

EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEM
TERMÉSZETTUDOMÁNYI KAR
FÖLDRAJZ- ÉS FÖLDTUDOMÁNYI INTÉZET
KÖZETTAN-GEOKÉMIAI TANSZÉK

NÉVLEGESEN VÍZMENTES ÁSVÁNYOK SZERKEZETI HIDROXIL-TARTALMÁNAK VIZSGÁLATA A DÉL- HARGITAI SHOSHONITOKBAN

KOVÁCS Dániel

Geológus M.Sc.

Témavezetők:

Kovács István János, ELKH Földfizikai és Űrtudományi Kutatóintézet, Sopron,
Magyarország

Gál Ágnes, Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Geológiai Intézet, Kolozsvár, Románia



Budapest, 2023

1. 1. Bevezetés.....	Error! Bookmark not defined.
2. 2. Kutatási terület földrajzi elhelyezése	Error! Bookmark not defined.
3. 3. A térség kutatástörténeti háttere	Error! Bookmark not defined.
4. 4. Földtani háttér	Error! Bookmark not defined.
4.1. A Kárpátok orogén övének geotektonikája.....	Error! Bookmark not defined.
4.2. Kelemen-Görgény-Hargita vulkáni vonulat fejlődéstörténete..	Error! Bookmark not defined.
4.3. A Dél-Hargita földtani jellegzetességei	Error! Bookmark not defined.
4.4. A Málnásfürdői shoshonitok.....	Error! Bookmark not defined.
5. 5. Minta és módszertan.....	Error! Bookmark not defined.
5.1. A Mintakiválasztás és csiszolatkészítés	Error! Bookmark not defined.
5.2. B. Petrográfia	Error! Bookmark not defined.
5.3. C. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)	Error! Bookmark not defined.
5.4. D. Fourier-transzformációs Infravörös spektrometria (FTIR) ..	Error! Bookmark not defined.
6. 6. Eredmények.....	Error! Bookmark not defined.
6.1. Terepi megfigyelések.....	Error! Bookmark not defined.
6.2. Északi kőfejtő.....	Error! Bookmark not defined.
6.3. Déli kőfejtő	Error! Bookmark not defined.
7. 7. Eredmények.....	Error! Bookmark not defined.
7.1. A. Petrográfia	Error! Bookmark not defined.
I. Makroszkópos leírás	Error! Bookmark not defined.
II. Mikroszkópos leírás	Error! Bookmark not defined.
7.2. B. Pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) leírás	Error! Bookmark not defined.
7.3. C. Fourier-transzformációs infravörös spektrometria (FTIR) leírása	Error! Bookmark not defined.
8. 8. Diskusszió.....	Error! Bookmark not defined.
8.1. A. Petrogenetikai következtetések	Error! Bookmark not defined.
8.2. B. Névlegesen vízmentes ásványok (NAMs) szerkezeti hidroxid-tartalma ..	Error! Bookmark not defined.
9. 9. Következtetések	Error! Bookmark not defined.
10. 10. Köszönetnyilvánítás	Error! Bookmark not defined.
11. Felhasznált irodalmak.....	Error! Bookmark not defined.

1. Bevezetés

Munkám során az Erdély területén húzódó Dél-Hargitában található shoshonitos összetételű Lüget-tető vulkáni dóm kőzeteit vizsgáltam meg. A kutatásom célja a kőzettani vizsgálatok és a petrogenetikai következtetések mellett a névlegesen vízmentes ásványok (NAMs) szerkezeti hidroxil-tartalmának és a forrásmagma eredeti víztartalmának a meghatározása volt.

Az utóbbi évek során számos olyan publikáció jelent meg a Kárpát-Pannon régió vulkáni területeiről, amelyben a névlegesen vízmentes ásványok szerkezeti hidroxil-tartalmát határozták meg és ez által következtettek a magma víztartalmára annak forrás régiójában (Pálos és mtsi., 2019; Patkó és mtsi., 2019; Kővágó, 2019; Kovács és mtsi., 2020). Ezek a kutatások olyan területeken folytak, ahol a vulkáni képződmények különböző geodinamikai környezetben keletkeztek. A dél-hargitai shoshonitok fiatal kora és a késői szubdukciós, illetve posztokollíziós geodinamikai jellege kiváló lehetőséget kínál arra, hogy a Kárpát-Pannon régió más típusú vulkanizmusait is vizsgáljuk ezzel a módszerrel.

Az általam vizsgált kőzeteket a Lüget vulkáni dóm lábánál működő északi és déli kőfejtőkből gyűjtöttem, törekedve a dóm külső és belső részein található kőzetek hasonlóságának és különbségének megállapítására. A begyűjtött kőzeteket makroszkóposan, polarizációs mikroszkóp, pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) és Fourier-transzformációs infravörös (FTIR) spektrometria segítségével vizsgáltam meg. Az ásványok szöveti megfigyeléseivel és főelem összetételi elemzésével a kőzetet létrehozó magma komplex fejlődési folyamataiból olyan eredmények bemutatása volt a célom, ami elegendő információt ad a szerkezeti hidroxil-tartalmak értelmezéséhez. A kőzetek eredeti víztartalmát számos utólagos folyamat befolyásolhatja a hűlés során, mint például az oxidáció, kigázasodás vagy a magmakeveredés. Ebben az esetben nem a magma eredeti víztartalmáról kapunk információt, hanem vulkáni test szin- és poszteruptív folyamataira következtethetünk (Pálos és mtsi., 2019).

2. Kutatási terület földrajzi elhelyezése

A dél-hargitai shoshonitok a Kelemen-Görgény- Hargita (KGH) neogén-kvarter vulkáni vonulat részét képezik, amely a Kárpát-Pannon régió keleti részén található. Északról dél felé haladva a KGH földrajzilag négy egységre tagolható, amelyek a Kelemen-havasok, Görgény-havasok, Észak-Hargita és Dél-Hargita (pl. Szakács és Seghedi, 1995). Kutatási területem, a Dél-Hargita legdélebbi részén fekvő Lüget vulkáni dóm és annak málnásfürdői kőfjűtői, amely közigazgatásilag Kovászna megyéhez tartozik. A térségre jellemzők a CO₂ -ban gazdag borvízforrások és mofetták (Kis és mtsi., 2020), mint amilyen a Bedő-forrás, a Sós-borvíz vagy a Torjai-büdösbarlang. A Lüget-tető lábánál elhelyezkedő málnásfürdői kőfjűtőkön kívül más vulkáni képződmények is megjelennek működő kőfjűtőkkel, ilyen például a Kis-Murgó, Nagy-Murgó vagy a Piliske.

3. A térség kutatástörténeti háttere

Az utóbbi 150 év folyamán számos kutatás és publikáció jelent meg a Kelemen-Görgény-Hargita vulkáni vonulat petrográfiai, geokémiai és geodinamikai hátteréről. Kezdetben a területtel Herbach (1878), Budai (1881) és Koch (1900) foglalkozott, mely munkákban a vulkáni vonulat általános leírását adták. Az első tudományosan megalapozott kormeghatározásokat Bányaí (1929) és Szádeczky (1930) végezték, akik a dél-hargitai képződményeket pleisztocén korúnak határozták meg. Az 1950-es évektől kezdődően megjelentek az első részletes petrográfiai tanulmányok (pl. Hermann és Varga, 1950; Szőke, 1963; Lazár és Arghir, 1964; Treiber, 1974). Később számos publikációban jelentek meg geokémiai adatok, amelyek értelmezésével jelentősen megnőtt az ismeretünk a dél-hargitai magmás képződményekről, azok fejlődését befolyásoló folyamatokról is (pl. kristályosodás, asszimiláció, magmakeveredés) (Peltz és mtsi., 1973a, 1973b, 1985; Treiber, 1974; Seghedi és mtsi., 1986, 1987; Seghedi és Szakács, 1987). Átfogó petrogenetikai értelmezés és radiometrikus kormeghatározások céljából végzett vizsgálatok csupán az 1990-es évektől jelentek meg (pl. Szakács és mtsi., 1993; Seghedi és mtsi., 2004a, 2004b, 2011; Szakács és Seghedi, 1995; Mason és mtsi., 1995, 1996, 1998; Molnár és mtsi., 2018, 2019, 2021; Karátsón és mtsi., 2019; Bracco Gartner és mtsi., 2020), amelyek rámutattak a Dél-Hargitának a KGH vonulat többi részétől eltérő jellegzetességeire.

4. Földtani háttér

4.1. A Kárpátok orogén övének geotektonikája

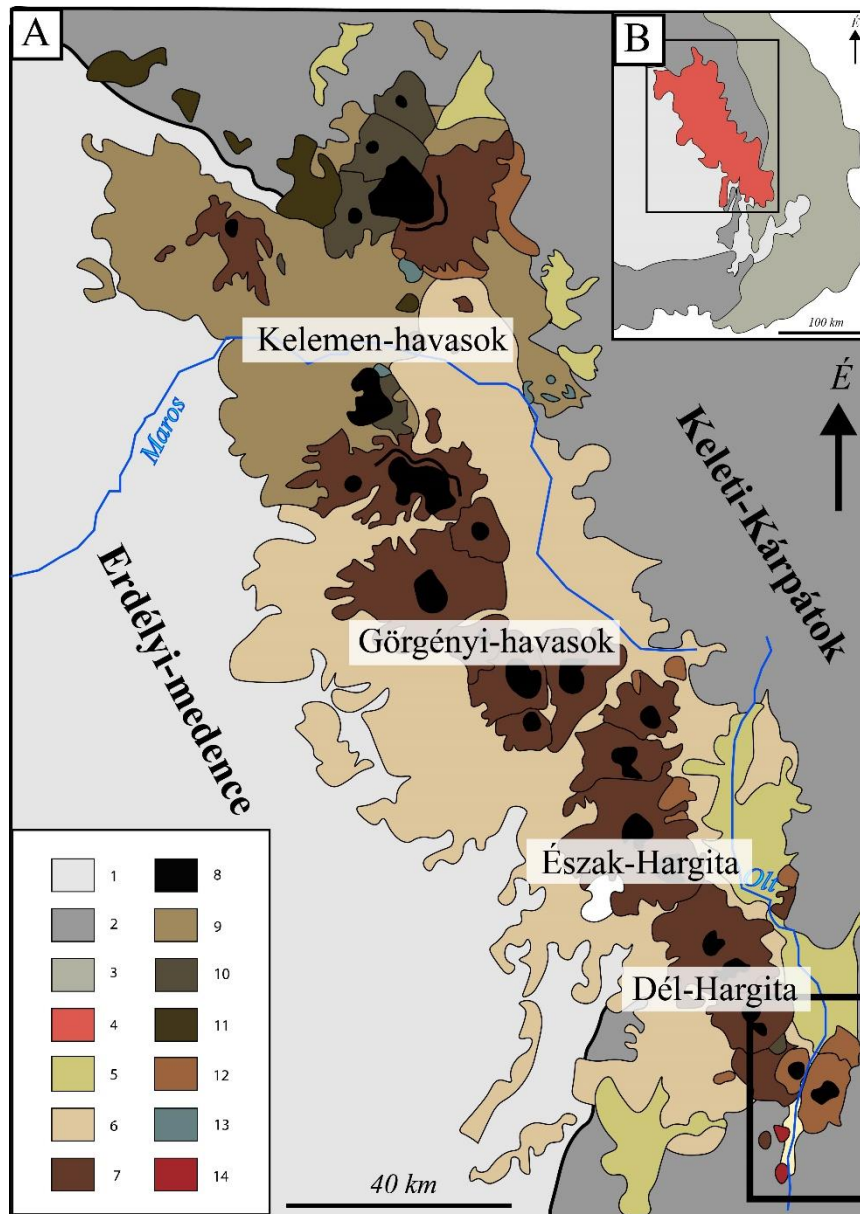
A Kárpát-Pannon térséget alkotó kőzetlemezek fejlődéstörténetében az egyik legfontosabb időszakot a nagyszabású alpi hegységképződés és az ehhez kapcsolódó tektonikai folyamatok jelentették. A mozgások hajtórugóját az északi irányba mozgó afrikai-lemez képezte, aminek hatására számos mikrolemez összetorlódott az európai és afrikai lemezek között (pl. Csontos, 1995). A Kárpát-Pannon térségben legjelentősebb szerepet az Adriai-mikrolemez játszotta, ami kiváltotta az ALCAPA (Alpok-Kárpátok-Pannon) mikrolemez kiszökését a mai Északi- és Déli-Alpok közötti területről. Az ALCAPA kiszökéssel egyidejűleg játszódott le a középső-Paratethys óceáni kérgének nyugati irányú szubdukciója, amelynek egykori területét, az ALCAPA és a Tisza-Dácia mikrolemezek töltötték ki. A két mikrolemez mai helyzetébe vándorlása során ellentétes irányú mozgást végzett, azaz az ALCAPA-mikrolemez óramutatóval ellentétes, míg a Tisza-Dácia mikrolemez óramutató járásával megegyező irányban forgott (pl. Balla, 1984; Márton és mtsi., 2003). A szubdukciót követően az afrikai eredetű ALCAPA és az európai rokonságot mutató Tisza-Dácia mikrolemez nekiütközött a Kelet-Európai lemeznek (pl. Csontos, 1995; Ustaszewski és mtsi., 2008; Mañenco és mtsi., 2010). Az ALCAPA és a Tisza-Dácia lemez beforgását követően egy egymással párhuzamosan, balos eltolódásos mozgás játszódott le a két mikrolemez között (pl. Csontos, 1995). A Paratethys hátragördüléssel (ún. „roll-back”) szubdukciója a két mikrolemez megnyúlásához vezetett, azaz létrejött a Pannon-medence extenziós ívmögötti medencéje, miközben a peremvidékeken topográfiai kiemelkedés történt a takarók egymásra való tolódása révén (pl. Mañenco és mtsi., 2007). A Kárpát Pannon régióban történő szubdukciós és poszt-kollíziós folyamatok során mészkalkáli és alkáli vulkanizmus játszódott le a mai Kárpátok íve mentén és elszórta a Pannon-medence belsejében. A mészkalkáli vulkanizmus rendszernek az egyik legfiatalabb tagja a Kelemen-Görgény-Hargita vulkáni vonulat, ami egy északról délre történő fiatalodást mutat (pl. Szakács és Seghedi, 1995; Seghedi és mtsi., 2004, 2011).

4.2. Kelemen-Görgény-Hargita vulkáni vonulat fejlődéstörténete

A Dél-Hargitában található málnásfürdői kőfejtők shoshonitjai a Kárpát-Pannon térség neogén-negyedidőszaki vulkanizmusának, azon belül a Keleti-Kárpátok Kelemen-Görgény-Hargita vulkáni vonulatának a legdélebbi és egyben egyik legfiatalabb előfordulását képezi (1. ábra). A Kelemen-Görgény-Hargita (KGH) 160 km-es hegylánca a Kárpát-Pannon térség leghosszabb vulkáni sorozata, amely a Keleti-Kárpátok orogén öve és az Erdélyi-medence határán helyezkedik el (pl. Szakács és Seghedi, 1995). A vonulat többi vulkáni egységtől eltérően a Dél-Hargita vulkanitok a Keleti-Kárpátok akkréciós prizmáján helyezkedik el (pl. Szakács és mtsi., 1993).

