

Štúdium fluidných inklúzií a chemického zloženia turmalínov z hydrotermálneho medeného ložiska Ľubietová

Fluid inclusion study and chemical composition of tourmaline from hydrothermal Cu-bearing deposit Ľubietová

JANA MICHŇOVÁ¹⁾, DANIEL OZDÍN¹⁾ A PETER BAČÍK²⁾

¹⁾ Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

²⁾ Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

MICHŇOVÁ J., OZDÍN D., BAČÍK P. (2008): Štúdium fluidných inklúzií a chemického zloženia turmalínov z hydrotermálneho medeného ložiska Ľubietová. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **16/1**, 100-108. ISSN: 1211-0329.

Abstract

Minerals of tourmaline group in veins are described from several occurrences (Predsvätodušná, Svätodušná, and Podlipa) in the area of the Ľubietová Cu-deposit. They have hydrothermal or hydrothermal-metamorphic origin and take a part in alpine paragenesis in association with quartz, albite, muscovite, chamosite, pyrite, rutile and other accessories. The chemical composition and fluid inclusions on tourmalines were examined. Tourmalines from Ľubietová are chemically homogeneous, and they belong to the alkali group with schorl to schorl/dravite composition. The FeMg_{-1} a $\text{Na}(\text{MgFe})\square_{-1}\text{Al}_{-1}$ (foitite) substitutions have the strongest influence on the occupancy of the tourmaline structural sites X and Y. Fluid inclusions in schorl from the Podlipa deposit are formed by the aqueous solution and vapour phase. The homogenization temperatures of fluid inclusions range from 122.3 °C to 226.9 °C (183.6 °C in average). The average ice-melting temperature was -6.6 °C, and the average salinity of fluid inclusions was 10.2 hm. % NaCl eq. (calculated from the ice-melting temperature). Chemical composition of tourmaline and results of fluid inclusion study indicate metamorphic origin of fluids and intermediate temperature of the tourmaline crystallization. Very high amount of inclusions and defects, weak zoning, dull colour and the cataclastic destruction of crystals disable any gemologic application of tourmalines from the Ľubietová deposit.

Key words: *tourmaline, chemical composition, fluid inclusions, Ľubietová, Slovak Republic*

Úvod

Ľubietová patrí historicky k najvýznamnejším medeným ložiskám Európy. Banská ťažba je tu známa už v dobe bronzovej, no najväčší rozmach baníctva bol v 15. a 16. storočí (Chovan et al. 1996). Mineralogicky je Ľubietová známa najmä výskytom sekundárnych minerálov medi, avšak primárna mineralizácia dodnes nebola podrobne spracovaná (Koděra et al. 1990).

Turmalíny patria na Slovensku k pomerne často sa vyskytujúcim minerálom. Hojně sú najmä v metamorfovaných horninách a na hydrotermálnych žilách (Koděra et al. 1990; Szakáll ed. 2002). V posledných rokoch prebieha intenzívny mineralogický výskum turmalínov na Slovensku, pričom výskum bol zameraný najmä na potenciálne ekonomicky významné turmalinity (Bačík et al. 2005; Bačík, Uher 2007; Uher 1999). Mineralogicko-geneticky sa študovali aj turmalíny z granitoidov Slovenska (napr. Broska et al. 1998, 1999; Uher 2003). Podrobný výskum hydrotermálnych turmalínov sa robil najmä na sideritovo-sulfidickej mineralizácii na lokalite Jedľové Kostoľany v pohorí Tribeč (Uher, Ozdín 2001) a na magnezitovom ložisku Hnúšťa (Uher et al. 2002, Uher, Ozdín 2000). O turmalínoch v okolí Ľubietovských ložísk Svätodušná a Kolba sa zmieňuje Láznička (1965). Na lokalite Predsvätodušná ho uvádza Ozdín (2001). Z medeného ložiska Podlipa pri Ľubietovej doteraz nebol opisovaný vôbec.

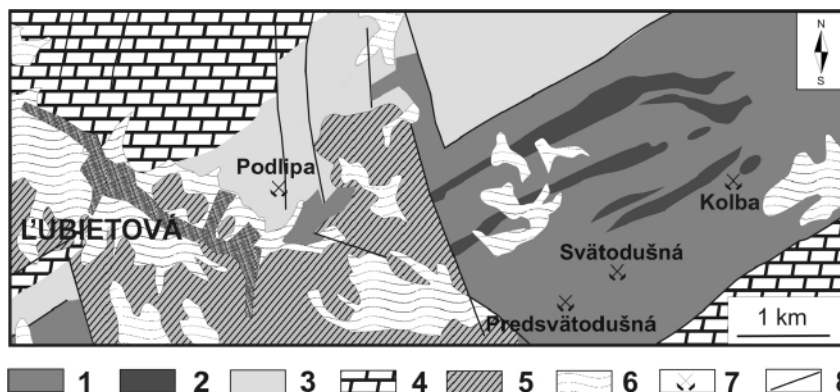
Tento príspevok je venovaný mineralogickému štúdiu turmalínu z typickej lokality hydrotermálnych turmalínov vo veporiku. Zámerom mineralogického výskumu je okrem mineralogickej charakteristiky a riešenia prípadných genetických aspektov zistiť vhodnosť turmalínov pre využitie v gemológii ako potenciálneho doplnkového drahého kameňa, pretože aj čierne turmalíny sa môžu využívať na dekoratívne účely.

Geologická charakteristika

Študované výskytly turmalínov sa nachádzajú na 3 lokalitách v okolí Ľubietovej: Podlipa, Svätodušná a Predsvätodušná (obr. 1). Na ďalších dvoch významných ložiskách v okolí Ľubietovej (Kolba a Jamešná) sme turmalíny neidentifikovali.

Podlipa

Ložisko Podlipa sa nachádza ~ 1 km na VSV od centra obce Ľubietová. Ložisko je vyvinuté najmä v polymiktných metapiepskovcoch a metazlepecoch Predajnianskeho súvrstvia permského veku. Regionálna alpínska metamorfóza v pelitoch je charakteristická minerálnou asociáciou kremeň - muskovit - chlorit - turmalín - hematit. Na základe tejto minerálnej asociácie a sporomorfov sa predpokladá stupeň regionálnej premeny v teplotných podmienkach vrchnej anchizóny až spodnej časti fácie zelených bridlic v rozsahu okolo 300 °C (Polák ed. 2003).



Obr. 1 Geologická mapa okolia Lúbietovej (Polák ed. 2003a, upravené). Vysvetlivky: paleozoikum: 1 - ruly a granitové porfýry; 2 - amfibolity; 3 - metapieskovce, arkózy, meta-droby, metakonglomeráty a pod. (perm); mezozoikum: 4 - dolomity; kenozoikum: 5 - tufitické ílovcy a pieskovce, vulkanické brekcie až konglomeráty (neogén); 6 - kvartérne sedimenty; 7 - lokality s výskytom hydrotermálnej mineralizácie; 8 - zlomy.

Svätodušná a Predsvätodušná

Ložisko Svätodušná sa nachádza ~ 5 km východne od Lúbietovej vo vrchnej časti doliny Peklo. Výskyt Predsvätodušná sa nachádza ~ 550 m juhozápadne od začiatku ložiska Svätodušná na východnej strane vrchu Okružle (923 m n. m.). Hydrotermálna mineralizácia vystupuje v metamorfovaných horninách ľubietovskej zóny veporika, neďaleko styku rúl s permskými granitovými porfýrami a porfýroidami.

