

## Turmalín (magneziofoitit a dravit) v kremennej žile pri Limbachu (Malé Karpaty)

PAVEL UHER<sup>1</sup>, PETER BAČÍK<sup>2</sup> a DANIEL OZDÍN<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava; puher@fns.uniba.sk

<sup>2</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie, SOLIPHA, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava

<sup>3</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava

### Tourmaline (magnesianofoitite and dravite) in quartz vein near Limbach, Malé Karpaty Mts. (Slovakia)

Tourmaline of magnesianofoitite and dravite composition was identified by the EMPA and XRD analyses in quartz vein (or lens) in the Lower Paleozoic paragneisses of the Pezínok Group in the vicinity of Hercynian S-type granites near Limbach (the Malé Karpaty Mts., SW Slovakia). The dominant quartz associates with the tourmaline, albite, muscovite and chlorite (clinocllore). The tourmaline forms radial aggregates of acicular, up to 1 cm long dark brown to greyish-black crystals. The powder X-ray study of the tourmaline gave values of the lattice parameters between magnesianofoitite and dravite (in Å):  $a = 15.9387(5)$ ,  $c = 7.1636(4)$ ,  $V = 1576.0(1)$ . The crystals usually exhibit distinct internal optical and chemical zoning with magnesianofoitite centre and dravite-schorl rim. The magnesianofoitite centres display uniform composition with moderate X-site vacancy (0.55 – 0.59),  $Mg/(Mg + Fe) = 0.59 - 0.61$  and low Ti and Ca ( $\leq 0.05$  apfu). The dravite overgrowths show lower X-site vacancy (0.32 – 0.39), slightly higher  $Mg/(Mg + Fe)$  ratio (0.64), and elevated contents of Ti (0.08 – 0.09 apfu) and Ca (0.11 – 0.12 apfu). The dominant substitution mechanisms include  $\square AlNa_{-1}Mg_{-1}$  in magnesianofoitite,  $CaTiO_2Na_{-1}Al_{-1}(OH)_{-2}$ , and  $CaMgNa_{-1}Al_{-1}$  in dravite. Moreover, the lattice parameters indicate moderate Mg-Fe and Al disorder between Z- and Y-site position of tourmaline and the presence of  ${}^Z(Mg,Fe)Y(Fe,Mg)_{-1}$  as well as  ${}^ZAlY(Mg,Fe)YAlZ(Mg,Fe)_{-1}$  substitutions, whereas  ${}^YFeMg_{-1}$  substitution does not show any significant correlation. The tourmaline-bearing assemblage shows some analogy with the Alpine-vein type and it probably formed in the metamorphic-hydrothermal fluid regime type under the prograde P-T conditions. The source of boron is probably connected with the neighbouring metapelites or S-type granites.

**Key words:** magnesianofoitite, dravite, tourmaline, quartz vein, Limbach, the Malé Karpaty Mts., Slovak Republic

### Úvod

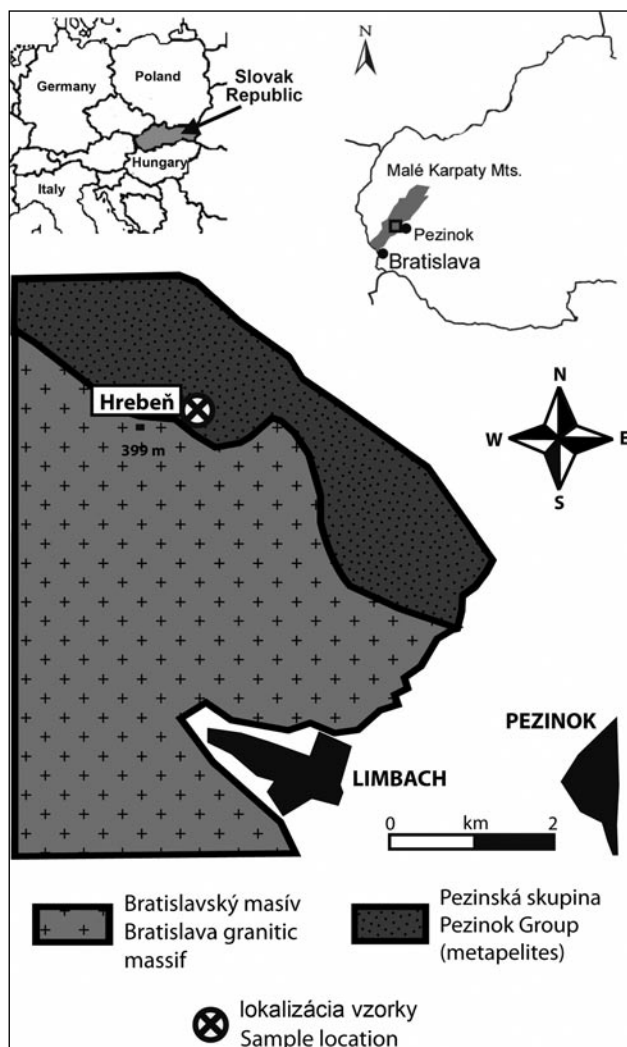
Minerály turmalínovej skupiny sú najrozšírenejšie fázy bóru v zemskej litosfére. V dôsledku relatívne nízkeho klarku B v litosfére, ako aj vrchnej časti kontinentálnej kôry (okolo 10 ppm) sa však minerály B a turmalínovej skupiny vyskytujú sice v najrôznejších horninových prostrediach, ale obvykle len v nízkej koncentrácii. Najrozšírenejšie turmalíny v prírode sú členy izomorfného radu skoryl – dravit, ostatné členy skupiny sa viažu na špecifické horninové prostredie (napr. granity, granitové pegmatity, vulkanické horniny, metapelity, metakarbonáty, metaevapority). Len nedávno boli v prírode definované aj turmalíny s deficitom v štruktúrnej pozícii X, ktoré obyčajne obsadzujú alkálie (Na, menej často Ca) – foitit a magneziofoitit (MacDonald et al., 1993; Hawthorne et al., 1999). Magneziofoitit  $\square(Mg_2Al)Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_3(OH)$  bol opísaný len z niekoľkých svetových lokalít v podobe samostatných kryštálov

alebo len zón v rámci zonálnych kryštálov s dravitovo-skorylovým, resp. foititovým zložením (napr. Hawthorne et al., 1999; Žáček a Vrána, 1999; Medaris et al., 2003; Baksheev a Kundryavtseva, 2004; Rosenberg a Foit, 2006).

Cieľom nášho príspevku je základná mineralogická charakteristika a náčrt genézy prvého výskytu kremennej žily s turmalínom s magneziofoititovým a dravitovým zložením v kryštaliniku Malých Karpát.

### Geologická charakteristika

Skúmaná lokalita sa nachádza v spodnopaleozoických pararulách pezinskej skupiny pezinsko-perneckého kryštalinického komplexu v blízkosti intruzívneho kontaktu bratislavského granitového masívu v tatrickej superjednotke Malých Karpát (centrálne Západné Karpaty). Bratislavský masív tvoria hercýnske peraluminózne granitoidy typu S, najmä biotitické až muskoviticko-biotitické granodiority,



**Obr. 1.** Geologická mapa okolia výskytu turmalínov pri Limbachu (Maheľ a Cambel, 1972; upravené).

**Fig. 1.** Geological sketch map of the tourmaline occurrence surrounding area near Limbach village (according to Maheľ and Cambel, 1972; modified).

monzogranity až leukokratné syenogranity s bohatým výskytom pegmatitov a aplitov (Cambel a Vilinovič, 1987; Petřík et al., 2001). Pezinská skupina tvorená najmä metapelitmi až metapsamitmi reprezentuje pôvodne pasívny kontinentálny okraj (Ivan et al., 2001; Putiš et al., 2004). Pôvodne sedimentárne horniny pezinskej skupiny boli regionálne metamorfované pravdepodobne počas vrchného devónu v podmienkach fácie zelených bridlíc (Korikovsky et al., 1984; Cambel et al., 1990). Vplyvom intrúzie bratislavského masívu bola pezinská skupina termálne metamorfovaná po staurolitovo-sillimanitovú zónu amfibolitovej fácie (Korikovsky et al., 1984). Alpínske tektonometamorfné procesy počas kriedy viedli k metamorfóze veľmi nízkeho stupňa v rámci kryštalinika a mezozoických obalových sekvencií obalu tatrika a okolitých jednotiek (Korikovsky et al., 1997).

## Metodika

Bodové elektrónové mikroanalýzy (EMPA) turmalínu a muskovitu vo výbruse boli vyhotovené vo vlnovo-disperznom móde (WDS) na prístroji CAMECA SX 100 v Štátnom geologickom ústave Dionýza Štúra v Bratislave za týchto podmienok: urýchľovacie napätie 15 kV, vzorkový prúd 20 nA, priemer elektrónového lúča 5 – 10  $\mu\text{m}$ . Pri meraní sa použili tieto štandardy: wollastonit (Si K $\alpha$ , Ca K $\alpha$ ), TiO<sub>2</sub> (Ti K $\alpha$ ), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al K $\alpha$ ), Cr (Cr K $\alpha$ ), fayalit (Fe K $\alpha$ ), rodonit (Mn K $\alpha$ ), Ni (Ni K $\alpha$ ), forsterit (Mg K $\alpha$ ), albit (Na K $\alpha$ ), ortoklas (K K $\alpha$ ), LiF (F K $\alpha$ ) a NaCl (Cl K $\alpha$ ). Analýzy sa normalizovali korekciou PAP.

