

Bustamit z Pb-Zn skarnu v mramorech moldanubika z Meziříčka u Želetavy, západní Morava

Bustamite from Pb-Zn-skarn in marbles of Moldanubicum near Meziříčko u Želetavy, Western Moravia

STANISLAV HOUZAR¹, JIŘÍ SEJKORA², VLADIMÍR ŠREIN³

¹Mineralogicko-petrografické odd., Moravské zemské muzeum, Zelný trh 6, CZ – 659 37 Brno; e-mail: shouzar@mzm.cz; ²Mineralogicko-petrologické odd., Národní muzeum, Václavské nám. 68, CZ – 115 79 Praha 1; e-mail: jiri.sejkora@nm.cz; ³Ústav struktury a mechaniky hornin, Akademie věd České republiky, V Holešovičkách 41, CZ – 182 09 Praha 8; e-mail: srein@alpha.irms.cas.cz

Abstract: Bustamite-bearing Pb-Zn skarn have been found in a small calcite marble body north of Meziříčko near Želetava, Moldanubicum. A primary skarn assemblage consists of hedenbergite ($\text{Hd}_{40-60}\text{Jh}_{30-40}\text{Di}_{20-30}$) being dominant over bustamite, and later grossularite ($\text{Sp}_{8-20}\text{Alm}_{5-10}\text{Adr}_{0-7}$), sphalerite and galena. The skarn is zoned, with Mg-Mn hedenbergite in the centre and a narrow bustamite zone at the marble contact. Bustamite forms needle-like aggregates inside marble. In this case, its chemical composition and cell dimensions correspond to calcium-rich bustamite ($X_{\text{Mn}} = 23\text{--}32$; $X_{\text{Fe}} = 5\text{--}8$). The occurrence of bustamite instead of wollastonite is consistent with the expected gradients in Mn between marble and skarn, where high Mn contents stabilized bustamite with regard to wollastonite.

Key words: bustamite, chemical composition, cell parametres, Mn-skarn, Moldanubicum, Czech Republic.

ÚVOD

Bustamit, triklinický pyroxenoid (Mn, Ca, Fe) SiO_3 je typickou součástí minerálních paragenezí Pb-Zn skarnů, vyznačujících se vysokými obsahy Mn. Náleží v nich k progradním nebo i retrogradním fázím a vyskytuje se v asociaci s Mn-pyroxeny, rodonitem, tefroitem, pyroxangitem a spessartinem (Howie 1965, Einaudi et al. 1981, Abrecht 1985, Meinert 1992, Vassileva et Bonev 2003). Na základě chemického složení se substitucí oktaedrických kationtů $\text{Ca Mn}_1\text{Fe}_{-1}$ je chemicky a strukturně odlišitelný od jinak podobného wollastonitu, s nímž se často vyskytuje a může i intimně srůstat (Shimizu et Iiyama 1982, Dúzs-Moore et al. 2003). Chemické složení je závislé zejména na minerální asociaci a složení horniny a může kolísat v širokém rozmezí a bustamitu ve skutečnosti náležejí také některé popisy „Mn-wollastonitu“ a „Fe-wollastonitu“ ve starší literatuře (srovnej Mason 1975, Abrecht 1980).

Výskyt bustamitu v asociaci s Mn-hedenbergitem a Mn-grossularem v Pb-Zn skarnu bohatém Mn v mramoru u Meziříčka poblíž Želetavy (Houzar et Šrein 1995) je patrně prvním popsáním nálezem tohoto minerálu v krystaliniku Českého masivu.

