

A T 049454. sz OTKA téma eredményeinek összefoglaló áttekintésénél a munkaterv pontjait követjük. A hivatkozott irodalmakat a „Zárójelentés közleményei” c. jelentés-részben megadott közlemények sorszámaival jelöltük.

(A) A dioktaéderes világos csillámok és csillámszerű szerkezetek rétegtöltésének, rétegeközi kationtartalmának meghatározása területén egyesült államokbeli, spanyol és görög módszertani és regionális együttműködési lehetőségeket is kihasználtunk. Ezek révén vált lehetővé a konvencionális röntgen pordiffrakciós és elektron mikroszondás módszeren kívül a nagy felbontású transzmissziós, pásztázó, analitikai elektronmikroszkópos és elektron-energia vesztéses spektrometriai (EELS) módszerek alkalmazása is.

A világos csillám rétegeközi terében található NH_4^+ EELS módszerrel történő kimutatására és mennyiségi meghatározására is kísérletet tettünk [6]. Igazoltuk, hogy koegzisztens K- és Na-csillámok esetén az ammónium a K-csillámot preferálja. E preferencia ásványszerkezeti magyarázata feltehetően a K és az NH_4 ionok hasonló és Na-tól jelentősen eltérő méreteivel magyarázható.

A dioktaéderes világos csillámok rétegeközi K, Na és Ca tartalma megoszlási törvényszerűségeinek, rendeződési folyamatainak leírására – nemzetközi együttműködésben – ún. domén modellt dolgoztunk ki [16]. Pásztázó transzmissziós elektronmikroszkópos módszerrel kimutattuk, hogy a K-, Na- és Ca-dús részek (domének) a világos csillám 00/ síkjával párhuzamosan, egy adott bazális rétegben is váltakozhatnak. A domének mérete néhány tíz nm-től néhány száz nm-ig változik, a domének határai krisztallográfiai irányok szerinti éles vagy szabálytalan, diffúz jellegűek is lehetnek. A domének képződési folyamatát leíró modell összhangban van mind a röntgen-pordiffrakciós, mind pedig a transzmissziós elektronmikroszkópos adatokkal, és ötvözi a kevertréteges szerkezeti modell és a rendezetlen, átmeneti összetételű fázisok modelljének bizonyos elemeit is. A modell értelmezi a világos csillámok növekvő hőmérséklettel végbemenő diagenetikus és kezdeti metamorf fejlődését.

A pélités eredetű, kis hőmérsékletű metamorf kőzetekben a világos K-csillám mellett a másik, meglehetősen gyakori dioktaéderes csillám a Na-tartalmú paragonit, ill. e két csillámfaj prekursor fázisa, a metastabilis kevert K-Na csillám, vagy csillámszerű szerkezet. A paragonit és prekursor fázisa előfordulását meghatározó földtani körülmények közül a kőzetkémizmus, a hőmérséklet, a nyomás és a mikrotextúra viszonyok szerepét vizsgáltuk. Az eredményeket összefoglaló terjedelmes folyóiratcikk jelenleg hivatalos bírálati szakaszban van [11]. A kőzetek kémiai főkomponens összetételei és a paragonit előfordulása közötti esetleges összefüggéseket hét közép- és DK-európai kis hőmérsékletű metamorf térség példáján vizsgáltuk. Ezek modális, kőzet- és ásványkémiai összetételeit, valamint metamorfózisaik hőmérsékleti és nyomás viszonyait hasonlítottuk össze. Jelentős átfedéseket találtunk a paragonit tartalmú és paragonit mentes finomtörmelékű kis hőmérsékletű metamorf kőzetek teljes kőzet kémizmusainak projekció pontjai között. Ez arra utal, hogy nagy különbség lehetett az aktuális (analizált) és a metamorfózis során ténylegesen ható (effektív) kőzetkémizmus között. Ha a metamorfózis során inert módon viselkedő (átöröklött, törmelékű) fázisok, kőzetalkotók zavaró hatásait kizártuk, azt találtuk, hogy a kőzetek $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Al}^*)$ és $\text{K}/(\text{K}+\text{Al}^*)$ hányadosainak csökkenése kedvez a paragonit (és prekursor fázisa) képződésének és megmaradásának. (Az Al^* itt a földpátokhoz, világos csillámokhoz és „tisza” víztartalmú vagy vízmentes aluminoszilikátokhoz kapcsolódó alumínium atomi mennyiségeit jelenti.) A korábbi, más szerzők által publikált elképzelésekkel ellentétben a Na tartalom növekedése és/vagy a Na/K arány növekedése nem vezet paragonit képződéséhez. A paragonit és prekursor fázisai képződésének kedvező effektív teljes kőzet kémiai