A K/Ar radiometrikus kormeghatározások alapján a KGH vulkáni tevékenysége 10,5 - 0,03 Mév között zajlott (pl. Pécskay és mtsi., 1995, 2006), amin belül megfigyelhető egy északról dél felé történő fiatalodás (Kelemen-havasok: 10,1 – 4,7 Mév; Görgény-havasok: 9 – 5,8 Mév; Hargita: 6,3-0,03 Mév; Pécskay és mtsi., 2006), valamint a vulkáni szerkezetek magasságának, szélességének és térfogatának fokozatos csökkenése (pl. Szakács és Seghedi, 1995). A Hargita továbbá egy északi (6,3 – 3,9 Mév) és egy déli (4,6-0,03 Mév) szegmensre bontható. A KGH vonulat vulkáni tevékenysége a Csomád vulkáni komplexum kialakulásával fejeződik be, amelynek utolsó kitörése kb. 0,03 Mév történt (pl. Moriya és mtsi., 1996; Szakács és mtsi., 2015; Karátson és mtsi., 2016; Lukács és mtsi., 2021, Molnár és mtsi., 2021).

Kőzettani szempontból a Kelemen-Görgény-Hargita vonulata többségében mészsalkáli jellegű, bazalttól dácitig terjedő kőzettípusok építik fel. A mészsalkáli jellegű vulkanizmus a vonulat északi és középső területeire jellemző (Kelemen-havasok, Görgény-havasok, Észak-Hargita, Dél-Hargita északi része), amely egyértelműen a szubdukciós folyamatokhoz köthető (pl. Mason és mtsi., 1996). Ezzel ellentétben a dél-hargitai vulkáni tevékenység és annak termékei számos jellegben eltérnek a vonulat többi részétől: megjelenik az adakit típusú mészsalkáli, és a Na- és K-gazda alkáli vulkanizmus, amelyek a posztokollíziós folyamatok eredményeinek tekinthetők (pl. Seghedi és mtsi., 2011).



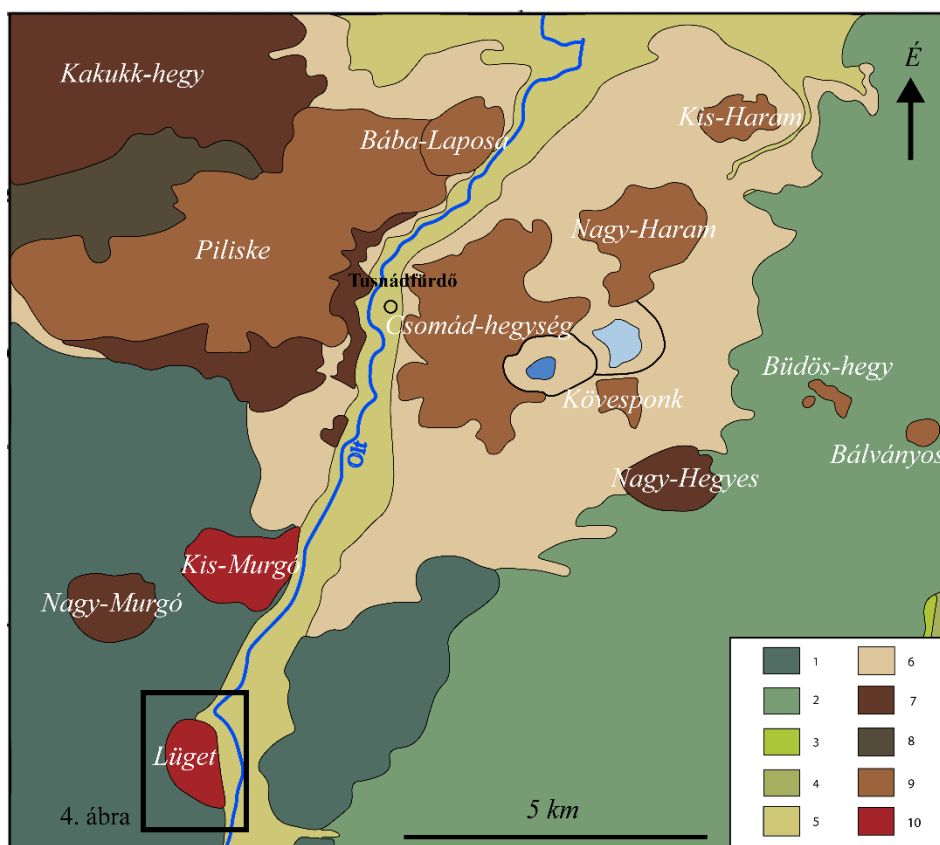
1. ábra: A.) A Kelemen-Görgény-Hargita vulkáni vonulat (KGH) vázlatos földtani térképe (Szakács és Seghedi (1995) után módosítva). **B.)** A Kelemen-Görgény-Hargita vulkáni vonulat elhelyezkedése a Keleti-Kárpátok kontextusában (Csontos (2002), után módosítva)

1. Erdélyi-medence; 2. Keleti-Kárpátok; 3. Kárpátok külső flis öve; 4. KGH; 5. Alluviális üledékek; 6. Andezit vulkanoklasztok; 7. Masszív andezit vulkánok; 8. Központi vulkáni fáciesek; 9. Bazaltos andezit vulkanoklasztok; 10. Masszív bazaltos andezit vulkánok; 11. Intrúziók; 12. Masszív dácit vulkánok; 13. Bazaltok; 14. Shoshonitok.

4.3. A Dél-Hargita földtani jellegzetességei

A KGH legfiatalabb szegmensét képző Dél-Hargitát északról a Tolvajos-tető, délről pedig a Hatod-hágó határolja le. A Kelemen-Görgény-Hargita vulkáni vonulat dél-hargitai területén két nagy tektonikai folyamathoz kapcsolódó pliocén-pleisztocén korú magmatizmusról a szubdukciós, illetve posztkollíziós magmatizmusról beszélhetünk (Seghedi és mtsi., 2004a). A szubdukcióhoz kötődő vulkáni tevékenység Dél-Hargita északi részén összetett vulkáni (rétegvulkáni) szerkezetek (Lucs-Láz, Kakukkhegy), illetve dómok (Csíksomlyó) eredményezett és normál mészsalkáli, főleg andezites, néhol dácitos összetételű. A dácitos összetételű kőzetekben folyamatosan nő a SiO_2 , K_2O , Na_2O , Sr, Th és U kémiai komponensek részaránya délkelet felé haladva (pl. Szakács és mtsi., 1993).

A posztkollíziós magmás testek Dél-Hargita szegmens közepső és déli felére jellemzők (Piliske, Csomád, Nagy-Murgó, Kis-Murgó, Lüget) (**2. ábra**), amelyek összetételük szerint adakit típusú mészsalkáli és K-gazdag alkáli shoshonitos kőzetek (Seghedi és mtsi., 1987). A K-gazdag alkáli vulkanizmus magmaforrása a mélylitoszféra, amely parciális olvadását az asztenoszféra felemelkedése váltotta ki, ez a magmák adakitos jellegét is meghatározták (pl. Seghedi és mtsi., 2011). Az adakitos jelleg a kőzetek nagy Ba és Sr, kis Y és B tartalma adja, amelyhez nagy K_2O , Na_2O , Th, U és kis SiO_2 társul (pl. Seghedi és mtsi., 2004a). A magmák geokémiai jegyeinek a kialakulásában három folyamat játszott szerepet: a parciális olvadás mely a mélységgel egyidejűleg csökkent északról dél felé (pl. Szakács és mtsi., 1993), a magmakamrában lejátszódó differenciálódás a frakcionációs kristályosodás következtében és a mellék kőzetek asszimilációja (pl. Mason és mtsi., 1998). A magmás testek normál mészsalkálból adakitos és alkáli jellegbe történő átmenete kb. 3 millió évvel ezelőtt történt a Dél-Hargitában (pl. Seghedi és mtsi., 2011). Ezt a változást megerősíti az a geokémiai trend is, melyet Szakács és mtsi. (1993) jeleztek először. Megfigyelésük alapján északról déli irányba haladva fokozatosan növekszik a vulkáni képződmények K-tartalma és csökken a felszínre került magma mennyisége, amelyet a magma forrásközetében a parciális olvadás mértékének és hőmérsékletének csökkenésével és ezzel egyidőben a keletkezési mélységének növekedésével magyarázták a szerzők. Ehhez a K-gazdag alkáli vulkáni sorozathoz tartoznak az általam is vizsgált sepsibükkszádi és málnásfürdői kőfejtőkben található shoshonitok



2. ábra: Dél-Hargita vázlatos geológiai térképe (Molnár és mtsi. (2018). után módosítva).
 1-2. Kora kréta flis üledékek; 3-4. Konvolut flis üledékek; 5. Alluviális üledékek; 6. Vulkanoklasztos üledékek, 7; Andezitek, 8. Bazalt andezitek, 9. Dácitok, 10. Shoshonitok

4.4. A Málnásfürdői shoshonitok

Dél-Hargita legdélebbi részében két shoshonitos összetételű, pleisztocén korú dóm, a Kis-Murgó és Lüget emelkedik ki (**2. ábra**). Bár a Kelemen-Görgény-Hargita neogén-negyedidőszaki vulkáni vonulat északról déli irányban folyamatosan fiatalodik (pl. Szakács és Seghedi, 1995), ez alól kivételt képeznek a legdélebben elhelyezkedő K-gazdag alkáli shoshonitok, mivel tőlük néhány kilométerrel északabbra található a Kárpát-Pannon régió legfiatalabb vulkáni képződményei, a negyedidőszaki Csomád vulkáni dómeagyüttes. A terület aljzatát a Szeverinidákhoz tartozó Csalhó-takaró kőzetei alkotják. A málnásfürdői shoshonitok a Lüget-tető vulkáni dóm kőzeteit képviselik, amelyek K-alkáli shoshonitos összetételű adakitos bazaltos-andezitként is jellemezhetők (pl. Seghedi és mtsi., 1987, 2004a). A K-Ar kormeghatározások szerint a shoshonitos kőzettestek keletkezése 1,6 millió évvel ezelőtt kezdődött el és 1,4 millió évvel ezelőtt fejeződött be (pl. Pécskay és mtsi., 2006). Ezzel ellentétben az újabb (U-Th)/He kormeghatározások ennél fiatalabb, 1-0,9 millió éves koradatot adnak (Molnár és mtsi., 2018). Hozzávetőlegesen egyidőben az Erdélyi-szigethegység déli

előterében is létrejött egy shoshonitos összetételű vulkáni dóm, az Aranyi-hegy (pl. Downes és mtsi., 1995).

5. Minta és módszertan

A begyűjtött mintákat makroszkóposan, polarizációs mikroszkóp, energiadisperzív detektorral felszerelt pásztázó elektronmikroszkóp (SEM-EDS) és Fourier-transzformációs spektrométer segítségével (FTIR) vizsgáltam meg.

5.1. Mintakiválasztás és csiszolatkészítés

A kutatási területemet leginkább reprezentáló begyűjtött kézipéldányokat szisztematikusan elneveztem (pl.: ML-ÉK-21-15), amelyben feltüntettem a lelőhelyet (Málnás-ML), a kőfejtőt (ÉK/DK), a gyűjtés évét (20/21) és a minta számát (pl. 15). A kézipéldányok makroszkópos vizsgálata során azok színét, szövetét, szerkezetét, porozitását és a szabad szemmel látható ásványait figyeltem meg. Ezen jellemzők alapján kiválasztottam 10 kőzetmintát, törekedve, hogy a dóm északi és déli kőfejtői által feltárt teljes kőzettani változatosságot lefedjék a kézipéldányok. A kiválasztott kőzetekből 16 darab vékonycsiszolat készült: 10 darab az északi kőfejtőből és 6 darab a déli kőfejtőből. A makroszkóposan kiválasztott mintákból kőzetszeleteket vágtam, amelyeket megcsiszoltam és loctite pillanatragasztó segítségével 600-as csiszolóporon csiszolt tárgylemezekre ragasztottam. A minta vékonyítása során 300, 600, 900 és 1000-es csiszolóport használtam, végezetül 1 µm szemcseátméretű Al_2O_3 pasztával políroztam. Az elkészült 30 µm-es vékonycsiszolatokat fedetlenül hagytam. Ezután beszkeneltem a csiszolatokat, azok könnyebb átláthatósága érdekében. Az ásványok főelem összetételének és a névlegesen vízmentes ásványok hidroxil-tartalmának meghatározásához, a kiválasztott kézipéldányokból további 10 darab mindkét oldalon polírozott vastagcsiszolatot készítettem (5-t az északi kőfejtőből és 5-t a déli kőfejtőből). A kőzetszeletek mindkét oldalát a vékonycsiszolathoz hasonlóan 300, 600, 900 és 1000-es csiszolóporon vékonyítottam, majd políroztam 1 µm szemcseátméretű Al_2O_3 pasztával. A vastagcsiszolatok vastagsága 150-250 µm közötti.

5.2. Petrográfia

A petrográfiai megfigyeléseket az Eötvös Loránd Tudományegyetem (ELTE) Litoszféra Fluidum Kutató Laboratóriumában (LRG) található Nikon Eclipse LV100POL típusú polarizációs mikroszkóppal végeztem. A csiszolatokról készült képeket a polarizációs mikroszkópra felszerelt Nikon DS-Fi1 digitális kamera segítségével készítettem. A képek feldolgozásához a NIS Elements szoftvert használtam. A mikroszkópos megfigyelések során az egyes ásványokat, azok megjelenését, méretét, szöveti helyzetét és egymáshoz való viszonyát vizsgáltam.

5.3. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A mérések előtt a mintákra kerülő csiszolóport és egyéb szennyeződések ultrahangos rázóval eltávolítottam, valamint egy vékony, vezető szénréteggel borítottam be. A méréseket az Eötvös Loránd Tudományegyetem Központi Kutató és Ipari Kapcsolatok Centrumában (ELTE-KKIC) található Hitachi TM4000Plus pásztázó elektronmikroszkópon végeztem el, amely energiadiszperzív spektrométerrel van felszerelve. A vizsgálat során 15 keV gyorsító feszültséget, 200pA áramerősséget és 10 mm-es munkatávolságot használtam. Minden elemzés 30 másodpercig tartott, amely idő alatt a műszer az összes kívánt elemet szimultán mérte.

