

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Geologie



Marek Tuhý

Radioaktivní akcesorické minerály granitoidů a jejich přeměny při metamorfních a
alteračních pochodech

Radioactive accessory minerals in granitoids and its changes during metamorphosis and
alteration

Bakalářská práce

Vedoucí práce: Mgr. Viktor Goliáš, Ph.D.

Praha, 2015

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce, ani její podstatná část, nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 18. 5. 2015

Podpis

Poděkování:

V první řadě poděkování patří vedoucímu mé bakalářské práce Mgr. Viktoru Goliášovi, Ph.D., za cenné rady, odborné konzultace a vstřícnost při vypracování bakalářské práce. Dále bych rád poděkoval své rodině, která mě ve studiu vždy podporovala.

ABSTRAKT:

Tato práce se zaměřuje na rešerši poznatků o alteracích radioaktivních akcesorických minerálů v granitoidních horninách. Tyto minerály se za působení fluid a za zvýšených teplotně-tlakových podmínek stávají nestabilní. V práci je popsána alterace allanitu, který je velice často postižen metamiktizací, která umožní jeho poměrně snadnou alteraci. Dále jsou v práci shrnuty poznatky o alteraci monazitu. Alterace monazitu probíhá za vzniku novotvořených sekundárních minerálů. Konkrétně nejčastěji allanitu, apatitu, minerálů thoria a epidotu. Zirkon je alterován, pokud je postižený metamiktizací. Jak vyplývá z dat většiny autorů, při alteraci je obecně mobilizován uran a thorium bývá společně s REE zakomponováno do sekundárních novotvořených minerálů.

ABSTRACT:

This paper is focused on gathering information about alterations of radioactive accessory minerals in granitic rocks. These minerals become unstable during the influence of fluids and increased temperature and pressure conditions. Allanite is usually metamict therefore it is more easily altered than others. Alteration of monazite is described as decomposing original grains which leads to the formation of secondary minerals such as allanite, apatite, minerals of thorium and epidote. Zircon is the most durable mineral mentioned in this paper. Zircon is altered mainly if it is metamict. Majority of authors agree that during alteration uranium is mobilized into fluids and thorium with REE is incorporate into the secondary minerals.

OBSAH

1	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	1
2	SEZNAM TABULEK	3
3	ÚVOD.....	4
4	PŘEHLED RADIOAKTIVNÍCH AKCESORIÍ GRANITOIDNÍCH HORNIN.....	5
	4.1 Skupina monazitu	5
	4.1.1 Monazit	6
	4.2 Skupina zirkonu.....	8
	4.2.1 Zirkon.....	8
	4.2.2 Xenotim	9
	4.2.3 Thorit	10
	4.3 Uraninit.....	11
	4.4 Allanit	12
5	ALTERACE ALLANITU	13
	5.1 Mechanismy alterace allanitu.....	13
6	ALTERACE MONAZITU	15
	6.1 Produkty alterace	15
	6.2 Mechanismy alterace monazitu.....	16
7	ALTERACE ZIRKONU	19
	7.1 Mechanismy alterace zirkonu.....	19
8	DISKUZE	21
9	ZÁVĚR.....	23
10	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	24

1 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Původní ternární diagram skupiny monazitu dle Bowieho a Horna (1953).....	5
Obr. 2. Dnes platný ternární diagram minerálů skupiny monazitu s vynesnými analýzami přírodních vzorků dle Linthouta (2007).....	6
Obr. 3. Kuličkový model koordinace centrálního atomu AO_9 ve struktuře monazitu. Clavier et al. (2011)	6
Obr. 4. Znázornění nekonečného řetězce polyedrů AO_9 a XO_4 (tetraedry SiO_4 či PO_4) ve struktuře monazitu. Clavier et al. (2011)	7
Obr. 5. Příklad zirkonu z hory Ballon d'alsace ve Vogézách. Zirkon je z monzogranitu a jeho velikost je 0,130 mm. Upraveno podle Pupina (1980)	8
Obr. 6. vyobrazení struktur (projekce podle 100) monazitu (nahore) a xenotimu (dole) upraveno podle Ni et al (1995)	10
Obr. 7. Snímek pořízený elektronovým mikroskopem s BSE detektorem, na kterém je vyobrazeno alterované zrno thoritu z melasyenitu ze Šumavy. Autor v práci neuvádí produkty alterace, které jsou viditelné v okolí zrna. Délka úsečky na snímku odpovídá 20 μm . Žáček et al. (2009).....	11
Obr. 8. Diagram klasifikace systému allanit - ferriallanit - klinozoisit - epidot na základě obsahu prvků vzácných zemin a hliníku (kationtů na vzorcovou jednotku) podle Petrika et al. (1995).....	12
Obr. 9. Snímek v odražených elektronech (BSE), na kterém je patrná kompoziční a alterační zonálnost zrna allanitu. Allanit je z biotitického granitu ze štoly Bedřichov (liberecký granit). Výrazné světlé okraje obsahují zvýšené koncentrace železa a Thoria. Podle Vávry et al. (2012).....	13
Obr. 10. Snímek pořízený elektronovým mikroskopem (BSE) alterovaného allanitu z granitu z lokality Skye (Smith et al. 2002)	14
Obr. 11. Zrno monazitu (mnz) z části nahrazené apatitem (ap) a allanitem (aln) v ortorule ze západních Karpat. Pořízeno elektronovým mikroskopem pomocí BSE detektoru. (Broska et al. 2005).....	16
Obr. 12. Dva zonální částečně alterované krystaly monazitu z Hory Sváté Kateřiny s thoriem bohatým světlejším jádrem a thoriem chudým tmavším okrajem. Obrázek pořízený elektronovým mikroskopem s BSE detektorem. Upraveno podle Breitera et al. (2010).....	16

Obr. 13. Snímek (BSE) kde je monazit (šedé partie) již skoro celý alterován a nahrazen krystalky Th-silikátů (bílé) (pode Hechta a Cunyeho 2000)	17
Obr. 14. Snímek pořízený elektronovým mikroskopem s BSE detektorem zobrazující monazit z peraluminického granitu z lokality Carmenellis. Na obrázku je vidět, že alterace postihuje zrno monazitu na kontaktu s chloritem nikoli křemenem. Převzato od Poitrassona et al. (2010).....	17
Obr. 15. Produkty experimentu alterace monazitu, kdy fluida interagující s monazitem byla CaF_2 , CaCO_3 a H_2O . Povrch monazitu je částečně rozpuštěn a postupně přerůstán allanitem. Budzyń et al. (2011).....	18
Obr. 17. Snímek pořízený elektronovým mikroskopem zrn zirkonu. Stupeň radiačního poškození stoupá od vzorku <i>a</i> po vzorek <i>f</i> . Žáček et al. (2009)	19
Obr. 18. Hydrotermálně alterované zrno zirkonu s viditelnou zonálností z melasyenitu ze Šumavy. Délka úsečky na snímku odpovídá 20 μm . Pořízeno elektronovým mikroskopem s BSE detektorem. Žáček et al. (2009).	20

2 SEZNAM TABULEK

Tab. 1. V tabulce jsou seřazeny postupně jevy projevující se na zirkonu s rostoucím projevem metamiktizace. Tabulka upravena podle Speera (1980).....	9
Tab. 2. V tabulce jsou uspořádány jednotlivá pozorování různých autorů zabývajících se alteracemi monazitu. Tabulka obsahuje informace, pokud byly uvedeny, o podmínkách alterace a výsledných produktech.	15
Tab. 3. Mikroanalýza monazitu-(Ce) a jeho alteračních produktů. Upraveno podle Papouliše et al. (2003)	18

3 ÚVOD

Předmětem této bakalářské práce je shrnout poznatky týkající se alterací radioaktivních akcesorických minerálů v granitoidních horninách. Ačkoli jsou akcesorické minerály v horninách zastoupeny jen v malé míře, mají leckdy nezanedbatelný význam. Významné jsou buď pro studium horniny jako takové nebo může být jejich význam čistě ekonomický.

V úvodní části práce jsou popsány akcesorické minerály granitoidních hornin obecně. Jejich základní vlastnosti, charakteristika a mechanismy alterace. Alteracím minerálů zirkonu, monazitu a allanitu, u kterých jsou alterace více studovány, je dán větší prostor v samostatných kapitolách.

Dnešní doba svými možnostmi a technologiemi nahrává výzkumu těchto, leckdy drobných a málo koncentrovaných, minerálů. I díky nim jsme schopni o horninách mnohé říci. Jako příklad je možné uvést studium stáří hornin, podmínky, za kterých horniny vznikaly, procesy, které horniny v geologické minulosti přetvářely a spoustu dalších. Studium akcesorických minerálů je tedy v dnešní době velice důležité. Co se týče konkrétně minerálů, které jsou v této práci popisovány, stojí za zmínku monazit. Monazit je nyní předmětem velkého zájmu a to konkrétně studium syntetických fází s monazitovou strukturou. Tyto fáze jsou nyní intenzivně zkoumány jakožto možná stabilní struktura pro uchování jaderného odpadu.

