznikat během diagenetických procesů Čopjaková et al. (2011). V geologickém prostředí dominuje monazit-(Ce), ale nalezeny byly také monazit-(La), monazit-(Nd) a monazit-(Sm), např. Čopjaková et al. (2011), **Škoda et al. (2011) -publikace 2**.

V rámci homovalentní substitucí mezi jednotlivými Ln dochází k plné mísitelnosti mezi *LREE*, přičemž substituce mezi *LREE* a *HREE* + Y probíhají pouze omezeně (Heinrich et al., 1997). Syntetické  $\text{LaPO}_4$  až  $\text{GdPO}_4$  mají monazitový typ struktury, kdežto  $\text{TbPO}_4$  až  $\text{LuPO}_4$  krystalizují v tetragonální soustavě a jsou izostrukturní s xenotimem ( $\text{YPO}_4$ ) a zirkonem ( $\text{ZrSiO}_4$ ), viz (Ni et al., 1995). Mísitelnost mezi monazitem a xenotimem se s rostoucí teplotou zvyšuje (Gratz a Heinrich, 1997) a je základem pro monazit-xenotimovou geotermometrii (Gratz a Heinrich, 1997; Andrehs a Heinrich, 1998; Daniel a

Pyle, 2006). Rozpustnost Y v monazitu rovněž stoupá s rostoucím tlakem a s množstvím Th (Seydoux-Guillaume et al., 2002). Distribuční koeficient Th  $K_D$  je cca o 30 % větší než pro *LREE*, oproti tomu U  $K_D$  5-20 krát menší než pro *LREE* (Stepanov et al., 2012). Z experimentů Stepanova et al. (2012) dále vyplývá, že s rostoucím množstvím Th a U v tavenině klesá rozpustnost *LREE*. Silná strukturní preference Th oproti U v monazitu způsobí, že je reziduální tavenina po krystalizaci monazitu značně ochuzena o Th a v granitech vzniká uraninit (UO<sub>2</sub>) jako další uranová fáze. Oproti tomu v Ca-bohatých granitech krystalizuje allanit, který nepojme tolik Th a na místo uraninitu vzniká uranothorit (U,Th)O<sub>2</sub> nebo thorit ThSiO<sub>4</sub> (Stepanov et al., 2012). Ondrejka et al. (2006) uvádějí v A-typovém ryolitu výskyt As-bohatého monazitu až chernovitu vznikajících působením postmagmatických As-bohatých fluid s vyšší  $fO_2$ .

Vzhledem k vysokým obsahům Th a U je monazit také významným minerálem pro geochronologii korových hornin. Monazit je použitelný na konvenční izotopické metody určení stáří (TIMS, ICP-MS, LA-ICP-MS) i pro neizotopické metody pomocí elektronové mikrosondy, tzv. CHIME (Chemical Th-U-total Pb Isochron Method), viz Suzuki et al. (1991), Suzuki a Kato (2008), Finger et al. (2003), Faryad et al. (2016), **Breiter et al. (2009)-publikace 8**.

#### 4.3.2 Xenotim

Xenotim je tetragonální minerál ( $I4_1/amd$ ) izostrukturní se zirkonem. Jeho obecný vzorec je ATO<sub>4</sub>, přičemž do 8-četně koordinované A-pozice vstupují vedle Y rovněž *HREE* a v menší také U, Th a Zr (Ni et al., 1995; Förster, 2006). Tetraedricky koordinovaná T-pozice je přednostně okupována P, ale vstupuje zde také Si, As a V (Ondrejka et al., 2007, **Breiter et al., 2009-publikace 8, Matysová et al., 2016**). Xenotim se vyskytuje jako běžná akcesorie ve vyvěřelých a metamorfovaných horninách, ve kterých je nositelem podstatné části celkového obsahu *HREE* a Y (Bea, 1996). Primární magmatický xenotim se vyskytuje především v peraluminických granitech a pegmatitech (Demartin et al., 1991; Buck et al., 1999; Broska et al., 2005; Heterington a Harlov, 2008, **Švecová et al., 2016-publikace 10**). Xenotim je hojný v metapelitických horninách, kde vzniká již během chloritové zóny. S rostoucím stupněm metamorfózy spojeným s růstem granátu však jeho množství klesá, jak granát konzumuje část *HREE*. V takových horninách může být xenotim přítomen ve formě inkluzí v granátů. Naopak, rozpad granátu během retrogradní fáze metamorfózy může uvolnit dostatek Y a *REE* na vznik xenotimu (Spear a Pyle, 2002). V sedimentárních horninách bývá xenotim detritického i ranně diagenetického původu (Rasmussen, 2005).

Vedle běžně rozšířeného xenotimu-(Y) se v některých NYF pegmatitech vyskytuje i xenotim-(Yb) (Buck et al., 1999). Arsenem bohatý xenotim až gasparit  $YAsO_4$  vzniká alterací primárních Zr-Th-REE akcesorických fází v důsledku působení nízkoteplotních As-bohatých fluid s vyšší  $fO_2$  v některých A-typových frakcionovaných subvulkanických granitech (Breiter et al., 2009-publikace 8) až ryolitech (Ondrejka et al., 2007).

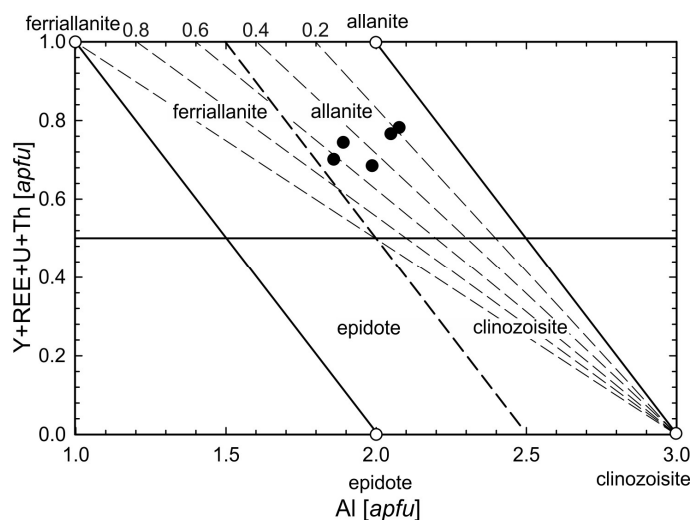
Xenotim je významným minerálem pro geochronologii (Suzuki a Kato, 2008; Heterington et al., 2008; Li et al., 2013; Švecová et al., 2016-publikace 8) a pro geotermometrii (Heinrich et al., 1997; Gratz and Heinrich, 1997; Pyle a Spear, 2000; Pyle et al., 2001; Viskupic a Hodges, 2001).

Vzhledem ke zvýšeným obsahům U a Th je xenotim náchylný k metamiktizaci Pabst (1952), Ewing (1976, 1994), Talla et al. (2011)-publikace 9 a následně k hydrotermální alteraci, při které dochází k remobilizaci REE, U a Th (Broska et al., 2005; Heterington a Harlov, 2008; Heterington et al., 2010; Švecová et al., 2016-publikace 10). Zvýšené množství větších prvků (U, Th) v xenotimu vyvolá s poklesem teploty růst napětí ve struktuře a způsobí tím menší odolnost vůči působení hydrotermálních fluid. Takový xenotim má tendenci rekrystalovat a zbavovat se méně kompatibilních prvků, které vytvoří v rekrystalovaných doménách inkluze drobných Th a U bohatých fází (Švecová et al., 2016-publikace 8), Výravský et al. (2015).

#### 4.3.3 Allanit

Allanit patří do superskupiny epidotu a skupiny allanitu (Armbruster et al., 2006; Mills et al., 2009). Minerály této skupiny jsou monoklinické ( $P2_1/m$ ) s obecným vzorcem  $A1(A^{2+})A2(REE, Y^{3+})M(M^{3+}_2M^{2+})^T[Si_2O_7]^T[SiO_4]O(OH)$ . Devíti-četně koordinovaná pozice A1 je přednostně obsazována Ca a Mn, dále pak Sr, MREE a HREE (Cressey and Steel, 1988). Vedle REE a Y vstupují do 11-četně koordinovaná pozice A2 také Ca, Th a U. Tři nezávislé oktaedrické M1, M2 a M3 pozice jsou okupovány zejména  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  a  $Sc^{3+}$  nebo může být částečně vakantní (Armbruster et al., 2006, Čopjaková et al., 2015-publikace 5). Ve struktuře jsou přítomny dva typy tetraedrických pozic obsazených převážně Si; izolované tetraedry  $SiO_4^{3-}$  a také rohem spojené páry tetraedrů tvořící skupinu  $(Si_2O_7)^{6-}$ . Idealizovaný vzorec allanitu je  $(Ca)(REE, Y)(Al^{3+}_2Fe^{2+})[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$  a doposud byly nalezeny allanit-(La), allanit-(Ce), allanit-(Nd) a allanit-(Y), (Armbruster et al., 2006; Hanson et al., 2012; Škoda et al., 2012-publikace 3), přičemž nejrozšířenější je allanit-(Ce). Allanit běžně tvoří pevný roztok s epidotem  $Ca_2Al^{3+}_2Fe^{3+}[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$  a klinozoisitem  $(Ca)_2Al^{3+}_3[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$ . Ferriallanit  $(Ca)(REE, Y)Al^{3+}Fe^{3+}Fe^{2+}[Si_2O_7]$

[SiO<sub>4</sub>]O(OH) je další, relativně hojný člen skupiny epidotu, který se vyskytuje jako samostatný minerál nebo ve formě komponenty v allanitu nebo epidotu. Jeho vzorec lze z allanitu odvodit substitucí Fe<sup>3+</sup>Al<sup>3+</sup><sub>-1</sub> (Petrík et al., 1995, obr. 8).



Obrázek 8. Graf promítající složení minerálů superskupiny epidotu mezi čtyři koncové členy epidot-kli노zoisit-allanit-ferriallanit podle Petříka et al. (1995). Graf je převzat z práce Žáčka et al. (2009).

Allanit je běžnou akcesorickou součástí Ca-bohatších granitů a granitických pegmatitů, granodioritů monzonitů, syenitů, méně dioritů a gaber (Buda a Nagy 1995; Broska et al. 2000; Giére a Sorensen, 2004; Škoda a Novák, 2007; Škoda et al., 2012-publikace 1,3).

V metamorfitech, zejména Ca bohatších metapelitech, je allanit metamorfním prekurzorem monazitu (Spear a Pyle, 2002). Při vyšších stupních metamorfózy, zejména za působení Ca-bohatých fluid dochází k rozpadu monazitu na allanit nebo REE-bohatý epidot a apatit (Finger et al., 1998).

Vzhledem k náchylnosti allanitu k hydrotermální alteraci je jeho výskyt v sedimentech sporadický. Dále se vyskytuje v některých metasomaticky postižených horninách a hydrotermálních žilách (Holtstam a Andersson, 2007; Giére a Sorensen, 2004). Pevný roztok mezi REE bohatým epidotem až Sc bohatým minerálem blízkým allanitu vznikajícím alterací Sc a REE bohatého skorylu působením pozdních, z pegmatitové taveniny derivovaných fluid, popisují Čopjaková et al. (2015)-publikace 5. Allanit-(Nd) a allanit-(Y) vznikající hydrotermální alterací magmatického thalénitu-(Y) uvádí Škoda et al. (2012)-publikace 3.

Vzhledem k vyšším obsahům U je allanit hojně využíván pro izotopické datování. Pro CHIME metodu není allanit vhodný, protože do své struktury může během růstu inkorporovat neradiogenní Pb. Zvýšené obsahy U a Th zapříčiní jeho častou metamiktizaci. Působením nízkoteplotních hydrotermálních fluid je metamiktní allanit obvykle přeměněn na fluorokarbonáty REE, rhabdofán-(Ce) a směs Ca-Al silikátů (Škoda et al., 2006).

#### 4.3.4 Zirkon, granát, apatit

Dalšími významnými nositeli *REE* jsou zirkon, granát a apatit. Přestože se nejedná o *REE* minerály, mohou do své struktury inkorporovat významné množství *REE*.

Zirkon je tetragonální silikát,  $ZrSiO_4$ , izostrukturní s xenotimem, a právě tato strukturní podobnost umožní vstup *HREE* do zirkonu pomocí substituce  $REE^{3+}_1P^{5+}_1(Zr)^{4+}_1Si^{4+}_{-1}$ . Obsah *REE* v zirkonu je obvykle do prvních jednotek hm.%, ale z některých frakcionovaných hornin byly popsány fáze představující pevný roztok zirkon-koffinit-thorit-xenotim-pretulit (např. Förster, 1998, 2006; Breiter et al., 2006, 2009-publikace 8; Výravský et al., 2015). Zirkon se vyskytuje ve většině hornin s > 55%  $SiO_2$  (Marr et al., 1998), kde je hlavním nositelem Zr a Hf a vedle *REE* koncentruje také U a Th. Vzhledem ke své odolnosti vůči zvětrávání se vyskytuje také v asociaci těžkých minerálů sedimentárních hornin. Zirkon je hojně používán k datování, geotermometrii a odhadům  $fO_2$  (Hoskin a Schalteger, 2003; Smythe a Brenan, 2016). Klasifikace zirkonů na základě morfologie krystalů slouží k odhadu teplot krystalizace a alkalinity prostředí (Pupin, 1980).

Magmatický granát (almandin-spessartin) se vyskytuje zejména v granitických pegmatitech, aplitech a felsických peraluminických S-typových granitoidech (např. Deer et al., 2008; London 2008; Müller et al. 2012), je vzácný v A- a I-typových granitech (Wu et al., 2004; Zhang et al., 2009). Granát je rovněž hojný v metamorfovaných i sedimentárních horninách. V některých horninách je granát významným nositelem *HREE*, obvykle do ~3 hm.% *REE* (Wang et al., 2003; Hönig et al., 2014-publikace 7), ojediněle v metamorfitech až ~13 hm.% *REE* (Grew et al., 2010). Vstup *REE* do granátu je umožněn především menzeriotovou  $X(REE)^{3+}_1Y(Mg)^{2+}_1X(R^{2+})_{-1}Y(Al,Fe)^{3+}_{-1}$ , YAGovou  $X(REE)^{3+}_1T(Al)^{3+}_1X(R^{2+})_{-1}T(Si)^{4+}_{-1}$  a  $Na^+_1(REE)^{3+}_1(R^{2+})_{-2}$  substitucí (Grew et al., 2010; Hönig et al., 2014-publikace 7; Enami et al., 1995). Variabilita a zonálnost obsahů *REE* v granátu jsou senzitivním indikátorem růstu granátu a krystalizační historie.

Apatit,  $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$ , je běžný akcesorický minerál v magmatických, metamorfovaných i sedimentárních horninách. Podle dominance halogenů nebo OH se dělí na fluorapatit, chlorapatit a hydroxylapatit. Vstup *REE* do apatitu je umožněn britholitovou  $REE^{3+}_1Si^{4+}_1Ca^{2+}_{-1}P^{5+}_{-1}$  či belovitovou  $Na^+REE^{3+}_1Ca^{2+}_{-2}$  substitucí. Obsahy *REE* v apatitu jsou velmi variabilní (od XO ppm do X hm. % *REE*) a závisí na alkalinitě/aluminitě prostředí a také na sekvenci krystalizace ostatních akcesorických minerálů. Apatit může vykazovat *LREE*, *MREE* nebo mírně *HREE* obohacenou distribuci (Bea, 1996; Spear a Pyle, 2002).

V důsledku hydrotermální alterace *REE*-bohatého apatitu dochází k jeho rekrytalizaci na *REE*-chudý apatit společně s drobnými zrny monazitu nebo xenotimu (např. Harlov et al., 2003). Drobné krystaly monazitu nebo xenotimu jsou často uzavřené také v apatitech z metamorfovaných hornin (Spear a Pyle, 2002). V metamorfovaných horninách byl pozorován vznik apatitu společně s allanitem jako produkty rozpadu monazitu (Finger et al., 1998).