Analýzy turmalínu sa prepočítali na 31 aniónov O + OH (27 O + 4 OH) a 3 atómy B pri zachovanej neutrálnej nábojovej bilancii, pričom obsah Li bol zanedbaný a všetko Fe sa počítalo ako Fe<sup>2+</sup>. Analýzy muskovitu sa prepočítali na 11 aniónov, všetko Fe sa počítalo ako Fe<sup>2+</sup>.

Obrázky v späťne rozptýlených elektrónoch sa vyhotovili pri urýchľovacom napätí 15 kV a vzorkovom prúde 20 až 80 nA na prístroji CAMECA SX 100 (ŠGÚDŠ Bratislava). Na zvýraznenie chemickej zonálnosti turmalínov sa obrázky v späťne rozptýlených elektrónoch farebne upravovali.

Prášková röntgenová difrakčná analýza sa vykonala v Laboratóriu röntgenovej difrakcie VVCE SOLIPHA (PriF UK v Bratislave) na prístroji BRUKER D8 Advance v geometrii Bragg-Brentano (konfigurácia Theta-2Theta) s Cu antikatódou ( $\lambda_{\alpha_1} = 1,54060 \text{ \AA}$ ), Ni K $\beta$  filtermi a detektorom LynxEye pri napätí 40 kV a prúde 40 mA. Krok zaznamenávania intenzity bol 0,01° 2 $\theta$  pri čase 5 s, meraný rozsah záznamu 4 – 65° 2 $\theta$ . Difrakčné záznamy sa spracovali pomocou programu Diffra<sup>plus</sup> EVA (Bruker, 2008). Mriežkové parametre turmalínu a albitu sa vypočítali pomocou programu UnitCell (Holland a Redfern, 1997).

## Výsledky

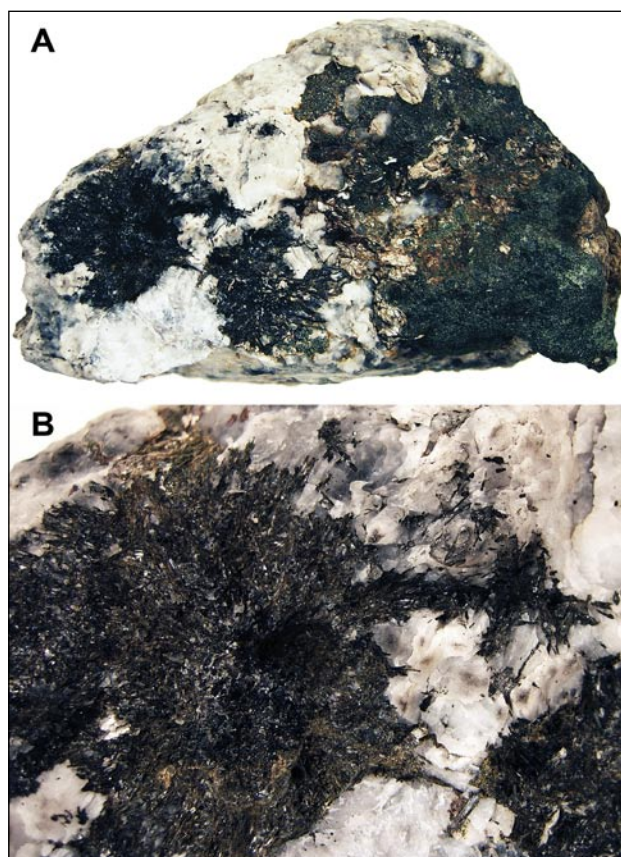
### Lokalizácia a petrografická charakteristika vzorky

Turmalínová mineralizácia sa zistila vo vzorke kremenného balvana s rozmermi približne 20 x 14 x 12 cm, nájdeného vo svahovej sutine v oblasti Slniečného údolia (doliny Limbašského potoka) v Malých Karpatoch. Geografická pozícia GPS miesta nálezu je takáto: N 48° 18,99' a E 17° 12,66', lokalita je situovaná 520 m vsv. od kóty Hrebeň (458,0 m n. m.) približne 3 km ssz. od obce Limbach (obr. 1). V oblasti nálezu sú početné výskyty celistvého kremeňa, ktoré selektívne vyvetrávajú v podobe žíl, resp. šošoviek alpského typu z okolitých biotitických svorových rúl až pararúl s granátom a staurolitom. Okrem týchto čisto kremenných žíl, lokálne s albitom, muskovitom a chloritom, sú tu aj početné apofýzy leukokratných aplitických granitov a žily granitových pegmatitov s hojným kremeňom, draselným živcom, albitom a hrubokryštalickým muskovitom. Približne 200 – 300 m južne od pruhu pararúl je situované hlavné teleso bratislavského granitového masívu v intruzívnej pozícii vo vzťahu k metamorfovaným horninám (obr. 1).

### Charakteristika turmalínu

Turmalín sa vo vzorke LIM-1T vyskytuje v asociácii s dominantným celistvým kremeňom, chloritom, muskovitom a albitom (obr. 2A). Vytvára radiálne agregáty (turmalínové slnká) s priemerom 3 – 4 cm pozostávajúce z dlhoprizmatických kryštálov s dĺžkou obvykle 2 – 10 mm a hrúbkou maximálne 1 mm (obr. 2B). Farba turmalínu je tmavohnedá až sivočierna. Tenšie kryštály turmalínu (hrúbka 30 – 70  $\mu\text{m}$ ) sú chemicky nezonálne, kým bežnejšie hrubšie kryštály (100 – 200  $\mu\text{m}$ ) majú rastovú chemickú zonalnosť s rozlíšiteľným jadrom a okrajovou zónou (obr. 3). V optickom polarizačnom mikroskope pri rovnobežných nikoloch sú jadrá kryštálov turmalínu bezfarebné, niekedy so svetlozeleným nádychom, okrajové zóny majú svetlohnedú farbu so slabým pleochroizmom. Tenšie nezonálne kryštály a jadrá hrubších kryštálov svojím zložením zodpovedajú magneziofoititu – turmalínu s prevahou vakancií v pozícii X ( $x_{\square} = 0,51 - 0,59 \text{ apfu}$ ) a deficitom Na (0,37 – 0,43  $\text{apfu}$ ) a Ca (0,03 – 0,06  $\text{apfu}$ ), ako aj prevahou Mg > Fe (tab. 1, obr. 4, 5). Okrajové zóny kryštálov zodpovedajú alkalickému turmalínu s dravitovým zložením, ktorý je bohatší o Na (0,51 až 0,62  $\text{apfu}$ ) aj Ca (0,09 – 0,15  $\text{apfu}$ ) (tab. 1, obr. 4, 5). Obsah Al pozitívne koreluje s obsahom vakancií v pozícii X, pričom turmalín sleduje trend magneziofoitit – dravit (obr. 6A). Tento trend signalizuje vplyv magneziofoititovej substitúcie  $\square\text{Al}(\text{NaMg})_{-1}$  (obr. 6B). Z nízkej korelácie substitúcie  $\text{FeMg}_{-1}$  (obr. 6C) vyplýva, že táto substitúcia nemá výraznejší vplyv na obsah Fe a Mg, ktorý sa v jadre ani v okraji výraznejšie nemení, s výnimkou poslednej analýzy okrajovej zóny (LIM-1T12), ktorá má vyššiu koncentráciu Fe na úkor Al a možná je prítomnosť substitúcie  $\text{Fe}^{3+}\text{Al}_{-1}$  (tab. 1). Možno konštatovať pozitívnu koreláciu obsahu Ca a Ti medzi jadrom s nízkym obsahom a okrajom kryštálov so zvýšeným obsahom oboch katiónov (tab. 1). Spoločný vstup Ca a Ti je pravdepodobne kompenzovaný vstupom aniónu  $\text{O}^{2-}$  namiesto  $(\text{OH})^{-}$  v pozícii V alebo W podľa substitúcie  $\text{CaTiO}_2\text{Na}_{-1}\text{Al}_{-1}(\text{OH})_{-2}$  (obr. 6D). Zvýšený obsah Ca v dravite môže byť kompenzovaný aj substitúciou  $\text{CaMgNa}_{-1}\text{Al}_{-1}$  (obr. 6E). Obsah ostatných meraných katiónov (Cr, Mn, Ni, Zn, K), ako aj aniónov (F, Cl) je veľmi nízky, resp. nižší ako medza detekcie elektrónovej mikrosondy (tab. 1).

