

Turmalinické horniny v metamorfovaných vulkanicko-sedimentárnych horninách komplexu Jánovho grúňa v okolí Bacúcha (veporikum)

PETER BAČÍK¹, JAROSLAV PRŠEK^{2, 1} a JOZEF LIPKA³

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava; bacikp@fns.uniba.sk

²AGH, University of Science and Technology, Dpt. of Economic Geology, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland

³Slovenská technická Univerzita, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Katedra jadrovej fyziky a techniky, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

Tourmaline-rich rocks in the metamorphosed volcano-sedimentary rocks of the Jánov grúň Complex in the Bacúch area (Veporic Superunit, Western Carpathians)

Tourmaline-rich rocks represent a part of the rock assemblage of the metamorphosed volcano-sedimentary Jánov grúň Complex in the Kráľova hola zone of the Veporic superunit. Tourmaline and quartz are the main minerals along with albite, muscovite, chlorites and association of accessory minerals. Tourmaline has a schorl – dravite composition with local enrichment in Al due to the foitite substitution $[Al□Na_{-1}(FeMg)_{-1}]$. Tourmaline crystals usually comprise more X-vacant schorl in the center and Na- and Ca-richer dravite in rims. Albite has X_{An} ratio less than 0.01, muscovite is slightly enriched in Fe and Mg. Monazite-(Ce) is enriched in Th due to the brabantite $[CaTh(REE)_{-2}]$ and huttonite substitutions $[ThSi(REEP)_{-1}]$. Zircon is unzoned and enriched in HREE and Y as a result of xenotime substitution $HREEP(ZrSi)_{-1}$. Chemical composition and zoning of tourmalines imply formation of tourmalinites during prograde metamorphic processes, but B-rich association (possibly with foititic schorl) probably formed already during premetamorphic Permian-Triassic volcano-sedimentary process.

Key words: schorl, dravite, albite, muscovite, monazite, zircon, tourmalinites, Bacúch, Jánov grúň Complex, Veporic Superunit

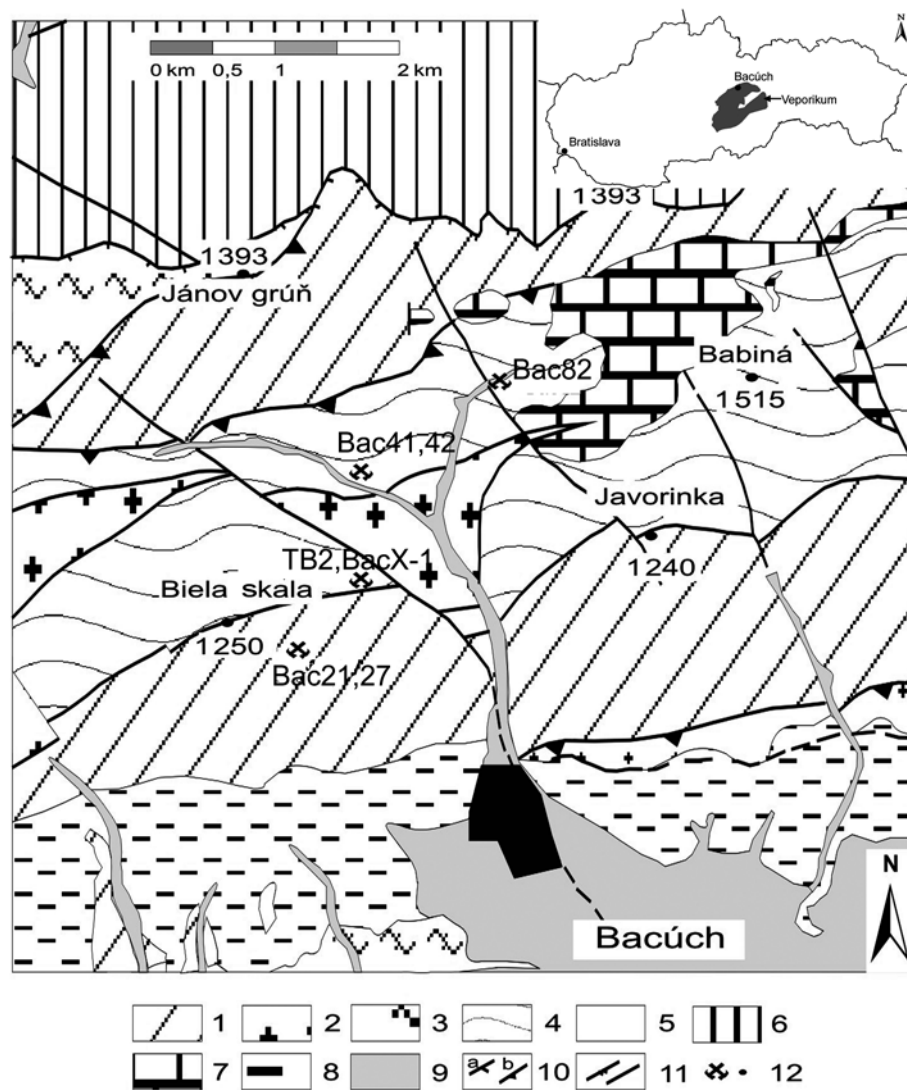
Úvod

Turmalinity sú stratiformné horniny, ktoré obsahujú minimálne 15 – 20 objemových percent turmalínu (Slack, 1996). Turmalinické horniny boli opísané na viacerých lokalitách v Západných Karpatoch. Turmalinity *in situ* boli okrem okolia obcí Bacúch a Beňuš (Miko a Hovorka, 1978; Chovan et al., 2000) opísané aj v gemeriku na lokalite Smolník (Ilavský, 1959) a v Zlatej Idke (Návesňák a Tabák, 1994; Kobulský et al., 2000; Chovan et al., 2003). Klasty redeponovaných turmalinitov sa viažu na permsko-spodnotriasové kontinentálne klastické sedimenty ľubietovskej skupiny vo veporiku (Vozárová-Minarovičová, 1966; Vozárová, 1979), lúžňanského súvrstvia v tatriku (Mišík a Jablonský, 1978, 2000; Bačík a Uher, 2007) a kriedové konglomeráty klapskej jednotky pieninského bradlového pásma (Bačík et al., 2008).

Cielom nášho výskumu je komplexná mineralogická charakteristika turmalinitov pomocou viacerých analytických metód na viacerých výskytoch v okolí obce Bacúch, kde sa nachádzajú všetky študované výskyty. Skúmali sa jednak horninotvorné minerály ako turmalín, albit, muskovit, jednak akcesorické minerály (monazit a zirkón). Cielom mineralogického výskumu je aj objasnenie genetických podmienok vzniku turmalinických hornín.

Geologická pozícia turmalinitov

Turmalinity v okolí obcí Bacúch a Beňuš vystupujú v rámci komplexu Jánovho grúňa v kráľovoholskej časti Nízkych Tatier, ktorý tvoria metamorfované sedimentárne a vulkanické horniny (Miko a Korikovskij, 1993). Komplex Jánovho grúňa má permsko-triasový vek, 216 ± 5 mil. r., 255 ± 2 mil. r. a 278 ± 11 mil. r., stanovený U/Pb metódou (Kotov et al., 1996). Turmalinity tvoria viac-menej súvislý pruh zjz.-vsv. smeru severne od spomínaných obcí, začínajúci sa v Leňušskej doline a pokračujúci cez Vrchbánsky grúň (1 434 m n. m.) a Bielu skalú (1 249 m n. m.) do Krškovej doliny a na Jánov grúň (1 069 m n. m.) a ďalej na SV cez Bacúšsku dolinu do Sokolej doliny po hrebeň Babinej (1 515 m n. m.). Jeho smerná dĺžka je asi 8 km a šírka asi 2 km. Prítomnosť turmalinitov sa viaže na produkty acidno-intermediárneho, ojedinele bázického vulkanizmu, tvoriace časť komplexu Jánovho grúňa (Miko a Hovorka, 1978). V metamorfovanom vulkanicko-sedimentárnom komplexe v okolí Bacúcha sú opísané aj viaceré rudné mineralizácie, ktorých genetická či priestorová spätosť s turmalinitmi je však otázna. Magnetitová mineralizácia v oblasti na SZ od Bacúcha (Biela skala) by mohla mať vulkanicko-sedimentárny pôvod (Klinec et al., 1973), Fe-karbonátová mineralizácia z Jánovho grúňa a Sokolej



Obr. 1. Zjednodušená geologická mapa okolia Bacúcha s komplexom Jánovho grúňa a lokalizáciou vzoriek (upravené podľa Bieleho et al., 1992). 1 – hronský komplex (svory, pegmatity, amfibolity); 2 – kráľovohoľský komplex (granitoidy); 3 – ľubietovský komplex (pararuly); 4, 5 – komplex Jánovho grúňa (4 – fylity, metadacity, metaryolity, 5 – granitoidy); 6 – tatrikum (granitoidy, ruly, kremence, vápence); 7 – jednotka Veľkého boku (kremence, vápence, dolomity); 8 – kvartér; 9 – alúvium; 10 – príkrovové línie: a) alpínske, b) variské; 11 – a) násuny, b) zlomy; 12 – lokalizácia odberu vzoriek.