5.4. Fourier-transzformációs Infravörös spektrometria (FTIR)

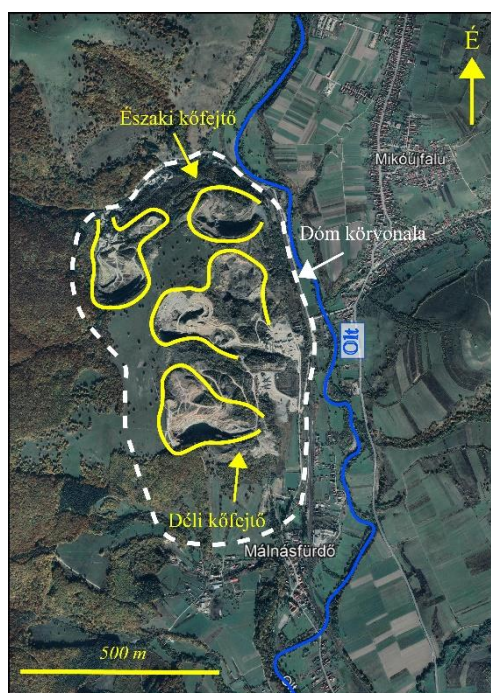
A névlegesen vízmentes ásványok hidroxil-tartalom meghatározásához a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetemen található Perkin Elmer Spectrum 400 típusú spektrométert és a hozzá kapcsolt Spotlight400 infravörös mikroszkópot használtam. Az FTIR mérések előtt a pásztázó elektronmikroszkóp mérésekhez használt szénréteget eltávolítottam, majd aceton segítségével leoldottam a tárgylemezeiről a csiszolatokat. A leoldott kőzetlemezeket 90 °C-on 1 órán keresztül hevítettem, hogy eltávolítsam a felületre került szerves eredetű szennyeződések (pl. ragasztó, zsír) és a felületen és repedésekben megkötött atmoszferikus eredetű vizet. A mérések légkondicionáló berendezéssel felszerelt szobában, 21 °C hőmérsékleten történtek. Az atmoszferikus vízgőz zavaró hatásának kiküszöbölése érdekében egy minta vizsgálata elején és végén, szükségszerűen 7 pontmérésenként háttérkorrekciót alkalmaztam. Minden háttérmérést követően az atmoszférát mintaként megmérve ellenőriztem a háttérkorrekció minőségét. Minden háttér és minta mérés során 50x50 µm apertúra méretet

használtam kizárólag olyan repedésektől távoli területeken, ahol az ásvány üde, átalakulási termékektől és fluidum-/olvadékzárványoktól mentes volt. A vizsgálatok paraméterei: 128 leolvasás, a felvett tartomány pedig $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ volt 4 cm^{-1} spektrális felbontással. A kiértékeléshez az OPUS 8.1-es szoftvert használtam, ahol az alapvonal-korrekcióhoz a „konkáv gumikötél-korrekciót” alkalmaztam 1 iterációval és 64 alapvonal ponttal. A kvarcban található elnyelési sávok által mutatott szerkezeti hidroxil tartalom becsléséhez a háttér korrekciót követően a spektrumokat $3275\text{ - }3450\text{ cm}^{-1}$ között integráltam az OPUS B integrálási módszerét használva. Az így kapott integrált, nem poláros abszorbanciát Kovács és mtsi. (2008) alapján megszoroztam 3-mal a teljes nem poláros abszorbancia becsléséhez, majd ezt 1 cm -re normáltam és megszoroztam a kvarcra jellemző $0,072$ -es kioltási együtthatóval (Biró és mtsi., 2017; Lange és mtsi., 2019). A Kovács és mtsi. (2008) által kidolgozott módszer lehetővé teszi, hogy nem poláros fénnel gyorsan és hatékonyan tudjunk megmérni a vékonycsiszolatban található szilikát ásványokat. A módszer feltétele, hogy a legalább 8 szemcse mérésére sor kerüljön, amelyek véletlenszerű orientációban helyezkednek el. A meghatározás bizonytalansága, tekintettel arra, hogy csak egyetlen indikatrix metszetet használtunk $\pm 40\%$ körüli.

6. Eredmények

6.1. Terepi megfigyelések

A Lüget vulkáni dóm Tusnádfürdőről Sepsiszentgyörgyre tartó E578-as számú út Mikóújfalu és Málnásfürdő közötti szakaszán helyezkedik el (**3. ábra**). A dóm területén négy aktív kőfejtőből termelik ki a kőzetet. A négy kőfejtőből az északi és a déli feltárás képezi a kutatásom tárgyát.

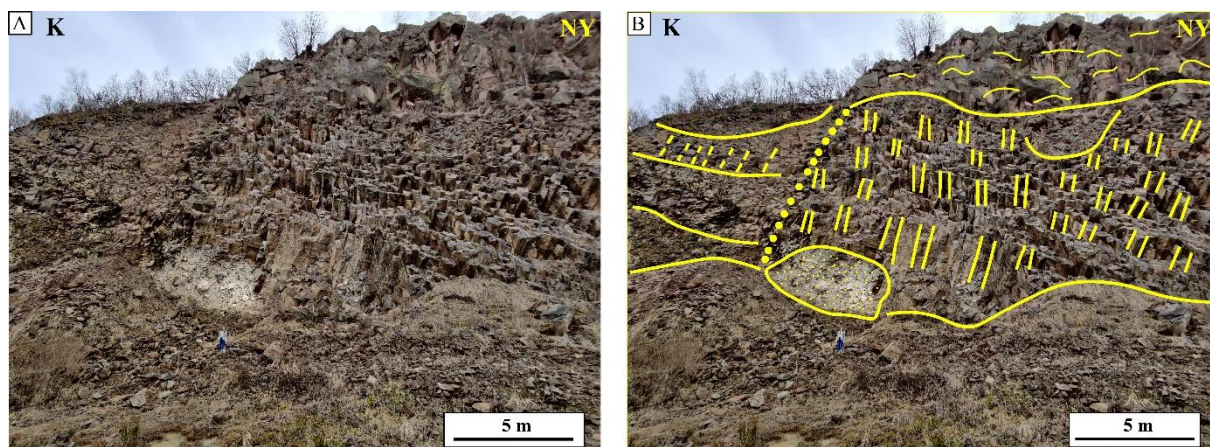


3. ábra: A málnásfürdői kőfejtők földrajzi elhelyezkedése (Google Earth kép megszerkesztve)

6.1.1. Északi kőfejtő

A korábban felhagyott, majd újból megnyitott kőbánya é.sz.: $46^{\circ}03'02''$, k.h.: $25^{\circ}49'14''$ -on és 620 m-es átlagos tengerszint feletti magasságon helyezkedik el. A feltárást a DJ122-es megyei út-ról lehet megközelíteni, a Gohán-patak és az Olt összefolyásánál. Keleti irányba nyitott, félkör alakú, hozzávetőlegesen 20-25 m-es bazaltos-andezit sziklafalak jellemzik a bánya mindkét szintjében. Látványos, a bánya egészében megjelenő, átlagosan 1 m átmérőjű hatszöges oszlopos elválások figyelhetők meg (**4. ábra**), amely oszlopok keresztmetszetében a kőzetet alkotó alapanyag színének körkörös, hullámos zónássága látható. A feltárás déli részén egy 10 m átmérőjű, megközelítőleg kör alakú, világos színű, agyagos jellegű átalakulási zóna figyelhető meg. A kőzetfalak felszíne gyakran mállott, rozsdabarna színt kölcsönözve nekik. A bányában megjelenő kőzetek sötétszürke, világosszürke, néhol sárgásbarna megjelenésűek, melyek váltakozása helyenként jellegzetes, foltos mintázatokat

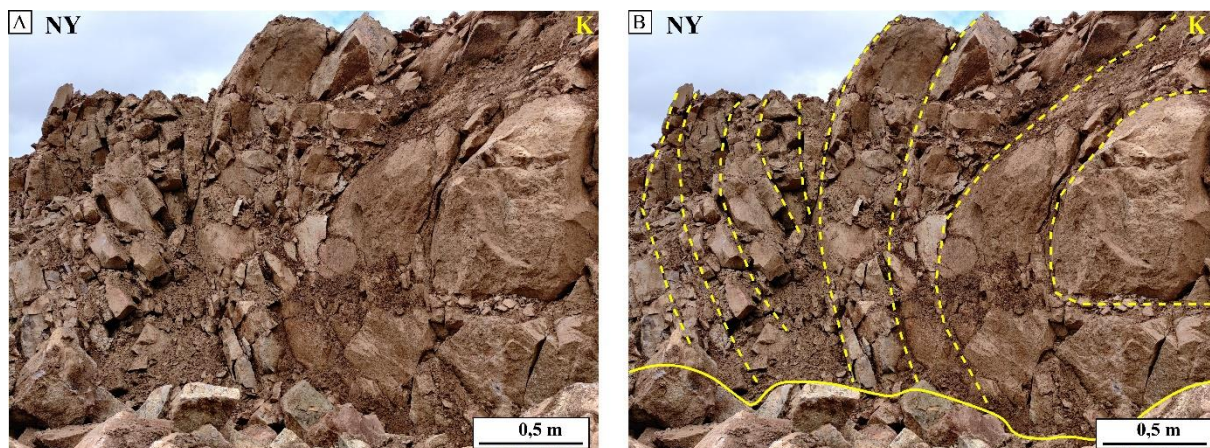
alkotnak. A foltossághoz olykor társul egy sávos mintázat is, amely keskeny világosszürke alapon sötétszürke sávokként jelenik meg.



4. ábra: Az északi kőfejtő oszlopos feltárása (A) és annak vázlatos értelmezése (B).

6.1.2. Déli kőfejtő

A déli kőfejtő koordinátái: É.sz.: 46°02'24", K.h.: 25°49'04" és átlagos tengerszint feletti magassága 680 m. A bánya ovális alakú, négy különböző kitermelési szintre van felosztva, közepén egy bányató helyezkedik el. Ez a bánya jelentősen nagyobb kiterjedésű és mélységű, mint az északi kőfejtő. Az oszlopos elválások, a foltos és sávos mintázatok itt kevésbé jelennek meg, ezzel ellentétben megfigyelhető a hagymahéjas elválás a feltárt kőzeteken (5. ábra). A kőfejtőben azonosítható egy enyhe dőlésű vetős szerkezet. A kőzetek nagyobb változatosságot mutatnak mind szín, mind szöveti szempontból az északi kőfejtőhöz képest. Jellemzők a barnás-vörös, olykor lilás színárnyalatok. A kőzetek kevésbé kompakta, porózusak és hólyagüregesek, melyeket 2-3 milliméteres prizmás ásványok töltenek ki. Megfigyelhető néhány centiméteres repedéseket kitöltő karbonát erek is.



5. ábra: A déli kőfejtő hagymahéjas elválású feltárásképe (A) és annak vázlatos rajza (B).

6.2. Petrográfia

6.2.1. Makroszkópos leírás

Típusos shoshonit

A szürke, barna, vörös és lila színárnyalatok között változó, inekvigranuláris, mikrokristályos és porfíros szövetű, irányítatlan szerkezetű kőzet (**6. ábra**). Nagy porozitással és 4-5 mm nagyságú hólyagüregekkel rendelkezik, amelyeket sajátalakú piroxén prizmák és másodlagos átalakulási termékek töltenek ki. Szabad szemmel megfigyelhető leggyakoribb porfíros elegyrész a matt fekete, általában mállott felszínű, táblás vagy álhexagonális megjelenésű biotit fenokristály. Emellett megjelenik a szintén matt fekete, mállott felszínű 1-2 mm nagyságú, megnyúlt amfibol fenokristály és a zöld színű aggregátumokba tömörülő glomeroporfíros piroxén halmaz. Leukokrata elegyrészek közül a töredezett, xenomorf alakú, olykor centiméteres nagyságú kvarc, illetve a fehér színű, mállott felszínű, lekerekített földpát a jellemző. A típusos shoshonitok leginkább a déli kőfejtő kőzeteire jellemzők.



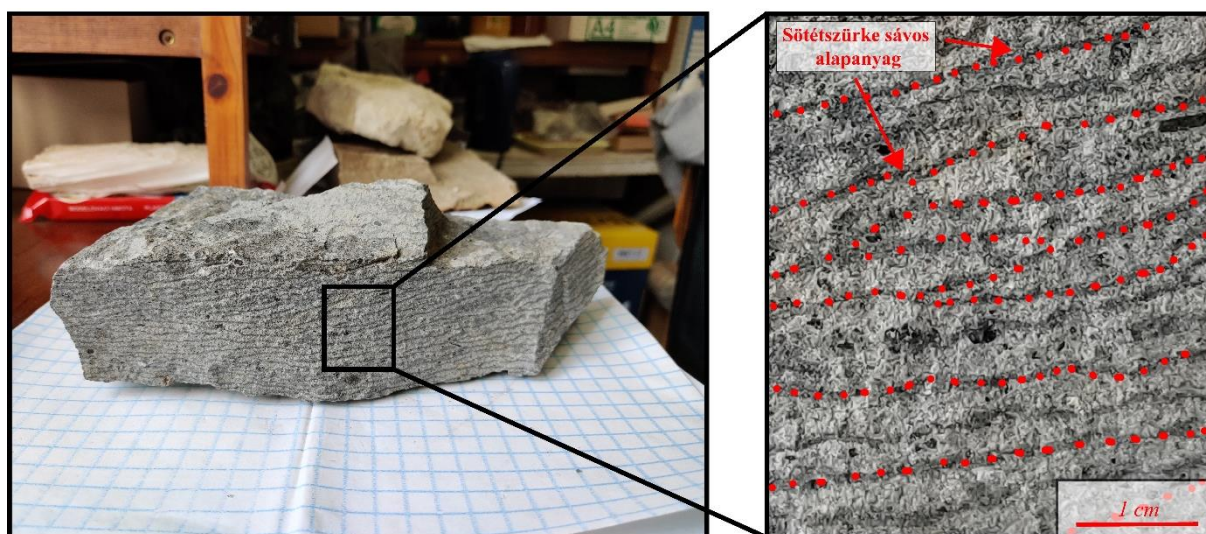
6. ábra: Típusos shoshonit kézipéldány (a rács 1 cm-es felbontású).

Foltos és sávos mintázatú shoshonit

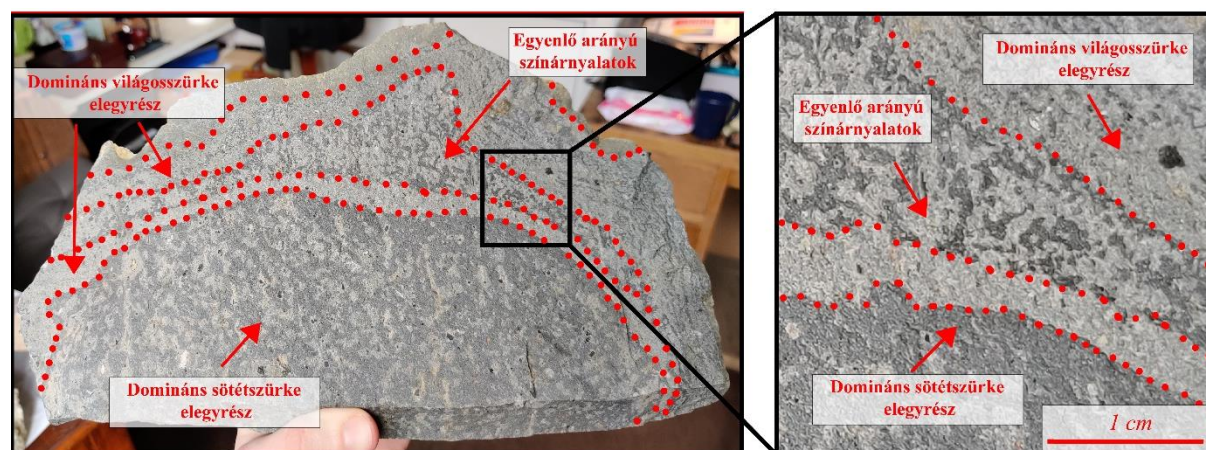
A foltos és a sávos mintázatú shoshonit részben hasonló megjelenésű, mint a típusos változata, viszont jelentős különbségek is megfigyelhetők. Inekvigranuláris, mikroszkriptályos és porfíros szövetű, irányított szerkezetű. Az irányítottság a sávos típusnál figyelhető meg, ahol a világosszürke alapanyagban majdnem párhuzamos, sötétszürke sávok jelennek meg (**7. ábra**). A sávok vastagsága 1 mm alatti. A világosszürke alapanyag hasonló porfíros elegyrészeket tartalmaz, mint a típusos változat, viszont a sávokból ezek hiányoznak. A foltos mintázatú shoshonit esetében a világosszürke és sötétszürke alapanyag váltakozása egy leopárdhoz hasonló foltos mintázatot hoz létre (**8. ábra**). A két alapanyag színtípus aránya egymáshoz

képest is változó. Néhol a sötétszürke elegyrész dominál, máshol a világosszürke a jellemzőbb, egyes helyeken pedig körülbelül egyenlő arányban vannak jelen. A váltakozó alapanyagok típusok zónásan is megjelennek, ahol a zónák alakja, szélessége és színárnyalata is eltérő. A típusos shoshonittal ellentétben ezek a kőzetek többnyire üdék, kompaktak és nem jellemzők rájuk a hólyagüregek sem. Többnyire az északi kőfejtőben figyelhetők meg, viszont a déli kőfejtőben is találtam ilyen mintázatokat az alsóbb kitermelési szinteken.

