

Bizmut a jeho alteračné produkty: akcesorické minerály granitového pegmatitu berylového typu na lokalite Bratislava - Švábsky vrch (Malé Karpaty, Slovensko)

Native bismuth and its alteration products: accessory minerals of beryl type granitic pegmatite from Bratislava, Švábsky Hill (Malé Karpaty Mts., Slovakia)

MARTIN ŠTEVKO*, PAVEL UHER A DANIEL OZDÍN

Katedra mineralógie a petrológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, Slovenská republika; *e-mail: stevko@fns.uniba.sk

ŠTEVKO M., UHER P., OZDÍN D. (2012): Bizmut a jeho alteračné produkty: akcesorické minerály granitového pegmatitu berylového typu na lokalite Bratislava - Švábsky vrch (Malé Karpaty, Slovensko). *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha) 20, 2, 226-229. ISSN 1211-0329.*

Abstract

Native bismuth forms rare aggregates (up to 1 mm across) in quartz core of the beryl-type granitic pegmatite from Bratislava, Švábsky Hill (Malé Karpaty Mts., Slovakia). The pegmatite dike (<1 m thickness) cuts parental Hercynian S-type granites of the Bratislava massif. The bismuth shows homogeneous, nearly end-member composition (only 0.2 wt.% Sb). It is partly replaced by bismite and bismutite along the rims. Native bismuth precipitated during final hydrothermal stage of the pegmatite crystallization at temperature 250 - 260 °C, whereas supergene bismite and bismutite are products of late oxidation and weathering processes, or low-temperature alteration of the bismuth.

Key words: native bismuth, bismite, bismutite, chemical composition, granitic pegmatites, Bratislava, Malé Karpaty Mts., Slovakia

Úvod

Minerály bizmutu patria medzi charakteristické akcesorické minerály niektorých typov granitových pegmatitov. Nachádzajú sa najmä vo vzácno-prvkových granitových pegmatitoch suity LCT (Li-Cs-Ta), viazaných hlavne na orogénne vápenato-alkalické granity, ako aj pegmatity suity NYF (Nb-Y-F), geneticky späté s anorogénnymi alkalickými granitickými horninami (sensu Černý, Ercit 2005). Medzi typické primárne (magmaticko-hydrotermálne) fázy bizmutu v granitových pegmatitoch patria bizmut, lokálne aj bizmutocolumbit BiNbO_4 , bizmutotantalit BiTaO_4 , eulytit $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$, bizmutinit Bi_2S_3 , matildit AgBiS_2 a sulfosol Bi (cosalit, emplektit, gladit, kobellit, lindströmit). Ich alteráciu v granitových pegmatitoch vznikli supergénne minerály bizmutu, najmä bizmit Bi_2O_3 , bizmutit $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$, zriedkavejšie beyerit $\text{CaBi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)_2$, bizmoclit BiOCl , klinobisvanit BiVO_4 , namibit $\text{Cu}(\text{BiO})_2(\text{VO}_4)(\text{OH})$, waylandit $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, výnimočne aj bleasdaleit $(\text{Ca}, \text{Fe}^{3+})_2\text{Cu}^{2+}_5(\text{Bi}, \text{Cu}^{2+})(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O}, \text{OH}, \text{Cl})_{13}$, ako aj Bi bohaté minerály superskupiny pyrochlóru.

Tento príspevok prináša základnú mineralogickú charakteristiku bizmutu a produktov jeho alterácie (bizmit a bizmutit) z granitového pegmatitu na lokalite Bratislava - Švábsky vrch v Malých Karpatoch. Ide o prvý doposiaľ zistený výskyt minerálov Bi v pegmatitoch v celom karpatskom oblúku.