Hydrotermálne žily sú vyvinuté v paleozoických biotických pararulách, kremítych rulách až migmatitoch. Ruly spolu s amfibolitmi tvoria pôvodný metamorfný plášť starších granitoidov premenených na ortoruly. Tieto ruly sú diaftorizované a hydrotermálne premenené (Polák ed. 2003). Podľa Dublana et al. (1997) je pravdepodobné, že okrem alpskej sa prejavila aj hercýnska diaftoréza. Podľa Kamenického (1982) hercýnska diaftoréza mala len menšie rozšírenie a uplatnila sa iba v úzkych, tektonicky silne namáhaných zónach. Minerálne zloženie rúl tvorí kremeň, albit, biotit ± muskovit (Dublan et al. 1997). Z akcesorických minerálov je najhojnejší apatit, zirkón, magnetit ± granát ± turmalín. Všetky minerály biotických pararúl sú regionálno-metamorfného pôvodu okrem turmalínu. Turmalín vystupuje na intergranulárnych pararúl a má miestami porfýroblastický vývoj (Kamenický 1982).

Metodika

Vzorky použité na výskum boli odobrané z halodového materiálu ľubietovských ložísk Podlipa a Svätodušná a z výskytu Predsvätodušná, ktorý opísal Ozdín (2001). V tejto práci sú skúmané len žilné turmalíny pravdepodobne hydrotermálneho pôvodu, nie horninotvorné turmalíny.

Štúdium výbrusov bolo realizované v polarizačnom mikroskope Jenapol (Carl Zeiss Jena) a fotografie v ňom boli vyhotovené pomocou videokamery JVC TK1280E.

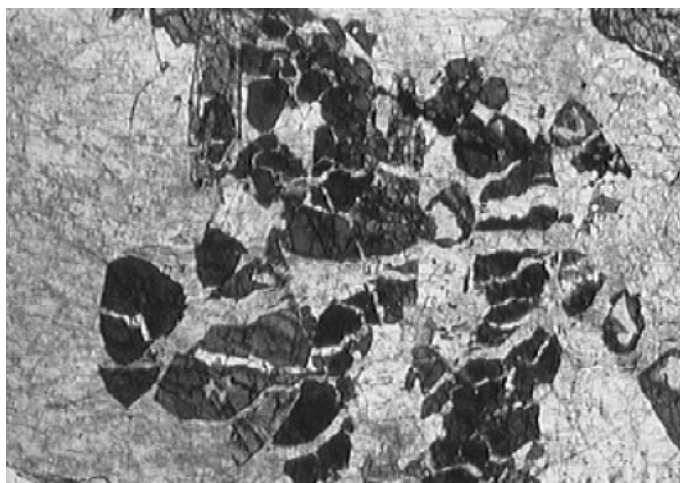
Chemické zloženie sme študovali pomocou elektrónového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava). Vlnovodisperzné mikroanalýzy boli robené pri urýchľovacom napätí 15 kV, vzorkovom prúde 20 nA a priemere elektrónového lúča 8 - 10 μm . Pri meraní sme použili nasledovné štandardy: albit (Na $K\alpha$), ortoklas (K $K\alpha$), wollastonit (Ca $K\alpha$, Si $K\alpha$), forsterit (Mg $K\alpha$), fayalit (Fe $K\alpha$), rodonit (Mn $K\alpha$), NiO (Ni $K\alpha$), V (V $K\alpha$), Al_2O_3 (Al $K\alpha$), Cr (Cr $K\alpha$), TiO_2 (Ti $K\alpha$), LiF (F $K\alpha$) a NaCl (Cl $K\alpha$). Na vyjadrenie skutočného obsahu fluóru meraného na kryštále LPC0 bola

použitá korekcia na interferujúci Mn.

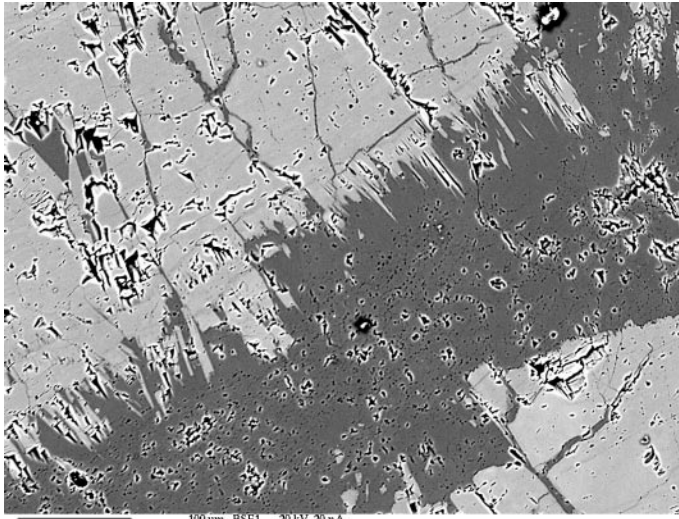
V obojstranne leštených platničkách (hrúbka 0.2 mm) boli pozorované fluidné inklúzie. Teploty fázových zmien v inklúziách boli sledované pomocou mikrotermometrického zariadenia Linkam THMSG-600 (Katedra mineralógie a petrológie, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava), ktoré pracuje v rozsahu teplôt -196 až +600 °C. Zariadenie bolo kalibrované pomocou čistých chemických zlúčenín so známymi teplotami fázových premien (napr. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - teplota tavenia 398 °C, destilovaná voda - teplota tuhnutia 0 °C, prírodná inklúzia čistého CO_2 s teplotou tavenia -56.6 °C). Presnosť merania sa pohybovala v rozmedzí $\pm 0.1^\circ\text{C}$ v teplotnom rozsahu od -100 do +100 °C, ± 0.2



Obr. 2 Opticky zonálny dravit z lokality Predsvätodušná. Veľkosť najväčšieho kryštálu je 1.2 mm. X nikoly, foto D. Ozdín.



Obr. 3 Intenzívne kateklázovaný dravit v kremeni z lokality Predsvätodušná. X nikoly, šírka výrezu 4.6 mm, foto D. Ozdín.



Obr. 4 Hrebeňovité prerastanie kremeňa (tmavý) a skorylu (svetlý). Ložisko Podlipa, BSE, foto D. Ozdín.

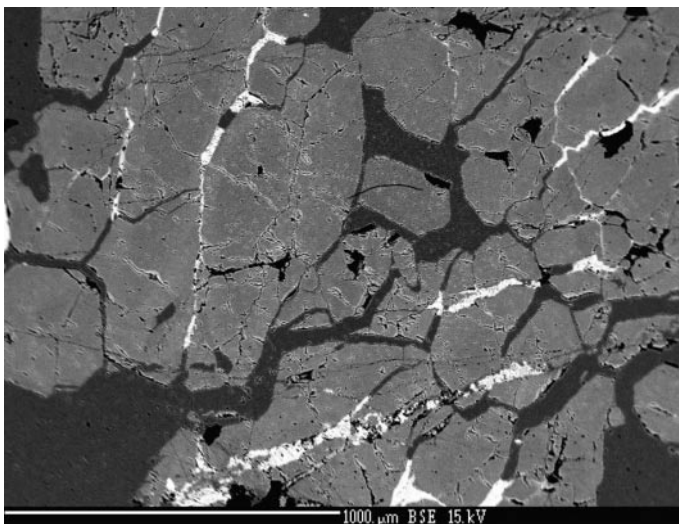
°C medzi 100 - 200 °C, a ± 0.5 °C pri teplotách nad 200 °C. Z fázových prechodov boli merané teplota tavenia ľadu (T_m) a homogenizačná teplota (T_h). Z teploty tavenia ľadu bola vypočítaná salinita podľa empirických rovníc Halla et al. (1991).

