

Disakisit-(La), muchinit a klinozoisit: Minerály epidotovej skupiny obohatené o V, Cr, a REE v metabázických horninách na pyritovo-pyrotitovom ložisku Pezinok – Rybníček (Slovensko)

P. Bačík¹, P. Uher²

¹SOLIPHA – Laboratórium rtg. difrakcie, Katedra mineralógie a petrológie, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, bacikp@fns.uniba.sk

²Katedra ložiskovej geológie, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, puher@fns.uniba.sk

Minerály epidotovej skupiny (MES) s špecifickým chemickým zložením sa objavujú v spodnokarbónskych metabázických na ložisku pyritu a pyrotitu v Pezinku – Rybníčku. Idiomorfne až alotriomorfne kryštály disakisitu-(La), muchinitu a klinozoisitu vystupujú v asociácii s amfibolmi (magnezihornblend, tremolit, aktinolit, a edenit), muskovitom a granátom bohatým na V a Cr (séria goldmanit-grosulár-uvarovit), diopsidom, titanitom, albitom, kremeňom, sideritom a sulfidmi (pyrit, pyrotit, zriedkavo chalkopyrit a sfalerit).

Ložisko Pezinok – Rybníček je súčasťou metaofiolitovej perneckej skupiny v rámci pezinsko-perneckého kryštalinického komplexu tatrika a nachádza sa cca. 5 km SZS od Pezinka v Malých Karpatoch. Pezinsko-pernecké kryštalikum tvorí zónu medzi dvoma hercýnskymi granitoidnými masívmi, bratislavským a modranským (Cambel 1958). Pernecká skupina reprezentuje hlbokomorské vulkanicko-sedimentárne horniny oceánskej kôry zachované v sutúrnej zóne po obdukcií a synkolíznej exhumácii (Ivan *et al.* 2001). Pernecká skupina bola regionálne metamorfovaná počas vrchného devónu (380 ± 20 Ma, celohorninové Rb-Sr datovanie; Bagdasaryan *et al.* 1982). Následne bola pernecká skupina kontaktne metamorfovaná pri intrúzii modranského granitoidného masívu karbónskeho veku (347 ± 4 Ma, Kohút *et al.* in prep.) pri maximálnom tlaku 1,5 – 2 kbar a teplote 560-580 °C (Korikovský *et al.* 1985). Počas alpínskej orogenézy bolo pezinsko-pernecké kryštalikum nízko- a stredne metamorfované a celý tatrický fundament bol nasunutý v SZ smere na mezozoické obalové jednotky (Plašienka *et al.* 1993).

Chemické zloženie minerálov epidotovej skupiny bolo analyzované pomocou elektrónovej mikroskopie CAMECA SX-100 (ŠGUDŠ, Bratislava) v režime vlnovo-disperznej analýzy pri urýchľovaní napätím 15 kV, prúde 20 nA s priemerom lúča 2 až 5 μm .

Minerály epidotovej skupiny z ložiska Pezinok – Rybníček sa vyznačujú výraznou chemickou zonalnosťou. Disakisit-(La) tvorí centrálnu časť kryštálov a má vysoký obsah V (do 0,33 *apfu*) a Cr (do 0,44 *apfu*). Sumárny obsah REE dosahuje 0,72 *apfu*, pričom najväčšie zastúpenie má La. Mg je zastúpené maximálne 0,58 *apfu*. Disakisit-(La) postupne plynule prechádza dôsledkom poklesu obsahu REE a Mg do muchinitu. Uplatňujú sa pri tom najmä disakisitovo-muchinitová (CaVREE-1Mg-1), ale čiastočne aj disakisitovo-klinozoisitová substitúcia (CaAlREE-1Mg-1). Muchinit je obohatený o Mg (do 0,32 *apfu*) a REE (do 0,46 *apfu*), ktoré však k okraju muchinitovej zóny klesajú. Obsah V dosahuje 0,62 *apfu* a tiež klesá od stredu k okraju. Naopak Cr (max. 0,43 *apfu*) sa správa nezávisle na ostatných substituentoch, čo však zatiaľ nie je bližšie objasnené. V muchinite prevažuje vplyv muchinitovo-klinozoisitovej substitúcie (AlV-1), ktorej produktom je klinozoisit prvej generácie (klinozoisit I). Ten je tiež významne obohatený o V (do 0,40 *apfu*) a Cr (do 0,42 *apfu*), avšak obsah Mg a REE (do 0,01 *apfu*) je generálne nízky. Obsah Fe je lokálne zvýšený (do 0,20 *apfu*), časť z neho (pravdepodobne Fe²⁺) sa môže viazať na allanitovú molekulu pri zvýšenom obsahu REE a tiež Y, časť (Fe³⁺) aj na epidotovú molekulu.

Klinozoisit I, prípadne aj muchinit je na kontakte s mladšími minerálnymi fázami, ako sú pyrit, pyrotit alebo siderit zatláčaný klinozoisitom II, na kontakte s kremeňom alebo albitom lem nevzniká. Klinozoisit II je takmer čistý koncový člen, má takmer nulové obsahy V, Cr, Mg i REE. Okolité minerály ovplyvňujú jeho zloženie, na kontakte s pyritom/pyrotitom je obohatený o Fe (do 0,17 *apfu*), na kontakte so sideritom má mierne zvýšený obsah Sr (do 0,04 *apfu*).