Fig. 1. Simplified geological sketch map of the Bacúch surrounding with the Jánov grúň Complex and sample location (modified after Biely et al., 1992). Abbreviation: 1 – Hron Complex (micaschists, pegmatites, amphibolites); 2 – Kráľova hoľa Complex (granitoids); 3 – Ľubietová Complex (paragneisses); 4, 5 – Jánov grúň Complex (4 – phyllites, metadacites, metarhyolites, 5 – granitoids); 6 – Tatric Unit (granitoids, gneisses, quartzites, limestones); 7 – Veľký bok unit (quartzites, limestones, dolomites); 8 – Quaternary; 9 – alluvium; 10 – nappes lines: a) Alpine, b) Variscian; 11 – a) upthrusts, b) faults; 12 – sample location.

doliny je pravdepodobne produktom alpínskeho tektonicko-metamorfného eventu bez vzťahu k turmalinitom (Pršek a Chovan, 2001).

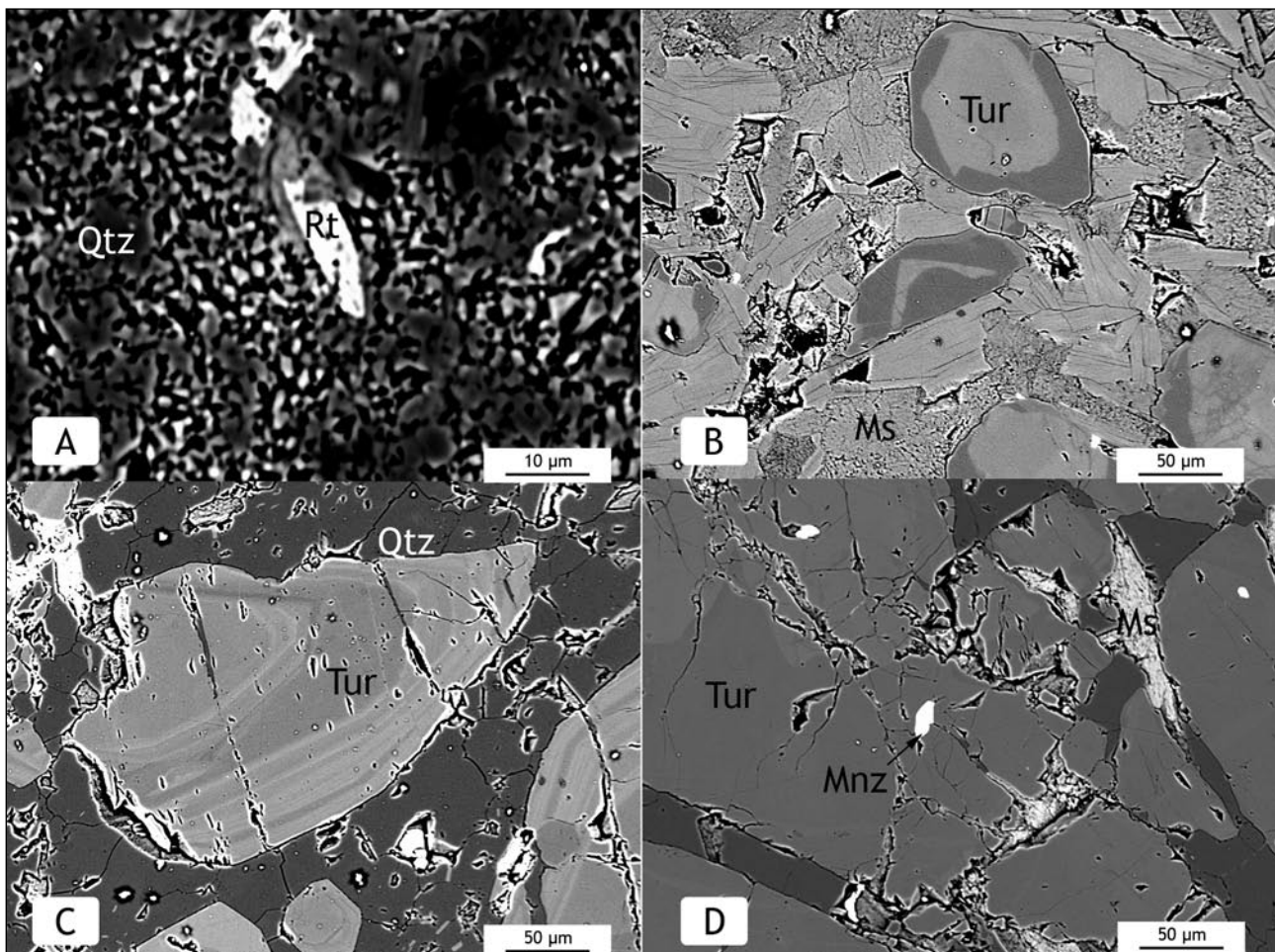
Turmalinické horniny tvoria tenké polohy vo fylitoch s hrúbkou niekoľko cm až dm a dĺžkou viac ako 20 m. Pozorovali sme viaceré textúrne typy: a) masívne, afanitické kremito-turmalinické, miestami takmer monominerálne turmalinické horniny (Biela skala, Jánov grúň, záver Krškovej doliny); b) brekciovité textúrne typy s nepravidelnými úlomkami vulkanicko-sedimentárnych hornín v afanitickej turmalinickej hmote (j. svahy Jánovho grúňa); c) horniny s očkatoú textúrou, s turmalinickou základnou hmotou a granoblastickými agregátmi („očkami“) kremeňa (záver Krškovej doliny); d) zrnité turmalinicko-živcové, resp. turmalinicko-kremité variety s prizmatickými kryštálmi turmalínu s dĺžkou 5 aj viac mm a masívnou textúrou, nájdené vo vrchnej časti Leňušskej doliny (Miko a Hovorka, 1978).

Vzorky sa odoberali v časti pruhu turmalinitov komplexu Jánovho grúňa od Bielej skaly až po Sokoliu dolinu. Väčšinou ide o izolované úlomky horniny, turmalinity v primárnych

odkryvoch boli výrazne premenené a zvetrané. Vzorky TB-2 a BacX-1 sa našli na v. svahu Bielej skaly v sutine na lesnej ceste vedúcej vo východnom svahu asi 500 m nad dolinou z Bielej skaly do Krškovej doliny, zhruba 2,5 – 3 km od odbočky z hlavnej lesnej cesty. Vzorky Bac-21 a Bac-27 sa odobrili z haldového materiálu pri štólňi Katarína na Bielej skale. Vzorky Bac-41 a Bac-42 sa odobrili z balvana turmalinickej horniny na ľavej strane cesty asi 600 m od začiatku Krškovej doliny. Vzorka Bac-82 sa odobrila v sutine lesnej cesty v Sokolej doline asi 20 m od štólne s haldou nachádzajúcej sa asi 500 m sv. od sútoku potokov tečúcich z Jančíkovej a Nemcovej doliny.

Metodika

Zo vzoriek turmalinitov sa zhotovili leštené výbrusy na elektrónovú mikroanalýzu. Elektrónová mikroanalýza sa vykonala na prístrojoch JEOL SUPERPROBE 733 a CAMECA SX 100 (obe Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava). Turmalín (vzorky TB-2, Bac-27,



Obr. 2. Snímky turmalinitov v späťne rozptýlených elektrónoch (BSE): A – rutil (Rt) v kremeň vo vzorke TB2; B – turmalín a muskovit (Ms) vo vzorke Bac-27; C – zonálny turmalín a kremeň vo vzorke Bac-41; D – monazit (Mnz) v turmalíne vo vzorke Bac-21.

Fig. 2. Back scattered electrons (BSE) images of tourmalinites: A – rutile (Rt) in quartz, the sample TB2; B – tourmaline and muscovite (Ms) in the sample Bac-27; C – zoned tourmaline and quartz in the sample Bac-41; D – monazite (Mnz) in tourmaline in the sample Bac-21.

Bac-41), albit, muskovit, monazit a zirkón sa analyzovali na prístroji CAMECA SX 100 metódou vlnovo-disperznej analýzy (WDS) pri urýchľovacom napätí 15 kV, prúde 20 nA a priemere elektrónového lúča 1 – 5 µm, so spodným detekčným limitom asi 0,01 hm. % a presnosťou ± 0,05 až 0,15 hm. %. Použité štandardy: barit (S Kα), GaAs (As Lα), apatit (P Kα) wollastonit (Si Kα, Ca Kα), TiO₂ (Ti Kα), ZrSiO₄ (Zr Lα), HfO₂ (Hf Lβ), ThO₂ (Th Mα), UO₂ (U Mβ), Al₂O₃ (Al Kα), chromit (Cr Kα), kovový vanád (V Kα), syntetické fosfáty REE a Y, hematit (Fe Kα), rodonit (Mn Kα), MgO (Mg Kα), willemite (Zn Kα), kovový nikel (Ni Kα), PbS (Pb Mα), albit (Na Kα) a ortoklas (K Kα), BaF₂ (F Kα) a NaCl (Cl Kα). Zvyšná časť analýz turmalínu sa robila na prístroji JEOL SUPERPROBE 733, systém WDS, korekcia ZAF. Podmienky merania: 20 kV, 15 nA, priemer lúča 5 µm. Použité štandardy: SiO₂ (Si Kα), TiO₂ pre (Ti Kα), albit (Al Kα, Na Kα), chromit (Cr Kα), hematit (Fe Kα), rodonit (Mn Kα), MgO (Mg Kα), wollastonit (Ca Kα). Analýzy turmalínu sa prepočítali na 15 katiónov (kvôli lepšej stechiometrii oproti prepočtu na 31 aniónov

a malej pravdepodobnosti vakancie v pozícii Y), analýzy albitu na 8 aniónov, muskovitu na 11 aniónov a analýzy zirkónu a monazitu na 4 anióny.