A vékonycsiszolatokban található ásványokat négy különböző csoportra osztottam (fenokristály, alapanyag, járulékos ásvány és xenokristály). Szintén nagy hangsúlyt fektettem a két kőfejtőből gyűjtött kőzetek ásványi összetételben mutatkozó különbségére is.



7. ábra: Sötétszürke sávos alapanyag egy világosszürke porfíros alapanyagú ML-ÉK-20-04 kézipéldányon. A pontozott piros vonalak a különböző színű alapanyag-részek közötti határt emelik ki.



8. ábra: Világosszürke és sötétszürke alapanyag típusok zónás váltakozása a foltos mintázatot mutató ML-ÉK-20-03 kézipéldányon. A pontozott piros vonalak a különböző színű alapanyag-részek közötti határt emelik ki.

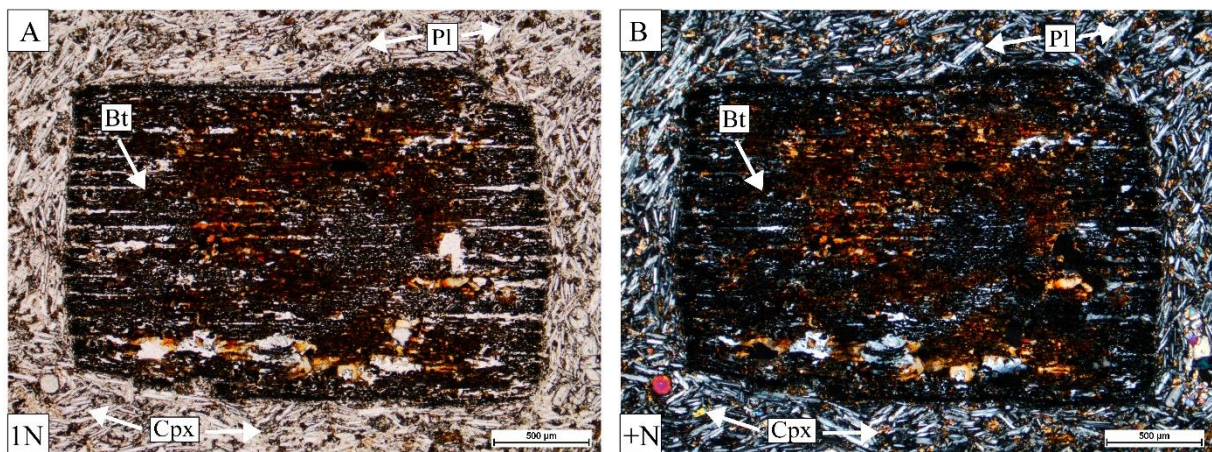
6.2.2. Mikroszkópos leírás

Fenokristályok

A kőzetekben fenokristályként biotit, amfibol, klinopiroxén, olivin és plagioklász jelenik meg. A fenokristályok összmenyisége a teljes kőzet sorozatban 10-15 tf. %.

Biotit

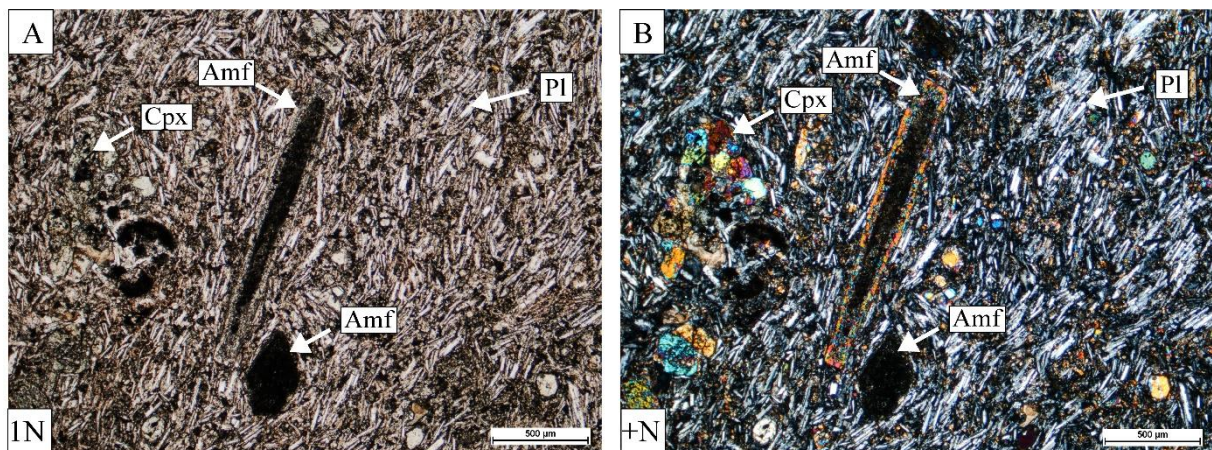
A biotit átlagosan 1,5-2,5 mm nagyságú, többnyire idiomorf, hipidiomorf, táblás vagy keresztmetszetben álhexagonális alakú fenokristály. Leggyakrabban a pikkelyekkel párhuzamos metszetekben figyelhető meg, ahol a pikkelyek elváltak egymástól (**9. ábra**). Ritkán plagioklász fenokristály zárványaként, olykor amfibollal összenőve fordul elő. Egy nikollal (1N) mállott, sötétbarna, vörös színű és erős sötétbarna pleokroizmust mutat. Keresztezett nikollal (+N) az interferencia színe az erős pleokroizmus miatt nem meghatározható. A biotit fenokristály általában teljes mértékben opacitosodott, ritkán kis mértékben figyelhető meg a szegélyeken ez az átalakulási folyamat. A teljes átalakulás a foltos mintázatú shoshonitokra a legjellemzőbb, így ez inkább az északi kőfejtő kőzeteiben figyelhető meg. Zárványként opakásvány, apatit, földpát, piroxén és karbonát azonosítható. A kőzetben a biotit részaránya hozzávetőlegesen 2 tf%.



9. ábra: Teljesen opacitosodott biotit 1N (A) és +N kép (B).

Amfibol

Az amfibol idiomorf, hipidiomorf és többnyire nyúlt oszlopos, lapított téglalap vagy rombusz alakban fordul elő (**10. ábra**). Átlagos mérete 500-1500 μm . Egy nikol alatt barna színű, enyhén pleokroós, jellegzetes hasadása jól megfigyelhető. Keresztezett nikolok alatt látható az ikresedése, de az interferenciaszínét az erős pleokroizmus elfedi, de ikresedése jól látható. Kivétel nélkül megfigyelhető a kisebb-nagyobb mértékű opakitosodás. A szemcséken megjelenő átalakulások három csoportra oszthatók. Az első csoportban a fenokristályok szegélyét apró opakásványok alkotják, amelyek szélessége néhány 10 μm -tól az ásvány egészére is kiterjedhet. A másik csoport amfiboljait apró klinopiroxén szemcsék helyettesítik, amelyekhez opakásvány is társul. A harmadik típusú átalakulásban a fenokristály magját opakásványok töltik ki, míg a szegélyen egy klinopiroxén szemcséből álló keskeny perem figyelhető meg. A déli kőfejtő amfiboljaira az első típusú átalakulás, míg az északi kőfejtő amfiboljaira a második és harmadik típusú átalakulás a jellemző. Zárványként leggyakrabban apatit, biotit, opakásvány, földpát és piroxén azonosítható. A kőzetekben az amfibol részaránya körülbelül 4 tf. %-ot tesz ki.



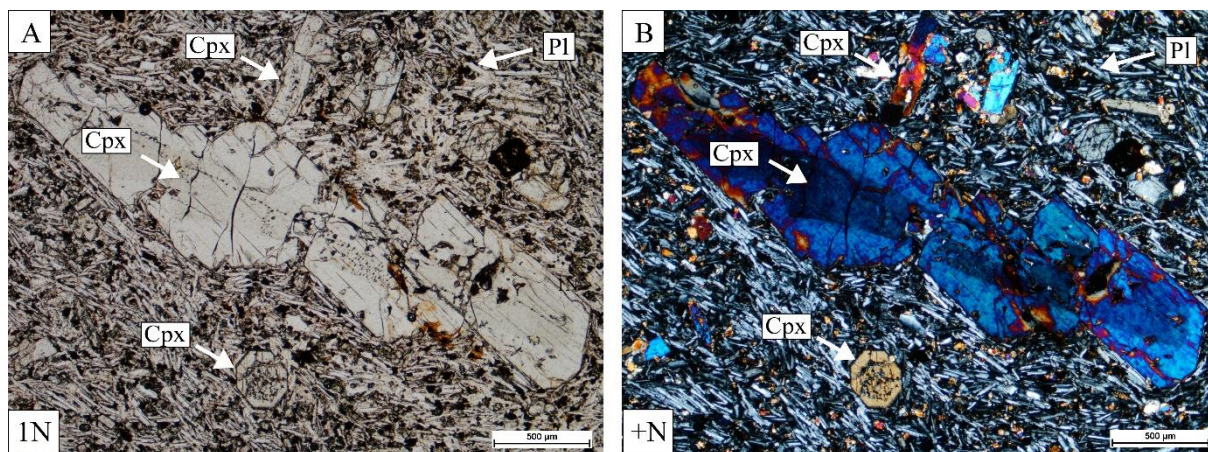
10. ábra: Klinopiroxéneseedett és opakitosodott amfibolok 1N (A) és +N kép (B).

Klinopiroxén

A klinopiroxén fenokristályok megjelenésük szerint két csoportra oszthatók: (1) különálló piroxén fenokristályok és (2) glomeroporfiros aggregátumokba tömörülő ásványok.

Fenokristályok

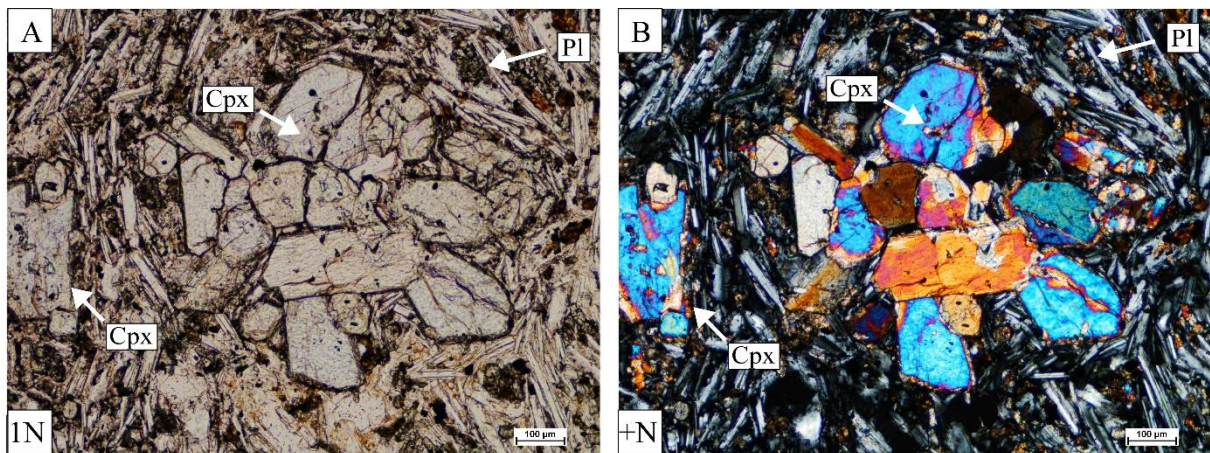
A különálló fenokristály általában 0,5-1,5 mm nagyságú, idiomorf, hipidiomorf és nyúlt oszlopos, c-tengelyre merőleges keresztmetszetben nyolcszögletes alakú megjelenést mutat. A vékonycsiszolatokban 1N alatt színtelen, vastagcsiszolatokban többnyire zöld, valamint barna színű. Jól kivehető a klinopiroxénekre jellemző közel 90°-os hasadási irány a különböző metszetekben. Keresztezett nikollal vizsgálva a maximális interferenciaszíne másodrendű kék. Két típusú zónásság figyelhető meg. Az első zónásság a magból és szegélyből álló reverz zónásság, amely a vastag csiszolatok klinopiroxénjének pleokroizmusa alapján ismerhető fel (**11. ábra**). A barnás-vörös színű augitos magon zöldes színű diopszid perem figyelhető meg. A második típus az oszcillációs zónásság, ahol a diopszidos és augitos vékony zónásságának sűrű váltakozása jelenik meg. A fenokristály magja gyakran szivacsos szerkezetű, közetüveget vagy annak átalakulási termékét foglalja magába. Zárványként gyakoriak az opakásványok és a fluidumzárványok, amelyek a mag és a perem határa mentén helyezkednek el. A kőzetekben a különálló klinopiroxén fenokristály részaránya körülbelül 2 tf. %.



11. ábra: Hipidiomorf, zónás klinopiroxén fenokristály 1N (A) és +N képe (B).

Glomeroporfiros

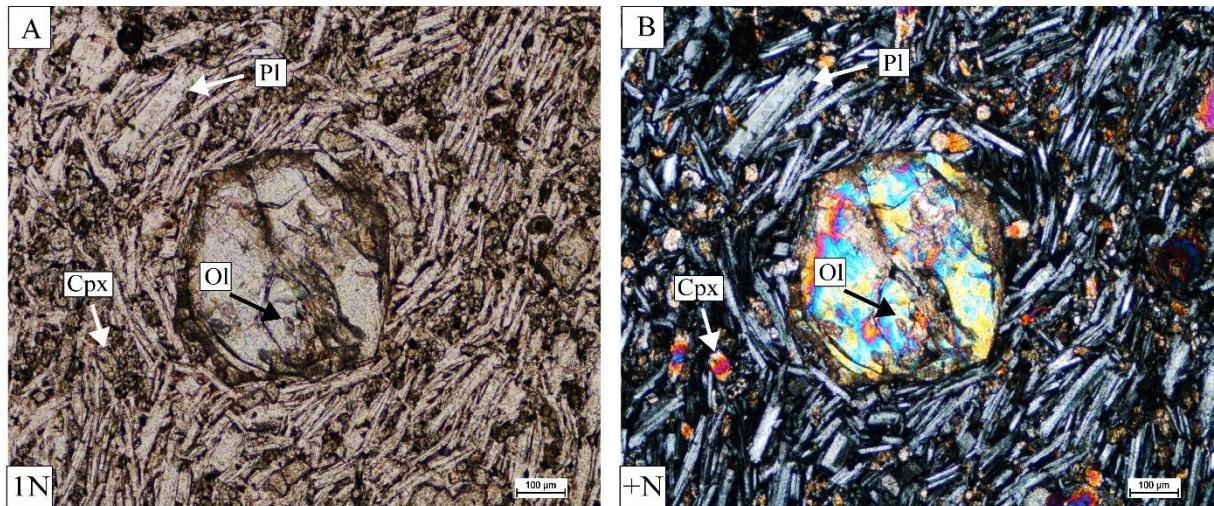
A glomeroporfiros tömörülésekben a klinopiroxén idiomorf, hipidiomorf és nyúlt oszlopos alakú. Az aggregátum mérete a 4-5 mm-t is elérheti, míg a szemcsék benne átlagosan 300-400 μm nagyságúak (**12. ábra**). A fenokristályhoz hasonlóan zöld és vörös pleokroizmussal és másodrendű kék interferenciaszínnel rendelkeznek. Ezen felül jellemző a korábban tárgyalt két típusú (reverz és oszcillációs) zónásság is. Olykor szivacsos szerkezetként jelenik meg, továbbá tartalmaz opakásványt és fluidum-zárványokat. Az aggregátum szemcséi között léces plagioklász és xenomorf káliföldpát jelenik meg. A kőzetekben a glomeroporfiros klinopiroxén részaránya körülbelül 4 tf. %.



12. ábra: Glomeroporfiros klinopiroxénhalmaz 1N (A) és +N kép (B).

