# CHARAKTERISTIKA CHEMICKÉHO ZLOŽENIA TURMALÍNOV Z FYLITOV V OKOLÍ ŠTÍTNIKA (SLOVENSKÁ REPUBLIKA)

### CHARACTERISTICS OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF TOURMALINES FROM PHYLLITES NEAR ŠTÍTNIK (SLOVAK REPUBLIC)

## PETER RUŽIČKA

#### Abstract

Ružička, P., 2023: Charakteristika chemického zloženia turmalínov z fylitov v okolí Štítnika (Slovenská republika). - Acta Musei Moraviae, Scientiae geologicae, 108, 2, 225-242 (with English summary).

Characteristics of the chemical composition of tourmalines from phyllites near Štítnik (Slovak Republic)

The zonal metamorphic tourmalines with detrital cores were identified in the phyllites near Štítnik (Bôrka Nappe, Western Carpathians). The younger metamorphic tourmalines of dravite composition (Drv<sub>2</sub>) have preserved older detrital cores of schorl or dravite composition  $(Drv_1)$ . Dravite cores  $(Drv_1)$  have slightly reduced Si<sup>4+</sup> (up to 5.95 *apfu*) compared to schorl cores (6.00 *apfu*). Dravite cores have increased Al<sup>3+</sup> values (up to 6.54 *apfu*) compared to schorl cores (up to 5.85 *apfu*). Schorl cores have higher Fe<sup>2+</sup> (up to 1.91 apfu), Ti<sup>4+</sup> (up to 0.19 apfu) and Na<sup>+</sup> (up to 0.88 apfu), compared to dravite cores (up to 1.08 apfu) Fe<sup>2+</sup>; up to 0.09 apfu Ti<sup>4+</sup>; up to 0.61 apfu Na<sup>+</sup>). Mg<sup>2+</sup> values are higher in dravite cores (up to 1.80 apfu) compared to schorl cores (up to 1.66 apfu). Vacancy values in schorl cores range from 0.03-0.19 apfu in contrast to dravite cores (0.28-0.31 apfu), the values of OH<sup>-</sup> in the W position in schorl cores are in the range of 0.89-0.95 apfu, in contrast to dravite cores (0.59-0.63 apfu). Dravite rims (Drv<sub>2</sub>) show slight differences in Al<sup>3+</sup> contents (5.86-6.17 *apfu*), with lower Al<sup>3+</sup> values than dravite cores (Drv<sub>1</sub>) and higher Al<sup>3+</sup> values than schorl cores.  $Mg^{2+}$  values in dravite rims (up to 1.78 *apfu*) are comparable to dravite cores.  $Fe^{2+}$  contents in dravite rims (up to 1.44 *apfu*) are lower compared to schorl cores and higher compared to dravite cores. Na<sup>+</sup> values in dravite rims (up to 0.92 apfu) are higher compared to dravite cores. Vacancy values in dravite rims (up to 0.18 apfu) are lower compared to dravite cores. OH- values at the W position in dravite rims (up to 1.00 *apfu*) are higher compared to dravite cores. The chemical zoning of tourmalines documents its polystadial development, which reflects the conditions of regional metamorphism within the studied area of Bôrka Nappe. The identified mineral association of the studied phyllites consists of muscovite, Mg-chlorite, albite, quartz and calcite. From the point chemical analyses of Mg-chlorites in the phyllites near Štítnik, the temperatures in the interval 309-331 °C ± 4 °C were calculated, which confirms metamorphism in the greenschist facies conditions.

*Key words:* zonal tourmalines, chemical composition, mineral association, phyllites, Western Carpathians, Slovak Republic

Peter Ružička, Department of Mineralogy, Petrology and Economic Geology, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovak Republic; e-mail: peter.ruzicka@uniba.sk

## ÚVOD

Korelačné závislosti medzi variabilným chemickým zložením minerálov turmalínovej superskupiny a typom zdrojovej (materskej) horniny sú významným genetickým indikátorom pre interpretáciu geologických procesov. Štandardne používané diskriminačné diagra-

my vyjadrujú vzájomné vzťahy reflektujúce premenlivosť chemického zloženia a substitučných trendov turmalínov v kontexte horninového prostredia, v ktorom sa vyskytujú (HEN-RY & GUIDOTTI 1985; VAN HINSBERG *et al.* 2011; HENRY & DUTROW 1992, 1996, 2012).

V prezentovanom článku je uvedená detailná charakteristika chemického zloženia turmalínov, ktoré boli identifikované vo vzorkách fylitov z okolia Štítnika, ktoré sú geneticky interpretované na základe komparácie s turmalínmi, ktoré boli publikované z identickej tektonickej jednotky Západných Karpát (MÉRES *et al.* 2009; PLAŠIENKA *et al.* 2019).

# LOKALIZÁCIA A GEOLOGICKÁ CHARAKTERISTIKA

Skúmaná lokalita v okolí Štítnika (obr. 1, 2a,b) je súčasťou neúplného profilu meliatika resp. príkrovu Bôrky, ktorý je lokalizovaný juhozápadne od obce Honce, oproti ťaženému kameňolomu v morfologicky výraznom zalesnenom svahu. Nachádza sa na rozhraní katastrov obcí Štítnik a Honce, v okrese Rožňava, v Košickom kraji. Podľa geomorfologického členenia Slovenskej republiky (Kočický a Ivanič 2011) skúmane územie patrí do oblasti Slovenského rudohoria, celku Revúcka vrchovina, oddielu Hrádok a časti Štítnické podolie. Geografická poloha lokality je 48°39'29.7"N a 20°23'24.1"E a leží v nadmorskej výške 346 m.



- Obr. 1. Lokalizácia skúmaného územia: a) pozícia v mape Slovenskej republiky; b) detail geologickej mapy modifikovanej podľa BAJANÍKA *et al.* (1984) s vyznačeným miestom odberu vzoriek.
- Fig. 1. Localization of the investigated area: a) position on the map of the Slovak Republic; b) detail of the geological map modified after BAJANÍK *et al.* (1984) with sampling locations marked.



- Obr. 2. Miesto odberu vzoriek na lokalite Štítnik: a) šošovka kryštalických vápencov; b) detailný pohľad na polohu fylitov v kryštalických vápencoch; c-e) prierezy skúmaných vzoriek fylitov so šošovkami kryštalických vápencov.
- Fig. 2. Sampling site at Štítnik locality: a) lens of crystalline limestones; b) detailed view of the position of phyllites in crystalline limestones; c-e) cross-sections of investigated phyllite samples with lenses of crystalline limestones.

V oblasti medzi Honcami a Štítnikom sa vyskytuje melanž blokov hačavskej sekvencie dúbravského súvrstvia príkrovu Bôrky, ktorá je tvorená prevažne metakarbonátmi a bázickými metavulkanitmi v asociácii s rôznymi typmi metasedimentov ako sú metaprachovce, fylity a metarádiolarity. V minerálnom zložení metabazitov, metapelitov, čiastočne aj metarádiolaritov boli identifikované relikty prográdnych vysokotlakovo/nízkoteplotných minerálov (Na-amfiboly, chloritoid, paragonit, spessartínový granát), ktoré sú počas retrográdnej metamorfózy nahradzované minerálnymi asociáciami stabilnými v podmienkach fácie zelených bridlíc (MÉRES 2015; MÉRES *et al.* 2008a; PLAŠIENKA *et al.* 2019).

Litologický profil začína od Hončianskeho potoka a končí približne v nadmorskej výške 475 m, kde je tektonický styk s nadložnými karbonátmi silicika. Na základe absencie paleontologických dôkazov sa vek profilu paralelizoval koreláciou s inými profilmi meliatika a turnaika so zastúpením triasových členov metakarbonátov v rámci hončianskeho súvrstvia (MELLO 1975; MELLO *et al.* 1997). V zmysle súčasnej koncepcie, tektonická jednotka meliatika pozostáva z vysokotlakovo/nízkoteplotného metamorfovaného príkrov Bôrky a nízkoteplotnej metamorfovanej melanže – meliatskej jednotky sensu stricto (PLAŠIENKA *et al.* 2019). Fylity s kryštalickými vápencami sú litostratigrafickým členom triasovo-jurskej hačavskej sekvencie dúbravského súvrstvia príkrovu Bôrky (MELLO *et al.* 1997; 1998). Kryštalické vápence tvoria samostatné bloky až olistolity (GAÁL 1987).

