

Britolit-(Y): neskoromagmatický akcesorický minerál Y-REE z granitu A-typu v Stupnom pri Považskej Bystrici, Pieninské bradlové pásmo (severozápadné Slovensko)

Britholite-(Y): a late-magmatic, Y-REE-bearing accessory mineral from A-type granite in Stupné near Považská Bystrica, Pieniny Klippen Belt, north-western Slovakia

PAVEL UHER¹⁾ A MARTIN ONDREJKA²⁾

¹⁾ Katedra ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

²⁾ Katedra mineralógie a petrológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

UHER P., ONDREJKA M. (2008): Britolit-(Y): neskoromagmatický akcesorický minerál Y-REE z granitu A-typu v Stupnom pri Považskej Bystrici, Pieninské bradlové pásmo (severozápadné Slovensko). - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **16/2**, 224-229. ISSN: 1211-0329.

Abstract

Accessory britholite-(Y), $(Y,REE,Ca,Th)_5(SiO_4,PO_4)_3(F,OH,O)$, forms 30 μm large inclusion in quartz from Permian A-type granite pebble in Cretaceous flysch sequence of the Pieniny Klippen Belt, Western Carpathians, Slovakia. Britholite shows compositional zoning with variable REE/Ca ratio (6 to 26 mol. % of apatite end-member) and 0.40 - 0.47 *apfu* F. $(Y,REE)SiCa_1P_1$ is the main substitution mechanism in the mineral. It contains 2.6 - 4.7 wt. % ThO_2 (0.07 - 0.13 *apfu* Th), the highest Th contents yet reported in naturally occurring britholite-(Y). Textural and compositional data indicate their origin by alteration and partial replacement or overgrowth of primary apatite in late-magmatic, fluid-rich conditions.

Key words: britholite-(Y), REE, A-type granite, Pieniny Klippen Belt, Slovak Republic

Úvod

V rámci štúdia akcesorických minerálov prvkov vzácných zemín (REE) v granitoch A-typu bola zistená REE-Ca-Si-P fáza z valúnu biotitického granitu v zlepenčovej polohe flyšovej sekvencie Pieninského bradlového pásma pri obci Stupné (sz. Slovensko). Fáza bola identifikovaná pomocou elektrónovej mikrosondy ako britolit-(Y) (v českom jazyku britholit), so všeobecným vzorcom $(Y,REE,Ca,Th)_5(SiO_4,PO_4)_3(OH,F)$, člen izomorfného radu britolit - apatit, $Ca_2(Y,REE)_3(SiO_4)_3(OH,F)$ - $Ca_2Ca_3(PO_4)_3(OH,F)$. Príspevok prináša základnú mineralogickú charakteristiku tohto pomerne vzácného minerálu Y a prvkov vzácných zemín (REE) na uvedenej lokalite.

Lokalizácia a geologická charakteristika

Britolit-(Y) bol identifikovaný v cca 20 cm veľkom valúne granitu v opustenom malom stenovom kameňolome tesne nad obcou Stupné, cca 800 m/210° od kóty Žeravica (527.3 m n. m.), približne 8.5 km severne od mesta Považská Bystrica na severozápadnom Slovensku. Zemepisné súradnice lokality sú nasledovné: 49°11'39" severnej zemepisnej šírky, 18°26'05" východnej zemepisnej dĺžky, nadmorská výška okolo 385 m n. m.

Na lokalite je odkrytá poloha kriedových zlepenčov, ktorá je súčasťou flyšovej sekvencie pieninskej, resp. klapskej jednotky Pieninského bradlového pásma. Valúnový materiál zlepenčov na lokalite Stupné je tvorený 49.8 - 58.3 % karbonátov (vápenca a dolomity), 12.8 -

15.9 % klastogénnych sedimentárnych hornín, 22.5 - 33.0 % vulkanických hornín (ryolity, bazalty), 2.1 - 2.4 % intruzívnych hornín (granity a granitové porfýry) a 1.2 - 2.0 % metamorfovaných hornín (Marschalko 1986).

Analytické metódy

Britolit-(Y) bol študovaný v leštenom výbruse pomocou metódy spätne rozptýlených elektrónov (BSE) a vlnovo-disperznej elektrónovej mikroanalýzy na prístroji CAMECA SX-100 v Štátnom geologickom ústave Dionýza Štúra v Bratislave. Bodové mikroanalýzy boli získané pri urýchľovacom napätí 15 kV, vzorkovom prúde 20 a 40 nA, priemere elektrónového lúča 1 - 2 μm a meracom čase 20 a 50 s. Boli použité nasledovné syntetické a prírodné štandardy: apatit (P K α), GaAs (As L α), wollastonit (Si K α , Ca K α), ThO_2 (Th M α), UO_2 (U M β), YPO_4 (Y L α), $LaPO_4$ až $LuPO_4$ (La L α - Lu L β), fayalit (Fe K α), PbS (Pb M α) a BaF_2 (F K α). Obsahy ostatných prvkov (S, Zr, Al, Sc, Mn, Mg, Sr, Ba, Na, K, Cl) boli pod medzou detekcie merania. Detekčné limity meraní prvkov boli 0.03 - 0.12 hmot. %, štatistická chyba merania bola v intervale 0.02 - 0.15 hmot. % (1 σ) v závislosti od koncentrácie prvku. Namerané údaje boli normalizované korekciou PAP. Na minimalizovanie prekryvov REE boli použité empirické korekčné faktory.

Kryštalochemické vzorce britolitu-(Y) boli vypočítané na základe sumy 13 aniónov 12 O + OH + F = 1 atóm, čo zodpovedá počtu atómov týchto prvkov na 1 vzorcovú jednotku (*apfu*).