Vypočítané mriežkové parametre študovaného turmalínu na základe práškového rtg. difrakčného záznamu s hodnotami  $a = 15,938\ 7(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,163\ 6(4) \text{ \AA}$  a  $V = 1\ 576,04(10) \text{ \AA}^3$  (tab. 2, 3) a na základe porovnania s publikovanými údajmi zodpovedajú prechodnému zloženiu medzi dravitom a magneziofoititom. Získané a publikované mriežkové parametre vykazujú závislosť od obsahu jednotlivých katiónov. Pri stúpajúcom obsahu Fe stúpa mriežkový parameter  $a$  a zároveň klesá parameter  $c$ , pri zvyšujúcom sa podiele vakancií a Al sa oba parametre zmenšujú (obr. 7A). Turmalín z Limbachu má mriežkové parametre typické pre vysoko vakantné turmalíny. Jeho excentrickú pozíciu oproti dravitu a magneziofoititu spôsobuje pravdepodobne zvýšený obsah Fe, prípadne aj Ca a Ti. Korelácia obsahu Fe a mriežkového parametra  $a$  dokazuje, že parameter  $a$  je priamo úmerný obsahu Fe (obr. 7B). Naopak, foititový/magneziofoititový komponent



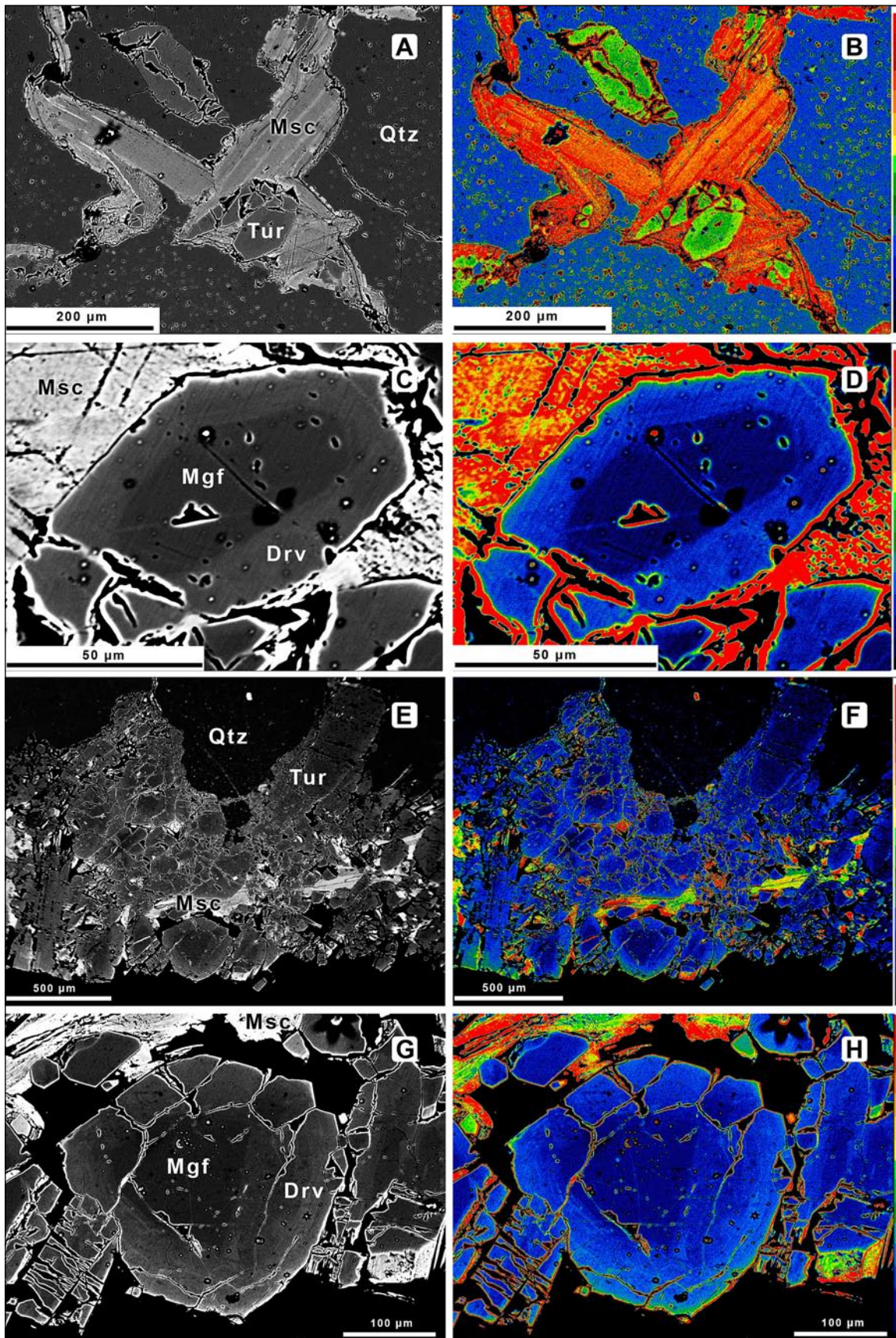
**Obr. 2.** Vzorka žily alpského typu s turmalínom z Limbachu: A – turmalín (čierny), kremeň (biely), muskovit (drobné kryštály v strede), klinochlór (sivozelený) a albit (béžový, pravá časť) na žile alpského typu z Limbachu, veľkosť vzorky asi 20 x 11 cm; B – agregáty sivočiernych prizmatických kryštálov turmalínu (magneziofoitit a dravit) v kremeň (biely) z lokality Limbach. Veľkosť vyobrazenej časti vzorky 5,5 x 4,3 cm.

**Fig. 2.** The sample of the Alpine-type vein with tourmaline from Limbach: A – part of the Alpine-type vein with tourmaline (black), quartz (white), muscovite (small crystals in the middle), clinocllore (greyish-green) and albite (beige, right part), size of the specimen is 20 x 11 cm; B – greyish-black aggregates of prismatic tourmaline (magneziofoitite, dravite) crystals in milky quartz from Limbach. Image size is 5.5 x 4.3 cm.

$x_{\square}\text{Al}$  a parameter  $a$  majú negatívnu koreláciu, pričom turmalín z Limbachu sleduje trend dravit – magneziofoitit, s miernym posunom k línii skoryl – foitit (obr. 7C).

Hodnoty štruktúrnych parametrov  $a$  a  $c$  umožnili vypočítať priemerné hodnoty dĺžky väzieb medzi katiónmi a kyslíkom v oktaédrických pozíciách Z a Y ( $\langle Z - \text{O} \rangle$ ,  $\langle Y - \text{O} \rangle$ ), ktoré sú funkciou miery obsadenia pozícií Z a Y katiónmi  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Al}^{3+}$  (Bosi a Lucchesi, 2004; Bosi, 2008). Na základe vypočítaných hodnôt možno v limbašskom turmalíne odhadnúť priemerné množstvo  ${}^2\text{Mg}$  na 0,46  $\text{apfu}$ ,  ${}^2\text{Al}$  na 5,41  $\text{apfu}$  a  ${}^3\text{Al}$  na 1,17  $\text{apfu}$  (tab. 4). Ak sa prvé dve hodnoty ( ${}^2\text{Mg}$  a  ${}^2\text{Al}$ ) dosadia do priemerného zloženia magneziofoititu a dravitu (vypočítaného z EMPA), pri dopočítaní hodnôt V, Cr a časti Fe do plne zaplnenej pozície Z (6,00  $\text{apfu}$ ) možno dostať zloženie s určitým priblížením k štruktúrnemu vzorcu magneziofoititu a dravitu





Tab. 1  
 Reprezentatívne analýzy magneziofoititu a dravitu z Limbachu (oxidy v hm. %)  
 Representative compositions of magnesiofoitite and dravite from Limbach (oxides in wt.%)

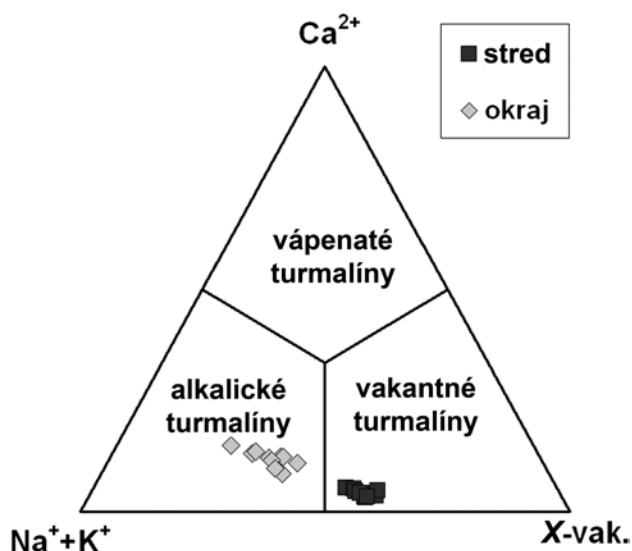
Minerál/Mineral Pozícia/Position Analýza č./Anal. #	Magneziofoitit-foitit stred kryštálu		Magneziofoitite-Foitite crystal center		Dravit-skoryl okraj kryštálu	Dravite-Schorl crystal rim	
	LIM-1T6	LIM-1T7	LIM-1T9	LIM-1T10	LIM-1T4	LIM-1T5	LIM-1T12
SiO <sub>2</sub>	37,59	37,16	37,28	37,65	36,84	37,11	36,51
TiO <sub>2</sub>	0,39	0,25	0,13	0,10	0,59	0,86	1,55
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,83	10,68	10,75	10,85	10,75	10,70	10,54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,87	34,39	34,93	35,42	34,07	32,54	30,57
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12	0,09	0,08	0,09	0,07	0,15	0,22
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
FeO	6,20	6,38	6,63	6,43	6,37	6,73	8,05
MnO	0,04	0,00	0,06	0,04	0,00	0,00	0,04
NiO	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ZnO	0,03	0,00	0,04	0,03	0,00	0,03	0,00
MgO	5,41	5,39	5,28	5,32	6,01	6,32	6,26
CaO	0,32	0,30	0,24	0,19	0,57	0,75	0,84
Na <sub>2</sub> O	1,38	1,31	1,29	1,27	1,75	1,85	1,92
H <sub>2</sub> O	3,73	3,69	3,71	3,74	3,71	3,69	3,64
Suma/Total	100,98	99,64	100,42	101,13	100,73	100,73	100,17
Vzorce normalizované na 31 (O, OH) a 3 atómy B Formulae based on 31 (O, OH) and 3 B atoms							
Si	6,035	6,047	6,025	6,030	5,959	6,026	6,021
Al T	0,000	0,000	0,000	0,000	0,041	0,000	0,000
B	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Ti	0,047	0,031	0,016	0,012	0,072	0,105	0,192
Al Z + Y	6,598	6,595	6,653	6,686	6,454	6,227	5,942
V	0,015	0,012	0,010	0,012	0,009	0,020	0,029
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004
Fe	0,832	0,868	0,896	0,861	0,862	0,914	1,110
Mn	0,005	0,000	0,008	0,005	0,000	0,000	0,006
Ni	0,009	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Zn	0,004	0,000	0,005	0,004	0,000	0,004	0,000
Mg	1,295	1,308	1,272	1,270	1,449	1,530	1,539
Suma/Sum Z + Y	8,805	8,814	8,860	8,850	8,846	8,800	8,822
Ca	0,055	0,052	0,042	0,033	0,099	0,130	0,148
Na	0,430	0,413	0,404	0,394	0,549	0,582	0,614
Suma/Sum X	0,485	0,465	0,446	0,427	0,648	0,712	0,762
X <sub>□</sub>	0,515	0,535	0,554	0,573	0,352	0,288	0,238
Suma kat./Sum cat.	18,325	18,326	18,331	18,307	18,453	18,538	18,605
Mg/(Mg + Fe)	0,609	0,601	0,587	0,596	0,627	0,626	0,581