# METODIKA

Terénny výskum bol zameraný na odber reprezentačných vzoriek v rámci priestoru opusteného kameňolomu, ktorý vznikol po pokusnej ťažbe kryštalických vápencov. Z odobratých vzoriek boli zhotovené leštené výbrusy, ktoré boli pozorované v prechádzajúcom svetle polarizačného mikroskopu Leica DM2500P na Katedre mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave. Cieľom bolo vyhľadať kryštály turmalínov pre identifikáciu ich chemického zloženia pomocou elektrónového mikroanalyzátora.

Leštené výbrusy boli vákuovo naparené tenkou uhlíkovou vrstvou a následne analyzované na elektrónovom mikroanalyzátore JEOL JXA 8530FE na Ústave vied o Zemi Slovenskej akadémie vied v Banskej Bystrici (analytik S. Kurylo). Vzorky boli analyzované pri urýchľovacom napätí 15 kV a prúde 20 nA pre silikáty a 15 nA pre kalcit. Priemer elektrónového lúča sa pohyboval v rozsahu 2-10 µm. Použila sa ZAF korekcia. Koexistenčne vzťahy analyzovaných fáz boli pozorované v spätne rozptýlených elektrónoch (BSE - back-scattered electrons). Na meranie turmalínov boli použité nasledovné prírodné a syntetické štandardy a spektrálne čiary: albit (Si $K\alpha$ , Na $K\alpha$ ), rutil (Ti $K\alpha$ ), ScVO<sub>4</sub> (VK $\alpha$ ), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CrK $\alpha$ ), ortoklas (AlK $\alpha$ , KK $\alpha$ ), diopsid (MgK $\alpha$ , CaK $\alpha$ ), almandín  $(FeK\alpha)$ , rodonit (MnK\alpha), fluorit (FK $\alpha$ ). Na meranie sl'úd, chloritov a albitu boli použité prírodné a syntetické štandardy a spektrálne čiary: biotit (Si $K\alpha$ , Mg $K\alpha$ ), rutil (Ti $K\alpha$ ), ortoklas (AlK $\alpha$ , KK $\alpha$ ), hematit (FeK $\alpha$ ), rodonit (MnK $\alpha$ ), celestín (SrL $\alpha$ ), diopsid  $(CaK\alpha)$ , albit  $(NaK\alpha)$ , barit  $(BaL\alpha)$ , fluorit  $(FK\alpha)$ . Na meranie kalcitov boli použité prírodné a syntetické štandardy a spektrálne čiary: hematit (FeK $\alpha$ ), rodonit (MnK $\alpha$ ), diopsid (MgK $\alpha$ , CaK $\alpha$ ). V tabuľkách nie sú zahrnuté prvky, ktorých obsahy v mineráloch boli pod detekčným limitom.

Elektrónové mikroanalýzy boli prepočítané podľa platných klasifikácií pre minerály skupiny sľúd (TISCHENDORF *et al.* 2007) a turmalínovej superskupiny (HENRY *et al.* 2011). Prepočet turmalínov bol realizovaný pri normalizácii (T+Z+Y) = 15 *apfu.* Keďže prepočítané hodnoty Si prekračovali 6 *apfu*, tak bola použitá normalizácia na Si = 6 *apfu.* Prepočty pripúšťajú v pozícii Y prítomnosť vakancie alebo Li. Vzhľadom na geologické prostredie študovaných turmalínov je pravdepodobnejšia prítomnosť vakancie. Prepočet minimálneho obsahu Fe<sup>3+</sup> bol stanovený na základe elektroneutrality. Obsah B bol pri prepočte stanovený na 3 *apfu*, z čoho bol následne spätne dopočítaný obsah B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v analýzach. Pomer OH<sup>-</sup> a O bol dopočítaný na základe princípu elektroneutrality.

Chemické bodové analýzy chloritov boli graficky klasifikované podľa ZANE a WEISS (1998). Teplotné podmienky metamorfózy boli vypočítané z bodových chemických analýz chloritov aplikovaním dvoch konvenčných termometrov T1 (CATHELINEAU 1988) a T2 (Jowertt 1991). Používané skratky minerálov sú uvádzane podľa práce WARR (2021).

#### VÝSLEDKY

#### Petrografický opis

Vo fylitoch príkrovu Bôrky na lokalite Štítnik boli mikroskopicky identifikované idiomorfné kryštály turmalínov (obr. 2, 3, 4). Fylity majú prevažne sivozelené farby v závislosti od pomerného zastúpenia fylosilikátov (pomer svetlých sľúd a chloritov). V prípade ak prevládajú chlority, tak fylity sú sfarbené do zelena. Postupným zvetrávaním sa farba fylitov mení na hnedú (obr. 2c, d, e). Textúra je plošne paralelná (bridličnatá) a štruktúra je prevažne lepidogranoblastická. Minerálne zloženie fylitov je jednoduché. V štruktúre horniny sa striedajú svetlé sľudy a chlority s kremeňom a albitom (obr. 3). Minerálnu asociáciu dopĺňa kalcit (obr. 3a, b, d), ktorého prítomnosť je viazaná na asociujúce kryštalické vápence, s ktorými sa fylity spoločne vyskytujú na skúmanej lokalite (obr. 2a, b).

Svetlé sľudy tvoria jemnozrnné šupinkové agregáty s lokálnym výskytom hrubších lupeňovitých agregátov. Často sa vyskytujú v asociácii s lupeňovitými agregátmi chloritov (obr. 3b, c). V niektorých prípadoch sa svetlé sľudy s chloritmi spoločne prerastajú. Kryštály kremeňa sú alotriomorfne obmedzené, často vytvárajú mozaikovité agregáty, ktoré prejavujú undulózne zhášanie (obr. 3a). V minerálnom zložení sú prítomné nerovnomerne rozmiestnené kryštály a agregáty plagioklasov (obr. 3c).

Turmalíny sa vo fylitoch vyskytujú v akcesorickom množstve nepravidelne (nie sú usmernené rovnobežne s lineáciou) a dosahujú rozmery kryštálov v intervale 20 až 40 mikrometrov. V polarizačnom mikroskope boli pozorované izolované stĺpčekovité resp. pseudohexagonálne kryštály turmalínov (obr. 4), ktoré prejavujú hnedozelený pleochroizmus pri jednom nikole. Optická zonálnosť bola slabo pozorovateľná a prejavovala sa len v niektorých kryštáloch.



- Obr. 3. Mikrostavby skúmaných fylitov z lokality Štítnik pozorované v prechádzajúcom svetle polarizačného mikroskopu v skrížených nikoloch (XPL): a) mozaikový agregát kremeňa na rozhraní fylitickej časti s dominantným obsahom jemnozrnných a usmernených agregátov muskovitu a kryštalických vápencoch kalcitového zloženia; b) na rozhraní muskovitu a kalcitu sú nepravidelne zastúpené lupeňovité agregáty chloritov; c) chlorit na rozhraní muskovitu a albitu; d) lupeňovité agregáty chloritov v kalcite pri rozhraní s kremeňovo-muskovitovou časťou fylitu. Význam použitých skratiek: Ms muskovit, Chl chlorit, Qz kremeň, Ab albit, Cal kalcit.
- Fig. 3. Microstructures of the investigated phyllites from the Štítnik locality observed in the transmitted light of a polarized microscope in crossed nicols (XPL): a) quartz mosaic aggregate at the interface of the phyllite part with a dominant content of fine-grained and oriented aggregates of muscovite and crystalline limestones of calcite composition; b) at the interface of muscovite and calcite, flaky chlorite aggregates are irregularly represented; c) chlorite at the interface of muscovite and albite; d) flake-like aggregates of chlorites in calcite at the interface with the quartz-muscovite part of the phyllite. Abbreviations: Ms – muscovite, Chl – chlorite, Qz – quartz, Ab – albite, Cal – calcite.



- Obr. 4. Mikroskopické detaily kryštálov turmalínov vo fylitoch z lokality Štítnik pozorované v prechádzajúcom svetle polarizačného mikroskopu v jednom nikole (PPL) a v skrížených nikoloch (XPL): a-b) stĺpčekový zelenohnedý kryštál; c-d) hnedý pseudohexagonálny prierez turmalínom. Význam použitých skratiek: Tur - turmalín, Chl - chlorit, Qz - kremeň.
- Fig. 4. Microscopic details of tourmaline crystals in phyllites from the Štítnik locality observed in the transmitted light of a polarizing microscope in one nicol (PPL) and in crossed nicols (XPL): a-b) columnar green-brown crystal; c-d) brown pseudohexagonal tourmaline cross-section. Abbreviations: Tur - tourmaline, Chl - chlorite, Qz - quartz.

