PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

Turmalinit z Velkých Žernosek (oparenské krystalinikum, severní Čechy)

Tourmalinite from Velké Žernoseky (Oparno Crystalline Complex, northern Bohemia)

Stanislav Houzar^{1)*}, Jan Cempírek¹⁾²⁾, Jiří Toman¹⁾³⁾, Vladimír Hrazdil¹⁾, Jan Filip⁴⁾ a Miroslav Radoň⁵⁾

¹⁾Mineralogicko-petrografické oddělení, Moravské zemské muzeum, Zelný trh 6, 659 37 Brno, Česká republika, *e-mail: shouzar@mzm.cz.

²⁾Department of Earth, Ocean and Atmospheric Sciences, University of British Columbia, 2207 Main Mall, Vancouver, BC, V6T 1Z4 Canada.

³⁾Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno ⁴⁾Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů, Univerzita Palackého v Olomouci, Šlechtitelů 11, 783 71 Olomouc, Česká republika.

⁵⁾Regionální muzeum v Teplicích, Zámecké nám. 14, 415 01 Teplice, Česká republika

HOUZAR S., CEMPÍREK J., TOMAN J., HRAZDIL V., FILIP J., RADOŇ M. (2014) Turmalinit z Velkých Žernosek (oparenské krystalinikum, severní Čechy). Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 22, 1, 15-24. ISSN 1211-0329.

Abstract

Tourmalinite occurrences at Kalvárie hill near Velké Žernoseky (northern Bohemia, Czech Republic) are represented by massive tourmaline-rich layers (with minor quartz <10 vol.%) in biotite-muscovite metapelites (phyllite to schist). Two tourmalinite assemblages were identified: a) almost monomineral tourmalinites to quartz-tourmaline rocks with accessory biotite, chlorite, fluorapatite, muscovite, calcite, and K-feldspar; b) tourmaline-epidote-quartz tourmalinites with minor garnet, muscovite and chlorite, and rare titanite, epidote and zircon. Garnet from the contact of the latter assemblage with the host rock (schist) exhibits an inverse zoning of Fe and Mn (Mn-rich core, Fe-rich rims). Four textural and compositional types of tourmaline containing variable contents of Fe³⁺, Fe²⁺, Ti, Ca, Na, and F were found. Other tourmalinite occurrences in the Oparno Crystalline Complex (Oparno-Černodolský mlýn, Chotiměř) are characterized by an increased amount of quartz, and typically form tourmaline-quartz veins in muscovite-biotite gneisses. Compared to the occurrence at Kalvárie hill, the tourmaline from Oparno has higher Mg, Al, and Ca contents and lower amounts of Na and OH. All rocks most likely formed by metamorphic overprint of boron-bearing protolite (biotite-muscovite metapelite with mafic admixture); however, the source of boron remain ambiguous.

Key words: dravite, trivalent iron, chemical composition, evolution, tourmalinite, Oparno Crystalline Complex, Northern Bohemia

Obdrženo: 31. 3. 2014; přijato: 11. 6. 2014

Úvod

Turmalinity představují geochemicky specifické horniny různých genetických typů, v jejichž složení se uplatňuje > 15 obj. % turmalínu (Hellingwerf et al. 1994; Slack 1996). Tvoří polohy v metamorfovaných horninách, kde mohou vznikat interakcí hornin různého složení s bórem bohatými fluidy magmatického i metamorfogenního původu, metamorfózou exhalitů a evaporitů, tvoří i hydrotermální žíly v magmatických horninách. V různých jednotkách Českého masivu (svratecké, krušnohorské a krkonošsko-jizerské krystalinikum) byly předmětem několika dílčích studií (Kebrt et al. 1984; Houzar et al. 1998; Novák, Šrein 2000; Čopjaková et al. 2009, 2012).

Minimálně známé jsou výskyty turmalinitů, náležející k rozsahem nevelkému a málo prostudovanému oparenskému (žernoseckému) krystaliniku, jež vystupuje v podloží sedimentů svrchnokřídového stáří a tercierních vulkanitů v prostoru erozního okna Oparenského údolí a České brány (Porta Bohemica) v oblasti Českého středohoří (Radoň 1999, 2010; Radoň et al. 2010). Nejdéle známá je lokalita Oparno - Černodolský mlýn, odkud Radoň (1999, 2010) uvádí výskyty turmalínu - dravitu v pegmatitech a křemen-turmalínových žilách o mocnosti až 35 cm, uložených v migmatitizovaných muskoviticko-biotitických rulách s ojedinělými amfibolity. Druhou lokalitou představoval dočasný odkryv u Chotiměře, odkud byl turmalinit podrobněji popsán Radoněm et al. (2010). Pravá žíla křemene, značně bohatá turmalínem (dravitem), který místy převládal, tam prostupovala muskoviticko-biotitickou pararulou.

Další významnou lokalitu turmalinických hornin v oblasti oparenského krystalinika představují turmalinity, nalézané pouze v podobě volných bloků ve vrcholové části jihovýchodně orientovaného svahu vrchu Kalvárie u Velkých Žernosek (obr. 1). O tomto turmalinitu byla dosud publikována jen stručná informace věnovaná chemickému složení turmalínu (Houzar et al. 2013), doplněná o dosavadní poznatky o chemickém složení turmalínů z Oparna (lokalita Černodolský mlýn).





Obr. 1 Geologická situace lokality turmalinitu u Velkých Žernosek (upraveno podle Geologické mapy 1:50 000. list 02-43, Česká geologická služba).

Geologická situace

Oblast oparenského krystalinika představuje pravděpodobně nejvýchodnější část saxothuringika na jeho styku s bohemikem a je součástí tektonicky omezeného bílinského bloku (Mlčoch 2002). Jeho regionálně-geologické zařazení však není jednoznačné a moderní petrologicko-strukturní zpracování dosud chybí (Cajz et al. 1996; Cháb et al. 2008).

Jediná známá podrobná studie Poubové (1963) vymezuje v krystaliniku v okolí Velkých Žernosek dva rozdílné litologicko-metamorfní celky (obr. 1). První je tvořen silně migmatitizovanými biotitickými a muskoviticko-biotitickými rulami, granáticko-biotitickými rulami a "červenými" ortorulami s ojedinělými amfibolity, druhý pestrou sekvencí metapelitů (hlavně svory a fylity), metabazitů a ojediněle i skarnoidních hornin s asociací Cpx-Grt-Ep -Amp-Ab-Ttn-Mgt (Bukovanská et al. 1981) a "ankeritických mramorů" (srov. též Mlčoch 2002). Stupeň metamorfózy kolísá od facie zelených břidlic po facii amfibolitovou (Poubová 1963; Bukovanská et al. 1981).