összetételeket nagy Al tartalom, kis Na, K és Ca (és feltehetően kis Mg és Fe^{2+}) tartalom jellemzi. Ilyen kőzetkémizmusok a kémiai „érett” (kémiai erősen mállott) pélites törmelékanyag sajátosságai, de az üledékképződéssel egyidejű vagy azt kísérő magmatizmushoz kapcsolódó hidrotermális (kilugzásos) tevékenység révén is létrejöhetnek metapélitekben. Arra a kérdésre, hogy a teljes kőzetek mely részei aktívak az ún. effektív kőzetkémizmus meghatározásában, részletes elektronmikroszkópos és analitikai elektronmikroszkópos térképezést is végeztünk néhány jellemző diagenetikus ill. anchizónás átalakultsági fokú mintán. Bár feltételezhető, hogy a szilárd fázisok egyes elemek forrásaiként (vagy csapdáiként) működhetnek a kis hőmérsékletű átalakulások során, bizonyos elemek, pl. a Na migrációja a szemcsehatárok mentén jelentős területekre terjedhet ki. A Na-dús világos csillámokat heterogén nukleáció jellemzi, a már meglévő filloszilikátokból képződnek, és diszperz eloszlásúak a vékonycsiszolatokban, kvázi függetlenül a kőzet Na-forrás fázisaitól. A paragonit, mint önálló csillám fázis növekvő hőmérséklet függvényében végbemenő képződését a fent említett domén modell megfelelően leírja. A metapélitek paragonit tartalmának nyomás-függését tisztázandó termodinamikai modellszámításokat végeztünk a THERMOCALC módszerrel. A modellezés szerint a paragonit elsősorban a nagyobb nyomású, kis hőmérsékletű metapélitekben képződik. A paragonit tartalmú ásványegyüttesek stabilitásának P-T tartománya nő, a „paragonit-in” rekáció görbéje kisebb nyomások felé tolódik el és ugyanakkor a klorit+muskovit+albit+kvarc együttes stabilitási tartománya csökken és a nagyobb hőmérsékletek felé tolódik el a kőzetek növekvő Al^* tartalmával és csökkenő $Na/(Na+Al^*)$ és $K/(K+Al^*)$ arányaival.

A kis hőmérsékletű metamorf kőzetek izotópgeokronológiai vizsgálatánál jelentős nehézséget, az adatok értelmezésénél sok bizonytalanságot jelent az igen kis szemcseméret. A mérendő ásványszemcséket besugárzás előtt légmentesen zárt Al-kapszulákba helyezve elkerülhető a ^{39}Ar veszteség, és reális Ar/Ar izotópos koradatok nyerhetőek a kis szemcseméretű illitről és I/S szerkezetekről [2].

A kis hőmérsékletű metamorf pélitekben található világos csillámok K-Ar kor adatainak földtani értelmezése sok bizonytalansággal terhelt. A Bükkiumból származó három, korábban (Árkai et al., 1996) részletesen jellemzett, a diagenézistől az epizónáig változó átalakultsági fokú metapélit minta különböző szemcseméret frakcióin meghatározott K-Ar korok és az ásványszerkezeti adatok együttes értékelésével a világos K-csillámok K-Ar rendszerének szemcseméret-függő záródási hőmérsékleteiről, illetve az átöröklött (idős, törmelékes) csillámok ugyancsak szemcsemérettel változó izotópos átrendeződéséről vontunk le új következtetéseket [13].