## Chemické zloženie turmalínov

Z hľadiska štruktúrnych znakov a chemického zloženia sú identifikované zonálne turmalíny (obr. 5a, b; obr. 6), pričom geneticky mladšie metamorfované turmalíny dravitového zloženia ( $Drv_2$ ) majú zachované staršie detritické jadrá skorylového alebo dravitového zloženia ( $Drv_1$ ). Okolo dravitových jadier je vyvinutá nevýrazná chemická zonálnosť dravitových lemov (obr. 5c, d). Hranice medzi jednotlivými zónami kryštálov turmalínov bývajú ostré a sú viditeľné v BSE (obr. 5, 6). Kontrastné zobrazenie v BSE režime medzi jednotlivými zónami a jadrami kryštálov sa prejavuje zmenou v distribúcií Al, Fe, Mg a Ca v turmalínoch (obr. 6).

**Skorylové jadrá** (obr. 5a, b; obr. 6) v pozícii *T* majú dominantne zastúpené Si<sup>4+</sup> (6,00 *apfu*). V pozícii *Y*+*Z* dominuje Al<sup>3+</sup> (5,31-5,85 *apfu*), Fe<sup>2+</sup> (1,30-1,91 *apfu*) a obsahy Mg<sup>2+</sup> sa pohybujú v intervale 1,26-1,66 *apfu*. Obsahy Ti<sup>4+</sup> sú do 0,19 *apfu*. V pozícii *X* sa hodnoty Na<sup>+</sup> pohybujú v intervale 0,77-0,88 *apfu* a obsahy Ca<sup>2+</sup> sú do 0,11 *apfu*. Obsahy K<sup>+</sup> sú do 0,01 *apfu*. Hodnoty vakancií sa pohybujú v intervale 0,03-0,19 *apfu*. V pozícií *W* sú obsahy F<sup>-</sup> do 0,11 *apfu* a hodnoty OH<sup>-</sup> v pozícii *W* sa pohybujú v intervale 0,89-0,95 *apfu* (tab. 1).



- Obr. 5. BSE zobrazenie analyzovaných zonálnych turmalínov vo fylitoch: a-b) skorylové jadrá a dravitové lemy; c-d) dravitové jadrá a dravitové lemy. Foto: S. Kurylo. Význam použitých skratiek: Srl - skoryl, Drv - dravit, Ms - muskovit, Qz - kremeň.
- Fig. 5. BSE imaging of the analysed zonal tourmalines in phyllites: a-b) schorl cores and dravite rims; c-d) dravite cores and dravite rims. Photo: S. Kurylo. Abbreviations: Srl - schorl, Drv - dravite, Ms muscovite, Qz - quartz.



- Obr. 6. Rtg. mapovanie distribúcie vybraných prvkov v zonálnom turmalíne. Vysoká koncentrácia Fe v jadre turmalínu indikuje prítomnosť skorylovej molekuly. Foto: S. Kurylo.
- Fig. 6. X-ray mapping of the distribution of selected elements in zonal tourmaline. The high concentration of Fe in the tourmaline core indicates presence of schorl molecule. Photo: S. Kurylo.

Tabulka 1. Reprezentatívne elektrónové mikroanalýzy turmalínov vo fylitoch (hm. %). Prepočet na *apfu* je uvedený v metodike. Symbol \* vyjadruje dopočítanie na základe ideálnej stechiometrie.

Table 1. Representative electron microanalyses of tourmaline in phyllites (wt. %). Calculation to *apfu* is given in the methodology. The \* symbol indicates the calculation based on ideal stoichiometry.

Minerál	Skoryl			Dravit								
Pozícia		jadro		jac	iro				lem			
Analýza	1a	2a	3a	4	6	1b	1c	1d	2b	3b	5	7
SiO <sub>2</sub>	35,10	35,69	36,04	35,75	36,37	36,09	36,15	36,01	36,67	36,32	36,20	35,93
TiO <sub>2</sub>	0,55	1,50	0,53	0,71	0,74	0,30	0,87	1,15	0,20	0,18	1,18	1,04
$Al_2O_3$	26,37	29,53	29,51	34,00	33,63	31,40	31,27	29,85	31,94	31,68	30,26	31,08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,33	0,00	3,60	0,00	0,00	0,79	1,59	0,00	0,00	0,72	1,05	0,00
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	10,17	10,34	10,44	10,51	10,63	10,45	10,47	10,43	10,62	10,52	10,49	10,41
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,02	0,03	0,06	0,02	0,03	0,00	0,02	0,03	0,02	0,00	0,02
$V_2O_3$	0,05	0,03	0,06	0,06	0,00	0,04	0,00	0,05	0,05	0,02	0,02	0,04
MgO	6,52	5,48	5,09	5,14	7,40	5,36	5,06	6,11	7,30	6,02	6,61	5,54
CaO	0,60	0,05	0,21	0,43	0,53	0,17	0,09	0,14	0,04	0,04	0,13	0,49
MnO	0,07	0,00	0,03	0,03	0,00	0,03	0,00	0,08	0,00	0,01	0,00	0,05
FeO	13,35	10,94	9,33	7,82	4,92	9,18	8,21	10,33	7,44	8,15	7,39	9,29
K <sub>2</sub> O	0,05	0,07	0,03	0,05	0,04	0,02	0,00	0,05	0,06	0,03	0,05	0,03
Na <sub>2</sub> O	2,57	2,71	2,38	1,87	1,94	2,46	2,51	2,80	2,92	2,76	2,79	2,45
$H_2O*$	3,41	3,51	3,56	3,25	3,33	3,61	3,61	3,38	3,45	3,60	3,62	3,38
F	0,21	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,32	0,15	0,06	0,00	0,00
O=F	-0,09	0,00	-0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,13	-0,06	-0,03	0,00	0,00
Suma	100,35	99,86	100,91	99,68	99,54 Pozíc	99,91	99,83	100,69	100,86	100,13	99,79	99,74
S;4+	6 000	6.000	6 000	5 0 1 3	5 947	6 000	6 000	6 000	6 000	6.000	6 000	6 000
Δ1 <sup>3+</sup>	0,000	0,000	0,000	0.087	0.053	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	-,	-,	-,	-,	Pozíc	sia - Y	-,	-,	-,	-,	-,	-,
Mg <sup>2+</sup>	1,661	1,373	1,263	1,268	1,805	1,327	1,252	1,517	1,781	1,483	1,634	1,379
$Mn^{2+}$	0,010	0,000	0,005	0,005	0,000	0,004	0,000	0,011	0,000	0,002	0,000	0,007
Fe <sup>2+</sup>	1,908	1,538	1,298	1,082	0,673	1,276	1,139	1,439	1,018	1,125	1,024	1,297
Fe <sup>3+</sup>	0,171	0,000	0,451	0,000	0,000	0,099	0,199	0,000	0,000	0,090	0,132	0,000
Ti <sup>4+</sup>	0,071	0,189	0,066	0,088	0,091	0,038	0,109	0,144	0,024	0,022	0,148	0,131
Cr <sup>3+</sup>	0,002	0,002	0,003	0,008	0,002	0,003	0,000	0,002	0,004	0,003	0,000	0,002
$V^{3+}$	0,007	0,004	0,008	0,008	0,000	0,005	0,000	0,006	0,007	0,003	0,003	0,005
					Pozíc	ia – Z						
Al <sup>3+</sup>	5,312	5,851	5,790	6,541	6,429	6,153	6,116	5,861	6,159	6,168	5,912	6,117
	-1			ſ	Pozíc	ia - X						
$Na^+$	0,852	0,883	0,769	0,600	0,615	0,791	0,806	0,904	0,925	0,882	0,896	0,793
$Ca^{2+}$	0,110	0,009	0,038	0,076	0,094	0,030	0,015	0,025	0,007	0,006	0,023	0,087
$\mathbf{K}^+$	0,010	0,014	0,006	0,011	0,009	0,004	0,000	0,011	0,013	0,005	0,011	0,007
vakancia	0,027	0,095	0,188	0,312	0,283	0,175	0,179	0,059	0,056	0,106	0,070	0,113
B <sup>3+</sup>	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
					Pozíc	ia – V						
OH	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
					Pozíc	ia – W						
F	0,112	0,000	0,047	0,000	0,000	0,000	0,000	0,167	0,075	0,032	0,000	0,000
OH.	0,888	0,936	0,953	0,590	0,629	1,000	1,000	0,753	0,767	0,968	1,000	0,764
O <sup>2-</sup>	0,000	0,064	0,000	0,410	0,371	0,000	0,000	0,080	0,158	0,000	0,000	0,236

**Dravitové jadrá** (obr. 5c, d) v pozícii *T* majú mierne znížené hodnoty Si<sup>4+</sup> (5,91-5,95 *apfu*) oproti skorylovým jadrám. V pozícii *Y*+*Z* dominuje Al<sup>3+</sup>, ktorý má mierne zvýšené hodnoty oproti skorylovým jadrám (6,43-6,54 *apfu*). Hodnoty Mg<sup>2+</sup> sa pohybujú v intervale 1,27-1,80 *apfu* a obsahy Fe<sup>2+</sup> v intervale 0,67-1,08 *apfu*. Obsahy Ti<sup>4+</sup> sú do 0,09 *apfu*. V pozícii *X* obsahy Na<sup>+</sup> sú do 0,61 *apfu* a hodnoty Ca<sup>2+</sup> do 0,09 *apfu*. Obsahy K<sup>+</sup> sú do 0,01 *apfu*. Hodnoty vakancií sa pohybujú v intervale 0,28-0,31 *apfu*. V pozícií *W* sú obsahy F<sup>-</sup> pod detekčným limitom a hodnoty OH<sup>-</sup> v pozícii *W* sú v rozsahu 0,59-0,63 *apfu* (tab. 1).