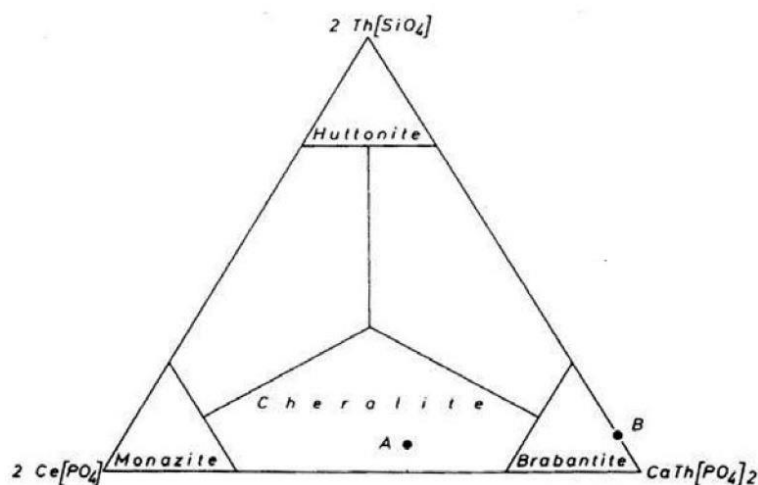
4 PŘEHLED RADIOAKTIVNÍCH AKCESORIÍ GRANITOIDNÍCH HORNIN

Následující kapitola stručně pojednává o minerálech, které jsou v granitoidních horninách akcesorické a jeví zvýšenou radioaktivitu, tedy obsahují ve své struktuře přirozeně radioaktivní prvky (uran a thorium). Podle Petránka (1993) je jako akcesorický minerál považován každý minerál, splňující dvě základní podmínky. Celkové zastoupení minerálu v hornině je zpravidla pod jedno hmotnostní procento. A jehož přítomnost neovlivní klasifikaci dané horniny. V této kapitole je pozornost věnována hlavně minerálům skupiny monazitu a zirkonu.

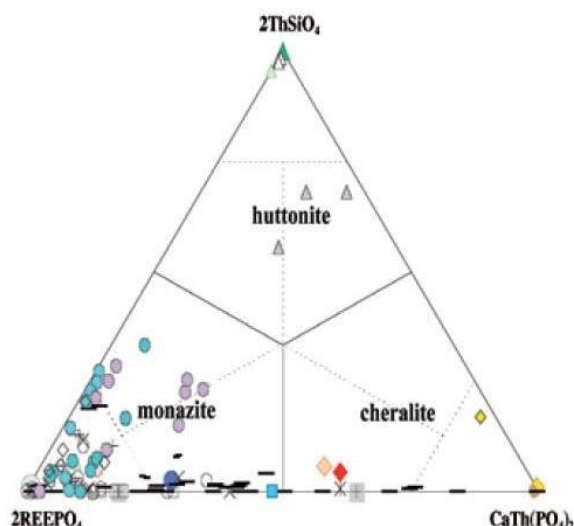
U jednotlivých minerálů jsou již popsány mechanismy alterace a její produkty. Avšak alteracím u minerálů allanitu, monazitu a zirkonu, které jsou v tomto směru více studovány, je dán větší prostor v samostatných kapitolách.

4.1 Skupina monazitu

Minerály skupiny monazitu jsou monoklinické fosfáty a arseničnany. Z nejnámějších můžeme jmenovat například cheralit $(Ca, Ce)(Th, Ce)(PO_4)_2$, monazit-(Ce) $(Ce, La, Nd, Th)(PO_4)$, monazit-(La) $(La, Ce, Nd)(PO_4)$, monazit-(Nd) $(Nd, La, Ce)(PO_4)$, monazit-(Sm) $(Sm, Gd, Ce, Th)(PO_4)$, huttonit $ThSiO_4$, mající stejný stechiometrický vzorec jako thorit, který však patří do skupiny zirkonu a od thoritu se liší právě svojí zirkonovou strukturou, a jako poslední zástupce arseničnan rooseveltit $Bi(AsO_4)$. Za zmínku stojí existující ternární diagram minerálů huttonitu, monazitu a cheralitu platný od roku 2006, kdy byl brabantit diskreditován a krajní člen pojmenován cheralit $CaTh(PO_4)_2$ na základě priority popisu (Linthout, 2007); obrázek 1 a 2.



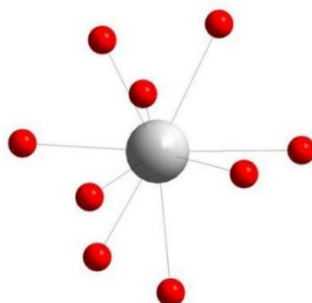
Obr. 1. Původní ternární diagram skupiny monazitu dle Bowieho a Horna (1953)



Obr. 2. Dnes platný ternární diagram minerálů skupiny monazitu s vnesenými analýzami přírodních vzorků dle Linthouta (2007)

4.1.1 Monazit

Obecný chemický vzorec minerálu monazitu je $REE(PO_4)$. Monazitová struktura preferuje prvky ze skupiny lanthanoidů a je tvořena polyedry AO_9 , které jsou znázorněny v obrázku 3 a 4, čímž se liší od struktury xenotimu, která je tvořena taktéž polyedry, ale AO_8 .

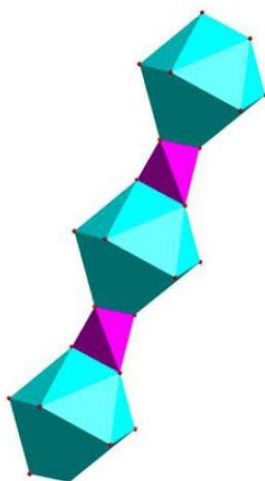


Obr. 3. Kuličkový model koordinace centrálního atomu AO_9 ve struktuře monazitu. Clavier et al. (2011)

Ni et al. (1995) popisuje obsazování pozice A u monazitu prvky LREE (light rare earth elements), a to od lanthanu po gadolinium. Ni et al. (1995) ve své práci uvádí, že prvky od terbia po lutecium (HREE – high rare earth elements) se častěji vyskytují u xenotimu. Důvodem je, že struktura xenotimu preferuje vstup kationtů o menších poloměrech než struktura monazitu. Prvky od terbia po lutecium mají menší poloměry na základě jevu označovaného jako lanthanidová kontrakce. Toto pravidlo popisuje jev, kdy současně s rostoucím protonovým číslem klesá poloměr atomu u prvků skupiny lanthanidů. Tedy

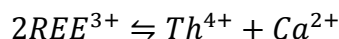
platí, že právě prvky HREE mají menší poloměry, a proto jsou preferovány v polyedru xenotimu AO_8 . Porovnání obou struktur je znázorněno v obr. 6.

Kolitsch a Holtstam (2004) uvádí, že právě gadolinium, které podle protonového čísla tvoří jakousi dělicí linii mezi monazitem a xenotimem, může krystalovat jak s monazitovou, tak xenotimovou strukturou.



Obr. 4. Znázornění nekonečného řetězce polyedrů AO_9 a XO_4 (tetraedry SiO_4 či PO_4) ve struktuře monazitu. Clavier et al. (2011)

Monazit se vyskytuje nejčastěji ve formě drobných izolovaných krystalů. Z monazitů je v přírodě nejvíce zastoupen monazit-Ce. Na monazit můžeme narazit v celé řadě hornin, ze kterých se nejčastěji vyskytuje v granitech a rulách. Z většiny analýz monazitů vyplývá, že obsahují ThO_2 (DANA 1904, s. 749) s průměrnými obsahy mezi 6-8 hmotnostními procenty, což způsobuje jejich zvýšenou radioaktivitu. Substituce thoria je heterovalentní a vyjadřuje ji následující rovnice podle Poitrassona et al. (1996):



Monazity se díky své odolnosti a hustotě koncentrují v náplavech, ze kterých jsou využívány jako zdroj vzácných zemin a také thoria samotného. To je při získávání vzácných zemin doprovodnou surovinou. Podle Reada et al. (2002) je největší ložisko primárního monazitu (žilný typ zrudnění) v Jižní Africe a nese název Steenkampskraal. Ve své práci uvádí, že monazit právě z tohoto ložiska obsahuje 45 hm. % REE oxidů, 8,8 % oxidů thoria, 18 % P_2O_5 a 600 ppm uranu.

4.2 Skupina zirkonu

4.2.1 Zirkon

Tento minerál je poměrně běžná akcesorie, vyskytující se v nejrůznějších horninách včetně granitoidů. Chemicky to je křemičitan zirkoničitý $ZrSiO_4$, jehož zvýšená radioaktivita je způsobena příměsí uranu a thoria. Obsahy uranu v zirkonech se pohybují v rozmezí od 5 ppm do až 7 hmotnostních procent v některých pegmatitech (Speer, 1980). Thoria obsahuje zirkon mezi 2 ppm až 10 hmotnostními procenty (Speer, 1980). Za normální se považuje obsah uranu od 5 ppm do 4000 ppm a thoria od 2 ppm do 2000 ppm (Speer, 1980). Nejvyšší pozorované koncentrace uranu v zirkonu jsou podle Andersona et al. (1993) 6,1 – 12,9 hm. % U. Tyto zirkony s výrazně zvýšenými koncentracemi uranu pocházejí z takzvaných „Chernobyl Lavas“, tedy zirkony, které vznikly roztavením jaderného paliva a palivových tyčí. Zirkony z granitoidů mají obsahy těchto prvků poměrně vysoké. Co se uranu týče, obsahují zirkony z granitoidů >300 ppm U a thoria >100 ppm Th (Ahrens et al., 1967).