Výsledky

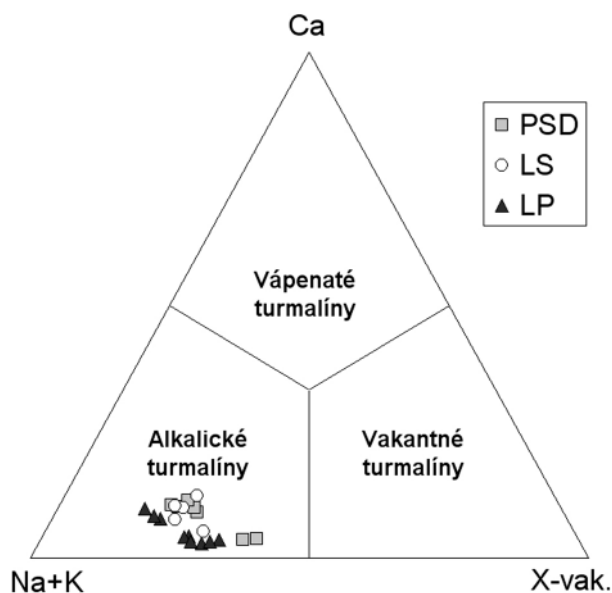
Čierne až čiernosivé prizmatické turmalínové agregáty sa vyskytujú na prevažne kremenných žilách pravdepodobne hydrotermálneho alebo hydrotermálne-metamorfovaného pôvodu v sedimentárnych (Podlipa) alebo metamorfovaných horninách (Predsvätodušná a Svätodušná) na medených ložiskách v okolí Ľubietovej. Niekedy bývajú na turmalínoch narastené sekundárne minerály najmä železa, veľmi zriedkavo na ložisku Podlipa aj libethenit.

Opticky v polarizovanom svetle sú turmalíny tmavozelené až sivozelené, príp. hnedozelené, niekedy opticky zonálne (obr. 2). Pri opticky zonálnych kryštáloch v polarizovanom svetle sú stredy kryštálov sivozelené a okraje tmavozelené. Častejšie je pozorovateľná silná katakláza kryštálov turmalínu (obr. 3).

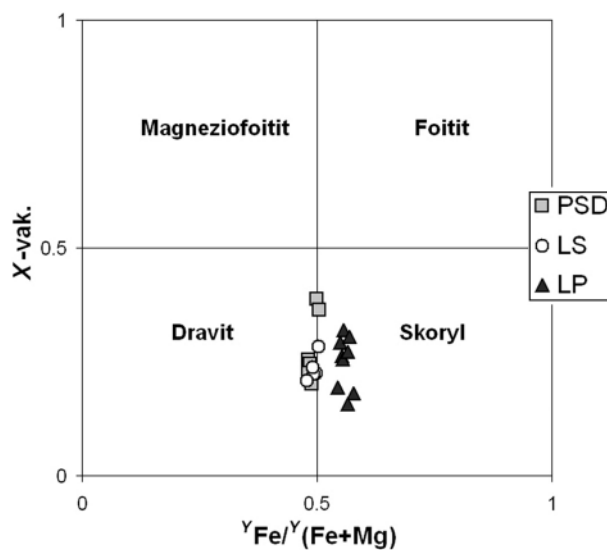
Ľubietovské turmalíny sa najčastejšie vyskytujú v asociácii s kremeňom, s ktorým sú niekedy pravdepodobne kogenetické (ložisko Podlipa), čo dokazujú aj hrebeňovité prerastania týchto 2 minerálnych fáz (obr. 4). Časť kremeňa mohla rekryštalizovať a vyplniť trhliny pri resp. po procesoch kataklázy. Ďalšími minerálmi, s ktorými sú turmalíny najčastejšie v asociácii sú najmä albit a akcesórie ako rutil, pyrit, zirkón a monazit-(Ce). Žilky muskovitu a chamositu vyplňajúce pukliny a pretínajúce agregáty turmalínov sú geneticky mladšie. Postupnosť kryštalizácie na kremenných žilách s turmalínmi na



Obr. 5 Kataklázovaný chemicky homogénny skoryl/draught z ložiska Svätodušná. Žilky v turmalíne vyplňa kremeň (tmavosivý) a chamosit (biely). BSE, foto D. Ozdín.



Obr. 6 Klasifikačný diagram x_{Ca} vs. $x_{(Na+K)}$ vs. X_{vak} . Lokality: PSD - Predsvätodušná, LS - Svätodušná, LP - Podlipa.



Obr. 7 Klasifikačný diagram X_{vak} vs. $Y_{Fe}/Y_{(Fe+Mg)}$. Lokality: PSD - Predsvätodušná, LS - Svätodušná, LP - Podlipa.

Tabuľka 1 Elektrónové mikroanalýzy turmalínov z Ľubietovej (v hm.%). Lokalita Predsvätodušná (PSD-2d); Svätodušná (LS-77); Podlipa (LP-1a). Kryštálochemické vzorce boli počítané na sumu pozícií T+Z+Y=15 apfu ($B_2O_3^*$ - kalkulované na 3 apfu B; H_2O^* - kalkulované na 4 apfu OH+F+Cl).