GEOLOGICKÁ POZICE A PETROGRAFIE SKARNU

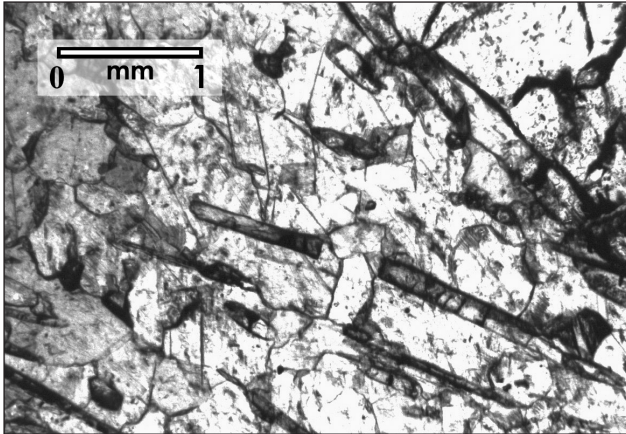
Lokalitou bustamitu je odval opuštěného vápencového lomu s. od obce u Havlišova mlýna. Tamější mramory tvoří polohu asi 5 m mocnou a náležejí pestré skupině moravského moldanubika. Jsou uloženy v komplexu sillimanit-biotitických pararul a cordierit-biotitických migmatitů, vyznačujícím se častými vložkami světlých kvarcitů, lokálně doprovázených diopsidickými rulami, grafitickými horninami a amfibolity. Ruly a migmatity jsou proniknuty menšími tělesy usměrněných turmalín-muskovitických granitů (ortorul) a četnými žilami křemene.

Drobnozrný šedobílý mramor je relativně chudý silikáty a jeho minerální asociace $\text{Cal} + \text{Di} + \text{Kfs} + \text{Tr} + \text{Qtz}$ (pozn. značky minerálů podle Kretze 1983), včetně akcesorického titanitu, pyritu, grafitu a ojediněle i grossularu, odpovídá K-živce-diopsidovému subtypu kalcitických mramorů, typických pro tuto část moldanubika (Houzar 2004). Mramory jsou místy proniknuty křemenem, na jehož kontaktu se vyskytují bílé vláknité agregáty wollastonitu doprovázené diopsidem nebo vzácněji též grossularem.

Skarny tvoří v mramoru tenké budinované polohy, jejichž mocnost nepřevyšuje 5 cm. Jsou tvořeny tmavozeleným Mg-Mn hedenbergitem (~ 95 obj. %), který převládá nad drobnozrným hnědým Mn-grossularem, sfaleritem a galenitem. Vyznačuje se všesměrnou texturou a vzácně i patrnou zonálností, kdy na straně mramoru je několik mm široká nesouvislá zóna bustamitu. Silikáty skarnu jsou obvykle silně přeměněny ve směs Fe-Mn hydroxidů. Manganem bohaté pyroxeny svým složením leží zhruba uprostřed Mg-Fe-Mn klasifikačního diagramu (Houzar et Šrein 1995). Lze je označit jako Mn-hedenbergit ($\leq \text{Jh}_{40}$) a chemickým složením odpovídají typickým pyroxenům Pb-Zn skarnů (Dobrecov et al. 1971, Meinert 1992). Granát v asociaci s bustamitem je žlutohnědý grossular s vyšším obsahem spessartinové komponenty (~ 25 %), nízkým obsahem almandinové (5–10 % Alm) a andraditové (0–7 % Adr) složky; bezvýznamný je podíl Prp a Ti-Adr (obě $\leq 0,3$ mol. %). Takové složení granátu je v rozporu s typickým chemismem granátů Pb-Zn skarnů, v nichž převažuje andraditová komponenta (Einaudi et al. 1981). Odpovídá to redukčním podmínkám vzniku skarnu, resp. nízké aktivitě O_2 v mladší metamorfní fázi (srovnej Němec 1967, Shimazaki 1977). Sfalerit ($\leq 0,18 \text{ Fe}$ a $\leq 0,02 \text{ Mn}$ apfu) je častou akcesorií až vedlejším minerálem skarnu, lokálně hojný je i galenit (Houzar et Šrein 1995).