Olivin

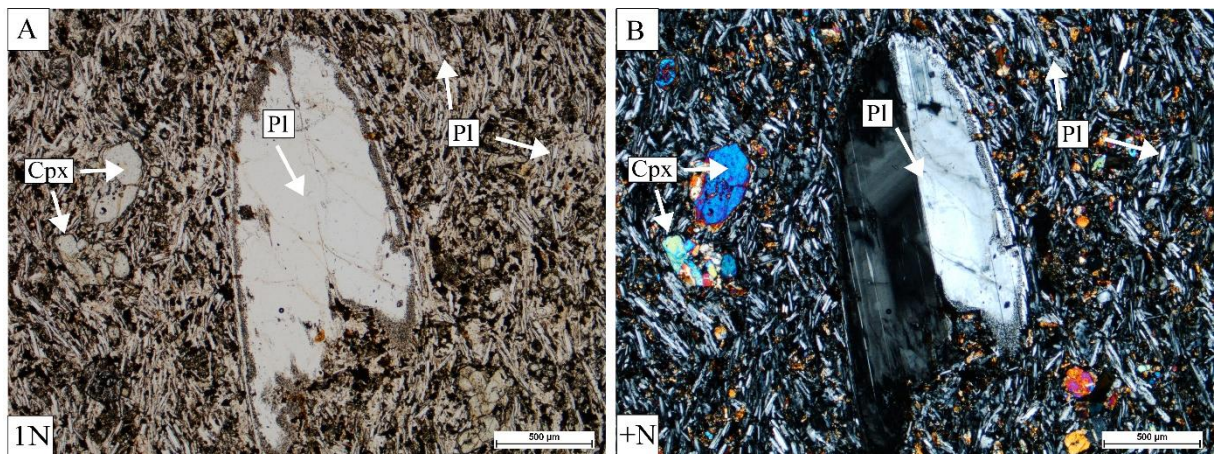
Idiomorf, hipidiomorf, izometrikus megjelenésű fenokristályt alkot, amely a kőzetben ritkán, elszórtan jelenik meg. Átlagosan 500 μm nagyságú (**13. ábra**). Vékonycsiszolatban 1N alatt színtelen, halványsárga, míg +N-val vizsgálva másodrendű kék interferencia színt mutat. Az ásvány peremén és a repedések mentén kismértékű – legfeljebb 50 μm vastag – agyagásványosodás és iddingsitesedés jelenik meg. Zárványként ritkán opakásvány figyelhető meg. Az olivin részaránya a kőzetekben átlagosan 1 tf. % alatti.



13. ábra: Iddingsitesedett olivin 1N (A) és +N kép (B).

Plagioklász

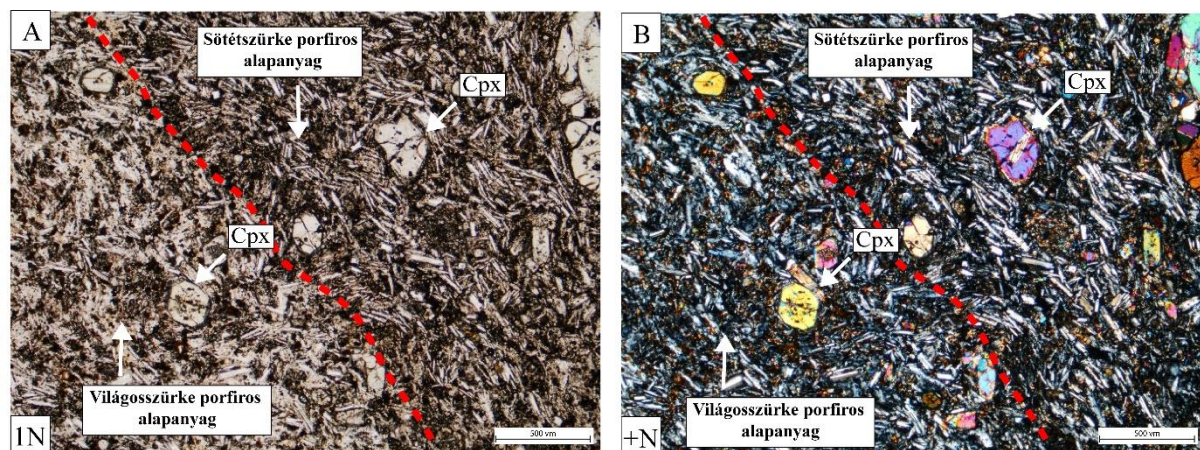
A plagioklász fenokristály hipidiomorf, xenomorf, lekerekített táblás termetű. Átlagos mérete 1-2 mm közötti (**14. ábra**). Egy nikol alatt szintelen, +N-lal vizsgálva elsőrendű szürke. Jellemző a poliszintetikus ikresedése. Ezen felül különböző vastagságú oszcillációs zónásság figyelhető meg. A zónásság mellett a fenokristály szegélyén kivétel nélkül minden plagioklász fenokristályban megjelenik egy részben rezorbeált zóna, amelyre egy üde szegély kristályosodott. A részben rezorbeált szerkezet vastagsága 50-100 µm közötti, míg a ránövekedett zóna átlagos vastagsága 30 µm. Gyakoriak az fluidum- és opakásvány zárványok, olykor biotitot is magába foglal. A kőzetekben a plagioklász fenokristály részaránya 2 tf. %-körüli.



14. ábra: Rezorbeálódott plagioklász 1N (A) és +N kép (B).

Alapanyag

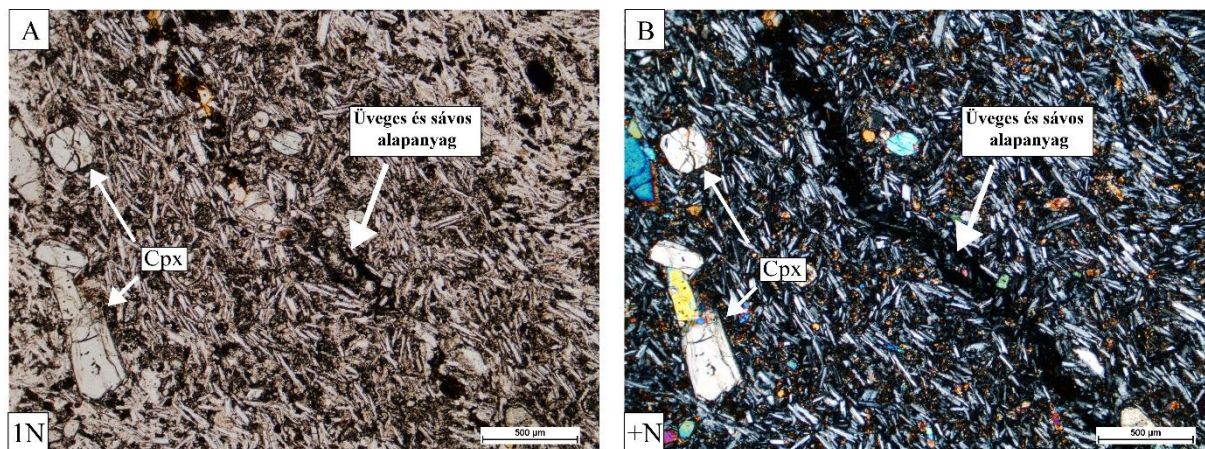
A kőzet alapanyaga intergranuláris, mikroholokristályos és pilotaxitos szövetű. Az alapanyagban plagioklász, klinopiroxén, ortopiroxén opakásvány és olivin figyelhető meg. A plagioklász idiomorf, hipidiomorf, megnyúlt, jellegzetes lécszerű alakú. Keresztezett nikol alatt elsőrendű szürke az interferenciaszíne, ikresedett és olykor hullámos kioltást mutat. Mérete csiszolatonként változó, átlagosan 50-100 μm közötti. A földpátlécek többnyire irányítottak és gyakran körbeölelik a porfiros elegyrészeket. A klinopiroxén hipidiomorf, xenomorf, zömök megjelenésű, a plagioklász lécek közötti teret tölti ki. Egy nikol alatt sárgásbarna, +N alatt maximális interferenciaszíne az elsőrendű vörös. Átlagos mérete 50 μm . Az olivin az alapanyagban csak azon kőzetekben fordul elő, ahol megjelenik fenokristályként is, ahol 1N alatt barna, +N alatt a finomszemcsés átalakulási termékek következtében az interferenciaszíne nem figyelhető meg. Az olivin jelentősen átalakult, többnyire iddingsitesedett. Átlagos mérete 50-100 μm . A makroszkóposan megfigyelhető foltos mintázat (8. ábra) alapanyagai közötti különbséget mikroszkóposan a klinopiroxén, ortopiroxén és opakásványok részarányában mutatkozik meg (15. ábra). A sötétszürke alapanyag nagyobb mennyiségben tartalmaz opakásványokat és piroxén szemcséket, mint a világosszürke alapanyag. Az alapanyag részaránya a kőzetekben 80-85 tf. % körüli.



15. ábra: Különböző opakásvány tartalmú porfiros alapanyagok kontaktusának 1N (A) és +N kép (B). A piros szaggatott vonal mutatja a sötétszürke (vontól balra) és a világosszürke porfiros alapanyag határát.

A makroszkóposan megfigyelhető sötétszürke sávok alapanyag hialopilitikus szövetűvel rendelkezik. Az alapanyagban lévő kőzetűveg 1N alatt áttetsző vagy barna színű, +N alatt izotróp. Porfiros elegyrészeket ritkán tartalmaz, többnyire plagioklász lécek alkotják, amelyek nagy hasonlóságot mutatnak a pilotaxitos alapanyag plagioklász léceihez. A sávok szélessége 200-250 μm közé esik és a pilotaxitos alapanyaggal való találkozási felületeken a porfiros

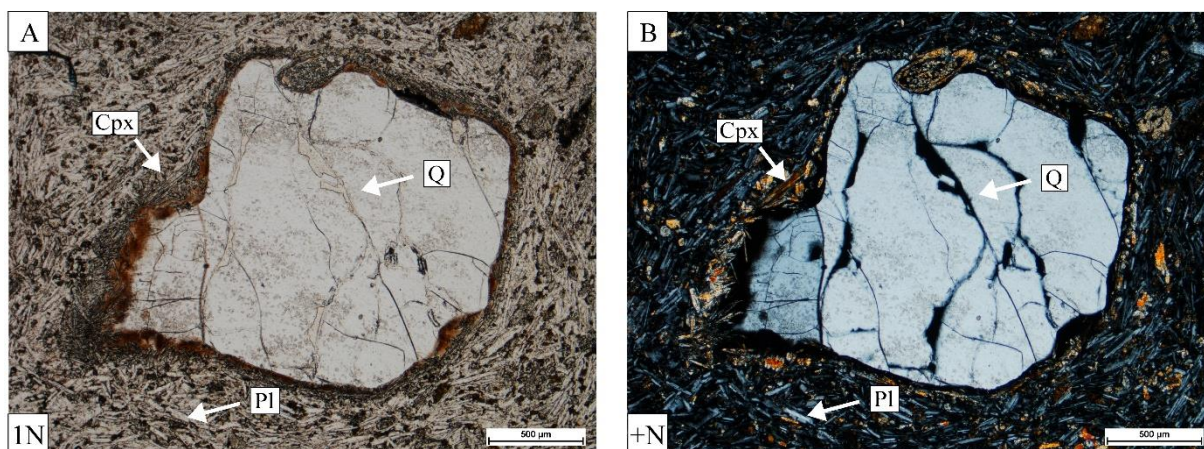
alapanyag plagioklász lécei párhuzamosan irányulnak a kőzetüveges alapanyag sávjaihoz képest (**16. ábra**). A hialopilites alapanyag részaránya a kőzetekben 4 tf. %.



16. ábra: Üveges alapanyag 1N (A) és +N kép (B).

Xenokristályok

Az általam vizsgált mintákban kizárólag kvarc fordult elő xenokristályként. Az ásvány szabálytalan alakját a beöblösödések mutatják (**17. ábra**). Egy nikol alatt áttetsző, +N-lal elsőrendű szürke és a teljes metszet egyszerre olt ki. A szemcsék mérete 1-2 mm közötti. A peremeken reakció szegély figyelhető meg, amely két zónára különíthető el. A belső zóna barna színű kőzetüvegből, a külső zóna klinopiroxén lécekből és opakásványokból áll. Az egyes zónák szélessége különböző, az kőzetüveg szélessége 20-50 µm közötti, míg a klinopiroxén zónáé 10-70 µm között mozog. A klinopiroxén szegélyt alkotó lécek átlagos hossza 20-60 µm. A kvarc xenokristályban gyakran előfordul apatit- és fluidumzárvány. Egyes helyeken megfigyelhető a kvarc és az átalakult amfibol összenövése. A kvarc xenokristály részaránya a kőzetekben 1 % alatti.



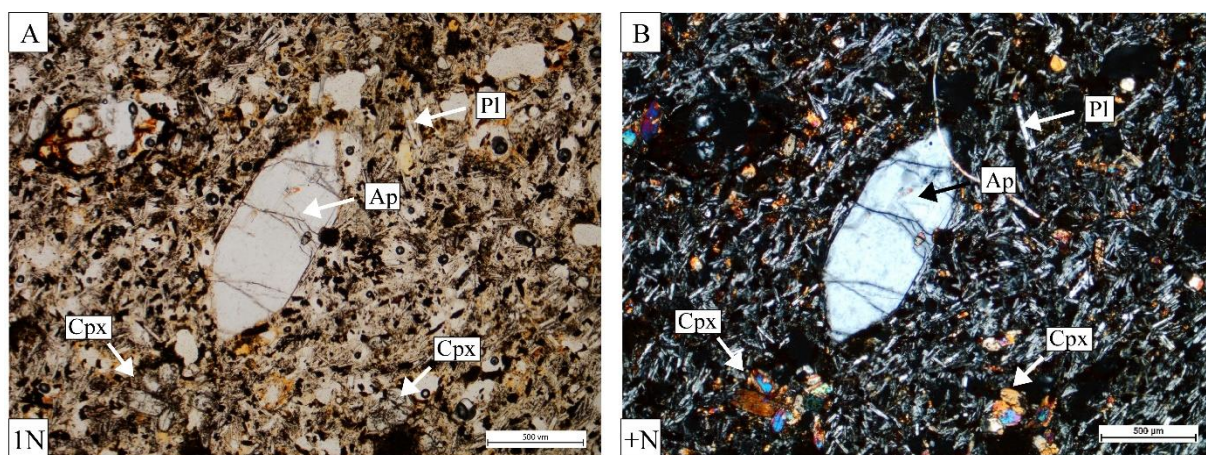
17. ábra: Rezorbeált és reakciószegéllyel rendelkező kvarc 1N (A) és +N kép (B).

Járolékos ásványok

Az alapanyag, a kőzetalkotó ásványok fenokristályai és a xenokristályok mellett a kőzetben megjelennek elszórtan járulékos mikrofenokristályok, gyakran zárványok formájában. Ilyen az apatit és a titanit.