Mössbauerova spektroskopia vzorky TB-2 sa vykonala na Katedre jadrovej fyziky a technológie v Bratislave na spektrometri s konštantnou akceleráciou a zdrojom s ⁵⁷Co v Rh pri izbovej teplote (293 K). Na kalibráciu sa použilo kovové Fe. Mössbauerovo spektrum sa spresnilo pomocou programu Normos (Brand, 1997). Na opísanie tvaru vrcholov dubletov sa použili Lorentzove čiary. Chyba pre plochu dubletov sa pohybuje na úrovni ± 0,5 %, pri izomérnom posune a kvadrupólovom rozštiepení je okolo 0,04 mm/s.

Výsledky

Mineralogický a petrografický opis vzoriek turmalinitov

Najhojnejšie minerály v turmalinitoch sú kremeň a minerály turmalínovej skupiny (MTS). Pomer kremeňa

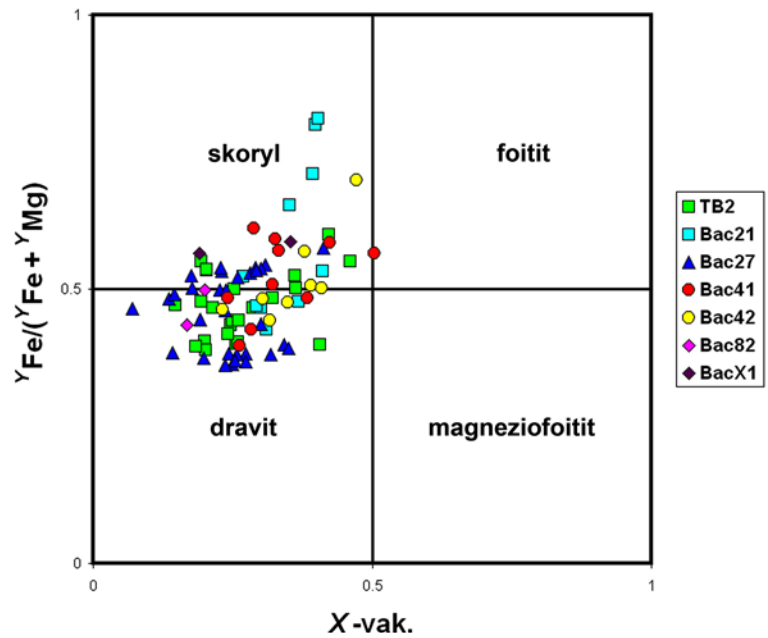
Tab. 1
 Reprezentatívne elektrónové mikroanalýzy MTS (v hm. %, prepočítané na 15 katiónov na vzorčovú jednotku)
 Representative electron microanalyses MTS (in wt.%, recalculated for 15 cations per formula unit)

	TB-2b03 skoryl (s)	TB-2b04 dravit (o)	Bac-21-1 dravit	Bac-21-3 skoryl	Bac-27-4 dravit	Bac-41b0.1 skoryl	Bac-42-8 skoryl	Bac-82-1 dravit	Bac-x1-1 dravit
SiO ₂	37,03	36,75	36,22	34,79	36,63	36,46	35,30	35,89	35,34
TiO ₂	0,19	0,59	0,69	0,90	0,85	1,39	0,95	0,16	0,71
B ₂ O ₃ *	10,65	10,68	10,58	10,21	10,45	10,50	10,39	10,36	10,37
Al ₂ O ₃	33,69	32,50	33,56	32,57	31,17	32,45	32,73	31,01	33,44
Cr ₂ O ₃	0,01	0,06	0,18	0,18	0,00	0,00	0,27	0,00	0,00
V ₂ O ₃	0,03	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	9,42	7,43	8,18	12,00	6,70	10,43	12,27	9,96	9,80
MnO	0,33	0,03	0,00	0,00	0,02	0,12	0,21	0,21	0,20
MgO	4,59	6,93	5,40	2,75	7,02	4,07	2,97	5,62	3,95
NiO	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ZnO	0,06	0,06	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	0,40	0,80	0,17	0,00	0,61	0,47	0,00	0,00	0,09
Na ₂ O	1,47	2,13	2,10	1,84	1,97	1,92	1,63	2,46	1,94
K ₂ O	0,02	0,02	0,00	0,00	0,03	0,06	0,00	0,00	0,00
H ₂ O*	3,69	3,71	3,67	3,54	3,63	3,66	3,59	3,58	3,60
F	0,12	0,00	0,00	0,00	0,30	0,18	0,00	0,00	0,00
Cl	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Suma	101,71	101,74	100,76	98,78	99,47	101,72	100,31	99,25	99,45
Si ⁴⁺	6,040	5,979	5,949	5,921	6,095	6,034	5,905	6,019	5,920
Al ³⁺⁷	0,000	0,021	0,051	0,079	0,000	0,000	0,095	0,000	0,080
T-sum.	6,040	6,000	6,000	6,000	6,095	6,034	6,000	6,019	6,000
B ³⁺	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Al ^{3+Z}	5,925	5,853	5,947	5,976	5,886	5,917	5,964	6,000	5,984
Cr ³⁺	0,001	0,008	0,023	0,024	0,000	0,000	0,036	0,000	0,000
V ³⁺	0,004	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg ²⁺	0,070	0,139	0,030	0,000	0,109	0,083	0,000	0,000	0,016
Z-sum.	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000
Ti ⁴⁺	0,023	0,072	0,085	0,115	0,106	0,173	0,120	0,020	0,089
Al ³⁺	0,552	0,359	0,499	0,479	0,226	0,412	0,394	0,129	0,539
Fe ²⁺	1,285	1,011	1,124	1,708	0,932	1,443	1,717	1,397	1,373
Mn ²⁺	0,046	0,004	0,000	0,000	0,003	0,017	0,030	0,030	0,028
Mg ²⁺	1,046	1,541	1,292	0,698	1,632	0,921	0,741	1,405	0,970
Zn ²⁺	0,007	0,007	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000
Ni ²⁺	0,000	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Y [□]	0,040	0,000	0,000	0,000	0,095	0,034	0,000	0,019	0,000
Y-sum.	2,960	3,000	3,000	3,000	2,905	2,966	3,000	2,981	3,000
Ca ²⁺	0,070	0,139	0,030	0,000	0,109	0,083	0,000	0,000	0,016
Na ⁺	0,465	0,672	0,669	0,607	0,636	0,616	0,529	0,800	0,630
K ⁺	0,004	0,004	0,000	0,000	0,006	0,013	0,000	0,000	0,000
X [□]	0,461	0,184	0,301	0,393	0,249	0,288	0,471	0,200	0,354
X-sum.	0,539	0,816	0,699	0,607	0,751	0,712	0,529	0,800	0,646
F ⁻	0,062	0,000	0,000	0,000	0,158	0,094	0,000	0,000	0,000
Cl ⁻	0,000	0,003	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000
OH ⁻	3,938	3,997	4,000	4,000	3,839	3,906	4,000	4,000	4,000

Tab. 2

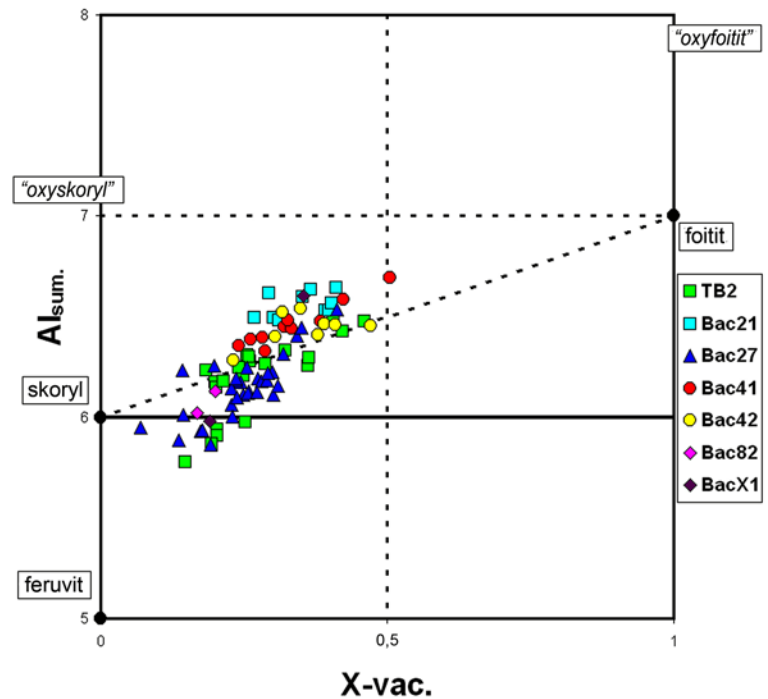
Hodnoty izoméneho posunu (IS) a kvadrupólového rozštiepenia (QS) pre rôzne pozície a stavy Fe vo vzorkách TBP1, TB2 a TQ7221.
 ED – delokalizácia valenčného elektrónu medzi Fe²⁺ a Fe³⁺ v dvoch susediacich oktaédroch
 Values of isomer shift (IS) and quadrupole (QS) splitting for various Fe positions and states in the samples TBP1, TB2 and TQ7221.
 ED – delocalization of the valent electron between Fe²⁺ and Fe³⁺ in two neighbouring octahedrons

	Fe ²⁺			ED (Fe ²⁺ /Fe ³⁺)			Fe ³⁺					
	IS ₁ (mm/s)	QS ₁ (mm/s)	A _{rel1} (%)	IS ₂ (mm/s)	QS ₂ (mm/s)	A _{rel2} (%)	IS ₃ (mm/s)	QS ₃ (mm/s)	A _{rel3} (%)	IS ₄ (mm/s)	QS ₄ (mm/s)	A _{rel4} (%)
TB2	0,99	2,47 Y ¹ Fe ²⁺	70,40	1,00	1,80 Y ³ Fe ²⁺	17,20	0,59	1,34	2,80	0,28	0,72	9,60



Obr. 3. Klasifikačný diagram X_{\square} vs. $Y_{Fe}/(Y_{Fe} + Y_{Mg})$.