CHARAKTERISTIKA BUSTAMITU

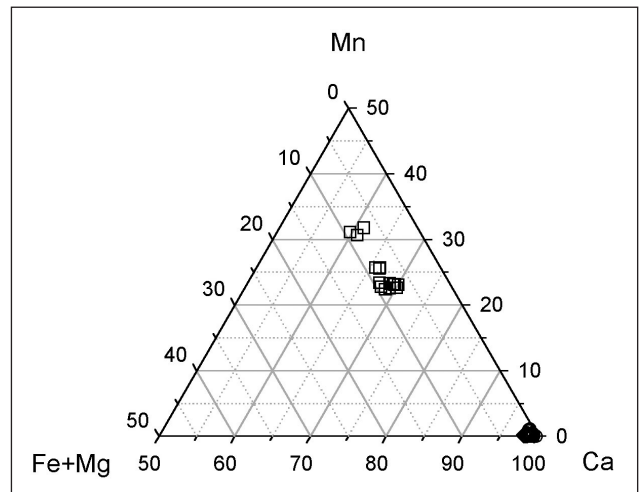
Bustamit tvoří na kontaktu Mn-skarnu a zejména v přilehlém mramoru nažloutlé vláknité agregáty. Ve výbrusech tvoří bezbarvá stébla délky do 3 mm v mramoru na kontaktu se skarnem (obr. 1). Jsou zčásti zatlačeny supergenními Mn-oxidy a často zachovány pouze v nepatrných reliktech. Radiálně paprscité agregáty pravděpodobného bustamitu, srůstajícího s Mn-hedenbergitem ve skarnu, až 1 cm velké, byly zcela zatlačeny sekundárními Mn-oxidy.



Obr. 1. Jehlicovitý bustamit v calcitickém mramoru, Meziříčko u Želetavy.
Fig. 1. Needle-like bustamite in calcite marble, Meziříčko u Želetavy.

Chemické složení bustamitu z Meziříčka bylo studováno v Geologickém ústavu AV ČR pomocí elektronového mikroanalýzátoru JEOL JXA-50A s analyzátozem EDAX PV 9400 (anal. A. Langrová, V. Šrein). Reprezentativní analýzy jsou uvedeny v tab. 1. Ve srovnání s běžnými bustamity z metamanganolitů a Mn-skarnů je tento bustamit bohatší Ca (60–70% mol. % CaSiO_3), obsahuje okolo 10% Fe+Mg složky (obr. 2) a odpovídá tak „calciumbustamitu“, známému především z exoskarnů některých lokalit ve světě (Abrecht 1980, Zhao Liang Chao et Sun Shujuan 1991).

Rentgenová prášková data bustamitu z Meziříčka byla získána na difraktografu HZG 4 /TuR ve step scanning režimu 0,05°/6 s za použití $\text{CuK}\alpha$ záření. Získaná data byla zpracována pomocí programu ZDS (Ondruš, 1995), k určení přesné polohy jednotlivých difrakčních maxim byla použita modifikovaná Lorentzova funkce. Výpočet parametrů základní cely pomocí programu Burnhama (1962) byl proveden na základě 22 jednoznačně definovaných difrakcí. Vzorek obsahoval i malé množství křemene. Proti teoretickému záznamu, vypočtenému z krystalových strukturních dat bustamitu, vykazovala změřená data výrazné rozdíly v intenzitách jednotlivých difrakčních maxim, způsobené pravděpodobně vedle přednostní orientace preparátu i značnou sekundární alterací zkoumaného bustamitu. Záznam byl indexován na základě záznamu vypočteného (Yvon et al. 1977) z krystalových strukturních dat Ohashi a Fingera (1978) pro „calciumbustamit“; vzhle-



Obr. 2. Diagram chemického složení studovaných minerálů v systému Ca-Mn-(Fe+Mg)

čtverce = Meziříčko (bustamit), kroužky = moravské moldanubikum (wollastonit).

Fig. 2. Plot of chemical compositions of mineral studied in systém Ca-Mn-(Fe+Mg)
squares = Meziříčko (bustamite), circles = Moravian Moldanubicum (wollastonite).