Metodika

Asociace minerálů byla studována na elektronové mikrosondě Cameca SX100 ve vlnově disperzním módu v Laboratoři elektronové mikroskopie a mikroanalýzy, společném pracovišti Masarykovy univerzity a České geologické služby, Brno (operátoři R. Škoda a P. Gadas). Minerály byly analyzovány při urychlovacím napětí 15 kV při proudu svazku 10 nA, průměr svazku 4 µm, za použití následujících standardů: Na - albit; Si, Al, K - sanidin; Mg - pyrop; Ti - titanit; Sc, V - ScVO₄; Cr - chromit; CI - vanadinit; P - fluorapatit; Ca wollastonit; Fe - almandin; Mn - spessartin; F - topaz; Ba - baryt; Zn - gahnit. Všechny prvky byly načítány na linii K_{α} , hlavní 10 - 20 s,

Tabulka 1 Chemické složení slíd a chloritu z turmalinitů										
	48	50	51	23	9	19	49			
SiO ₂	37.81	37.83	37.41	46.26	27.78	27.46	27.01			
TiO ₂	1.81	1.76	1.76	0.21	0.09	0.17	0.05			
Al_2O_3	16.71	15.95	16.17	30.58	19.25	19.53	20.89			
V_2O_3	0.06	0.04	0.06	0.06	0.05	0.05	0.08			
FeO	17.71	17.53	17.85	5.35	25.96	26.33	23.86			
MnO	0.24	0.20	0.20	0.05	0.35	0.39	0.32			
MgO	12.35	12.58	11.98	1.13	13.63	13.33	15.96			
CaO	0.24	0.14	0.16	0.02	0.24	0.11	0.08			
BaO	0.20	0.13	0.15	b.d.	0.04	b.d.	0.08			
ZnO	0.03	0.02	b.d.	b.d.	0.09	b.d.	0.10			
K ₂ O	9.32	9.15	9.13	10.61	0.11	0.17	0.05			
Na ₂ O	0.20	0.18	0.10	0.26	0.01	0.02	0.03			
H_2O^*	3.86	3.74	3.70	4.27	11.32	11.27	11.59			
F	0.36	0.52	0.55	0.21	0.08	0.12	0.02			
O=F	-0.15	-0.22	-0.23	-0.09	-0.03	-0.05	-0.01			
Celkem	100.75	99.55	98.99	98.92	98.96	98.90	100.11			
		12	0			18 O				
Si ⁴⁺	2.813	2.843	2.833	3.176	2.935	2.907	2.793			
Ti ⁴⁺	0.101	0.099	0.100	0.011	0.007	0.014	0.004			
Al ³⁺	1.465	1.413	1.443	2.475	2.397	2.437	2.546			
V ³⁺	0.004	0.002	0.004	0.003	0.004	0.004	0.007			
Fe ²⁺	1.102	1.102	1.131	0.307	2.293	2.331	2.063			
Mn ²⁺	0.015	0.013	0.013	0.003	0.031	0.035	0.028			
Mg ²⁺	1.370	1.409	1.353	0.116	2.146	2.104	2.460			
Ca ²⁺	0.019	0.011	0.013	0.001	0.027	0.012	0.009			
Ba ²⁺	0.006	0.004	0.004		0.002		0.003			
Zn ²⁺	0.002	0.001			0.007		0.008			
K⁺	0.884	0.877	0.882	0.929	0.015	0.023	0.007			
Na⁺	0.029	0.026	0.015	0.035	0.002	0.004	0.006			
H⁺	1.915	1.876	1.868	1.954	7.973	7.960	7.993			
F⁻	0.085	0.124	0.132	0.046	0.027	0.04	0.007			
O ²⁻	11.915	11.876	11.868	11.954	17.973	17.96	17.993			
CATSUM	7.809	7.802	7.791	7.056	9.866	9.872	9.933			
48, 50 a 51	- biotit;	23 - mu	skovit; 9	, 19 a 49) - chlorit					
*vypočteno ze stechiometrie										

vedlejší 20 - 50 s. Naměřená data byla korigována automatickou X-phi korekcí (Merlet 1994).

Analýzy turmalínu byly rozpočítány tak, aby vyhovovaly ideální stechiometrii turmalínu [pozice X ≤ 1, suma pozic $(T+Z+Y) \le 15$, Si ≤ 6]. Při normalizaci na (T+Z+Y) = 15apfu byly ve většině případů obsahy Si mírně vyšší než 6, proto byla použita normalizace na Si = 6 apfu. Pokud byla při Si = 6 suma pozice X vyšší než 1, byl použit přepočet na X = 1 apfu; výsledné obsahy Si se v těchto případech pohybují mezi 5.89 a 5.99 apfu. Oba použité přepočty připouští v pozici Y přítomnost vakancí nebo neanalyzovaného prvku (např. Li); možnost vakancí se autorům jeví s ohledem na geologické prostředí studovaných výskytů turmalínu pravděpodobnější než přítomnost vyšších obsahů Li. V případě nízkých obsahů aniontů mimo pozice V a W (t.j. O < 27 apfu) byly dopočteny minimální obsahy Fe³⁺ do ideální stechiometrie. Obsahy OH byly v turmalínech s Fe^{3+} vypočteny coby OH = 4-(F+CI), v turmalínech bez Fe3+ pak jako OH = 31-(O+F+CI). Zkratka apfu označuje počet atomů na vzorcovou jednotku.

Za účelem zjištění poměru valenčních stavů Fe ve vzorcích turmalínu byla změřena Mössbauerova spektra na izotopu ⁵⁷Fe v transmisním uspořádání pomocí spektrometru MS96 s použitím zářiče ⁵⁷Co v Rh matrici o intenzitě 70 až 150 MBq, rychlým scintilačním detektorem s YAIO₃:Ce krystalem a 1024-ti kanálovým analyzérem. Měření byla prováděna v rychlostním intervalu ±4 mm. Izomerní posuv byl kalibrován vzhledem k α -Fe folii. Spektra byla načítána při pokojové teplotě a prolo-

žena metodou nejmenších čtverců křivkami Lorentzova tvaru programem CONFIT2000 (Žák a Jirásková 2006). Procentuální zastoupení Fe v jednotlivých strukturních pozicích/valenčních stavech bylo stanoveno z integrální plochy absorpčních subspekter.

Stanovení celkového chemického složení hornin bylo provedeno v laboratořích AcmeLabs Ltd. ve Vancouveru, Kanada, a to pomocí metody ICP-ES; -MS (analytické skupiny A4B4 - hlavní oxidy, Ba, Be, Co, Cr, Cs, Ga, Hf, Nb, Ni, Rb, Sc, Sr, Ta, Th, U, V, W, Y, Zr, REE; 1DX - Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, Zn; 2ALeco - C_{tot}, S_{tot}; blíže viz *http://acmelab.com*).