Charakteristika horniny

Britolit-(Y) bol identifikovaný v stredozornom biotitickom granite upohlavského typu (Uher et al. 1994; Uher, Broska 1996), ktorý na základe planimetrickej analýzy obsahuje 34.3 obj. % kremeňa, 37.0 obj. % K-živca, 23.5 obj. % plagioklasu, 4.9 obj. % biotitu a 0.3 obj. % akcesorických minerálov. Hornina má všesmernú textúru a hypidiomorfné zrnitú štruktúru, je rovnomerne zrnitá, lokálne s nevýrazne porfyrickým vývojom.

Kremeň tvorí xenomorfné, zväčša intersticiálne jedince veľkosti 0.15 - 1 mm, lokálne sa vyskytuje v podobe drobných hypidiomorfných až idiomorfných inklúzií v K-živci (vysokoteplotný β -kremeň). Draselný živec vytvára hypidiomorfné až idiomorfné perthitické jedince, často zdvojiténé podľa karlovarskeho zákona, s veľkosťou 0.2 - 3 mm. Na základe mikrosondových analýz ide o K-živca s jasnou prevahou ortoklasovej zložky ($Or_{82-96}Ab_{04-18}An_{00-01}$). Hypidiomorfný až takmer idiomorfný plagioklas, 0.5 - 4.5 mm veľký, je polysynteticky lamelovaný podľa albitového zákona, často silne sericitizovaný. Na základe mikrosondových analýz ide o takmer čistý albit ($Ab_{92-99}An_{01-08}Or_{00-01}$). Biotit vytvára xenomorfné až hypidiomorfné jedince a agregáty, 0.1 - 2 mm veľké, v intersticiách kremeňa a živcov. Biotit má v rovnobežných polaroidoch žltozelenú až tmavozelenú, resp. zelenohnedú farbu; chemicky ide o anit, vysokoželeznatý biotit s atómovým pomerom $Fe_{tot}/(Fe_{tot}+Mg) = 0.80 - 0.95$ (Uher, Broska 1996). S biotitom vystupuje akcesorický sekundárny epidot-klinozoisit v podobe xenomorfných až hypidiomorfných zhlukov do 0.3 mm veľkých.

Zirkón vytvára drobné idiomorfné prizmatické, 0.02 - 0.1 mm veľké kryštály v biotite, vzácnejšie v živcoch. Na základe typologickej analýzy ide najmä o zirkón typu D a subtypu P_{4-5} , typický pre vysokoteplotné alkalické prostredie (Uher, Marschalko 1993). Idiomorfný allanit-(Ce) vytvára kryštály do 0.6 mm, so silným pleochroizmom, zarastené v biotite, živcoch a kmeni. Opakné oxidy Fe-Ti (ilmenit a magnetit) sa vyskytujú v podobe xenomorfných až idiomorfných inklúzií v biotite, resp. spolu so zirkónom v K-živci. Vzácné boli identifikované drobné bezfarebné prizmatické kryštály apatitu a hexaedrické, lokálne goethitizované kryštály pyritu. V trhlínach a okrajových zónach allanitu-(Ce) bol identifikovaný sekundárny synchyzit-(Ce) v podobe maximálne 0.2 mm veľkých agregátov ihličkovitých kryštálov (Uher 2004).

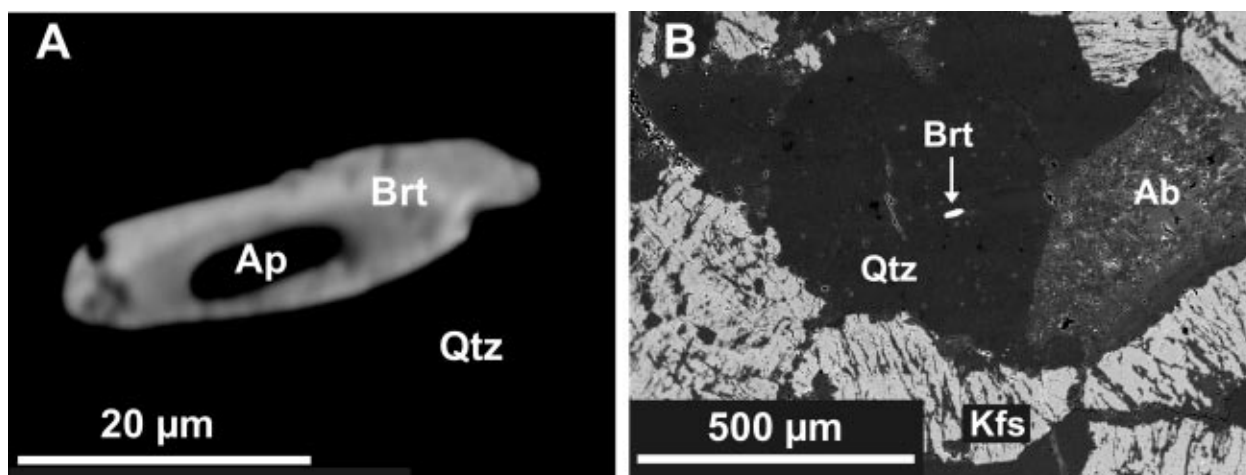
Geochemicky sa valún granitu zo Stupného vyznačuje vysokými obsahmi Si, K, Y, REE, Zr, Nb, Fe/Mg, Ga/Al, Rb/Sr a nízkymi obsahmi Ti, Al, Mg, Ca, P, Sr, Ba a V, teda typickými znakmi postorogénnych granitových suít A-typu, čo potvrdzuje aj minerálna paragenéza a charakter zirkónu a biotitu (Uher, Marschalko 1993; Uher et al. 1994; Uher, Broska 1996).