vzorka	PSD2d	PSD2d	PSD2d	PSD2d	PSD2d	PSD2d	PSD2d	LS-77	LS-78	LS-79	LS-80
SiO ₂	36.00	35.94	36.03	35.15	35.37	35.03	34.99	36.72	36.34	36.43	36.26
TiO ₂	0.13	0.64	0.11	0.68	0.64	0.70	0.73	0.26	0.80	0.43	0.88
B ₂ O ₃ *	10.55	10.45	10.59	10.41	10.38	10.43	10.35	10.27	10.30	10.17	10.22
Al ₂ O ₃	33.55	31.97	33.50	31.89	31.51	32.06	31.47	31.96	31.14	30.96	30.63
Cr ₂ O ₃	0.00	0.05	0.02	0.01	0.00	0.08	0.00	0.01	0.00	0.02	0.03
V ₂ O ₃	0.00	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02	0.05	0.00	0.11	0.02	0.09
FeO	9.20	9.22	9.48	9.61	9.62	9.66	9.59	9.20	9.45	9.30	9.42
MnO	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01	0.02
MgO	5.14	5.56	5.20	5.68	5.71	5.64	5.79	5.09	5.36	5.36	5.48
NiO	0.03	0.00	0.00	0.03	0.03	0.00	0.00	0.02	0.04	0.02	0.01
ZnO	0.05	0.05	0.05	0.04	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.21	0.51	0.21	0.56	0.55	0.59	0.63	0.30	0.56	0.42	0.69
Na ₂ O	1.80	2.04	1.88	2.10	2.02	2.14	2.03	2.06	2.09	2.16	1.97
K ₂ O	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02
H ₂ O*	0.08	0.09	0.00	0.06	0.23	0.24	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03
F	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00
Cl	3.60	3.56	3.65	3.56	3.47	3.48	3.56	3.54	3.55	3.50	3.51
O=F	-0.03	-0.04	0.00	-0.03	-0.10	-0.10	-0.01	0.00	0.00	0.00	-0.01
O=Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
suma	100.33	100.11	100.80	99.82	99.48	100.10	99.25	99.48	99.78	98.82	99.25
Si ⁴⁺	5.930	5.976	5.914	5.870	5.921	5.838	5.874	6.126	6.079	6.135	6.098
Al ³⁺ T	0.070	0.024	0.086	0.130	0.079	0.162	0.126	0.000	0.000	0.000	0.000
T-sum.	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.126	6.079	6.135	6.098
B ³⁺	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Ti ⁴⁺	0.016	0.080	0.014	0.085	0.080	0.088	0.093	0.033	0.100	0.055	0.111
Al ³⁺	6.444	6.241	6.396	6.145	6.140	6.136	6.101	6.283	6.140	6.146	6.072
Cr ³⁺	0.000	0.007	0.003	0.001	0.000	0.010	0.000	0.002	0.000	0.003	0.004
V ³⁺	0.000	0.005	0.003	0.005	0.003	0.003	0.007	0.001	0.015	0.002	0.013
Fe ²⁺	1.267	1.282	1.302	1.341	1.347	1.347	1.346	1.283	1.322	1.310	1.324
Mn ²⁺	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.005	0.004	0.005	0.003	0.001	0.002
Mg ²⁺	1.263	1.379	1.273	1.413	1.426	1.401	1.449	1.266	1.336	1.346	1.373
Zn ²⁺	0.006	0.006	0.007	0.005	0.000	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni ²⁺	0.004	0.000	0.000	0.004	0.005	0.000	0.000	0.002	0.005	0.003	0.002
Y+Z-sum.	9.000	9.000	9.000	9.000	9.000	9.000	9.000	8.874	8.921	8.865	8.902
Ca ²⁺	0.037	0.092	0.037	0.101	0.099	0.105	0.113	0.053	0.100	0.076	0.124
Na ⁺	0.573	0.656	0.597	0.681	0.654	0.693	0.662	0.667	0.679	0.704	0.642
K ⁺	0.002	0.002	0.003	0.004	0.003	0.002	0.000	0.001	0.002	0.003	0.003
X [□]	0.387	0.251	0.363	0.214	0.244	0.200	0.224	0.278	0.218	0.217	0.231
X-sum.	0.613	0.749	0.637	0.786	0.756	0.800	0.776	0.722	0.782	0.783	0.769
F ⁻	0.040	0.049	0.000	0.030	0.124	0.125	0.013	0.000	0.000	0.000	0.015
Cl ⁻	0.004	0.005	0.005	0.007	0.007	0.003	0.006	0.002	0.003	0.004	0.000
OH ⁻	3.956	3.946	3.995	3.963	3.869	3.872	3.981	3.998	3.997	3.996	3.985
Kat.sum.	18.613	18.749	18.637	18.786	18.756	18.800	18.776	18.722	18.782	18.783	18.769
Al _{sum.}	6.514	6.265	6.482	6.275	6.219	6.298	6.227	6.283	6.140	6.146	6.072

lokality Svätodušná a Predsvätodušná je nasledovná: kremeň I → skoryl/dravit → albit → rutil, zirkón, monazit (Ce) → kremeň II → chamosit → muskovit → (?) pyrit.

Chemické zloženie turmalínu

V spätne rozptýlených elektrónoch sú turmalíny na všetkých troch lokalitách chemicky takmer homogénne (obr. 4 a 5). Niekedy sa kremeň so skorylom hrebeňovito prerastajú (obr. 4). Množstvo puklín a trhlín v turmalínoch spôsobených intenzívnou kataklázou je vyplňaných najčastejšie kremeňom, zriedkavo aj chamositom (obr. 5), príp. inými minerálmi. Silná rozpukanosť často znemožňuje identifikovať hranice medzi jednotlivými prizmatickými kryštálmi turmalínov.

Turmalíny zo všetkých výskytov na ložisku Ľubietová patria medzi alkalické turmalíny. Vo všetkých vzorkách sa výskytom prechod medzi dvoma krajnými zloženiami turmalínu, prvé je vyššie vápenaté s nižším pomerom vakancií a druhé má vyšší pomer vakancií pri klesajúcom obsahu Ca (obr. 6). Genetický vzťah medzi nimi sa však nedá interpretovať vzhľadom na absenciu morfológických indikátorov (idiomorfné kryštály, zonalita stred-okraj) (tab. 1).

Turmalíny z Ľubietovej majú zloženie skorylu-dravitu, pričom analýzy vzorky z Predsvätodušnej a Svätodušnej dopadajú presne na hranicu skoryl/dravit, ich pomer ${}^Y\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ sa pohybuje okolo 0.50. Turmalín z lokality Podlipa má zloženie skorylu s pomerom ${}^Y\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$

Tabuľka 1 Pokračovanie

vzorka	LS-81	LP-1a	LP-1a	LP-1a	LP-1a	LP-1a	LP-1a	LP-1a	LP-1a	LP-1a
SiO ₂	36.45	35.77	35.44	35.71	35.28	35.17	35.59	34.95	35.35	34.80
TiO ₂	0.73	0.34	0.63	0.48	0.66	1.07	0.40	0.93	0.28	0.25
B ₂ O ₃ *	10.26	10.47	10.42	10.41	10.37	10.27	10.39	10.24	10.36	10.26
Al ₂ O ₃	31.17	32.73	32.05	32.02	31.52	30.54	32.28	30.37	32.27	31.91
Cr ₂ O ₃	0.02	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.02
V ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	9.04	10.43	10.69	10.60	10.80	11.50	10.28	11.41	10.65	10.82
MnO	0.01	0.02	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02	0.07	0.05	0.07
MgO	5.51	4.67	4.84	4.77	5.06	4.70	4.74	4.91	4.60	4.58
NiO	0.04	0.00	0.02	0.00	0.00	0.03	0.03	0.04	0.04	0.01
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.58	0.20	0.24	0.23	0.43	0.46	0.17	0.54	0.18	0.18
Na ₂ O	2.14	1.99	2.14	2.17	2.23	2.25	2.09	2.27	2.14	2.01
K ₂ O	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00
H ₂ O*	0.04	0.52	0.10	0.12	0.05	0.14	0.11	0.18	0.19	0.05
F	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01
Cl	3.52	3.36	3.55	3.53	3.55	3.47	3.53	3.45	3.49	3.51
O=F	-0.02	-0.22	-0.04	-0.05	-0.02	-0.06	-0.05	-0.08	-0.08	-0.02
O=Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
suma	99.50	100.32	100.13	100.06	99.99	99.59	99.61	99.29	99.54	98.46
Si ⁴⁺	6.105	5.940	5.914	5.964	5.911	5.951	5.955	5.931	5.929	5.894
Al ^{3+T}	0.000	0.060	0.086	0.036	0.089	0.049	0.045	0.069	0.071	0.106
T-sum.	6.105	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
B ³⁺	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Ti ⁴⁺	0.092	0.043	0.079	0.060	0.084	0.136	0.050	0.119	0.035	0.032
Al ³⁺	6.153	6.346	6.216	6.267	6.134	6.042	6.320	6.005	6.306	6.264
Cr ³⁺	0.002	0.002	0.002	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.001	0.002
V ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe ²⁺	1.266	1.448	1.492	1.481	1.513	1.627	1.438	1.619	1.494	1.533
Mn ²⁺	0.001	0.003	0.005	0.006	0.005	0.005	0.003	0.010	0.007	0.010
Mg ²⁺	1.375	1.157	1.204	1.187	1.263	1.186	1.182	1.242	1.151	1.157
Zn ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni ²⁺	0.005	0.000	0.002	0.000	0.001	0.004	0.005	0.005	0.005	0.002
Y+Z-sum.	8.895	9.000	9.000	9.000	9.000	9.000	9.000	9.000	9.000	9.000
Ca ²⁺	0.104	0.036	0.044	0.042	0.078	0.083	0.030	0.098	0.032	0.033
Na ⁺	0.694	0.641	0.693	0.701	0.725	0.738	0.678	0.747	0.695	0.660
K ⁺	0.001	0.004	0.001	0.004	0.004	0.002	0.001	0.001	0.003	0.001
X [□]	0.200	0.319	0.262	0.253	0.193	0.177	0.291	0.154	0.270	0.305
X-sum.	0.800	0.681	0.738	0.747	0.807	0.823	0.709	0.846	0.730	0.695
F ⁻	0.019	0.272	0.054	0.065	0.025	0.075	0.059	0.096	0.100	0.025
Cl ⁻	0.000	0.000	0.000	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.001	0.003
OH ⁻	3.981	3.728	3.946	3.933	3.972	3.923	3.939	3.901	3.899	3.972
Kat.sum.	18.800	18.681	18.738	18.747	18.807	18.823	18.709	18.846	18.730	18.695
Al _{sum.}	6.153	6.406	6.303	6.303	6.223	6.091	6.365	6.074	6.378	6.370