## 5. Chování *REE* v magmatických systémech

### 5.1 Bazické horniny

Relativně velké rozměry ionů *REE* neumožní jejich vstup do hlavních horninotvorných minerálů magmatických silikátových systémů. Během chladnutí primitivních bazických magmat dochází ke krystalizaci minerálů s malými koordinačními polyedry, jako jsou olivíny, pyroxeny, plagioklasy a spinelidy a *REE* tedy mají tendenci zůstávat v reziduální tavenině. S rostoucím podílem vykrystalizovaných fází, jako důsledek frakční krystalizace, vzrůstá koncentrace *REE* v neutuhlé složce. V důsledku zmenšujícího se ionového poloměru od La po Lu, jsou *HREE* pro mafické minerály bazických systémů přeci jen více kompatibilní než *LREE* a proto bude reziduální tavenina více obohacená o *LREE* než o *HREE* ve srovnání s již vykrystalizovanou horninou.

Vhodnější pro vstup *REE* jsou minerály s většími strukturními pozicemi, jako zirkon, titanit, granát a apatit. Obsahy *REE* v těchto minerálech se pohybují od X00 až X000 ppm, ojediněle až několik hm.%  $REE_2O_3$  (např. Bea, 1996).

### 5.2 Felzické horniny

V peraluminických granitech je 90-95 % *LREE* z vázáno na akcesorické minerály: monazit >> apatit. Zbývajících 5-10 procent z celkového počtu *LREE* je zabodováno do struktury živců. V metaluminických granitech je na akcesorické minerály vázáno ~70 % *LREE*: allanit >> apatit, titanit, monazit a *REE* (fluoro)karbonáty. Amfibol může vázat až 15-25 % *LREE* a zbývajících 5-40 procent je vázáno na živce (Bea, 1996; **Hönig et al., (2014)-publikace 7**). V peralkalickém prostředí je ~80-90 % *LREE* vázáno na allanit, *REE* (fluoro)karbonáty, (Ca)-*REE*-Nb-Ti oxidy, titanit, apatit, minerály skupiny eudyalitu, atd. (Bea, 1996).

Hlavními nositeli Eu granitických horninách jsou plagioklas a K-živec. V peraluminických systémech je to ~90 %, v metaluminických a peralkalických systémech 70-80 %. Zbytek Eu je rozdělen mezi akcesorické minerály, zejména apatit, allanit, titanit a monazit (Bea, 1996; **Hönig et al., (2014)-publikace 7**).

Obsahy *HREE* a Y jsou v živcích velmi nízké a proto jsou hlavními nositeli těchto prvků v granitických systémech akcesorické minerály. Pro Ca-chudé peraluminické horniny je typická přítomnost xenotimu, který váže 30-50 % z celkového množství *HREE* a Y, dále se uplatňuje zirkon, apatit, thorit a monazit. V případě Ca bohatých peraluminických hornin, raná krystalizace apatitu zamezí precipitaci xenotimu. Z tohoto důvodu je hlavním nositelem *HREE* v těchto typech hornin zirkon > monazit a apatit. V metaluminických



granitech, je ~65-70 % *HREE* vázáno na akcesorické minerály, zejména zirkon, dále allanit, xenotim, titanit, thorit, apatit a monazit (Bea, 1996). Z hlavních minerálů je důležitým nositelem *HREE* a Y amfibol (30-35 %). V některých Ca a P chudých meraluminických granitech může být hlavním nositelem Y a *HREE* granát (Bea, 1996; **Hönig et al., 2014-publikace 7**). V případě peralkalických hornin je v hlavních horninotvorných minerálech inkorporováno pouze ~5% *HREE* a Y. Zbytek je přerozdělen mezi Nb-Ti oxidy, xenotim, zirkon a minerály skupiny eudyalitu (Bea, 1996).

### 5.3 Distribuce *REE* v silně frakcionovaných granitických horninách

Peraluminické granity mají obvykle vyšší obsahy  $P_2O_5$  než metaluminické granity (London, 1992; Pichavant et al., 1992; Wolf a London, 1995) což vzhledem k velmi nízké rozpustnosti  $REEPO_4$  způsobí, že v P bohaté peraluminické tavenině bude docházet k precipitaci monazitu a xenotimu již v raných stádiích krystalizace a zbytková tavenina zůstane silně ochuzena o *REE*. V metaluminické tavenině způsobí nedostatek P setrvání *REE* až do doby saturace allanitu, případně titanitu. Tyto akcesorie však neodčerpávají *REE* ze systému takovou měrou jako monazit a xenotim a proto i reziduální taveni vykazují jisté obohacení o *REE* (Bea, 1996). Z tohoto důvodu pegmatity derivované z metaluminických magmat vykazují zvýšené obsahy *REE* a pestřejší asociace *REE* minerálů ve srovnání s diferenciovanými taveninami derivovanými z peraluminických zdrojů.

Primární nositelé *REE* v běžných granitických horninách jsou monazit, xenotim, allanit, zirkon, granát, titanit a apatit. V silně frakcionovaných granitech, zejména pokud prodělaly intenzivní hydrotermální přetisk, se uplatňuje také fluorit, nesoucí až X % *REE*, minerály skupiny gadolinitu, Y-*REE*-Nb-Ta-Ti oxidy a fluorokarbonáty *REE* (např. **Breiter et al., 2009-publikace 8**; Uher et al., 2009; Papousta a Pe-Piper, 2013). Podobné nebo ještě mnohem vyvinutější asociace se vyskytují ve frakcionovaných granitických pegmatitech. Zatímco peraluminické LCT (lithium-cesium-tantal; Černý a Ercit, 2005) pegmatity, derivované z S-typových magmat, se vyznačují zvýšenými obsahy P, Li, Rb, Cs, Ta>Nb, tak NYF (niob-yttrium-fluor; Černý a Ercit, 2005) pegmatity, derivované z A- a I-typových magmat, se vyznačují pestrou paletou *REE* minerálů. Typickým rysem těchto pegmatitů je metaluminický až mírně peraluminický charakter s nízkým obsahem P, často s absencí primárního muskovitu (**Škoda a Novák, 2007-publikace 1**). Pokud je přítomen granát, má často zvýšené obsahy Y a *HREE* (1-2 hm%  $Y_2O_3$ ; **Čopjaková et al. 2015-publikace 5**). S variabilitou chemického složení pegmatitové taveniny a stupněm frakcionace se mění i asociace primárních *REE* minerálů. Během solidifikace pegmatitové taveniny od okrajů směrem do centra pegmatitového tělesa dochází ke krystalizaci zejména K-živce,



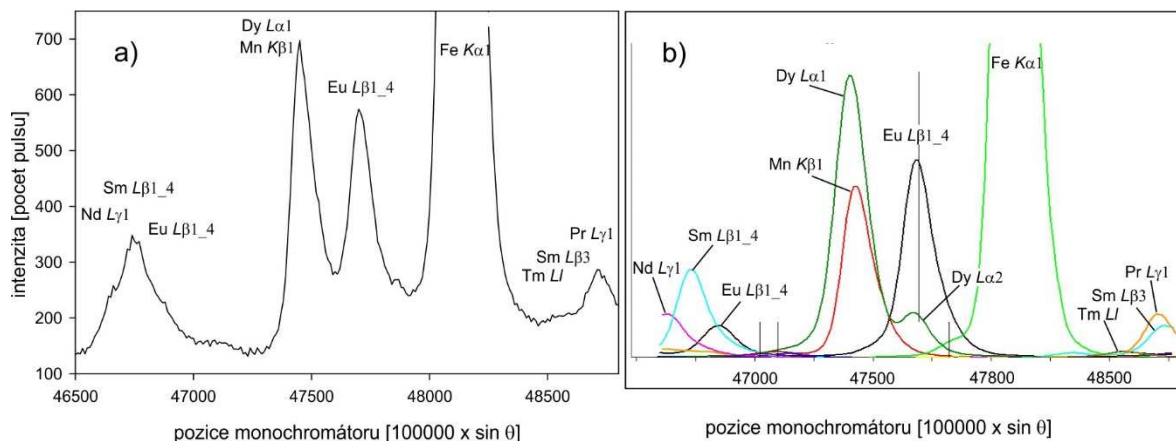
plagioklasu a křemene, případně slídk. Protože žádný z těchto minerálů výrazněji neváže *REE* s výjimkou Eu (živce), dochází k jejich koncentraci ve zbytkové tavenině. Pokud je v této tavenině přítomen P, nastává vzhledem k nízké rozpustnosti *REE* ortofosfátů nejprve ke krystalizaci monazitu a xenotimu, které v těchto typech hornin mohou dosahovat velikosti až několika desítek cm. V případě tavenin chudých P a s vyšším obsahem Ca odchází obvykle ke krystalizaci allanitu. Krystalizace komplexních *REE*-Nb-Ti-Ta oxidů vyžaduje zvýšené obsahy *REE* společně s Nb, Ti a Ta v tavenině. Obecný vzorec těchto komplexních oxidů je  $A_xB_yO_zX$ , kde pozice A je obsazena *REE*, Ca, U, Th, méně Fe a v případě pyrochlóru také Na, Pb, Sr, Ba, atd. Do pozice B vstupuje Nb, Ta, Ti, W. Pozice X je zastoupena především v pyrochlórech a obsahuje OH, F nebo O (Ercit, 2005a; Škoda et al., 2007-publikace 1; Atencio et al., 2010). Pokud tyto minerály krystalizují společně s allanitem, bývají obvykle *HREE* dominantní, protože allanit koncentruje *LREE*. Nejprve krystalují minerály skupiny aeschynitu a euxenitu ( $AB_2O_6$ , orthorhombický, *Pmmn*, *Pcan*, respektive), dále minerály superskupiny pyrochlóru, zejména pyrochlór s.s. a betafit ( $A_2B_2O_6X$ , kubické), skupina samarskitu a fergusonitu (obě  $ABO_4$ , orthorhombický a tetragonální, respektive). Pokud je v tavenině dostupné Be a Fe, dochází ke krystalizaci gadolinitu ( $Y_2Be_2FeSi_2O_{10}O$ ). Všechny tyto minerály bývají běžnou akcesorickou součástí vyvinutých NYF pegmatitů. Ojedinele může nastat situace, že v P-, Nb-, Ti-, Ta-, Be-vyčerpané tavenině zůstávají ještě *REE* ve zvýšené koncentraci. V takových případech dochází ke krystalizaci *REE* silikátů typu: thalénit-(Y) [ $Y_3Si_3O_{10}F$ ], keiviit-(Y) [ $Y_2Si_2O_7$ ], yttrialit-(Y) [ $(Y,Th)_2Si_2O_7$ ], rowlandit-(Y) [ $Y_4Fe(Si_2O_7)_2F_2$ ] anebo fluoridů typu fluocerit-(Ce) [ $(Ce,La)F_3$ ], tveitit-(Y) [ $(Y,Na)_6Ca_{12}F_{42}$ ], atd. Tyto minerály bývají úzce asociovány s hnízdy *REE*-bohatého fluoritu, např. Keivy, Rusko; Hundholmen, Norsko; White Cloud and Snowflake, Colorado, USA (Voloshin and Pakhomovski, 1997; Raade et al., 2007; Simmons et al., 2007; Škoda et al., 2012, 2015-publikace 3,4). Oproti tomu, na lokalitách Holmtjärn, Österby, Åskagen, Reunavare (Švédsko) není přítomnost těchto minerálů s fluoritem nebo jinými F-bohatými minerály přímo asociována (Škoda et al., 2012, 2015-publikace 3,4; Chukanov et al., 2010). V post magmatických hydrotermálních fluidech může dojít vlivem fluoridové komplexace (Gramaccioli et al., 1999) k silné frakcionaci *REE* důsledku čehož mohou krystalizovat minerály s dominancí Yb, např. keiviit-(Yb), hingganit-(Yb), xenotim-(Yb) apod (Gramaccioli et al., 1999; Buck et al. 1999; Belolipetskii a Voloshin, 1995).

## 6. Elektronová mikroanalýza *REE* v minerálech

Pro stanovení vyšších obsahů (>0,0X hm. %) *REE* v pevných fázích lze úspěšně aplikovat elektronovou mikroanalýzu, jejíž nespornou výhodou je malé laterální rozlišení, obvykle pod 2  $\mu\text{m}$  a relativně nedestruktivní charakter. Kombinace elektronové mikroanalýzy s pozorováním vzorku v obraze zpětně rozptýlených elektronů BSE (Back-Scattered Electrons) představuje unikátní nástroj pro detailní studium chemického složení a heterogenity pevných fází. Pro analýzu stopových obsahů prvků je obvykle využívána LA-ICP-MS, které však pracuje s laserovým svazkem o několikanásobně větším průměru nebo SIMS jehož nevýhodou jsou vysoké pořizovací a provozní náklady.

### 6.1 Vzájemné Interference

Vzhledem k podobným chemickým vlastnostem a uniformnímu chování *REE* je v přírodních vzorcích *REE* minerálů vždy přítomna celá suita *REE*. V důsledku blízkých excitačních energií jednotlivých *REE* dochází k celé řadě spektrálních interferencí, což způsobuje značné komplikace bránící snadné analýze *REE* minerálů elektronovou mikroanalýzou (Åmli a Griffin, 1975). Z tohoto důvodu je použití energiově disperzního detektoru, který se vyznačuje nízkým spektrálním rozlišením (130-150 eV na kanál) a vyššími detekčními limity (~0,3-1,0 hm. %), pro analýzu *REE* (zejména *HREE*) fází nevhodné. Většina vědeckých prací, zabývajících se elektronovou mikroanalýzou těchto fází, je založena na vlnově disperzní analýze (WDS) poskytující výrazně lepší spektrální rozlišení (~6 eV na kanál) a nižší detekční limity (až X0 ppm). I přes vyšší spektrální rozlišení WDS metody dochází k častým spektrálním interferencím mezi jednotlivými *Ln*. V případě *Ln* a *Y* se jedná zejména o *L*-linie, viz obr. 9. Výběr analytických linií jednotlivých *REE* a správné umístění pozic pro načítání pozadí je často kompromisem mezi mírou koincidence a výběrem analytické linie s maximální produkcí RTG záření. Rozdílné analytické protokoly a korekční procedury interferencí pro vybrané minerály pro různé typy elektronových mikrosond byly diskutovány např. Åmli a Griffin (1975), Roeder (1985), Scherrer et al (2000), Pyle et al. (2002) a Suzuki a Kato (2008), a to zejména pro monazit a xenotim pro účely CHIME datování. Přehled inter-*REE* koincencí, včetně post analytických, empiricky získaných korekčních faktorů je uveden v tabulce 2.