**Dravitové lemy** sa v BSE režime prejavujú fázovým kontrastom oproti skorylovým a dravitovým jadrám (obr. 5c, d; obr. 6). V pozícii *T* majú konštantné obsahy Si<sup>4+</sup> (6,00 *apfu*). V pozícii *Y+Z* sa prejavujú mierne rozdiely v obsahoch Al<sup>3+</sup> (5,86-6,17 *apfu*), pričom na rozdiel od dravitových jadier dosahujú nižšie hodnoty Al<sup>3+</sup> a na rozdiel od skorylových jadier dosahujú vyššie hodnoty Al<sup>3+</sup> (tab. 1). Hodnoty Mg<sup>2+</sup> sa pohybujú v intervale 1,25-1,78 *apfu*. Obsahy Fe<sup>2+</sup> v rozsahu 1,02-1,44 *apfu* sú nižšie v porovnaní so skorylovými jadrami a vyššie v porovnaní dravitovými jadrami. Obsahy Ti<sup>4+</sup> sú do 0,15 *apfu*. V pozícii *X* sú hodnoty Na<sup>+</sup> do 0,92 *apfu* vyššie v porovnaní s dravitovými jadrami. Obsahy Ca<sup>2+</sup> sú do 0,09 *apfu* a obsahy K<sup>+</sup> sú do 0,01 *apfu*. Hodnoty vakancií sa pohybujú v intervale 0,06-0,18 *apfu*. V pozícií *W* sú obsahy F<sup>-</sup> do 0,17 *apfu* a hodnoty OH<sup>-</sup> v pozícii *W* sa pohybujú v intervale 0,75-1,00 *apfu* (tab. 1).

Z hľadiska klasifikačných kritérií pre turmalíny (HENRY *et al.* 2011) je z chemického zloženia zrejmé, že analyzované turmalíny spadajú do alkalickej skupiny (obr. 7a) a sú zastúpené skorylom a dravitom (obr. 7b).

## Chemické zloženie minerálnej asociácie fylitov

*Muskovit* má z hľadiska chemického zloženia v pozícii *T* dominantne zastúpený Si<sup>4+</sup> v intervale (3,41-3,51 *apfu*) a Al<sup>3+</sup> do 0,59 *apfu*. V pozícii *M* sa obsahy Al<sup>3+</sup> pohybujú v intervale 1,50-1,56 *apfu*. V muskovite obsahy Fe<sup>2+</sup> dosahujú maximálnu hodnotu 0,22 *apfu* a obsahy Mg<sup>2+</sup> do 0,36 *apfu*. V pozícii *I* je dominantne zastúpený K<sup>+</sup> (0,87-0,92 *apfu*) a minimálne Na<sup>+</sup> do 0,03 *apfu* (tab. 2). Hodnoty Ca<sup>2+</sup> sú pod detekčným limitom. Na pozícií *A* je dominantne prítomný anión OH<sup>-</sup> v intervale 1,90-1,99 *apfu* s minimálne zastúpeným F<sup>-</sup> do 0,10 *apfu*. Odchýlka od ideálneho zloženia muskovitu posúva analyzované svetlé sľudy k aluminoseladonitu (obr. 8a).

**Chlority** majú z hľadiska chemického zloženia v pozícii T dominantne zastúpený Si<sup>4+</sup> do 2,80 *apfu* a Al<sup>3+</sup> do 1,22 *apfu*. V pozícii A sa obsahy Al<sup>3+</sup> pohybujú do 1,36 *apfu*. Obsahy Fe<sup>2+</sup> sa pohybujú v intervale 1,83-2,08 *apfu* a obsahy Mg<sup>2+</sup> v intervale 2,45-2,68 *apfu* (tab. 3). Z hľadiska chemického zloženia sú klasifikované v poli Mg-chloritov (obr. 8b).

*Albit* z hľadiska chemického zloženia dosahuje hodnotu čistého koncového člena v intervale  $Ab_{99-100}$  (tab. 4).

*Kalcit* z hľadiska chemického zloženia obsahuje čistý  $Ca^{2+}$  bez zvýšených hodnôt ostatných prvkov (tab. 5).

# Teplotné podmienky chloritov

Na základe bodových chemických analýz Mg-chloritov z fylitov (tab. 3) boli pomocou dvoch konvenčných termometrov T1 (CATHELINEAU 1988) a T2 (JOWETT 1991) vypočítané teplotné intervaly T1 = 320-331 °C a T2 = 309-320 °C. Smerodajná odchýlka vypočítaných teplôt chloritov dosahuje hodnotu 4 °C.



- Obr. 7. Zobrazenie analyzovaných turmalínov vo fylitoch: a) v ternárnom diagrame podľa zastúpenia katiónov v pozícii X (HENRY et al. 2011); b) v klasifikačnom diagrame <sup>x</sup>vakancia/(<sup>x</sup>vak.+Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>) vs. <sup>Y</sup>Mg/<sup>Y</sup>Mg+<sup>Y</sup>Fe (HENRY et al. 2011); c) v ternárnom diagrame Ca-Fe<sub>(tot)</sub>-Mg (HENRY a GUIDOTTI 1985) podľa typov zdrojových hornín: 1) Li-bohaté granitoidy pegmatity a aplity, 2) Li-chudobné granitoidy, pegmatity a aplity, 3) Ca-bohaté metapelity, metapsamity, and vápenato-silikátové horniny, 4) Ca-chudobné metapelity, metapsamity a kremenno-turmalínové horniny, 5) metakarbonáty, 6) metaultramafity; d) v ternárnom diagrame Al-Fe<sub>(tot)</sub>-Mg (HENRY a GUIDOTTI 1985) podľa typov zdrojových hornín: 1) Li-bohaté granitoidy, pegmatity a aplity, 3) Fe<sup>3+</sup>-bohaté kremenno-turmalínové horniny (hydrotermálne alterované granity), 4) metapelity a metapsamity koexistujúce s Al-saturovanými fázami, 6) Fe<sup>3+</sup>-bohaté kremenno-turmalínové horniny, vápenato-silikátové horniny a metapelity, 7) metaultramafity s nizkym Ca a Cr, V-bohaté metapsedimenty, 8) metakarbonáty a metapyroxenity.
- Fig. 7. Projection of analysed tourmalines in phyllites: a) in the ternary diagram according to the representation of cations in the X position (HENRY *et al.* 2011); b) in the classification diagram <sup>x</sup>vacancy/(<sup>x</sup>vac.+Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>) vs. <sup>Y</sup>Mg/<sup>Y</sup>Mg+<sup>Y</sup>Fe (HENRY *et al.* 2011); c) in the Ca-Fe<sub>(tot)</sub>-Mg ternary diagram (HENRY and GUIDOTTI 1985) according to source rock types: l) Li-rich granitoid pegmatites and aplites, 2) Li-poor granitoids and associated pegmatites and aplites, 3) Ca-rich metapelites, metapsammites, and calc-silicate rocks, 4) Ca-poor metapelites, metapsammites, and quartz-tourmaline rocks, 5) Metacarbonates, 6) Metaultramafics; d) in the Al-Fe<sub>(tot)</sub>-Mg ternary diagram (HENRY and GUIDOTTI 1985) according to source rock types: l) Li-rich granitoid pegmatites and aplites, 2) Li-poor granitoids and their associated pegmatites and aplites, and calc-silicate rocks, 4) Ca-poor metapelites, metapsammites, and quartz-tourmaline rocks, 5) Metacarbonates, 6) Metaultramafics; d) in the Al-Fe<sub>(tot)</sub>-Mg ternary diagram (HENRY and GUIDOTTI 1985) according to source rock types: l) Li-rich granitoid pegmatites and aplites, 2) Li-poor granitoids and their associated pegmatites and aplites, 3) Fe<sup>3+</sup>-rich quartz-tourmaline rocks (hydrothermally altered granites), 4) Metapelites and metapsammites coexisting with an Al-saturating phase, 5) Metacarbonates and metapsammites not coexisting with an Al-saturating phase, 6) Fe<sup>3+</sup>-rich quartz-tourmaline rocks, calc-silicate rocks, and metapelites, 7) Low-Ca metaultramafics and Cr, V-rich metasediments, 8) Metacarbonates and metapyroxenites.