Obr. 5. Příklad zirkonu z hory Ballon d'alsace ve Vogézách. Zirkon je z monzogranitu a jeho velikost je 0,130 mm. Upraveno podle Pupina (1980)

Zirkon se řadí k velmi odolným minerálům. Je schopen odolat více než jednomu cyklu zvětvávání – transport – sedimentace – diagenese – metamorfóza (Speer, 1980). Tyto procesy se na zirkonu projeví jen minimálně a to zpravidla zaoblením hran krystalu, případně jiným drobným poškozením. Právě také díky své odolnosti a obsahu uranu je zirkon hojně využíván v geochronologii. V případě že se zirkon dostane do dalšího magmatického cyklu, pak zůstává zachován ve formě starého jádra uvnitř nově krystalovaného individua.

Zirkon se také řadí se mezi minerály často podléhající metamiktizaci. Právě u zirkonu je tento jev nejlépe popsán a prozkoumán. Metamiktizací se rozumí proces, při kterém se struktura daného minerálu rozpadá vlivem radioaktivního záření samotného minerálu, resp. látka přejde postupně z krystalické látky na látku amorfni. Jedno jádro při svém rozpadu způsobí cirká 1500 bodových defektů (Ewing et al. 1995). Při metamiktizaci dochází také k změně objemu daného minerálního zrna, což vede k porušení okolní horniny, jejímu rozpukání. Tento jev může mít za následek rychlejší rozpad samotného minerálu a to díky snazšímu pronikání okolních fluid k zrnu. Podle Speera (1980) se zirkon stane amorfni při dávce $10^{15} - 10^{16} \alpha/\text{cm}^2$, což je dávka, která zapříčiní přemístění 20 – 30 % atomů z původních pozic. Projevy tohoto procesu u zirkonu, seřazené postupně se vzrůstající metamiktizací, jsou znázorněny v tabulce 1.

1.	Absorpce H ₂ O, přítomnost Pb a He
2.	Pokles indexu lomu a dvojlomu
3.	Rozšíření difrakčních maxim
4.	Zvyšování mřížkových parametrů
5.	Pokles hustoty
6.	Pokles tvrdosti a ztráta tvrdostní anizotropie
7.	Nárůst termoluminiscence
8.	Tmavnutí barvy
9.	Nárůst citlivosti vůči chemickým alteracím
10.	Nárůst chemické difuze
11.	Rozšíření a snížení intenzit optických a infračervených spekter se ztrátou polarizovaných spekter
12.	Pokles teplotní vodivosti
13.	Pokles elastické konstanty

Tab. 1. V tabulce jsou seřazené postupně jevy projevující se na zirkonu s rostoucím projevem metamiktizace. Tabulka upravena podle Speera (1980)

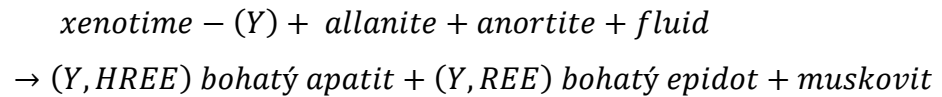
Pokud je v zirkonu detektovatelné množství vody, je mineralogy označován neoficiálním názvem hydrozirkon, případně gelzirkon. Je častou součástí metamiktizovaných a alterovaných zrn zirkonu (Speer, 1980). Jelikož podle tabulky č. 1 platí, že čím je zrno více postiženo metamiktizací, tím je náchylnější k alteraci. Tím pádem i platí, že forma hydrozirkon je k alteraci náchylnější než běžný zirkon.

4.2.2 Xenotim

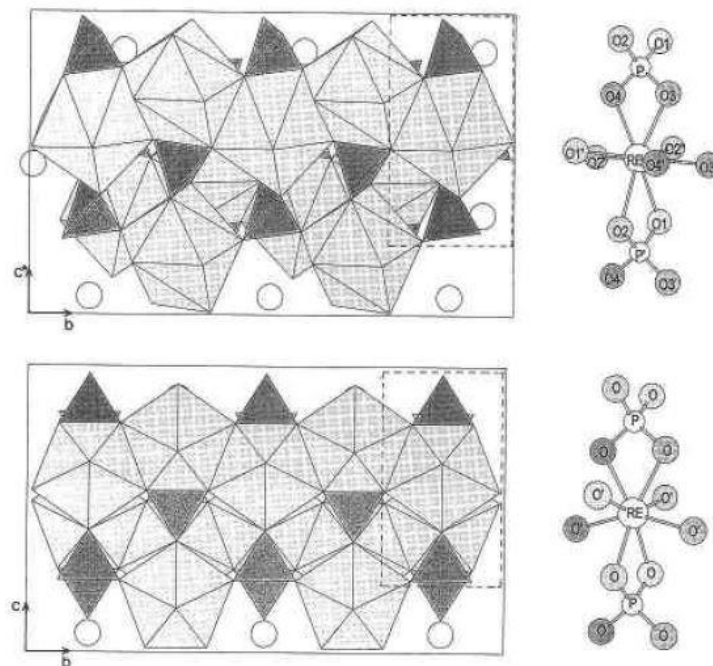
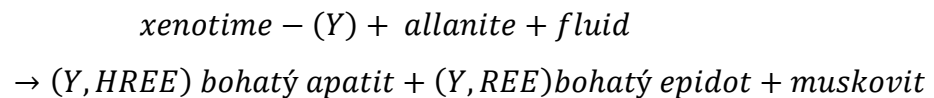
Xenotim je fosfátem vzácných zemin, přičemž nejvíce zastoupeno je yttrium, vzácněji ytterbium a další prvky ze skupiny těžkých vzácných zemin. Oproti monazitu to je minerál s tetragonální strukturou (srovnání struktur obr. 6). Xenotim se řadí mezi

minerály skupiny zirkonu. Chemický vzorec je YPO_4 . Pozice yttria může být částečně nahrazována uranem či thoriem, proto i xenotim jeví zvýšenou radioaktivitu. Jak již bylo zmíněno u popisu monazitu, je v xenotimu centrální atom koordinován osmičlenným polyedrem AO_8 , což má za následek právě jeho vyšší (tetragonální) symetrii.

Příklad alterace xenotimu-(Y) podle Brosky et al. (2005):



Pokud není k dispozici vápník z anortitu tak alterace probíhá podle Brosky et al. (2005):

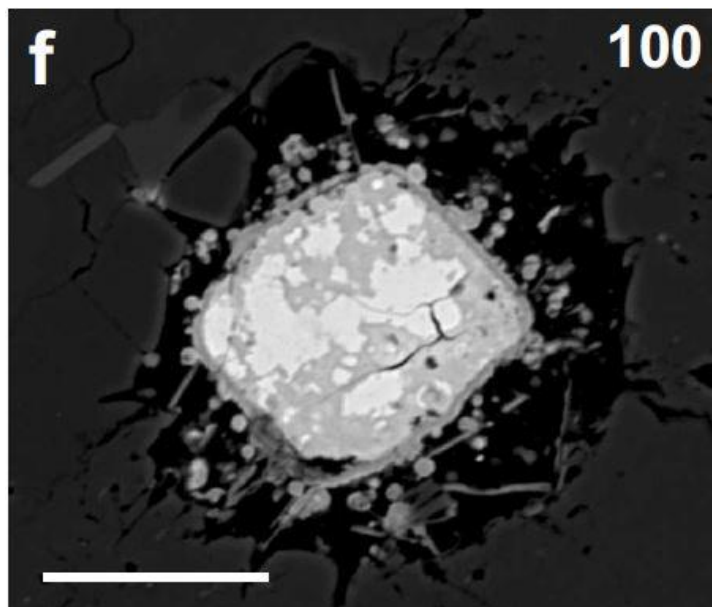


Obr. 6. vyobrazení struktur (projekce podle 100) monazitu (nahore) a xenotimu (dole) upraveno podle Ni et al (1995)

4.2.3 Thorit

Thorit je tetragonální minerál s chemickým vzorcem $ThSiO_4$, u kterého analýzy většiny přírodních vzorků prokazují přítomnost uranu a vody pravděpodobně ve formě OH skupin (Dana 1904, s. 488). Thorit je minerálem, který je náchylný k nízkoteplotním alteracím. Snímek alterovaného thoritu obr. č. 7. Produkt hydratace, metamiktizace, thoritu se nazývá thorogummit. Thorogummit byl donedávna minerálem, ale roku 2014 byl diskreditován Autoritou IMA Commission on New Minerals, Nomenclature and

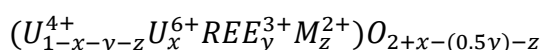
Classification (Pilonen et al. 2014). Nejedná se totiž o jednoznačně definovaný minerál, ale o heterogenní směs sekundárních produktů alterace thoritu. Thorit je častý akcesorický minerál pegmatitů, syenitů, pyroxenových skarnů, granitů, ryolitů, mramorů a vyskytuje se i v těžké frakci aluviálních i eluviálních sedimentů.