Fig. 3. Classification plot X_{\square} vs. $Y_{Fe}/(Y_{Fe} + Y_{Mg})$.



Obr. 4. Diagram X_{\square} vs. Al_{sum} .

Fig. 4. Plot X_{\square} vs. Al_{sum} .

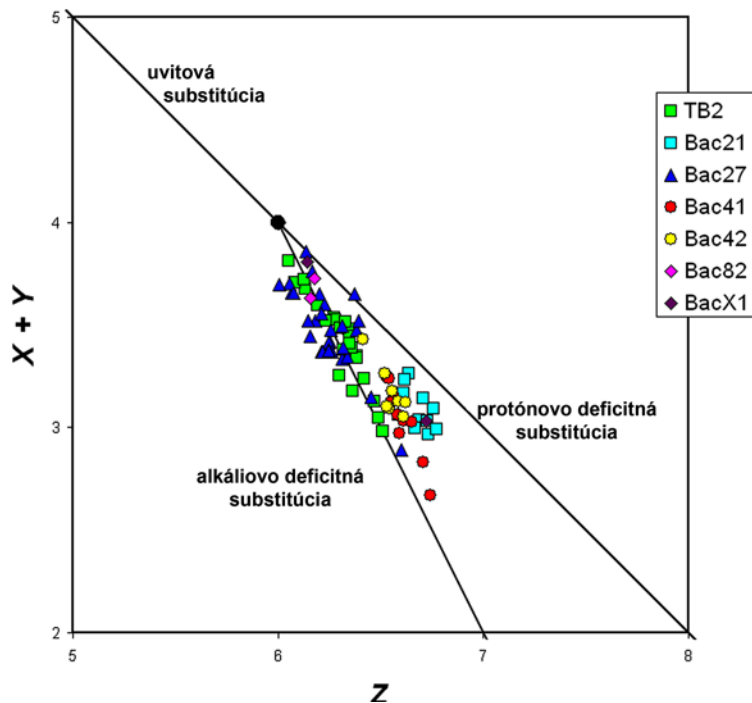
a turmalínu a asociácia ostatných minerálov sa medzi jednotlivými vzorkami mení.

Vzorka TB-2 má usmernenú textúru a pomer $Qtz > Tur$. Spleť jemne kryštalického turmalínu vyplní priestory okolo výrastlíc kremeňa. Z ďalších minerálov je prítomný albit a svetlá slúda (muskovit), z akcesorických minerálov rutil (obr. 2A), zirkón a nešpecifikovaný Th-U silikát (pravdepodobne torit až coffinit).

Polohy turmalínu vo vzorke BacX-1 tvoria pásiky striedajúce sa s polohami kremeňa. Môže ísť aj o výplň

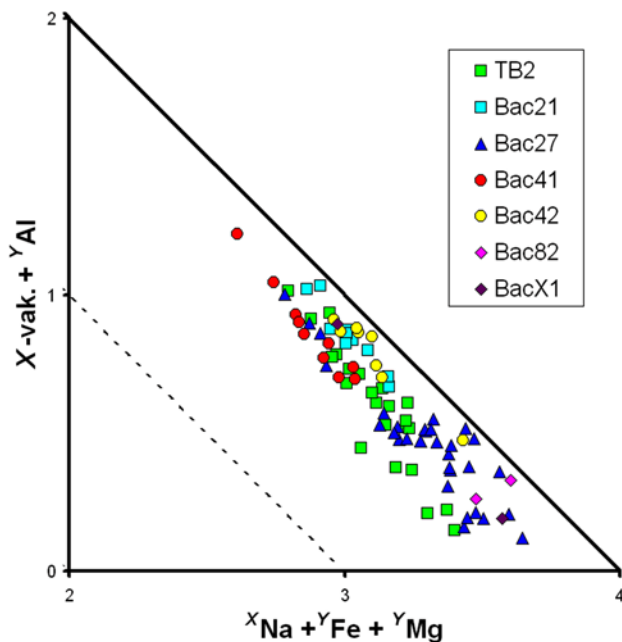
kremenno-turmalínovej žily v turmalinite. Kremeň vniká vo forme žiliek aj do páskovaných polôh. V celej vzorke je rozptýlený muskovit. Kremeň s turmalínom vystupujú na kontakte s jemnozrnnou horninou aplitoidného charakteru. Turmalín tvorí drobné zrnká hnedej a zelenej farby, miestami sú zonálne, s výrazným pleochroizmom. Spolu s ním sa vyskytuje kremeň, chlority, muskovit a oxidy Ti, miestami limonitizované.

Vo vzorke Bac-21 jemnozrnný zonálny turmalín hnedej a zelenej farby vystupuje v jemnozrnnom kremeň. Miestami



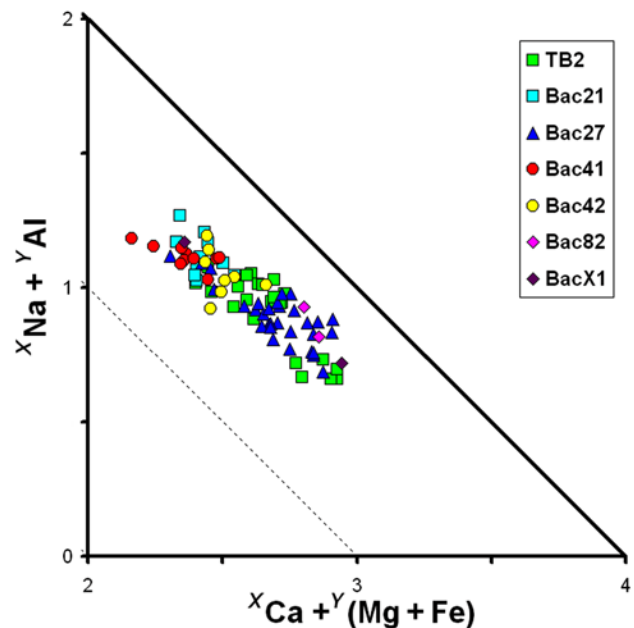
Obr. 5. Diagram Z vs. $(X + Y)$. $Z = Al + 1,33Ti$; $X = Ca + Na$; $Y = Fe + Mg + Mn$. Radiálne línie vychádzajúce z bodu ideálneho dravitovo-skorylového zloženia reprezentujú uvitovú, alkáliovo deficitnú a protónovo deficitnú substitúciu (podľa Trumbulla a Chaussidona, 1999).

Fig. 5. Plot Z vs. $(X + Y)$. $Z = Al + 1.33Ti$; $X = Ca + Na$; $Y = Fe + Mg + Mn$. Lines radiating from the point of the ideal schorl-dravite composition represent uvite, alkali-deficient and proton-deficient substitutions (after Trumbull and Chaussidon, 1999).



Obr. 6. Diagram foititovej substitúcie (${}^XNa + {}^YFe + {}^YMg$) vs. (${}^X\Box + {}^YAl$); $Na(Fe,Mg)Al_{-1}$.

Fig. 6. Plot of foitite substitution (${}^XNa + {}^YFe + {}^YMg$) vs. (${}^X\Box + {}^YAl$); $Na(Fe,Mg)Al_{-1}$.



Obr. 7. Diagram uvitovej substitúcie (${}^XCa + {}^YFe + {}^YMg$) vs. (${}^XNa + {}^YAl$); $AlNa(Mg,Fe)_{-1}Ca_{-1}$.

Fig. 7. Plot of uvite substitution (${}^XCa + {}^YFe + {}^YMg$) vs. (${}^XNa + {}^YAl$); $AlNa(Mg,Fe)_{-1}Ca_{-1}$.

sa vyskytujú aj živce, ktoré sú sericitizované. Muskovit tvorí väčšie šupinky rozptýlené v kremeni aj medzi zrnami turmalínu. Vyskytujú sa tu aj oxidy Ti.

Vzorka Bac-27 je masívny jemnozrnný turmalinit čiernej farby. Turmalín má výrazný zeleno-hnedý pleochroizmus a výraznú optickú, ako aj chemickú (obr. 2B) zonalitu.

Z akcesórií sú prítomné oxidy Fe a Ti (ilmenit a rutil), zirkón a monazit.