Tabulka 2. Reprezentatívne elektrónové mikroanalýzy muskovitu (hm. %) vo fylitoch prepočítané na 11 kyslíkov<br/>(apfu). Symbol \* vyjadruje dopočítanie pre (OH<sup>-+</sup>F<sup>-</sup>) = 2 apfu.

Table 2.	Representative electron microanalyses of muscovite (wt. %) in phyllites calculated on 11 oxygens (apfu).
	The * symbol indicates content of $(OH^+F^-) = 2 apfu$ .

Analýza	1	2	3	4	5	6	7	8
$SiO_2$	51,99	52,84	51,60	52,34	52,60	52,49	50,56	51,96
$TiO_2$	0,15	0,10	0,07	0,11	0,08	0,15	0,12	0,20
$Al_2O_3$	26,27	26,63	26,51	25,29	25,85	26,68	27,03	26,15
FeO	2,84	1,75	2,57	2,55	2,62	2,69	3,83	3,25
MgO	3,51	3,59	3,29	3,57	3,41	3,37	2,61	3,05
CaO	0,00	0,00	0,02	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
BaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,06	0,08	0,00
$Na_2O$	0,15	0,12	0,15	0,24	0,14	0,19	0,22	0,11
$K_2O$	10,23	10,59	10,58	10,74	10,20	10,51	10,21	10,61
$H_2O^*$	4,28	4,31	4,35	4,31	4,36	4,51	4,36	4,35
F	0,45	0,50	0,26	0,36	0,29	0,07	0,16	0,30
Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
-O=F	-0,19	-0,21	-0,11	-0,15	-0,12	-0,03	-0,07	-0,12
-O=Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Suma	99,68	100,20	99,28	99,40	99,56	100,68	99,12	99,85
Si <sup>4+</sup>	3,468	3,489	3,458	3,507	3,507	3,467	3,414	3,473
<sup>IV</sup> Al <sup>3+</sup>	0,532	0,511	0,542	0,493	0,493	0,533	0,586	0,527
Suma $T$	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
Ti <sup>4+</sup>	0,008	0,005	0,003	0,006	0,004	0,007	0,006	0,010
$^{VI}Al^{3+}$	1,533	1,561	1,552	1,505	1,538	1,544	1,564	1,532
Fe <sup>2+</sup>	0,158	0,097	0,144	0,143	0,146	0,148	0,216	0,182
$Mg^{2+}$	0,349	0,354	0,328	0,357	0,339	0,332	0,263	0,304
Suma ${\cal M}$	2,047	2,016	2,028	2,010	2,027	2,031	2,049	2,028
$\mathbf{Ba}^{2+}$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,002	0,002	0,000
$Ca^{2+}$	0,000	0,000	0,001	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000
Na⁺	0,019	0,015	0,019	0,031	0,018	0,024	0,029	0,014
$\mathbf{K}^{+}$	0,871	0,892	0,905	0,918	0,868	0,885	0,879	0,905
	0,110	0,093	0,075	0,048	0,111	0,089	0,090	0,081
Suma I	0,890	0,907	0,925	0,952	0,889	0,911	0,910	0,919
F.	0,095	0,103	0,056	0,075	0,060	0,014	0,034	0,063
Cŀ	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
OH	1,905	1,897	1,944	1,925	1,940	1,986	1,965	1,937
Suma A	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000

- Tabulka 3. Reprezentatívne elektrónové mikroanalýzy chloritov (hm. %) vo fylitoch prepočítané na 14 kyslíkov (*apfu*). Symbol \* vyjadruje dopočítanie pre (OH<sup>+</sup>+F<sup>-</sup>) = 8 *apfu*. Symbol T1 vyjadruje teploty vypočítané chloritovým termometrom podľa kalibrácie CATHELINEAU (1988) a T2 podľa kalibrácie JOWETT (1991).
- Table 3. Representative electron microanalyses of chlorites (wt. %) in phyllites calculated on 14 oxygens (*ap-fu*). The \* symbol indicates content of (OH<sup>+</sup>+F<sup>-</sup>) = 8 *apfu*. The symbol T1 expresses temperatures calculated with a chlorite thermometer according to the calibration of CATHELINEAU (1988) and T2 according to the calibration of JOWETT (1991).

Analýza	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	26,14	26,41	26,91	26,52	26,72	26,55	26,39	26,18
TiO <sub>2</sub>	0,00	0,01	0,12	0,00	0,04	0,03	0,00	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,46	20,19	20,50	20,36	20,50	20,61	20,72	19,80
MgO	15,92	16,24	17,21	15,53	16,78	16,70	16,07	16,71
MnO	0,18	0,28	0,48	0,18	0,66	0,55	0,24	0,44
FeO	22,98	22,47	20,90	23,50	21,90	22,08	23,19	21,56
CaO	0,05	0,06	0,09	0,00	0,00	0,02	0,02	0,03
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,01
K <sub>2</sub> O	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$H_2O^*$	11,16	11,05	11,30	11,14	11,38	11,30	11,27	11,02
F	0,22	0,50	0,35	0,36	0,13	0,27	0,25	0,36
Cl	0,02	0,04	0,02	0,02	0,01	0,01	0,03	0,01
-O=F	-0,09	-0,21	-0,15	-0,15	-0,05	-0,11	-0,10	-0,15
-O=Cl	-0,01	-0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,01	0,00
Suma	97,02	97,04	97,73	97,53	98,06	97,99	98,05	95,97
Si <sup>4+</sup>	2,781	2,804	2,814	2,812	2,799	2,786	2,778	2,804
$^{IV}Al^{3+}$	1,219	1,196	1,186	1,188	1,201	1,214	1,222	1,196
Suma T	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
Ti <sup>4+</sup>	0,000	0,001	0,010	0,000	0,003	0,002	0,000	0,000
$^{VI}Al^{3+}$	1,346	1,331	1,340	1,356	1,330	1,335	1,349	1,304
Fe <sup>2+</sup>	2,045	1,995	1,828	2,083	1,919	1,937	2,042	1,931
$Mn^{2+}$	0,016	0,025	0,042	0,016	0,059	0,049	0,021	0,040
$Mg^{2+}$	2,524	2,571	2,683	2,455	2,621	2,612	2,523	2,668
Ca <sup>2+</sup>	0,006	0,007	0,010	0,000	0,000	0,002	0,002	0,003
$Na^+$	0,000	0,000	0,000	0,014	0,000	0,000	0,000	0,002
$\mathbf{K}^{+}$	0,000	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Suma A	5,937	5,932	5,914	5,923	5,932	5,937	5,936	5,947
F <sup>.</sup>	0,075	0,168	0,115	0,121	0,043	0,089	0,083	0,123
Cŀ	0,004	0,008	0,003	0,004	0,002	0,002	0,005	0,003
OH <sup>.</sup>	7,921	7,824	7,882	7,875	7,955	7,908	7,913	7,875
Suma	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000
Fe/(Fe+Mg)	0,45	0,44	0,41	0,46	0,42	0,43	0,45	0,42
T1 (°C)	331	323	320	321	325	329	331	323
T2 (°C)	320	312	309	310	314	318	320	312

Tabulka 4. Reprezentatívne elektrónové mikroanalýzy albitu (hm. %) vo fylitoch prepočítané na 8 kyslíkov (*apfu*) s vyjadrením zastúpenia koncových členov (mol. %).

Table 4. Representative electron microanalyses of albite (wt. %) in phyllites calculated on 8 oxygens (*apfu*) with representation of end members (mol. %).