Obrázek 9. Ukázka WDS spektra v oblasti okolo  $Eu\ L\beta$  linie teoretického fáze o složení Pr-Nd-Sm-Eu-Dy-Tm-Fe-Mn, přičemž každá z komponent je zastoupena 1/8. a) výsledné spektrum je získané namodelováním reálných spekter načtených na standardech uvedených prvků a jejich vzájemné poměry jsou upraveny tak, aby odpovídaly požadovanému složení; b) charakteristické RTG linie teoretické Pr-Nd-Sm-Eu-Dy-Tm-Fe-Mn fáze simulované programem virtual WDS (Reed a Buckley, 1996).

| monochromátor | analytická linie | interferující linie | míra interference | korekční faktor | monochromátor   | analytická linie | interferující linie | míra interference | korekční faktor |
|---------------|------------------|---------------------|-------------------|-----------------|---|------------------|---------------------|-------------------|-----------------|
| LIF           | La $L\alpha$     | Nd $L\gamma_1$      | *                 | x               | LIF   | Er $L\alpha$     | Tb $L\beta_{1\_4}$  | ****              | 0.0594          |
| PET           | La $L\alpha$     | Nd $L\gamma_1$      | *                 | x               | LIF   | Er $L\beta$      | Hf $L\gamma_1$      | *                 |                 |
| LIF           | La $L\beta$      | Pr $L\alpha$        | *****             |                 | LIF   | Er $L\beta$      | Gd $L\gamma_1$      | ***               |                 |
| LIF           | Ce $L\alpha$     | Ba $L\beta_{1\_4}$  | ****              |                 |   |                  | Hf $L\alpha_{1\_2}$ | **                |                 |
| PET           | Ce $L\alpha$     | Ba $L\beta_{1\_4}$  | ****              | 0.29            |   |                  | Eu $L\gamma_3$      | **                |                 |
| LIF           | Ce $L\beta$      | Nd $L\alpha$        | ***               | 0.0343          | LIF   | Tm $L\alpha$     | Sm $L\gamma_1$      | ****              | 0.114           |
| LIF           | Pr $L\alpha$     | La $L\beta$         | ****              |                 |   |                  | Dy $L\beta_{1\_4}$  | **                | 0.0084          |
| LIF           | Pr $L\beta$      | bez interferencí    |                   |                 |   |                  | Hf $L\gamma_1$      | **                |                 |
| LIF           | Nd $L\alpha$     | Ce $L\beta_{1\_4}$  | ****              |                 | LIF   | Tm $L\beta$      | Tb $L\gamma_1$      | ***               |                 |
| LIF           | Nd $L\beta$      | Dy $L\gamma_1$      | *                 | 0.0016          |   |                  | Ta $L\alpha_{1\_2}$ | ****              |                 |
| LIF           | Sm $L\alpha$     | Ce $L\beta_{2\_15}$ | ***               | 0.0104          |   |                  | Gd $L\gamma_3$      | ***               |                 |
|               |                  | Pr $L\beta_6$       | *                 | x               | LIF   | Yb $L\alpha$     | Tb $L\beta_{2\_15}$ | *                 | 0.0011          |
| LIF           | Sm $L\beta$      | La $L\alpha_{1\_2}$ | **                |                 |   |                  | W $L\gamma_1$       | *                 | x               |
| LIF           | Eu $L\alpha$     | Pr $L\beta_{2\_15}$ | ****              | 0.164           |   |                  | Dy $L\beta_3$       | *                 | x               |
|               |                  | Nd $L\beta_3$       | ***               | 0.0058          | LIF   | Yb $L\beta$      | W $L\alpha$         | *****             |                 |
|               |                  | Mn $K\alpha_{1\_2}$ | **                | 0.0179          |   |                  | Dy $L\gamma_1$      | ***               |                 |
| LIF           | Eu $L\beta$      | Dy $L\alpha_{1\_2}$ | ***               | 0.196           |   |                  | Tb $L\beta_3$       | **                |                 |
|               |                  | Fe $K\alpha_1$      | *                 | 0.005           |   |                  | Tb $L\gamma_{2\_3}$ | **                |                 |
|               |                  | Mn $K\beta_{1\_4}$  | **                | 0.003           |   |                  | Ta $L\gamma_1$      | *                 |                 |
| LIF           | Gd $L\alpha$     | Ce $L\gamma_1$      | ****              | 0.0607          |   |                  | Tm $L\beta_{2\_15}$ | *                 |                 |
|               |                  | Nd $L\beta_{2\_15}$ | **                | 0.0081          | LIF   | Lu $L\alpha$     | Dy $L\beta_{2\_15}$ | ***               |                 |
|               |                  | La $L\gamma_3$      | **                | 0.0154          |   |                  | Ho $L\beta_3$       | **                |                 |
| LIF           | Gd $L\beta$      | Ho $L\alpha_{1\_2}$ | *****             | 1.31            | LIF   | Lu $L\beta$      | Yb $L\beta_{2\_15}$ | ***               |                 |
|               |                  | Lu $L\gamma_1$      | *                 |                 |   |                  | Ho $L\gamma_1$      | ***               |                 |
| LIF           | Tb $L\alpha$     | bez interferencí    |                   |                 |   |                  | Dy $L\gamma_{2\_3}$ | **                |                 |
| LIF           | Tb $L\beta$      | Er $L\alpha_1$      | ****              | 0.061           |   |                  | Tm $L\gamma_4$      | **                |                 |
|               |                  | Hf $L\gamma_1$      | **                |                 |   |                  | W $L\gamma_1$       | *                 |                 |
| LIF           | Dy $L\alpha$     | Mn $K\beta_{1\_4}$  | ****              | 0               | TAP   | Lu $M\alpha$     | Yb $M\beta$         | **                | 0.007           |
|               |                  | Eu $L\beta$         | **                | 0.289           |   |                  | Ho $M\gamma$        | *                 | x               |
| LIF           | Dy $L\beta$      | Tm $L\alpha_1$      | **                | 0.0012          | * velmi slabá interference, ***** velmi silná interference  |                  |                     |                   |                 |
| LIF           | Ho $L\alpha$     | Gd $L\beta_{1\_4}$  | ****              |                 | REE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> korig=REE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nekorig*(korekční faktor x REE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> interferující) |                  |                     |                   |                 |
|               |                  | Lu $L\gamma_1$      | *                 |                 | x-závislost pod mezí detekce přístroje  |                  |                     |                   |                 |
| LIF           | Ho $L\beta$      | Eu $L\gamma_1$      | *                 | x               |   |                  |                     |                   |                 |

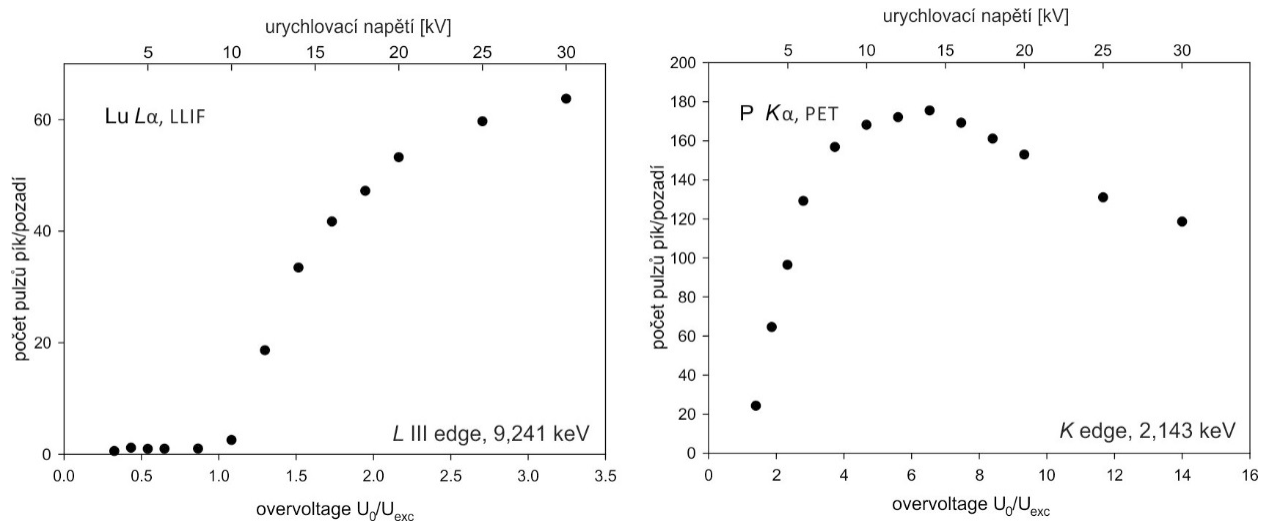
Tabulka 2: Přehled interferencí pro elektronovou mikrosundu CAMECA SX 100, #840 mezi REE a některými dalšími prvky, který se mohou v REE minerálech vyskytovat, včetně empiricky zjištěných korekčních faktorů pro vybrané interference. Korekční faktory byly získány pro 15 kV. Jejich hodnota je pouze informativní liší se podle typu použitého přístroje a použitých analytických podmínek.

Hodnota vlastních korekčních faktorů je závislá na konkrétním analytické přístroji, použitém urychlovacím napětí a také na umístění pozice pro načítání hodnot pozadí. Mimo vlastních inter-REE koincencí se také projevují koincidence s dalšími prvky (tab. 2). Přítomnost těchto prvků může nadhodnotit změřené obsahy REE, negativně ovlivnit hodnoty pozadí a tím snížit změřené hodnoty REE anebo REE mohou ovlivnit stanovení těchto prvků. Jedná se zejména o Ba, Fe, Mn, W, Ta, As, Hf, F, atd. Před samotným

měření *REE* minerálů, zejména neobvyklých složení, je nezbytné provést důkladnou kontrolu možných interferencí a vyhledání vhodného umístění pozadí, nejlépe důkladným WDS úhlovým skenem nebo za použití příslušného simulačního software (např. Virtual WDS; Reed a Buckley, 1996). Chybně stanovené obsahy jako důsledek koincencí s *REE* se v odborné literatuře objevují často. Např. Stepanov et al. (2012) uvádí zvýšené obsahy As v syntetickém monazitu, přestože ve vstupním materiálu byly obsahy As velmi nízké. S největší pravděpodobností se jedná o koincidence As  $L\alpha$  a Nd  $M2-N4$  linie na TAP monochromátoru. Minerály z vysokým obsahem Ce komplikují již tak obtížnou kvantifikaci F (Stromer et al., 1993; Raudsepp, 1995; Ottolini et al., 2000; Goldoff et al., 2012). Koincidence F  $K\alpha$  s Ce  $M\zeta$  vyvolá např. u monazitu (cca 25 hm. %  $Ce_2O_3$ ) nadhodnocení F o cca 0,45 hm.%. Analytická linie F  $K\alpha$  dále koinciduje s druhým řádem Dy $M\beta$  linie, což je třeba zohlednit při kvantifikaci F zejména u *HREE* minerálů, viz Škoda et al. (2015) – publikace 4.

## 6.2 Analytické podmínky

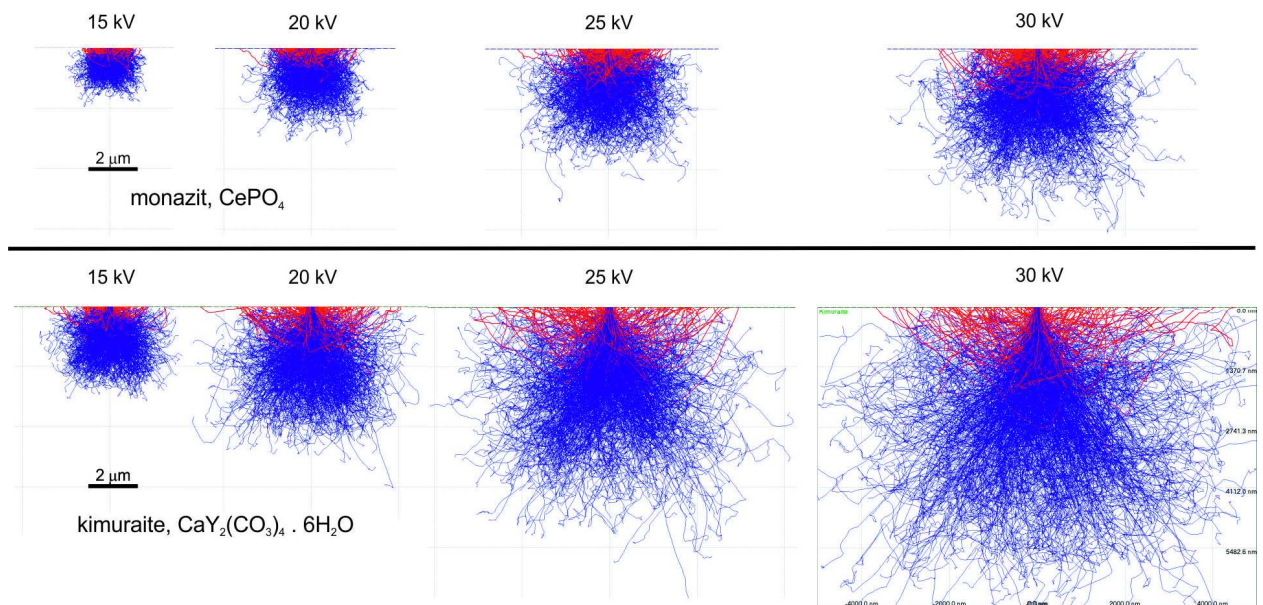
K dosažení maximální efektivity produkce charakteristického RTG záření je optimální nastavit 2-3x větší energii elektronový svazku než je absorpční hrana příslušné analytické linie (obvykle  $K\alpha$ ,  $L\alpha$ ,  $L\beta$ ,  $M\alpha$ ,  $M\beta$ ), tzv. overvoltage, (Reed, 2005). V některých případech je výhodné použít i vyšších hodnot overvoltage (obr. 10). Při použití energie elektronového svazku 15 keV je pro záření z  $L\alpha$  a  $L\beta$  lanthanoidy dosaženo hodnot overvoltage v rozmezí 2,75x pro La a postupně klesá až na 1,63x pro Lu. Urychlovací napětí pro měření silikátových a oxidických vzorků je obvykle 15 kV, což je s ohledem na prvkové složení pro většinu minerálů dostatečné, pro Na  $K\alpha$  (13,9x) pro Fe  $K\alpha$  (2,11). Pro analýzu *REE* minerálů, zejména pokud se jedná o detekci *HREE* by teoreticky bylo vhodné použít vyšší energii elektronového svazku, tedy 20 keV (3,67x pro La, 2,16x pro Lu) nebo 25 kV (4,59x pro La, 2,71x pro Lu), což by vedlo ke snížení detekční limitů (tab. 3). S rostoucí energií elektronového svazku však roste i velikost excitačního objemu, což zhoršuje laterální rozlišení a projeví se zejména na fázích s malým průměrným atomovým číslem (obr. 11). Navíc, v případě vysokých hodnot overvoltage již nedochází k výraznému růstu produkce charakteristického RTG záření, zatímco množství brzdného záření (Bremsstrahlung) strmě roste, což se projeví poklesem poměru pík/pozadí a snížením detekčních limitů (obr. 10). Z tohoto důvodu není výhodné použít vysokou energii elektronového svazku (20-25 keV) pro běžné silikátové analýzy.



Obrázek 10: Grafické znázornění vlivu urychlovacího napětí elektronového svazku na produkci Lu  $L\alpha$  a P  $K\alpha$  RTG záření. S rostoucí hodnotou overvoltage roste produkce charakteristického RTG záření a tím se zlepšuje poměr počtů pulzů na píku/pozadí. Při vysokých hodnotách overvoltage roste produkce brzdného záření strmění než produkce charakteristického, což se projeví poklesem poměru píků/pozadí. Měřeno za podmínek: 1-30 kV, 40 nA, doba načítání na píku 30 s, doba načítání na pozadí 30 s. Do grafu je vyneseno průměr z 5 měření.

| prvek | linie     | čas na píku [s] | monochromátor | detekční limit [ppm] |       |       |       |       |
|-------|-----------|-----------------|---------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|
|       |           |                 |               | 15 kV                | 15 kV | 20 kV | 25 kV | 30 kV |
|       |           |                 |               | 20nA                 | 100nA | 100nA | 100nA | 100nA |
| P     | $K\alpha$ | 20              | TAP           | 438                  | 190   | 176   | 179   | 183   |
| Si    | $K\alpha$ | 60              | TAP           | 140                  | 62    | 60    | 65    | 70    |
| Th    | $M\alpha$ | 60              | LPET          | 544                  | 242   | 197   | 179   | 170   |
| U     | $M\beta$  | 80              | LPET          | 585                  | 269   | 208   | 182   | 165   |
| Y     | $L\alpha$ | 100             | TAP           | 343                  | 152   | 145   | 151   | 160   |
| La    | $L\alpha$ | 100             | PET           | 693                  | 311   | 212   | 172   | 147   |
| Ce    | $L\alpha$ | 100             | PET           | 749                  | 333   | 225   | 195   | 178   |
| Pr    | $L\beta$  | 100             | LLIF          | 1082                 | 479   | 310   | 243   | 204   |
| Nd    | $L\beta$  | 100             | LLIF          | 1022                 | 455   | 292   | 225   | 186   |
| Sm    | $L\beta$  | 100             | LLIF          | 1015                 | 457   | 277   | 208   | 171   |
| Eu    | $L\beta$  | 100             | LLIF          | 1110                 | 497   | 291   | 216   | 176   |
| Gd    | $L\beta$  | 100             | LLIF          | 1114                 | 499   | 286   | 208   | 168   |
| Dy    | $L\alpha$ | 100             | LLIF          | 747                  | 333   | 193   | 141   | 114   |
| Er    | $L\alpha$ | 100             | LLIF          | 659                  | 292   | 160   | 115   | 91    |
| Ca    | $K\alpha$ | 10              | LPET          | 266                  | 120   | 89    | 77    | 69    |
| Pb    | $K\alpha$ | 200             | LPET          | 328                  | 147   | 128   | 123   | 121   |

Tabulka 3: Detekční limity v ppm ( $\mu\text{g/g}$ ) vybraných REE pro elektronovou mikrosundu CAMECA SX100, #840 za různých podmínek



Obrázek 11. Velikost excitačního objemu namodelovaný pomocí Monte-Carlo simulací programem Casino za podmínek 15 až 30 kV pro minerály monazit-(Ce) a kimurait-(Y).