v rozmedzí 0.55 - 0.60 (obr. 7).

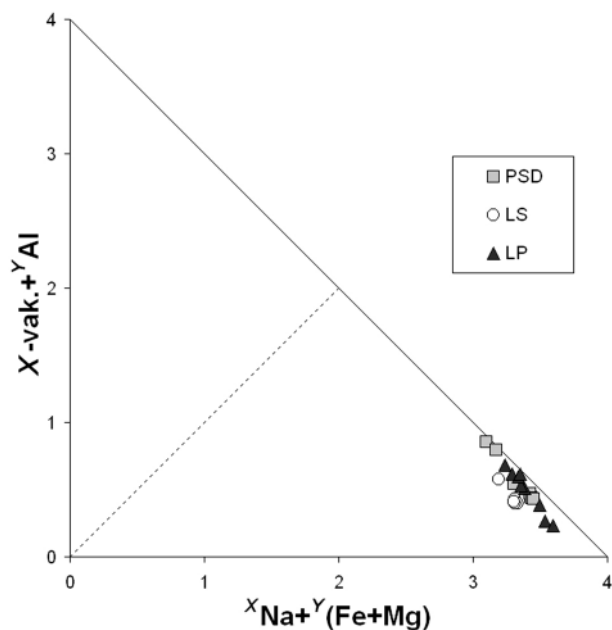
Najvýznamnejší vplyv na zloženie študovaných turmalínov majú substitúcie FeMg₋₁ a Na(MgFe)□₋₁Al₋₁ (foititová substitúcia). Substitúcia FeMg₋₁ má najvýznamnejší vplyv na obsadenie pozície Y. Zdanlivo nízka miera jej korelácie je spôsobená menším počtom analýz a značnou homogenitou študovaných turmalínov. Odklon od ideálnej línie substitúcie je spôsobený prítomnosťou iných kationtov v pozícii Y, a to najmä Al a Ti. Al vstupuje do pozície Y prostredníctvom foititovej substitúcie (obr. 8), ktorá veľmi dobre koreluje vo všetkých vzorkách. Pokles jej korelácie spôsobuje prítomnosť Ca a Ti v pozíciách X a Y, najmä vo vzorkách zo Svätodušnej a Podlipy.

V ternárnom diagrame Al vs. Fe vs. Mg (obr. 9) padajú študované vzorky v rámci štvoruholníka foitit-skoryl-dra- vit-magneziofoitit do polí 4 a 5, ktoré sú typické pre turma-

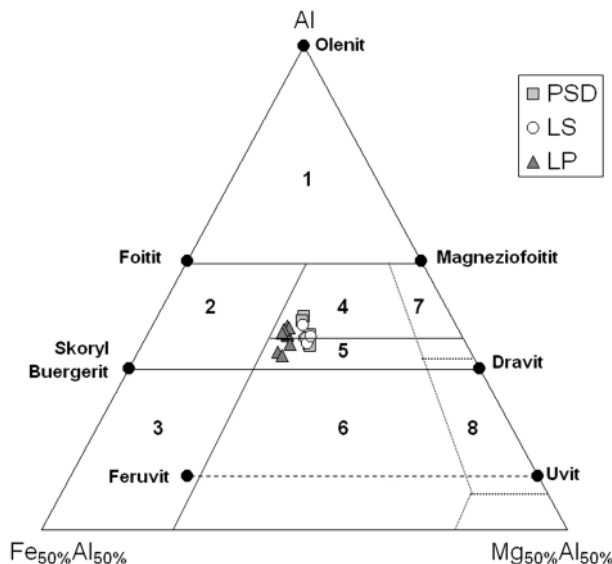
líny z metapelitov koexistujúcich alebo nekoexistujúcich s Al-saturačnou fázou (Henry, Guidotti 1985).

Fluidné inklúzie

V turmalíne z ložiska Ľubietová boli pozorované fluidné inklúzie len vo vzorkách z ložiska Podlipa, kde tiež boli veľmi zriedkavé. Identifikované boli inklúzie tvorené vodným roztokom a plynou fázou. Inklúzie dosahujú veľmi malé rozmery od 2 do 5 μm. Majú pozdĺžny tvar, pričom smer ich predĺženia kopíruje predĺženie turmalínu v smere osi Z (obr. 10). Fluidné inklúzie homogenizovali na kvapalnú fázou. Homogenizačné teploty fluidných inklúzií sa pohybovali od 122.3 °C do 226.9 °C. V jednom prípade bola nameraná homogenizačná teplota 350 °C (obr. 11). Priemerná homogenizačná teplota fluidných inklúzií je



Obr. 8 Diagram substitúcie X-vak+YAl vs. XNa+Y(Fe+Mg); Na(MgFe)_{1-x}Al_x. Lokality: PSD - Predsvätodušná, LS - Svätodušná, LP - Podlipa.



Obr. 9 Ternárny diagram Al vs. (Fe_{50%}Al_{50%}) vs. (Mg_{50%}Al_{50%}). Katióny sú udávané 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, na Cr a V bohaté metasedimenty; 8. Metakarbonáty a metapyroxenity (Henry, Guidotti 1985, upravené). Lokality: PSD - Predsvätodušná; LS - Svätodušná; LP - Podlipa.