Analýza	1	2	3	4	5	6	7	8
$SiO_2$	68,79	68,77	69,27	69,28	69,07	68,59	68,71	68,41
TiO <sub>2</sub>	0,10	0,00	0,00	0,07	0,09	0,02	0,00	0,00
$Al_2O_3$	19,08	19,21	19,39	19,41	19,52	19,52	19,32	19,36
$Fe_2O_3$	0,07	0,02	0,07	0,04	0,03	0,00	0,06	0,11
BaO	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SrO	0,07	0,05	0,03	0,00	0,05	0,03	0,00	0,01
CaO	0,00	0,02	0,03	0,02	0,03	0,01	0,00	0,01
Na <sub>2</sub> O	11,21	11,39	11,41	11,62	11,62	11,33	11,44	11,74
K <sub>2</sub> O	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
Suma	99,35	99,47	100,20	100,44	100,40	99,50	99,53	99,65
Si <sup>4+</sup>	3,016	3,013	3,012	3,007	3,001	3,003	3,008	2,998
Ti <sup>4+</sup>	0,003	0,000	0,000	0,002	0,003	0,000	0,000	0,000
Al <sup>3+</sup>	0,986	0,992	0,994	0,993	0,999	1,007	0,997	1,000
Fe <sup>3+</sup>	0,002	0,001	0,002	0,001	0,001	0,000	0,002	0,003
Suma $T$	4,008	4,005	4,007	4,003	4,004	4,011	4,007	4,001
$\mathbf{B}a^{2+}$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$\mathbf{Sr}^{2+}$	0,002	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000
Ca <sup>2+</sup>	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001
Na⁺	0,953	0,968	0,962	0,978	0,979	0,962	0,971	0,997
$\mathbf{K}^{+}$	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Suma $M$	0,956	0,970	0,964	0,979	0,982	0,963	0,971	0,999
Albit	99,91	99,86	99,85	99,86	99,87	99,94	100,00	99,90
Anortit	0,00	0,09	0,15	0,10	0,13	0,06	0,00	0,06
Ortoklas	0,09	0,05	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,04

Tabulka 5. Reprezentatívne elektrónové mikroanalýzy kalcitu (hm. %) vo fylitoch prepočítané na 1 katión (*apfu*). Symbol \* vyjadruje dopočítanie CO<sub>2</sub> na základe ideálnej stechiometrie kalcitu.

Table 5. Representative electron microanalyses of calcite (wt. %) in phyllites calculated on 1 cation (*apfu*). The \* symbol indicates the calculation of  $CO_2$  based on ideal stoichiometry of calcite.

Analýza	1	2	3	4	5	6
FeO	0,06	0,67	0,02	0,04	0,02	0,00
MnO	0,07	0,14	0,01	0,03	0,00	0,02
MgO	0,04	0,34	0,00	0,03	0,00	0,02
CaO	55,87	53,87	56,42	56,17	55,76	56,03
$CO_2^*$	44,17	43,36	44,44	44,20	43,86	44,07
Suma	100,20	98,38	100,88	100,47	99,64	100,13
$Fe^{2+}$	0,001	0,010	0,000	0,001	0,000	0,000
$Mn^{2+}$	0,001	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000
$Mg^{2+}$	0,001	0,009	0,000	0,000	0,000	0,000
$Ca^{2+}$	0,997	0,980	1,000	0,998	1,000	0,999
Suma	1,000	1,001	1,000	0,999	1,000	0,999



- Obr. 8. Zobrazenie analyzovaných fylosilikátov vo fylitoch: a) sľudy v klasifikačnom diagrame Mg-Li vs. (Fe<sup>2+</sup>+Fe<sup>3+</sup>+Mn+Ti)-<sup>VI</sup>Al (TISCHENDORF *et al.* 2007); b) chlority v Al +□-Mg-Fe klasifikačnom diagrame (ZANE a WEISS 1998) s vyznačeným poľom pre metapelity podľa ZANE *et al.* (1998).
- Fig. 8. Display of the analysed phyllosilicates in phyllites: a) mica in classification diagram Mg-Li vs. (Fe<sup>2+</sup>+Fe<sup>3+</sup>+Mn+Ti)-<sup>VI</sup>Al (TISCHENDORF *et al.* 2007); b) chlorites in Al +D-Mg-Fe classification diagram (ZANE and WEISS 1998) with a marked field for metapelites according to ZANE *et al.* (1998).

## DISKUSIA

#### Porovnanie turmalínov príkrovu Bôrky a ich genetická interpretácia

Zonálne turmalíny identifikované v fylitoch z okolia Štítnika (obr. 5, 6) na základe štruktúrnych znakov a chemického zloženia (tab. 1) majú zachované geneticky staršie detritické jadrá skorylového a dravitového zloženia (Drv<sub>1</sub>), ktoré sú obrastané mladšími metamorfovanými lemami dravitového zloženia (Drv<sub>2</sub>). Na základe bodových chemických analýz detritické dravitové jadrá (Drv<sub>1</sub>) majú mierne znížené hodnoty Si<sup>4+</sup> (do 5,95 *apfu*) oproti detritickým skorylovým jadrám (6,00 *apfu*). Dravitové jadrá majú oproti skorylovým jadrám vyššie obsahy Al<sup>3+</sup> (Drv<sub>1</sub> do 6,54 *apfu* vs. Srl do 5,85 *apfu*) a Mg<sup>2+</sup> (Drv<sub>1</sub> do 1,80 *apfu* vs. Srl do 1,66 *apfu*). Skorylové jadrá majú oproti dravitovým jadrám vyššie obsahy Fe<sup>2+</sup> (Srl do 1,91 *apfu* vs. Drv<sub>1</sub> do 1,08 *apfu*). Hodnoty vakancií sú vyššie v dravitovým jadrám (Drv<sub>1</sub> do 0,31 *apfu* vs. Srl do 0,19 *apfu*). Hodnoty OH<sup>-</sup> v pozícii *W* sú vyššie v skorylových jadrách oproti dravitovým jadrám (Srl do 0,95 *apfu*).

Geneticky mladšie metamorfované dravitové lemy  $(Drv_2)$  prejavujú mierne rozdiely v obsahoch Al<sup>3+</sup> (5,86-6,17 *apfu*), pričom na rozdiel od geneticky starších detritických dravitových jadier dosahujú nižšie hodnoty Al<sup>3+</sup> a na rozdiel od detritických skorylových jadier dosahujú vyššie hodnoty Al<sup>3+</sup> (tab. 1). Hodnoty Mg<sup>2+</sup> v dravitových lemoch (do 1,78 *apfu*) sú porovnateľné s dravitovými jadrami. Obsahy Fe<sup>2+</sup> v dravitových lemoch (do 1,44 *apfu*) sú nižšie v porovnaní so skorylovými jadrami a vyššie v porovnaní dravitovými jadrami. Hodnoty Na<sup>+</sup> v dravitových lemoch (do 0,92 *apfu*) sú vyššie v porovnaní s dravitovými jadrami. Hodnoty vakancií v dravitových lemoch (do 0,18 *apfu*) sú nižšie v porovnaní s dravitovými jadrami. Hodnoty OH<sup>-</sup> v pozícii W v dravitových lemoch do 1,00 *apfu* sú vyššie v porovnaní s dravitovými jadrami (tab. 1).

Metamorfné turmalíny skorylovo-dravitového zloženia viazané na laminované metarádiolarity obsahujúce preplástky alterovaného bazaltového materiálu (tuf) z identickej tektonickej jednotky v rámci príkrovu Bôrky boli identifikované z okolia Dobšinej (MÉRES *et al.* 2009; PLAŠIENKA *et al.* 2019). Na metamorfný pôvod turmalínov z okolia Dobšinej poukazuje ich pozícia v oblasti Ca-chudobných metapelitov v klasifikačnom diagrame zdrojových hornín turmalínov (HENRY a GUIDOTTI 1985 in PLAŠIENKA *et al.* 2019), ktorá je identická so skúmanými turmalínmi z okolia Štítnika (obr. 7c, d).