Lokalizácia a geologická situácia pegmatitu

Študovaná lokalita (obr. 1) sa nachádza v západnej časti územia hlavného mesta Bratislavy (obvod Bratislava IV), v miestnej časti Dúbravka, na malom zalesnenom hrebene, 420 m na SV od kóty Švábsky vrch (359.8 m) v najjužnejšej geografickej časti pohoria Malé Karpaty (Devínske Karpaty). Geografická lokalizácia pegmatitu: N 48°10'54.5", E 17°01'35.1", nadmorská výška 332 m n. m. Geologická odkrytosť lokality je pomerne slabá,



Obr. 1 Pohľad na študovanú lokalitu v mieste, kde vychádza pegmatitová žila na povrch. Foto M. Števko, 2011.

úlomky hornín sa sporadicky nachádzajú na povrchu. Po realizácii plynkej ryhy bolo zo skalného podložia získané väčšie množstvo materiálu pegmatitu in situ, z ktorého pochádza aj vzorka s minerálmi Bi. Granitový pegmatit tu vystupuje v podobe nepravidelnej žily s hrúbkou 0.5 až 1 m, situovanej v strednozozonálnych biotit-muskovitických granitoch až granodioritoch. Sporadicky sa v sutinách našli aj úlomky leukokrátneho muskovitického granitu a zvetraných biotitických pararúl.

Územie Malých Karpát je budované kryštalinikom tatrika, ktoré pozostáva prevažne z varískych granitoidných, menej metamorfovaných hornín a jeho obalového mezozoika charakteristického najmä výskytom vápencov. Kryštalinikum je reprezentované bratislavským masívom, ktorý spolu s modranským masívom sú dominantnými jednotkami v predmezozoického vývoja Malých Karpát. Prevažne nízko až strednometamorfované horniny reprezentujú najmä svorové ruly až biotitické pararuly a aktinolitické amfibolity pezinskej skupiny (vrchný silúr až spodný devón) a jemnozrné až strednozrné (strednodevónske?) metabazity perneckej skupiny (Polák et al. 2011). Pezinská skupina bola regionálne metamorfovaná v podmienkach fácie zelených bridlíc (Korikovský et al. 1984; Cambel et al. 1990) a reprezentuje pôvodne pasívny kontinentálny okraj (Ivan et al. 2001; Putiš et al. 2004). Pernecká skupina tvorí exhumovanú nekompletnú ofiolitovú sekvenciu, kde periplutonická metamorfóza dosiahla až spodnú úroveň amfibolitovej fácie (Polák et al. 2011). V alpínskom orogéne počas kriedy prebiehala málo výrazná nízko- a strednozrná metamorfóza, ktorá postihla kryštalinikum aj časť mezozoických jednotiek (Korikovský et al. 1997). Granitoidy tvoria v bratislavskom masíve 5 odlišných skupín hornín (rôzne typy granitov, granodiority a porfyrické amfibolické diority), ktoré vo vertikálnom reze pravdepodobne reprezentujú rôzne úrovne masívu (Polák et al. 2011). Vek granodioritov bratislavského masívu bol na základe U-Th-Pb datovania metódou SHRIMP na zirkónoch určený na 355 ± 5 mil. r., čo zodpovedá spodnému karbónu (Kohút et al. 2009). Početné žilné telesá pegmatitov v južnej časti Malých Karpát sú geneticky späté s granitmi až granodioritmi bratislavského masívu, ktoré geochemicky inklinujú k orogénnym, peraluminóznym granitovým suitám typu S (Cambel, Vilinovič 1987; Broska, Uher 2001). Najfrakcionovanejšie pegmatitové telesá obsahujú vzácno-prvkovú, Be ± Nb-Ta mineralizáciu s výskytom berylu, columbitu-tantalitu a ostatných fáz Nb-Ta (Ozdín 2010; Uher et al. 1994, 2007, 2010; Chudík et al. 2011) a možno ich klasifikovať ako berylovo-columbitový subtyp vzácno-prvkových pegmatitov LCT suity v zmysle Černého a Ercita (2005).