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	49,62	49,46	49,62	49,63	49,49	49,66
FeO	3,13	4,41	4,07	4,40	4,56	3,95
MnO	13,47	13,49	13,30	15,08	15,03	13,75
MgO	0,52	0,67	0,48	0,26	0,29	0,44
CaO	32,27	31,78	32,23	30,95	30,38	32,11
Na ₂ O	0,09	b. d.	b. d.	0,02	0,01	b. d.
Celkem	99,10	99,81	99,70	100,34	99,76	99,91
Si ⁴⁺	3,001	2,982	2,997	2,992	2,999	2,988
Fe ²⁺	0,158	0,222	0,205	0,222	0,231	0,199
Mn ²⁺	0,690	0,689	0,678	0,770	0,771	0,701
Mg ²⁺	0,047	0,060	0,043	0,023	0,026	0,039
Ca ²⁺	2,091	2,053	2,078	1,999	1,972	2,070
Na ⁺	0,011			0,002	0,001	
CATSUM	5,998	6,006	6,001	6,008	6,000	5,997
O	9	9	9	9	9	9

Tab. 1. Reprezentativní mikrosondové analýzy bustamitu.

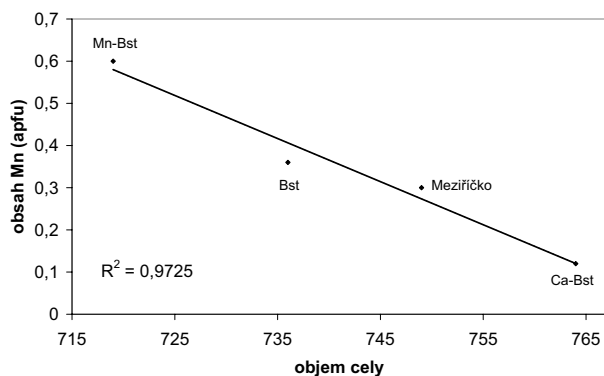
Tab. 1. Representative microprobe analyse of bustamite.

dem k navržené prostorové grupě I-1 bylo nezbytné transformovat parametry buňky i frakční souřadnice atomů do „vistepitové“ cely Hyblera (1996) s prostorovou grupou P-1. Mřížkové parametry (Burnham 1962) ve vistepitové cele Hyblera (1996) pro bustamit z Meziříčka jsou uvedeny v tabulce 1 (prostorová grupa P-1). Pro snazší porovnání s daty Ohashi a Fingera (1978) byly vypočtené parametry transformovány zpět pro prostorovou grupu I-1 (tab. 2).

grupa	bustamit		CaBst	Bst	MnBst
	Meziříčko	Meziříčko	Ohashi a Finger (1978)		
	P-1	I-1	I-1	I-1	I-1
a	7,157(9) Å	9,922 Å	9,994(3) Å	9,864(4) Å	9,807(4) Å
b	7,794(6) Å	10,893 Å	10,946(3) Å	10,790(5) Å	10,680(4) Å
c	7,843(9) Å	7,157 Å	7,231(3) Å	7,139(3) Å	7,091(2) Å
α	88,32(6)°	99,469°	99,30(3)°	99,53(4)°	99,58(2)°
β	62,33(6)°	99,660°	100,56(3)°	99,71(3)°	99,99(3)°
γ	76,27(6)°	83,594°	83,29(2)°	83,83(5)°	83,79(3)°
V	375(1) Å ³	749,4 Å ³	764,3(4) Å ³	736,1(5) Å ³	718,8(4) Å ³