## Metamorfóza fylitov príkrovu Bôrky v kontexte teplotných podmienok chloritov

Skúmané zonálne turmalíny boli identifikované vo fylitoch príkrovu Bôrky, ktorý predstavuje relikt akrečnej prizmy subdukovaného meliatského oceánu (MELLO et al. 1997, 1998; IVAN 2002, 2007). Polyštadiálny vývoj regionálnej metamorfózy bázických hornín a sedimentov (napr. FARYAD 1995a, b, 1999; MAZZOLI a VOZÁROVÁ 1998; DALLMEYER et al. 2008) príkrovu Bôrky prebiehal v prográdnych vysokotlakových/nízkoteplotných podmienkach fácie modrých bridlíc v jure (165-150 Ma) na základe výsledkov K/Ar a 40Ar/39Ar datovania svetlých sľúd (MALUSKI et al. 1993; DALLMEYER et al. 1996; FARYAD a HENJEST-KUNST 1997a, b). Lu-Hf veky granátov (153,95±0,69 Ma) z modrej bridlice z lokality Hačava korešpondujú s podmienkami subdukcie príkrovu Bôrky (Putiš et al. 2023). Vysokotlakovo-nízkoteplotnú metamorfózou charakterizujú minerálne asociácie, ktoré vznikli v nasledovných teplotno-tlakových intervaloch: a) 380-460 °C a 0.9-1,2 GPa (FARYAD 1995a, b; Faryad a Hoinkes 1999) b) 520-620 °C a 1,1-1,4 GPa (Horváth a Kronome 2008) c) pri 520 °C a 1,55 GPa (NEMEC et al. 2020). Následné exhumačné procesy prebiehali v spodnej kriede, tak ako to potvrdili jednotlivé geochronologické údaje (napr. FA-RYAD 1999; DALLMEYER et al. 2008; PUTIŠ et al. 2014, 2019; MÉRES et al. 2013; POTOČNÝ et al. 2020; NEMEC et al. 2020).

V identických fylitoch pochádzajúcich z okolia Štítnika (označenie lokality Honce) boli identifikované dve generácie monazitov. Staršia generácia monazitov s vekovým rozsahom 147±17 Ma poukazuje na proces exhumácie príkrovu Bôrky po uzavretí meliatskeho oceánu a začiatok vzniku akrečného komplexu na rozhraní jury a kriedy. Mladšia generácia monazitov s vekovým rozsahom 89±18 Ma dokumentuje postupnú exhumáciu, ktorá vyvrcholila vo vrchnej kriede (MÉRES *et al.* 2008b, 2013; PLAŠIENKA *et al.* 2019; POTOČNÝ *et al.* 2020). Štruktúrna transformácia príkrovu Bôrky bola sprevádzaná retrográdnou nízkotlakovou/nízkoteplotnou metamorfózou vo fácii zelených bridlíc (MÉRES *et al.* 2013).

Vozárová (1993) potvrdila metamorfózu dúbravského súvrstvia príkrovu Bôrky v širšom okolí skúmanej lokality v rámci nižnoslanskej depresie v podmienkach fácie zelených bridlíc. Podmienky retrográdnej metamorfózy mylonitizovaných fylitov fácie modrých bridlíc z lokality Rožňavské Bystré v blízkosti obcí Honce a Štítnika charakterizuje teplota 340°C pri minimálnom tlaku 4 kbar (ÁRKAI *et al.* 2003).

Identifikovanú minerálnu asociáciu skúmaných fylitov z okolia Štítnika tvorí muskovit, Mg-chlority, albit kremeň a kalcit. Vo fylitoch neboli identifikované relikty fáz vysokotlakovej metamorfózy (Na-amfiboly, chloritoid príp. granáty). Skúmané fylity, v ktorých sú prítomné akcesórie turmalínov skorylovo-dravitového zloženia vznikli počas regionálnej metamorfózy v podmienkach fácie zelených bridlíc, čo potvrdzuje vypočítaný teplotný interval Mg-chloritov (309–331 °C ± 4 °C).

POTOČNÝ *et al.* (2020) konštatujú, že interné resp. východné výskyty príkrovu Bôrky (v okolí obcí Bôrka, Hačava a v Šugovskej doline pri Medzeve) boli pravdepodobne ponorené hlbšie a zároveň boli rýchlejšie exhumované, čím si zachovali znaky subdukčných procesov (prográdna vysokotlakovo/nízkoteplotná metamorfóza vo fácii modrých bridlíc s Naamfibolmi), kým externé resp. západne výskyty v oblasti nižnoslanskej depresie, ku ktorým môžeme zaradiť aj skúmané fylity okolia Štítnika podľahli viac retrográdnej metamorfóze v podmienkach fácie zelených bridlíc s dominantným zastúpením chloritov.

# ZÁVER

Turmalíny, ktoré boli predmetom detailného mineralogického výskumu na skúmanej lokalite medzi Štítnikom a Honcami sa vyskytujú v akcesorickom množstve v tmavých chloriticko-muskovitických fylitoch, ktoré tvoria litologickú súčasť melanže príkrovu Bôrky. Identifikovanú minerálnu asociáciu fylitov tvorí muskovit, Mg-chlority, albit, kremeň a kalcit. Na základe geochronologických poznatkov o polyštadiálnom vývoji regionálnej metamorfózy príkrovu Bôrky, skúmané fylity z okolia Štítnika vznikali v podmienkach fácie zelených bridlíc, čo potvrdili teplotné údaje vypočítané z bodových chemických analýz Mg-chloritov v intervale 309-331 °C ± 4 °C.

Identifikované zonálne turmalíny na základe štruktúrnych znakov a chemického zloženia (obr. 5, 6; tab. 1) geneticky reprezentujú staršie detritické jadrá skorylového a dravitového zloženia ( $Drv_1$ ), ktoré sú obrastané mladšími metamorfovanými lemami dravitového zloženia ( $Drv_2$ ). Okolo detritických dravitových jadier je vyvinutá nevýrazná chemická zonálnosť dravitových lemov (obr. 5c, d), ktorá dokumentuje ich polyštadiálny vývoj počas regionálnej metamorfózy.

## POĎAKOVANIE

Za vyhotovenie mikrosondových analýz a BSE obrázkov ďakujem Sergii Kurylovi z Ústavu vied o Zemi SAV. Vyslovujem poďakovanie recenzentom článku za pripomienky, ktoré prispeli k skvalitneniu rukopisu.

#### LITERATURA

- ÁRKAI, P., FARYAD, S. W., VIDAL, O., BALOGH, K., 2003: Very low-grade metamorphism of sedimentary rocks of the Meliata unit, Western Carpathians, Slovakia: Implications of phyllosilicate characteristics. – International Journal of Earth Sciences. 92, 68–85.
- BAJANÍK, Š. (ED.), IVANIČKA, J., MELLO, J., PRISTAŠ, J., REICHWALDER, P., SNOPKO, L., VOZÁR, J., VOZÁROVÁ, A., 1984: Geologická mapa Slovenského rudohoria, východná časť 1: 50 000. – Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava.
- CATHELINEAU, M., 1988: Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. Clay Minerals, 23, 4, 471-485.
- DALLMEYER, R. D., NEUBAUER, F., HANDLER, R., FRITZ, H., MÜLLER, W., PANA, D., PUTIŠ, M., 1996: Tectonothermal evolution of the internal Alps and Carpathians: Evidence from <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar mineral and whole rock data. - Eclogae Geologicae Helvetiae, 89, 1, 203-277.
- DALLMEYER, R. D., NEUBAUER, F., FRITZ, H., 2008: The Meliata suture in the Carpathians: Regional significance and implications for the evolution of high-pressure wedges within collisional orogens. – In: Siegesmund S., Fügenschuh B., Froitzheim N. (eds.): Tectonic aspects of the Alpine-Dinaride-Carpathian system. Geological Society, London, Special Publications, 298, 101–115.
- FARYAD, S. W., 1995a: Phase petrology and P-T conditions of mafic blueschists from the Meliata unit, West Carpathians, Slovakia. - Journal of Metamorphic Geology, 13, 6, 701-714.
- FARYAD, S. W., 1995b: Petrology and phase relations of low-grade high-pressure metasediments from the Meliata Unit (West Carpathians, Slovakia). - European Journal of Mineralogy, 7, 1, 71-87.
- FARYAD, S. W., 1999: Exhumation of the Meliata high-pressure rocks (Western Carpathians): Petrological and structural records in blueschists. - Acta Montanistica Slovaca 4, 2, 137-144.
- FARYAD, S. W., HENJES-KUNST, F., 1997a: Petrologic and geochronologic constraints on the tectonometamorphic evolution of the Meliata unit blueschists, Western Carpathians (Slovakia). - In: Grecula, P., Hovorka D., Putiš, M. (eds.), Geological evolution of the Western Carpathians. Geological Survey of the Slovak Republic, Bratislava, 145-154.
- FARYAD, S. W., HENJES-KUNST, F., 1997b: Petrological and K-Ar and <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar age constraints for the tectonothermal evolution of the high-pressure Meliata unit, Western Carpathians (Slovakia). - Tectonophysics, 280, 1-2, 141-156.

FARYAD, S. W., HOINKES, G., 1999: Two contrasting mineral assemblages in the Meliata blueschists, Western Carpathians, Slovakia. - Mineralogical Magazine, 63, 4, 489-501.