Apatit

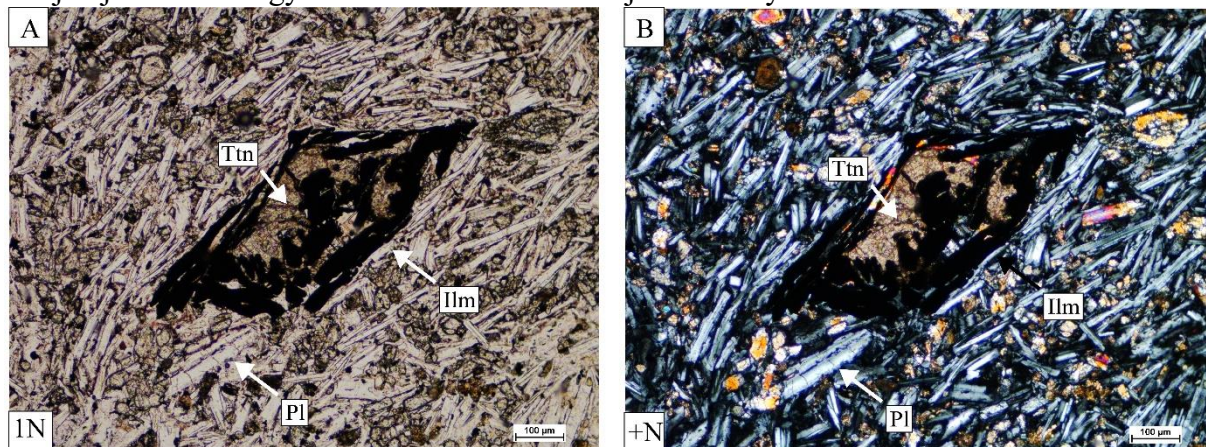
Az apatit mikrofenokristályként többnyire idiomorf, néhol megnyúlt tűk formájában jelenik meg (**18. ábra**). Mérete 100-200 μm . Egy nikol alatt színtelen, +N alatt a maximális interferenciaszíne elsőrendű szürke. A mikrofenokristályos megjelenése mellett az alapanyagban és fenokristályok zárványaiban is előfordul, de sokkal kisebb méretben.



18. ábra: Sajátalakú mikrofenokristályos apatit 1N (A) és +N kép (B).

Titanit

A titanit hipidiomorf vagy xenomorf (**19. ábra**). Többnyire 100-200 μm nagyságú. Egy nikol alatt barna színű, +N alatt az eredeti színe fedti az interferenciaszínét. Szegélye kivétel nélkül átalakult, amelyet elnyúlt ilmenit jegecek alkotnak. Az újonnan alakult ilmenitek kirajzolják a titanit egykori eredeti rombusz alakját. Zárványt nem tartalmaz.



19. ábra: Ilmenitesedett titanit 1N (A) és +N kép (B).

Pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) leírás

E vizsgálat során az elegyrészek optikai mikroszkópos megfigyelésével azonosított ásványok főelem összetételét energiadiszperzív spektrométer (EDS) segítségével meghatároztam és a visszaszórt elektronképek (BSE) segítségével a korábban megfigyelt ásvány zónásságot tanulmányoztam. Az ásványok főelem összetételei az **1. táblázat** mutatja. Az elektronmikroszkópos vizsgálatok során felismert fázisokat jelzem a leírásnál (pl. ortopiroxén).

	Olivin				Klinopiroxén					Ortopiroxén	
	mag	perem	alap	zárv	feno	mag	perem	alap	glm	feno	alap
SiO ₂	40.2	38.6	36.8	41.1	53.9	53.5	54.2	52.8	53.4	52.3	51.3
TiO ₂	0.09	0.08	0.10	0.04	0.4	0.56	0.33	0.57	0.59	0.32	0.36
Al ₂ O ₃	0.28	1.08	0.89	0.48	1.92	2.62	2.20	2.80	2.87	0.82	0.77
Cr ₂ O ₃	0.12	0.15	0.05	0.08	0.33	0.20	0.51	0.24	0.00	0.00	0.04
FeO	10.1	32.5	33.7	9.96	3.35	3.49	3.30	4.43	3.85	25.7	24.3
MnO	0.15	0.42	0.62	0.15	0.14	0.05	0.00	0.24	0.19	0.52	0.94
NiO	0.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.08	0.13	0.00	0.00
MgO	48.5	26.5	27.3	47.4	18.0	16.4	18.0	18.0	17.6	18.2	17.5
CaO	0.19	0.61	0.43	0.75	21.5	22.7	20.9	20.3	20.8	1.74	4.26
Na ₂ O	-	-	-	-	0.30	0.28	0.45	0.42	0.47	0.21	0.34
Összeg	100	99.9	99.9	99.9	100	100	100	99.9	99.9	100	100
mg#	0.89	0.59	0.59	0.89	0.91	0.89	0.91	0.88	0.89	0.56	0.56
Fo	89.4	59.2	59.0	89.4	-	-	-	-	-	-	-
Fa	10.6	40.8	41.0	10.6	-	-	-	-	-	-	-
En	-	-	-	-	50.7	47.1	51.6	51.1	50.4	53.2	50.3
Wo	-	-	-	-	43.6	47.1	43.0	41.4	43.0	3.65	8.90
Fs	-	-	-	-	5.70	5.80	5.40	7.54	6.60	43.1	40.8

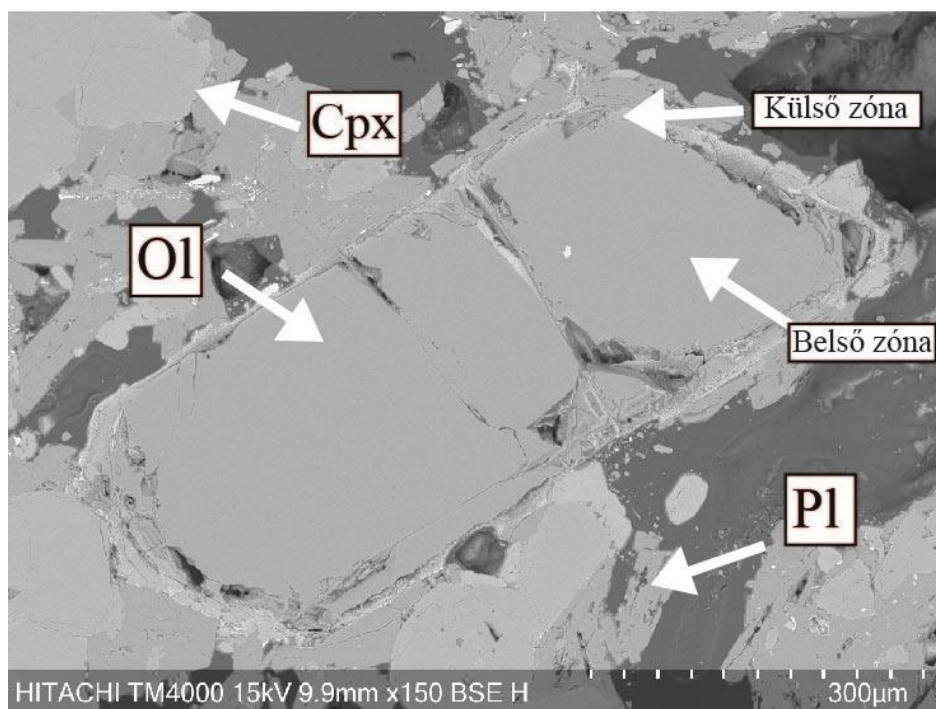
1. táblázat: Az általam vizsgált olivin, klinopiroxén és ortopiroxén szemcsék reprezentatív kémiai összetétele (mag – a vizsgált ásvány belső része, perem – a vizsgált külső része, alap – a vizsgált ásvány az alapanyagban jelenik meg, zárv – a vizsgált ásvány zárványként jelenik meg, feno – zóna nélküli fenokristály, glm – a vizsgált ásvány glomeroporfiros aggregátumként jelenik meg).

6.2.3. Az olivin ásványkémiai jellemzői

Az olivin mérése során a következő oxidokat határoztam meg: SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃, FeO, MnO, NiO, MgO és CaO. A visszaszórt elektronkép és a kémiai összetétel alapján a fenokristályok normál zónásak, amelyek Mg- gazdag és Fe- szegény magból és Mg-szegény és Fe- gazdag vékony külső szegélyből állnak (**20. ábra**). A két zóna közötti átmenet folytonos.

A peremek mentén és a repedésekben másodlagos átalakulási termékek jelennek meg. Gyakran tartalmaznak zárványként Fe-Ti és Cr oxidokat. Az olivin fenokristály mellett megfigyeltem olivint az alapanyagban és klinopiroxén zárványaiként is. Olykor megfigyelhető az olivin és klinopiroxén kristályok összenövése.

Az olivin fenokristályok magjának a mg# száma ($= \text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+})$) 0,88-0,90 közötti, míg a peremek mg# száma 0,52-0,73 között mozog. Kis mennyiségben tartalmaznak CaO-t (0,25-0,90 m/m%) és MnO-t (0,03-0,45 m/m%), ahol a CaO tartalom a zónáktól független mennyiségű, míg a peremek MnO-ban gazdagabbak a magokhoz képest. Az alapanyagban található olivin hasonló összetételt mutat a fenokristály peremének a MgO tartalmával, ellenben a klinopiroxének olivin zárványainak a MgO tartalma az olivin fenokristályok magjaival egyezik meg (1. táblázat).



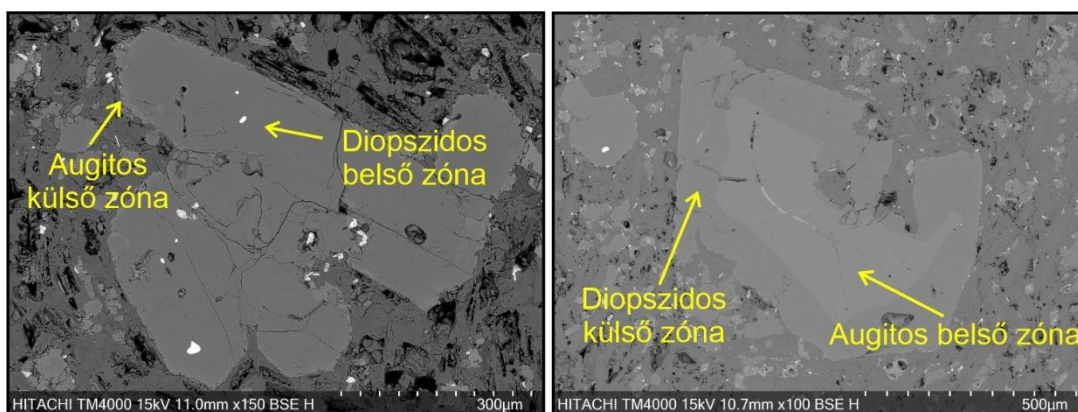
20. ábra: Idiomorf, részben átalakult zónás olivin visszaszórt elektron képe.

6.2.4. A piroxének ásványkémiái jellemzői

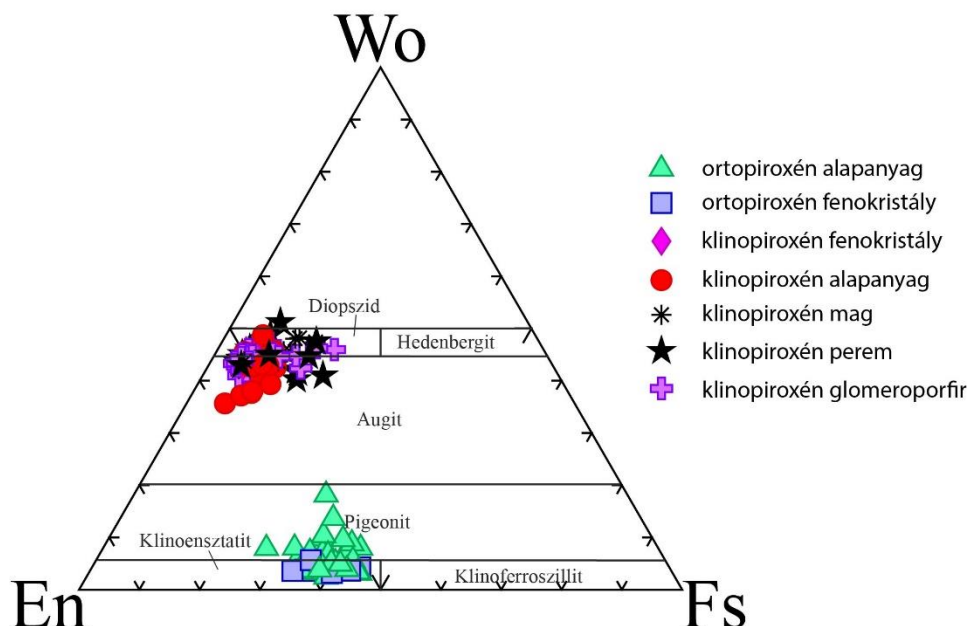
A piroxén mérése során a következő oxidokat határoztam meg: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , FeO , MnO , NiO , MgO , CaO és Na_2O . A klinopiroxén a kémiai összetétel alapján augitos vagy diopszidos. A fenokristályok és a glomeroporfiros aggregátumok visszaszórt elektronképei és a kémiai összetétel alapján két különböző típusú zónásságot különítettem el (21. ábra). A normál zónásságú piroxén esetében a mag Mg-gazdag és Fe- szegény (diopszidos), míg a perem Fe-ban gazdagodik és a Mg mennyisége a maghoz képest csökken (augitos). A normál zónásság esetében a 2 zóna közti határ folytonos. Ezzel ellentétben a reverz

zónásságot mutató piroxén magja augitos és pereme diopszidos összetételű. Ebben az esetben a 2 zóna menti határ éles. A normál és reverz zónás piroxén fenokristály mérete közel azonos. A normál zónásság esetében a külső zóna jelentősen keskenyebb, mint a reverz zónásságnál. Gyakran tartalmaz olivin-, szulfid- és oxidásvány zárványokat. Az alapanyagban megjelenő klinopiroxén összetétele augitos.

A klinopiroxén átlagos összetétele nem mutat nagy változatosságot. SiO_2 tartalma 48-55 m/m%, Al_2O_3 tartalma 1-5 m/m%, CaO tartalma 18-24 m/m% között mozog. Az augitok mg# száma 0,8, míg a diopszidok mg# száma 0,9 körüli. A SiO_2 gyenge pozitív korrelációt mutat a CaO-val és negatívan korrelál az FeO-, Al_2O_3 -, TiO_2 -val.



21. ábra: A bal oldali kép a klinopiroxének normál zónásságát ábrázolja. A jobb oldali kép reverz zónásságot mutat.



22. ábra: A klinopiroxén és eloszlása az ensztait-wollasztonit-ferroszillit diagramban. (Morimoto, 1988).

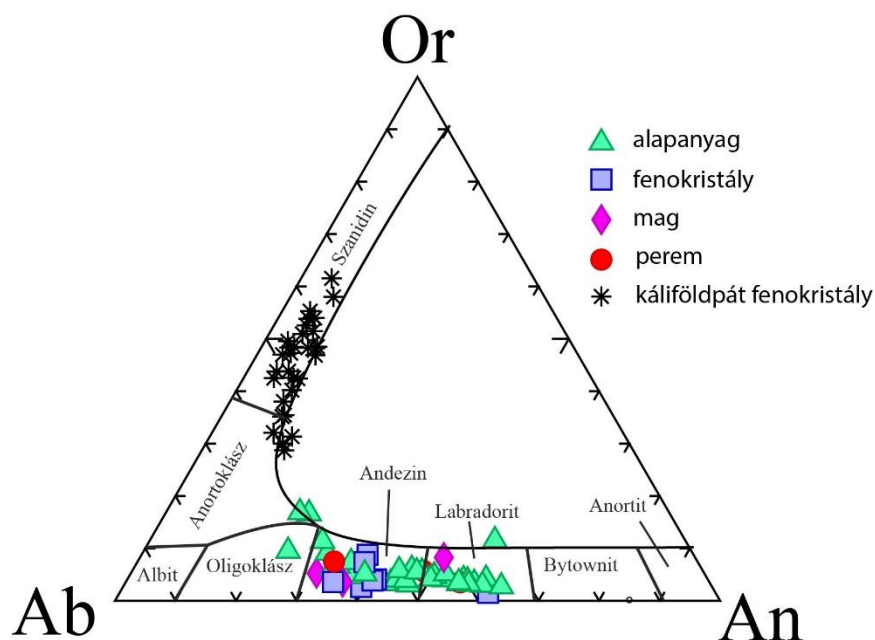
Az elektronmikroszkópos elemzés során azonosítottam ortopiroxént, ami fenokristályként és alapanyag részeként is megjelenik. Az ortopiroxén fenokristály enzstatitos összetételűek, míg az alapanyagban található ásvány összetétele eltolódik a pigeonit irányába (**22. ábra**). A fenokristály a klinopiroxénnel ellentétben nem zónás. Zárványt nem figyeltem meg benne. Az ortopiroxén reprezentatív kémiai összetétele az **1. számú táblázat** mutatja.