Další nevýhodou vysokých energií elektronového svazku je možné poškození analyzované oblasti. Část energie dopadajících elektronů z elektronového svazku odchází ze vzorku ve formě RTG-záření, světla, apod., ale velká část této energie je přeměněna na teplo. Pro nárůst teploty  $\Delta T$  (K) uvádí Reed (2005) následující rovnici  $\Delta T = 4,8 \frac{E_0 \times i}{(k \times d)}$ , kde  $E_0$  je energie dopadajících elektronů (keV),  $i$  je proud ( $\mu\text{A}$ ),  $d$  je průměr svazku ( $\mu\text{m}$ ) a  $k$  je teplotní vodivost vzorku ( $\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$ ). Pro kovy s vysokými hodnotami tepelné vodivosti je výsledná  $\Delta T$  minimální, ale vzhledem k nízkým hodnotám koeficientu tepelné vodivosti pro většinu minerálů, může  $\Delta T$  lokálně dosáhnout desítek až prvních stovek stupňů Reed (2005). Fáze obsahující volatilní komponenty jako  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CO}_2$ , a alkálie bývají pod elektronovým svazkem nestabilní a rozkládají se. Abychom zamezili dekompozici těchto fází, je potřeba snížit energii dopadajících elektronů zmenšením proudu elektronové svazku a navíc tuto energii rozložit do větší plochy zvětšením průměru svazku. Bezvodé fosfáty REE, monazit a xenotim, se vyznačují vysokou odolností pod svazkem urychlených elektronů a ani dlouhodobá expozice za podmínek 25 kV, 100 nA a 1  $\mu\text{m}$  průměr svazku nezpůsobí jejich degradaci. Na druhou stranu, takto vysoké hodnoty energií však mohou lokálně poškodit grafitovou vrstvu odvádějící elektrický náboj z nevodivého vzorku, čímž dojde k částečnému nabíjení vzorku a sníží se produkce RTG záření. Proto je vždy výhodné, pokud to rozměry analyzovaného zrna dovolí, používat mírně defokuseovaný svazek, aby se energie dopadajících elektronů rozložila do větší plochy. V případě hydratovaných fází, fluorokarbonátů a Na-REE minerálů je třeba analyzovat za mírnějších podmínek 15 keV, 4-20 nA a průměru svazku 5-20  $\mu\text{m}$  (viz **Plášil et al., 2011-publikace 11; Kampf et al., 2016**).



Rozložení energie pulzů v plynových proporcionálních detektorech, ať průtokových nebo uzavřených, se posouvá směrem do nižších hodnot s nárůstem četnosti pulzů (Goldstein et al., 2012). Tento posun se stává kritický, pokud je RTG záření načítáno v diferenciálním módu PHA úzkým energetickým oknem. Tento fakt je třeba mít na paměti, během prvkových kalibrací, kdy načítáme standard s vysokým obsahem daného prvku → vysoký počet pulzů → posun do nižších hodnot energií, a analyzovanou fázi s nízkým obsahem daného prvku → nízký počet pulzů.

### 6.3 Standardy pro měření *REE* minerálů

Pro kvantifikaci *REE* vytvořili Drake a Weill (1972) čtyři Ca-Al silikátová skla dopovaná ~4 %  $REE_2O_3$ , přičemž každé sklo je dopované 3-4 *REE* tak, aby nedocházelo k jejich vzájemným interferencím. Nevýhodou těchto standardů je relativně nízký obsah *REE*, což negativně ovlivňuje detekční limity stanovení *REE* při použití těchto standardů.

V případě pentafosfátů  $REEP_5O_{14}$  a fluoridů  $REEF_3$  jsou obsahy *REE* vyšší (24-36 hm.%  $REE_2O_3$  a 61-75 hm.% *REE*, respektive), ale velkou nevýhodou těchto fází je nestabilita pod elektronovým svazkem, kdy dochází k jejich rychlé dekompozici. Již samotná kalibrace provedená na takovýchto standardech je zatížena značnou chybou.

Vhodným typem standardů jsou ortofosfáty,  $REEPO_4$ -syntenické analogy monazitu a xenotimu, případně pretulitu., zejména pro jejich značnou stabilitu pod elektronovým svazkem a vysokému obsahu  $REE_2O_3$  (61-74 hm.%). V minulosti byly  $REEPO_4$  fosfáty připravované krystalizací z  $Pb_2P_2O_7$  taveniny (Wanklyn et al., 1983; Jarosewich a Boatner, 1991) v Pt kelímcích pomalým chladnutím (1-2°C/h). Touto metodou připravené standardy mají tendenci do své struktury inkorporovat Pb (1.7 hm % PbO) z mateřské taveniny nebo obsahují uzavřeniny  $Pb_2P_2O_7$ , což komplikuje jejich použití zejména při datování metodou CHIME (Donovan et al., 2003). Z tohoto důvodu vyvinuli Cherniak et al. (2004) metodiku přípravy *REE* fosfátů z vysokoteplotní taveniny směsi  $Li_2CO_3$ - $MoO_3$  nebo  $Na_2CO_3$ - $MoO_3$ . Detailní WDS úhlové skeny však odhalily drobnou kontaminaci Mo, které buď izomorfně vstupuje do struktury standardů nebo je přítomno ve formě mikroskopických uzavření utuhlé taveniny (Cherniak et al., 2004). Velmi vhodný postup přípravy  $REEPO_4$  standardů je metoda pomalého chladnutí za použití taveniny hexametafosforečnanu sodného  $(NaPO_3)_6$ , viz Talla et al. (2011)-**publikace 9**. Takto vypěstované  $REEPO_4$  fáze neobsahují žádné příměsi v koncentracích detekovatelných elektronovou mikrosondou. Pokud obsahují uzavřeniny utuhlé taveniny, tak Na ani P nepředstavují komplikaci s ohledem na spektrální interference s *REE*. Touto cestou připravené standardy byly použity pro analýzu většiny *REE* minerálů v těchto publikacích autora: Škoda et al. (2011, 2012, 2015),

Čopjaková et al. (2013, 2015), Hönig et al. (2014), Talla et al. (2011), Švecová et al. (2016), Plášil et al. (2011)-[publikace 2-7,9-11](#), Matysová et al. (2016), Ruschel et al. (2012), Lenz et al. (2013), Kampf et al. (2016).

Dalším vhodným typem standardů jsou syntetické *REE* alumináty. Mezi nejrozšířenější patří YAG (yttrium-aluminum-garnet,  $Y_3Al_5O_{12}$ ) a YAP (yttrium-aluminum-perovskite,  $YAlO_3$ ) a případně jejich další REE analogy (LuAG, YbAG, ErAG, atd). Tyto materiály mají vysoký obsah REE a jsou velmi stabilní pod elektronovým svazkem. Jejich nevýhodou je, že jsou obtížně připravitelné za běžných laboratorních podmínek a nedostupnost kompletní řady na trhu.



## 7. Resumé přiložených článků

**publikace 1.** Škoda, R., and Novák, M. (2007) Y,REE,Nb,Ta,Ti-oxide (AB(2)O(6)) minerals from REL-REE euxenite-subtype pegmatites of the Třebíč Pluton, Czech Republic; substitutions and fractionation trends. *Lithos*, 95(1-2), 43-57.

V NYF granitických pegmatitech euxenitového a gadolinitového typu jsou komplexní REE-Nb-Ta-Ti oxidy relativně hojnou akcesorií (např. Bjørlykke, 1935; Simmons et al., 1987; Hanson et al., 1992; Bonazzi a Menchetti, 1999; Aurisicchio et al., 2001; Bonazzi et al., 2002; Škoda et al., 2011). Většina prací je zaměřena na jejich chemické složení, rekrystalizaci či alterační procesy. Systematický výzkum frakcionačních trendů REE-Nb-Ta-Ti oxidů z NYF pegmatitů provedl pouze Ercit (2005b). Minerály skupiny aeschynitu a euxenitu se vyskytují v různě diferenciovaných pegmatitových tělesech Třebíčského plutonu a na některých žilách ve více texturně paragenetických jednotkách (Škoda a Novák, 2007). Studium změny chemického složení těchto minerálů [aeschynit-(Y), aeschynit-(Ce), aeschynit-(Nd), nioboeschynit-(Ce), tantaloeschynit-(Ce), vigezzit a polycras-(Y)] pomocí geochemicky významných poměrů [U/(U+Th), Ta/(Nb+Ta), Y/(Y+REE) a (Nb+Ta)/(Nb+Ta+Ti)] v různě diferenciovaných tělesech, a také směrem od vnějších do vnitřních jednotek pegmatitového tělesa, umožnilo sledování geochemického vývoje těchto fází a také taveniny. Z výsledků studia vyplývá, že frakcionační poměry U/(U+Th) a Y/(Y+REE) mají ve studovaných minerálech podobný vývoj, kdežto Ta/(Nb+Ta) s rostoucími poměry U/(U+Th) a Y/(Y+REE) spíše klesá. Odlišné chování Ta/(Nb+Ta) je v rozporu s pozorováním Ercita (2005b) na REE-Nb-Ta-Ti oxidech z NYF pegmatitů oblasti Mattawa, Ontário, Kanada, kde všechny poměry vykazovaly pozitivní korelaci. Míra frakcionace jednotlivých uvedených prvků bude tedy s největší pravděpodobností řízena krystalostrukturními faktory příslušných minerálů nebo koexistujícími minerály. Nejvyšší poměry Ta/(Nb+Ta) v minerálech aeschynitoné skupiny pocházely z pegmatitů s nejvyššími obsahy F, což potvrzuje studii Linnena (1998) o vlivu F na frakcionaci Ta-Nb.

**publikace 2.** Škoda, R., Novák, M., and Cícha, J. (2011) Uranium-niobium-rich alteration products after "písekite", an intimate mixture of Y, REE, Nb, Ta, Ti-oxide minerals from the Obrazek I pegmatite, Písek, Czech Republic. *Journal of Geosciences*, 56(3), 317-325.

Vzhledem k vysokým obsahům U a Th podléhají komplexní REE-Nb-Ta-Ti oxidy metamiktizaci, která urychlí jejich nízkoteplotní hydrotermální alteraci (Ewing 1975). Tato práce se zabývá komplexními REE-Nb-Ta-Ti oxidy, tzv. „písekitem“ z pegmatitu Obrazek

1 u Písku se zaměřením mobilitu U, Th, *REE*, Nb, Ta, Ti a dalších prvků během nízkoteplotní alterace. Z chemického složení a texturních vztahů je zřejmé, že se „písek“ skládá s několika minerálů: polykrasu-(Y), samarkitu-(Y) a fergusonitu-(Y), které jsou silně alterovány a zatlačeny hydratovanou fází s proměnlivým chemickým složení zahrnujícím Nb, Ti, U, Fe, Si, As a P. Během této alterace, která byla spíše kyselého charakteru, jak dokládá hojná přítomnost farmakosideritu, byly *REE* kompletně vylouženy z přeměněných částí. Absence sekundárních minerálů *REE* v blízkosti agregátů „písek“ svědčí pro vysokou mobilitu *REE* v kyselém prostředí. Novotvořené fáze potvrzují dobrou mobilitu U a omezenou mobilitu Nb a Ti. Část U vykrystalovala v podobě (meta)kahleritu  $\text{Fe}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8-12\text{H}_2\text{O}$  v blízkosti agregátů alterovaného „písek“, část zatlačila společně s Nb a As a P smektit. Takový způsob zatlačení fylosilikátů nebyl doposud popsán.

**publikace 3.** Škoda, R., Cempírek, J., Filip, J., Novák, M., Veselovský, F., and Čtvrtlík, R. (2012) Allanite-(Nd),  $\text{CaNdAl}_2\text{Fe}^{2+}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$ , a new mineral from Åskagen, Sweden. *American Mineralogist*, 97(5-6), 983-988.

Granitický NYF pegmatit Åskagen ve Švédsku je charakteristický výskytem *REE* silikátů [thalénit-(Y), gadolinit-(Y) a *REE* minerály superskupiny epidotu] a zároveň absencí *REE* fosfátů a minimálním množstvím *REE* W-Ti oxidů [yttrocrasit-(Y)]. Hydrotermální alterace primárního thalénit-(Y) fluidy bohatými  $\text{CO}_2$  vedla k jeho přeměně na směs iimoriit-(Y), fluorokarbonátů *REE* a allanitu-(Nd), který popsali Škoda et al. (2012) jako nový minerální druh. Dále se v asociaci vyskytuje thorit, allanit-(Y), keiviit-(Y), zirkon, yttrocrasit-(Y), gadolinit-(Y) a åskagenit-(Nd). Práce je zaměřena na popis fyzikálních vlastností allanitu-(Nd), studium chemického složení a detailní krystalografickou studii. Vzhledem k nízkým obsahům radioaktivních prvků v thalénitu je allanit-(Nd) dobře krystalický, což umožnilo změření jeho strukturních parametrů pomocí monokrystalové difrakce. Výsledky Mössbauerovy spektroskopie ukázali, že asi 27 % Fe je přítomno v jako  $\text{Fe}^{3+}$  pravděpodobně ve formě epidotové molekuly.

**publikace 4.** Škoda, R., Plášil, J., Jonsson, E., Čopjaková, R., Langhof, J., and Galiova Vašinová, M. (2015) Redefinition of thalenite-(Y) and discreditation of fluorthalenite-(Y): A re-investigation of type material from the Österby pegmatite, Dalarna, Sweden, and from additional localities. *Mineralogical Magazine*, 79(4), 965-983.

Při systematickém studiu *REE*-silikátů z různých lokalit vykazovaly všechny studované thalénity-(Y), včetně holotypového materiálu, převahu F nad OH, a jednalo se tedy o

fluorthalénit-(Y). Tato studie vedla k redefinici thalénitu-(Y), původně popsáno Benedicksem (1898,1900) z Österby (Švédsko) jako  $Y_3Si_3O_{10}OH$ , na F-analog, tedy  $Y_3Si_3O_{10}F$ . Vzhledem k historické prioritě thalénitu, byl fluorthalénit-(Y), objevený Voloshinem and Pakhomovskii (1997) z pegmatitu Ploskaja, Keivy, Rusko, na doporučení mezinárodní komise pro nové minerály, nomenklaturu a klasifikace (CNMNC) formálně diskreditován. Práce rovněž rozebírá možná úskalí při analýze F včetně koincencí s *REE*. Detailní chemické analýzy z elektronové mikrosondy, v některých případech v kombinaci s LA-ICP-MS, umožnily studium tetradových efektů v thalénitech. Z výsledků vyplývá, že na vývoj tetradových efektů v thalénitech nebudou mít hlavní vliv fluoridové komplexy, ale pravděpodobně jiná komplexující složka. Obsah F ve všech analyzovaných thalénitech by vyšší než  $\frac{3}{4}$  obsazení příslušné strukturní pozice, i když bylo zřejmé, v některých případech nekrytalizoval ve F bohatém prostředí. Proto se **Škoda et al. (2015)** domnívají, že přítomnost F je nezbytná pro stabilizaci struktury a ta tedy jeho vstup preferuje. Toto myšlenku podporuje i fakt, že se laboratorními syntézami nikdy nepodařilo OH analog thalénitu připravit (např. Fitzpatrick a Pabst, 1986).