Postorogénne granity upohlavského typu vznikali v extenznom (riftogénnom) tektonickom prostredí v čase posthercýnskej konsolidácie, izotopické U-Pb datovanie zirkónu indikuje jeho permský vek (274 ± 13 Ma, Uher, Pushkarev 1994; resp. 264 ± 3 Ma; Uher, Ondrejka - nepublikované údaje).

Charakteristika britolitu

Britolit-(Y) bol vo valúne granitu zo Stupného identifikovaný len v jednom prípade, a to v podobe cca 30 x 10 μ m veľkej inklúzie v kmeni (obr. 1A). V režime spätne rozptýlených elektrónov (BSE) má britolit-(Y) nevýraznú koncentrickú zonalitu, spôsobenú rastom pomeru REE/Ca, v centrálnej časti obsahuje inklúziu apatitu (obr. 1B). Jasná prevaha Y nad ostatnými prvkami vzácnych zemín ($1.04 - 1.28$ apfu Y, ≤ 0.43 apfu Ce a ostatných REE), ako aj silná prevaha Y+REE nad Ca, ako aj Si nad P, umožňujú klasifikovať minerál ako britolit-(Y), člen izomorfného radu britolit - apatit s dominantnou heterovalentnou substitúciou $(Y,REE)^{3+} + Si^{4+} = Ca^{2+} + P^{5+}$, resp. $(Y,REE)SiCa_1P_{-1}$ (tab. 1, obr. 2). Tento substitučný mechanizmus sa dominantne uplatňuje pre tuhý roztok apatit - britolit pri obsahoch Y+REE ≤ 3 apfu a nižších obsahoch ďalších prvkov v štruktúre minerálu (najmä Na, Fe, Mn, Sr, Ba). V opačnom prípade prevládnu iné substitučné mechanizmy (Pan, Fleet 2002), čo sa prejaví odklonom analýz od ideálnej línie $(Y,REE)SiCa_1P_{-1}$ (obr. 2).

Na základe uvedenej dominantnej substitúcie možno vypočítať zastúpenie hlavných koncových členov: britolitu (Brt) - $Ca_2(Y,REE)_3(SiO_4)_3(OH,F)$ a apatitu (Ap) - $Ca_5Ca_3(PO_4)_3(OH,F)$, na základe vzťahov: Brt (mol. %) = $100 \cdot (Y+REE)/3$, resp. Ap (mol. %) = $100 \cdot [3 - (Y+REE)]/3$ (1), resp. Brt (mol. %) = $100 \cdot Si/(Si+P)$, resp. Ap (mol. %) = $100 \cdot P/(Si+P)$ (2), kde REE = La + Ce + ... + Lu + Y a všetky hodnoty prvkov sú v apfu. Keď porovnáme oba spôsoby výpočtu koncových členov, dostaneme veľmi podobné výsledky (± 1 mol. %), s výnimkou analýzy BP-2.3 s rozdielom cca ± 4 mol. %, čo je spôsobené najmä vyššími obsahmi Th a vakácií v pozícií A1, resp. A2,

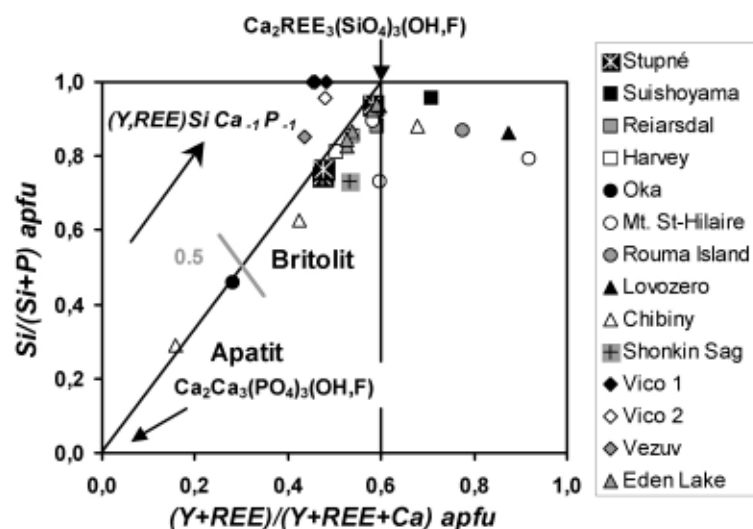


Obr. 1 BSE mikrofotografie britolitu-(Y) z lokality Stupné. A: britolit-(Y) s inklúziou apatitu v kmeni; B: celková paragenéza. Vysvetlivky: britolit (Brt), apatit (Ap), kremeň (Qtz), albit (Ab), K-živec (Kfs). Foto D. Ozdín.