6.2.5. A földpát ásványkémiai jellemzői

A földpát elemzése során a következő oxidokat mértem meg: SiO₂, Al₂O₃, FeO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O és BaO. Elkülönítettem plagioklász és káliföldpátot. A plagioklász fenokristály többségében andezines összetételű, kizárólag néhány ásvány esetében határoztam meg labradoritos összetételt. A fenokristály olykor zónás, de az egyes zónák kémiai összetétele nem változatos. Az alapanyagban levő plagioklász többnyire labradoritos és andezines, ritkán oligoklászos összetételű. A plagioklász SiO₂ tartalma 52-63 m/m%, Al₂O₃ tartalma 24-29 m/m% körül mozog. A BaO tartalom egyik esetben sem haladja meg az 1 m/m%-ot. A káliföldpát kizárólag az alapanyagban jelenik meg, kitöltve a plagioklász lécek közötti teret. Összetétele alapján szanidin, és esetenként anortoklász. A plagioklászok és káliföldpátok reprezentatív kémiai összetételei a **2. táblázatban** található.

	Plagioklász				Káliföldpát
	feno	mag	perem	alap	alap
SiO ₂	58.4	53.6	60.0	56.0	64.4
Al ₂ O ₃	26.5	29.4	25.2	27.4	19.9
FeO	0.12	0.78	0.16	0.68	0.61
MgO	0.06	0.13	0.02	0.12	0.16
CaO	7.92	10.6	6.27	9.45	1.92
Na ₂ O	6.44	4.43	7.23	5.01	4.76
K ₂ O	0.44	0.53	0.90	0.93	7.80
BaO	0.05	0.34	0.14	0.25	0.37
Összeg	99.9	99.6	99.8	99.7	100
Ab	57.9	41.4	64.0	46.1	43.4
An	39.3	55.2	30.7	48.1	9.8
Or	2.80	3.40	5.30	5.80	46.8

2. táblázat: A különböző megjelenésű plagioklász és káliföldpát reprezentatív kémiai összetétele. (mag – a vizsgált ásvány belső része, perem – a vizsgált külső része, alap – a vizsgált ásvány az alapanyagban jelenik meg, feno – zóna nélküli fenokristály).



23. ábra: A plagioklász és káliföldpát eloszlása az albit-anortit-ortoklász digrammon.

6.2.6. Víztartalmú ásványok ásványkémi jellemzői

A víztartalmú ásványok közül az amfibolt és a biotitot azonosítottam. E két ásvány közül az amfibolon végzett elemzések eredményeit mutatom be, mert a biotit nagyon átalakult. Az amfibolban a következő oxidokat határoztam meg: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , FeO , MnO , NiO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O . Ezen felül megmértem az amfibol F és Cl-tartalmát is. A fenokristály összetétele az egyes mintákon belül nem változik számottevően, azonban a minták között megfigyelhetők különbségek. A legtöbb amfibol pargasitos összetételűnek adódott, de egy mintában (MLDK-21-15) edenites összetételű amfibol is található (Leake és mtsi., 1997; 3. táblázat). Az amfibolok mg# száma 0,67-0,77 között változik, F-tartalmuk kiemelkedő (~0,8 – 1,2 m/m %) és legjelentősebb koncentrációban az edenit-tartalmú kőzetben van jelen. Az amfibolok TiO_2 tartalma 100 - 2,90 m/m%, míg Na_2O és K_2O tartalma egy viszonylag szűk tartományban, sorrendben 1,00 és 2,50 m/m% körül ingadozik.

	Amfibolok	
	edenit	pargasit
SiO ₂	44.8	41.1
TiO ₂	1.01	2.91
Al ₂ O ₃	7.63	13.8
Cr ₂ O ₃	0.10	0.04
FeO	11.5	11.8
MnO	0.27	0.08
NiO	0.04	0.03
MgO	15.8	13.3
CaO	10.8	2.91
Na ₂ O	2.51	2.69
K ₂ O	1.08	0.98
F	2.15	1.42
Cl	0.14	0.06

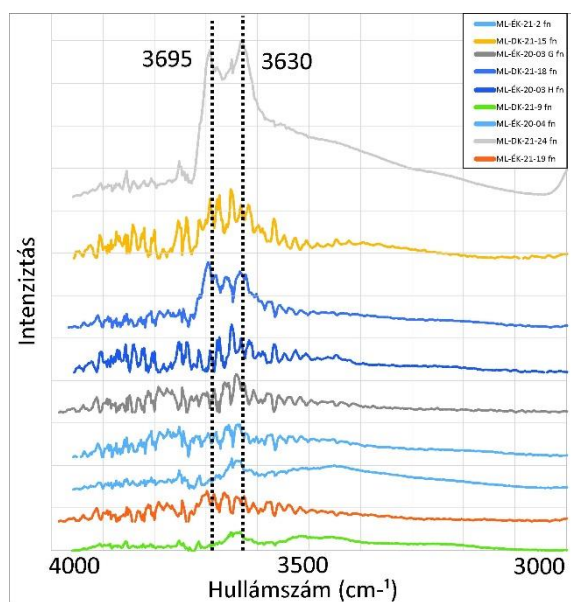
3. táblázat: Az edenit és pargasit reprezentatív kémiai összetétele

6.3. Fourier-transzformációs infravörös spektrometria (FTIR) leírása

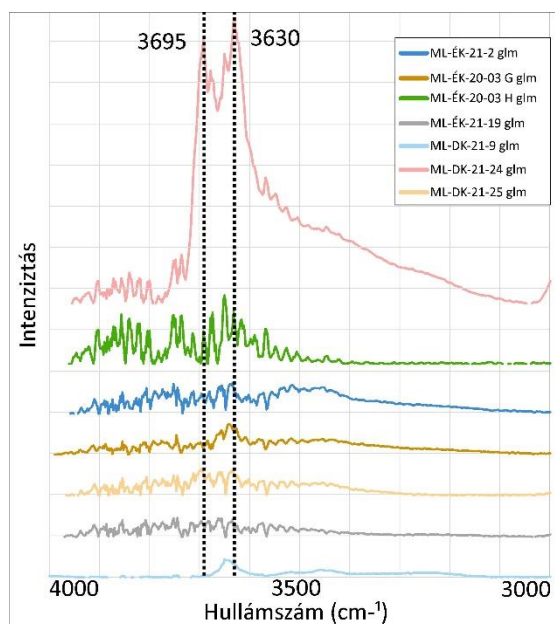
A névlegesen vízmentes ásványok szerkezeti hidroxil-tartalmának meghatározásához FTIR méréseket végeztem az általam készített vastagsziszolatokon. A mérések során klinopiroxént, olivint és kvarcot vizsgáltam. A klinopiroxén esetében külön kezeltem a fenokristályon (**24. ábra**) és a glomeroporfiros aggregátumon történt méréseket (**25. ábra**).

A klinopiroxén spektrumok legfőbb elnyelődési sávjai 3930-3520, 3020-2780, 2390-2280, 1975-1380 cm⁻¹-nél jelennek meg. A 3930 és 3520 cm⁻¹ között megjelenő finomfésűs felhasadások az atmoszférikus vízgőz okozta elnyelődéseket jelölik. Ugyanez a tartomány felel meg szerkezeti hidroxil sávjának, ahol a legtöbb minta esetében csak az atmoszférikus vízgőz jelent meg. Az ML-DK-21-18 és ML-DK-21-24 minták esetében ugyanezen az elnyelődési tartományon belül 3695 és 3630 cm⁻¹-nél megjelenik két csúcs, amelyek az átalakulási termékek szerkezeti hidroxil-tartalmát jelzik. A 3020-2780 cm⁻¹-nél levő elnyelési sávok különböző szerves anyagok jelenlétét mutatják. Az atmoszférikus CO₂ 2390 és 2280 cm⁻¹-nél jelenik meg. Az 1975, 1640, 1550 és 1380 cm⁻¹-nél megfigyelhetők a klinopiroxén tetraéderek szilikát vázrezgéseivel kötődő karakterisztikus elnyelődési sávok, amelyek az ásvány azonosításában játszanak szerepet és információt szolgáltatnak annak orientációjáról.

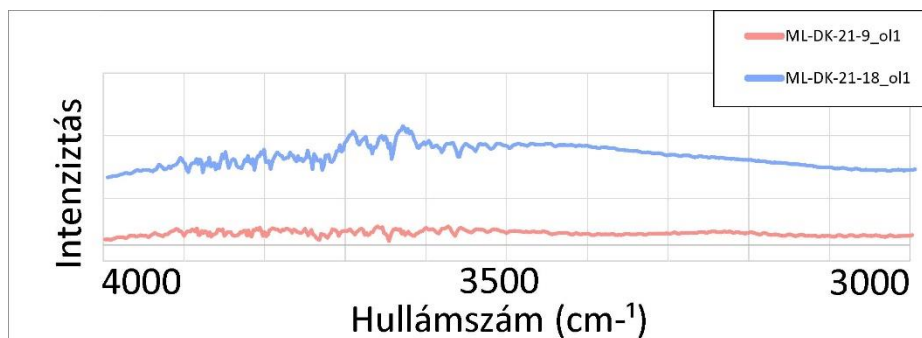
Az olivinek esetében a spektrum szerkezeti hidroxilhoz kötődő tartományában (3950 és 3450 cm^{-1}) csak a vízgőz okozta elnyelődés eredményeként jelentkező finom, fésűs felhasadását látjuk és ezen kívül más sáv nem jelenik meg ebben a tartományban (**26. ábra**). Az olivinhez hasonlóan a legtöbb kvarc esetében szintén nem látunk elnyelődést a szerkezeti hidroxil régiójában. Ez alól kivételt képez a ML-DK-21-18 minta (**27. ábra**), ahol két jelentősebb elnyelési sáv figyelhető meg 3695 és 3630 cm^{-1} -nél, amelyből a kisebb hullámszámú sáv intenzitása a nagyobb. Az MD-DK-21-19 kvarc szemcse esetében egy jelentősebb elnyelési sáv mutatkozik 3380 cm^{-1} -nél és két kisebb 3695 és 3320 cm^{-1} -nél.



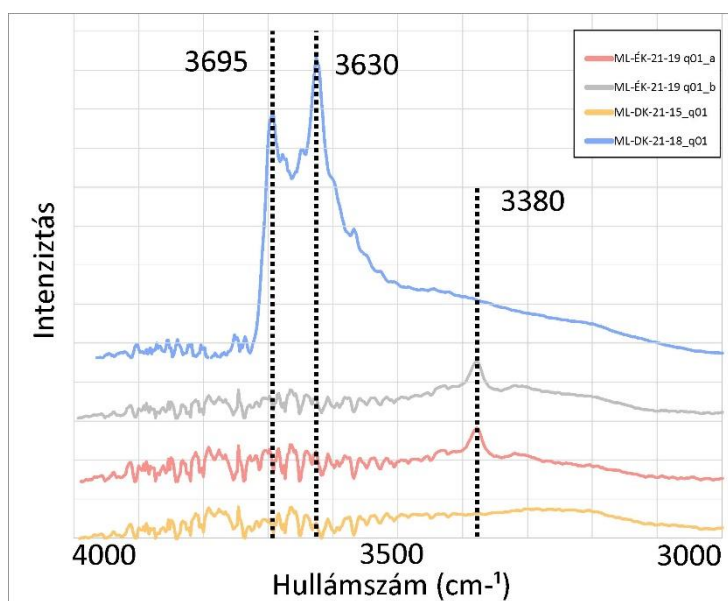
24. ábra: A klinopiroxén fenokristályok szerkezeti hidroxil tartományának csiszolatonkénti kiátlagolt spektrumai 1 cm-re normalizálva.



25. ábra: A glomeroporfiros klinopiroxén szerkezeti hidroxil tartományának csiszolatonként átlagolt spektrumai 1 cm-re normalizálva. glm = glomeropfir



26. ábra: Az olivinek spektrumain megjelenő finom, fésűs vízgőz felhasadások. fn = fenokristály



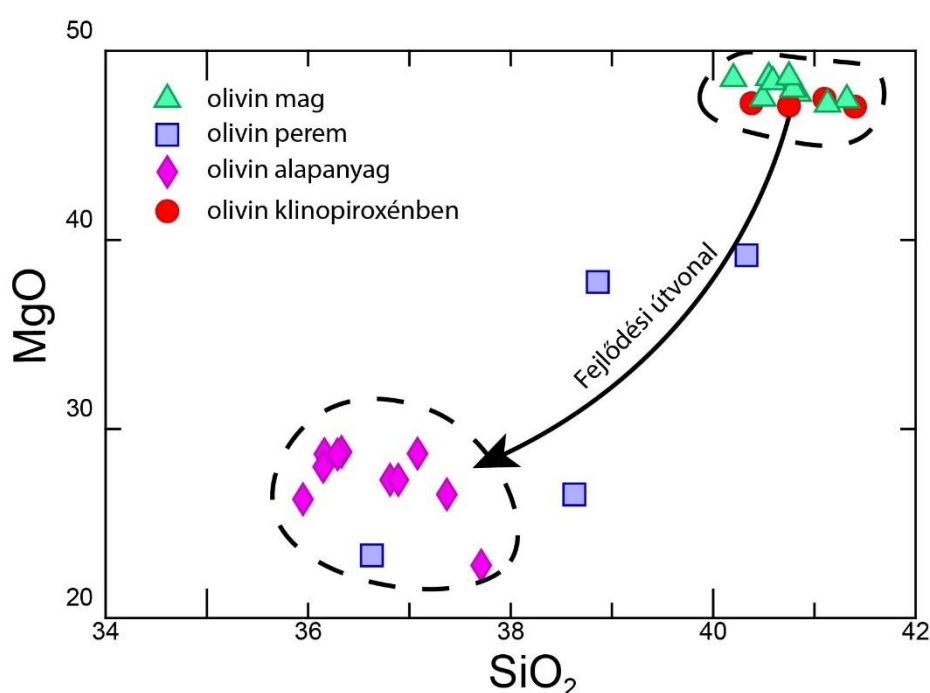
27. ábra: Az egyes mintákban megjelenő kvarc xenokristály hidroxil tartományának a spektrumai.

7. Diszkusszió

7.1. Petrogenetikai következtetések

A petrográfiai megfigyelések és ásványkémiai elemzések során arra következtettem, hogy a vizsgált kőzetek olvadéka egy komplex fejlődési folyamaton ment keresztül. A korai 'klasszikus' kristályosodási fázist egy magmakeveredés követte, amely folyamat az alapanyag kikristályosodásával ért véget. Feltehetően a korai olvadékból legelőbb kiváló ásványok a nagyobb magnézium-tartalmú, normál zónás olivin fenokristályok voltak (**28. ábra**).