- GAAL, L., 1987: Súčasné otázky stratigrafie meliatskej skupiny. Geologické práce, Správy, 86, 143-156.
- HENRY, D. J., GUIDOTTI, C. V., 1985: Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral: an example from the staurolite-grade metapelites of NW Maine. American Mineralogist, 70, 1-15.
- HENRY, D. J., DUTROW, B. L., 1992: Tourmaline in a low-grade clastic metasedimentary rock an example of the petrogenetic potential of tourmaline. - Contributions to Mineralogy and Petrology 112, 203-218.
- HENRY, D. J., DUTROW, B. L., 1996: Metamorphic tourmaline and its petrologic applications. In: Grew, E. S., Anovitz, L. M. (eds.), Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry. - Reviews in Mineralogy, 33, 503-557.
- HENRY, D. J., DUTROW, B. L., 2012: Tourmaline at diagenetic to low-grade metamorphic conditions: Its petrologic applicability. - Lithos, 154, 16-32.
- HENRY, D. J., NOVÁK, M., HAWTHORNE, F. C., ERTL, A., DUTROW, B. L., UHER, P., PEZZOTTA, F., 2011: Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals. – American Mineralogist, 96, 5–6, 895–913.
- HORVÁTH, P., KRONOME, B., 2008: Petrological and mineral-chemical variations in blueschist facies metasedimentary rocks from a single outcrop in the lower complex of the Bôrka Nappe (Meliata Unit, Western Carpathians, Slovak Republic). - Central European Geology 51, 1, 35-70.
- IVAN, P., 2002: Relics of the Meliata Ocean crust: Geodynamic implications of mineralogical, petrological and geochemical proxies. - Geologica Carpathica, 53, 4, 245-256.
- IVAN, P., 2007: Litostratiografické jednotky príkrovu Bôrky: ich stručná charakteristika a možný pôvod. Zborník príspevkov z konferencie Cambelove dni 2007. Slovenská asociácia geochemikov, Katedra geochémie PriF UK, Bratislava, 42-48.
- JOWETT, E. C., 1991: Fitting iron and magnesium into the hydrothermal chlorite geothermometer. Geological Association of Canada + MAC + SEG Joint Annual Meeting, Toronto, 16, A62.
- KOČICKÝ, D., IVANIČ, B., 2011: Geomorfologické členenie Slovenska 1: 500 000. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava.
- MALUSKI, H., RAJLICH, P., MATTE, P., 1993: <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar dating of the Inner Carpathians Variscan basement and Alpine mylonitic overprinting. - Tectonophysics, 223, 3-4, 313–337.
- MAZZOLI, C., VOZÁROVÁ, A., 1998: Subduction related processes in the Bôrka Nappe (Inner Western Carpathians): a geochemical and petrological approach. - In: Rakús, M. (ed.): Geodynamic model of the Western Carpathians. - State Geological Institute of Dionýz Štúr, Bratislava, 89-106.
- MELLO, J., 1975: Honce severozápadné úpätie Plešiveckej planiny profil meliatskej série. Mineralia Slovaca 7, 4, 44-45.
- MELLO, J. (ED.), ELEČKO, M., PRISTAŠ, J., REICHWALDER, P., SNOPKO, L., VASS, D., VOZÁROVÁ, A., GAÁL, Ľ., HANZEL, V., HÓK, J., KOVÁČ, P., SLAVKAY, M., STEINER, A., 1997: Vysvetlivky ku geologickej mape Slovenského krasu 1: 50 000. – Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 1–255.
- MELLO, J., REICHWALDER, P., VOZÁROVÁ, A., 1998: Bôrka Nappe: high-pressure relic from the subductionaccretion prism of the Meliata ocean (Inner Western Carpathians, Slovakia). - Slovak Geological Magazine, 4, 4, 261-273.
- MÉRES Š., 2015: Význam spessartínového granátu v metamorfovaných rádiolaritoch (Honce, príkrov Bôrka, Západné Karpaty). - Zborník z konferencie Cambelove dni 2015, 69-73.
- MÉRES, Š., IVAN, P., SYKORA, M., AUBRECHT, R., 2008a: Litológia príkrovu Bôrky medzi Honcami a Štítnikom metasedimenty. – Zborník príspevkov z konferencie Cambelove dni 2008, 69-72.
- MÉRES, Š., KONEČNÝ, P., IVAN, P., SÝKORA, M., AUBRECHT, R., 2008b: Aké sú a čo vypovedajú monazity z fylitov príkrovu Bôrky? – Zborník vedeckých príspevkov z konferencie Geochémia 2008, Jurkovič, L., Ďurža, O., Slaninka, I. edit., Štátny geologický ústav D. Štúra, 97–100.
- MÉRES, Š., IVAN, P., SYKORA, M., AUBRECHT, R., 2009: Dve generácie turmalínu v pelagických metasedimentoch príkrovu Bôrky (meliatikum, Západné Karpaty). – Zborník príspevkov z konferencie Cambelove dni 2009, 34–37.
- MÉRES, Š., IVAN, P., KONEČNÝ, P., AUBRECHT, R., SÝKORA, M., PLAŠIENKA, D., REICHWALDER, P., 2013: Two monazite ages from the accretionary prism mélange of the Meliata Ocean (Bôrka Nappe, Meliatic Superunit, Western Carpathians). - GEEWEC 2013, Smolenice. Abstract Book, Geological Institute of the Slovak Academy of Sciences, Bratislava, 62 s.
- NEMEC, O., PUTIŠ, M., BAČÍK, P., RUŽIČKA, P., NÉMETH, Z., 2020: Metamorphic conditions of Neotethyan Meliatic accretionary wedge estimated by thermodynamic modelling and geothermobarometry (Inner Western Carpathians). – Minerals, 10, 12, 1–50.
- PLAŠIENKA, D., MÉRES, Š., IVAN, P., SÝKORA, M., SOTÁK, J., LAČNÝ, A., AUBRECHT, R., BELLOVÁ, S., POTOČNÝ, T., 2019: Meliatic blueschists and their detritus in Cretaceous sediments: new data constraining tectonic evolution of the West Carpathians. - Swiss Journal of Geosciences, 112, 1, 55-81.

- POTOČNÝ, T., MÉRES, Š., PLAŠIENKA, D., 2020: Geological structure and tectonometamorphic evolution of the Veporic-Gemeric contact zone constrained by the monazite age data (Slavošovce-Štítnik area, Western Carpathians, Slovakia). Mineralia Slovaca, 52, 2, 83-102.
- PUTIŠ, M., DANIŠÍK, M., RUŽIČKA, P., SCHMIEDT, I., 2014: Constraining exhumation pathway in accretionary wedge by (U-Th)/He thermochronology - Case study on Meliatic nappes in the Western Carpathians. - Journal of Geodynamics, 81, 80-90.
- PUTIŠ, M., SOTÁK, J., LI, Q.-L., ONDREJKA, M., LI, X.-H., HU, Z., LING, X., NEMEC, O., NÉMETH, Z., RUŽIČKA, P., 2019: Origin and age determination of the Neotethys Meliata Basin ophiolite fragments in the Late Jurassic-Early Cretaceous accretionary wedge mélange (Inner Western Carpathians, Slovakia). - Minerals, 9, 11, 652, 1-38.
- PUTIŠ, M., SCHERER, E. E., NEMEC, O., ACKERMAN, L., RUŽIČKA, P., 2023: Geochemistry, Lu-Hf garnet ages, and P-T conditions of blueschists from the Meliatic and Fatric nappes, Western Carpathians: Indicators of Neotethyan subduction. - Geosystems and Geoenvironment, 2, 3, 1-15.
- TISCHENDORF G, FÖRSTER HJ, GOTTESMANN B, RIEDER M., 2007: True and brittle micas: composition and solidsolution series. - Mineralogical Magazine 71, 3, 285-320.
- VAN HINSBERG, V. J., HENRY, D. J., MARSCHALL, H. R., 2011: Tourmaline: an ideal indicator of its host environment. - Canadian Mineralogist 49, 1-16.
- VOZÁROVÁ, A., 1993: Stupeň premeny dúbravských vrstiev. In: Rakús, M., Vozár, J. (eds.) Geodynamický model a hlbinná stavba Západných Karpát. - Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 227-231.
- WARR, L. N., 2021: IMA-CNMNC approved mineral symbols. Mineralogical Magazine, 85, 3, 291-320.
- ZANE, A., WEISS, Z., 1998: A procedure for classifying rock forming chlorites based on microprobe data. Rendiconti Lincei, 9, 1, 51–56.
- ZANE A., SASSI R., GUIDOTTI C. V., 1998: New data on metamorphic chlorite as a petrogenetic indicator mineral, with special regard to greenschist-facies rocks. – Canadian Mineralogist, 36, 3, 713–726.