Obr. 7. Snímek pořízený elektronovým mikroskopem s BSE detektorem, na kterém je vyobrazeno alterované zrno thoritu z melasyenitu ze Šumavy. Autor v práci neuvádí produkty alterace, které jsou viditelné v okolí zrna. Délka úsečky na snímku odpovídá 20 μm . Žáček et al. (2009)

4.3 Uraninit

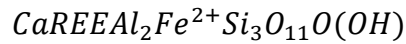
Uraninit je díky nejvyššímu obsahu uranu nejradioaktivnější minerál v přírodě s obecným chemickým vzorcem (Janeczek a Ewing, 1992):



Uraninit je nejběžnějším minerálem U^{4+} . Struktura uraninitu je fluoritového typu (Burns a Finch, 1999). Uraninit je hlavní složkou rud uranu a radia. Vyskytuje se buď v krystalované, kolomorfní (varieta smolinec) nebo jemně disperzní formě (varieta uranová čern). Uraninit se poměrně snadno rozkládá a dává tak vzniknout sekundárním minerálům uranu, zejména hydratovaným oxidům a hydroxidům, uhličitanům, fosforečnanům a křemičitanům (Kouřimský 2003, s. 122). Ve vyvělinách se primární magmatický uraninit vyskytuje právě ve své krystalované varietě. Pověstný je obsah uraninitu v mladší (rudodárné) suitě variských žul Saxothuringika; Krušnohorském granitu (Förster et al. 1999).

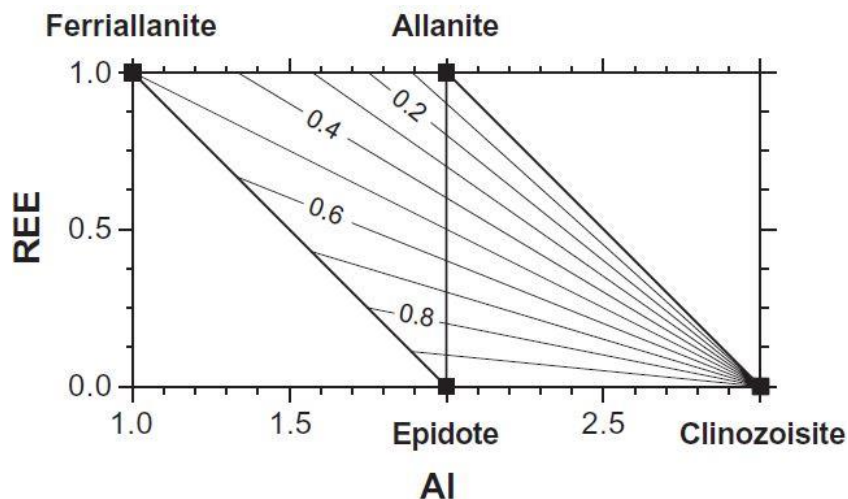
4.4 Allanit

Allanit je minerál ze skupiny sorosilikátů (skupina epidotu), dříve též nazývaný ortit, s krystalochemickým vzorcem (Gieré a Sorensen, 2004):



Nejběžnějším druhem allanitu je allanit-(Ce). Allanit obsahuje přirozeně radioaktivní prvky, uran a torium. Díky tomu allanit podléhá poměrně snadno metamiktizaci. Obsah thoria se pohybuje podle Petříka et al (1995) okolo jednoho hmotnostního procenta. Tento minerál se vyskytuje velmi často v granitech, granodioritech, monzonitech, syenitech a pegmatitech (Gieré a Sorensen, 2004).

Diagram znázorňující systém allanit-ferriallanit-epidot-klinozoisit je znázorněn v obr. č. 8.



Obr. 8. Diagram klasifikace systému allanit - ferriallanit - klinozoisit - epidot na základě obsahu prvků vzácných zemin a hliníku (kationtů na vzorcovou jednotku) podle Petříka et al. (1995)

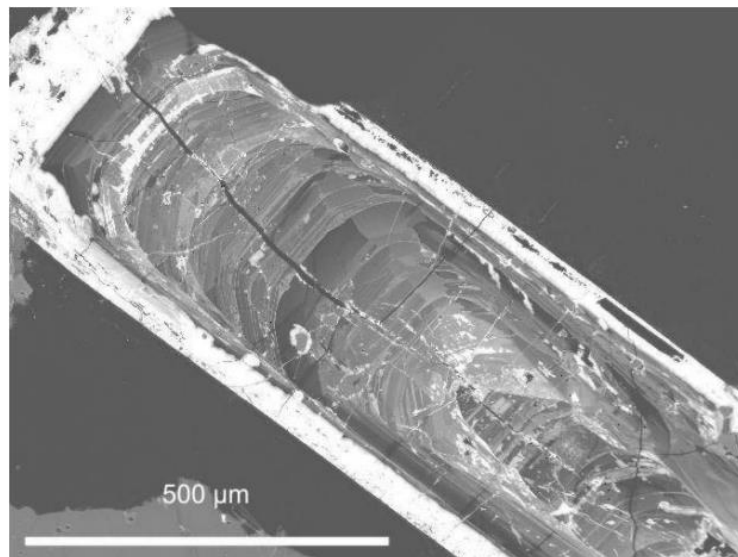
5 ALTERACE ALLANITU

Následující kapitola shrnuje poznatky o alteraci minerálu allanitu. Minerál allanit podléhá alteraci poměrně snadno a to díky své náchylnosti k metamiktizaci. U většiny vzorků lze pozorovat přítomnost trhlin okolo minerálního zrna způsobené právě změnou objemu v důsledku metamiktizace.

5.1 Mechanismy alterace allanitu

Z radioaktivních prvků obsahuje allanit thorium a uran. Právě díky jejich přítomnosti dochází k uvolňování α -částic, které způsobují metamiktizaci minerálního zrna. Zrno se tak postupně stává amorfním a tím snáze podléhá přeměně na sekundární minerály za působení okolních fluid obsahujících CO_2 , H_2O nebo F (Vrána et al. 2012). Stejně tak Giére a Sorensen (2004) ve své práci uvádějí, že platí pravidlo, že čím více zrno allanitu obsahuje radioaktivních prvků, tím více je metamiktizováno a tím snáze a více je alterováno.

V první fázi podle Vrány et al. (2012) allanit ztrácí Ca a REE a Fe^{2+} se oxiduje na Fe^{3+} a do alteračních produktů allanitu se zabudovává voda. Snímek alterovaného allanitu obr. č. 9.

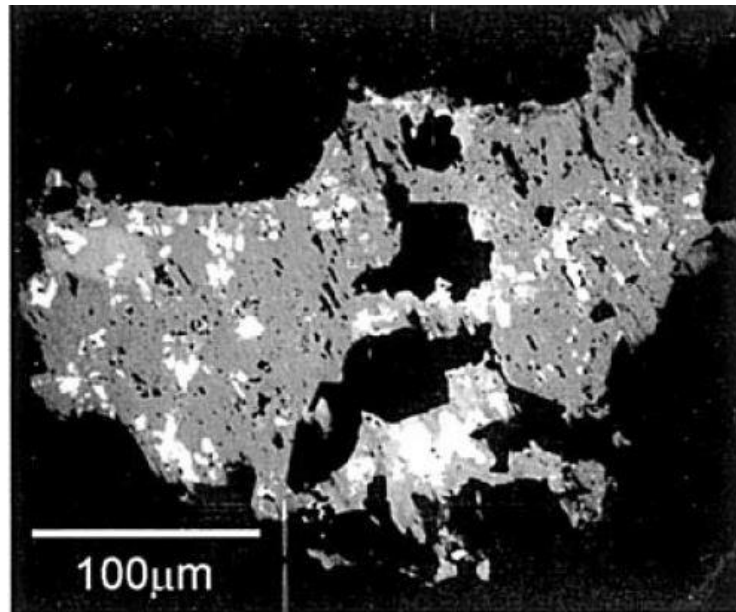


Obr. 9. Snímek v odražených elektronech (BSE), na kterém je patrná kompoziční a alterační zonálnost zrna allanitu. Allanit je z biotitického granitu ze štoly Bedřichov (liberecký granit). Výrazné světlé okraje obsahují zvýšené koncentrace železa a Thoria. Podle Vávry et al. (2012)

Podle Smitha et al. (2002) dochází při alteraci allanitu k uvolňování uranu a thorium zůstává ve většině případech do 200°C imobilní. Smith et al. (2002) a Giére a Sorensen (2004) pozorovali, že alterovaný allanit obsahuje méně Fe a REE + Th než nealterovaný

allanit, což naznačuje, že byly z minerálu vylouženy hydrotermálními fluidy při alteraci. Alterovaný allanit z práce Smitha et al. (2002) je znázorněn na obr. č. 10.