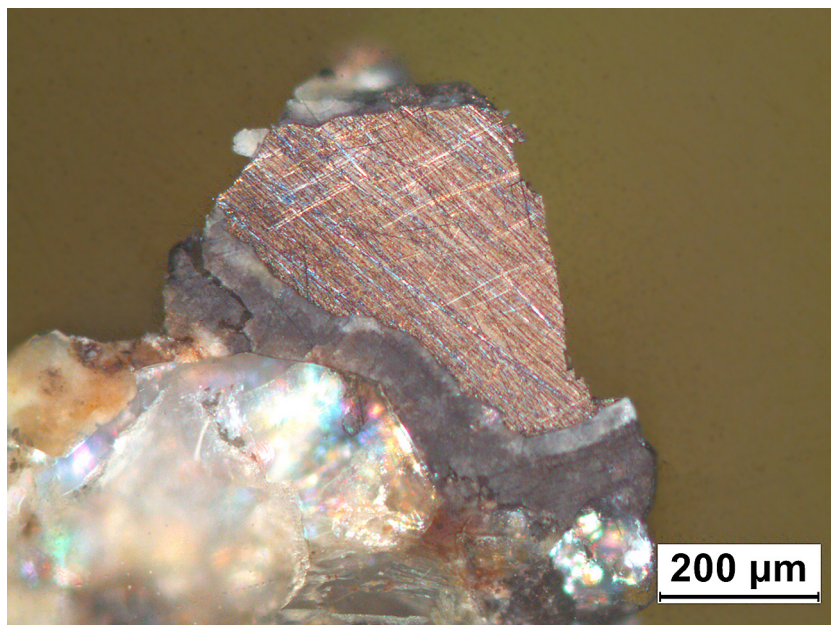
Metodika výskumu

Chemické zloženie Bi minerálov bolo kvantitatívne študované v leštenom nábruse pomocou elektrónového mikroanalýzátora Cameca SX100 (Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava) za týchto podmienok: vlnovo-disperzná analýza, napätie: 15 kV (bizmit, bizmutit) a 20 kV (bizmut), prúd: 10 nA (bizmit, bizmutit)

a 20 nA (bizmut), priemer elektrónového lúča 2 - 10 μm . Pri meraní boli použité nasledovné štandardy a ich spektrálne čiary: CuFeS_2 (Cu, S K α), Sb_2S_3 (Sb L β), Bi (Bi L α), FeAsS (As K β), Ag (Ag L α) a Bi_2Se_3 (Se L β). Obrázok v späťne rozptýlených elektrónoch (BSE) bol vyhotovený na rovnakom prístroji pri urýchľovacom napätí 20 kV a vzorkovom prúde 15 nA. Fotografia bizmutu v odrazenom svetle bola vyhotovená na mikroskope LEICA DM 2500 P (Katedra mineralógie a petrológie, PriF UK, Bratislava) s pripojenou CCD kamerou LEICA DFC 295 spojenou s PC so softvérom LEICA Application Suite V 3.4.1.