Vo vzorke Bac-41 tvorí turmalín jemnozrnný, výrazne kataklastický agregát vo fylitoch spolu s kremeňom. Turmalín má zeleno-hnedý pleochroizmus a výraznú optickú zonalitu (obr. 2C). Chemická zonalita je miestami

Tab. 3
 Repräsentativne elektrónové mikroanalýzy albitu (v hm. %, prepočítané na 8 aniónov na vzorcovú jednotku)
 Representative electron microanalyses of albite (in wt.%, recalculated for 8 anions per formula unit)

	TB-2 ab 1	TB-2 ab 2
SiO ₂	68,41	68,48
Al ₂ O ₃	19,68	20,10
FeO	0,15	0,09
MgO	0,00	0,00
CaO	0,06	0,20
Na ₂ O	11,46	11,45
K ₂ O	0,07	0,07
Suma	99,82	100,39
Si ⁴⁺	2,992	2,979
Al ^{3+T}	1,014	1,030
Fe ²⁺	0,005	0,003
Mg ²⁺	0,000	0,000
Ca ²⁺	0,003	0,009
Na ⁺	0,971	0,965
K ⁺	0,004	0,004

oscilačná. Spolu s ním vystupuje muskovit, živce (albit), chlority a akcesorický zirkón a monazit (obr. 2D).

Vzorka Bac-42 je kryštalický agregát turmalínu s veľkosťou zŕn do 4 mm. Agregát je zložený zo zŕn turmalínu a kremeňa, ktoré sú usporiadané chaoticky. Vystupuje tu aj muskovit. Jemnozrnný turmalín je zelenej až hnedej farby, s výrazným pleochroizmom. Niektoré zrná turmalínu sú zonálne (okraj je zelený a stred je hnedý). Živce sú miestami sericitizované. Jemnozrnný kremeň je tlakovo postihnutý – undulózne zháša. Miestami sa vyskytujú aj väčšie šupinky muskovitu. Z rudných minerálov sa vyskytujú oxidy Ti.

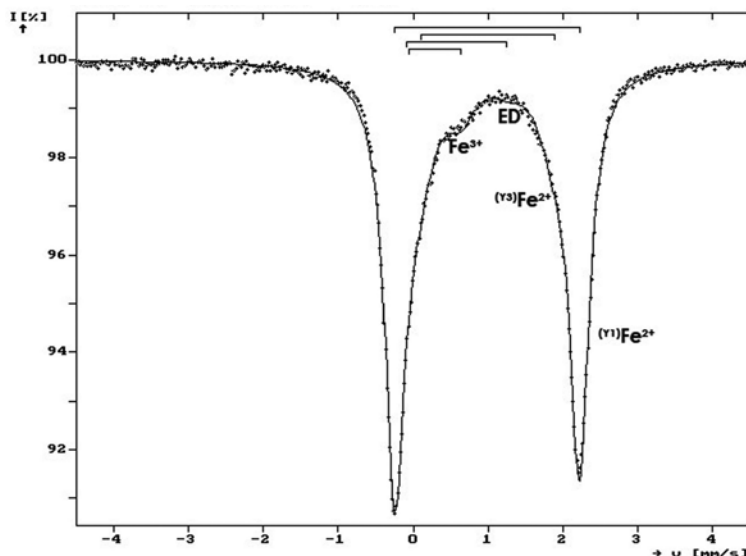
Vzorka Bac-82 je jemnozrnná hornina, v ktorej sa dá makroskopicky pozorovať iba kremeň. Do kremeňa vnikajú žilky turmalínu s veľkosťou do niekoľko mm. Veľmi drobnozrnný turmalín je hnedej a zelenej farby. Je rozptýlený v podobe jednotlivých zŕniok alebo jemných pásov v jemnozrnnom kremeň. V agregáte zŕn kremeňa sa vyskytujú aj šupinky muskovitu. Aj tu sa vyskytujú oxidy Ti a pyrit.

Minerály turmalínovej skupiny

Turmalíny z turmalinitov z okolia Bacúcha a Beňuša sa chemickým zložením zaraďujú do série skoryl-dravit, pričom variabilný pomer vakancií v pozícii X posúva zloženie MTS v trende skoryl-foitit, resp. dravit-magneziofoitit (tab. 1, obr. 3). Turmalíny v študovaných vzorkách majú väčšinou jednoduchý vývoj, len vo vzorke Bac-27 možno pozorovať dve generácie – horečnatejší dravit a železnatejší prechodný dravit-skoryl (obr. 4). Dve generácie turmalínu vystupujú aj vo vzorke TB-2, tie sa však líšia pomerom vakancií – starší, vakantnejší skoryl tvorí jadrá a mladší, nižšie vakantný dravit okraj kryštálov (obr. 4). Obsah vakancií generálne stúpa so zvyšujúcim sa pomerom Fe/(Fe + Mg). Tento trend sa prejavuje vo všetkých vzorkách, každá z dvoch generácií MTS vo vzorke Bac-27 sleduje tento trend samostatne (obr. 3). Pri stúpaní obsahu Al alkálievo deficitný trend miestami prechádza do protónovo deficitného trendu (vzorka Bac-21 – obr. 5). Zmenu obsahu Al kontroluje najmä foititová substitúcia $Al \square Na_{-1}(Fe, Mg)_{-1}$, ktorej korelácia sa zvyšuje pri stúpaní obsahu Al (obr. 6). Uvitová substitúcia $(Fe, Mg)Ca(AlNa)_{-1}$ sa výraznejšie prejavuje len vo vzorke Bac-27 (obr. 7). Naznačenú dehydrogenáciu hydroxylovej skupiny pomocou protónovo deficitného trendu $R^{3+}O(R^{2+}OH)_{-1}$ (obr. 5) umožňuje spomínané stúpanie obsahu Al, ale čiastočne môže byť dôsledkom vplyvu buergeritovej substitúcie $Fe^{3+}O(Fe^{2+}OH)_{-1}$. Jej čiastočný vplyv potvrdzujú výsledky Mössbauerovej spektroskopie, podľa ktorých 9,6 % Fe vo vzorke TB-2 je trojmocného a 2,8 % Fe sa nachádza v prechodnom stave $Fe^{2+/3+}$ s delokalizovaným valenčným elektrónom (obr. 8, tab. 2).

Ostatné minerály

Medzi ďalšie minerály v turmalinitoch v asociácii s turmalínom a kremeňom patria silikáty, najmä živce, sludy (analyzované pomocou WDS) a chlority (identifikované prostredníctvom EDAX). Živce majú zloženie čistého albitu ($X_{An} < 0,01$). Sluda zodpovedá muskovitu obohatenému



Obr. 8. Mössbauerovo spektrum vzorky TB2.

Fig. 8. The Mössbauer spectra of sample TB2.

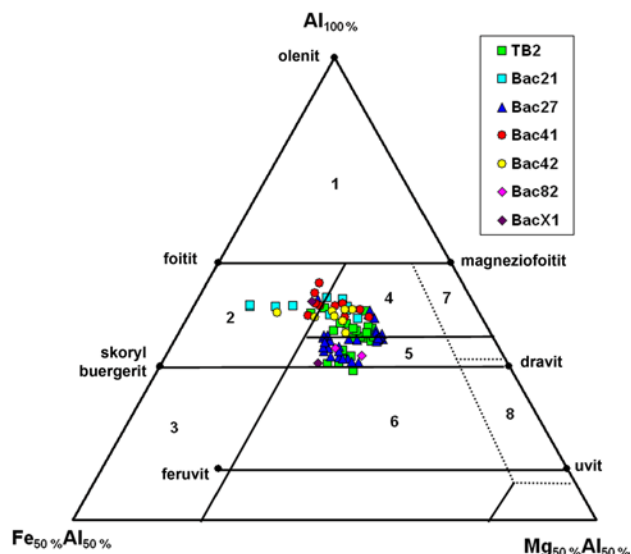
Tab. 4

Reprezentatívne elektrónové mikroanalýzy muskovitu (v hm. %, prepočítané na 11 aniónov na vzorcovú jednotku)
Representative electron microanalyses of muscovite (in wt. %, recalculated for 11 anions per formula unit)

	TB-2 Mc1	TB-2 Mc2
SiO ₂	50,61	48,66
TiO ₂	0,35	0,45
Al ₂ O ₃	30,30	32,68
Cr ₂ O ₃	0,03	0,02
FeO	3,67	2,82
MnO	0,04	0,00
MgO	2,12	1,61
NiO	0,05	0,00
CaO	0,05	0,01
Na ₂ O	0,18	0,21
K ₂ O	9,27	9,90
H ₂ O*	4,11	4,09
F	0,08	0,00
Cl	0,01	0,00
Suma	100,86	100,47
O = F	-0,04	0,00
O = Cl	-0,01	0,00
Suma	100,81	100,46
Si ⁴⁺	3,318	3,203
Al ^{3+T}	0,682	0,797
T-sum.	4,000	4,000
Ti ⁴⁺	0,018	0,022
Al ^{3+M}	1,659	1,739
Cr ³⁺	0,002	0,001
Fe ²⁺	0,201	0,155
Mn ²⁺	0,002	0,000
Mg ²⁺	0,207	0,158
Ni ²⁺	0,003	0,000
M-sum.	2,091	2,076
Ca ²⁺	0,003	0,001
Na ⁺	0,023	0,027
K ⁺	0,775	0,831
□	0,199	0,141
l-sum.	0,801	0,859
F ⁻	0,017	0,000
Cl ⁻	0,001	0,000
OH ⁻	1,982	2,000

o Fe a Mg s pomerom $M^{Al}/M^{(Al + Fe + Mg)}$ medzi 0,80 až 0,85 a o Si, čo signalizuje prítomnosť seladonitového komponentu (tab. 4).