Kryštalochémia MES z Pezinka – Rybníčka je ovplyvňovaná odlišnými substitučnými mechanizmami ako v bežných MES. Zvýšený obsah V, Cr a REE a na druhej strane nízky obsah Fe je príčinou vzniku MES so zriedkavým zložením. Vanád vstupuje do štruktúry minerálov podskupiny klinozoisitu, kde tvorí koncový člen muchinit (Shepel & Karpenko 1969), ale môže substituovať aj v mineráloch allanitovej podskupiny (Rao & Babu 1978), pričom však disakisit so zvýšeným obsahom V z Rybníčka doteraz nebol opísaný. Vanád je v štruktúre MES väčšinou trojmocný, substituuje väčšinou za Al (klinozoisitovo-muchinitová substitúcia) ako je to v muchinite (Shepel & Karpenko 1969). Chróm je geochemicky príbuzný vanádu, z kryštalochemického hľadiska je jeho vstup do štruktúry MES komplikovanejší pre neusporiadanosť Cr a Al pri vstupe do pozícií M1 a M3 (Armbruster *et al.* 2006). To by mohlo byť jednou z príčin odlišného

správania Cr a V v rámci kryštalizácie MES v Rybníčku, čo však ostáva naďalej nejasné, pretože obdobne sa správajú Cr a V napríklad aj v goldmanite (Uher *et al.* 2008; nepublikované výsledky autorov). Vstup REE do štruktúry MES z Rybníčka sa deje prostredníctvom multivalentných disakisitových substitúcií. Prítomnosť disakisitovej molekuly s Mg^{2+} na úkor bežnejšej allanitovej s Fe^{2+} je pravdepodobne spôsobené koncentráciou Fe v pyrite a pyrotite.

Kryštalochémia a zonalita MES z Rybníčka zachytáva petrogenetický vývoj metamorfnej silikátovej mineralizácie. Celá silikátová asociácia začala vznikáť z pôvodných vulkanicko-sedimentárnych hornín v dôsledku kontaktnej metamorfózy pri intrúzii Modranského masívu. Disakisit-(La) pravdepodobne vznikol pri najvyššom stupni metamorfózy. Disakisit z Rybníčka má pomer disakisitovej molekuly do 0,58, čo zodpovedá teplote vyše 450 °C pri tlaku do 2 kbar (Janots *et al.* 2007). V neskorších retrográdnych fázach metamorfózy prechádza disakisit do muchinitu a ďalší pokles teploty a koncentrácie REE a V vedie k vzniku klinozoisitu I. V najmladšej nízkoteplotnej metamorfnej fáze vznikala asociácia chudobná na V a Cr s pumpellyitom-(Mg), muskovitom II a prehnitom (Uher *et al.* 2008). Súčasne vzniká aj novotvorený pyrit a siderit, ktoré na kontakte s MES vyvolali vznik lemov s klinozoisitom II. Táto fáza môže byť produkt alpínskeho tektonometamorfného cyklu.

Literatúra:

- 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. *Eur. J. Mineral.*, 18, 551–567.
- Bagdasaryan, G.P., Gukasyan, R.C., Cambel, B. & Veselský, J. 1982. The age of the Malé Karpaty Mts. granitoid rocks determined by Rb-Sr isochrone method. *Geol. Zbor. Geol. Carpath.*, 33, 131–140.
- Cambel, B. 1958. Contribution to geology of the Pezinok-Pernek crystalline complex. *Acta Geol. et Geograph. Univ. Comen.*, Geol., 1, 137–166 (in Slovak).
- Janots E., Brunet, F., Goffé, B., Poinssot, C., Burchard M. & Cemič L. 2007. Thermochemistry of monazite-(La) and disakisite-(La): implications for monazite and allanite stability in metapelites. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 154, 1–14.
- Ivan, P., Méres, S., Putiš, M. & Kohút, M. (2001): Geochemistry of metabasalts and metasediments from the Malé Karpaty Mts. crystalline complex (Western Carpathians): Evidence for Early Paleozoic riftogeneus basin and oceanic crust. *Geol. Carpath.*, 52, 67–78.
- Plašienka, D., Korikovsky, S.P. & Hacura, A. 1993. Anchizonal Alpine metamorphism of Tatric cover sediments in the Malé Karpaty Mts., Western Carpathians. *Geol. Carpath.*, 44, 365–371.
- Rao, A.T. & Babu, V.R.R.M. 1978. Allanite in charnockites from Air Port Hill, Visakhapatnam, Andhra Pradesh, India. *Am. Mineral.*, 63; 330-331.
- Shepel, A.V. & Karpenko, M.V. 1969. Mukhinite, a new vanadium species of epidote. *Doklady Acad. Nauk SSSR*, 185, 1342-1345.
- Uher, P., Kováčik, M., Kubiš, M., Shtukenberg, A. & Ozdín, D. 2008. Metamorphic vanadian-chromian silicate mineralization in carbon-rich amphibole schists from the Malé Karpaty Mountains, Western Carpathians, Slovakia. *Am. Mineral.*, 93, 63-73.