Výsledky

Pegmatitové teleso na študovanej lokalite Švábsky vrch má nepravidelne zonálnu stavbu, pričom na okrajových častiach žily prevláda hrubozrná živcovo-kremeňovo-muskovitová zóna, ktorá smerom do stredu pozvoľne prechádza do grafickej živcovo-kremeňovej zóny a blokovej mikroklinovej zóny. V centrálnej časti pegmatitu je lokálne vyvinuté kremenné jadro, tvorené masívnymi kremeňom, sporadickým muskovitom a berylom. Pegmatitové zóny sú lokálne intenzívne albitizované, zatlačané jemnokryštalickým cukrovitým albitom, kremeňom a muskovitom. Okrem dominantného kremeňa, mikroklinu, albitu a muskovitu je pre pegmatit typický beryl, ktorý bol z tejto lokality uvádzaný už Uherom (1992), v podobe až 8 cm dlhého hruboprismatického kryštálu zarasteného v kremeňi s muskovitom. Vzácne sa v kremeňi vyskytuje aj drobnejší dlhoprismatický svetlozelený beryl (dĺžka do 1 cm). Pomerne bežne sa vyskytuje granát almandínovo-spessartínového zloženia, viazaný na živcovo-kremeňovo-muskovitovú zónu a cukrovitý albit. S albitizovanými partiami je spätý aj výskyt sýtozelených oktaedrických kryštálov gahnitu (do 2 mm). V akcesorickom množstve je prítomný metamiktný zirkón, fluórapatit, monazit-(Ce), xenotím-(Y), rutil, pyrit. Zaujímavé sú mikroskopické (do 10 μm) inklúzie gahnitu, ZnS fázy (pravdepodobne sfaleritu) a U-Ti fázy (brannerit, betafit ?) v beryle, ako aj inklúzie baritu v kremeňi. Beryl je lokálne zatlačaný fenakitom, resp. bertranditom a chamositom.



Obr. 2 Hnedoružový agregát bizmutu zatlačaný lemom supergénných minerálov bizmutu. Odrazené svetlo, rovnobežné nikoly. Foto M. Štefko.

Bizmut bol vzácné zistený ako akcesorická minerálna fáza v kremennom jadre pegmatitu v blízkosti kontaktu so zónou blokového mikroklínu. Vytvára max. 1 mm veľké agregáty s charakteristickou hnedoružovou farbou, výrazným kovovým leskom a výbornou štiepatelnosťou, ktoré zarastajú v kremeň (obr. 2). V blízkosti bizmutu boli v kremeň pozorované aj agregáty a zhluky K-živca (mikroklínu až ortoklasu), muskovitu a pyritu ako aj idiomorfne kryštály berylu. Chemické zloženie študovaného bizmutu (tab. 1) je blízke teoretickému Bi. Zistené boli len nízke obsahy Ag (max. 0.05 hm. %), Sb (max. 0.26 hm. %) a S (max. 0.02 hm. %).

Agregáty bizmutu sú po okrajoch intenzívne zatláčané ~ 0.2 mm hrubou vrstvou supergénneho bizmutu a bizmutitu (obr. 3). Táto vrstva má svoju charakteristickú zónalnosť. Najbližšie k bizmutu v internej zóne sa nachádza do 0.04 mm hrubá vrstva chemicky homogénneho bizmutu, ktorý je priečne rozpučaný. Na bizmutovú zónu narastá zóna tvorená nepravidelným, ale intímym prerastaním bizmutu a bizmutitu (hrúbka do 0.14 mm). Externá zóna sekundárneho agregátu je tvorená chemicky homogénnym bizmutitom. Zloženie študovaného bizmutu (89.65 - 89.72 hm. % Bi) a bizmutitu (81.95 - 81.97 hm. % Bi) dobre zodpovedá teoretickému chemickému zloženiu oboch fáz. Pozorované boli len minoritné obsahy Sb a Fe do 0.02 hm. %.