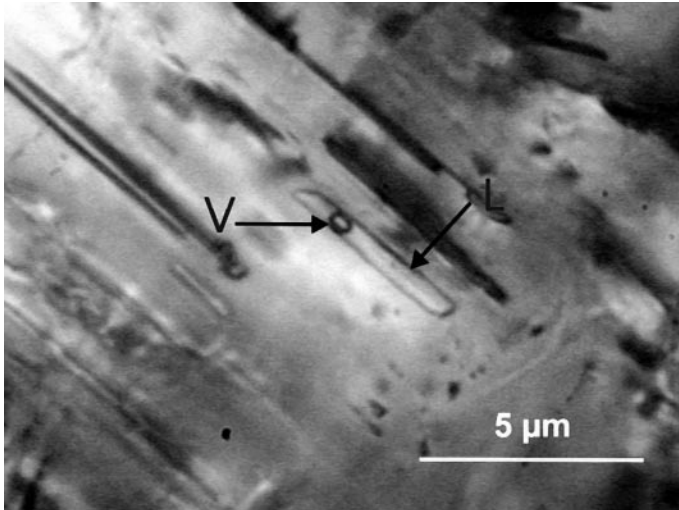
Tabuľka 2 Údaje nameraných hodnôt fluidných inklúzií v turmalíne z lokality Ľubietová Podlipa (vzorka LP-1a)

č. merania	Tm °C	Th °C	Salinita hm. % NaCl ekv.
1	-	156.8	-
2	-7.1	122.3	10.6
3	-9.8	172.7	13.7
4	-7.5	194.3	11.1
5	-2.3	144.4	3.9
6	-9.0	-	12.8
7	-7.4	192.2	11.0
8	-6.8	177.2	10.3
9	-7.9	-	11.6
10	-7.3	181.2	10.9
11	-3.6	123.5	6.3
12	-	200.1	-
13	-	161.1	-
14	-8.2	202.8	11.9
15	-6.8	187.6	10.2
16	3.2	205.8	-
17	-2.8	180.7	4.6
18	-10.5	226.9	14.4
19	-10.2	172.6	14.1
20	-9.5	191.4	13.4
21	-6.4	181.6	11.5
22	-5.9	-	9.1
23	-7.2	-	10.7
24	-8.7	192.0	12.5
25	-7.3	199.9	12.9
26	-8.0	201.8	11.7
27	-	202.3	-
28	-6.2	185.2	9.5
29	-2.0	202.1	3.4
30	-5.2	187.3	9.1
31	-5.0	165.4	7.9
32	-3.3	343.9	5.4
33	-6.3	189.0	9.6
34	-	153.2	-

183.6 °C. Nameraná teplota tavenia ľadu bola v rozmedzí od -2 °C do -10.5 °C. Priemerná teplota tavenia ľadu je - 6.6 °C. Priemerná salinita vypočítaná z teplôt tavenia ľadu je 10.2 hm. % NaCl ekv., pričom najnižšia vypočítaná salinita je 3.4 hm. % NaCl ekv. a najvyššia salinita je 14.4 hm. % NaCl ekv. (obr. 12, tab. 2).

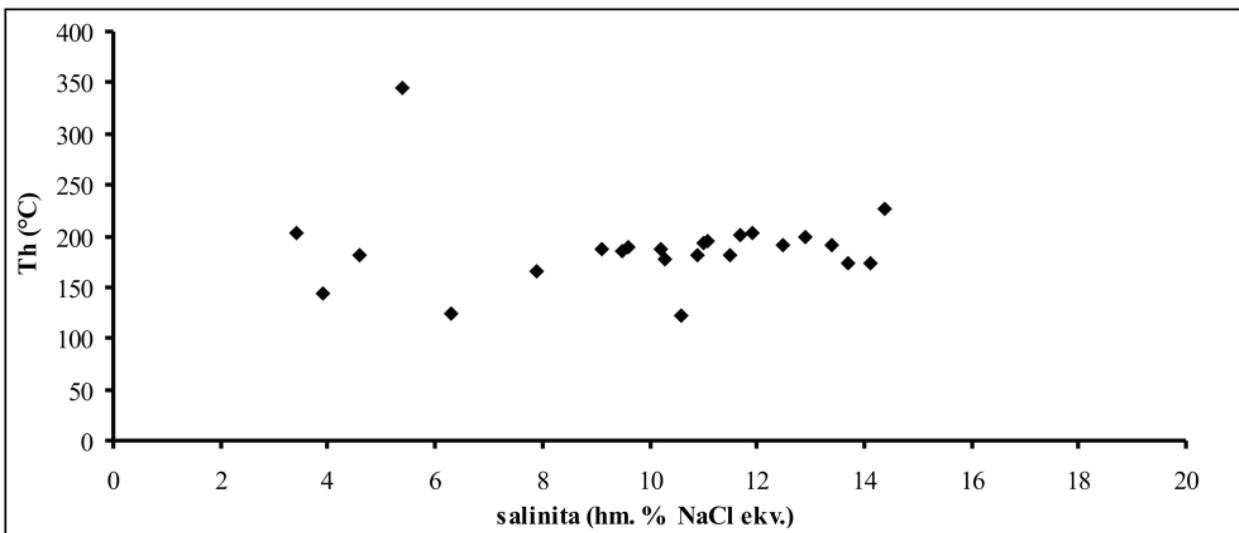
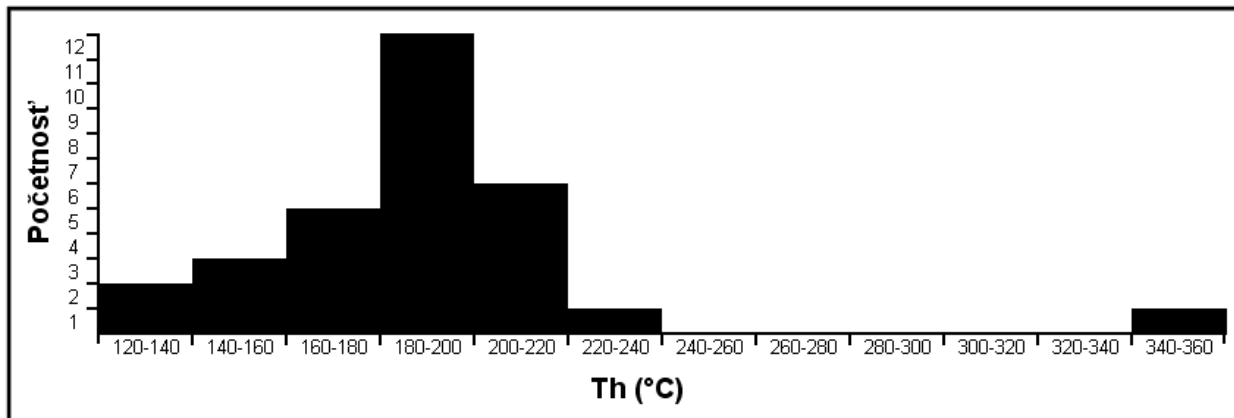
Diskusia

Turmalín patrí medzi najdôležitejšie minerály hydrotermálnych rudných ložísk. Základné rozdelenie ložísk s výskytom turmalínu je na: 1) ložíská spojené s intrúziami granitoidov; 2) žily vo vulkanických horninách; 3) žily v metamorfných horninách; 4) stratiformné ložíská v metavulkanických i metasedimentárnych terénoch. V metamorfných podmienkach sa turmalín viaže na viaceré asociácie - Au, Cu-Au, Pb-Zn, Hg, Co±Cu (Slack 1996). Turmalíny z ľubietovského ložíská pravdepodobne patria do štádia alpskej paragenézy na žilných a žilnikovo-impregnačných hydrotermálnych ložískách Cu (Ozdín 2001).