Tabuľka 1 Chemické zloženie britolitu-(Y) z lokality Stupné

Oxidy v hmot. %				Vzorce prepočítané na 13 aniónov: 12 O + 1 (OH+F)			
	BP-2.1	BP-2.2	BP-2.3		BP-2.1	BP-2.2	BP-2.3
P ₂ O ₅	7.75	7.15	1.75	P	0.761	0.708	0.183
As ₂ O ₅	0.04	0.07	0.12	As	0.002	0.004	0.008
SiO ₂	19.17	19.56	22.92	Si	2.224	2.288	2.823
ZrO ₂	0.05	0.00	0.00	Suma T	2.987	3.000	3.014
ThO ₂	2.68	2.57	4.66	Zr	0.003	0.000	0.000
UO ₂	0.48	0.44	0.85	Th	0.071	0.068	0.131
Y ₂ O ₃	16.88	16.99	19.46	U	0.012	0.011	0.023
La ₂ O ₃	1.19	1.92	2.83	Y	1.042	1.058	1.276
Ce ₂ O ₃	5.61	7.16	9.50	La	0.051	0.083	0.129
Pr ₂ O ₃	1.32	1.27	1.62	Ce	0.238	0.307	0.428
Nd ₂ O ₃	6.70	6.34	6.18	Pr	0.056	0.054	0.073
Sm ₂ O ₃	2.86	2.31	1.74	Nd	0.278	0.265	0.272
Eu ₂ O ₃	0.00	0.00	0.08	Sm	0.114	0.093	0.074
Gd ₂ O ₃	4.04	3.22	2.37	Eu	0.000	0.000	0.003
Tb ₂ O ₃	0.59	0.51	0.42	Gd	0.155	0.125	0.097
Dy ₂ O ₃	3.75	3.10	2.77	Tb	0.022	0.020	0.017
Ho ₂ O ₃	0.68	0.45	0.70	Dy	0.140	0.117	0.110
Er ₂ O ₃	2.03	1.81	2.15	Ho	0.025	0.017	0.027
Tm ₂ O ₃	0.32	0.36	0.41	Er	0.074	0.067	0.083
Yb ₂ O ₃	1.09	1.21	1.98	Tm	0.012	0.013	0.016
Lu ₂ O ₃	0.23	0.44	0.36	Yb	0.039	0.043	0.074
FeO	0.77	0.63	0.92	Lu	0.008	0.016	0.013
CaO	20.21	20.00	14.66	Fe	0.075	0.062	0.095
PbO	0.07	0.07	0.04	Ca	2.512	2.507	1.935
H ₂ O *	0.69	0.77	0.70	Pb	0.002	0.002	0.001
F	1.27	1.07	1.09	Suma A1+A2	4.929	4.928	4.877
O=F	-0.53	-0.45	-0.46	OH	0.534	0.604	0.575
Suma	99.94	98.97	99.82	F	0.466	0.396	0.425
Prepočet koncových členov (mol. %):				Suma X	1.000	1.000	1.000
Britolit (1)	75.1	75.9	89.7	Suma aniónov	12.534	12.604	12.575
Apatit (1)	24.9	24.1	10.3	Suma Y+REE	2.254	2.278	2.692
Britolit (2)	74.5	76.4	93.9	Si/(Si+P)	0.745	0.764	0.939
Apatit (2)	25.5	23.6	6.1				

* Obsahy H₂O vypočítané na základe (F+OH) = 1 apfu



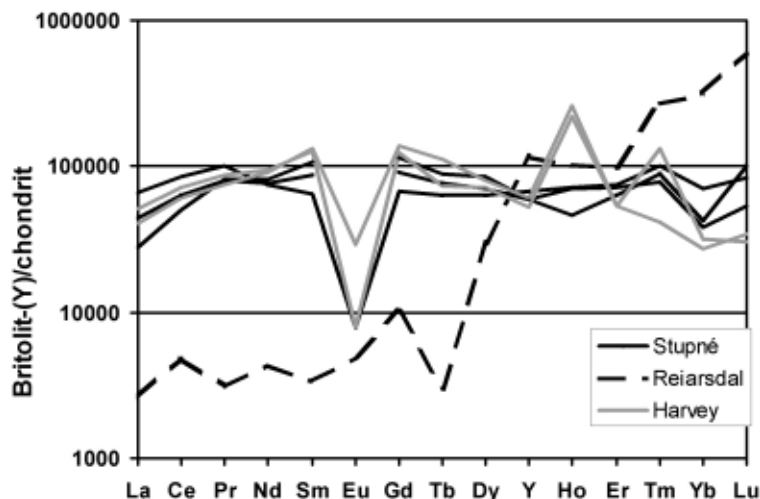
Obr. 2 Chemické zloženie britolitu-(Y) z lokality Stupné v porovnaní s britolitom-(Y) a apatitom - britolitom-(Ce) z iných svetových lokalít (atómové obsahy): Suishoyama (Noe et al. 1993), Reiarisdal (Griffin et al. 1979), Harvey (Payette, Martin 1986), Oka (Hughson, Sen Gupta 1964), Mt. St-Hilaire (Gu et al. 1994), Rouma Island (Oberti et al. 2001), Lovozero (Pekov 2000), Chibiny (Yakovenchuk et al. 2005), Shonkin Sag (Nash 1972), Vico 1 (Della Ventura et al. 1999); Vico 2 (Oberti et al. 2001), Vezuv (Orlandi et al. 1989), Eden Lake (Arden, Halden 1999).

a teda väčšou odchýlkou od ideálnej stechiometrie binárneho izomorfného systému britolit - apatit (tab. 1). Celkovo však možno konštatovať, že britolit-(Y) na lokalite Stupné obsahuje cca 6 - 26 mol. % apatitovej molekuly.

Britolit-(Y) zo Stupného obsahuje 2.6 - 4.7 hmot. % ThO₂ (0.07 - 0.13 apfu Th), 0.4 - 0.9 hmot. % UO₂ (0.01 - 0.02 apfu U) a 0.6 - 0.9 hmot. % FeO (0.06 - 0.09 apfu Fe). Vo všetkých analýzach mierne prevláda množstvo vypočítanej hydroxylovej skupiny (OH) nad F; obsahy F dosahujú 1.1 - 1.3 hmot. % (0.40 - 0.47 apfu) - tabuľka 1. Obsahy ostatných prvkov (S, Al, Mn, Sr, Ba, Pb, Na, Cl) sú na hranici detekčného limitu elektrónovej mikrosondy, resp. pod ním.

Obsahy REE v študovanom britolite-(Y), normalizované na hodnoty v chondrite, ukazujú relatívne rovnomerné zastúpenie prvkov ľahkých vzácnych zemín (LREE) voči prvkom ťažkých vzácnych zemín (HREE) a Y, ako aj výrazne negatívnu európiovú anomáliu (obr. 3).