(B) A di- és trioktaéderes csillámok, valamint a klorit csoport retrográd metamorf (és kezdeti kémiai mállási) folyamatainak ásványszerkezeti és ásványkémiai vizsgálata témakörben a nyírásos tektonikai deformáció rétegszilikátok rendezettségi paramétereire gyakorolt hatását vizsgálva átmeneti (rideg-képlékeny) nyírásos zóna mezo- és mikroszerkezeti, valamint metamorf ásvány-kőzettani eredményeit publikáltuk a Bükk hegység meta-andezittufa előfordulásáról [15]. A mezoszkópos megfigyeléssel milonitnak meghatározott szerkezet a mikroszkópos megfigyelések szerint a rideg szemcsék intenzív mikro-töréses és a rétegszilikát mátrix oldódásos anyagszállítással kísért intergranuláris csúszásos mechanizmusai révén jött létre. A nyírásos deformációval együtt ható fluid migráció hatására a deformáció viszonylag szűk zónákra korlátozódott. A filloszilikát paraméterek (illit és klorit „kristályosság” indexek, a rétegszilikátok átlagos krisztallit vastagság és rácsdeformáció értékei) egyöntetűen az anchi-/epizónák határának megfelelő (kb. 300-350°C) csúcshőmérsékletet jelölnek. Az ezt követő lehűlő (retrográd) szakaszban kb. 76 millió évvel

ezelőtt ment végbe a fent jellemzett, a nemzetközi szakirodalomban eddig még gyakorlatilag nem tárgyalt jelenség.

A fentiekén kívül, a téma kidolgozását elsősorban a komplex ásvány-kőzettani fejlődéstörténetű szendrői paleozoikum Gadna Gn-1 jelű mélyfúrás által feltárt szelvényén folytattuk, spanyol-magyar együttműködés analitikai lehetőségeit is felhasználva. A közel 100m mély szelvény legalsó 20 méterében az illit-muszkovit és a klorit az uralkodó agyagásvány. A felszíntől számított 40 méter környékén az illit-mszkovit mellett megjelenik a paragonit és a halloysit, a klorit mennyisége pedig jelentősen csökken. Tovább felfelé a fúrás először egy kvarcból, halloysitból és goethitből álló négy méter vastag réteget harántolt. Majd a felszínhez még közelebb megjelenik egy, 12 és 8 Å bázisreflexiókat adó kevert rétegű ásvány, amely a Newmod szoftverrel számolt diffrakciók alapján 1:1 arányú közberétezett illit/kloritnak felel meg. Valóságban azonban a kationtelítésekre és a szolvatációkra mutatott viselkedés alapján közberétezett szmektit rétegek jelenlétével is számolni kell. Az ásványparagenezis kialakulása retrográd folyamatra utal, mely akár magába foglalhat egy alacsony hőmérsékletű hidrotermás vagy mállási folyamatot is. A legmélyebb helyzetű (legkevésbé retrográd) mintából hiányzik a tiszta paragonit, és a világos csillám is uralkodóan káliumos ($K:Na = 4:1$, illit-muszkovit). A (hidrotermásan és/vagy mállással) átalakult mintákban egyaránt megtalálhatók a paragonit szemcsék, melyek 0,40–0,70 nátriumot és ezzel szemben 0–0,25 atom káliumot tartalmaznak $O10(OH)_2$ -re számolva; valamint megtalálhatóak a hasonló, de fordított $K:Na$ arányú illit-muszkovit szemcsék is. A világos csillámok harmadik csoportjában az egyenlő $K:Na$ arány körül szórnak az adatok. A legsekélyebb szintekben megjelenő csillám/klorit/(szmektit) közberétezett agyagásványban a csillám fázis az esetek túlnyomó részében kálium dominanciájú, néhány esetben 1:1-hez közeli a $K:Na$ arány, és alárendelt a Na-dús összetételű csillám komponens. A HRTEM vizsgálatok alapján a halloysit inkább a paragonittal áll szoros szöveti kapcsolatban, sejtetve, hogy a halloysit a paragonitból képződött. A szelvényben előforduló halloysit dehidratált állapotú 7 Å-ös változat, megnyúlt, nyitott cső megjelenésű. Kristályrácsában szinte minden esetben található valamennyi vas (0,25–2,5 at%). A morfológia jellemző lehet a halloysitek genetikájára. Az eddigi eredmények alapján nem zárható ki sem a hidrotermás sem a mállási eredet. HRTEM vizsgálatokkal alátámasztottuk a csillám/klorit fázis jelenlétét. Több kémiai elemzés alapján gyanítható a szmektit komponens megléte is ebben a fázisban. A vizsgálati eredményekből folyóiratcikk jelenleg megírási szakaszban van, várhatóan 2009 második felében kerül leadásra.