**publikace 5.** Čopjaková, R., **Škoda, R.**, Vašinová Galiová, M., Novák, M., and Cempírek, J. (2015) Sc- and REE-rich tourmaline replaced by Sc-rich REE-bearing epidote-group mineral from the mixed (NYF plus LCT) Kracovice pegmatite (Moldanubian Zone, Czech Republic). *American Mineralogist*, 100(7), 1434-1451.

**publikace 6.** Čopjaková, R., **Škoda, R.**, Vašinová Galiová, M., and Novák, M. (2013) Distributions of Y plus REE and Sc in tourmaline and their implications for the melt evolution; examples from NYF pegmatites of the Třebíč Pluton, Moldanubian Zone, Czech Republic. *Journal of Geosciences*, 58(2), 113-131.

Využití stopových prvků včetně *REE* v turmalínech z NYF a MIXED pegmatitů třebíčského plutonu jako indikátoru evoluce pegmatitové taveniny se zabývá práce **Čopjakové et al. (2013)**, která mimo jiné potvrzuje distribuční koeficienty mezi taveninou a turmalínem pro *REE* experimentálně zjištěné van Hinsbergem (2011). Práce dále poukazuje na vysoké obsahy *REE* a Sc v turmalínech z NYF pegmatitů třebíčského plutonu. S rostoucí frakcionací pegmatitové taveniny roste i obsah *REE* a Sc v turmalínech (až 457 ppm a 765 ppm, respektive) až do okamžiku, kdy dojde ke krystalizaci *REE* minerálů (skupina aeschynitu a samarskitu, monazit a xenotim). Vývoj Eu anomálie v turmalínech, od pozitivní po negativní, dobře koresponduje s rostoucím stupněm

frakcionace pegmatitové taveniny. Navazující práce Čopjakové et al. (2014) se zabývá Sc a REE bohatým minerálem ze superskupiny epidotu, blízkým allanitu, který vznikl hydrotermální alterací Sc a REE bohatého skorylu. Na základě variability chemického složení byla odvozena substituce  ${}^A\text{REE}^{3+}_3\text{M}^{2+}_1\text{Ca}_3\text{Al}^{3+}_{-1}$  vedoucí k ideálnímu vzorci nového teoretického koncového členu  $\text{CaREEAl}_2\text{R}^{3+}_{2/3}\text{Si}_{1/3}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4](\text{O})(\text{OH})$ . Vzhledem k malým rozměrům se nepodařilo provést detailní krystalografická studie, ale strukturní příslušnost k allanitu byla prokázána ramanovou spektroskopií.

**publikace 7.** Hönig, S., Čopjaková, R., Škoda, R., Novák, M., Dolejš, D., Leichmann, J., and Vašinová Galiová, M. (2014) Garnet as a major carrier of the Y and REE in the granitic rocks: An example from the layered anorogenic granite in the Brno Batholith, Czech Republic. *American Mineralogist*, 99(10), 1922-1941.

A-typový granit typu Hlína vytváří žilná tělesa s vyvinutými UST (unidirectional solidification textures) stavbami; typické je rovněž střídání aplitické a hrubozrnných pásků. Hornina se skládá z K-živce, plagioklasu, křemene a akcesorického muskovitu, granátu, magnetitu. Další akcesorické minerály (xenotim, titanit, Nb-Ta-oxidy, sekundární LREE fáze) jsou přítomny pouze ojediněle. Granát odpovídající Ca-bohatému spessartinu je obvykle uspořádán do pásků a elektronová mikroanalýza odhalila až 1,6 hm.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 0,45 hm. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  a 0,30 hm.%  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Detailní studií chemického složení hlavních minerálů a akcesorií (pomocí EPMA a LA-ICP-MS) v kombinaci s výpočtem modálního zastoupení bylo zjištěno, že granát je v této hornině hlavním nositelem REE (~84% Y and ~61% Ln). Směs sekundárních LREE minerálů, která pravděpodobně vznikla alterací cheralitického monazitu na sebe váže ~21 % Ln, zejména LREE. Dalším významným nositelem REE je zirkon (~13% Y a ~11 % Ln). Příspěvek hlavních horninotvorných minerálů je nízký (Y~1%, HREE~1% a LREE~10%) s výjimkou Eu (~90) vázaného na živce. A-typový granit typu hlína je první známý výskyt granitické horniny s granátem jako hlavním nositelem REE. Dále bylo zjištěno, že REE do granátu vstupují pomocí menzeritové  ${}^X(\text{REE})^{3+}_1\text{Mg}^{2+}_1\text{R}^{2+}_{-1}\text{Y}(\text{Al,Fe})^{3+}_{-1}$  a pravděpodobně také feromenzeritové  ${}^X(\text{REE})^{3+}_1\text{Fe}^{2+}_1\text{R}^{2+}_{-1}\text{Y}(\text{Al,Fe})^{3+}_{-1}$  substituce. Samotný růst granátu vyvolal frakcionaci REE. Středů granátů jsou REE bohaté a jejich distribuce REE je strmě ochuzena LREE. Směrem k okraji granátu množství REE ubývá a distribuce REE se napřimují. Druhá generace granátu, lemující starší zrna, vykazuje nízké obsahy REE a výraznější negativní Eu anomálii dokládající krystalizaci z vyvinutější taveniny.

**publikace 8.** Breiter, K., Čopjaková, R., and Škoda, R. (2009) The involvement of F, CO<sub>2</sub>, and As in the alteration of Zr-Th-REE-bearing accessory minerals in the Hora Svaté Kateřiny A-type granite, Czech Republic. *Canadian Mineralogist*, 47(6), 1375-1398.

Primární akcesorické Zr-Th-REE minerály A-typového subvulkanického granitu u Hory Svaté Kateřiny zahrnují zirkon, pevný roztok mezi zirkonem xenotimem a thoritem, monazit-(Ce), xenotim-(Y) a REE-bohatý fluorit. Tato práce se zabývá detailní charakteristikou jednotlivých akcesocií včetně substitucí v pevném roztoku mezi zirkonem, thoritem a xenotimem. Hornina prodělala intenzivní hydrotermální alteraci post až pozdně magmatickými fluidy. Pozdní hydrotermální fluida bohatá na As<sup>5+</sup> a s vysokou *f*O<sub>2</sub> vyvolala částečný rozpad Th bohatého zirkonu a precipitaci As-bohatého thoritu, rozpouštění xenotimu-(Y) a následnou krystalizaci chernovitu-(Y). Sekundární fluorokarbonáty REE vznikly reakcí s pozdními fluidy bohatými na CO<sub>2</sub>. Distribuce REE mezi jednotlivými minerály a vývoj tetradového efektu v granitu i v minerálech je rovněž diskutován.

**publikace 9.** Talla, D., Beran, A., Škoda, R., and Losos, Z. (2011) On the presence of OH defects in the zircon-type phosphate mineral xenotime, (Y,REE)PO<sub>4</sub>. *American Mineralogist*, 96(11-12), 1799-1808.

**Talla et al. (2011)** studovali OH defekty v nominálně bezvodém xenotimu pomocí infračervené spektroskopie a byly ověřeny deuterací a žíháním. Číré xenotimy šperkové kvality měly nízké obsahy vody (5-10 μg/g), kdežto částečně metamiktní vzorky obsahovali od 370 μg/g až po 1,7 hm.% H<sub>2</sub>O. Měření obsahu vody komplikovala přítomnost absorpčních pásů REE, zejména Dy. K ověření a studiu absorpčních pásů REE byly laboratorně připraveny YPO<sub>4</sub> dopované různými REE pomocí metody pomalého chlazení taveniny hexametafosforečnanu sodného.

**publikace 10.** Švecová, E., Čopjaková, R., Losos, Z., Škoda, R., Nasdala, L., & Cícha, J. (2016). Multi-stage evolution of xenotime-(Y) from Písek pegmatites, Czech Republic: an electron probe micro-analysis and Raman spectroscopy study. *Mineralogy and Petrology*, 1-19.

Studium post magmatického vývoje xenotimu z pegmatitů stejné oblasti se zabývá práce **Švecové et al. (2016)**. Primární magmatický xenotim I prošel alterací a od okrajů dovnitř rekrystalizací působením post magmatických fluid. Zatímco primární xenotim je obohacen o U, Th a Si a vykazuje nízký stupeň krystalinity, rekrystalovaný xenotim je blízký ideálnímu koncovému členu s dobře zachovalým strukturním uspořádáním. Dávka absorbovaného radiačního poškození, vypočtená na základě obsahu U a Th a stáří xenotimu dobře koreluje s rozšiřováním FWHM hlavních ramanových pásů xenotimu a také s posunem těchto pásů do nižších hodnot vlnočtu. Vstup méně kompatibilních prvků (U, Th, Zr, *LREE*) do struktury xenotimu vyvolal s poklesem teploty snížení její odolnosti vůči působení post magmatických hydrotermálních fluid a U, Th bohaté domény, které přišli s těmito fluidy do styku rekrystalovali na novotvořený xenotim. Uran, Th a další méně kompatibilní prvky se během rekrystalizace odmísily ve formě drobných inkluzí thoritu, koffinitu, cheralitu, zirkonu a monazitu; část U odmigrovala. Radiačně nejvíce poškozené domény xenotimu, které nepřišli do styku s výše teplotními fluidy, do sebe inkorporovali Zr, Fe, Al, As, Ca, Th nesené níže teplotními fluidy a zároveň uvolnili velkou část *HREE*. Částečná rekrystalizace těchto domén indikuje teploty alterace > 200°C. Výsledky datování xenotimu pomocí CHIME ukázaly shodný věk pro primární i rekrystalovaný xenotim dokládající krátký časový úsek mezi magmatickou krystalizací a post magmatickou rekrystalizací.

**publikace 11.** Plášil, J., Dušek, M., Novák, M., Čejka, J., Císařová, I., and Škoda, R. (2011) Sejkoraite-(Y), a new member of the zippeite group containing trivalent cations from Jáchymov (St. Joachimsthal), Czech Republic: Description and crystal structure refinement. *American Mineralogist*, 96(7), 983-991.

Tato práce popisuje výskyt a detailní charakteristiku sekundárního U a *REE* minerálu, sejkoraitu-(Y) nalezeného v Jáchymově. Jedná se o první minerál ze skupiny zippeitů s dominancí *REE* a společně s alwilkinsitem-(Y) představují jediné *REE* dominantní zástupce přírodních uranyl sulfátů (**Kampf et al., 2016**). Vzhledem k velkému obsahu vody jsou tyto minerály nestabilní pod elektronovým svazkem a musely být pro analýzu jejich chemického složení včetně *REE* použity speciální, velmi jemné podmínky.



## 8 Použitá literatura

### Seznam příkládaných publikací:

- publikace 1.** Škoda, R., and Novák, M. (2007) Y,REE,Nb,Ta,Ti-oxide (AB(2)O(6)) minerals from REL-REE euxenite-subtype pegmatites of the Třebíč Pluton, Czech Republic; substitutions and fractionation trends. *Lithos*, 95(1-2), 43-57.
- publikace 2.** Škoda, R., Novák, M., and Cícha, J. (2011) Uranium-niobium-rich alteration products after "písekite", an intimate mixture of Y, REE, Nb, Ta, Ti-oxide minerals from the Obrázek I pegmatite, Písek, Czech Republic. *Journal of Geosciences*, 56(3), 317-325.
- publikace 3.** Škoda, R., Cempírek, J., Filip, J., Novák, M., Veselovský, F., and Čtvrtlík, R. (2012) Allanite-(Nd),  $\text{CaNdAl}_2\text{Fe}^{2+}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$ , a new mineral from Åskagen, Sweden. *American Mineralogist*, 97(5-6), 983-988.
- publikace 4.** Škoda, R., Plášil, J., Jonsson, E., Čopjaková, R., Langhof, J., and Galiova Vašinová, M. (2015) Redefinition of thalenite-(Y) and discreditation of fluorthalénite-(Y): A re-investigation of type material from the Österby pegmatite, Dalarna, Sweden, and from additional localities. *Mineralogical Magazine*, 79(4), 965-983.
- publikace 5.** Čopjaková, R., Škoda, R., Vašinová Galiová, M., Novák, M., and Cempírek, J. (2015) Sc- and REE-rich tourmaline replaced by Sc-rich REE-bearing epidote-group mineral from the mixed (NYF plus LCT) Kracovice pegmatite (Moldanubian Zone, Czech Republic). *American Mineralogist*, 100(7), 1434-1451.
- publikace 6.** Čopjaková, R., Škoda, R., Vašinová Galiová, M., and Novák, M. (2013) Distributions of Y plus REE and Sc in tourmaline and their implications for the melt evolution; examples from NYF pegmatites of the Třebíč Pluton, Moldanubian Zone, Czech Republic. *Journal of Geosciences*, 58(2), 113-131.
- publikace 7.** Hönig, S., Čopjaková, R., Škoda, R., Novák, M., Dolejš, D., Leichmann, J., and Vašinová Galiová, M. (2014) Garnet as a major carrier of the Y and REE in the granitic rocks: An example from the layered anorogenic granite in the Brno Batholith, Czech Republic. *American Mineralogist*, 99(10), 1922-1941.
- publikace 8.** Breiter, K., Čopjaková, R., and Škoda, R. (2009) The involvement of F, CO<sub>2</sub>, and As in the alteration of Zr-Th-REE-bearing accessory minerals in the Hora Svaté Kateřiny A-type granite, Czech Republic. *Canadian Mineralogist*, 47(6), 1375-1398.
- publikace 9.** Talla, D., Beran, A., Škoda, R., and Losos, Z. (2011) On the presence of OH defects in the zircon-type phosphate mineral xenotime, (Y,REE)PO<sub>4</sub>. *American Mineralogist*, 96(11-12), 1799-1808.
- publikace 10.** Švecová, E., Čopjaková, R., Losos, Z., Škoda, R., Nasdala, L., & Cícha, J. (2016). Multi-stage evolution of xenotime-(Y) from Písek pegmatites, Czech Republic: an electron probe micro-analysis and Raman spectroscopy study. *Mineralogy and Petrology*, DOI: 10.1007/s00710-016-0442-6.
- publikace 11.** Plášil, J., Dušek, M., Novák, M., Čejka, J., Císařová, I., and Škoda, R. (2011) Sejkoraite-(Y), a new member of the zippeite group containing trivalent cations from Jachymov (St. Joachimsthal), Czech Republic: Description and crystal structure refinement. *American Mineralogist*, 96(7), 983-991.