(tab. 4). Relatívne dobrá zhoda priemerného sumárneho obsahu Al v pozíciách Z + Y (<sup>Z</sup>Al) vypočítaná z údajov EMPA (6,62 a 6,36 apfu) a z mriežkových parametrov a – c (6,58 apfu) umožňuje uvedený spôsob výpočtu štruktúrneho vzorca považovať za korektný. Určité rozdiely hodnôt <sup>Z</sup>Al, resp. <sup>Y</sup>Al, vypočítaných na základe údajov EMPA a XRD (0,04 apfu pre magneziofoitit, resp. 0,22 apfu pre dravit) sú zrejme dôsledkom nižšej korelácie medzi <Y – O>

a <sup>Y</sup>Al (Bosi a Lucchesi, 2004), vplyvu ostatných katiónov na štruktúrne parametre, ako aj chemickej nehomogenity turmalínu z Limbachu. Napriek tomu aj v takto prepočítaných priemerných štruktúrnych vzorcoch mierne prevláda Mg nad Fe v pozícii Y; <sup>Y</sup>[Mg/(Mg + Fe)] = 0,53, resp. 0,57 (tab. 4), takže turmalín z Limbachu možno na základe zloženia klasifikovať ako magneziofoitit (centrálne časti), resp. dravit (okrajové časti).

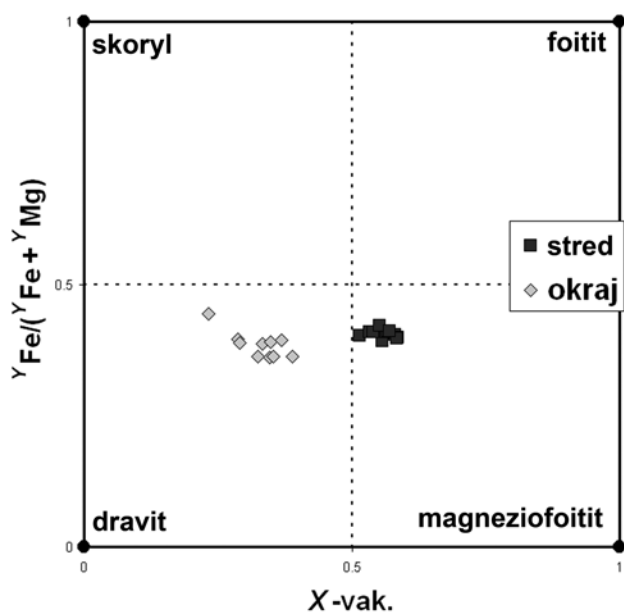
◀ **Obf. 3.** Snímky turmalínu z Limbachu v spätné rozptýlených elektrónoch (BSE) v čierno-bielej a farebnej škále: A, B – turmalín (Tur) v asociácii s muskovitom (Msc) a kremeňom (Qtz); C, D – detail kryštálu turmalínu s jadrom so zložením magneziofoititu (Mgf) a dravitovým (Drv) okrajom; E, F – agregát kryštálov turmalínu; G, H – detail kryštálu turmalínu.

**Fig. 3.** Back-scattered electrons (BSE) black-and-white and colour images of tourmalines from Limbach: A, B – tourmaline (Tur) in association with muscovite (Msc) and quartz (Qtz); C, D – detail of the tourmaline crystal with the magnesiofoitite centre (Mgf) and dravite (Drv) rim; E, F – aggregate of tourmaline crystals; G, H – detail of the tourmaline crystal.



Obr. 4. Ternárny klasifikačný diagram  $X_{Ca} - X_{(Na+K)} - X_{\square}$  (Hawthorne a Henry, 1999).

Fig. 4. Ternary classification  $X_{Ca} - X_{(Na+K)} - X_{\square}$  plot (Hawthorne and Henry, 1999).



Obr. 5. Klasifikačný diagram  $X_{\square}$  vs.  $Y_{Fe}/(Y_{Fe} + Y_{Mg})$ .

Fig. 5. Classification  $X_{\square}$  vs.  $Y_{Fe}/(Y_{Fe} + Y_{Mg})$  plot.

Tab. 2  
Práškový rtg. difrakčný záznam turmalínu z Limbachu  
Powder XRD pattern of tourmaline from Limbach

h	k	l	$d_{obs}$	l	$d_{calc.}^*$	$I_{calc.}^*$
1	0	1	6,355 67	65	6,366	60
0	2	1	4,971 24	47	4,984	30
3	0	0	4,599 22	33	4,602	10
2	1	1	4,217 04	64	4,211	90
2	2	0	3,984 49	100	3,969	100
0	1	2	3,466 92	85	3,47	60
4	1	0	3,012 32	35		
1	2	2	2,953 03	80	2,949	70
3	2	1	2,896 43	30		
0	5	1	2,576 03	100	2,567	100
2	3	2	2,372 55	29		
5	1	1	2,342 42	28	2,341	20
5	0	2	2,186 13	22		
4	3	1	2,163 78	22		
2	2	3	2,048 88	23		
1	5	2	2,038 27	43	2,037	50
1	6	1	2,019 91	18		
4	4	0	1,991 12	27		
3	4	2	1,917 19	30	1,913	40
2	7	1	1,641 21	20	1,657	20
5	5	0	1,594 63	23	1,587	30

\* – záznam podľa: Hawthorne et al., 1999/record after: Hawthorne et al., 1999

### Asociujúce minerály

Výrazne dominantný minerál študovanej paragenézy je masívny kremeň bielej až sivej farby. Ojedinele sa v ňom našla dutina s idiomorfne obmedzenými prizmatickými plochami kremeňa dlhými asi 1,5 cm.