C. A filloszilikátok prográd reakció-fejlődése és a karbonátásványok (elsősorban a kalcit) kémiai és szerkezeti változásai közötti esetleges összefüggések tisztázását elősegítendő szakirodalmi adatok kritikai értelmezésével a kísérletes munkát megalapozó áttekintés készült a karbonátásványok (elsősorban a kalcit) diagenetikus – kezdeti metamorf környezetekben végbemenő szerkezeti és kémiai (incl. stabil C és O izotópos) változásairól. Begyűjtöttük a Szendrői-hegység uralkodóan epizónás metamorf, eredetileg különböző üledékes fácieseket reprezentáló karbonátos kőzettípusait, és elvégeztük ezek kőzettani mikroszkópos és röntgendiffraktométeres vizsgálatát. Egyvonalas (Voigt) vonalprofil analízist alkalmaztunk a karbonátásványok átlagos krisztallit méretének és rácsdeformációjának számításához. A Szendrői-hegység paleozoos formációinak metamorf karbonátos kőzetanyagait vizsgálva megállapítottuk, hogy a különböző üledékes fácieseket képviselő főbb formációk (Rakacai Márvány – lagúna-zátonyfácies, Szendrőládi Mészke – foltzátony, valamint medencefácies, Abodi Mészke – medencefácies) esetén a karbonátos kőzetek stabilizotóp-összetételi tartományai átfednek. A tengeri karbonátokra jellemző $\delta^{18}O$ értékek mellett a $\delta^{13}C$ értékek széles határok között változnak. A tömeges minták karbonátásványainak egyvonalas XRPD

(Voigt) vonalprofil-analízis alkalmazásával kapott krisztallitméret adatai szintén hasonlóak az egyes kőzetformációk esetén (300 és 400 Å között). Az illit és klorit „kristályossági” indexeken alapuló metamorf zóna meghatározási módszert a kalcit „kristályossági” index és átlagos krisztallit méret adataival korreláltuk [7]. Megállapítottuk, hogy a metamorf kőzetek tömeges kalcitjának XRPD „kristályossági” indexe és doménmérete függ a litológiától. A doménméret jól korrelál a mikroszkópos szemcsemérettel: a durvább szemcsés (kis agyagtartalmú, platform eredetű) mészkőben a kalcit nagyobb doménméretű, mint a finomabb szemcsés (nagyobb agyagtartalmú, medence eredetű) mészkőben. A vizsgált upponyi-hegységi metamorf karbonátok azonban az azonos üledékes fáciesű szendrői kőzetekhez viszonyítva nagyobb félértékszélességet és kisebb átlagos krisztallitméretet mutatnak. Ez az eredmény alátámasztja a korábban rétegszilikát „kristályossági” indexek alapján az upponyi kőzetekre kimutatott kisebb metamorf fokot. Így a kalcit XRPD profiljából számolható paraméterek szintén hasznos eszköznek bizonyulhatnak a metamorfózis fokának megállapításához. A karbonát „kristályossági” index geoarcheometriai alkalmazására is sor került [10].