Obr. 3 Normalizované krivky obsahov REE v britolite-(Y) z lokality Stupné v porovnaní s britolitom-(Y) z iných svetových lokalít (hmotnostné obsahy): Reiersdal (Griffin et al. 1979) a Harvey (Payette, Martin 1986). Hodnoty chondritu podľa Taylor, McLennan (1985).



Diskusia a záver

Nomenklatúra a kryštalochémia skupiny britolitu

Britolit-(Y) bol pôvodne opísaný ako abukumalit podľa výskytu v pohorí Abukuma v Japonsku (Hata 1938). Neskôr bol označovaný aj ako ytrobritolit, resp. yttriová odroda britolitu (Vlasov et al. 1964). Okrem britolitu-(Y) je známy aj jeho cérový analóg, britolit-(Ce), ktorý je synonymom aj pre lessingit a beckelit, pôvodne opísané ako samostatné minerály. Pretože však bola preukázaná štruktúrna a chemická identita lessingitu a beckelitu so skôr opísaným Ce-dominantným britolitom (Gay 1957), jediným doporučeným a platným názvom pre tieto synonymá je britolit-(Ce) (Bayliss 2000). Napriek tomu sa však názvy lessingit a beckelit občas nesprávne používajú aj v novej literatúre (Bingen et al. 1996; Finger et al. 1998; Strunz, Nickel 2001). Navyše bol opísaný aj fluórbritolit-(Ce), fluórom dominantný člen skupiny britolitu (Gu et al. 1994), hoci viaceré predtým aj neskôr publikované analýzy britolitu-(Ce) a britolitu-(Y) obsahovali prevahu F⁻ nad (OH)⁻ (Nash 1972; Payette, Martin 1986; Noe et al. 1993; Arden, Halden 1999; Oberti et al. 2001).

Skupina britolitu zahŕňa hexagonálne a monoklinické (pseudohexagonálne) silikáty s izolovanými tetraédrami (SiO₄)⁴⁻ (nesosilikáty), ktoré majú analogickú štruktúru ako minerály skupiny apatitu (Oberti et al. 2001; Strunz, Nickel 2001). Uvedená štruktúrna analógia sa prejavuje veľmi podobnými mriežkovými parametrami oboch skupín, ako aj experimentálne potvrdenou neobmedzenou izomorfnou miešateľnosťou (tuhým roztokom) medzi syntetickými koncovými členmi britolitom-(Y) a hydroxylapatitom (Ito 1968). Všeobecný vzorec minerálov izomorfného radu britolit - apatit možno vyjadriť nasledovne (napr. Pan, Fleet 2002): A₁A₂(TO₄)₆X₂, resp. A₁A₂(TO₄)₃X, kde jednotlivé štruktúrne pozície najčastejšie zaplňajú nasledovné prvky: A₁, A₂ = REE (La - Lu), Y, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Pb, Na, Th, U; T = Si, P, As, V, C, S; X = OH, F, Cl, O.

Prednostné zaplňanie štruktúrnych pozícií A₁ a A₂, ktoré obsadzujú katióny s veľkým iónovým polomerom v koordinácii 7 a 9 (6+3) - ⁷A₁ a ⁹A₂ je však pomerne komplikované a nejednoznačné. Hoci výsledky štúdií syntetických a prírodných zlúčenín tuhého roztoku britolit - apatit poukazujú na prednostné obsadzovanie pozície A₁ vápnikom, Sr a Na, a pozície A₂ REE a Y, skutočné obsadzovanie týchto pozícií je komplexnou funkciou štruktúrno-chemických vlastností jednotlivých REE, Y, Ca a ďalších prvkov (Fleet, Pan 1995; Oberti et al. 2001).

V bežnej situácii, ak sú k dispozícii len výsledky chemickej analýzy (elektrónovej mikroanalýzy), nie je možné určiť skutočnú distribúciu REE, Y a Ca, takže prepočet kryštalochemického vzorca britolitu - apatitu treba zjednodušiť použitím idealizovaných koncových členov, kde A₁ = Ca a A₂ = REE + Y, napr. Ca₂Y₃(SiO₄)₃(OH) pre britolit-(Y), resp. Ca₂Ca₃(PO₄)₃(OH), alebo zjednodušené Ca₅(PO₄)₃(OH) pre hydroxylapatit. Aplikáciou uvedenej idealizácie na analýzy britolitu zo Stupného vyplýva, že sa jedná o tuhý roztok s približne 74 - 94 % britolitovej molekuly a 6 - 26 apatitovej molekuly (tab. 1) s dominantnou heterovalentnou substitúciou (Y,REE)³⁺ + Si⁴⁺ = Ca²⁺ + P⁵⁺, resp. (Y,REE)SiCa₁P₁, čo je zloženie porovnateľné s väčšinou iných svetových výskytov tohoto minerálu (obr. 2). Navyše kryštalochemické vzorce študovaného britolitu-(Y) vykazujú deficit katiónov v sume A₁ + A₂ (4.88 - 4.93 apfu) a indikujú tak možné vakancie v týchto pozíciách (tab. 1). Podobný sumárny deficit katiónov (vakancie) pri analogickom prepočte na 13 aniónov je bežný aj pre britolity z ostatných svetových lokalít, kde A₁ + A₂ = 4.67 - 4.98 (Hughson, Sen Gupta 1964; Nash 1972; Griffin et al. 1979; Payette, Martin 1986; Orlandi et al. 1989; Noe et al. 1993; Gu et al. 1994; Arden, Halden 1999; Pekov 2000; Yakovenchuk et al. 2005). Prítomnosť vakancií v pozíciách A₁ + A₂ indikujú viaceré substitučné mechanizmy v štruktúre apatitu - britolitu (Pan, Fleet 2002).