Charakteristika turmalinitu z Velkých Žerosek Textura a minerální asociace

Turmalinity z Kalvárie u **Velkých Žernosek** jsou černé horniny s převažující masivní až brekciovou texturou, obsahující často více než 90 obj. % černého turmalínu, lokálně bohatší křemenem žilkovitého charakteru. V některých vzorcích je makroskopicky patrný i drobně lupenitý biotit, muskovit a granát. Podle reliktů hornin, zachovaných na okrajích větších bloků turmalinitů, jsou tyto horniny sdruženy s biotit-muskovitickými metapelity (fylity až svory) s granátem, které tvoří výchozy v nejbližším okolí, kde se střídají se zelenými břidlicemi.

Ve výbrusech byly rozlišeny dva typy turmalinitů:

(A) téměř monominerální turmalínové až křemen-turmalínové horniny, s akcesorickým biotitem, chloritem, muskovitem, kalcitem a K-živcem.



Obr. 2 (a) Hlavní typy turmalínů Tur-1 až Tur-3 (hranice přibližně vyznačeny); (b) inkluze kalcitu (Cal) a draselného živce (Kfs) a křemen (Qtz) v intergranulárách; (c) Agregát Tur-2 a oscilačně zonálního Tur-3 v asociaci s křemenem (Qtz), chloritem (Chl) a fluorapatitem (Ap); (d) mladší žilka křemene s oscilačně zonálním Tur-3 a jehlicovitým Tur-4. BSE, foto P. Gadas a R. Škoda.

(**B**) turmalinity s asociací turmalín - epidot - křemen, s granátem, muskovitem a chloritem.

V **prvním případě (A)** jde o jednoduchou minerální asociaci se čtyřmi texturními typy turmalínů (Tur 1 - 4). V hornině chudé křemenem, s ojedinělým biotitem (tab. 1) a lištovitým chloritem I (Mg-chamosit) převládají nepravidelná izometrická zrna turmalínu (Tur 1) velikosti přes 1 mm s méně výraznou nepravidelnou zonálností. Často obsahují v centru protáhlé, nepravidelně uspořádané inkluze K-živce a kalcitu vřetenovitého tvaru, které jsou pro tento typ turmalínu charakteristické; ojedinělý je křemen. Největší inkluze mají rozměr až 100 × 20 µm (obr. 2). Na okraji zrn Tur 1 je vyvinuta tmavší souvislá úzká zóna bez inkluzí (Tur 2). Tomuto typu odpovídá i homogenní



Obr. 3 Minerální asociace turmalínu (Tur-2 až Tur-4) při hranici turmalinitu a metapelitu - epidot (Ep) + granát (Grt) + chlorit (Chl) + křemen (Qtz) + muskovit (Ms) + biotit (Bt) + albit (Ab) + fluorapatit (Ap).

Tabulka 2 Chemické	složení granátů	a epidotu z okraje	turmalinitu	(srov. obr. 3	3)
	<u> </u>				/

granáty		Grt v	elké + M	s	Grt malé + Ep a Tur						epidot + Grt a Tur		
anal. č.	1	2	5	6	3	4	7	8	anal. č.	12	13	18	
	střed	okraj	střed	okraj	střed	okraj	střed	okraj					
SiO ₂	36.63	37.86	36.52	37.79	35.27	37.23	35.37	37.04	SiO ₂	38.45	38.71	38.16	
TiO ₂	0.17	0.06	0.29	0.03	0.28	0.12	0.72	0.14	TiO ₂	0.12	0.17	0.11	
Al_2O_3	19.6	20.77	19.83	20.65	19.81	19.71	19.42	19.85	Al ₂ O ₃	25.49	25.3	24.55	
Fe ₂ O ₃	1.21	0.03	1.27	b.d.	3.06	0.79	3.55	1.17	Fe ₂ O ₃	10.07	10.57	11.56	
FeO	8.33	26.19	7.53	27.06	24.93	19.37	26.23	12.81	V ₂ O ₃	0.09	0.06	0.02	
MnO	26.09	5.24	26.64	3.92	10.18	15.09	10.53	21.48	MnO	0.2	0.13	0.22	
CaO	6.92	7.83	7.12	8.37	2.99	6.13	2.14	6.84	CaO	23.65	23.27	23.61	
MgO	0.16	2.1	0.14	1.95	1.97	1.22	1.93	0.53	MgO	0.06	0.04	0.04	
P_2O_5	b.d.	0.02	b.d.	0.01	0.19	0.03	0.18	0.02	SrO	0.06	0.12	0.08	
Na ₂ O	0.01	0.02	0.01	b.d.	0.05	b.d.	0.05	0.04	H ₂ O	1.91	1.91	1.90	
celkem	99.12	100.12	99.35	99.78	98.73	99.7	100.12	99.92	celkem	100.1	100.28	100.25	
Si ⁴⁺	3.005	3.019	2.988	3.024	2.909	3.022	2.895	3.007	Si ⁴⁺	3.018	3.032	3.009	
Ti ⁴⁺	0.010	0.004	0.018	0.002	0.017	0.007	0.044	0.009	Ti ⁴⁺	0.007	0.01	0.007	
Al ³⁺	1.895	1.952	1.912	1.947	1.926	1.886	1.873	1.899	Al ³⁺	2.358	2.336	2.281	
Fe ³⁺	0.075	0.002	0.078		0.190	0.049	0.219	0.071	Fe ³⁺	0.595	0.623	0.686	
Fe ²⁺	0.572	1.747	0.515	1.811	1.719	1.315	1.795	0.870	V ³⁺	0.006	0.004	0.001	
Mn ²⁺	1.813	0.354	1.846	0.266	0.711	1.038	0.730	1.477	Ca ²⁺	1.989	1.953	1.994	
Mg ²⁺	0.020	0.250	0.017	0.233	0.242	0.148	0.235	0.064	Mn ²⁺	0.013	0.009	0.015	
Ca ²⁺	0.608	0.669	0.624	0.718	0.264	0.533	0.188	0.595	Mg ²⁺	0.007	0.005	0.005	
P ⁵⁺		0.001		0.001	0.013	0.002	0.012	0.001	Sr ²⁺	0.003	0.005	0.004	
Na⁺	0.002	0.003	0.002		0.008	0	0.008	0.006	H⁺	1	1	1	
CATSUM	8	8	8	8	8	8	8	8	CATSUM	7.996	7.976	8.001	
0	12	12	12	12	12	12	12	12	0	13	13	13	
Sps	60	12	62	9	25	34	25	49	X _{Fe}	20	21	23	
Alm	19	58	17	60	58	43	61	29					
Prp	1	8	0	8	8	5	8	2					
Ca Grt	20	22	21	23	9	18	6	20					

turmalín, tvořící samostatná drobnější zrna. Výraznější zonálnost, s tmavším středem (O = tmavě zelenohnědá s modrým odstínem, E = hnědá) a světlou okrajovou zónou nebo výrazně oscilační zonálnost při okraji má turmalín (Tur 3) zarostlý v čočkovitě protáhlých agregátech až žilkách křemene, jehož množství v této asociaci dosahuje až 30 %. Posledním texturním typem je jehlicovitý turmalín (Tur 4), někdy zonální a s výraznějším pleochroismem, ze zřetelně mladších křemenných žilek (± chlorit II, apatit) pronikajících turmalinitem (obr. 2).