Z akcesorických minerálov sú dominantné najmä oxidy Ti a Fe-Ti oxidy (najmä rutil a ilmenit), ktoré boli identifikované pomocou EDAX, a monazit. Akcesórie bývajú uzatvorené v kremeň aj v turmalíne. Monazit vo vzorke Bac-41 (obr. 2D, tab. 5) má pomer REE – Ce > La > Nd. Zvýšený obsah Th signalizuje jednak vplyv brabantitovej [CaTh(REE)₂], jednak huttonitovej substitúcie [ThSi(REEP)₋₁]. Zirkón vo vzorke TB-2 (tab. 6) je nezonálny a má nízky obsah Hf. Oproti LREE je obohatený o HREE a Y. Ťažké prvky vzácnych zemín vstupujú do štruktúry zirkónu prostredníctvom xenotímovej substitúcie HREEP(ZrSi)₋₁.



Obr. 9. Ternárny diagram Al – Fe – Mg. Katióny sú udané sumárne v *apfu*. Jednotlivé polia reprezentujú: 1 – granitické pegmatity a aplity bohaté na Li; 2 – granity, s nimi asociované pegmatity a aplity chudobné na Li; 3 – kremenno-turmalinické horniny bohaté na Fe³⁺; 4 – metapelity koexistujúce s Al-saturačnou fázou; 5 – metapelity nekoexistujúce s Al-saturačnou fázou; 6 – kremenno-turmalinické horniny bohaté na Fe³⁺; 7 – nízko vápenaté metaultramafity, metasedimenty bohaté na Cr a V; 8 – metakarbonáty a metapyroxenity (upravené podľa Henryho a Guidottiho, 1985).

Fig. 9. Ternary plot Al – Fe – Mg (in molecular proportions). The fields are representing distinct rock types: 1 – Li-rich granitoid pegmatites and aplites; 2 – Li-poor granitoids and their associated pegmatites and aplites; 3 – Fe³⁺-rich quartz-tourmaline rocks (hydrothermally altered granites); 4 – metapelites and metapsammities coexisting with an Al-saturating phase; 5 – metapelites and metapsammities not coexisting with an Al-saturating phase; 6 – Fe³⁺-rich quartz-tourmaline rocks, calc-silicate rocks, and metapelites; 7 – low-Ca metaultramafics and Cr-, V-rich metasediments; 8 – metacarbonates and metapyroxenites (after Henry and Guidotti, 1985, modified).

Diskusia

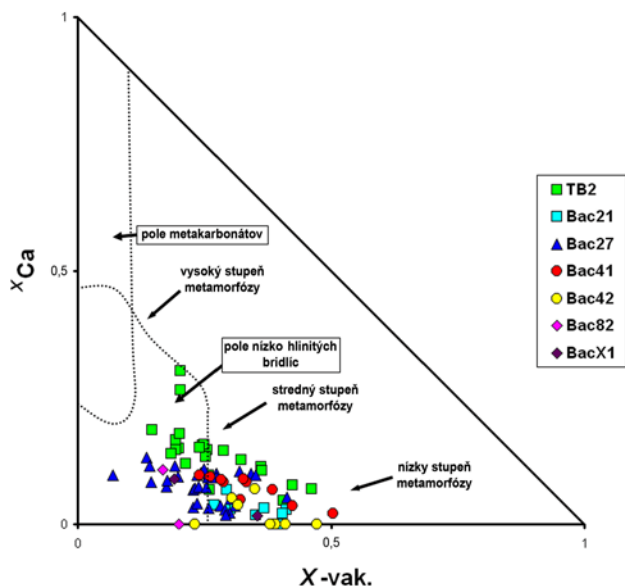
Typická minerálna asociácia pre turmalinické horniny je kremeň + turmalín ± muskovit ± chlority + akcesorické minerály zirkón, rutil, ilmenit a monazit (Slack, 1996). Turmalinity z Bacúcha zodpovedajú tejto asociácii, rovnako ako ostatné *in situ* výskyt v Smolníku (Ilavský, 1959) a Zlatej Idke (Chovan et al., 2003). Oproti Zlatej Idke, kde bol opísaný aj uvit a variety skorylu a dravitu obohatené o fluór (Bačík, 2006), je však zloženie turmalínu menej variabilné. Redepónované turmalinity z lúžňanského súvrstvia a bradlového pásma majú oproti bacúšskym turmalinitom jednoduchšie minerálne zloženie (kremeň + turmalín + akcesórie), ale výnimočné zloženie turmalínu s povondraitom, nízko hlinitými varietami skorylu a dravitu, ale aj foititom (Bačík a Uher, 2007; Bačík et al., 2008).

Turmalinity ako súčasť komplexu Jánovho grúňa v kráľovoholskej časti Nízkych Tatier sú pravdepodobne geneticky späté s prítomnými produktmi vulkanizmu so zvýšeným obsahom bóru usadenými vo vodnom prostredí, pôvodne posudzovanými ako staropaleozoické (Miko

Tab. 5

Reprezentatívne elektrónové mikroanalýzy monazitu (v hm. %, prepočítané na 4 anióny na vzorcovú jednotku)
Representative electron microanalyses of monazite (in wt.%, recalculated for 4 anions per formula unit)

	Bac-41-1	Bac-41-2	Bac-41-3	Bac-41-4		Bac-41-1	Bac-41-2	Bac-41-3	Bac-41-4
SO ₃	0,11	0,02	0,03	0,01	S ⁶⁺	0,00	0,00	0,00	0,00
P ₂ O ₅	29,65	29,59	30,16	30,19	P ⁵⁺	1,01	1,00	1,01	1,02
As ₂ O ₅	0,17	0,16	0,20	0,11	As ⁵⁺	0,00	0,00	0,00	0,00
SiO ₂	0,41	0,63	0,49	0,26	Si ⁴⁺	0,02	0,03	0,02	0,01
ThO ₂	2,12	6,61	4,97	2,95	Th ⁴⁺	0,02	0,06	0,04	0,03
UO ₂	0,00	0,18	0,33	0,42	U ⁴⁺	0,00	0,00	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	0,02	0,02	0,00	0,00	Al ³⁺	0,00	0,00	0,00	0,00
Y ₂ O ₃	0,63	0,72	1,70	1,26	Y ³⁺	0,01	0,02	0,04	0,03
La ₂ O ₃	14,45	15,03	13,51	15,37	La ³⁺	0,21	0,22	0,20	0,23
Ce ₂ O ₃	30,02	28,89	27,47	29,32	Ce ³⁺	0,44	0,42	0,40	0,43
Pr ₂ O ₃	3,60	3,07	3,04	3,29	Pr ³⁺	0,05	0,04	0,04	0,05
Nd ₂ O ₃	13,28	11,07	12,15	12,05	Nd ³⁺	0,19	0,16	0,17	0,17
Sm ₂ O ₃	1,21	0,52	0,95	0,81	Sm ³⁺	0,02	0,01	0,01	0,01
Eu ₂ O ₃	0,28	0,24	0,29	0,12	Eu ³⁺	0,00	0,00	0,00	0,00
Gd ₂ O ₃	1,09	0,64	1,25	1,03	Gd ³⁺	0,01	0,01	0,02	0,01
Tb ₂ O ₃	0,13	0,08	0,17	0,10	Tb ³⁺	0,00	0,00	0,00	0,00
Dy ₂ O ₃	0,39	0,40	0,83	0,73	Dy ³⁺	0,01	0,01	0,01	0,01
Ho ₂ O ₃	0,00	0,01	0,09	0,00	Ho ³⁺	0,00	0,00	0,00	0,00
Er ₂ O ₃	0,57	0,35	0,64	0,19	Er ³⁺	0,01	0,00	0,01	0,00
Tm ₂ O ₃	0,19	0,22	0,26	0,17	Tm ³⁺	0,00	0,00	0,00	0,00
Yb ₂ O ₃	0,14	0,16	0,19	0,19	Yb ³⁺	0,00	0,00	0,00	0,00
Lu ₂ O ₃	0,20	0,00	0,07	0,02	Lu ³⁺	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	0,44	1,01	0,86	0,76	Ca ²⁺	0,02	0,04	0,04	0,03
FeO	0,22	0,29	0,11	0,08	Fe ²⁺	0,01	0,01	0,00	0,00
PbO	0,00	0,08	0,09	0,07	Pb ²⁺	0,00	0,00	0,00	0,00
F	0,04	0,01	0,03	0,01	Total	2,04	2,04	2,04	2,04
Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	A	1,01	1,01	1,00	1,01
O = F	-0,23	-0,23	-0,23	-0,23	B	1,03	1,03	1,04	1,03
O = Cl	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	X _{brb}	0,04	0,09	0,07	0,06
Suma	99,13	99,76	99,63	99,29	X _{hutt}	0,00	0,02	0,01	0,00



Obr. 10. Diagram X_{\square} vs. X_{Ca} s polami pre jednotlivé genetické typy metamorfných turmalínov vznikajúce pri rôznych P-T podmienkach (podľa Henryho a Dutrowa, 1996).