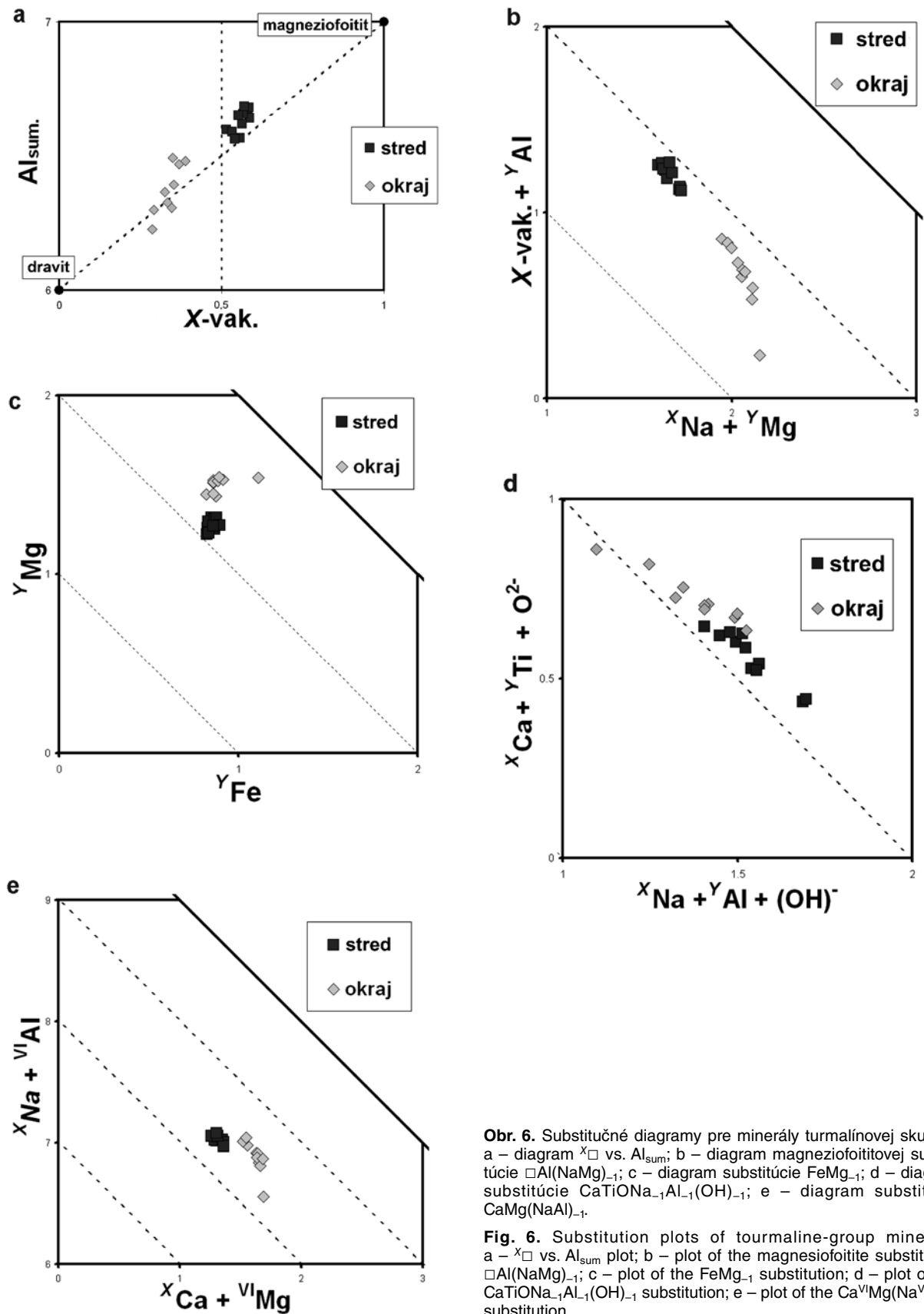
Albit tvorí sivobiele celistvé agregáty krémovobielej farby veľké až 7 cm, pričom navzájom prerastá s chloritom, kremeňom a muskovitom. Netvorí priamy kontakt s turmalínom. Albit bol identifikovaný pomocou rtg. difrakcie. Jeho mriežkové parametre  $a = 8,145 1(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,795 0(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,165 2(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 94,242 (4)^\circ$ ,  $\beta = 116,653 (4)^\circ$ ,  $\gamma = 87,737 (7)^\circ$ ,  $V = 665,54(5) \text{ \AA}^3$  sú v zhode s mriežkovými parametrami chemicky a štruktúrne ideálneho albitu (záznam PDF-4 č. 00-009-0466).

Chlorit vytvára jemnokryštalické šupinkovité agregáty veľké až 7 cm, ktoré pozostávajú z drobných (< 1 mm) tmavozelených tenkotabulkovitých kryštálov. Energiovodisperzné spektrum chloritu poukazuje na silnú dominanciu  $Mg > Fe$ . Potvrďuje to aj práškový rtg. difrakčný záznam, ktorý najlepšie zodpovedá klinochlóru.

Tab. 3

Porovnanie mriežkových parametrov turmalínu z Limbachu s publikovanými mriežkovými parametrami dravitu a magneziofoititu  
Comparison of lattice parameters of tourmaline from Limbach and published data

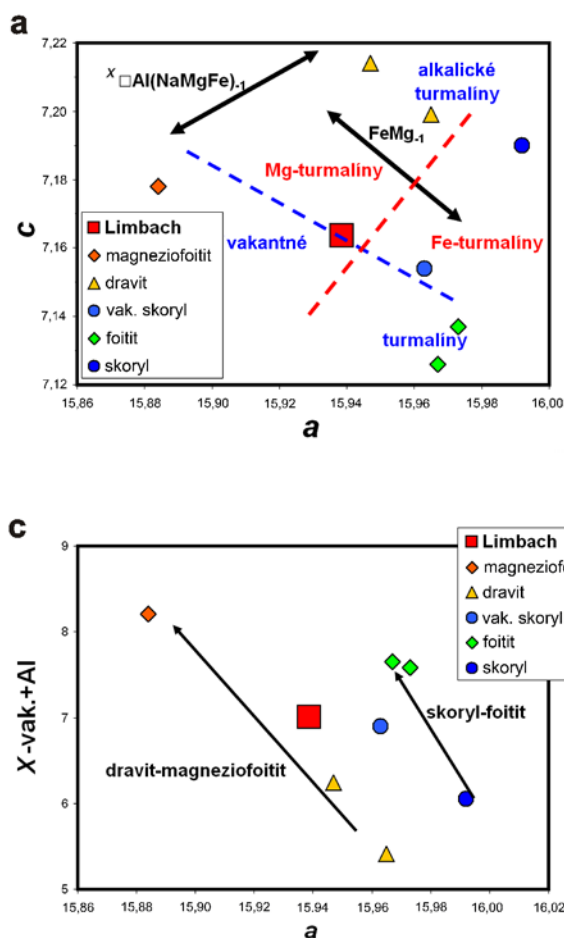
		$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
Dravit/magneziofoitit	Limbach	15,938 7(5)	7,163 6(4)	1 576,04(1 0)
Dravit	Hawthorne et al., 1993	15,947 (2)	7,214 (1)	1 589,0(6)
Magneziofoitit	Hawthorne et al., 1999	15,884 (4)	7,178 (3)	1 568,0(6)



**Obr. 6.** Substitučné diagramy pre minerály turmalínovej skupiny: a – diagram  $X_{\square}$  vs.  $Al_{sum}$ ; b – diagram magneziofoititovej substitúcie  $\square Al(NaMg)_{-1}$ ; c – diagram substitúcie  $FeMg_{-1}$ ; d – diagram substitúcie  $CaTiONa_{-1}Al_{-1}(OH)_{-1}$ ; e – diagram substitúcie  $CaMg(NaAl)_{-1}$ .

**Fig. 6.** Substitution plots of tourmaline-group minerals: a –  $X_{\square}$  vs.  $Al_{sum}$  plot; b – plot of the magnesiofoitite substitution  $\square Al(NaMg)_{-1}$ ; c – plot of the  $FeMg_{-1}$  substitution; d – plot of the  $CaTiONa_{-1}Al_{-1}(OH)_{-1}$  substitution; e – plot of the  $Ca^{VI}Mg(Na^{VI}Al)_{-1}$  substitution.





**Obr. 7.** Diagramy závislosti mriežkových parametrov a chemického zloženia turmalínu: a – diagram porovnávajúci mriežkové parametre  $c$  vs.  $a$  s empiricky vytýčenými poľami vakantných alkalických turmalínov obsahujúcich Fe a Mg; b – diagram Fe vs. mriežkový parameter  $c$ ; c – diagram  $X_{\text{vak}} + Al_{\text{tot}}$  vs. mriežkový parameter  $a$ . Použité porovnávacie údaje: magneziofoitit – Hawthorne et al., 1999; dravit – Hawthorne et al., 1993; Bloodaxe et al., 1999; skoryl – Fortier a Donnay, 1975; vakantný skoryl – Bloodaxe et al., 1999; foitit – MacDonald et al., 1993; Francis et al., 1999.

**Fig. 7.** Plots comparing the lattice parameters and chemical composition of tourmaline: a – plot comparing lattice parameters  $c$  vs.  $a$  with empirically placed fields for vacant, alkali, Fe- and Mg-bearing tourmalines; b – Fe vs. lattice parameter  $c$  plot; c –  $X_{\text{vak}} + Al_{\text{tot}}$  vs. lattice parameter  $c$  plot. Used published data: magneziofoitite – Hawthorne et al. (1999); dravite – Hawthorne et al. (1993); Bloodaxe et al. (1999); schorl – Fortier and Donnay (1975); vacant schorl – Bloodaxe et al. (1999); foitite – MacDonald et al. (1993); Francis et al. (1999).

Muskovit vytvára typické tenkolupeňovité kryštály (do 7 mm), ktoré navzájom prerastajú s klinochlórom. Agregáty muskovitu obrastajú turmalín a muskovit tiež tvorí žilky v kremeň a turmalíne. Priemerný kryštalochemický vzorec muskovitu na základe orientačných elektrónových mikroanalýz je  $(K_{0.76}Na_{0.16})(Al_{1.90}Fe^{2+}_{0.04}Mg_{0.06})\square_{1.00}(Si_{3.10}Al_{0.90})O_{10}(OH)_2$ , čo zodpovedá relatívne čistému muskovitu s mierne zvýšeným obsahom paragonitovej zložky.