Z akcesorických minerálů byl v tomto typu turmalinitu zjištěn pouze fluorapatit a blíže neurčená Fe-Ti fáze (rutil?, pseudorutil?). Křemen náleží částečně k mladším minerálům, kdy vyplňuje drobné dutiny někdy společně s vějířky zmíněného chloritu II (Fe-klinochlor) a ojediněle i muskovitu, vzácné jsou výplně kalcitu.

Druhá asociace (B), turmalín - epidot - křemen, je zastoupena při kontaktu turmalinitu s okolním granát-muskovitickým svorem s asociací křemen + muskovit + biotit + granát ± albit. Přímo na kontaktu přistupuje do asociace s epidotem rovněž chlorit a albit a izometrická zrna granátů grossular-spessartin-almandinového složení, dvou velikostních typů (obr. 3), pozoruhodných navzájem obrácenou Fe-Mn zonálností. Větší zrna (> 200 µm) v asociaci s muskovitem se vyznačují reliktními centry bohatými spessartinovou složkou (1.813 - 1.846 apfu Mn) a chudšími Fe (< 0.572 apfu) a Ca (< 0.624 apfu) a převažujícími lemy bohatými almandinovou složkou (1.747 - 1.811 apfu Fe), s Mn < 0.354 apfu a Ca < 0.718 apfu. Podíl pyropové složky k okrajům roste (střed 0.017 až okraj 0.250 apfu Mg). Ojediněle v nich byly zjištěny nepatrné inkluze titanitu, epidotu a zirkonu velikosti jen několik µm. Ve dru-



hé zóně, přiléhající k turmalinitu - s chloritem, epidotem, albitem, příp. s turmalínem, bez muskovitu a biotitu, jsou zrna granátu výrazně drobnější, dosahují max. 50 µm. Nevelká centra s difúzním přechodem do okrajů (v BSE obraze) mají složení s převládající almandinovou komponentou (1.719 - 1.795 *apfu* Fe), s Mn < 0.730 *apfu* a Ca < 0.264 *apfu*. Lem je tvořen spessartin-almandinovou složkou (1.038 - 1.477 *apfu* Mn, 0.870 - 1.315 *apfu* Fe a Ca < 0.595 *apfu*). Podíl pyropové komponenty k okrajům klesá (střed 0.235, okraj 0.064 *apfu* Mg (tab. 2).

Turmalín tvoří hypautomorfně omezená, někdy výrazně protáhlá zrna, velikosti až přes 1 mm. Má více či méně zřetelnou, převážně jednoduchou zonálnost v BSE s tmavším středem (Tur 1), na rozdíl od asociace (A) jen zcela výjimečně s inkluzemi kalcitu, a o něco užšími okraji (Tur 2). Místy byla zjištěna i nevýrazná oscilační zonálnost (Tur 3) nebo nesouvislé úzké tmavší okraje na styku turmalínu (Tur 4) s křemenem (obr. 2 a 3).

V přímé asociaci a srůstech s turmalínem se vedle převládajícího křemene vyskytuje lokálně jehlicovitý epidot ($X_{Fe} = 20 - 23$) a chlorit I (Mg-chamosit), ojediněle muskovit (tab. 1). Typickou akcesorii představují drobná zrna Ti-Fe fáze se složením 71.0 - 71.12 hm. % TiO₂ a 16.5 - 17.38 hm. % FeO, podobná "pseudorutilu", avšak s jiným stechiometrickým poměrem Fe-Ti, vzácný je Na > Ca plagioklas a fluorapatit.

Chemické složení turmalínu

Chemické složení turmalínu je variabilní v závislosti na jednotlivých typech turmalínu Tur 1 - 4 (tab. 3, obr. 4). Turmalíny asociace (A) a (B) jsou po chemické stránce jen nepatrně odlišné.

Turmalín Žernoseky

- Tur 1 dravit-skorylové agregáty s inkluzemi K-živce a kalcitu
- Tur 2 jádra automorf. krystalů (dravit-skoryl)
- Tur 3 Ca,Ti,F,Fe³⁺- bohaté okraje krystalů (skoryl)
- Tur 4 vnější okraje krystalů a jehlic.krystaly (dravit-skoryl)
- Tur 2, Tur 3 a Tur 4 v asociaci Tur + Grt

Turmalín Oparno

turmalín z lokality Oparno

Obr. 4 Poměr složení Ca vs Ti, F a Fe³⁺ jednotlivých typů turmalínů Tur-1 až Tur-4 v turmalinitu z velkých Žernosek (trojúhelníky = asociace bez granátu (A); kroužky = asociace s granátem (B). Vyneseny jsou i body turmalínů z lokality Oparno-Černodolský mlýn.