Krivky obsahov prvkov vzácnych zemín, normalizované na chondrit (REE_N) sú v britolite-(Y) zo Stupného podobné krivkám z alkalického ryolitu suity Harvey v Kanade (Payette, Martin 1986). V oboch prípadoch tu dochádza k miernemu nárastu v obsahoch ľahkých REE od La_N po Pr_N (Sm_N), výrazne prejavenej negatívnej Eu anomálie (Eu_N) a opätovnému miernemu nárastu normalizovaných obsahov HREE od Gd_N po Yb_N (Lu_N); celkové normalizované obsahy LREE a HREE + Y sú pritom približne na rovnakej úrovni s výnimkou Eu_N (obr. 3). Naproti tomu priebeh normalizovanej krivky REE britolitu-(Y) z pegmatitu Reiersdal ukazuje výrazný nárast koncentrácií od La_N po Lu_N bez Eu anomálie (obr. 3). Kryštalizácia britolitu-(Y) v ryolitoch suity Harvey, ako aj granitu zo Stupného odráža kryštalizáciu v magmatickom prostredí pri relatívne vyššom stupni magmatickej frakcionácie a nižšej fugacite kyslíka (výrazne negatívna Eu anomália), avšak bez výraznej vzájomnej frakcionácie medzi LREE a HREE + Y. Krivka REE britolitu-(Y) z pegmatitu Reiersdal naopak poukazuje na výraznú frakcionáciu a obohatenie HREE + Y voči LREE v prostredí s relatívne vyššou fugacitou kyslíka (nepřítomnosť Eu anomálie).

Prírodné britolity sa niekedy vyznačujú vysokými obsahmi rádioaktívneho Th, v menšom množstve aj U, čo je hlavnou príčinou jeho metamiktizácie. Obsahy Th v britolite-(Ce) môžu dosahovať 6 - 21 hmot. % ThO₂ (0.14 - 0.67 apfu; Hughson, Sen Gupta 1964; Orlandi et al. 1989; Contini et al. 1993; Oberti et al. 2001). Naproti tomu britolit-(Y) z doteraz známych výskytov obsahuje nižšie obsahy Th (do 2 hmot. % ThO₂; Griffin et al. 1979; Payette, Martin 1986; Noe et al. 1993), takže hodnoty 2.6 - 4.7 hmot. % ThO₂ (0.07 - 0.13 apfu Th) zo Stupného sú doteraz najvyššie zaznamenané koncentrácie Th v britolite-(Y) vo svetovom meradle. Vstup Th a U do štruktúry britolitu zabezpečujú substitučné mechanizmy (Th,U)⁴⁺ + vakancia = 2Ca²⁺ (Pan, Fleet 2002), prípadne (Th,U)⁴⁺ + Si⁴⁺ = (Y,REE)³⁺ + P⁵⁺, (Th,U)⁴⁺ + O²⁻ = (Y,REE)³⁺ + (F,OH) (Terra et al. 2006), teoreticky môže prichádzať do úvahy aj substitúcia typu (Th,U)⁴⁺ + Ca²⁺ = 2(Y,REE)³⁺. Prekryv s dominantnou substitúciou (Y,REE)SiCa₁P₁ pri obsahoch Th + U = 0.08 - 0.15 apfu, ako aj nižší počet analýz však predbežne neumožňujú stanoviť hlavný substitučný mechanizmus vstupu Th a U do štruktúry britolitu-(Y) zo Stupného.

Výskyt a genéza britolitu

Britolit-(Y) na typovej lokalite, japonskom granitovom pegmatite Sujšojama (Suishoyama), vystupuje v asociácii s fergusonitom a yttrialitom (Hata 1938). Na lokalite Reiersdal v Nórsku vytvára britolit-(Y) 5 - 20 cm veľké kryštály v asociácii s allanitom, titanom obohateným Y, zirkónom a uranitom v živcovo-biotitovej vonkajšej zóne granitového pegmatitu (Griffin et al. 1979). Britolit-(Y) vystupuje aj ako mikroskopické inklúzie vo vulkanickom skle alkalických ryolitov vulkanickej suity Harvey v Kanade (Payette, Martin 1986). Pre všetky uvedené lokality možno konštatovať primárne magmatický (pegmatitový, vulkanický) vznik britolitu-(Y) v prostredí so zvýšenými obsahmi alkálií, Y a REE, príp. Nb, Zr a U (granitové pegmatity NYF typu, alkalické ryolity).

Výskyt britolitu-(Ce) a fluórbritolitu-(Ce) sa viažu predovšetkým na výrazne alkalické magmatické horniny, najmä syenity, nefelínové syenity, monzonity a ich pegmatity, ako aj alkalické vulkanické horniny a karbonatity (Hughson, Sen Gupta 1964; Nash 1972; Orlandi et al. 1989; Contini et al. 1993; Gu et al. 1994; Della Ventura et al. 1999; Arden, Halden 1999; Pekov 2000; Nagy 2003; Bernard, Hyršl 2004; Yakovenchuk et al. 2005). V niektorých masívoch nefelínových syenitov môže britolit, resp. REE obohatený apatit dosahovať až ložiskové koncentrácie, napr. v magmatickom komplexe Pilanesberg (JAR), Ilimaussaq (Grónsko), alebo v miasskom masíve na Urale v Rusku (Mariano 1989; Möller 1989). Práve v alkalickom magmatickom až postmagmatickom prostredí dochádza k výraznej mobilite, koncentrácií a následnej kryštalizácii minerálov REE a Y. Na rozdiel od britolitu-(Y), vznik britolitu-(Ce) býva najčastejšie spájaný s neskoromagmatickými až postmagmatickými procesmi. Napríklad v alkalickom vulkanickom komplexe Vico (Taliansko) sekundárny britolit-(Ce) spolu s hellanditom-(Ce) obrastajú primárny apatit a zirkón (Della Ventura et al. 1999), vo flogopitovonefelínovo-albitových xenolitoch vo foyaitoch masívu Chibiny (Kola, Rusko) britolit-(Ce) obrastá a zatláča monazit-(Ce) (Yakovenchuk et al. 2005). Pôsobením najmladších pegmatitových fluid, obohatených REE, P a F na staršie pegmatitové minerály (apatit, egirín, K-živec a kremeň) vznikol britolit-(Ce) a allanit-(Ce) v segregáciách alkalických pegmatitov monzonitového komplexu Eden Lake