Podle Smitha et al. (2002) je nejčastějším produktem alterace allanitu minerál britholit. A podle Vrány et al. (2011) vzniká alterací synchisit a bastnäsit.



Obr. 10. Snímek pořízený elektronovým mikroskopem (BSE) alterovaného allanitu z granitu z lokality Skye (Smith et al. 2002)

6 ALTERACE MONAZITU

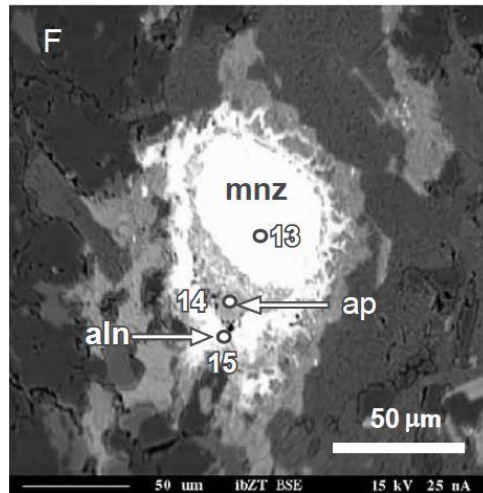
Mechanismus alterace monazitu je závislý na řadě faktorů. Prvním z nich jsou samozřejmě teplotně tlakové podmínky, dále typ horniny, ve které alterace daného zrna probíhá, a na složení okolních fluid. Jelikož se jednotlivá pozorování u jednotlivých autorů liší, poskytuje tato kapitola přehled jednotlivých názorů.

6.1 Produkty alterace

V graniotoidních horninách podléhá monazit snáze hydrotermální alteraci než xenotim, avšak při alteraci metamorfní se jak monazit, tak xenotim stávají nestabilními (Broska et al. 2005). Mezi nejrozšířenější produkty rozpadu patří REE bohatý apatit, $ThSiO_4$ fáze (huttonit nebo thorit), allanit-Ce a REE bohatý epidot či klinozoisit, který často tvoří soustředné textury kolem částečně rozpadlého monazitového jádra. (Ondrejka, 2012). Nejčastější produkty alterace i s podmínkami jsou znázorněny v tabulce č. 2.

Alterace monazitu			
Autor	Podmínky	Složení fluid	Výsledky/Produkty
Budzyń et al. (2011)	Experimentální, 450 - 610 MPa, 450 - 500°C	Vysoký obsah Ca	Fluorapatit, allanit, REE-epidot
	Experimentální, 450 - 610 MPa, 450 - 500°C	Méně Ca a více Na	Snížení rozpustnosti monazitu. (Tvorba allanitu) Obr. č. 15
	Experimentální, 450 - 610 MPa, 450 - 500°C	Nahrazení sodíku draslíkem ve fluidu	fluoroapatit s britholitovou komponentou
	Experimentální, 450 - 610 MPa, 450 - 500°C	NaCl roztoky	Stabilní
	Experimentální, 450 - 610 MPa, 450 - 500°C	KCl	Fluoroapatit v omezené míře
	Experimentální, 450 - 610 MPa, 450 - 500°C	$Na_2Si_2O_5 + H_2O$	Silné rozpouštění monazitu, mobilizace REE. Tvorba fluorapatit-britholitu ⁽¹⁾ a turkestanitu ⁽²⁾ .
Broska et al. (2010)	Nízkoteplotní hydrotermální alterace granitů	Autor neuvádí	LREE bohatý apatit
	Metamorfní alterace v granodioritech. (Facie zelených břdlíc až amfibolitová)	Fluorem bohatá fluida (s Al, Si a Ca)	Apatit, allanit a LREE bohatý epidot
	Matamorfní alterace (facie Amfibolitová až granulitová)	Autor neuvádí	Apatit, allanit a LREE bohatý epidot
Poitrasson et al. (1996)	peraluminický granit. chloritizace - $284 \pm 16^\circ C$	Autor neuvádí	Apatit, Th-minerály. Alterace probíhá na kontaktech zrna s chloritem a neprobíhá na kontaktu s křemenem. (obr. 14)
	gresenizovaný biotitický granit za $200 \pm 30^\circ C$	Autor neuvádí	Obohacení Th, obohacení HREE, růst porozity
Harlov et al. (2010)	Experimentální, 1000 MPa, 900°C	NaOH, KOH, $Na_2Si_2O_5 + H_2O$	obohacení $ThSiO_4$
Papoulis et al. (2003)	kaolinizované ruly	Autor neuvádí	Thorit, huttonit.
	Ryolit	Autor neuvádí	crandallit - goyazit
Ringer et al. 1998	4 - 5 kbar, 400 - 500°C ortorula	Autor neuvádí	Apatit, allanit, epidot
(1) - Britholit - hexagonální, $(Ca, REE, Y)_5(SiO_4, PO_4)_3(F, OH)$ podle Ardena Haldena (1999)			
(2) - Turkestanit - tetragonální, $Th(Ca, Na)_2(K_{1-x}\square_x)Si_8O_{20} \cdot n(H_2O)$, kde \square je vakance podle Vilalva a Vlacha (2010)			

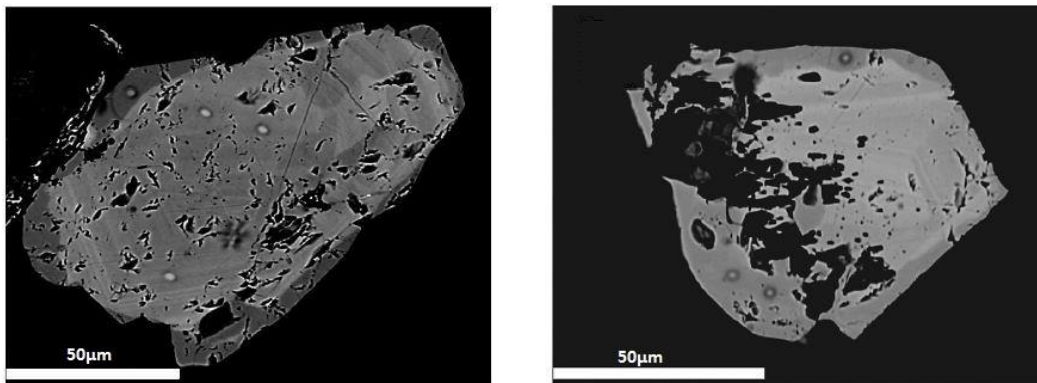
Tab. 2. V tabulce jsou uspořádány jednotlivá pozorování různých autorů zabývajících se alterací monazitu. Tabulka obsahuje informace, pokud byly uvedeny, o podmínkách alterace a výsledných produktech.



Obr. 11. Zrno monazitu (mnz) z části nahrazené apatitem (ap) a allanitem (aln) v ortorule ze západních Karpat. Pořízeno elektronovým mikroskopem pomocí BSE detektoru. (Broska et al. 2005)

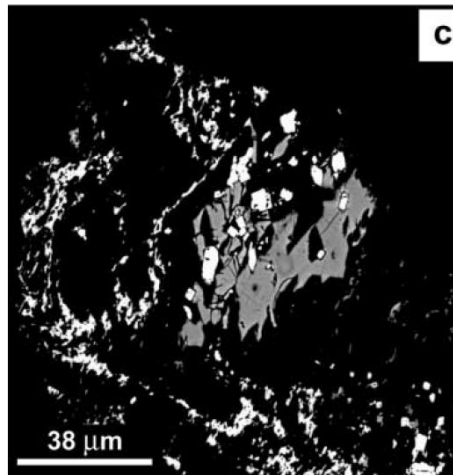
6.2 Mechanismy alterace monazitu

Alterace postihuje krystal monazitu postupně. Nejprve okraje a poté vnitřní partie minerálního zrna. Podle Budzyňa et al. (2011) je zrno monazitu postupně ochuzováno o uran a thorium (což je znázorněno v obr. č. 12 podle Breitera) a dochází k REE obohacení v porovnání s nealterovanými oblastmi.



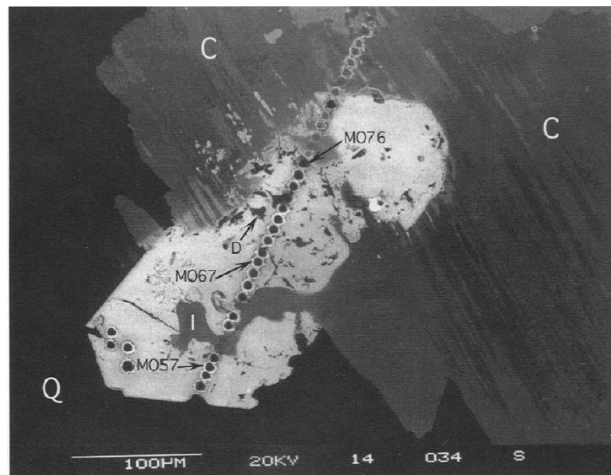
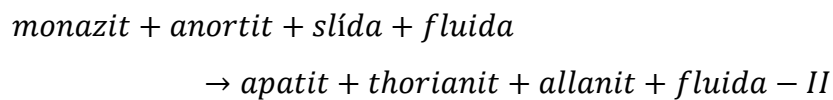
Obr. 12. Dva zonální částečně alterované krystaly monazitu z Hory Svate Kateřiny s thoriem bohatým světlejším jádrem a thoriem chudým tmavším okrajem. Obrázek pořízený elektronovým mikroskopem s BSE detektorem. Upraveno podle Breitera et al. (2010)

Podle Hechta a Cuneyho je nejčastějším produktem alterace monazitu Th-silikát (thorit nebo huttonit) a chlorit, někdy doprovázené Ca-Th fosfáty. Jak je vidět na obr. 13 drobná zrna Th-silikátů vyplňují celé kompletně alterované zrno. Při alteraci monazitu dochází k mohutné redistribuci uranu podél trhlin zrna (Hecht a Cuney, 2000).