19

	Velké Žernoseky Oparno									
Тур	1	2	2	3	3	3	4	-	-	-
SiO ₂	36.37	36.83	36.64	35.77	35.64	36.26	36.56	36.82	36.73	37.41
TiO ₂	0.37	0.17	0.19	0.66	0.72	0.62	0.12	0.45	0.26	0.06
B ₂ O ₃ *	10.54	10.67	10.61	10.36	10.51	10.67	10.59	10.67	10.72	10.84
Al ₂ O ₃	31.12	31.58	31.19	28.57	28.33	28.38	30.38	32.07	33.03	33.72
V ₂ O ₃	0.05	0.01	0.02	0.07	0.03	0.02	0.05	0.01	0	0.03
Cr ₂ O ₃	0.03	0.13	0.07		0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.08
Fe ₂ O ₃ *	0.00	0.00	0.89	1.49	8.07	11.38	3.78	0.00	0.00	0.00
FeO	8.46	7.19	6.35	10.66	5.20	0.66	6.31	3.70	3.31	3.32
FeO (tot)	8.46	7.19	7.15	12.00	12.46	10.9	9.71	3.7	3.31	3.32
MnO	0.04	0.07	0.05	0.06	0.06	0.03	0.03	0.03	0.03	0.05
ZnO	0.02	0.02	0.04	0.02	0.06	0.06	0.05	0.03	0.02	0
MgO	6.87	7.64	7.63	6.02	5.90	6.52	6.36	9.33	9.26	8.78
Li ₂ O*	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.62	0.37	0.41	0.80	0.61	0.80	0.31	1.69	1.16	0.56
Na ₂ O	2.54	2.78	2.67	2.50	2.73	2.69	2.85	2.05	2.24	2.13
K ₂ O	0.04	0.02	0.02	0.03	0.08	0.05	0.04	0.03	0.02	0.02
F	0.24	0.08	0.06	0.28	0.36	0.39	0.09	0.09	0.09	0.02
H ₂ O	3.40	3.61	3.63	3.44	3.46	3.49	3.61	3.17	3.28	3.59
-(O=F)	-0.10	-0.03	-0.03	-0.12	-0.15	-0.16	-0.04	-0.04	-0.04	-0.01
Total	100.60	101.14	100.45	100.62	101.62	101.87	101.10	100.12	100.12	100.59
T Si⁴⁺	6.000	6.000	6.000	6.000	5.892	5.909	6.000	6.000	5.958	6.000
T Al ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.108	0.091	0.000	0.000	0.042	0.000
В	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Z Al ³⁺	6.000	6.000	6.000	5.648	5.412	5.360	5.876	6.000	6.000	6.000
Y Ti ⁴⁺	0.046	0.021	0.023	0.083	0.090	0.076	0.015	0.055	0.032	0.007
Y Al ³⁺	0.051	0.063	0.020	0.000	0.000	0.000	0.000	0.159	0.272	0.374
Y V ³⁺	0.007	0.001	0.003	0.009	0.004	0.003	0.007	0.001	0.000	0.004
Y Cr³⁺	0.004	0.017	0.009	0.000	0.001	0.001	0.001	0.003	0.001	0.010
Y Fe ³⁺	0.000	0.000	0.110	0.188	1.004	1.395	0.467	0.000	0.000	0.000
Y Fe ²⁺	1.167	0.980	0.870	1.495	0.718	0.090	0.866	0.504	0.449	0.445
Y Mn ²⁺	0.006	0.010	0.007	0.009	0.008	0.004	0.004	0.004	0.004	0.007
Y Zn ²⁺	0.002	0.002	0.005	0.002	0.007	0.007	0.006	0.004	0.002	0.000
Y Mg ²⁺	1.690	1.855	1.863	1.505	1.454	1.584	1.556	2.267	2.239	2.099
X Ca ²⁺	0.110	0.065	0.072	0.144	0.108	0.140	0.055	0.295	0.202	0.096
X Na⁺	0.812	0.878	0.848	0.813	0.875	0.850	0.907	0.648	0.704	0.662
X K⁺	0.008	0.004	0.004	0.006	0.017	0.010	0.008	0.006	0.004	0.004
X vac	0.070	0.053	0.076	0.037	0.000	0.000	0.030	0.051	0.090	0.237
V OH-	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
W F ⁻	0.125	0.041	0.031	0.149	0.188	0.201	0.047	0.046	0.046	0.010
W OH-	0.738	0.925	0.969	0.851	0.812	0.799	0.953	0.443	0.547	0.835
W O ²⁻	0.137	0.033	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.511	0.407	0.154
*vypočteno ze stechiometrie, viz metodika										

 Tabulka 3 Reprezentativní chemické složení turmalínů

Nejstarší turmalín (Tur 1) odpovídá dravitu (1.615 - 1.939 *apfu* Mg), místy i s podílem "oxydravitové komponenty" ($O_w \le 0.137 apfu$), se zvýšeným obsahem skorylové (0.565 - 1.079 *apfu* Fe²⁺) a fluor-buergeritové, resp. "buergeritové", složky ($\le 0.822 apfu$ Fe³⁺, 0.010 - 0.201 *apfu* F). Oproti ostatním typům je relativně chudší Na (0.795 - 0.905 *apfu*), podíl minoritních prvků výrazně kolísá (0.058 - 0.140 *apfu* Ca, 0.021 - 0.085 *apfu* Ti). Výraznější pozitivní korelace je mezi Ca, F a Ti, podobně jako u Tur 2.

Turmalín 2 je v průměru bohatší dravitovou složkou

(zejména v asociaci B), obsah Mg kolísá od 1.487 do

2.048 apfu, Fe od 0.627 do 1.411 apfu Fe²⁺; dopočtené obsahy Fe³⁺ dosahují až \leq 0.5 apfu). Oproti předchozímu typu má Tur 2 mírně vyšší obsahy Na (0.812 - 0.878 apfu), zatímco Ca (0.044 - 0.114 apfu), a Ti (0.017 - 0.072 apfu) jsou relativně nízké. Obsahy F výrazně kolísají od 0.002 po 0.106 apfu, v asociaci s granátem jsou vyšší.

Oproti předchozím typům se oscilačně zonální Tur 3 vyznačuje poněkud odlišným chemickým složením, v němž se výrazně uplatňuje Ca, Ti, Fe³⁺ a F (obr. 4). Zvýšený je obsah skorylové složky, zvláště v některých zónách (0.090 - 1.661 *apfu* Fe²⁺ u typu A, 0.654 - 0.820

Turmalín 4 ze zřetelně mladších křemenných žilek je představován dravitem (1.362 - 1.893 *apfu* Mg) s kolísajícím podílem skorylové složky (0.634 - 0.866 *apfu* Fe²⁺). Je bohatý Na (0.832 - 0.907 *apfu*) a Fe³⁺ (0.467 do 0.680 *apfu*), s nízkými obsahy Ca (0.037 - 0.103 *apfu*) a F (0.030 - 0.125 *apfu*); je chudý Ti (0.015 - 0.022, jen výjimečně 0.071 *apfu*).

Valence železa v turmalínu

Valenční stavy železa byly v případě dvou vzorků turmalínu (jemně oscilační turmalín Tur 3 v asociaci s křemenem a turmalín Tur 2 z okraje polohy s granátem) byly ověřeny za pomoci Mössbauerovy spektroskopie (obr. 5). Spektra obou vzorků jsou si velmi podobná, v obou případech má turmalín přibližně 35 % atomů ve valenčním stavu Fe³⁺.

Geochemie turmalinitů z Velkých Žernosek a Oparna

Celohorninové analýzy dvou typických turmalinitů, z Velkých Žernosek - Kalvárie (asociace A) a od Oparna - Černodolského mlýna, vykazují jednoduché složení, které odpovídá přibližně složení turmalínů (skoryl - dravit), představujících vedle křemene hlavní minerál horniny (tab. 4). Kromě hlavních složek: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ a MgO lze zmínit výraznou dominanci Na₂O (2.00 a 2.21 hm. %) nad K₂O (0.11 a 0.17 hm. %). Obsah CaO odráží hlavně přítomnost mladšího kalcitu, zčásti apatitu, Ca jsou však obohaceny i okraje turmalínu (typ Tur 3). Nízký obsah TiO₂ a P₂O₅ odpovídá přítomnosti akcesorických minerálů. Mírně zvýšený obsah Sr (354 ppm a 233 ppm) by mohl, vedle přítomnosti v epidotu (tab. 2), naznačovat výskyt některého akcesorického minerálu Sr; např. v nedaleké Chotiměři byl určen goyazit (Radoň et al. 2010), v turmalínech nebylo Sr analyzováno. Mírně vyšší je i obsah vanadu (165 a 66 ppm); v turmalínech oparenského krystalinika bylo zjištěno 0.00 - 0.07 hm. % V_2O_3 (tato práce). Velmi nízký je obsah *REE*, zejména v turmalinitu z Oparna, a dalších prvků (tab. 4).