## Kompletní seznam literatury

- Alibo, D. S., & Nozaki, Y. (1999). Rare earth elements in seawater: particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(3), 363-372.
- Åmli, R., & Griffin, W., L., (1975). Microprobe analysis of REE minerals using empirical correction factors. *Amer. Mineral.*, 60, 599-606.
- Andrehs, G., & Heinrich, W. (1998). Experimental determination of REE distributions between monazite and xenotime: potential for temperature-calibrated geochronology. *Chemical Geology*, 149(1), 83-96.
- Armbruster, T., Bonazzi P., Akasaka, M., Bermanec, V., Chopin, C., Gieré, R., Heuss-Assbichler, S., Liebscher, A., Menchetti, S., Pan, Y., & Pasero, M. (2006) Recommended nomenclature of epidote group minerals. *European Journal of Mineralogy*, 18, 551-567.
- Atencio, D., Andrade, M. B., Christy, A. G., Gieré, R., & Kartashov, P. M. (2010). The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature. *The Canadian Mineralogist*, 48(3), 673-698.
- Attrep, M., & Kuroda, P. K. (1968). Promethium in pitchblende. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 30(3), 699-703.
- Auriscchio, C., De Vito, C., Ferrini, V., & Orlandi, P. (2001). Nb-Ta oxide minerals from miarolitic pegmatites of the Baveno pink granite, NW Italy. *Mineralogical Magazine*, 65(4), 509-522.
- Bačík, P., Fridrichová, J., Uher, P., Pršek, J., & Ondrejka, M. (2014). THE CRYSTAL CHEMISTRY OF GADOLINITE-DATOLITE GROUP SILICATES. *The Canadian Mineralogist*, 52(4), 625-642.
- Badanina, E. V., Trumbull, R. B., Dulski, P., Wiedenbeck, M., Veksler, I. V., & Syritso, L. F. (2006). The behavior of rare-earth and lithophile trace elements in rare-metal granites: a study of fluorite, melt inclusions and host rocks from the Khangilay complex, Transbaikalia, Russia. *The Canadian Mineralogist*, 44(3), 667-692.
- Bau, M. (1996). Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 123(3), 323-333.
- Bau, M. (1997). The lanthanide tetrad effect in highly evolved felsic igneous rocks—a reply to the comment by Y. Pan. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 128(4), 409-412.
- Bayliss, P., & Levinson, A. A. (1988). A system of nomenclature for rare-earth mineral species: revision and extension. *American Mineralogist*, 73(422423), 93-99.
- Bea, F. (1996). Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protoliths; implications for the chemistry of crustal melts. *Journal of petrology*, 37(3), 521-552.
- Benedicks, C. (1898). Hr Benedicks förevisade ett af honom upptäckts mineral, Thalénit, från Österby i Dalarne och redogjorde för sina undersökningar öfver detta, efter prof. R. Thalén uppkallade mineral. *Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar*, 20, 308–312.
- Benedicks, C. (1900). Thalénit, ein neues Mineral aus Österby in Dalekarlien. *Bulletin of the Geological Institution of the University of Upsala*, IV, 1–15.
- Belli, P., Bernabei, R., Cappella, F., Cerulli, R., Dai, C. J., Danevich, F. A., d'Angelo, A., Incicchitti, A., Kobychiev, V.V., Nagorny, S.S., Nisi, S., Nozzoli, F., Prosperi, D., Tretyak, & V., I., Yurchenko, (2007). Search for  $\alpha$  decay of natural Europium. *Nuclear Physics A*, 789(1), 15-29.
- Belolipetskii, A. P., & Voloshin, A. V. (1995). Yttrium and rare earth elements of the Kola Peninsula, Russia. In *Rare earth minerals: chemistry, origin and ore deposits*. Chapman & Hall, London., 311-354.



- Bjørlykke, H. 1935: The mineral paragenesis and classification of the granite pegmatites of Iveland, Setesdal, South Norway. *Norsk Geologisk Tidsskrift* 14, 211-311.
- Bonazzi, P., & Menchetti, S. (1999). Crystal chemistry of aeschynite-(Y) from the Western Alps; residual electron density on difference-Fourier map. *European journal of mineralogy*, 11(6), 1043-1049.
- Bonazzi, P., Zoppi, M., & Luigi, D. E. I. (2002). Metamict aeschynite-(Y) from the Evje-Iveland district (Norway). *European journal of mineralogy*, 14(1), 141-150.
- Breiter, K., Čopjaková, R., & Škoda, R. (2009). The involvement of F, CO<sub>2</sub>, and As in the alteration of Zr–Th–REE-bearing accessory minerals in the Hora Svaté Kateřiny A-type granite, Czech Republic. *The Canadian Mineralogist*, 47(6), 1375-1398.
- Broska, I., Petřík, I., & Williams, C. T. (2000). Coexisting monazite and allanite in peraluminous granitoids of the Tribeč Mountains, Western Carpathians. *American Mineralogist*, 85(1), 22-32.
- Broska, I., Williams, C. T., Janák, M., & Nagy, G. (2005). Alteration and breakdown of xenotime-(Y) and monazite-(Ce) in granitic rocks of the Western Carpathians, Slovakia. *Lithos*, 82(1), 71-83.
- Buck, H. M., Cooper, M. A., Černý, P., Grice, J. D., & Hawthorne, F. C. (1999). Xenotime-(Yb), YbPO<sub>4</sub>, a new mineral species from the Shatford Lake pegmatite group, southeastern Manitoba, Canada. *Canadian Mineralogist*, 37(5), 1303-1306.
- Buda, G., & Nagy, G., (1995). Some REE-bearing accessory minerals in two types of Variscan granitoids, Hungary. *Geologica Carpathica*, 46(2), 67-78.
- Burt, D. M. (1989). Compositional and phase relations among rare earth element minerals. *Reviews of Mineralogy*, 21, 260-307.
- Cesbron, F. P. (1989). Mineralogy of the rare-earth elements. In *Lanthanides, Tantalum and Niobium* (pp. 3-26). Springer Berlin Heidelberg.
- Cressey, G. & Steel, A.T. (1988) An EXAFS study of Gd, Er and Lu site location in the epidote structure. *Physics and Chemistry of Minerals*, 15, 3, 304-312.
- Černý, P., & Ercit, T. S. (2005). The classification of granitic pegmatites revisited. *The Canadian Mineralogist*, 43(6).
- Čopjaková, R., Novák, M., & Franců, E. (2011). Formation of authigenic monazite-(Ce) to monazite-(Nd) from Upper Carboniferous graywackes of the Drahaný Upland: Roles of the chemical composition of host rock and burial temperature. *Lithos*, 127(1), 373-385.
- Čopjaková, R., Škoda, R., Vašinová Galiová, M., Novák, M., and Cempírek, J. (2015). Sc- and REE-rich tourmaline replaced by Sc-rich REE-bearing epidote-group mineral from the mixed (NYF plus LCT) Kracovice pegmatite (Moldanubian Zone, Czech Republic). *American Mineralogist*, 100(7), 1434-1451.
- Čopjaková, R., Škoda, R., Vašinová Galiová, M., and Novák, M. (2013). Distributions of Y plus REE and Sc in tourmaline and their implications for the melt evolution; examples from NYF pegmatites of the Třebíč Pluton, Moldanubian Zone, Czech Republic. *Journal of Geosciences*, 58(2), 113-131.
- Daniel, C. G., & Pyle, J. M. (2006). Monazite-Xenotime thermochronometry and Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> reaction textures in the Picuris Range, Northern New Mexico, USA: new evidence for a 1450–1400 Ma orogenic event. *Journal of Petrology*, 47(1), 97-118.
- Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J. (1982). *Rock-forming minerals*, vol. IA: Orthosilicates, 919 p.
- Demartin, F., Pilati, T., Diella, V., Donzelli, S., Gentile, P., & Gramaccioli, C. M. (1991). The chemical composition of xenotime from fissures and pegmatites in the Alps. *The Canadian Mineralogist*, 29(1), 69-75.
- Dolejš, D., & Štemprok, M. (2001). Magmatic and hydrothermal evolution of Li-F granites: Cínovec and Krásno intrusions, Krušné hory batholith, Czech Republic. *Bull Czech Geol Surv*, 76, 77-99.
- Drake, M. J., & Weill, D. F. (1972). New rare earth element standards for electron microprobe analysis. *Chemical Geology*, 10(2), 179-181.

- Dulski, P. (1994). Interferences of oxide, hydroxide and chloride analyte species in the determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 350(4-5), 194-203.
- Duc-Tin, Q., & Keppler, H. (2015). Monazite and xenotime solubility in granitic melts and the origin of the lanthanide tetrad effect. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 169(1), 1-26.
- Donovan, J. J., Hanchar, J. M., Picolli, P. M., Schrier, M. D., Boatner, L. A., & Jarosewich, E. (2003). A re-examination of the rare-earth-element orthophosphate standards in use for electron-microprobe analysis. *The Canadian Mineralogist*, 41(1), 221-232.
- Enami, M., Cong, B., Yoshida, T., & Kawabe, I. (1995) A mechanism for Na incorporation in garnet. An example from garnet in orthogneiss from the Su-Lu Terrane, Eastern China. *American Mineralogist*, 80, 475-482.
- Ercit, T. S. (2005a). Identification and alteration trends of granitic-pegmatite-hosted (Y, REE, U, Th)-(Nb, Ta, Ti) oxide minerals: a statistical approach. *The Canadian Mineralogist*, 43(4), 1291-1303.
- Ercit, T. S. (2005b). REE-enriched granitic pegmatites. Rare-element geochemistry and mineral deposits: Geological Association of Canada, GAC Short Course Notes, 17, 175-199.
- Ewing, R. C. (1975). Alteration of metamict, rare-earth, AB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-type Nb-Ta-Ti oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39(4), 521-530.
- Ewing, R. C. (1976). Metamict mineral alteration: an implication for radioactive waste disposal. *Science*, 192(4246), 1336-1337.
- Ewing, R. C. (1994). The metamict state: 1993-the centennial. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 91(1-4), 22-29.
- Faryad, S. W., Collett, S., Finger, F., Sergeev, S. A., Čopjaková, R., & Siman, P. (2016). The Kabul Block (Afghanistan), a segment of the Columbia Supercontinent, with a Neoproterozoic metamorphic overprint. *Gondwana Research*, 34, 221-240.
- Fidelis, I., & Siekierski, S. (1966). The regularities in stability constants of some rare earth complexes. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 28(1), 185-188.
- Finger, F., Broska, I., Roberts, M. P., & Schermaier, A. (1998). Replacement of primary monazite by apatite-allanite-epidote coronas in an amphibolite facies granite gneiss from the eastern Alps. *American Mineralogist*, 83(3-4), 248-258.
- Finger, F., Broska, I., Haunschmid, B., Hrasko, L., Kohút, M., Krenn, E., & Uher, P. (2003). Electron-microprobe dating of monazites from Western Carpathian basement granitoids: plutonic evidence for an important Permian rifting event subsequent to Variscan crustal anatexis. *International Journal of Earth Sciences*, 92(1), 86-98.
- Fitzpatrick, J., & Pabst, A. (1986). Thalenite from Arizona. *American Mineralogist*, 71(1-2), 188-193.
- Förster, H. J. (1998). The chemical composition of REE-Y-Th-U-rich accessory minerals in peraluminous granites of the Erzgebirge-Fichtelgebirge region, Germany, Part I: The monazite-(Ce)-brabantite solid solution series. *American Mineralogist*, 83(3-4), 259-272.
- Förster, H. J. (2006). Composition and origin of intermediate solid solutions in the system thorite-xenotime-zircon-coffinite. *Lithos*, 88(1), 35-55.
- Gieré, R., & Sorensen, S. S. (2004). Allanite and other REE-rich epidote-group minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 56(1), 431-493.
- Goldoff, B., Webster, J.D. & Harlov, D. E. (2012) Characterization of fluor-chlorapatites by electron probe microanalysis with a focus on time-dependent intensity variation of halogens. *American Mineralogist*, 97, 1103–1115
- Goldstein, J., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Romig Jr, A. D., Lyman, C. E., & Lifshin, E. (2012). Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists. Springer Science & Business Media.

- Gramaccioli, C. M., Diella, V., & Demartin, F. (1999). The role of fluoride complexes in REE geochemistry and the importance of 4f electrons; some examples in minerals. *European Journal of Mineralogy*, 11(6), 983-992.
- Gratz, R., & Heinrich, W. (1997). Monazite-xenotime thermobarometry: Experimental calibration of the miscibility gap in the binary system CePO<sub>4</sub>-YPO<sub>4</sub>. *American Mineralogist*, 82(7-8), 772-780.
- Grew, E. S., Marsh, J. H., Yates, M. G., Lazic, B., Armbruster, T., Locock, A., & Medenbach, O. (2010). Menzerite-(Y), a new species, {(Y, REE)(Ca, Fe<sup>2+</sup>)<sub>2</sub>}[Mg, Fe<sup>2+</sup>](Fe<sup>3+</sup>, Al)(Si<sub>3</sub>)O<sub>12</sub>, from a felsic granulite, Parry Sound, Ontario, and a new garnet end-member, {Y<sub>2</sub>Ca}[Mg<sub>2</sub>](Si<sub>3</sub>)O<sub>12</sub>. *The Canadian Mineralogist*, 48(5), 1171-1193.
- Hanson, S. L., Falster, A. U., Simmons, W. B., & Brown, T. A. (2012). Allanite-(Nd) from the Kingman Feldspar Mine, Mojave Pegmatite District, Northwestern Arizona, USA. *The Canadian Mineralogist*, 50(4), 815-824.
- Hanson, S. L., Simmons, W. B., Webber, K. L., & Falster, A. U. (1992). Rare-earth-element mineralogy of granitic pegmatites in the Trout Creek Pass District, Chaffee County, Colorado. *The Canadian Mineralogist*, 30(3), 673-686.
- Harlov, D. E., & Förster, H. J. (2003). Fluid-induced nucleation of (Y+ REE)-phosphate minerals within apatite: Nature and experiment. Part II. Fluorapatite. *American Mineralogist*, 88(8-9), 1209-1229.
- Heinrich, W., Rehs, G., & Franz, G. (1997). Monazite-xenotime miscibility gap thermometry. I. An empirical calibration. *Journal of Metamorphic Geology*, 15(1), 3-16.
- Hönig, S., Čopjaková, R., Škoda, R., Novák, M., Dolejš, D., Leichmann, J., and Vašinová Galiová, M. (2014). Garnet as a major carrier of the Y and REE in the granitic rocks: An example from the layered anorogenic granite in the Brno Batholith, Czech Republic. *American Mineralogist*, 99(10), 1922-1941.
- Henderson, P. (1996). The rare earth elements: introduction and review. *Rare earth minerals: chemistry, origin and ore deposits*. Chapman & Hall, London, 1-19.
- Hetherington, C. J., & Harlov, D. E. (2008). Metasomatic thorite and uraninite inclusions in xenotime and monazite from granitic pegmatites, Hydra anorthosite massif, southwestern Norway: mechanics and fluid chemistry. *American Mineralogist*, 93(5-6), 806-820.
- Hetherington, C. J., Harlov, D. E., & Budzyń, B. (2010). Experimental metasomatism of monazite and xenotime: mineral stability, REE mobility and fluid composition. *Mineralogy and Petrology*, 99(3-4), 165-184.
- Holtstam, D., & Andersson, U. B. (2007). The REE minerals of the Bastnäs-type deposits, south-central Sweden. *The Canadian Mineralogist*, 45(5), 1073-1114.
- Hoskin, P. W., & Schaltegger, U. (2003). The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 53(1), 27-62.
- Chakmouradian, A. R., & Wall, F. (2012). Rare earth elements: minerals, mines, magnets (and more). *Elements*, 8(5), 333-340.
- Cherniak, D. J., Pyle, J., & Rakovan, J. (2004). Synthesis of REE and Y phosphates by Pb-free flux methods and their utilization as standards for electron microprobe analysis and in design of monazite chemical U-Th-Pb dating protocol. *American Mineralogist*, 89(10), 1533-1539.
- Irber, W. (1999). The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu\*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(3), 489-508.
- Irber, W., Förster, H. J., Hecht, L., Möller, P., & Morteani, G. (1997). Experimental, geochemical, mineralogical and O-isotope constraints on the late-magmatic history of the Fichtelgebirge granites (Germany). *Geologische Rundschau*, 86(1), S110-S124.
- Jarosewich, E., & Boatner, L. A. (1991). Rare-Earth Element Reference Samples for Electron Microprobe Analysis. *Geostandards Newsletter*, 15(2), 397-399.