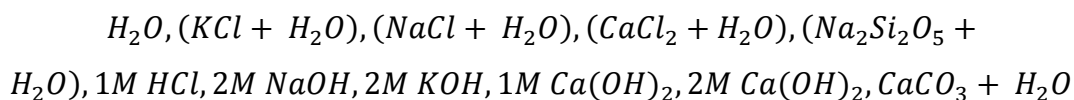
Obr. 13. Snímek (BSE) kde je monazit (šedé partie) již skoro celý alterován a nahrazen krystalky Th-silikátů (bílé) (pode Hechta a Cunyeho 2000)

Následující reakce popisující růst sekundárního apatitu a allanitu, jakožto nejčastějších produktů alterace monazitu, podle Budzyňa et al. (2010):

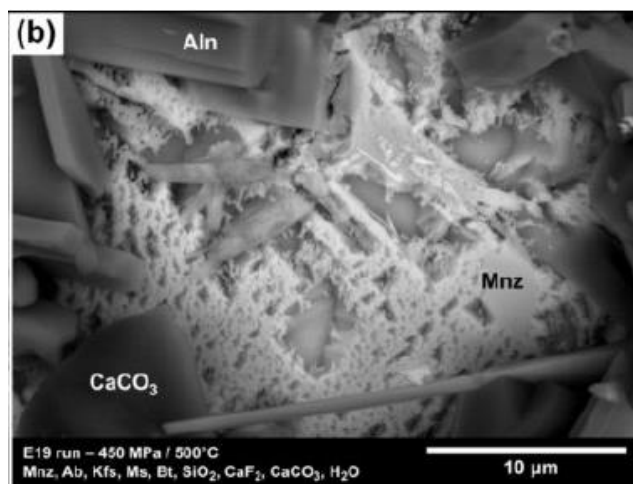


Obr. 14. Snímek pořízený elektronovým mikroskopem s BSE detektorem zobrazující monazit z peraluminického granitu z lokality Carmenellis. Na obrázku je vidět, že alterace postihuje zrno monazitu na kontaktu s chloritem nikoli křemenem. Převzato od Poitrassona et al. (2010).

Budzín et al. (2011) provedli experiment, kdy za tlaků od 450 do 610 MPa a teplotách od 450 do 500°C nechali alterovat zrna monazitu. Materiál použitý v experimentu obsahoval monazit, albit, K-živec, muskovit, biotit, křemen, fluorit. Při experimentu se za určitých teplotně tlakových podmínkách nechala s materiálem interagovat nejrůznější fluida obsahující:



Výsledná data Budzína et al. (2011) jsou znázorněna v tabulce č. 2. Výsledkem jejich experimentu je tvrzení, že při alteraci závisí více na složení fluid, se kterými zrno interaguje, než na teplotně tlakových podmínkách. Dále tvrdí, že vysoký obsah vápníku ve fluidu s minerálem interagujícím podporuje rozpouštění monazitu a tvorbu přednostně fluorapatitu a allanitu nebo REE bohatého epidotu. Pokud se sníží obsah vápníku a naopak se zvýší obsah sodíku, snižuje se rozpustnost monazitu.



Obr. 15. Produkty experimentu alterace monazitu, kdy fluida interagující s monazitem byla CaF_2 , $CaCO_3$ a H_2O . Povrch monazitu je částečně rozpuštěn a postupně přerůstán allanitem. Budzín et al. (2011)

	Nealterovaný monazit	Reziduální monazit	Reziduální monazit	Th - silikáty	Th-OH silikáty
SiO_2	3,36	2,95	1,95	16,27	20,54
Al_2O_3	2,96	2,08	0,00	0,00	0,00
P_2O_5	20,13	21,86	20,19	0,00	0,00
Ce_2O_3	34,79	34,80	37,62	0,00	0,00
La_2O_3	17,16	20,08	24,45	0,00	0,00
Nd_2O_3	11,86	12,68	10,79	0,00	0,78
Pr_2O_3	0,00	0,00	2,04	0,04	0,00
Sm_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ho_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ThO_2	5,00	1,51	0,14	83,69	68,98
CaO	3,83	1,82	1,23	0,00	0,00
Celkem	99,09	97,78	98,41	100,00	90,30

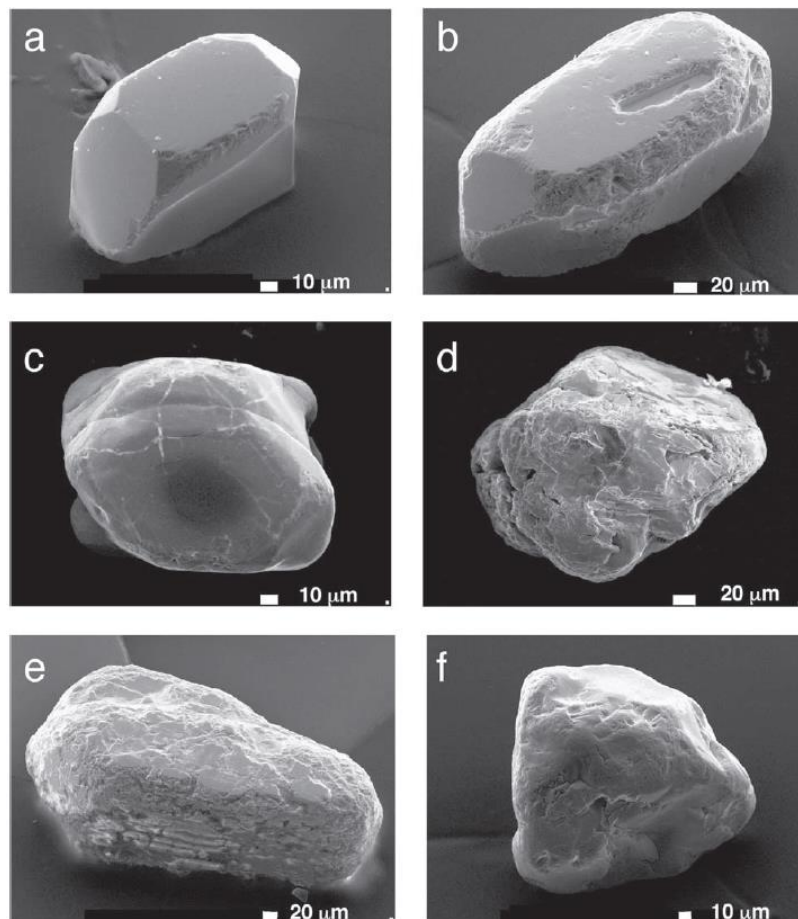
Tab. 3. Mikroanalýza monazitu-(Ce) a jeho alteračních produktů. Upraveno podle Papouliše et al. (2003)

7 ALTERACE ZIRKONU

Zirkon je ze všech minerálů, které jsou v této práci uváděny, nejrezistivnější vůči alteraci. Je vysoce odolný vůči chemické alteraci a vůči širokému spektru geologických procesů a teplotně tlakových podmínek (Nasdala et al. 2010).

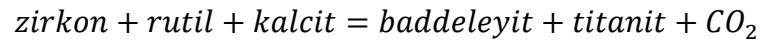
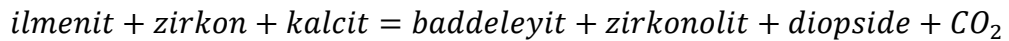
7.1 Mechanismy alterace zirkonu

Na alteraci zirkonu, její rychlost a postup má velký vliv radiační poškození mřížky daného minerálního zrna. Je známo, že metamiktizace způsobuje změny v objemu minerálů a s tím spojenou chemickou zonálností zirkonu (Speer, 1980). Na základě toho se dá usuzovat, že se tyto koncentrické poruchy v daných místech oslabují minerální zrna a umožní tak přístup fluidům k metamiktickým částem mřížky (Hay a Dempster, 2009). Tím pádem platí, že rozpouštění a alterace zirkonu je řízena stupněm radiačního poškození, přístupem fluid a do určité míry teplotou (Hay a Dempster, 2009). Radiační poškození zrn je znázorněno v obr. č. 17.