Diskusia a záver

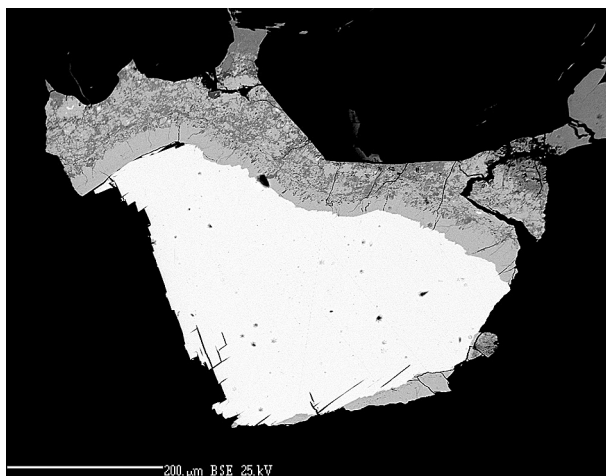
Výskyt bizmutu a jeho alteračných produktov na lokalite Švábsky vrch je prvým zistením minerálov Bi v prostredí granitových pegmatitov na území Karpát. V analogických berylovo-columbitových pegmatitoch bol bizmut, resp. produkty jeho premeny zistené v Českom masíve, v oblasti Hrubého Jeseníku na Morave (napr. lokality Maršíkov - Střelecký důl, Maršíkov - Rasovna, Sobotín - Oplustilberg, Šumperk - Ostředek), ako aj na známom pegmatitovom telese Dolní Bory - Hatě v Českomoravskej vysočine (Staněk 1981, 2000), kde sa bizmut vyskytuje spolu s löllingitom a bizmutinitom (Staněk 2009). Najmä albitizované hercýnske pegmatity silezika v Hrubom Jeseníku s typickým berylom, granátom (almandínom až spessartínom), gahnitom, Nb-Ta fázami (najmä minerály skupiny columbitu) a minerálmi Bi sa parageneticky veľmi podobajú na vyššie frakcionované pegmatity tatrika Západných Karpát (bratislavský masív Malých Karpát, bojníansky masív Považského Inovca, masív Žiaru). Analogická asociácia bizmutu a iných Bi minerálov je známa z mnohých granitových pegmatitov v zahraničí: napr. Skuleboda vo Švédsku (Sandegren 1931), Tanco v Kanade (Crouse, Cerny 1972), Yinnietharra v Austrálii (Bridge, Price 1974), v oblasti Karibib v Namíbií (Keller, von Knorring 1989), Little Three v oblasti Pala, Kalifornia, USA (Foord 1996), Szklarska Poręba v Poľsku (Pieccka, Gołębiovská 2012) atď.

Precipitácia bizmutu v pegmatite Švábsky vrch je viazaná na kryštalizáciu blokového kremeňa, spolu s muskovitom a berylom v centrálnej časti telesa. Bizmut má relatívne nízku teplotu topenia (271.4 °C) pri štandardnom atmosférickom tlaku (napr. Gale, Tottemeier 2004). Uvedená teplota topenia prírodnej trigonálnej modifikácie bizmutu (Bi-I) lineárne klesá pri rastúcom tlaku (Klement et al. 1963; Cannon 1974; Chen et al. 1997). Na základe *P-T* podmienok intrúzie a umiestnenia okolitého bratislavského granitového plutónu do prostredia metapelitov (svorov až pararúl) možno odhadnúť hodnotu lokálneho litostatického tlaku pri kryštalizácii pegmatitu na 300 až

Tabuľka 1 Chemické zloženie (v hm. %) a prepočítané empirické vzorce bizmutu z lokality Bratislava - Švábsky vrch

	1	2	3	4	5
Ag	0.02	0.03	0.05	0.00	0.03
Sb	0.21	0.20	0.26	0.23	0.16
Bi	100.27	100.20	100.42	100.53	100.59
S	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01
Suma	100.50	100.44	100.75	100.77	100.80
Ag	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001
Sb	0.004	0.003	0.004	0.004	0.003
Bi	0.996	0.996	0.993	0.996	0.996
S	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001
Suma	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

Empirické vzorce boli prepočítané na 1 atóm.



Obr. 3 Agregát bizmutu (biely) zatláčaný bizmutom (svetlosivý) a bizmutitom (tmavosivý) v kremeň (čierny). BSE foto D. Ozdín.