Obr. 10 Fluidné inklúzie z lokality Ľubietová - Podlipa tvorené vodným roztokom (L) a plynnou fázou (V).

Obr. 11 Histogram homogenizačných teplôt zo skorylu z lokality Ľubietová - Podlipa. ↓



Obr. 12 Graf vzťahu teploty homogenizácie a salinity z turmalínu z lokality Ľubietová - Podlipa.

Turmalín z hydrotermálnych žíl asociovaných s metamorfnými horninami má obvykle zloženie skoryl - dravit s nižšími obsahmi Fe (Slack 1996). Metamorfné turmalíny prednostne prijímajú Mg, v dôsledku čoho pomer $Fe/(Fe+Mg)$ klesá k zloženiu dravitu (Henry, Guidotti 1985). Naproti tomu turmalín z hydrotermálnych ložísk asociovaných s granitoidmi má typický zvýšený obsah Fe s pomerom $Fe/(Fe+Mg) > 0.60$ (Pirajno, Smithies 1992). Analyzované hodnoty $Fe/(Fe+Mg)$ v rozmedzí 0.45 - 0.60 zo vzoriek z Ľubietovej zodpovedajú turmalínom z metamorfogénnych hydrotermálnych ložísk. Rovnaký obraz

poskytuje aj ternárny diagram Al vs. Fe vs. Mg (Henry, Guidotti 1985), v ktorom sa analýzy študovaných vzoriek umiestnili v poliach turmalínov z metapelitov. To môže indikovať metamorfný pôvod fluid, z ktorých turmalíny kryštalizovali.

Obsah vakancií v pozícii X turmalínov môže indikovať teplotu kryštalizácie. Klesanie pomeru vakancií v pozícii X pri stúpaní teploty bolo pozorované v metamorfných turmalínoch (Henry, Dutrow 1996). Nepriama úmernosť medzi teplotou vzniku a pomerom vakancií bola zaznamenaná aj v granitových turmalínoch. Turmalíny, ktoré

vznikajú v neskoromagmatických procesoch, majú zvýšený obsah vakancií a Al (Kubiš, Broska 2005). Obsah vakancií okolo 0.30 *apfu* a nízky obsah Ca (do 0.1 *apfu*) zodpovedá nízkemu stupňu metamorfózy s teplotami okolo 250 - 300 °C (Henry, Dutrow 1996), čo sú teploty mezotermálnych hydrotermálnych roztokov.

Nevýrazná chemická zonalita turmalínu môže indikovať stabilné podmienky pri jeho kryštalizácii. Následná katakláza kryštálov znemožňuje definovať vývoj študovaných turmalínov, či prípadné zmeny teploty pri kryštalizácii.

Optické vlastnosti turmalínu z Ľubietovej ovplyvňujú viaceré faktory ako absencia výraznejšej zonality, katakláza kryštálov a jeho chemické zloženie. Pomerne vysoký obsah Fe a Mg, rovnako ako nízky obsah vakancií a len málo zvýšený obsah Al znižuje jeho priehľadnosť a spôsobuje jeho čierno-hnedú až čiernu farbu.

Podobné zloženie fluidných inklúzií ako sú v Ľubietovej uvádza Luptáková (2007) pre fluidné inklúzie v turmalíne dravitového zloženia, ktorý sa vyskytuje v asociácii s kremeňom v žilkách v hydrotermálne premenených horninách na lokalite Čavoj v pohorí Tríbeč. Uvádza, že plynokvapalné inklúzie homogenizovali na kvapalnú fázu. Teploty homogenizácie dvoch plynno-kvapalných inklúzií sú 206.7 a 220 °C. Úplné údaje uvádza len z jednej fluidnej inklúzie, ktorá homogenizovala pri teplote 246.3 °C a jej teplota tavenia ľadu je - 1.8 °C. Jej salinita je 3.05 hm. % NaCl ekv. a jej hustota je 0.83 g/cm³.

Genéza turmalínu z Ľubietovej je pravdepodobne podobná ako majú žily alpského typu v iných častiach veporidného kryštalinika, kde sa turmalíny často vyskytujú v asociácii s kremeňom, živcami, chloritmi atď. Hurai et al. (1991) uvádzajú údaje z fluidných inklúzií v adularii a koexistujúcom kremeňom zo žíl alpského typu veporického kryštalinika (lokalita Skorušiná). Homogenizačné teploty ortoklasu sa pohybujú od 211.9 do 243.6 °C, teploty tavenia ľadu od -5.6 do - 7.9 °C a salinita sa pohybuje od 9.5 do 11.8 hm. % NaCl ekv. Pre kremeň sa uvádzajú homogenizačné teploty od 227.9 do 235.5 °C. Teploty tavenia ľadu sa pohybujú od -5.7 do -7.3 °C a salinita od 9.6 do 10.6 hm. % NaCl ekv.

Akçay et al. (1995) sa venovali chemickému zloženiu a fluidným inklúziám turmalínu z Sb-Hg-W ložiska Gümüpler v Turecku. Turmalín z mineralizovaných zón má skorylové zloženie. Primárne inklúzie v turmalíne sú dvojfázové, tvorené vodným roztokom a plynou fázou. Homogenizujú na kvapalnú fázu pri teplotách 216 - 254 °C. Teploty tavenia ľadu sa pohybujú od - 3.1 do -7.1 °C. Uvádzaná salinita sa pohybuje v rozmedzí 8 ± 2.5 hm. % NaCl ekv. Turmalíny z tejto lokality autori porovnávali s turmalínami iných mineralizácií (ložísk masívnych sulfidov, žilných volfrámových ložísk, hydrotermálnych ložísk). Uvádzajú, že chemické zloženie turmalínu poukazuje na jeho magmatický pôvod. Fluidné inklúzie poukazujú na magmaticko-hydrotermálny proces vzniku turmalínu. Sb a S₂ - sulfosoli sa vyzrážavali zo zriedených fluid v neskorších štádiách hydrotermálneho systému.

Kozłowski (2003) študoval fluidné inklúzie v turmalíne skorylovo-dravitového zloženia z turmalínových aplítov z oblasti Lisiec Hill, ktoré tvoria žily v metamorfovaných horninách. Uvádza, že fluidné inklúzie poukazujú na metasomatický pôvod turmalínu. Fluidné inklúzie sú plynno-kvapalné a homogenizujú na kvapalnú fázu. Tvorené sú vodným roztokom a plynom, vodným roztokom, alebo kvapalnou a plynou fázou CO₂. Ich homogenizačná teplota je 340 - 355 °C a hustota CO₂ je 0.5 g/cm³. Na zákla-

de týchto údajov uvádza teplotu kryštalizácie 410 - 480 °C, tlak 770 - 810 bar a salinitu vodného roztoku 4.1 - 5.9 hm. % NaCl ekv.