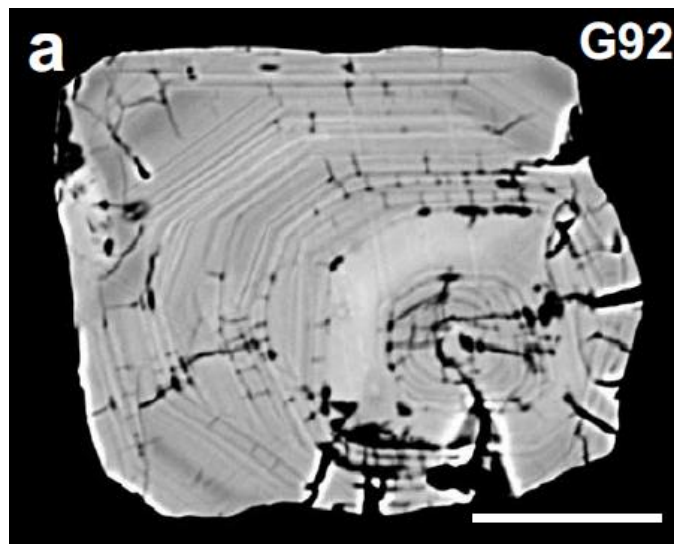


Obr. 16. Snímek pořízený elektronovým mikroskopem zrn zirkonu. Stupeň radiačního poškození stoupá od vzorku *a* po vzorek *f*. Žáček et al. (2009)

Podle Speera (1980) se zirkon v přítomnosti karbonátových fluid za teplot mezi 1450°C – 1550°C a tlaků nižších než 12 kbar chová podle následujících rovnic:



Nasdala et al. (2010) ale uvádí, že i poškozené a následně alterované zrno, u kterého nutně alterací vzrostla porozita a tudíž i pronikavost fluid, nemusí za nízkoteplotních podmínek do okolních fluid distribuovat uran. Na základě tohoto pozorování uvádí, že pokud zirkon i při takové míře poničení nekontaminuje okolí radioaktivními prvky, mohla by být jeho struktura využita jako jedna z nejspolehlivějších kandidátů k ukládání radioaktivního odpadu.



Obr. 17. Hydrotermálně alterované zrno zirkonu s viditelnou zonálností z melasyenitu ze Šumavy. Délka úsečky na snímku odpovídá 20 μm . Pořízeno elektronovým mikroskopem s BSE detektorem. Žáček et al. (2009).

8 DISKUZE

V přírodě jsou radioaktivní prvky nejčastěji vázány na akcesorické minerály. V této práci jsou popisovány mechanismy a produkty alterace nejčastějších radioaktivních akcesorických minerálů v granitech. Konkrétně allanitu, monazitu a zirkonu. V první řadě z dostupných prací vyplývá, že odolnost jednotlivých minerálů k alteracím se zásadně liší. Na základě dostupných dat je dle mého názoru ze tří hlavních popsaných minerálů nejnáchylnější k alteraci minerál allanit, následně monazit a nejrezistivnějším je zirkon. Jak se shodují Giere a Sorensen (2004) s Vránou et al. (2012), hraje metamiktizace klíčovou roli při míře alterace zrna. Respektive podle nich platí, že čím více je zrno metamiktizováno, tím snáze je alterováno. Víme-li, že je zrno allanitu podle většiny autorů velice často metamiktizováno, můžeme usuzovat, že je tedy jeho náchylnost k alteraci vysoká.

Ne zcela jasným jevem u alterace allanitu je chování thoria. Smith et al. (2001) ve své práci uvádí, že ne vždy je alterované zrno o thorium ochuzeno. Oproti tomu Giere a Sorensen (2004) pozorovali, že alterovaný allanit obsahuje méně Fe a REE + Th než nealterovaný allanit. Stejně tak je vidět na snímcích Vávry et al. (2012), že lem alterovaného zrna je obohacen o thorium, což by napovídalo jeho mobilizaci a následné akumulaci během alterace.

Co se týče monazitu, je také velmi často alterovaný a to za nejrůznějších podmínek, které jsou shrnuty v tabulce č. 2. Budzýn et al. (2011) i Breiter et al. (2010) se shodují, že při alteraci monazitu dochází k ochuzování původního zrna o uran a thorium. Při porovnání nejrůznějších podmínek alterace, ať už experimentálních, Budzýn et al. (2011), či pozorovaných v přírodě, můžeme říci, že nejčastějšími produkty alterace monazitu jsou allanit, apatit, minerály thoria a epidot.

Ačkoli je zirkon minerálem velice odolným, a to i za poměrně extrémních podmínek (Nasdala et al. 2010), i u něj k alteracím dochází. Nejdůležitějším aspektem při alteraci zirkonu je opět metamiktizace. Podle Speera (1980) metamiktizace u zirkonu způsobuje chemickou zonálnost a objemové změny, což podle Hays a Dempstera (2009) vede k snazšímu přístupu fluid, interagujícím se zrnem a následně k jeho alteracím. Tudíž se dá říci, že alterace je u zirkonu přímo řízena hlavně stupněm jeho radiačního poškození. Pokud je zirkon hydratován na hydrozirkon klesá jeho odolnost vůči alteraci, což vyplývá z práce Speera (1980). Nasdala et al. (2010) popisuje, že při nízkoteplotní alteraci uranu nemusí nutně docházet k unikání uranu do okolí, a proto tvrdí, že by jeho struktura byla

jedna z možných vhodná k uchování jaderného odpadu. S tímto tvrzením nelze do jisté míry souhlasit, neboť, jak je známo z prací Gardes a Zeh (2009) nebo Hay a Dempster (2009) pokud již dojde k alteraci zirkonu, je uran vynášen fluidem do okolí.

Jednotliví autoři popsali nejrůznější typy fluid, která více či méně interagovala s minerálními zrny. Budzýn et al. (2011) i Harlov et al. (2010) se shodují, že dochází k silnému rozpouštění monazitu za přítomnosti fluid o složení $Na_2Si_2O_5 + H_2O$. Oproti tomu pokud jsou přítomny roztoky $NaCl$, monazit je stabilní. Budzýn et al. (2011) popsal, že pokud v roztoku převažuje sodík nad vápníkem, klesá rozpustnost monazitu. Dále tvrdí, že při alteraci závisí více na složení fluid, se kterými zrno interaguje, než na teplotně tlakových podmínkách.

Z nashromážděných dat tedy obecně vyplývá, že náchylnost radioaktivního minerálu k alteraci je řízena stupněm jeho poškození. To vede k přístupu okolních, různě agresivních, fluid. Zmíněné poškození je velmi často zapříčiněno právě přítomností radioaktivních komponent, které způsobí metamiktizaci minerálního zrna. Můžeme tedy i konstatovat, že čím je zrno odolnější vůči metamiktizaci, tím je odolnější vůči alteraci a následnému vyloužení radioaktivních prvků do okolí (Giére a Sorensen, 2004). Obecně lze také říci, že podle většiny autorů dochází u zmiňovaných minerálů k uvolňování radioaktivních prvků, uranu a thoria, do okolí. Následné chování těchto prvků v okolním prostředí je dvojitý. Buď jsou stavebními prvky nových minerálů, nebo jsou mobilizovány a odneseny fluidy. Thorium je velice často zakomponováno do novotvořených sekundárních minerálů, stejně tak prvky vzácných zemin. Uran je spíše mobilizován fluidy a s nimi také odnášen, což může mít následně význam pro ložiskotvorbu.

9 ZÁVĚR

V této práci jsou stručně shrnuty poznatky o alteracích radioaktivních akcesorických minerálů, které se vyskytují v granitoidních horninách. Tyto minerály se svou náchylností k alteraci a celkovou odolností poměrně zásadně liší. Chceme-li popisovat chování radioaktivních prvků v horninách, musíme zvážit, jaký je jejich obsah v jednotlivých minerálech, tak právě i odolnost těchto minerálů. Ze všech zmíněných je nejodolnější jednoznačně zirkon, který pokud není silněji metamiktizován, odolává alteraci snadno. Naopak allanit, který je právě ve většině případech metamiktizací postižen zdatelně je k alteraci velmi náchylný.

Jak z práce vyplývá, alterací radioaktivních akcesorických minerálů se do okolí zrn dostávají radioaktivní látky, které jsou více či méně mobilní, a které se dále za vhodných podmínek mobilizují a na vhodném místě v příznivých případech akumulují. Právě zmíněná mobilizace i akumulace je velice důležitým aspektem ložiskové geologie, pro kterou je nezbytná znalost vývoje ložisek surovin.

Dále je znalost chování radioaktivních prvků v minerálech důležitá pro geochronologii. U minerálů je nezbytné poznat, zda zrno neprodělalo některou z těchto přeměn, a zda z nich nebyly vylouženy některé prvky zásadní pro správné datování. A v neposlední řadě jsou tyto informace důležité pro, dnes tolik diskutované, potencionální uložště radioaktivních odpadů/surovin, kde znalost struktur minerálů a interpretace jejich chování v přítomnosti fluid za určitých teplotně tlakových podmínek hraje klíčovou roli.

Pochopíme-li chování radioaktivních prvků v akcesorických minerálech, pomůže nám to k celkovému pochopení koloběhu radioaktivních prvků v přírodě.