Obr. 5 Mössbauerova spektra dvou vzorků turmalínu: a) turmalin Tur-2 z asociace s granátem, b) jemně oscilační turmalín Tur-3 z asociace s křemenem bez granátu. Valenční stavy Fe jsou odlišeny barevně: Fe³⁺ - tmavě šedá, Fe²⁺ - středně šedá, přechodná valence - světle šedá

Tabulka 4	Celkové	analýzy tu	ırmalinitů z	Velkých Ž	Žernosek a	a Oparna					
	VŽ	0		VŽ	0		VŽ	0		VŽ	0
	hm.%			ppm			ppm			ppm	
SiO ₂	56.82	44.95	Ag	<0.1	<0.1	Pb	1.1	2.9	Y	4.8	0.4
P_2O_5	0.16	<0.01	As	<0.5	7.2	Rb	3.4	7.2	La	4.1	0.6
TiO ₂	0.51	0.32	Au*	2.3	4.2	Sb	<0.1	<0.1	Ce	8.0	1.0
Al_2O_3	22.45	33.74	Ba	24.0	23.0	Sc	14.0	3.0	Pr	1.0	0.1
Fe ₂ O ₃ **	7.87	4.29	Be	5.0	<1	Se	<0.5	<0.5	Nd	3.8	0.4
Cr ₂ O ₃	0.02	0.03	Bi	<0.1	<0.1	Sn	3.0	5.0	Sm	0.9	0.1
MnO	0.10	0.04	Cu	4.3	4.1	Sr	354.5	233.0	Eu	0.2	0.1
MgO	5.51	9.73	Cd	<0.1	<0.1	Та	0.3	<0.1	Tb	0.1	0.0
CaO	1.47	1.13	Со	19.2	17.2	Th	1.4	<0.2	Gd	0.9	0.1
Na₂O	2.00	2.21	Cs	0.8	0.3	ΤI	<0.1	<0.1	Dy	0.8	0.1
K₂O	0.11	0.17	Ga	22.8	25.2	U	0.2	<0.1	Ho	0.1	0.0
LOI	2.80	3.20	Hf	0.7	0.3	V	165.0	66.0	Er	0.4	0.1
Celkem	99.81	99.79	Мо	<0.1	<0.1	W	1.0	<0.5	Tm	0.1	0.0
			Nb	3.2	0.2	Zn	4.0	4.0	Yb	0.4	0.1
			Ni	8.8	4.5	Zr	28.5	11.6	Lu	0.1	0.0
TOT/C	0.21	0.07									
TOT/S	<0.02	<0.02									
VŽ – Velk	√Ž – Velké Žernoseky; O – Oparno. <i>Au* = ppb;</i> [∞] celkové oxidy Fe jako Fe₂O₃										

Diskuse

Poznámka k ostatním turmalinitům oparenského krystalinika

Hornina od **Oparna - Černodolského mlýna** je anchimonominerální (> 95 % turmalínu), s nematoblastickou až mikrobrekciovou strukturou. Turmalin tvoří hypautomorfně omezené jehlice a sloupečky s nepravidelnou zonálností a méně výrazným pleochroismem (O - světle hnědý, E - hnědý). Intergranulární prostory a drobné dutiny místy vyplňuje křemen, silně alterovaný K-živec a jen zřídka vějířovité agregáty chloritu. Chemické složení turmalínu odpovídá jednoduchému složení horniny i nevýrazné zonálnosti zrn turmalínu. Oproti lokalitě Velké Žernoseky je patrný vyšší obsah Ca a Mg (obr. 4, 6 a 7) a nižší obsahy Si a F (tab. 4).

V pozici X existuje větší variabilita složení, zejména mezi vakancí a Ca při relativně stálejším podílu Na (obr. 6) a při nízkém F v pozici W složení kolísá mezi dravitem a oxy-dravitem (obr. 7). Obsah Ti kolísá od 0.007 do 0.093 *apfu* a K od 0.004 do 0.008, podíly Cr (0.000 - 0.010 *apfu*), Zn (0.00 - 0.007 *apfu*) a V (0.00 - 0.004 *apfu*) jsou na hranici stanovení. Lokalita **Chotiměř** má



Obr. 6 Ternární diagram Ca-Na-vakance složení různých typů studovaných turmalínů (vysvětlivky viz obr. 4, šipky označují analýzy ve směru střed → okraj).



Obr. 7 Ternární diagram O-F-OH různých typů studovaných turmalínů (vysvětlivky viz obr. 4).

charakter křemenné žíly, probíhající diskordantně k foliaci okolní horniny, která je ve středu a na okrajích značně bohatá jehlicovitými agregáty turmalínu. Turmalín (Fe-bohatý dravit) je poikilitický (uzavírá četná drobná zrna křemene), v mikroskopu hnědý, v některých řezech s modře zbarvenými jádry (Radoň et al. 2010).

Obě lokality se vyznačují jednoduchou minerální asociací, kromě turmalínu a křemene pouze s akcesorickým Fe-klinochlorem, fluorapatitem, K-živcem, kalcitem, zirkonem, monazitem-(Ce) a goyazitem (Radoň 1999, Radoň et al. 2010). Chemické složení turmalínů z těchto lokalit odpovídá převážně dravitu (1.53 - 2.27 *apfu* Mg), lokálně s vyšším podílem Fe²⁺ (0.44 - 1.13 *apfu* Fe) v centru zrn, s relativně vyšším Ca (≤ 0.30 *apfu*) a Al (≤ 6.35 *apfu*) na okrajích; při průměrném Na (0.62 - 0.74 *apfu*) mají proměnlivé obsahy F (0.01 - 0.61 *apfu*) (Radoň et al. 2010; tato práce).

Turmalíny z lokalit Oparno - Černodolský mlýn a Chotiměř reprezentují nejspíše metamorfní segregace včetně žilných typů (charakteru ložních i pravých žil), uložených v muskoviticko-biotitických rulách a migmatitech. Mikroskopická textura a struktura těchto turmalinitů je jednodušší než na lokalitě Velké Žernoseky.

Geneze turmalinitů

Nedokonalé výchozy neumožňují k diskusi geneze turmalinitů využít geologické pozice hornin. Chybějící údaje o charakteru a vývoji metamorfózy oparenského krystalinika, stejně jako minimum údajů o chemickém složení turmalinitu (chybí zcela údaje o izotopech B) zatím nedovolují bližší diskusi genetických otázek.