- Jolliff, B. L., Papike, J. J., Shearer, C. K., & Shimizu, N. (1989). Inter- and intra-crystal REE variations in apatite from the Bob Ingersoll pegmatite, Black Hills, South Dakota. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(2), 429-441.
- Kampf, A. R., Plášil, J., Čejka, J., Marty, J., Škoda, R., & Lapčák, L. (2016). Alwilkinsite-(Y), a new rare-earth uranyl sulfate mineral from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA. *Mineralogical Magazine*. (v tisku)
- Kawabe, I. (1992). Lanthanide tetrad effect in the Ln 3+ ionic radii and refined spin-pairing energy theory. *Geochemical Journal*, 26(6), 309-335.
- Kawabe, I. (1995). Tetrad effects and fine structures of REE abundance patterns of granitic and rhyolitic rocks: ICP-AES determinations of REE and Y in eight GSJ reference rocks. *Geochemical Journal*, 29(4), 213-230.
- Lawrence, M. G., Greig, A., Collerson, K. D., & Kamber, B. S. (2006). Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland waterways. *Aquatic Geochemistry*, 12(1), 39-72.
- Lenz, C., Talla, D., Ruschel, K., Škoda, R., Götze, J., & Nasdala, L. (2013). Factors affecting the Nd<sup>3+</sup> (REE<sup>3+</sup>) luminescence of minerals. *Mineralogy and Petrology*, 107(3), 415-428.
- Levinson, A. (1966). A system of nomenclature for rare-earth minerals. *Amer. Mineral.*, 51.
- Li, Q. L., Li, X. H., Lan, Z. W., Guo, C. L., Yang, Y. N., Liu, Y., & Tang, G. Q. (2013). Monazite and xenotime U–Th–Pb geochronology by ion microprobe: dating highly fractionated granites at Xihuashan tungsten mine, SE China. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 166(1), 65-80.
- Linnen, R.L., 1998. Experimental constraints on the association of Li with Ta in granitic pegmatites. Abstracts and Programme, 17th General Meeting IMA, August, Toronto, p. A146.
- Linthout, K. (2007). Tripartite division of the system 2REEPO<sub>4</sub>-CaTh(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-2ThSiO<sub>4</sub>, discreditation of brabantite, and recognition of cheralite as the name for members dominated by CaTh (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. *The Canadian Mineralogist*, 45(3), 503-508.
- London, D. (1992). Phosphorus in S-type magmas: the P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content of feldspars from peraluminous granites, pegmatites, and rhyolites. *American Mineralogist*, 77(1-2), 126-145.
- London, D. (2008). *Canadian Mineralogist Special Publication 10*, 1-347.
- Lumpkin, G. R., & Ewing, R. C. (1995). Geochemical alteration of pyrochlore group minerals: pyrochlore subgroup. *American Mineralogist*, 80(7-8), 732-743.
- Lumpkin, G. R., & Ewing, R. C. (1996). Geochemical alteration of pyrochlore group minerals: Betafite subgroup. *American Mineralogist*, 81(9-10), 1237-1248.
- Marr, R. A., Baker, D. R., & Williams-Jones, A. E. (1998). Chemical controls on the solubility of Zr-bearing phases in simplified peralkaline melts and application to the Strange Lake intrusion, Québec-Labrador. *Canadian mineralogist*, 36, 1001-1008.
- Masuda, A., & Ikeuchi, Y. (1979). Lanthanide tetrad effect observed in marine environment. *Geochemical Journal*, 13(1), 19-22.
- Masuda, A., Kawakami, O., Dohmoto, Y., & Takenaka, T. (1987). Lanthanide tetrad effects in nature: Two mutually opposite types, W and M. *Geochemical Journal*, 21(3), 119-124.
- Matysová, P., Götze, J., Leichmann, J., Škoda, R., Strnad, L., Drahot, P., & Grygar, T. M. (2016). Cathodoluminescence and LA-ICP-MS chemistry of silicified wood enclosing wakefieldite–REEs and V migration during complex diagenetic evolution. *European Journal of Mineralogy* (in print; DOI: 10.1127/ejm/2016/0028-2556)
- McDonough W. F. & Sun S. (1995). The composition of the Earth. *Chemical Geology* 120, 223–253.
- McLennan, S. M. (1989). Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 21(1), 169-200.

- McLennan, S. M. (1994). Rare earth element geochemistry and the “tetrad” effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(9), 2025-2033.
- Mills S.J., Hatert F., Nickel E.H., & Ferraris G. (2009) The standardisation of mineral group hierarchies: application to recent nomenclature proposals. *European Journal of Mineralogy*, 21, 1073–1080.
- 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(7), 1185-1196.
- Montel, J. M. (1993). A model for monazite/melt equilibrium and application to the generation of granitic magmas. *Chemical Geology*, 110(1), 127-146.
- Müller, A., Kearsley, A., Spratt, J., & Seltmann, R. (2012). Petrogenetic implications of magmatic garnet in granitic pegmatites from southern Norway. *The Canadian Mineralogist*, 50(4), 1095-1115.
- Nance, W. B., & Taylor, S. R. (1976). Rare earth element patterns and crustal evolution-I. Australian post-Archean sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(12), 1539-1551.
- Ni, Y., Hughes, J. M., & Mariano, A. N. (1995). Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures. *American Mineralogist*, 80(1), 21-26.
- Novák., M., Cícha, J., Čopjaková, R., Škoda, R., Gadas, P., Vašinová Galiová, M. (2016). Primary (magmatic?) and hydrothermal milarite-group minerals from Velká skála pegmatite, Písek pegmatite district, Czech Republic. 2nd Eugene E. Foord Pegmatite Symposium, Book of abstracts, 70-71.
- Nozaki, Y., Alibo, D. S., Amakawa, H., Gamo, T., & Hasumoto, H. (1999). Dissolved rare earth elements and hydrography in the Sulu Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(15), 2171-2181.
- Ondrejka, M., Uher, P., Pršek, J., & Ozdín, D. (2007). Arsenian monazite-(Ce) and xenotime-(Y), REE arsenates and carbonates from the Tisovec-Rejkovo rhyolite, Western Carpathians, Slovakia: Composition and substitutions in the (REE, Y) XO<sub>4</sub> system (X= P, As, Si, Nb, S). *Lithos*, 95(1), 116-129.
- Ottolini, L., Cámara, F. & Bigi, S. (2000) An investigation of matrix effects in the analysis of fluorine in humite-group minerals by EMPA, SIMS, and SREF. *American Mineralogist*, 85, 89–102.
- Pabst, A. (1952). The metamict state. *American Mineralogist*, 37, 137-157.
- Pan, Y. (1997). Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect—a discussion of the article by M. Bau (1996). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 128(4), 405-408.
- Pan, Y., & Breaks, F. W. (1997). Rare-earth elements in fluorapatite, Separation Lake area, Ontario; evidence for S-type granite-rare-element pegmatite linkage. *The Canadian Mineralogist*, 35(3), 659-671.
- Papoutsas, A. D., & Pe-Piper, G. (2013). The relationship between REE-Y-Nb-Th minerals and the evolution of an A-type granite, Wentworth Pluton, Nova Scotia. *American Mineralogist*, 98(2-3), 444-462.
- Pichavant, M., Montel, J. M., & Richard, L. R. (1992). Apatite solubility in peraluminous liquids: Experimental data and an extension of the Harrison-Watson model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(10), 3855-3861.
- Peretyazhko, I. S., & Savina, E. A. (2010). Tetrad effects in the rare earth element patterns of granitoid rocks as an indicator of fluoride-silicate liquid immiscibility in magmatic systems. *Petrology*, 18(5), 514-543.
- Petrík, I., Broska, I., Lipka, J., & Šiman, P., (1995) Granitoid Allanite-(Ce) Substitution Relations, Redox Conditions and REE Distributions (on an Example of I-Type Granitoids, Western Carpathians, Slovakia). *Geologica Carpathica* 46:79-94

- Plášil, J., Dušek, M., Novák, M., Čejka, J., Císařová, I., & Škoda, R. (2011). Sejkoraite-(Y), a new member of the zippeite group containing trivalent cations from Jáchymov (St. Joachimsthal), Czech Republic: description and crystal structure refinement. *American Mineralogist*, 96(7), 983-991.
- Pupin, J. P. (1980). Zircon and granite petrology. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 73(3), 207-220.
- Pyle, J. M., & Spear, F. S. (2000). An empirical garnet (YAG)–xenotime thermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 138(1), 51-58.
- Pyle, J. M., Spear, F. S., & Wark, D. A. (2002). Electron microprobe analysis of REE in apatite, monazite and xenotime: protocols and pitfalls. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 48(1), 337-362.
- Pyle, J. M., Spear, F. S., Rudnick, R. L., & McDodough, W. F. (2001). Monazite–xenotime–garnet equilibrium in metapelites and a new monazite–garnet thermometer. *Journal of Petrology*, 42(11), 2083-2107.
- Raade, G., Johnsen, O., Erambert, M., & Petersen, O. V. (2007). Hundholmenite-(Y) from Norway—a new mineral species in the vicanite group: descriptive data and crystal structure. *Mineralogical Magazine*, 71(2), 179-192.
- Rasmussen, B. (2005). Radiometric dating of sedimentary rocks: the application of diagenetic xenotime geochronology. *Earth-Science Reviews*, 68(3), 197-243.
- Raudsepp, M. (1995) Recent advances in the Electron-Probe Micro-Analysis of minerals for the light elements. *Canadian Mineralogist*, 33, 203–218.
- Reed, S. J. B. (2005). *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology*. Cambridge University Press.
- Reed, S. J. B., & Buckley, A. (1996). Virtual WDS. In *Microbeam and Nanobeam Analysis* (pp. 479-483). Springer Vienna.
- Roeder, P. L. (1985). Electron microprobe analysis of minerals for rare-earth elements—use of calculated peak-overlap corrections. *Canadian Mineralogist*, 23(2), 263-71.
- Ruschel, K., Nasdala, L., Kronz, A., Hanchar, J. M., Többsens, D. M., Škoda, R., & Möller, A. (2012). A Raman spectroscopic study on the structural disorder of monazite–(Ce). *Mineralogy and Petrology*, 105(1-2), 41-55.
- Seydoux-Guillaume, A. M., Wirth, R., Heinrich, W., & Montel, J. M. (2002). Experimental determination of thorium partitioning between monazite and xenotime using analytical electron microscopy and X-ray diffraction Rietveld analysis. *European Journal of Mineralogy*, 14(5), 869-878.
- Shannon, R. T. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 32(5), 751-767.
- Scherrer, N. C., Engi, M., Gnos, E., Jakob, V., & Liechti, A. (2000). Monazite analysis; from sample preparation to microprobe age dating and REE quantification. *Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen*, 80(1), 93-105.
- Schlüter, J., Malcherek, T., & Husdal, T. A. (2009). The new mineral stetindite, CeSiO<sub>4</sub>, a cerium end-member of the zircon group. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen: Journal of Mineralogy and Geochemistry*, 186(2), 195-200.
- Simmons, W. B., Lee, M. T., & Brewster, R. H. (1987). Geochemistry and evolution of the South Platte granite-pegmatite system, Jefferson County, Colorado. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(3), 455-471.
- Smythe, D. J., & Brenan, J. M. (2016). Magmatic oxygen fugacity estimated using zircon-melt partitioning of cerium. *Earth and Planetary Science Letters*. 453, 260-266.
- Spear, F. S., & Pyle, J. M. (2002). Apatite, monazite, and xenotime in metamorphic rocks. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 48(1), 293-335.
- Spear, F. S., & Pyle, J. M. (2010). Theoretical modeling of monazite growth in a low-Ca metapelite. *Chemical Geology*, 273(1), 111-119.



- Stepanov, A. S., Hermann, J., Rubatto, D., & Rapp, R. P. (2012). Experimental study of monazite/melt partitioning with implications for the REE, Th and U geochemistry of crustal rocks. *Chemical Geology*, 300, 200-220.
- Stromer, Jr, J.C., Pierson, M.L. & Tacker, R.C. (1993) Variation of F and Cl X-ray intensity due to anisotropic diffusion in apatite. *American Mineralogist*, 78, 641–648.
- Suzuki, K., & Kato, T. (2008). CHIME dating of monazite, xenotime, zircon and polycrase: protocol, pitfalls and chemical criterion of possibly discordant age data. *Gondwana Research*, 14(4), 569-586.
- Suzuki, K., & Adachi, M. (1991). The chemical Th-U-total Pb isochron ages of zircon and monazite from the Gray Granite of the Hida terrane, Japan. *J. Earth Sci. Nagoya Univ*, 38, 11-37.
- Škoda, R., Novák, M., & Houzar, S. (2006). Granitické NYF pegmatity třebíčského plutonu. *Acta Musei Moraviae, Sci. geol.*, 91, 1/2, s. 129 -176
- Škoda, R., and Novák, M. (2007). Y,REE,Nb,Ta,Ti-oxide (AB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) minerals from REL-REE euxenite-subtype pegmatites of the Třebíč Pluton, Czech Republic; substitutions and fractionation trends. *Lithos*, 95(1-2), 43-57.
- Škoda, R., Klementová, M., & Čopjaková, R. (2009). Studie zirkonu z alkalického syenitu od Naloučan, moldanubikum. *Acta Musei Moraviae, Sci. geol.*, 94, 1, s. 47 -59.
- Škoda, R., Novák, M., and Cícha, J. (2011) Uranium-niobium-rich alteration products after "pisekite", an intimate mixture of Y, REE, Nb, Ta, Ti-oxide minerals from the Obrazek I pegmatite, Pisek, Czech Republic. *Journal of Geosciences*, 56(3), 317-325.
- Škoda, R., Cempírek, J., Filip, J., Novák, M., Veselovský, F., and Čtvrtlík, R. (2012) Allanite-(Nd), CaNdAl<sub>2</sub>Fe<sup>2+</sup>(SiO<sub>4</sub>)(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)O(OH), a new mineral from Åskagen, Sweden. *American Mineralogist*, 97(5-6), 983-988.
- Škoda, R., Plášil, J., Jonsson, E., Čopjaková, R., Langhof, J., and Galiová Vašinová, M. (2015) Redefinition of thalénite-(Y) and discreditation of fluorthalénite-(Y): A re-investigation of type material from the Österby pegmatite, Dalarna, Sweden, and from additional localities. *Mineralogical Magazine*, 79(4), 965-983.
- Švecová, E., Čopjaková, R., Losos, Z., Škoda, R., Nasdala, L., & Cícha, J. (2016). Multi-stage evolution of xenotime-(Y) from Písek pegmatites, Czech Republic: an electron probe micro-analysis and Raman spectroscopy study. *Mineralogy and Petrology*, 1-19.
- Talla, D., Beran, A., Škoda, R., & Losos, Z. (2011). On the presence of OH defects in the zircon-type phosphate mineral xenotime,(Y,REE)PO<sub>4</sub>. *American Mineralogist*, 96(11-12), 1799-1808.
- Tanaka, K., & Kawabe, I. (2006). REE abundances in ancient seawater inferred from aqueous solution. *Geochemical Journal*, 40(5), 425-435.
- Taylor, S. R., & McLennan, S. M. (1985). *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell, 312pp.
- Uher, P., Ondrejka, M., & Konečný, P. (2009). Magmatic and post-magmatic Y-REE-Th phosphate, silicate and Nb-Ta-Y-REE oxide minerals in A-type metagranite: an example from the Turčok massif, the Western Carpathians, Slovakia. *Mineralogical Magazine*, 73(6), 1009-1025.
- van Hinsberg, V. J. (2011). Preliminary experimental data on trace-element partitioning between tourmaline and silicate melt. *The Canadian Mineralogist*, 49(1), 153-163.
- Veksler, I. V., Dorfman, A. M., Kamenetsky, M., Dulski, P., & Dingwell, D. B. (2005). Partitioning of lanthanides and Y between immiscible silicate and fluoride melts, fluorite and cryolite and the origin of the lanthanide tetrad effect in igneous rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(11), 2847-2860.
- Viskopic, K., & Hodges, K. V. (2001). Monazite-xenotime thermochronometry: methodology and an example from the Nepalese Himalaya. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 141(2), 233-247.
- Voloshin, A. V., & Pakhomovskii, Y. A. (1997). Fluorthalenite-(Y): A New Mineral from the Amazonitic Randpegmatites of the Kola Peninsula. *TRANSACTIONS*