D. A kis hőmérsékletű metamorf kőzetekben található diszperz szénült szerves anyag szerkezeti rendezettségének, kémiai elemösszetételének meghatározását és szervesetlen (ásványi) metamorf fok jelzőkkel való korrelációját a Medvednica hegységet alkotó három fő tektonikai egység pélites és karbonátos kőzeteinek példáján kíséreltük meg [8, 14]. A paleo-mezozoos sorozat finom diszperz szerves anyaga a meta-antracit–szemi-grafit érettségi stádiumba, a jura ofiolit mélangé komplexum mátrixának szerves anyaga a szemi-antracit, a kréta-paleocén sorozat szerves anyaga a bitumenes kőszén érettségi stádiumba sorolható. A vitrinit reflexióképesség értékek alapján, Barker és Pawlewicz (1986) modelljét alkalmazva, a bezáró kőzeteket ért maximális paleo-hőmérséklet a paleo-mezozoos sorozat esetében 340-420 °C, a jura ofiolit mélangé komplexum mátrixának mintáinál 240-260 °C, a kréta-paleocén sorozat képződményeinél 100-230 °C körül volt. Röntgen pordiffrakációs módszerrel megállapítottuk, hogy a pelites kőzetek szerves anyaga a grafit-d1 érettségi zónába sorolható, mely Landis (1971) szerint a pumpellyit-aktinolit és a zöldpala fáciesekkel korrelálható. A szerves anyag koncentrátumokról készített Raman spektrumokon mért R₂ paraméter 0,41 körüli átlagos értékéből Beyssac et al. (2002) és Rantitsch et al. (2004) szerint, az adatok korrigálása után, 400-410 °C-os maximális átalakulási hőmérséklet volt számolható. A Paleo-mezozoos sorozatot ért kishőmérsékletű átalakulás hőmérsékletének becslésére szolgáló ásványos indikátorok (illit Kübler és klorit „kristályossági” indexek, átlagos krisztallitvastagság- és rácsdeformáció-értékek, klorit és illit-muszkovit kémiai összetételen alapuló „termobarométerek” eredményei) és a szerves anyag termikus érettségi paraméterek (vitrinitreflexió-értékek) alapján számolt T-értékek jó egyezést mutatnak. A szerves anyag Raman spektrumok alapján számított és korrigált hőmérsékletek (kb. 390-410 °C) az ásványos indikátorokból számítható T-intervallum (kb. 300-410 °C) felső, nagyhőmérsékletű részével esnek egybe. A Jura ofiolit mélangé komplexum mátrixából származó mintákon elvégzett vitrinitreflexió-mérések eredményeként kapott kb. 220-265 °C-os hőmérsékletértékek a filloszilikát-átalakulások állapotát jelző paraméterek alapján becsült T-intervallum (kb. 100-250 °C) felső részével fednek át. A Kréta-paleocén sorozat pelites és karbonátos kőzetei esetében a filloszilikátok reakciófejlődési folyamatainak állapota alapján becsült hőmérsékletértékek (kb. 100-250 °C) lényegében megegyeznek a mért vitrinitreflexió-értékekből számolt hőmérsékletekkel (kb. 100-230 °C). A két felső egységből kiválasztott márga minták Raman spektrumai alapján meghatározott hőmérsékletértékek a Jura ofiolit mélangé mintája esetében 190 °C, a Kréta-paleocén sorozat esetében 305 °C körül alakulnak. A Raman paraméterek az esetleges jó egyezés ellenére is, a finomszemcsés sziliciklasztos és karbonátos eredetű, diagenetikus–kishőmérsékletű anchimetamorf átalakulást szenvedett

kőzetekben az „autigén” szerves anyag mellett gyakran előforduló, törmelékes, nagyobb „érettségi” fokot mutató szervesanyag-generáció jelenlétéből adódóan, hőmérséklet becslésére megbízhatóan csak nagy körültekintéssel alkalmazhatók [14].

Regionális eredmények. Az OTKA téma egyik résztvevő kutatója (Judik Katalin) PhD fokozatot szerzett a nagyrészt e téma keretében, a horvátországi Medvednica hegység tektonikai egységeit ért metamorf és diagenetikus hatások filloszilikát paramétereken, kőzetszerkezeti viszonyokon, sokrétű szervesanyag „érettségi” viszonyokon és K-Ar izotópgeokronológiai méréseken alapuló vizsgálataival [8]. A témából több konferencia-előadás és folyóiratcikk is született [pl. 3, 14]. A Medvednica hegység metamorf viszonyait a földtani szempontból rokon ÉK-magyarországi Bükkium metamorf fejlődéstörténetével is összehasonlítottuk [8, 12]. Ugyancsak kísérletet tettünk a horvátországi Szlavóniai-hegység paleozóos Radlovác formációjának, valamint a Marija Gorijska dombság paleozoikumának példáján a metamorf fok jelző filloszilikát és vitrinit paraméterek korrelációjára [1, 5]. A filloszilikát paramétereken alapuló metamorf kőzettani vizsgálatok a Rudabányai-hegység egy, földtani szempontból kérdéses része (Telekesoldal, Telekesvölgy), valamint a rokon Meliata egység (D-Gömörikum, Szlovákia) alpi regionális metamorf viszonyainak korrelációjához is alapot adtak [4, 9].

A számszerűsíthető eredményeket összefoglalva: az OTKA témából összesen 1, summa cum laude eredménnyel megvédett PhD értekezés, 8 folyóiratcikk (ebből 7 megjelent; a nyolcból 6 angol, kettő magyar nyelvű, 3 SCI folyóiratban jelent meg, az összesített impakt faktor: 4,54) született. 14 nemzetközi előadás/poster készült, ebből kettő világkonferencián került bemutatásra.