Na základě chemického složení turmalínu a minerální asociace byly uvažovány čtyři možné způsoby vzniku (Slack et al. 1984; Slack 1996; Hellingwerf et al. 1994; van Hinsberg et al. 2011; Čopjaková et al. 2009, 2012): (a) metamorfóza sedimentárního protolitu s podstatným podílem detritického turmalínu, (b) metamorfované, bórem bohaté sedimenty (metaexhality, metaevapority), (c) produkty interakce metapelitů, příp. metabazitů, s bórem-bohatými fluidy a (d) metamorfované hydrotermální křemen-turmalínové žíly. První genetický typ (a) je charakteristický střídáním tenkých poloh kvarcitů, metapelitů i metavulkanitů, někdy i zvrásněných, s podstatným, ale kolísajícím obsahem turmalínu a zvýšeným obsahem stabilních těžkých minerálů, jako např. zirkonu a rutilu. Druhý genetický typ (b) zahrnuje několik texturních typů s různě velkým obsahem turmalínu (blízkého dravitu) a kolísajícím chemickým složením, včetně přítomnosti některých specifických doprovodných prvků (Sn, Cu, Zn), v zónách nižší metamorfózy se zachovanými sedimentárními texturami. Třetí genetický typ (c) představuje oproti typům (a) a (b) texturně ještě širší škálu turmalinitů, vzniklých interakcí infiltrujících bóronosných metamorfogenních i magmatických fluid s protolitem různého složení. Užší prostorový vztah k případným magmatickým horninám (předpokládanému zdroji B) však nemusí být patrný. Čtvrtý genetický typ (d) se vyznačuje převážně jednoduchou minerální asociací s kolísajícím podílem křemene a turmalínu a lze jej odlišit většinou pouze na základě geologické pozice. Žíly mají často zřetelně diskordantní charakter, texturně jsou jednoduché, ale mohou mít složení komplikované metamorfózou.

Studované turmalinity oparenského krystalinika nevykazují ani vrstevnatou texturu, zdůrazněnou různým modálním poměrem složek, ani vyšší podíl akcesorických minerálů kromě fluorapatitu. Nebyla zjištěna ani detritická jádra s nárůsty mladšího metamorfogenního turmalínu; vznik turmalinitu tímto způsobem (genetický typ a) proto pokládáme spíše za vyloučený. V druhém uvažovaném případě (genetický typ b) chybí zejména texturní znaky (relikty protolitu) včetně typické prostorové asociace s rudními mineralizacemi stratiformního typu.

Turmalinit z Velkých Žernosek tvoří pravděpodobně polohu konformní s foliací okolních metapelitů, střídajících se s metabazity (zelenými břidlicemi). V případě turmalinitu z Chotiměře jde o diskordantní žílu o mocnosti 20 - 30 cm v metamorfitech a žilný charakter má velmi pravděpodobně rovněž turmalinit od Černodolského mlýna, vystupující v bezprostřední blízkosti ortorulového tělesa (Radoň et al. 2010). Jde nejspíše o produkt interakce těchto hornin s externími B fluidy (genetický typ c).

Podle diskriminačních diagramů Fe-Ca-Mg a Fe+Mn -Al-Mg (Henry, Guidotti 1985) odpovídá složení turmalínů z Velkých Žernosek turmalínům z Ca-chudých metapelitů, částečně však i na Fe³⁺ bohatých křemen-turmalínových a vápenatosilikátových hornin, přičemž složení kolísá ve větším rozmezí (zejména Fe vs Mg). Turmalíny z Oparna spadají do pole turmalínů Mg-bohatších, avšak Ca-chudých metapelitů až Al-metapelitů (obr. 8).

Polohy turmalinitů jsou značně bohaté turmalínem (nezřídka nad 90 mod. %) a jako vedlejší minerál obsahují pouze křemen. Ten může být částečně i důsledkem mladšího přínosu (žilkovité textury), neboť je na něj vázán oscilačně zonální turmalín 3, relativně bohatý Ca, Fe, Ti a F, odlišný svým chemickým složením od starších typů (Tur 1 a 2). V této souvislosti stojí za zmínku, že hojné ortoruly, tvořící podloží metapelitů a metabazitů s turmalinity, turmalín neobsahují (Poubová 1963). Charakteristickým znakem studovaných turmalínů je relativně vysoký poměr Na/F (srov. Henry, Dutrow 2011). Nízký obsah F, resp. nízký poměr F/H₂O v turmalínu, může souviset nejspíše s vysokým podílem H₂O a/nebo naopak s nízkým obsahem F ve fluidech. Vysoká aktivita Na ve fluidech (a jeho obsah v pozici X turmalínu) by mohla nasvědčovat jeho externímu přínosu, avšak možné je i obohacení interních fluid metamorfními reakcemi, kdy např. rozklad Na-Ca plagioklasu při vzniku klinozoisitu-epidotu dotuje fluidní fázi Na (Bird, Helgeson 1981; Grapes, Hoskin 2004); podíl Na v turmalínech je ovlivněn i teplotou vzniku (Henry, Dutrow 1996). Zdrojem zvýšeného Ca v Tur 3 může být, vedle akcesorického kalcitu v hornině, také nestabilita Tur 1 s inkluzemi kalcitu nebo zmíněný rozklad Ca-plagioklasu; z lokality jsou však popsány i žilky ankeritických karbonátů, svědčící o mladším epigenetickém přínosu Ca-Fe do metamorfované sekvence metapelitů (Mlčoch 2002). Obohacení fluid Ti (příp. také F) lze vysvětlit jak možným uvolněním těchto elementů z biotitu, při metamorfóze v asociaci křemen + kalcit nestabilního (např. Hewitt 1975), tak i při jeho chloritizaci. Žilkovitý křemen s Tur 4, chloritem II a kalcitem představuje zřetelně mladší hydrotermální mineralizaci.

Dosavadní poznatky o studovaném turmalinitu nasvědčují nejspíše multifázovému vzniku (zřetelně mladší typ Tur 4 a částečně i Tur 3) z metapelitů svorového charakteru s minerální asociací Qtz + Ms + Chl ± Bt, s příměsí bazické komponenty (Ca, Mg, Fe, Ti). Taková sekvence metamorfitů představuje typickou součást oparenského krystalinika odkrytého na lokalitě Kalvárie (Poubová 1963). Pravděpodobný byl přínos bóru z externího zdroje, jenž se však dosud nepodařil identifikovat.