Fig. 10. Plot X_{\square} vs. X_{Ca} with fields for several genetic types of metamorphic tourmalines formed at different P-T conditions (after Henry and Dutrow, 1996).

a Hovorka, 1978). Komplex Jánovho grúňa následne postihla alpínska tektonicko-metamorfná remobilizácia (Miko a Korikovskij, 1993), ktorá mohla spôsobiť mobilizáciu bóru a kryštalizáciu turmalínu. Petrogenéza turmalinitov môže byť teda ovplyvnená dvoma procesmi – primárnym, vulkanicko-sedimentárnym procesom a následnou metamorfózou, pri ktorej vznikol turmalín. Zdroj bóru sa viaže práve na vulkanicko-sedimentárne procesy, pri ktorých sa mohol koncentrovať vo felzických vulkanitoch alebo v klastických sedimentoch (Slack, 1996). Na vulkanicko-sedimentárny pôvod turmalinitov poukazujú aj relatívne redukčné podmienky typické pre tieto procesy (Slack, 1996), ktoré signalizuje nízky obsah Fe^{3+} v turmalíne.

Genetické podmienky vzniku turmalinitov z okolia Bacúcha a Beňuša sa môžu objasniť prostredníctvom kryštalochémie MTS. Turmalíny z turmalinitov sa podľa zloženia zaraďujú do skupiny Fe-Mg turmalínov spadajúcej do štvoruholníka skoryl – dravit – foitit – magneziofoitit (obr. 9). Zložením zodpovedajú turmalínu z metapelitov koexistujúcich či nekoexistujúcich s Al-saturačnou fázou (Henry a Guidotti, 1985). Toto zloženie je typické aj pre väčšinu turmalinitov asociovaných s vulkanicko-exhalačnými ložiskami (Hellingwerf et al., 1994; Deb et al., 1997; Frietsch et al., 1997). Turmalinity z takýchto ložísk sú obvykle bohaté na Mg (Slack, 1996). Podľa diagramu X_{\square} vs. X_{Ca} (obr. 10; Henry a Dutrow, 1996) vychádza, že

Tab. 6

Reprezentatívne elektrónové mikroanalýzy zirkónu (v hm. %, prepočítané na 4 anióny na vzorcovú jednotku)
Representative electron microanalyses of zircon (in wt.%, recalculated for 4 anions per formula unit)

	TB-2 Zr1/1	TB-2 Zr1/2	TB-2 Zr2
P ₂ O ₅	0,24	0,22	0,08
SiO ₂	32,84	32,73	33,05
UO ₂	0,02	0,00	0,06
ThO ₂	0,00	0,04	0,00
ZrO ₂	65,97	65,25	66,28
HfO ₂	1,54	1,05	0,75
Y ₂ O ₃	0,24	0,24	0,09
La ₂ O ₃	0,00	0,00	0,04
Ce ₂ O ₃	0,00	0,00	0,06
Pr ₂ O ₃	0,00	0,06	0,10
Nd ₂ O ₃	0,00	0,01	0,03
Sm ₂ O ₃	0,21	0,21	0,00
Er ₂ O ₃	0,09	0,00	0,00
Yb ₂ O ₃	0,23	0,13	0,24
CaO	0,00	0,03	0,00
Suma	101,37	99,95	100,78
P ⁵⁺	0,006	0,006	0,002
Si ⁴⁺	0,997	1,003	1,004
U ⁴⁺	0,000	0,000	0,000
Th ⁴⁺	0,000	0,000	0,000
Zr ⁴⁺	0,976	0,975	0,982
Hf ⁴⁺	0,013	0,009	0,007
Y ³⁺	0,004	0,004	0,002
La ³⁺	0,000	0,000	0,001
Ce ³⁺	0,000	0,000	0,001
Pr ³⁺	0,000	0,001	0,001
Nd ³⁺	0,000	0,000	0,000
Sm ³⁺	0,002	0,002	0,000
Er ³⁺	0,001	0,000	0,000
Yb ³⁺	0,002	0,001	0,002
Ca ²⁺	0,000	0,001	0,000
Suma	2,001	2,002	2,001

väčšina turmalinitov z Bacúcha vznikla v podmienkach nízko- až strednoteploj metamorfózy. Teplota vzniku turmalínu na sedimentárno-exhalačnom Pb-Zn-Ag ložisku Sullivan (Kanada) však bola stanovená pomocou izotopov B na maximálne 350 °C (Jiang et al., 1999). To zodpovedá priemernej teplote recentných podmorských hydrotermálnych fluíd (Vishwakarma, 1996). Môže to signalizovať následnú metamorfnú remobilizáciu bóru za vzniku polôh s vysokým obsahom turmalínu ako dôsledok alpinskej tektonicko-metamorfnéj reaktivácie komplexu Jánovho grúňa (Miko a Korikovskij, 1993). Prítomnosť albitu a tiež zloženie muskovitu obohateného o Fe a Mg je typické pre metamorfné horniny (Tischendorf et al., 2007).

Zloženie turmalínov z lokality Biela skala (TB-2, Bac-21) s trendom foitit-dravit (stred-okraj) poukazuje na prográdny vývoj metamorfózy. Pre magmatogénne turmalíny je typická skôr absencia zonality (London, 1996), prípadne vývoj zonality v trende skoryl-foitit (Broska et al., 1999). Prográdny vývoj dokumentuje aj pomer ^XCa a ^X□ – nárast obsahu Ca a pokles ^X□ pri zvyšujúcom sa stupni metamorfózy je

dobrym indikátorom metamorfných podmienok (obr. 10). Turmalíny z Bacúcha majú pomer ^XCa a ^X□ zodpovedajúci nízkemu až strednému stupňu metamorfózy. Turmalíny z Bielej skaly, najmä vzorka TB2 a od stredú k okraju, zaznamenávajú celý proces metamorfózy s plynulým prechodom od takmer foititických jadier [vysoký obsah ^X□ a vyšší pomer Fe/(Fe + Mg)] až po dravitové okraje [klesajúci pomer Fe/(Fe + Mg) a stúpajúci obsah Ca oproti znižujúcemu sa pomeru vakancií].

Podakovanie. Práca vznikla s podporou projektu APVV – VVCE-0033-07 SOLIPHA. Autori ďakujú Patrikovi Konečnému, Danielovi Ozdínovi a Ivanovi Holickému za analytické práce na EMPA a Ignácovi Tóthovi za Mössbauerovu spektroskopiu. Autori zároveň ďakujú editorovi čísla Danielovi Ozdínovi a recenzentom Igorovi Broskovi a Pavlovi Uherovi za podnetné pripomienky, ktoré zvýšili kvalitu tohto rukopisu.

Literatúra

- BAČÍK, P., 2006: Turmalinity Západných Karpát: chemické zloženie a genetické aspekty. Dizertačná práca. *Manuskript. Bratislava, archív PriF UK, 148 s.*
- BAČÍK, P. & UHER, P., 2007: Minerály turmalínovej skupiny z redeponovaných turmalinitov v spodnotriasových kremencoch tatrika: chemické zloženie a petrogenetický význam. *Miner. Slov. (Bratislava)*, 29, 185 – 196.
- BAČÍK, P., UHER, P., SÝKORA, M. & LIPKA, J., 2008: Low-Al tourmalines of the schorl-dravite – povondraite series in redeposited tourmalinites from the Western Carpathians, Slovakia. *Canad. Mineralogist (Ottawa)*, 46, 1 117 – 1 129.
- BIELY, A., BEŇUŠKA, P., BEZÁK, V., BUJNOVSKÝ, A., HALOUZKA, R., IVANIČKA, J., KOHÚT, M., KLINEC, A., LUKÁČIK, E., MAGLAY, J., MIKO, O., PULEC, M., PUTIŠ, M. & VOZÁR, J., 1992: Geologická mapa Nízkych Tatier 1 : 50 000. *Bratislava, ŠGÚDŠ.*
- BRAND, R. A., 1997: Normos Mossbauer fitting program, verzia 1997, nepublikovaný.
- BROSKA, I., UHER, P. & SIMAN, P., 1999: Na sodík chudobný skoryl a foitit v spišsko-gemerských granitoch. *Miner. Slov. (Bratislava)*, 31, 507 – 512.
- DEB, M., TIWARY, A. & PALMER, M. R., 1997: Tourmaline in Proterozoic massive sulfide deposits from Rajasthan, India. *Mineralium Depos. (Berlin)*, 32, 94 – 99.
- FRIETSCH, R., TUISKU, P., MARTINSSON, O. & PERDAHL, J.-A., 1997: Early Proterozoic Cu-(Au) and Fe ore deposits associated with regional Na-Cl metasomatism in northern Fennoscandia. *Ore Geol. Rev.*, 12, 1 – 34.
- HELLINGWERF, R. H., GATEDAL, K., GALLAGHER, V. & BAKER, J. H., 1994: Tourmaline in the central Swedish ore district. *Mineralium Depos. (Berlin)*, 29, 189 – 205.
- HENRY, D. J. & GUIDOTTI, C. V., 1985: Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral: An example from the staurolite-grade metapelites of NW Maine. *Amer. Mineralogist (Washington)*, 70, 1 – 15.
- HENRY, D. J. & DUTROW, B. L., 1996: Metamorphic tourmaline and its petrologic applications. In: Grew, E. S. & Anowitz, L. M. (eds.): *Boron. Mineralogy, petrology and geochemistry. Rev. Miner.*, 33, *Miner. Soc. Amer.*, 503 – 557.
- CHOVAN, M., PRŠEK, J. & HURAIKOVÁ, M., 2000: Mineralógia rudných výskytov v Bacúchu. Čiastk. spr. *Manuskript. Bratislava, archív PriF UK, 84 s.*
- CHOVAN, M., MORAVANSKÝ, D., OZDÍN, D. & PRŠEK, J., 2003: Turmalíny – Zlatá Idka, mineralogická správa. *Manuskript. Bratislava, archív KMP PriF UK.*
- ILAVSKÝ, J., 1959: Geológia a metalogenéza okolia Smolníka v Spišsko-gemerskom rudohorí. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ.*