Záver

Turmalíny z ložísk v okolí Ľubietovej sú súčasťou alpskej paragenézy a vyskytujú sa v asociácii s kremeňom, albitom, muskovitom, chamositom, pyritom, rutilom a ďalšími akcesorickými minerálmi.

Ľubietovské turmalíny sú chemicky takmer homogénne a patria do skupiny alkalických turmalínov zloženia skoryl až skoryl/dravit. Dominantnými substitúciami sú FeMg₁ a Na(MgFe)₁Al₁ (foititová substitúcia). Chemické zloženie turmalínu (pomer Fe/(Fe+Mg) a obsah vakancií) indikuje metamorfogénny pôvod fluid a stredné teploty kryštalizácie turmalínu.

Fluidné inklúzie skorylu z ložiska Podlipa sú tvorené vodným roztokom a plynou fázou. Homogenizačné teploty fluidných inklúzií boli v intervale 122.3 °C - 226.9 °C. Priemerná homogenizačná teplota fluidných inklúzií je 183.6 °C. a priemerná teplota tavenia ľadu je - 6.6 °C. Priemerná salinita vypočítaná z teplôt tavenia ľadu je 10.2 hm. % NaCl ekv. Namerané teploty z fluidných inklúzií potvrdzujú hypotézu o stredných teplotách vzniku turmalínu. Namerané hodnoty a zloženie fluidných inklúzií sú porovnateľné s údajmi z iných minerálov alpských žíl.

Vzhľadom na vysoké množstvo inklúzií, tvorených väčšinou rôznymi kazmi, nečistotami, či v minimálnej miere aj fluidnými inklúziami, slabú chemickú zonalnosť, nevýraznú farebnosť a silnú porušenosť kryštálov kataklázou a následným vyhojovaním kremeňom turmalíny z Ľubietovej nie sú vhodné na gemologické využitie.

Podakovanie

Predložená práca vznikla v rámci projektu VEGA Ministerstva školstva Slovenskej republiky 1/0287/08 („Drahé kamene Slovenska - mineralógia a gemológia“).

Literatúra

- Akçay M., Moon C. J., Scott B. C. (1995): Fluid inclusions and chemistry of tourmalines from the Gümüpler Sb-Hg±W deposits of the Niğde Massif (Central Turkey). - *Chem. Erde* **55**, 225-236.
- Bačík P., Uher P. (2007): Minerály turmalínovej skupiny z redeponovaných turmalínitov v spodnotriasových kremencoch tatrika - chemické zloženie a petrogenetický význam. - *Miner. Slov.* **39**, 3, 185-196.
- Bačík P., Uher P., Gregor M., Sýkora M. (2005): Výskyt nízkohlinitého turmalínu v redeponovaných turmalínitoch Západných Karpát. - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **13**, 111-118.
- Broska I., Uher P., Lipka J. (1998): Brown and blue schorl from the Spiš-Gemer granite Slovakia: composition and genetic relations. - *J. Czech Geol. Soc.* **43**, 9-16.
- Broska I., Uher P., Šiman P. (1999): Na sodík chudobný skoryl a foitit v spišsko-gemerských granitoch. - *Miner. Slov.* **31**, 507-512.
- Dublan L. et al. (1997): Vysvetlivky ku geologickej mape Poľany 1 : 50 000. - 1-239, GSSR Bratislava.
- Hall D. L., Bodnar R. J., Craig J. R. (1991): Evidence for postentrapment diffusion of hydrogen into peak metamorphic fluid inclusions from the massive sulfide deposits at Ducktown, Tennessee. - *Am. Mineral.* **76**, 1344 -1355.

- 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**, 503-557, Miner. Soc. Amer., Tucson.
- Henry D. J., Guidotti C. V. (1985): Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral: an example from the staurolite-grade metapelites of NW Maine. - *Am. Mineral.* **70**, 1-15.
- Hurai V., Dávidová Š., Kantor J. (1991): Adulár z alpských trhlín veporského kryštalinika: morfológia, fyzikálno-chemické vlastnosti, fluidné inklúzie a K/Ar vek. - *Miner. Slov.* **23**, 135-144.
- Chovan M., Ozdín D., Miko O. (1996): Ľubietová (Veporské vrchy Mts.). - In: Excursion guide, field trip E2 West and Central Slovakia. Budapest, 20-22.
- Kamenický J. (1982): Petrografia ortorúl a pararúl synkinematických migmatitov a ich diaforitov v severozápadnej časti Veporského rudohoria. - *Miner. Slov.* **14**, 6, 481-516.
- Koděra M., Andrusovová-Vlčeková G., Belešová O., Briatková D., Dávidová Š., Fejdiová V., Hurai V., Chovan M., Nelišerová E., Ženiš P. (1990): Topografická mineralógia Slovenska 2. - 580-1099, Veda, Bratislava.
- Kozłowski A. (2003): Problems of the studies of fluid inclusions in tourmalines. - *Mineralogical society of Poland - Special papers* **22**, 126-128.
- Kubiš M., Broska I. (2005): Role of boron and fluorine in evolved granitic rock systems (on example Hnilec area, Western Carpathians). - *Geol. Carpath.* **56**, 3, 193-204.
- Láznička P. (1965): Mineralogické poměry na středním Slovensku. - 1-35, Národní muzeum, Praha.
- Luptáková J. (2007): Hydrotermálna Pb-Zn mineralizácia v tatickej tektonickej jednotke Západných Karpát. - Dizertačná práca. PRIF UK Bratislava.
- Ozdín D. (2001): Metamorfno-hydrotermálne zrudnenie na výskyte Ľubietová-Predsvätodušná. - *Geol. Práce. Správy* **105**, 77-82.
- Pirajno F., Smithies R. H. (1992): The FeO/(FeO+MgO) ratio of tourmaline: a useful indicator of spatial variations in granite-related hydrothermal mineral deposits. - *J. Geochem. Explor.* **42**, 371-381.
- Polák M. ed. (2003): Vysvetlivky ku geologickej mape Starohorských vrchov, Čierťaž a severnej časti Zvolenskej kotliny. - 1-218, Vyd. D. Štúra, Bratislava.
- Polák M. ed. (2003a): Geologická mapa Starohorských vrchov, Čierťaž a severnej časti Zvolenskej kotliny. - ŠGÚDŠ Bratislava.
- 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**, 559-643, Miner. Soc. Amer., Tucson.
- Szakáll S., ed. (2002): Minerals of the Carpathians. - 1-479, Granit, Praha.
- Uher P. (1999): Clasts of tourmaline-rich rocks in Lower Triassic quartzites, the Tatric Unit, Central Western Carpathians: tourmaline composition and problem of source areas. - *Geol. Carpath.* **50**, Spec. issue, 140-141.
- Uher P. (2003): Dlhoprismatický a vláknitý dravit z lokality Grexa pri Rožňave (Spišsko-gemerské rudohorie, východné Slovensko). - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **11**, 195-198.
- Uher P., Ozdín D. (2000): Dravit z Hnúšte - Mútnika: Revízia „uvitu“. - *Natura Carpatica* **41**, 15-20.
- 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.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **9**, 276-280.
- Uher P., Janák M., Ozdín D. (2002): Calcian dravite from metacarbonate rocks of the Mútnik magnesite-talc deposit, Hnúšťa, Slovakia. - *Neu. Jb. Miner., Mh.* **2**, 68-84.