## Diskusia

### Výpočet kryštalochemických vzorcov

Pri analýze minerálov turmalínovej skupiny pomocou EMPA v dôsledku nestanovenia ľahkých prvkov (H, Li, B, O), ako aj valentného stavu Fe dochádza pri akomkoľvek prepočte kryštalochemického vzorca k určitej idealizácii ich skutočného zloženia. Najčastejšími spôsobmi prepočtu turmalínov chudobných na Li, ktoré sa v súčasnosti používajú, je prepočet na 31 aniónov (napr. Dyar et al., 1998; Bloodaxe et al., 1999; Bosi a Lucchesi, 2004; Bosi, 2008) alebo prepočet na sumu 15 katiónov v pozícii  $T + Z + Y$  (napr. Dutrow et al., 1999; Henry et al., 2008). Prepočet na 15 katiónov má síce výhodu

v možnosti prepočtu OH a O v pozíciách  $V$  a  $W$ , no vo viacerých prípadoch nerealisticky zvyšuje obsah Si (viac ako 6,05 *apfu*). Preto sme použili prepočet na 31 aniónov, ktorý v študovaných turmalínoch na jednej strane znížil hodnoty Si (mierne zvýšené zrejme v dôsledku analytickej nepresnosti) na prijateľnú úroveň (5,95 – 6,05 *apfu*), na druhej strane však v našom prípade viedol k zníženým hodnotám katiónov v pozíciách  $Y$  (2,8 – 2,9, pri zaplnení pozície  $T$  a  $Z$ ; tab. 1). Otázka zaplnenia katiónov v pozícii  $Y$ , resp. možnosť vakancií v tejto oktaédrickej pozícii však nie je doteraz jednoznačne vyriešená. Aj keď publikované analýzy turmalínov vypočítané klasickou metódou (napr. Povondra, 1981) aj pomocou EMPA vo väčšine prípadov indikujú zaplnenie tejto pozície, teda dosahujú hodnoty blízke 3,00 *apfu*, viaceré výsledky, čiastočne podporené aj štruktúrnymi údajmi, naznačujú prítomnosť vakancií v pozícii  $Y$  s hodnotami 0,05 – 0,6 *apfu* (Bloodaxe et al., 1999; Keller et al., 1999; Pesquera et al., 1999; Ertl a Hughes, 2002; Schreyer et al., 2002; Ertl et al., 2006; Bosi, 2008). Hodnoty vypočítaných vakancií v pozícii  $Y$  v magneziofoitite a dravite z Limbachu sa pohybujú v intervale 0,14 – 0,20 *apfu* (tab. 1). Môžu byť spôsobené kombináciou analytickej nepresnosti, idealizácie zvoleného prepočtu aj skutočnej prítomnosti vakancií.



Tab. 4  
 Priemerné štruktúrne vzorce magneziofoititu a dravitu z Limbachu, vypočítané na základe údajov z EMPA a rtg. difrakcie  
 Mean structural formulae of magnesiofoitite and dravite from Limbach, based on EMPA and XRD data

Vzorce normalizované na 31 (O, OH) a 3 atómy B Formulae based on 31 (O, OH) and 3 B atoms		Vzorce normalizované na 31 (O, OH) a 3 atómy B Formulae based on 31 (O, OH) and 3 B atoms	
jadro/core	okraj/rim	jadro/core	okraj/rim
Si	6,037	0,046	0,113
Al T	0,000	0,411	0,559
B	3,000	0,457	0,672
		0,543	0,328
		Suma/Sum X	$x_{\square}$
V	0,012	18,323	18,513
Cr	0,001	6,619	6,364
Al Z*	5,405	0,867	0,886
Fe Z*	0,119	1,292	1,496
Mg Z*	0,463	0,463	0,463
Suma/Sum Z	6,000	0,598	0,628
		0,526	0,573
Ti	0,029		
Al Y	1,214		
Fe Y	0,748		
Mn	0,004		
Ni	0,002		
Zn	0,003		
Mg Y	0,829		
Suma/Sum Y	2,830		
		Suma/Sum Y	
		Ca	0,180
		Na	0,707
		Suma/Sum X	0,887
		$x_{\square}$	0,113
		Suma kat./Sum cat.	18,685
		Al, celkový/total	6,109
		Fe, celkový/total	0,905
		Mg, celkový/total	1,700
		celk./tot. Mg/(Mg + Fe)	0,658
		$^i$ [Mg/(Mg + Fe)]	0,610
		$^i$ Al*	1,170
		z + $^i$ Al*	6,575
		z + $^i$ Al	6,091
		$^i$ Zn	0,001
		$^i$ Mg Y	1,441
		Suma/Sum Y	2,841
		$\langle Z-O \rangle$	1,919
		$\langle Y-O \rangle$	2,014

### Chemické zloženie a substitúcie

Magneziofoitit a foitit patria do podskupiny vakantných turmalínov, kde v štruktúrnej pozícii X prevládajú vakencie namiesto obvyklého Na alebo Ca. V pozícii Y v magneziofoitite prevláda Mg nad Al a Fe, vo foitite Fe nad Al a Fe (MacDonald et al., 1993; Hawthorne et al., 1999; Hawthorne a Henry, 1999). Magneziofoitit z Limbachu má v pozícii X relatívne nižšie hodnoty vakancií ( $x_{\square} = 0,56 - 0,59$ ) a vyšší obsah Na (0,37 – 0,40 *apfu*). Analogické zloženie sa zistilo v centrálnych častiach turmalínov s magneziofoititovým zložením z Hněvanova (Česká republika) a z Jedlových Kostolian-Brezovho štálu v Tribeči, ktoré podobne ako v Limbachu predstavujú intermediárne zloženia blízke dravitu, resp. foititu a skorylu ( $x_{\square} = 0,52 - 0,55$ ; Na = 0,45 – 0,46 *apfu*; Žáček a Vrána, 1999; Uher a Ozdín, 2001). Ostatné opísané výskyt magneziofoititu vykazujú výraznú mieru vakancií v pozícii X a nízky obsah Na ( $x_{\square} = 0,74 - 0,79$  a Na = 0,20 – 0,26 *apfu*; Hawthorne et al., 1999; Medaris et al., 2003; Rosenberg a Foit, 2006). Výrazná rastová zonalita pozorovaná v turmalínových kryštáloch z Limbachu je typická pre väčšinu študovaných lokalít, pričom jadrá majú magneziofoititové a okraj dravitové až skorylové zloženie (Hněvanov, Žáček a Vrána, 1999; Jedlové Kostolany, Uher a Ozdín, 2001; Baraboo, Wisconsin, USA, Medaris et al., 2003; Berezovsk v Rusku, Baksheev a Kundryavtseva, 2004), opačný trend je vzácnejší (Athabasca Basin, Kanada, Rosenberg a Foit, 2006). Nezonálne kryštály magneziofoititu sú na typovej lokalite magneziofoititu Kyonasawa v Japonsku (Hawthorne et al., 1999).

Obsah Ca v turmalíne s magneziofoititovým zložením je na všetkých študovaných lokalitách nízky, nižší ako medza detekcie (Hawthorne et al., 1999; Uher a Ozdín, 2001; Medaris et al., 2003), resp. len do 0,04 *apfu* (Žáček a Vrána, 1999; Baksheev a Kundryavtseva, 2004; Rosenberg a Foit, 2006), podobne ako v limbašskom magneziofoitite (do 0,05 *apfu* Ca). Na druhej strane, dravit z Limbachu má zvýšený obsah Ca (0,11 – 0,12 *apfu*) a Ti (0,08 až 0,09 *apfu*), podobne ako dravit z Athabasca Basin (0,30 – 0,51 *apfu* Ca; 0,24 – 0,29 *apfu* Ti), kde však dravit tvorí staršiu generáciu prizmatických kryštálov s magneziofoititovými lemmami (Rosenberg a Foit, 2006).

Hlavné zistené substitučné mechanizmy v magneziofoitite a dravite z Limbachu sú (1)  $\square$ AlNa<sub>1</sub>Mg<sub>-1</sub>, (2) CaTiO<sub>2</sub>Na<sub>-1</sub>Al<sub>-1</sub>(OH)<sub>-2</sub> a (3) CaMgNa<sub>-1</sub>Al<sub>-1</sub> (obr. 6). Mechanizmus (1), ako aj deprotonizačné mechanizmy typu AlO[R<sup>2+</sup>(OH)]<sub>-1</sub>, resp. (2), ktoré vedú až k prítomnosti „oxymagneziofoititu“, resp. „oxydravitu“, sú preukázané vo väčšine svetových výskytov magneziofoititu (Medaris et al., 2003; Baksheev a Kundryavtseva, 2004; Rosenberg a Foit, 2006). Mechanizmus (3), teda uvitová substitúcia, je ďalším substitučným mechanizmom

špecifickým pre dravit z Limbachu (obr. 6E). Okrem nich možno predpokladať aj substitúcie odrážajúce štruktúrnú neusporiadanosť Mg, Fe a Al v rámci oktaédrických pozícií Z a Y, ktoré možno vyjadriť vektormi typu (4)  ${}^Z(\text{Mg,Fe})^Y(\text{Fe,Mg})_{-1}$  a (5)  ${}^Z\text{Al}^Y(\text{Mg,Fe})^Y\text{Al}_{-1}{}^Z(\text{Mg,Fe})_{-1}$ . Relatívne výrazná miera štruktúrnej neusporiadanosti Mg, Fe a Al v oboch oktaédrických pozíciách je typickou vlastnosťou turmalínov skorylovo-dravitového radu, pričom stabilizuje ich štruktúru (Bosi a Lucchesi, 2004; Bosi, 2008). Ako indikujú naše výsledky, táto štruktúrna neusporiadanosť môže byť prítomná aj vo vakantných turmalínoch s magneziofoititovým zložením.