10 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- AHRENS, L.H., R.D. CHERRY a A.J. ERLANK. 1967. Observations on the Th-U relationship in zircons from granitic rocks and from kimberlites. *Geochimica et cosmochimica acta*. New York [etc.]: Pergamon Press, (31): 2379 - 2387.
- ANDERSON, E.B., B.E. BURAKOV a E.M. PAZUKHIN. 1993. High-Uranium Zircon from "Chernobyl Lavas". *Radiochimica acta*. München: Oldenbourg, 60(2-3): 149-151.
- BREITER, K., R. COPJAKOVA a R. SKODA. 2010. The involvement of F, CO₂, and As in the alteration of Zr-Th-REE-bearing accessory minerals in the Hora Svate Kateriny A-type granite, Czech Republic. *The Canadian Mineralogist*. 47(6): 1375-1398.
- BROSKA, Igor, C. Terry WILLIAMS, Marian JANÁK a Géza NAGY. 2005. Alteration and breakdown of xenotime-(Y) and monazite-(Ce) in granitic rocks of the Western Carpathians, Slovakia. *Lithos*. 82(1-2): 71-83.
- BUDZYŃ, B., C. J. HETHERINGTON, M. L. WILLIAMS, M. J. JERCINOVIC a M. MICHALIK. 2010. Fluid–mineral interactions and constraints on monazite alteration during metamorphism. *Mineralogical Magazine*. 74(4): 659-681
- BUDZYŃ, B., D. E. HARLOV, M. L. WILLIAMS a M. J. JERCINOVIC. 2011. Experimental determination of stability relations between monazite, fluorapatite, allanite, and REE-epidote as a function of pressure, temperature, and fluid composition. *American Mineralogist*. 96(10): 1547-1567.
- BURNS, Peter C a Robert FINCH. 1999. *URANIUM: Mineralogy, Geochemistry and the Environment*. Washington, DC: Mineralogical Society of America, xvi, 679 p. Volume 38. ISBN 09-399-5050-2.
- CLAVIER, Nicolas, Renaud PODOR a Nicolas DACHEUX. 2011. Crystal chemistry of the monazite structure. *Journal of the European Ceramic Society*. 31(6): 941-976.
- DANA, James Dwight, Edward Salisbury DANA a William E FORD. [1904]. *The system of mineralogy of James Dwight Dana, 1837-1868: Descriptive mineralogy*. 6th ed. London: Chapman & Hall.

- EWING, R.C., W.J. WEBER, F.W. CLINARD, T.M. BESMANN, V.V. RONDINELLA, H. W. LEVI a I. S. ROXBURGH. 1995. Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste. *Progress in Nuclear Energy*. 29(2): 145-172.
- FINGER, Fritz, Igor BROSKA, Malcom P. ROBERTS a Andreas SCHERMAIER. 1998. Replacement of primary monazite by apatite-allanite-epidote coronas in an amphibolite facies granite gneiss from the eastern Alps. *American Mineralogist*. 83(1): 248 - 258.
- FÖRSTER, H.-J. 2006. Composition and origin of intermediate solid solutions in the system thorite–xenotime–zircon–coffinite. *Lithos*. 88(1-4): 35-55.
- FÖRSTER, H.J., G. TISCHENDORF, R. B. TRUMBULL a B. GOTTESMANN. 1999. Late-Collisional Granites in the Variscan Erzgebirge, Germany. *Journal of Petrology*. 40(11): 1613-1645.
- GERDES, Axel a Armin ZEH. Zircon formation versus zircon alteration — New insights from combined U–Pb and Lu–Hf in-situ LA-ICP-MS analyses, and consequences for the interpretation of Archean zircon from the Central Zone of the Limpopo Belt. *Chemical Geology*. 2009, 261(3-4): 230-243.
- GIERE, R. a S. S. SORENSEN. 2004. Allanite and Other REE-Rich Epidote-Group Minerals. In: Ferraris, G and Merlino, S (ed.) *Epidotes, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America and Geochemical Society, vol 56, 431-493.
- HARLOV, Daniel E., Richard WIRTH a Callum J. HETHERINGTON. 2010. Fluid-mediated partial alteration in monazite: the role of coupled dissolution–reprecipitation in element redistribution and mass transfer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 162(2): 329-348.
- HAY, DUNCAN C. a TIM J. DEMPSTER. 2009. Zircon alteration, formation and preservation in sandstones. *Sedimentology*. 56(7): 2175-2191.
- HECHT, L. a M. CUNEY. 2000-11-8. Hydrothermal alteration of monazite in the Precambrian crystalline basement of the Athabasca Basin (Saskatchewan, Canada): implications for the formation of unconformity-related uranium deposits. *Mineralium Deposita*. 35(8): 791-795.
- JANECZEK, J. a R.C. EWING. 1992. Structural formula of uraninite. *Journal of Nuclear Materials*. (190): 128-132.

- KOLITSCH, Uwe a Dan HOLTSTAM. 2004. Crystal chemistry of REEXO₄ compounds (X = P,As, V). II. Review of REEXO₄ compounds and their stability fields. *European Journal of Mineralogy*. 16(1): 117-126.
- KOUŘIMSKÝ, Jiří. 2003. *Minerály*. 1. české vyd. Praha: Aventinum, 256 s. Fotografické atlasy. ISBN 80-715-1213-3.
- LINTHOUT, K. 2007. Tripartite division of the systém 2REEPO₄ - CaTh(PO₄)₂ - 2ThSiO₄, discreditation of brabantite, and recognition of cheralite as the name for members dominated by CaTh(PO₄)₂. *The Canadian Mineralogist*. 45(3): 503-508.
- NASDALA, Lutz, John M. HANCHAR, Dieter RHEDE, Allen K. KENNEDY, Tamás VÁCZI, A. Y. SMITH, E. C. GRUNSKY, P. W. B. FRISKE a R. MCNEIL. 2010. Retention of uranium in complexly altered zircon: An example from Bancroft, Ontario. *Chemical Geology*. 269(3-4): 290-300.
- NI, Yunxiang, John M. HUGHES a Anthony N. MARIANO. 1995. Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures. *American mineralogist*. (vol. 80): 21-26.
- ONDREJKA, Martin, Pavel UHER, Marián PUTIŠ, Igor BROSKA, Peter BAČÍK, Patrik KONEČNÝ a Ivan SCHMIEDT. 2012. Two-stage breakdown of monazite by post-magmatic and metamorphic fluids: An example from the Veporic orthogneiss, Western Carpathians, Slovakia. *Lithos*. (142-143): 245-255.
- PAPOULIS, D, P TSOLIS-KATAGAS a C KATAGAS. 2004. Monazite alteration mechanisms and depletion measurements in kaolins. *Applied Clay Science*. 24(3-4): 271-285.
- PETRÁNEK, Jan. 1993. *Encyklopedie geologie*. České Budějovice: JIH, 246 s. ISBN 80-900-3512-4.
- PETRÍK, Igor, Igor BROSKA, Jozef LIPKA a Pavol SIMAN. 1995. Granitoid allanite-(Ce): substitution relations redox conditions and REE distributions (on example of I-type granitoids, Western Carpathians, Slovakia). *Geologica Carpathica*. Bratislava: Slovak Academic Press, 46(2): 79-94.
- PIILONEN, P. C., R. ROWE, G. POIRIER, J. D. GRICE a A. M. MCDONALD. 2014. Discreditation of thorogummite. *The Canadian Mineralogist*. 52(4): 1390-1390.

- POITRASSON, Franck, Simon CHENERY a David J. BLAND. 1996. Contrasted monazite hydrothermal alteration mechanisms and their geochemical implications. *Earth and Planetary Science Letters*. 145(1-4): 79-96.
- READ, David, Marco A. G. ANDREOLI, Mike KNOPER, C. Terry WILLIAMS a Neil JARVIS. 2002. The degradation of monazite: Implications for the mobility of rare-earth and actinide elements during low-temperature alteration. *European Journal of Mineralogy*. 14(3): 487-498.
- SMITH, Martin P., Paul HENDERSON a Teresa JEFFRIES. 2002. The formation and alteration of allanite in skarn from the Beinn an Dubhaich granite aureole, Skye. *European Journal of Mineralogy*. 14(3): 471-486.
- SPEER, J.A. 1982. Zircon. In: Ribbe, P.H. (ed.) *Orthosilicates, Reviews in Mineralogy and Geochemistry* vol. 53, Mineralogical Society of America and Geochemical Society, 67–112.
- VRÁNA, Stanislav, Petr SULOVSÝ a Pavel SCHOVÁNEK. 2012. Změny chemismu allanitu-(Ce) vlivem alterace s ohledem na uvolňování uranu do horninového prostředí biotitického monzogranitu u Bedřichova. *Zprávy o geologických výzkumech v roce 2011*. (45): 202-207.
- ŽÁČEK, V., R. ŠKODA a P. SULOVSÝ. 2012. U-Th-rich zircon, thorite and allanite-(Ce) as main carriers of radioactivity in the highly radioactive ultrapotassic melasyenite porphyry from the Šumava Mts., Moldanubian Zone, Czech Republic. *Journal of Geosciences*. (54): 343 - 354.