Obr. 8 Diskriminační diagamy podle Henryho a Guidottiho (1985) vymezující chemické složení turmalínů z různých hornin (vysvětlivky k turmalínům z velkých Žernosek a Oparna viz obr. 4). a) diagram Fe(tot) - Ca - Mg, vymezení polí: 1 - Li-bohaté granity, pegmatity a aplity; 2 - Li-chudé granitoidy s pegmatity a aplity; 3 - Ca-bohaté metapelity, metapsamity a vápenatosilikátové horniny; 4 - Ca chudé metapelity, metapsamity a křemen-turmalínové horniny; 5 - Metakarbonáty; 6 - Metaultramafity.

b) diagram Fe(tot)+Mn - AI - Mg, vymezení polí: 1 - Li-bohaté granity, pegmatity a aplity; 2 - Li-chudé granitoidy s pegmatity a aplity; 3 - Fe³⁺ bohaté křemen-turmalinové horniny (alterované granity); 4 - Metapelity a metapsamity s AI-fázemi; 5 - Metapelity a metapsamity bez AI-saturujících fází; 6 - Fe³⁺ bohaté křemen-turmalinové horniny, metapelity a vápenatosilikátové horniny; 7 - metaultramafity a Cr-, V- metasedimenty chudé Ca; 8 - metakarbonáty a metapyroxenity.

Poděkování

Předložená práce vznikla za finanční podpory grantu GAČR P210/10/0743 (JC, SH a VH) a Operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace (CZ.1.05/2.1.00/03.0058) Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy (JF). Děkujeme oběma recenzentům za připomínky k rukopisu práce.

Literatura

- Bird D. K., Helgeson H. C. (1981) Chemical interaction of aqueous solutions with epidote-feldspar mineral assemblages in geologic systems. II. Equilibrium constraints in metamorphic/geothermal processes. *Amer. J. Sci. 281, 576-614.*
- Bukovanská M., Cháb J., Jilemnická L., Rybka R. (1981) Minerální asociace "skarnu" z krystalinika od Žernosek v Českém středohoří. Acta Univ. Carol., Geologica 4, 339-340.
- Cajz V., Burda J., Čech S., Kadlec J., Mlčoch B., Uhlířová I., Valečka J. (1996) České středohoří: geologická a přírodovědná mapa 1 : 100 000, Česká geologická služba, Praha, 146 s.
- Čopjaková R., Buriánek D., Škoda R., Houzar S. (2009) Tourmalinites in the metamorphic complex of Svratka Unit (Bohemian Massif): a study of compositional growth of tourmaline and genesis relations. *J. Geosci. 54, 221-243.*
- Čopjaková R., Škoda R., Vašinová Galiová M. (2012) "Oxy-dravit" z turmalinitů krkonošsko-jizerského krystalinika. Bull. mineral-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 20, 1, 37-46.
- Grapes R. H., Hoskin, P. W. O. (2004) Epidote Group Minerals in Low-Medium Pressure Metamorphic Terranes. - *Reviews in Mineralogy and Geochemistry 56,* 301-345.
- van Hinsberg V. J., Henry D. J., Dutrow B. L. (2011) Tourmaline as a Petrologic Forensic Mineral: A Unique Recorder of its Geologic Past. *Elements 7, 5, 327-332.*
- Hellingwerf R. H., Gatedal K., Gallagher V., Baker J. H. (1994) Tourmaline in the central Swedish ore district. *Mineral. Deposita 29, 189-205.*
- Henry D. J., Dutrow B. (1996) Metamorphic tourmaline and its petrologic applications. In. Grew E. S., Anowitz L. M. (Eds). Boron. Mineralogy, petrology and geochemistry. *Rev. Miner. 33, Miner. Soc. Amer.* 503-557.
- Henry D. J., Dutrow B. (2011) The incorporation of fluorine in tourmaline: internal crystalographic controls or external environmental influences?. *Can. Mineral.* 49, 41-55.
- Henry D. J., Guidotti Ch. V. (1985) Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral: an example from the staurolite-grade metapelites of NW Maine. *Amer. Mineral. 70, 1-15.*

Hewitt D. A. (1975): Stability of the assemblage phlogopite - calcite - quartz. Amer. Mineral. 60, 391-397.

- Houzar S., Hrazdil V., Toman J. (2013) Dravite-schorl evolution in tourmalinite from Oparno Crystalline Complex, Saxothuringicum. *Mitt. Österr. Miner. Ges.*, (Abstracts "MinPet 2013", Graz) 159, 68.
- Houzar S., Novák M., Selway J. B. (1998) Compositional variation in tourmaline from tourmalinite and quartz segregations at Pernštejn near Nedvědice (Svratka Unit, western Moravia, Czech Republic). J. Czech geol. Soc. 43, 1-2, 53-58.
- Cháb J., Breiter K., Fatka O., Hladil J., Kalvoda J., Šimůnek Z., Štorch P., Vašíček Z., Zajíc J., Zapletal J. (2008) Stručná geologie základu Českého masivu a jeho karbonského a permského pokryvu. Česká geologická služba Praha, 283 s.
- Kebrt M., Lhotský P., Pertold Z., Adam J. (1984) Turmalinity a turmalinické kvarcity v krystaliniku Českého masivu. In: Sbor. "Korelace proterozoic. paleozoic. stratiformních ložisek", ÚÚG a GÚ UK Praha, 85-101.
- Merlet C. (1994) An accurate Computer Correction Program for Quantitative Electron Probe Microanalysis. *Microchimica Acta 114/115, 363-376.*
- Mlčoch B. (2002) Problematika regionální příslušnosti krystalinika České brány k saxothuringiku. Zpr. geol. Výzk. v R. 2002, 31-32.
- Novák M., Šrein V. (2000) Tourmaline as a petrogenetic indicator of magmatic, metamorphic and hydrothermal processes in the Bohemian Massif. Acta Montana IRSM AS CR, Series AB 8, 23-30.
- Poubová M. (1963) Krystalinikum Opárenského údolí a České brány. Sbor. geol. Věd, řada Geologie 2, 79-99.
- Radoň M. (1999) Dravit a křemen z Oparenského údolí u Lovosic. Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha) 7, 238-239.
- Radoň M. (2010) Historické a významné mineralogické lokality Českého středohoří a jejich současný stav. Sbor. abstraktů a exkurzní průvodce 2. vulkanolog. semináře, Teplice 2010, 83-106.
- Radoň M., Žáček V., Rapprich V., Kycl P. (2010) Dočasné mineralogické lokality spojené s výstavbou dálnice D8 v úseku Lovosice-Trmice. Zpr. geol. Výzk. v R. 2010, D - Mineralogie, petrologie a geochemie 177-183.
- Slack J. F. (1996) Tourmaline associations with hydrothermal ore deposits. In: Grew E. S., Anowitz L. M. (Eds). Boron. Mineralogy, petrology and geochemistry. *Rev. Miner.* 33, *Miner. Soc. Amer.* 559-943.
- Slack J. F., Herriman N., Barnes G. R. Plimer I. R. (1984) Stratiform tourmalinites in metamorphic terranes and their geologic significance. *Geology* 12, 713-716.
- Žák T., Jirásková Y. (2006) CONFIT: Mössbauer spectra fitting program. Surf. Interface Anal. 38, 710-714.