400 MPa, čo zodpovedá teplote tuhnutia Bi v intervale 250 - 260 °C. Prímes Sb v Bi zvyšuje teplotu solida v systéme Bi-Sb (Feutelais et al. 1992), avšak pri obsahu len 0.2 hm. % Sb v študovanom bizmute je jeho vplyv zanedbateľný. Uvedenú teplotu možno považovať za reálnu teplotu kryštalizácie bizmutu z hydrotermálneho roztoku v záverečnej subsolidovej etape primárnej tvorby pegmatitu. Podobné relatívne nízke teploty boli zistené pri prechode z magmatického do hydrotermálneho štádia tvorby granitových pegmatitov (350 až 250 °C) (Nabelek et al. 2010).

Oxid bizmutitý (Bi_2O_3) je v prírode známy v dvoch polymorfnych modifikáciách: častejší monoklinický bizmit a vzácny tetragonálny sférobizmoit. Predpokladáme, že analyzovaný oxid bizmutu z pegmatitu na Švábskom vrchu zodpovedá podstatne rozšírenejšiemu bizmutu, opísaného aj z iných pegmatitových lokalít vo svete. Kým kryštalizácia bizmutu prebehla v závere magmaticko-hydrotermálnej evolúcie samotného granitového pegmatitu, lem bizmutu a bizmutitu vznikol alteráciou v niekoľkých fázach pravdepodobne pôsobením nízkotermálnych roztokov na bizmut, pričom najskôr vznikol bizmit a potom pôsobením na CO_2 bohatých fluid bizmutit pri reakcii $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 = \text{Bi}_2(\text{CO}_3)\text{O}_2$.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0557-06. Autori ďakujú Š. Ferencovi a P. Paulišovi za kritické posúdenie článku.