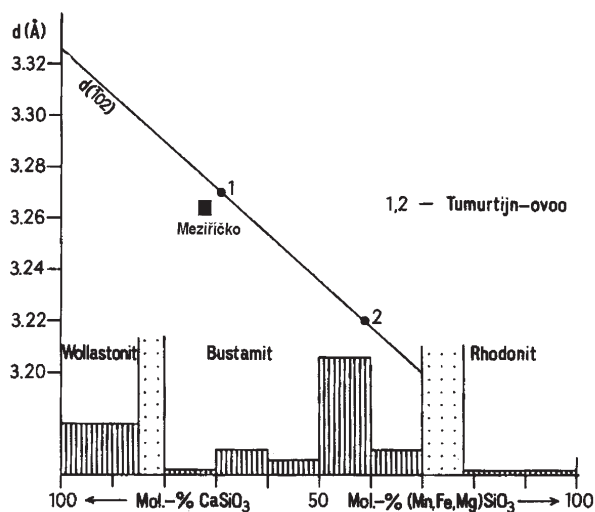
Tab. 2. Parametry základní cely bustamitu v porovnání s daty bustamitu podle Ohashi a Fingera (1978).

Tab. 2. Unit cell parameters of bustamite in comparison with data of bustamite according to Ohashi and Finger (1978).



Obr. 3. Korelace objemu základní cely a složení chemicky odlišných bustamitů.

Fig. 3. Correlation of unit cell volumes and compositions of chemically different bustamites.



Obr. 4. Korelace hodnoty difrakčního maxima ($d \bar{1}02$) s chemickým složením řady bustamit – wollastonit diagram upraven podle Gottesmanna a Kampeho (1993).

Fig. 4. Correlation of value of diffraction maxima ($d \bar{1}02$) with chemical composition of members of solid solution bustamite - wollastonite modified after Gottesmann and Kampe (1993).

Pro porovnání byly do grafu vyneseny objemy základní cely k molárnímu zastoupení Mn v jednotlivých

fázích, přičemž závislost je dobře patrná (obr. 3). Hodnota difrakce ($d \bar{1}02$) (3,2621 Å) byla vynesena do grafu Ca-Mn pyroxenoidů podle Gottesmanna a Kampeho (1993), poloha bodu leží velmi blízko linie navržené závislosti a je blízka podobnému „calciumbustamitu“ ze skarnu lokality Tumurtijn-ovo v Mongolsku (obr. 4).

DISKUSE

Minerální asociace bustamitu $Bst+Cal+(Mn)Hd+(Mn)Grs$ odpovídá jiným výskytům tohoto minerálu ve vnějších zónách infiltračních manganatých skarnů s Pb-Zn zrudněním. Bustamit z Meziříčka je relativně bohatý Ca, což odpovídá jeho pozici ve vnější zóně skarnu, resp. v přilehlém mramoru, vyznačující se relativně vyšší aktivitou Ca (např. Shimizu et Iiyama 1982). Bustamity z vnitřní zóny skarnů, často v asociaci s rodonitem, bývají bohatší Mn a Fe (Yun et Einaudi 1982, Vassileva et Bonev 2003). Je pravděpodobné, že část pseudomorfóz Mn-oxidů (po vláknitém minerálu), které jsou na lokalitě velmi hojné, mohou být po bustamitu bohatším Mn. Vyloučit nelze ani výskyt rodonitu, známého z moldanubika z Kojetic u Třebíče, kde tvoří součást metamanganolitů se spessartinem a křemenem v litologicky i metamorfně shodné sekvenci hornin (Novák 1991).

Minerální asociaci bustamitu z Meziříčka, značně postíženou zvětráváním, nelze přesněji využít ke zjištění PTX podmínek metamorfozy. Bustamit má široké pole stability a je výšeteplotní fází vzhledem k johannsenitu (Shimazaki et Bunno 1978, Abrecht 1980). Podle experimentálních dat pro hranici $Bst-Jn$ je varieta bustamitu bohatší Mn stabilní již za $T \geq 300-400$ °C, u „calciumbustamitu“ lze očekávat vznik za poněkud vyšších T , v obou případech je nutný nízký X_{CO_2} ve fluidech (Angel 1984). Hlavním určujícím parametrem pro jeho vznik na studované lokalitě je zvýšená aktivita Mn v polohách Pb-Zn hedenbergitového skarnu včetně jeho hranice s mramorem (Houzar et Šrein 1995); v okolním mramoru, jen několik mm od kontaktu, je již namísto bustamitu přítomen wollastonit a grossular+křemen.