- Výravský, J., Novák, M., & Škoda, R. (2015). Chemical composition of monazite-and zircon-group minerals from the Dolní Bory pegmatites, Czech Republic—Markers of the pegmatite evolution. PEG 2015: 7th International Symposium on Granitic Pegmatites, book of abstracts, 17-18.
- Wang, R. C., Fontan, F., Chen, X. M., Hu, H., Liu, C. S., Xu, S. J., & de Parseval, P. (2003a). Accessory minerals in the Xihuashan Y-enriched granitic complex, southern China: a record of magmatic and hydrothermal stages of evolution. *The Canadian Mineralogist*, 41(3), 727-748.
- Wang, R., Hu, H., Zhang, A., Xu, S., & Wang, D. (2003b). Yttrium zoning in garnet from the Xihuashan granitic complex and its petrological implications. *Chinese Science Bulletin*, 48(15), 1611-1615.
- Wanklyn, B.M., Garrard, B.J., & Smith, S.H. (1983) Supersaturation, supercooling and flux growth of rare-earth phosphates. *Journal of Crystal Growth*, 63, 77-82.
- Wolf, M. B., & London, D. (1995). Incongruent dissolution of REE- and Sr-rich apatite in peraluminous granitic liquids: Differential apatite, monazite, and xenotime solubilities during anatexis. *American Mineralogist*, 80(7-8), 765-775.
- Wu, C. Z., Liu, S. H., Gu, L. X., Zhang, Z. Z., & Lei, R. X. (2011). Formation mechanism of the lanthanide tetrad effect for a topaz- and amazonite-bearing leucogranite pluton in eastern Xinjiang, NW China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 42(5), 903-916.
- Yurimoto, H., Duke, E. F., Papike, J. J., & Shearer, C. K. (1990). Are discontinuous chondrite-normalized REE patterns in pegmatitic granite systems the results of monazite fractionation? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(7), 2141-2145.
- Žáček, V., Škoda, R., & Sulovský, P. (2009). U-Th-rich zircon, thorite and allanite-(Ce) as main carriers of radioactivity in the highly radioactive ultrapotassic melasyenite porphyry from the Sumava Mts., Moldanubian Zone, Czech Republic. *Journal of Geosciences*, 54(4), 343.
- Zhang, L., Zhong, Z., Zhang, H., Sun, W., & Xiang, H. (2009). The formation of foliated (garnet-bearing) granites in the Tongbai-Dabie orogenic belt: partial melting of subducted continental crust during exhumation. *Journal of Metamorphic Geology*, 27(9), 789-803.
- Zhao, J. X., & Cooper, J. A. (1992). The Atnarpa igneous complex, southeast Arunta Inlier, central Australia: implications for subduction at an Early-Mid Proterozoic continental margin. *Precambrian Research*, 56(3), 227-253.



# Vyjádření k míře příspěvku autora k jednotlivým publikacím

- publikace 1.** Škoda, R., and Novák, M. (2007) Y,REE,Nb,Ta,Ti-oxide (AB(2)O(6)) minerals from REL-REE euxenite-subtype pegmatites of the Třebíč Pluton, Czech Republic; substitutions and fractionation trends. *Lithos*, 95(1-2), 43-57.

V této práci jsem prováděl terénní výzkum a odebral velou část vzorků. Samotné práci předcházela vývoj analytické metodiky pro měření chemického složení REE-Nb-Ta-Ti oxidů. Ze získaných dat jsem řešil substituční vektory a odvodil frakcionační trendy. Podílel jsem se na všech kapitolách publikace. *Svůj příspěvek k této publikaci odhaduji na 60%.*

- publikace 2.** Škoda, R., Novák, M., and Cícha, J. (2011) Uranium-niobium-rich alteration products after "písekite", an intimate mixture of Y, REE, Nb, Ta, Ti-oxide minerals from the Obrázek I pegmatite, Písek, Czech Republic. *Journal of Geosciences*, 56(3), 317-325.

Prováděl jsem velkou část měření na elektronové mikroskopie, vyhodnotil získaná data včetně prvkových map. Významně jsem se podílel na interpretaci získaných dat, zejména týkajících se alterací a prvkové mobility. *Svůj příspěvek k této publikaci odhaduji na 40%.*

- publikace 3.** Škoda, R., Cempírek, J., Filip, J., Novák, M., Veselovský, F., and Čtvrtlík, R. (2012) Allanite-(Nd),  $\text{CaNdAl}_2\text{Fe}^{2+}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$ , a new mineral from Åskagen, Sweden. *American Mineralogist*, 97(5-6), 983-988.

V této práci jsem prováděl terénní výzkum a odebral studované vzorky. Samotné práci předcházela vývoj analytické metodiky pro měření chemického složení REE-silikátů s ohledem na interference s Mn, Fe. Zpracoval jsem kapitolu týkající se geologie, chemického složení a fyzikálních vlastností a koordinoval jsem celkovou koncepci prací. *Svůj příspěvek k této publikaci odhaduji na 40%.*

- publikace 4.** Škoda, R., Plášil, J., Jonsson, E., Čopjaková, R., Langhof, J., and Galiova Vašinová, M. (2015) Redefinition of thalenite-(Y) and discreditation of fluorthalénite-(Y): A re-investigation of type material from the Österby pegmatite, Dalarna, Sweden, and from additional localities. *Mineralogical Magazine*, 79(4), 965-983.

V této práci jsem prováděl terénní výzkum a odebral část studovaných vzorků. Dále jsem optimalizoval analytickou metodiku pro měření chemického složení REE-silikátů s ohledem na přesné a správné stanovení F. Zpracoval jsem kapitolu týkající se, rešerše, chemického složení, podílel jsem se na diskuzi a interpretaci. Koordinoval jsem celkovou koncepci prací a textu publikace. *Svůj příspěvek k této publikaci odhaduji na 40%.*

- publikace 5.** Čopjaková, R., Škoda, R., Vašinová Galiová, M., Novák, M., and Cempírek, J. (2015) Sc- and REE-rich tourmaline replaced by Sc-rich REE-bearing epidote-group mineral from the mixed (NYF plus LCT) Kracovice pegmatite (Moldanubian Zone, Czech Republic). *American Mineralogist*, 100, 1434-1451.

Podílel jsem se na části terénního výzkumu a odběru vzorků. Prováděl jsem část měření na elektronové mikroskopie. Podílel jsem se na zpracování a interpretaci dat. Zabýval jsem se ramanovou

spektroskopii Sc- a REE-bohatého minerálu ze skupiny allanitu. Přispěl jsem ke kapitolám geologické situace, chemické složení fází, výsledky a diskuze. *Svůj příspěvek k této publikaci odhaduji na 30%.*

- publikace 6.** Čopjaková, R., Škoda, R., Vašinová Galiová, M., and Novák, M. (2013) Distributions of Y plus REE and Sc in tourmaline and their implications for the melt evolution; examples from NYF pegmatites of the Třebíč Pluton, Moldanubian Zone, Czech Republic. *Journal of Geosciences*, 58(2), 113-131.

Podílel jsem se na části terénního výzkumu a odběru vzorků. Prováděl jsem část měření. Podílel jsem se na zpracování a interpretaci dat. Přispěl jsem ke kapitolám geologické situace, chemické složení fází, výsledky a diskuze. *Svůj příspěvek k této publikaci odhaduji na 30%.*

- publikace 7.** Hönig, S., Čopjaková, R., Škoda, R., Novák, M., Dolejš, D., Leichmann, J., and Vašinová Galiová, M. (2014) Garnet as a major carrier of the Y and REE in the granitic rocks: An example from the layered anorogenic granite in the Brno Batholith, Czech Republic. *American Mineralogist*, 99(10), 1922-1941. 20%

Prováděl jsem část měření. Podílel jsem se na zpracování a interpretaci dat. Přispěl jsem ke kapitolám: chemické složení fází, výsledky a diskuze. Vytvořil jsem tzv. sférický model výpočtu průměrného obsahu REE v granátech. Prováděl jsem modelování příspěvku jednotlivých fází k celkovému obsahu REE v hornině. *Svůj příspěvek k této publikaci odhaduji na 20%.*

- publikace 8.** Breiter, K., Čopjaková, R., and Škoda, R. (2009) The involvement of F, CO<sub>2</sub>, and As in the alteration of Zr-Th-REE-bearing accessory minerals in the Hora Svaté Kateřiny A-type granite, Czech Republic. *Canadian Mineralogist*, 47(6), 1375-1398.

Prováděl jsem část měření. Podílel jsem se na zpracování a interpretaci dat. Přispěl jsem ke kapitolám: geologické situace, chemické složení fází, výsledky a diskuze. *Svůj příspěvek k této publikaci odhaduji na 20%.*

- publikace 9.** Talla, D., Beran, A., Škoda, R., and Losos, Z. (2011) On the presence of OH defects in the zircon-type phosphate mineral xenotime, (Y,REE)PO<sub>4</sub>. *American Mineralogist*, 96(11-12), 1799-1808.

Prováděl jsem měření xenotimů na elektronové mikrosondě. Podílel jsem se na optimalizaci syntéz REEPO<sub>4</sub>. Podílel jsem se na zpracování a interpretaci dat z elektronové mikrosondy. Přispěl jsem ke kapitolám: chemické složení fází, výsledky a diskuze. *Svůj příspěvek k této publikaci odhaduji na 15%.*

- publikace 10.** Švecová, E., Čopjaková, R., Losos, Z., Škoda, R., Nasdala, L., & Cícha, J. (2016). Multi-stage evolution of xenotime-(Y) from Písek pegmatites, Czech Republic: an electron probe micro-analysis and Raman spectroscopy study. *Mineralogy and Petrology*, DOI: 10.1007/s00710-016-0442-6.

Prováděl jsem část měření xenotimu. Podílel jsem se na zpracování a interpretaci dat. Zpracoval jsem kapitolu „Radiation dose“. Přispěl jsem ke kapitolám: chemické složení fází, výsledky a diskuze. Spolupodílel jsem se na koncepčním modelu vývoje zjištěných generací xenotimu. *Svůj příspěvek k této publikaci odhaduji na 15%.*

- publikace 11.** Plášil, J., Dušek, M., Novák, M., Čejka, J., Císařová, I., and Škoda, R. (2011) Sejkoraite-(Y), a new member of the zippeite group containing trivalent cations from Jachymov (St. Joachimsthal), Czech Republic: Description and crystal structure refinement. *American Mineralogist*, 96(7), 983-991. 10%

Prováděl měření sejkoraitu-(Y) na elektronové mikrosondě. Optimalizoval jsem analytické podmínky pro měření *REE* v hydratovaných fázích nestabilních pod elektronovým svazkem. Přispěl jsem ke kapitole o chemickém složení sejkoraitu. *Svůj příspěvek k této publikaci odhaduji na 10%.*

## **Přílohy**

**publikace 1.** Škoda, R., and Novák, M. (2007) Y,REE,Nb,Ta,Ti-oxide (AB(2)O(6)) minerals from REL-REE euxenite-subtype pegmatites of the Třebíč Pluton, Czech Republic; substitutions and fractionation trends. *Lithos*, 95(1-2), 43-57.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0024493706002192>

**publikace 2.** Škoda, R., Novák, M., and Cícha, J. (2011) Uranium-niobium-rich alteration products after "písekite", an intimate mixture of Y, REE, Nb, Ta, Ti-oxide minerals from the Obrázek I pegmatite, Písek, Czech Republic. *Journal of Geosciences*, 56(3), 317-325.

[http://www.jgeosci.org/detail/jgeosci.101/content/jgeosci.101\\_2011\\_3\\_skoda.pdf](http://www.jgeosci.org/detail/jgeosci.101/content/jgeosci.101_2011_3_skoda.pdf)

**publikace 3.** Škoda, R., Cempírek, J., Filip, J., Novák, M., Veselovský, F., and Čtvrtlík, R. (2012) Allanite-(Nd),  $\text{CaNdAl}_2\text{Fe}^{2+}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$ , a new mineral from Åskagen, Sweden. *American Mineralogist*, 97(5-6), 983-988.

<http://www.degruyter.com/view/j/ammin.2012.97.issue-5-6/am.2012.3936/am.2012.3936.xml>

**publikace 4.** Škoda, R., Plášil, J., Jonsson, E., Čopjaková, R., Langhof, J., and Galiova Vašinová, M. (2015) Redefinition of thalénite-(Y) and discreditation of fluorthalénite-(Y): A re-investigation of type material from the Österby pegmatite, Dalarna, Sweden, and from additional localities. *Mineralogical Magazine*, 79(4), 965-983.

<http://www.degruyter.com/view/j/minmag.2015.79.issue-4/minmag.2015.079.4.07/minmag.2015.079.4.07.xml>



**publikace 5.** Čopjaková, R., Škoda, R., Vašinová Galiová, M., Novák, M., and Cempírek, J. (2015) Sc- and REE-rich tourmaline replaced by Sc-rich REE-bearing epidote-group mineral from the mixed (NYF plus LCT) Kracovice pegmatite (Moldanubian Zone, Czech Republic). *American Mineralogist*, 100(7), 1434-1451.

<http://www.degruyter.com/view/j/ammin.2015.100.issue-7/am-2015-4863/am-2015-4863.xml>

**publikace 6.** Čopjaková, R., Škoda, R., Vašinová Galiová, M., and Novák, M. (2013) Distributions of Y plus REE and Sc in tourmaline and their implications for the melt evolution; examples from NYF pegmatites of the Třebíč Pluton, Moldanubian Zone, Czech Republic. *Journal of Geosciences*, 58(2), 113-131.

<http://www.jgeosci.org/detail/jgeosci.138/abstract/>

**publikace 7.** Hönig, S., Čopjaková, R., Škoda, R., Novák, M., Dolejš, D., Leichmann, J., and Vašinová Galiová, M. (2014) Garnet as a major carrier of the Y and REE in the granitic rocks: An example from the layered anorogenic granite in the Brno Batholith, Czech Republic. *American Mineralogist*, 99(10), 1922-1941.

<http://www.degruyter.com/view/j/ammin.2014.99.issue-10/am-2014-4728/am-2014-4728.xml>

**publikace 8.** Breiter, K., Čopjaková, R., and Škoda, R. (2009) The involvement of F, CO<sub>2</sub>, and As in the alteration of Zr-Th-REE-bearing accessory minerals in the Hora Svaté Kateřiny A-type granite, Czech Republic. *Canadian Mineralogist*, 47(6), 1375-1398.

<http://canmin.geoscienceworld.org/content/47/6/1375.abstract>

**publikace 9.** Talla, D., Beran, A., Škoda, R., and Losos, Z. (2011)  
**On the presence of OH defects in the zircon-type phosphate mineral xenotime, (Y,REE)PO<sub>4</sub>. American Mineralogist, 96(11-12), 1799-1808.**

<http://www.degruyter.com/view/j/ammin.2011.96.issue-11-12/am.2011.3757/am.2011.3757.xml>

**publikace 10.** Švecová, E., Čopjaková, R., Losos, Z., Škoda, R., Nasdala, L., & Cícha, J. (2016). Multi-stage evolution of xenotime-(Y) from Písek pegmatites, Czech Republic: an electron probe micro-analysis and Raman spectroscopy study. *Mineralogy and Petrology*, DOI: 10.1007/s00710-016-0442-6.

<http://link.springer.com/article/10.1007/s00710-016-0442-6>

**publikace 11.** Plášil, J., Dušek, M., Novák, M., Čejka, J., Císařová, I., and Škoda, R. (2011) Sejkoraite-(Y), a new member of the zippeite group containing trivalent cations from Jáchymov (St. Joachimsthal), Czech Republic: Description and crystal structure refinement. *American Mineralogist*, 96(7), 983-991.

<http://www.degruyter.com/view/j/ammin.2011.96.issue-7/am.2011.3713/am.2011.3713.xml>