Literatúra

- Bridge P. J., Pryce M. W. (1974) Clinobisvanite, monoclinic BiVO_4 , a new mineral from Yinnietarra, Western Australia. *Min. Mag.* 39, 847-849.
- Broska I., Uher P. (2001) Whole-rock chemistry and genetic typology of the West-Carpathian Variscan granites. *Geol. Carpath.* 52, 79-90.
- Cambel B., Vilinovič V. (1987) Geochémia a petrológia granitoidných hornín Malých Karpát. 1-248, Veda, Bratislava.
- Cambel B., Kráľ J., Burchart J. (1990) Izotopová geochronológia kryštalinika Západných Karpát s katalógom údajov. 1-184, Veda, Bratislava.
- Cannon J. F. (1974) Behavior of the elements at high pressure. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 3, 781-824.
- Crouse R. A., Cerny P. (1972) The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba; I, Geology and paragenesis. *Can. Mineral.* 11, 591-608.
- Černý P., Ercit T. S. (2005) The classification of granitic pegmatites revisited. *Can. Mineral.* 43, 2005-2026.
- Feutalais Y., Morgant G., Didry J. R. (1992) Thermodynamic evaluation of the system bismuth-antimony. *CAL-PHAD* 16, 111-119.
- Foord E. E. (1996) Clinobisvanite, eulytite, and namibite from the Pala pegmatite district, San Diego Co., California, USA. *Min. Mag.* 60, 387-388.
- Gale W. F., Totenmeir T. C. (2004) Smithells metals reference book. 8th Edition. Elsevier, Oxford.
- Chen J. H., Iwasaki H., Kikegawa T. (1997) Structural study of the high-pressure-high temperature phase of bismuth using high energy synchrotron radiation. *J. Phys. Chem. Solids* 58, 247-255.
- Chudík P., Uher P., Gadas P., Škoda R., Pršek J. (2011) Niobium-tantalum oxide minerals in the Jezuitské Lesy granitic pegmatite, Bratislava Massif, Slovakia: Ta to Nb and Fe to Mn evolutionary trends in a narrow Be, Cs-rich and Li, B-poor dike. *Mineral. Petrol.* 102, 15-27.
- 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.* 52, 67-78.
- Keller P., von Knorring O. (1989) Pegmatites at the Okatjimukuju farm, Karibib, Namibia. Part I: Phosphate mineral associations of the Clementine II pegmatite. *Eur. J. Mineral.* 1, 567-593.
- Klement W. Jr., Jayaraman A., Kennedy G. C. (1963) Phase diagrams of arsenic, antimony, and bismuth at pressures up to 70 kbars. *Phys. Rev.* 131, 632-637.
- Kohút M., Uher P., Putiš M., Ondrejka M., Sergeev S., Larionov A., Paderin A. (2009) SHRIMP U-Th-Pb zircon dating of the granitoid massifs in the Malé Karpaty Mountains (Western Carpathians): evidence of Meso-Hercynian successive S- to I-type granitic magmatism. *Geol. Carpath.* 60, 345-350.
- Korikovsky S. P., Cambel B., Miklós J., Janák M. (1984) Metamorfizm kristalinikuma Malých Karpát: etapy, zonalnosť, svjaz s granitoidami. *Geol. Zbor., Geol. Carpath.* 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: P. Grecula, D. Hovorka & M. Putiš. (eds.): *Geological evolution of the Western Carpathians. Miner. Slov. - Monograph.*, 88-106.
- Nabelek P. I., Whittington A. G., Sirbescu M.-L. C. (2010) The role of H_2O in rapid emplacement and crystallization of granite pegmatites: resolving the paradox of large crystals in highly undercooled melts. *Contrib. Mineral. Petrol.* 160, 313-325.
- Ozdín D. (2010) Beryl a fenakit z granitových pegmatitov tunela Sitina v Bratislave. *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 18, 78-84.
- Pieczka A., Gołębiovská B. (2012) Cuprobismutite homologues in granitic pegmatites from Szklarska Poręba, Karkonosze Massif, Southwestern Poland. *Can. Mineral.* 50, 313-324.
- Polák M., Plašienka D., Kohút M., Putiš M., Bezák V., Filo I., Olšavský M., Havrila M., Buček S., Maglay J., Elečko M., Fordinál K., Nagy A., Hraško L., Németh Z., Ivanička J., Broska I. (2011) Geologická mapa Malých Karpát. ŠGÚDŠ, Bratislava.
- Putiš M., Hrdlička M., Uher P. (2004) Litológia a granitoidný magmatizmus staršieho paleozoika Malých Karpát. *Miner. Slov.* 36, 183-194.
- Sandegren R. (1931) Förevisning av mineral från Väne Ryrs (Skuleboda) söda pegmatitgång. *Geol. Förh. Förh.* 64, 539-540.
- Staněk J. (1981) Pegmatity Moravy. In: Bernard J. H. (ed): *Mineralogie Československa. 2. vyd.*, 132-174, Academia, Praha.
- Staněk J. (2000) Minerály pegmatitů. In: Bernard J. H. (ed): *Minerály České republiky. Stručný přehled*, 26-50, Academia, Praha.
- Staněk J. (2009) Minerály Borů a Cyrilova u Velkého Meziříčí. 1-120, Bory.
- Uher P. (1992) Vzácnoprvková Be-Nb-Ta mineralizácia v granitových pegmatitoch Západných Karpát. *Kand. diz. práca, Geologický ústav SAV, Bratislava.*
- Uher P., Černý P., Novák M., Siman P. (1994) Niobium-tantalum minerals from granitic pegmatites in the Malé Karpaty, Považský Inovec and Žiar Mountains, Western Carpathians, Slovakia. *Miner. Slov.* 26, 157-164.
- Uher P., Chudík P., Bačík P., Vaculovič T., Galiová M. (2010) Beryl composition and evolution trends: an example from granitic pegmatites of the beryl-columbite subtype, Western Carpathians, Slovakia. *J. Geosci.* 55, 69-80.
- Uher P., Žitňan P., Ozdín D. (2007) Pegmatitic Nb-Ta oxide minerals in alluvial placers from Limbach, Bratislava Massif, Western Carpathians, Slovakia: compositional variations and evolutionary trend. *J. Geosci.* 52, 133-141.