### Genéza magneziofoititu a dravitu

Kým turmalíny s foititovým zložením sa zistili na početných lokalitách v granitoch, pegmatitoch aj metamorfitoch, magneziofoitit je pomerne vzácny minerál. Prvý raz bol opísaný z hydrotermálne alterovaných andezitových vulkanoklastík pliocénneho veku v oblasti Kyonasawa na ostrove Honšú v Japonsku (Hawthorne et al., 1999). Aj ďalšie výskyty magneziofoititu, resp. zón s magneziofoititovým zložením v zonálnych kryštáloch sa viažu na zóny hydrotermálnej alterácie za aktívnej prítomnosti fluíd (Medaris et al., 2003; Baksheev a Kundryavtseva, 2004; Rosenberg a Foit, 2006). Na lokalite Hněvanov v kaplickej skupine moldanubika Českého masívu bol opísaný zonálny turmalín v sekrečnom kremeň s jadrami s magneziofoititovým zložením a lemami s dravitovým zložením (Žáček a Vrána, 1999), textúrne, chemicky aj parageneticky veľmi príbuzný s turmalínmi z Limbachu. Podobne na lokalite malého sideritovo-sulfidického hydrotermálneho ložiska Jedlové Kostolany-Brezov štál v rázdielskom bloku Tribeča, známeho aj hojnosťou fluórapatitu, bol opísaný turmalín, ktorý mal v jednom prípade centrálnu časť kryštálu so zložením zodpovedajúcim magneziofoititu (Uher a Ozdín, 2001).

Na základe geologického vystupovania, minerálnej paragenézy, textúrnych vzťahov a variácií chemického zloženia turmalínu z Limbachu možno jeho genézu z širšieho hľadiska spájať s neskoro/posthercýnskymi a/alebo alpínskymi tektonickými procesmi. Primárny zdroj bóru potrebný na vznik turmalínu možno hľadať v metamorfovaných pelitických sedimentoch pezinskej skupiny, pričom bór sa koncentruje v klastickom turmalíne, ale aj ílových mineráloch, najmä v illite, ktorý môže obsahovať až 2 000 ppm bóru (Henry a Dutrow, 1996). Vylúčený však nie je ani zdroj vo vyššie frakcionovaných diferenciaciach bratislavského granitového masívu. Granity a s nimi späté aplity a pegmatity bratislavského masívu sú chudobné na B (zväčša menej ako 50 ppm; Cambel a Vilinovič, 1987) a neobsahujú minerály turmalínovej skupiny ani iné minerály bóru. Zvýšený obsah B sa lokálne vyskytuje v leukokratných granitoch bohatých na kremeň (asi 200 – 550 ppm B; Cambel a Vilinovič, 1987). Ich výskyty na viacerých miestach bratislavského masívu vrátane širšej oblasti Limbachu (Kňazný vrch) naznačujú prítomnosť frakcionovaných bóronosných leukogranitov v bratislavskom masíve.

Minerálna paragenéza (kremeň – turmalín – albit – chlorit – muskovit), chemické zloženie a zonalita magneziofoititu a dravitu z Limbachu nie je typická pre granitové pegmatity, resp. iné diferenciaty granitu, ale skôr pripomína mineralizácie žíl alpského typu (alpskej paragenézy). Pomer Fe/Mg je v oboch minerálnych fázach, magneziofoitite a dravite, relatívne konštantný. Tento jav je typický pre turmalíny zo štádia alpskej paragenézy na hydrotermálnych ložiskách v Západných Karpatoch (Ozdín, 2001, 2003; Michňová et al., 2008). Turmalíny, ktoré sú súčasťou štádia alpskej paragenézy na karbonátových hydrotermálnych žilách, v dôsledku výrazného vplyvu substitúcie  $\text{MgFe}^{-1}$  (Ozdín, 2003) majú obvykle pestrejšie chemické zloženie v trende skoryl – dravit, lokálne magneziofoitit – dravit – skoryl (Uher a Ozdín, 2001).

Vakantné dravity a skoryly sú skôr typické pre nízky stupeň metamorfózy, pričom s rastom teploty obvykle stúpa obsadenie pozície X alkáliami (Henry a Dutrow, 1996). Na pokles vakancií v pozícii X a jej zapĺňanie Ca so stúpajúcou teplotou poukazujú aj výsledky experimentálnej syntézy turmalínu obohateného o Ca a Mg (von Goerne a Franz, 2000). Aj v turmalíne z Limbachu poklesli vakencie v pozícii X a čiastočne sa zaplnili Na a v menšej miere aj Ca v externých častiach kryštálov. Môže to poukazovať na vyššiu teplotu počas vzniku dravitových lemov v porovnaní s teplotou vzniku magneziofoititových centrálnych častí kryštálov. Rast teploty na hydrotermálnych karbonátových žilách s alpskou paragenézou s kremeňom a turmalínom z gemerika potvrdzuje aj štúdium stabilných izotopov a fluidných inklúzií (Hurai et al., 2002).

Žily alpského typu sa lokálne vyskytujú aj v Malých Karpatoch. Kremenná žila s turmalínom, albitom, klinochlórom a muskovitom z Limbachu je pravdepodobne v obdobnej pozícii ako početné, takmer monominerálne kremenné žily, resp. šošovky, lokálne s muskovitom, andaluzitom a apatitom, v pararulách pezinskej skupiny v širšej oblasti medzi Pernekom, Limbachom a Pezinkom. Okrem študovaného výskytu v Limbachu je známa aj axinitová paragenéza v zelených bridliciach (feroaxinit, aktinolit, kalcit, albit) z Limbachu-Rakového potoka (Ozdín et al., 2006) a zeolitová paragenéza (analcím, natrolit, kalcit, pyrit) v aktinolitických bridliciach na ložisku Pezinok-Trojárová (Ozdín et al., 2008). Alpská paragenéza reprezentovaná albitom, chamositom, kremeňom, zirkónom, apatitom a monazitom-(Ce) vystupuje aj na Fe-karbonátových hydrotermálnych žilách pri Častej v Malých Karpatoch (Ozdín, nepubl. údaje). Žily alpského typu s turmalínom sú v tatriku Západných Karpát najhojnejšie zastúpené vo Vysokých Tatrách a Nízkych Tatrách (Ozdín, 2003; Bačík et al., 2006), sú však menej hojné ako vo veporiku a gemeriku (Kodéra – ed., 1986 – 1990; Bačík et al., 2006).

Na základe uvedených skutočností možno v prípade študovaného prvého výskytu minerálov turmalínovej skupiny v kryštaliniku Malých Karpát najskôr uvažovať o jeho genéze v dôsledku pôsobenia metamorfo-hydrotermálnych fluíd pri prográdnych *P-T* podmienkach, pričom lokálny zdroj bóru možno hľadať v okolitých metapelitoch, prípadne granitoch. Zonalita turmalínu pritom môže naznačovať dve štádiá vzniku magneziofoititu a dravitu.

**Podakovanie.** Autori ďakujú I. Broskovi a J. Cempírkovi za kritické posúdenie rukopisu, ktoré zlepšilo kvalitu článku. Táto práca vznikla v rámci projektu agentúry VEGA Ministerstva školstva Slovenskej republiky 1/0287/08 a Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV VVCE-0033-07.