- JIANG, S.-Y., PALMER, M. R., SLACK, J. F. & SHAW, D. R., 1999: Boron isotope systematics of tourmaline formation in the Sullivan Pb-Zn-Ag deposit, British Columbia, Canada. *Chem. Geol. (Amsterdam)*, 158, 131 – 144.
- KLINEC, A., MIKO, O., LUKÁČIK, E., RAKÚS, M., VOZÁR, J., HANZEL, V. & PETRO, M., 1973: Geologický výskum veporidného kryštalinika, list Polomka 1 : 25 000. Čiastk. záver. spr. za rok 1971 – 1973. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ*, 97 s.
- KOBULSKÝ, J., KOVANIČOVÁ, L. & REPČIAK, M., 2000: Zlatá Idka – turmalínovce, vyhľadávací prieskum, stav k 31. 12. 2000. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ*, 97 s.
- KOTOV, A. B., MIKO, O., PUTIŠ, M., KORIKOVSKIJ, P., BEREZNAJA, N. G., KRÁL, J. & KRIST, E., 1996: U/Pb dating of zircons of petrogenetic acid metavolcanics and metasubvolcanics: A record of Permian-Triassic taphrogeny of the West-Carpathian basement. *Geol. Carpath. (Bratislava)*, 47 2, 73 – 79.
- LONDON, D., MORGAN, G. B. VI & WOLF, M. B., 1996: Boron in granitic rocks and their contact aureoles. In: Grew, E. S. & Anowitz, L. M. (eds.): *Boron. Mineralogy, petrology and geochemistry. Rev. Miner., 33, Miner. Soc. Amer.*, 299 – 330.
- MIŠÍK, M. & JABLONSKÝ, J., 1978: Spodnotriasové kremence a zlepenca Malých Karpát (rozbor valúnov, smery transportu, genéza). *Acta geol. geogr. Univ. Comen., Geol. (Bratislava)*, 33, 5 – 36.
- MIŠÍK, M. & JABLONSKÝ, J., 2000: Lower Triassic quartzites of the Western Carpathians: Source of clastics, transport directions. *Geol. Carpath. (Bratislava)*, 51, 251 – 264.
- PRŠEK, J. & CHOVAN, M., 2001: Hydrothermal carbonate and sulphide mineralization in the Late Paleozoic phyllites (Bacúch, Nízke Tatry Mts.). *Geolines (Praha)*, 13, 27 – 34.
- SLACK, J. F., 1996: Tourmaline associations with hydrothermal ore deposits. In: Grew, E. S. & Anowitz, L. M. (eds.): *Boron. Mineralogy, petrology and geochemistry. Rev. Miner., 33, Miner. Soc. Amer.*, 559 – 643.
- TISCHENDORF, G., FÖRSTER, H.-J., GOTTESMANN, B. & RIEDER M., 2007: True and brittle micas: Composition and solid-solution series. *Min. Mag. (London)*, 71, 3, 285 – 320.
- TRUMBULL, R. B. & CHAUSSIDON, M., 1999: Chemical and boron isotopic composition of magmatic and hydrothermal tourmalines from the Sinceni granite-pegmatite system in Swaziland. *Chem. Geol. (Amsterdam)*, 153, 125 – 137.
- VISHWAKARMA, R. K., 1996: 1.66-Ga-old metamorphosed Pb-Cu deposit in Sargipali (eastern India): Manifestation of tidal flat environment and sede-type genesis. *Precamb. Res. (Amsterdam)*, 77, 117 – 130.
- VOZÁROVÁ, A., 1979: Litofaciálna charakteristika permu v severozápadnej časti veporika. *Západ. Karpaty, Sér. Mineral. Petrogr. Geochém. Metalogen. (Bratislava)*, 6, 61 – 116.
- VOZÁROVÁ-MINAROVÍČOVÁ, A., 1966: O náleze valúnov turmalinických hornín v ľubietovskom perme. *Geol. Práce, Spr. (Bratislava)*, 40, 165 – 167.

Rukopis doručený 7.5. 2009

Revidovaná verzia doručená 2. 7. 2009

Rukopis akceptovaný red. radou 17.2. 2010

Tourmaline-rich rocks in the metamorphosed volcano-sedimentary rocks of the Jánov grúň Complex in the Bacúch area (Veporic Superunit, Western Carpathians)

The tourmaline-rich rocks occur in the Jánov grúň Complex near Bacúch and Beňuš villages in the Nízke Tatry Mountains. The Jánov grúň Complex is composed of Permian to Triassic metamorphosed sedimentary and volcanic rocks (Miko and Korikovskij, 1993). The occurrences of tourmaline-rich rocks form continuous belt trending NEN – WSW. They are connected with the acid to intermediate volcanic products (Miko and Hovorka, 1978).

Chemical composition of tourmaline in the tourmaline-rich rocks was studied with the electron microprobes (JEOL SUPERPROBE 733 and CAMECA SX-100 – both on the State Geological Institute of Dionýz Štúr) and Mössbauer spectroscopy (Department of Nuclear Physics and Technology in the Faculty of Electrical Engineering and Information Technology, Slovak University of Technology in Bratislava).

The tourmaline-rich rocks from Bacúch represent a few distinct types: quartz-tourmaline rocks with the aphanitic texture; breccias with fragments of volcano-sedimentary rocks in the aphanitic tourmaline-rich matrix; rocks with tourmaline in matrix and granoblastic aggregates of quartz; tourmaline-feldspar or tourmaline-quartz rocks with up to 5 mm long prismatic crystals of tourmaline (Miko and

Hovorka, 1978). Seven samples (TB-2, BacX-1, Bac-21, Bac-27, Bac-41, Bac-42, and Bac-82) of the tourmaline-rich rocks from the locality Bacúch were studied.

Tourmaline as well as quartz is the most abundant minerals in the tourmaline-rich rocks from Bacúch. It belongs to schorl-dravite series but it follows the schorl-foitite or dravite-magnesiofoitite trend with the increase of the X-site vacancies. Tourmalines in the most studied samples have very weak chemical zoning; more significant zoning was observed only in the sample Bac-27 (from the Mg-richer dravite in the centre to intermediate dravite/schorl in the rim) and TB2 (more X-vacant schorl in the centre and less X-vacant schorl in the rim of crystals). Generally, the proportion of the X-site vacancy increases with the higher Fe/(Fe + Mg) ratio. The increase of the X-site vacancy and the Al content are controlled by the foitite substitution – $\text{Al}\square\text{Na}_{-1}(\text{Fe,Mg})_{-1}$. The trend of the uvite substitution, $(\text{Fe,Mg})\text{Ca}(\text{AlNa})_{-1}$, was observed only in one sample (Bac-27). The deprotonization of tourmalines by the $\text{R}^{3+}\text{O}(\text{R}^{2+}\text{OH})_{-1}$ substitution may cause the increase of the Al content. However, buergerite substitution $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{Fe}^{2+}\text{OH})_{-1}$ may also have an influence on the deprotonization of tourmaline as suggested by

the Mössbauer spectroscopy data; 9.6 % of Fe in the TB2 sample is trivalent and 2.8 % of Fe has a dislocated electron, Fe is in transition state as $\text{Fe}^{2+/3+}$.

Minor and accessory minerals in the tourmaline-rich rocks from Bacúch are represented by the feldspar, mica, chlorite, Ti and Fe-Ti oxides (rutile, ilmenite), zircon, and monazite. Feldspar has the composition of almost pure albite ($X_{\text{An}} < 0.01$). Muscovite is enriched in celadonite component. Cerium is the most abundant REE in monazite; La and Nd have a lower content. The increase of Th in monazite suggests brabantite ($\text{CaTh}(\text{REE})_{-2}$), and huttonite ($\text{ThSi}(\text{REEP})_{-1}$) substitution. Zircon has no chemical zoning and low Hf content. However, it is enriched in HREE and Y owing xenotime substitution, $\text{HREEP}(\text{ZrSi})_{-1}$.

The origin of tourmaline-rich rocks from the localities Bacúch and Beňuš may be connected with volcanic

products and submarine sedimentary rocks of Permian to Triassic age, which were likely enriched in B. Boron was likely remobilized during the Alpine-age metamorphic event. The tourmaline from Bacúch has the composition typical for tourmalinites associated with the volcano-sedimentary deposits (e.g. Hellingwerf et al., 1994; Deb et al., 1997; Frietsch et al., 1997), which are usually enriched in Mg (Slack, 1996). The content of Ca and the proportion of X-site vacancies suggest the low to medium metamorphic grade, but the tourmalinites in the volcano-sedimentary deposits are formed at the temperature up to 350 °C (Jiang et al., 1999). It supports the hypothesis of the metamorphic remobilization of originally B-rich volcano-sedimentary rocks. Moreover, albite and muscovite coexisting with tourmaline have the composition, which is typical for the metamorphic origin of tourmalines.