(Arden, Halden 1999). Britolit-(Ce) v asociácii s allanitom, apatitom a sekundárnym bastnäsitom tvoria hlavnú zložku postmagmatického REE-Th ložiska Rodeo de Los Molles (Argentína), ktoré vzniklo v dôsledku hydrotermálnej alterácie (femitizácie) biotitických monzogranitov (Lira, Ripley 1990, 1992).

V dôsledku metamorfného rozpadu primárne magmatického monazitu-(Ce) a xenotímu-(Y) z granitických hornín v podmienkach fácie zelených bridlic až amfibolitovej fácie vzniká tenký lem apatitu, obohateného REE a Y, teda tuhý roztok apatit - britolit-(Ce), resp. apatit - britolit-(Y), spolu so zónami allanitu-(Ce), resp. epidotu, obohateného Y a REE (Finger et al. 1998; Broska, Siman 1998; Broska et al. 2005). Obsahy REE, najmä La - Sm v apatite, teda obsahy britolitovej-(Ce) zložky, rastú so stupňom regionálnej metamorfózy od amfibolitovej do granulitovej fácie, ako bolo preukázané v ortorulách oblasti Rogaland-Vest-Agder v Nórsku (Bingen et al. 1996). Britolit (bez bližšej špecifikácie) v asociácii s allanitom bol opísaný aj v skarnoch v kontaktnej aureole granitu Dhubaich vo Veľkej Británii (Smith, Henderson 2000).

Identifikovaný britolit-(Y) zo Stupného je prvým výskytom tohto pomerne vzácného minerálu na území Slovenska, resp. Západných Karpát. Zároveň sa jedná o druhú opísanú lokalitu britolitu-(Y) v Európe po nórskom Reiersdale (Griffin et al. 1979) a jeho prvý zistený výskyt priamo v granitických horninách. Na základe textúrnych vzťahov a priebehu normalizovaných obsahov REE v britolite-(Y) možno predpokladať jeho neskoromagmatický pôvod a čiastočné zatlačanie, prípadne narastanie na primárny, zrejme ranomagmatický apatit v prostredí obohatenom fluidami, najmä pri vysokej aktivite fluóru, ktorá je typická pre granity A-typu.

Podakovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0557-06. Autori ďakujú I. Broskovi (Geologický ústav SAV, Bratislava) a R. Škodovi (Ústav geologických vied, Masarykova univerzita, Brno) za kritické posúdenie a užitočné námety, ktoré pomohli zlepšiť úroveň článku. P. Konečnému a D. Ozdínovi (Štátny geologický ústav D. Štúra, Bratislava) patrí poďakovanie za asistenciu pri práci na elektrónovom mikroanalýzátore a J. Košlerovi (Univerzita Bergen, Nórsko) za pomoc pri získavaní literatúry.

Literatúra

- Arden K. M., Halden N. M. (1999): Crystallization and alteration history of britholite in rare-earth-element-enriched pegmatitic segregations associated with the Eden Lake Complex, Manitoba, Canada. - *Can. Mineral.* **37**, 1239-1253.
- Bayliss P. (2000): Glossary of obsolete mineral names. - Mineralogical Record Inc. Tucson.
- Bernard J. H., Hyršl J. (2004): Minerals and their localities. - Granit. Praha.
- Bingen B., Demaiffe D., Hertogen J. (1996): Redistribution of rare earth elements, thorium, and uranium over accessory minerals in the course of amphibolite to granulite facies metamorphism: The role of apatite and monazite in orthogneisses from southwestern Norway. - *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 1341-1354.
- Broska I., Siman P. (1998): The breakdown of monazite in the West-Carpathian Veporic orthogneisses and Tatric granites. - *Geol. Carpath.* **49**, 161-167.