ZÁVĚR

Ve skarnu v mramorech u Meziříčka (u Želetavy, záp. Morava), tvořeném převážně Mn-hedenbergitem a malým množstvím grossularu s podstatným podílem Sps složky, byl v krystaliniku Českého masivu pravděpodobně poprvé zjištěn bustamit. Jeho chemické složení se vyznačuje vyšším podílem Ca ($X_{Mn} = 23-32$; $X_{Fe} = 5-8$), který odpovídá „calciumbustamitu“ vnější zóny typických Pb-Zn infiltračních skarnů bohatých Mn, ležících na kontaktech s kalcitickými mramory (Yun et Einaudi 1982). Bustamit byl určen rovněž na základě zjištění mřížkových parametrů, které jsou v souladu s jeho chemickým složením. Jeho vznik namísto wollastonitu, který se na lokalitě rovněž vyskytuje, byl zapříčiněn zvýšenou aktivitou Mn na hranici mramoru se skarnem.

Z pyroxenoidů skupiny wollastonitu v mramorech a ve vápenato-silikátových horninách moldanubika zcela převažuje wollastonit, jehož chemické složení je blízké teoretickému $CaSiO_3$ (Houzar et Šrein 2004). Jen ojediněle má mírně zvýšený obsah Fe, např. na lokalitě Visky (~ 2% $FeSiO_3$, < 1% $MnSiO_3$) a pouze na jedné lokalitě u Sokolí (obě lokality u Třebíče) byl v andraditovém skarnu zjištěn ferrobustamit (16–18% $FeSiO_3$, ≤ 3% $MnSiO_3$) v asociaci s hedenbergitem a magnetitem (nepublikovaná data autorů). Bustamit i ferrobustamit lze v krystaliniku Českého masivu očekávat i v dalších minerálních asociacích skarnů a skarnoidů s příznivým chemickým složením, zejména u těch skarnů, které jsou uloženy v mramorech.

PODĚKOVÁNÍ

Autoři děkují dr. J. Hyblerovi z Fyzikálního ústavu AV ČR za cennou pomoc při transformaci krystalových strukturních dat. Práce byla podpořena výzkumnými záměry MK 00009486201 (S.H.), MK00002327201 (J.S.) a AV OZ30460519 (V. Š.).

LITERATURA

ABRECHT J. (1980): Stability Relations in the System $CaSiO_3 - CaMnSi_2O_6 - CaFeSi_2O_6$. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, 74: 253–260.
 ABRECHT J. (1985): Manganiferous pyroxenes and pyroxenoids from three Pb-Zn-Cu skarn deposits. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, 89: 4, 379–393.
 ANGEL R. J. (1984): The experimental determination of the johannsenite-bustamite equilibrium inversion boundary. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, 85, 3: 272–278.
 BURNHAM CH. W. (1962): Lattice constant refinement. - *Carnegie Instit. Washington Year Book*, 61: 132–135.
 DOBRECŮV N. L., KOČKIN J., KRIVENKO A., KUTOLIN V. (1971): Porodoobrazující pyroxeny. - *Nauka, Moskva*, 453 p.