## Literatúra

- BAČÍK, P., OZDÍN, D., UHER, P., BAKOS, F. & LUPTÁKOVÁ, J., 2006: Chemical composition of tourmalines from hydrothermal veins in metamorphic rocks of Tatric and Veporic crystalline basement of the Western Carpathians. *Miner. Polonica – Spec. pap.*, 28, 13 – 15.
- BAKSHIEV, I. A. & KUDRYAVTSEVA, O. E., 2004: Nickeliferous tourmaline from the Berezovskoe gold deposit, Middle Urals, Russia. *Canad. Mineralogist (Ottawa)*, 42, 1 065 – 1 078.
- BLOODAXE, E. S., HUGHES, J. M., DYAR, M. D., GREW, E. S. & GUIDOTTI, C. V., 1999: Linking structure and chemistry in the schorl-dravite series. *Amer. Mineralogist (Washington)*, 84, 922 – 928.
- BOSI, F., 2008: Disordering of Fe<sup>2+</sup> over octahedrally coordinated sites of tourmaline. *Amer. Mineralogist (Washington)*, 93, 1 647 – 1 653.
- BOSI, F. & LUCCHESI, S., 2004: Crystal chemistry of the schorl-dravite series. *Eur. J. Mineral.*, 16, 335 – 344.
- BRUKER, 2008: DIFFRACplus EVA. <http://www.brukeraxs.com/eva.html>.
- CAMBEL, B. & VILINOVIC, V., 1987: Geochémia a petrológia granitoidných hornín Malých Karpát. *Bratislava, Veda*, 1 – 148.
- CAMBEL, B., KRÁL, J. & BURCHART, J., 1990: Izotopová geochronológia kryštalinika Západných Karpát s katalógom údajov. *Bratislava, Veda*, 184 s.
- DUTROW, B. L., FOSTER, C. T. Jr. & HENRY, D. J., 1999: Tourmaline-rich pseudomorphs in sillimanite zone metapelites: Demarcation of an infiltration front. *Amer. Mineralogist (Washington)*, 84, 794 – 805.
- DYAR, M. D., TAYLOR, M. E., LUTZ, T. M., FRANCIS, C. A., GUIDOTTI, C. V. & WISE, M., 1998: Inclusive chemical characterization of tourmaline: Mössbauer study of Fe valence and site occupancy. *Amer. Mineralogist (Washington)*, 83, 848 – 864.
- ERTL, A. & HUGHES, J. M., 2002: The crystal structure of an aluminum-rich schorl overgrown by boron-rich olenite from Korpalpe, Styria, Austria. *Mineral. Petrol.*, 75, 69 – 78.
- ERTL, A., KOLITSCH, U., PROWATKE, S., DYAR, M. D. & HENRY, D. J., 2006: The F-analog of schorl from Grasstein, Trentino-South Tyrol, Italy: Crystal structure and chemistry. *Eur. J. Mineral.*, 18, 583 – 588.
- FORTIER, S. & DONNAY, G., 1975: Schorl refinement showing composition dependence of the tourmaline structure. *Canad. Mineralogist (Ottawa)*, 13, 173 – 177.
- FRANCIS, C. A., DYAR, M. D., WILLIAMS, M. & HUGHES, J. M., 1999: The occurrence and crystal structure of foitite from a tungsten-bearing vein at Copper Mountain, Taos County, New Mexico. *Canad. Mineralogist (Ottawa)*, 37, 1 431 – 1 438.
- HAWTHORNE, F. C., MACDONALD, D. J. & BURNS, P. C., 1993: Reassignment of cation site occupancies in tourmaline: Al-Mg disorder in the crystal structure of dravite. *Amer. Mineralogist (Washington)*, 78, 265 – 270.
- HAWTHORNE, F. C. & HENRY, D. J., 1999: Classification of the minerals of the tourmaline group. *Eur. J. Mineral.*, 11, 201 – 215.
- HAWTHORNE, F. C., SELWAY, J. B., KATO, A., MATSUBARA, S., SHIMIZU, M., GRICE, J. D. & VAJDAK, J., 1999: Magnesiofoitite,  $\square(\text{Mg}_2\text{Al})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$ , a new alkali-deficient tourmaline. *Canad. Mineralogist (Ottawa)*, 37, 1 439 – 1 443.
- HENRY, D. J. & DUTROW, B. L., 1996: Metamorphic tourmaline and its petrologic applications. In: *Grew, E. & Anovitz, L. M. (eds.): Boron. Mineralogy, petrology and geochemistry. Rev. Miner.*, 33, 503 – 557.
- HENRY, D. J., SUN, H., SLACK, J. F. & DUTROW, B. L., 2008: Tourmaline in meta-evaporites and highly magnesian rocks: Perspectives from Namibian tourmalinites. *Eur. J. Mineral.*, 20, 889 – 904.
- HOLLAND, T. J. B. & REDFERN, S. A. T., 1997: Unit cell refinement from powder diffraction data: The use of regression diagnostics. *Min. Mag. (London)*, 61, 65 – 77.
- HURAI, V., HARČOVÁ, E., HURAIOVÁ, M., OZDÍN, D., PROCHASKA, W. & WIEGEROVÁ, V., 2002a: Origin of siderite veins in the Western Carpathians: I. P-T-X- $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$  relations in ore-forming brines of the Rudňany deposit. *Ore Geol. Rev.*, 21, 1 – 2, 67 – 101.
- IVAN, P., MÉRES, S., PUTIŠ, M. & KOHÚT, M., 2001: Geochemistry of metabasalts and metasediments from the Malé Karpaty Mts. crystalline complex (Western Carpathians): Evidence for Early Paleozoic riftogeneous basin and oceanic crust. *Geol. Carpath. (Bratislava)*, 52, 67 – 78.
- KELLER, P., RODA ROBLES, E., PÉREZ, A. P. & FONTAN, F., 1999: Chemistry, paragenesis and significance of tourmaline in pegmatites of the Southern Tin Belt, central Namibia. *Chem. Geol. (Amsterdam)*, 158, 203 – 225.
- KODÉRA, M. (ed.), 1986–1990: Topografická mineralógia Slovenska. I – III. *Bratislava, Veda*, 1 592 s.
- KORIKOVSKY, S. P., CAMBEL, B., MIKLÓŠ, J. & JANÁK, M., 1984: Metamorfizm kristalinikuma Malých Karpát: Etapy, zonalnosť, sviaz s granitoidami. *Geol. Zbor. Geol. carpath. (Bratislava)*, 35, 437 – 462.
- KORIKOVSKY, S. P., PUTIŠ, M., PLAŠIENKA, D., JACKO, S. & ĎUROVIČ, V., 1997: Cretaceous very low-grade metamorphism of the Intratatic and Supratatic domains: An indicator of thin-skinned tectonics in the central Western Carpathians. In: *Grečula, P., Hovorka, D. & Putiš, M. (eds.): Geological evolution of the Western Carpathians. Bratislava, Miner. Slov. – Monograph.*, 88 – 106.
- MACDONALD, D. J., HAWTHORNE, F. C. & GRICE, J. D., 1993: Foitite,  $\square[\text{Fe}^{2+}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})]\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$ , a new alkali-deficient tourmaline: Description and crystal structure. *Amer. Mineralogist (Washington)*, 78, 1 299 – 1 303.
- MAHEL, M. & CAMBEL, B., 1972: Geologická mapa Malých Karpát 1 : 50 000. *Bratislava, Geologický ústav Dionýza Štúra*.
- MEDARIS, L. G., FOURNELLE, J. H. & HENRY, D. J., 2003: Tourmaline-bearing quartz veins in the Baraboo quartzite, Wisconsin: Occurrence and significance of foitite and “oxy-foitite”. *Canad. Mineralogist (Ottawa)*, 41, 749 – 758.
- MICHŇOVÁ, J., OZDÍN, D. & BAČÍK, P., 2008: Štúdium fluidných inklúzií a chemického zloženia turmalínov z hydrotermálneho medeného ložiska Lubietová. *Bull. Mineral.-Petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha)*, 16, 100 – 108.
- OZDÍN, D., 2001: Metamorfo-hydrotermálne zrudnenie na výskyte Lubietová-Predsvätodušná. *Geol. Práce, Spr. (Bratislava)*, 105, 77 – 82.
- OZDÍN, D., 2003: Mineralógia a genéza sideritovej mineralizácie Ďumbierskych Tatier. (Dizertačná práca). *Manuskript. Bratislava, archív Kat. min. a petr. PriF. Unív. Komen.*, 194 s.
- OZDÍN, D., VOLEK, M. & ŠTEVKO, M., 2006: Study of hydrothermal veins with axinites from the Western Carpathians. *Acta mineral. petrogr. (Szeged)*, 5, 87.
- OZDÍN, D., SEČKÁR, P. & ŠTEVKO, M., 2008: Nové nálezy minerálov z Pezinku v Malých Karpatoch. *Minerál*, 16, 6, 528 – 533.
- PESQUERA, A., TORRES-RUIZ, J., GIL-CRESPO, P. P. & VELLILLA, N., 1999: Chemistry and genetic implications of tourmaline and Li-F-Cs micas from the Valdeflores area (Cáceres, Spain). *Amer. Mineralogist (Washington)*, 84, 55 – 69.
- PETRIK, I., KOHÚT, M., BROSKA, I., UHER, P., HRAŠKO, L., JANÁK, M., PLAŠIENKA, D. & BEŽÁK, V., 2001: Granitic plutonism of the Western Carpathians. *Bratislava, Veda*, 1 – 116.
- POVONDRA, P., 1981: The crystal chemistry of tourmalines of the schorl-dravite series. *Acta Univ. Carol., Geol. (Praha)*, 3, 223 – 264.
- PUTIŠ, M., HRDLIČKA, M. & UHER, P., 2004: Litológia a granitoidný magmatizmus staršieho paleozoika Malých Karpát. *Miner. Slov. (Bratislava)*, 36, 183 – 194.
- ROSENBERG, P. E. & FOIT, F. F. Jr., 2006: Magnesiofoitite from the uranium deposits of the Athabasca Basin, Saskatchewan, Canada. *Canad. Mineralogist (Ottawa)*, 44, 959 – 965.

- SCHREYER, W., HUGHES, J. M., BERNHARDT, H.-J., KALT, A., PROWATKE, S. & ERTL, A., 2002: Reexamination of olenite from the type locality: Detection of boron in tetrahedral coordination. *Eur. J. Mineral.*, 14, 935 – 942.
- UHER, P. & OZDÍN, D., 2001: Chemické zloženie minerálov skupiny turmalínu na hydrotermálnom sideritovo-sulfidickom ložisku Jedľové Kostolany – Brezov štál (Tribeč, Slovensko) a jeho genetické aspekty. *Bull. Mineral.-Petro. Odd. Nár. Muz. (Praha)*, 9, 276 – 280.
- VON GOERNE, G. & FRANZ, G., 2000: Synthesis of Ca-tourmaline in the system CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O–HCl. *Mineral. Petro.*, 69, 161 – 182.
- ŽÁČEK, V. & VRÁNA, S., 1999: Turmalín turmalínovců a křemenných sekrecí z kaplické jednotky. *Bull. Mineral.-Petro. Odd. Nár. Muz. (Praha)*, 7, 233 – 236.

*Rukopis doručený 1. 2. 2010*

*Revidovaná verzia doručená 16. 2. 2010*

*Rukopis akceptovaný red. radou 17. 2. 2010*