- 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**, 71-83.
- Contini S., Venturelli G., Toscani L., Caperdi S., Barbieri M. (1993): Cr-Zr-armalcolite-bearing lamproites of Cancarix, SE Spain. - *Mineral. Mag.* **57**, 203-216.
- Della Ventura G., Williams C. T., Cabella R., Oberti R., Caprilli F., Bellatreccia F. (1999): Britholite-hollandite intergrowths and associated REE-minerals from the alkali-syenitic ejecta of the Vico volcanic complex (Lattium, Italy): petrological implications bearing on the REE mobility in volcanic systems. - *Eur. J. Mineral.* **11**, 843-854.
- 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. - *Am. Mineral.* **83**, 248-258.
- Fleet M. E., Pan Y. (1995): Site preference of rare earth elements in fluorapatite. - *Am. Mineral.* **80**, 329-335.
- Gay P. (1957): An X-ray investigation of some rare earth silicates: cerite, lessingite, beckelite, britholite and stillwaterite. - *Mineral. Mag.* **31**, 455-468.
- Griffin W. L., Nilssen B., Jensen B. B. (1979): Britholite (-Y) and its alteration: Reiarisdal, Vest-Agher, south Norway. Contributions to the mineralogy of Norway, No. 64. - *Norsk Geol. Tidsskr.* **59**, 265-271.
- Gu J., Chao G. Y., Tang S. (1994): A new mineral - fluorbritholite-(Ce). - *J. Wuhan Univ. Technol.* **9**, 3, 9-14.
- Hata S. (1938): Abukumalite, a new mineral from pegmatites of Iisaka, Fukushima prefecture. - *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)* **34**, 1018-1023.
- Hughson M. R., Sen Gupta J. G. (1964): A thorium intermediate member of the britholite-apatite series. - *Am. Mineral.* **49**, 937-951.
- Ito J. (1968): Silicate apatites and oxyapatites. - *Am. Mineral.* **53**, 890-907.
- Lira R., Ripley E. M. (1990): Fluid inclusion studies of the Rodeo de Los Molles REE and Th deposit, Las Chacras Batholith, central Argentina. - *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 663-671.
- Lira R., Ripley E. M. (1992): Hydrothermal alteration and REE-Th mineralization at the Rodeo de Los Molles deposit, Las Chacras batholith, central Argentina. - *Contrib. Mineral. Petrol.* **110**, 370-386.
- Mariano A. N. (1989): Economic geology of rare earth minerals. - In: *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements. Reviews in Mineralogy* **21** (Ed. B. R. Lipin, G. A. McKay), 309-337. - Mineral. Soc. America. Washington.
- Marschalko R. (1986): Vývoj a geotektonický význam kriedového flyšu bradlového pásma. - Vyd. Veda. Bratislava.
- Möller P. (1989): Rare earth mineral deposits and their industrial importance. - In: Lanthanides, tantalum and niobium (Ed. P. Möller, P. Černý, F. Saupé), 171-188. - Springer. Berlin Heidelberg.
- Nagy G. (2003): Nacareniobsite in phonolites in the Mecsek Mts. (Hungary) - second occurrence in the world? - *Acta Mineral.-Petrogr. Abstr., Series* **1**, 75.
- Nash W. P. (1972): Apatite chemistry and phosphorus fugacity in a differentiated igneous intrusion. - *Am. Mineral.* **57**, 877-886.
- Noe D. C., Hughes J. M., Mariano A. N., Drexler J. W., Kato A. (1993): The crystal structure of monoclinic britholite-(Ce) and britholite-(Y). - *Zeitsch. Kristallogr.* **206**, 233-246.
- Oberti R., Ottolini L., Della Ventura G., Parodi G. C. (2001): On the symmetry and crystal chemistry of britholite: new structural and microanalytical data. - *Am. Mineral.* **86**, 1066-1075.
- Orlandi P., Perchiazzi N., Mannucci G. (1989): First occurrence of britholite-(Ce) in Italy (Monte Somma, Vesuvius). - *Eur. J. Mineral.* **1**, 723-725.
- Pan Y., Fleet M. E. (2002): Compositions of the apatite-group minerals: substitution mechanisms and controlling factors. - In: *Phosphates: geochemical, geobiological, and materials importance. Reviews in Mineralogy* **48** (Ed. M. J. Kohn, J. Rakovan, J. M. Hughes), 13-49. - Mineral. Soc. America. Washington.
- Payette C., Martin R. (1986): The Harvey volcanic suite, New Brunswick. I. Inclusions of magma in quartz phenocrysts. - *Can. Mineral.* **24**, 557-570.
- Pekov I. V. (2000): Lovozero Massif: history, pegmatites, minerals. - Ocean Pictures Ltd. Moscow.
- Smith M., Henderson P. (2000): Fluid evolution and the formation and alteration of allanite in skarn from the Beinn an Dhubaich granite aureole, Skye. - *J. Confer. Abstr.* **5**, 939-940.
- Strunz H., Nickel E. H. (2001): Strunz mineralogical tables. Chemical-structural mineral classification system. - Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller). Stuttgart.
- Taylor S. R., McLennan S. M. (1985): The continental crust: its composition and evolution. - Blackwell Scientific Publications. Oxford.
- Terra O., Audubert F., Dacheux N., Guy C., Podor R. (2006): Synthesis and characterization of thorium-bearing britholites. - *J. Nuclear Mater.* **354**, 49-65.
- Uher P. (2004): Akcesorické minerály granitoidných hornín z obliakov flyšu Pieninského bradlového pásma. - *Natura Carpat.* **45**, 49-58.
- Uher P., Broska I. (1996): Post-orogenic Permian granitic rocks in the Western Carpathian-Pannonian area: Geochemistry, mineralogy and evolution. - *Geol. Carpath.* **47**, 311-321.
- Uher P., Marschalko R. (1993): Typology, zoning and chemistry of zircon from main types of granitic and rhyolitic pebbles in conglomerates of the Pieniny Klippen Belt Cretaceous flysch (Western Slovak Segment, Western Carpathians). - *Geol. Carpath.* **44**, 113-121.
- Uher P., Pushkarev Y. D. (1994): Granitic pebbles of the Cretaceous flysch of the Pieniny Klippen Belt, Western Carpathians: U/Pb zircon ages. - *Geol. Carpath.* **45**, 375-378.
- Uher P., Marschalko R., Martiny E., Puškelová Ľ., Streško V. (1994): Geochemical characterization of granitic rock pebbles from Cretaceous to Paleogene flysch of the Pieniny Klippen Belt. - *Geol. Carpath.* **45**, 171-183.
- Vlasov K. A., Sindejeva N. D., Serdžučenko D. P., Ješkova Je. M., Kuz'menko M. V., Pjatenko Ju. A. (1964): Geochimija, mineralogija i genetičeskije tipy mesto-roždenij redkich elementov. Tom II. Mineralogija redkich elementov. - Nauka. Moskva.
- Yakovenchuk V. N., Ivanyuk G. Yu., Pakhomovsky Ya. A., Men'shikov Yu. P. (2005): Khibiny. - Laplandia Minerals. Apatity.