DÚZS-MOORE A., LEAVENS P. B., JENKINS II R. E., ALTOUNIAN N. M. (2003): Wollastonite at the Sterling Hill Fe-Zn-Mn ore body, Ogdensburg, New Jersey. - *Mineral. Petrol.*, 79: 3–4, 225–241.
 EINAUDI M.T., MEINERT L.D., NEWBERRY R. J. (1981): Skarn deposits. - *Econ. Geol.*, 75th Anniversary Vol., 317–391.
 GOTTESMANN W., KAMPE A. (1993): Skarnminerale am Tumurtijn-ovoo, Mongolei. - *Chem. Erde*, 53, 1: 37–47.
 HOUZAR S. (2004): Metamorfované karbonátové horniny v geologické stavbě a vývoji jihovýchoní části Českého masivu. - MS, Doktorandská disertační práce, Přírod. fak. MU Brno, 155 p.
 HOUZAR S., ŠREIN V. (1995): Manganem bohatý skarn z Meziříčka u Želetavy. - *Přírod. Sbor. Západo-morav. Muz. Třebíč*, 20: 1–9.
 HOUZAR S., ŠREIN V. (2004): Wollastonit obsahující horniny ve východní části moldanubika a jejich význam pro diskusi regionální metamorfózy této oblasti. - *Mineral. Slovaca (Geovestník)*, 36, 2: 10–11.
 HOWIE R. A. (1965): Bustamite, rhodonite, spessartine and tephroite from Meldon, Okehampton, Devonshire. - *Mineral. Mag.*, 34: 249–255.
 HYBLER J. (1996): Řešení struktur některých minerálů vykazujících dvojčatění. - MS, Doktorandská disertační práce, Přírod. fak. UK Praha.
 KRETZ R. (1983): Symbols for rock-forming minerals. - *Amer. Mineralogist*, 68: 277–279.
 MASON B. (1975): Compositional limits of wollastonite and bustamite. - *Amer. Mineralogist*, 60: 209–212.
 MEINERT L. D. (1992): Skarns and Skarn Deposits. - *Geoscience Canada*, 19, 4: 145–162.
 NĚMEC D. (1967): The miscibility of the pyralpsite and grandite molecules in garnets. - *Mineral Mag.*, 36: 389–402.
 NOVÁK M. (1991): Manganese-rich rocks from Kojetice near Třebíč. A preliminary report. - *Acta Mus. Morav., Sci. nat.*, 76: 279–80.
 OHASHI Y., FINGER L. W. (1978): The role of octahedral cations in pyroxenoid crystal chemistry. I. Bustamite, wollastonite and the pectolite-schizolite-serandite series. - *Amer. Mineralogist*, 63: 274–288.
 ONDRUŠ P. (1995): ZDS - software for analysis of X-ray powder diffraction patterns. - Version 6.01. User's guide. 208 pp.
 SHIMAZAKI H. (1977): Grossular-spessartine-almadine garnets from some Japanese scheelite skarns. - *Canad. Mineralogist*, 15, 1: 74–80.
 SHIMAZAKI H., BUNNO M. (1978): Subsolidus skarn equilibria in the system $CaSiO_3 - CaMgSi_2O_6 - CaFeSi_2O_6 - CaMnSi_2O_6$. - *Canad. Mineralogist*, 16, 4: 539–545.
 SHIMIZU M., IYAMA T. (1982): Zinc-Lead Skarn Deposits of the Nakatatsu Mine, Central Japan. - *Econ. Geol.*, 77: 1000–1012.
 VASSILEVA R. D., BONEV I. K. (2003): Bustamite, an important mineral in the skarn-ore bodies of the Govedarnika Deposit, Central Rhodopes. - *Proceed. Ann. geol. conf. Bulg. Geol. Society 2003*: 59.

- YUN, S., EINAUDI, M. (1982): Zinc-Lead Skarns of the Yeonhwa-Ulchin District, South Korea. - *Econ. Geol.*, 77: 1013–1032.
- YVON K., JEITSCHKO W., PARTHE E. (1977): LAZY PULVERIX computer program for calculating theoretical X-ray and neutron diffraction powder patterns. – *J. Appl. Cryst.*, 10: 73–74.
- ZHAO LIANG CHAO, SUN SHUJUAN (1991): The geological and crystal chemical features of high-calcium bustamite. – *Jilin Geology*, 38(2), 10: 42–49.