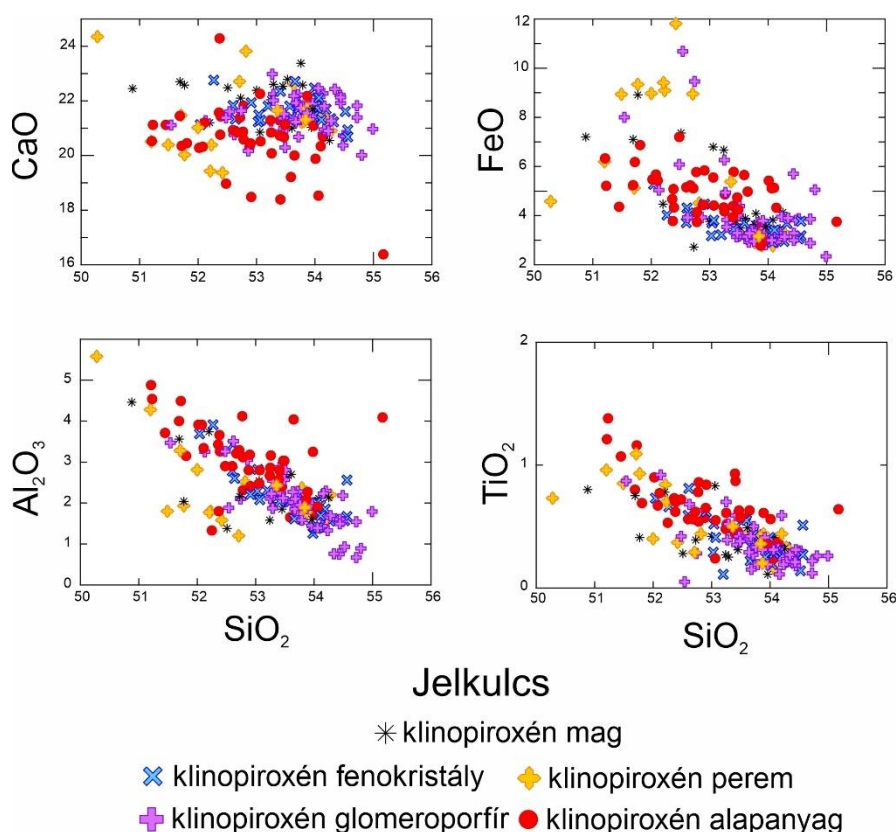
A magma bonyolult fejlődéstörténetét a klinopiroxén fenokristályok összetétele mutatja



28. ábra: Az olivinek frakcionációjának fejlődési útvonala a MgO vs SiO₂ diagrammon. A fekete nyíl mutatja a korai magma fejlődési útvonalát.

a legjobban. A klinopiroxén normál zónássága világosan jelzi a magma 'normál' frakcionációját és bizonyítja a korai augitos összetételű klinopiroxén kristályosodását. A korai augit megjelenése a diopszidosabb összetételű klinopiroxénekhez képest kisebb mélységben (és/vagy kisebb hőmérsékleten), fejlett – valószínűleg andezites – magmához köthető. Azonban a gyakran szegélyként megjelenő diopszidos összetételű klinopiroxén egy primitívebb, vélhetően bazaltos magmából kristályosodtak (pl. Dobosi és Jenner, 1992) a korábban keletkezett augit kristályokra. Ez igazolja azt a felvetést miszerint magmakeveredés nyomai láthatók az általam vizsgált shoshonitban, ami egybevág a klinopiroxének SiO₂ és a MgO tartalom gyenge korrelációjával. Valószínű, hogy az olivinek azzal az olvadékkal kerültek a fejlett magmába, amiben a diopszidos klinopiroxének kristályosodása is zajlott. Ezt igazolja a

nagyobb mg# számon felül az olivin diopszid zárványakénti megjelenése is. A klinopiroxéneken megfigyelhető reverz zónásság éles határral jelentkezik, ami szintén alátámasztja a hirtelen bekövetkező környezetváltozást, azaz a forróbb mafikus magma benyomulását. Továbbá, a klinopiroxének SiO_2 -tartalma negatív korrelációt mutat a Al_2O_3 -FeO- és a TiO_2 -vel, ami az egyidejű piroxén, plagioklász és esetleg Ti-tartalmú akcesszórius ásványok kristályosodására utalhat (**29. ábra**), ugyanis ezek a bazaltos elemek, amelyek beépülnek az említett ásványokba. A keveredés után a kristályosodó klinopiroxénben a normál ásvány frakcionáció folyamata helyreállt, ami diopszidból az augit irányban történő



29. ábra: A klinopiroxén főelem-összetételét bemutató Harker diagramok (SiO_2 vs. CaO , FeO , Al_2O_3 , TiO_2).

kristályosodással bizonyítható. A normál zónás klinopiroxén fenokristályok peremeinek és az alapanyag klinopiroxénjeinek hasonló az összetételük, azaz CaO -, és MgO -ban szegényebbek, ellenben FeO -ban és TiO_2 -ban gazdagabbak a korábban kristályosodott klinopiroxénekhez képest. Ez azt jelenti, hogy a fenokristályok pereme és az alapanyag klinopiroxénjei egyszerre váltak ki a magmából. Feltételezhető, hogy a fejlett olvadék H_2O -ban gazdag lehetett, mivel jelentős (6 tf %) mennyiségben van jelen a kőzetben az amfibol és a biotit. Azonban ezen elegyrészek ásványszöveti bélyegeik alapján utólagos átalakulási folyamatokon mentek keresztül a magmakeveredés következtében. A biotit és az amfibol az erős opacitosodásával jelentős H_2O -vesztést is szenvedett, ami az olvadék felnyomulásához kötődik.

7.2. Névlegesen vízmentes ásványok (NAMs) szerkezeti hidroxil-tartalma

A klinopiroxén esetében a spektrum szerkezeti hidroxil tartományában csak a vízgőz finom fésűs felhasadását tapasztaltam, ami atmoszferikus interferenciaként értelmezhető. Bár két minta esetében (ML-DK-21-18 és ML-DK-21-24) megjelenik 3695 és 3630 cm^{-1} -nél két sáv, viszont ezek a klinopiroxének átalakulási termékeinek, feltételezhetően másodlagos rétegszilikátok szerkezeti hidroxil-tartalmának az eredményei (Pálos és mtsi., 2019). Így következtetésként levonható, hogy a dél-hargitai shoshonitok klinopiroxénjei nem őrizték meg eredeti szerkezeti hidroxil-tartalmukat, így nem következtethetünk az eredeti szülőolvadéknak vízösszetételére, és vízaktivitására. A klinopiroxénben megfigyelt kis értékek nagy mértékben eltérnek az irodalomban megjelenő adatoktól, amely szerint bazaltban és andezitben $75\text{--}390$ ppm (Nazzareni és mtsi., 2008; 2011), horzsakőben $213\text{--}329$ ppm (Okumura, 2011), alkáli bazaltban $13\text{--}802$ ppm (Liu és mtsi., 2015), bazaltban $1\text{--}476$ ppm (Kovács és mtsi., 2016) és felsőköpeny xenolitban $1\text{--}894$ ppm szerkezeti hidroxil-tartalmat (Patkó és mtsi., 2019) mértek.

A kvarcban megjelenő 3695 és 3630 cm^{-1} -nél lévő sávok a klinopiroxénhez hasonlóan víztartalmú rétegszilikátok jelenlétére utalnak, amelyek mállás folyamán jöttek létre, azaz nem szerkezeti hidroxilt reprezentálnak. A 3430 , 3380 , 3320 cm^{-1} -nél megjelenő sávok a kvarcban gyakori $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{H}^{+}$ csatolt helyettesítésre utalnak (Kats, 1962; Bíró és mtsi., 2016; 2017). A becsült szerkezeti hidroxil koncentráció 16 ± 6 ppm-nek adódott víz egyenértékben kifejezve. Ez az érték kifejezetten nagyobbnak tekinthető, hiszen ilyen víztartalmak jellemzően olyan hullott piroklasztokban őrződnek meg, amelyek gyorsan hűlnek le. Ebből kifolyólag nem ment végbe jelentős diffúziós dehidratáció a lerakódás utáni hűlés során és nem estek át jelentősebb oxidáción. A piroklasztitok belsejében, egyéb, lassabban lehűlő vulkáni képződményekben (pl. vulkáni dómok) és idős vagy nagyobb fokú metamorfitokban a kvarcok jellemzően igen kis ($\ll 10$ ppm) víztartalommal jellemezhetők.

Felvetődik a kérdés, hogy mi lehet az oka annak, hogy a kvarc fenokristályokban viszonylag nagy mennyiségű szerkezeti hidroxil őrződhetett meg, ugyanakkor az összes többi ásvány vízvesztéssel szenvedett? Az egyik magyarázat, hogy a kvarc csak későn került bele a már részben kikristályosodó magmába, így a dóm hosszú hűlése során jóval kevesebb időt tartózkodott a rendszerben, ami kisebb mennyiségű szerkezeti hidroxil tartalom elvesztéséhez vezetett. A másik lehetőség az, hogy a hőmérséklet mellett az oxidáció játszhatta a fő szerepet a hidroxil tartalom csökkenésében, ami igen hatékonyan működhetett a vegyérték váltásra képes vasat tartalmazó olivin és klinopiroxén esetében. Azonban a kvarcnál az oxidáció kevésbé járhatott vízvesztéssel, hiszen a kvarc kémiai összetételénél és szerkezeténél fogva -

igen kis mennyiségben tartalmaz vegyérték váltásra képes elemeket (pl. Fe). Az, hogy az összes ásvány közül csak a kvarcban őrződött meg jelentősebb mennyiségű szerkezeti hidroxil arra utalhat, hogy a nagy hőmérsékletről történő lassú lehűlés helyett az oxidáció lehetett a fő tényező, ami a névlegesen vízmentes ásványok vízvesztését okozta. Ezt alátámasztani látszanak az amfibolok és a biotot esetében megfigyelt erős opacitosodási folyamat. Ezen utólagos folyamatokból következtetésként levonható, hogy a vulkáni dómok közeteiben levő névlegesen vízmentes ásványok szerkezeti hidroxil-tartalmának a mérése általában nem szolgáltat közvetlen információt az eredeti magma vízmennyiségéről.

8. Következtetések

A petrográfiai megfigyelések és az ásványkémiai vizsgálatokon keresztül magmakeveredési folyamatot mutattam ki a dél-hargitai shoshonitokban. A magmakeveredés egy fejlett andezites magma és egy újonnan benyomuló bazaltos olvadék között játszódhatott le.

A klinopiroxén szerkezeti hidroxil tartalma összetételtől (augit és diopszid) függetlenül a kimutatási határhoz közeli értéket képvisel, azaz teljesen vagy közel teljesen elvesztették szerkezeti víztartalmukat. A jelentős szerkezeti vízvesztés nagy valószínűséggel a magma lassú hűlése és azzal egyidejűleg fellépő oxidáció hatásának köszönhető.

A kvarc xenokristályok egy része az irodalmi adatokhoz képest kiemelkedő hidroxil tartalommal (16 ppm +/-6 ppm) rendelkezik. A klinopiroxénnal ellentétben a kvarc a magmafejlődés egy késői szakaszában, egy hűlő és részben kikristályosodott olvadékba került bele. A kisebb hőhatásnak és a vegyértékváltó elemek hiányának köszönhetően a kvarc megőrizte eredeti szerkezeti hidroxil-tartalmát.

Figyelembe véve a kapott szerkezeti hidroxil eredményeket és a shoshonit dóm lassú lehűlését elmondható, hogy a lávadómok esetében nem alkalmazható az eredeti H₂O-tartalomnak meghatározása szerkezeti hidroxil-tartalom alapján.

9. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőimnek, Kovács István Jánosnak és Gál Ágnesnek a rengeteg szakmai segítségükért, türelmükért és bizalmukért, hogy folyamatosan támogattak a kutatásom során. Továbbá szeretnék köszönetet mondani Szakács Sándornak, Lange Thomas Pieternek, Kővágó Ákosnak, Szabó Csabának és az LRG többi tagjának, hogy mindig számíthattam rájuk bármilyen szakmai kérdés merült fel. Továbbiakban köszönet a Földfizikai és Űrtudományi Kutató Intézetnek, a BME-n Gergely Szilveszternek és az NKFIH NN141956 TopoTransylvania ösztöndíjnak.

10. Felhasznált irodalmak

Balla, Z. (1984). The Carpathian loop and the Pannonian basin: a kinematic analysis. *Geophysical Transactions*, **30**, 313–353.

Bányai, J. (1929). *A Hargita vulkanikus kőzeteinek elterjedése*. Emlékkönyv a Székely Nemzeti Múzeum, **50**, 503-507.

Biró, T., Kovács, I. J., Király, E., Falus, G., Karátson, D., Bendő, Z., Fancsik, T., K. Sándorné, J. (2016). Concentration of hydroxyl defects in quartz from various rhyolitic ignimbrite horizons: results from unpolarized micro-FTIR analyses on unoriented phenocryst fragments. *European Journal of Mineralogy*, **28(2)**, 313-327.

Biró, T., Kovács, I. J., Karátson, D., Stalder, R., Király, E., Falus, G., Fancsik, T., K. Sándorné, J. (2017). Evidence for post-depositional diffusional loss of hydrogen in quartz phenocryst fragments within ignimbrites. *American Mineralogist*, **102(6)**, 1187-1201.

Bracco Gartner, A. J. J., Seghedi, I., Nikogosian, I. K., Mason, P. R. D. (2020). Asthenosphere-induced melting of diverse source regions for East Carpathian post-collisional volcanism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **175(6)**, 1-24.

Budai, J. (1881). Adatok a Hargita déli részének a petrográfiájához. *Földtani Közlöny*, **9**, 10-120

Csontos, L. (1995). Tertiary tectonic evolution of the Intra-Carpathian area: a review. *Acta Vulcanologica*, **7**, 1-13.

- Csontos, L., Benkovics, L., Bergerat, F., Mansy, J. L., Wórum, G. (2002). Tertiary deformation history from seismic section study and fault analysis in a former European Tethyan margin (the Mecsek–Villány area, SW Hungary). *Tectonophysics*, **357**(1-4), 81-102.
- Dobosi, G., Fodor, R. V. (1992). Magma fractionation, replenishment, and mixing as inferred from green-core clinopyroxenes in Pliocene basanite, southern Slovakia. *Lithos*, **28**(2), 133-150.
- Downes, H., Seghedi, I., Szakács, A., Dobosi, G., James, D.E., Vaselli, O., Rigby, I.J., Ingram, G.A., Rex, D., Pécskay, Z. (1995). Petrology and geochemistry of the late Tertiary/Quaternary mafic alkaline volcanism in Romania. *Lithos*, **35**, 65-81.
- Herbich, F. (1878). *A Székelyföld földtani és őslénytani leírása*. Légrády Testvérek, Budapest.
- Hermann, M., Varga, S. (1950). Tusnádfürdő-környéki andezitek. *Földtani Közlöny*, **80**, 1-3. Budapest.
- Karátson, D., Wulf, S., Veres, D., Magyar, E. K., Gertisser, R., Timar-Gabor, A., Novothny, Á., Telbisz, T., Szalai, Z., Anechitei-Deacu, V., Appelt, O., Bormann, M., Jánosi, C., Hubay, K., Schäbitz, F. (2016). The latest explosive eruptions of Ciomadul (Csomád) volcano, East Carpathians — a tephrostratigraphic approach for the 51–29 ka BP time interval. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **319**, 29-51.
- Karátson, D., Telbisz, T., Dibacto, S., Lahitte, P., Szakács, A., Veres, D., Gertisser, R., Jánosi, C., Timár, G. (2019). Eruptive history of the Late Quaternary Ciomadul (Csomád) volcano, East Carpathians, part II: magma output rates. *Bulletin of Volcanology*, **81**(4), 1-20.
- Kats, A. (1962). Hydrogen in alpha-quartz. *Philips Res. Rep.*, **17**, 133-195.
- Kiss, B., Harangi, S., Ntaflos, T., Mason, P. R. D., Pál-Molnár, E. (2014). Amphibole perspective to unravel pre-eruptive processes and conditions in volcanic plumbing systems beneath intermediate arc volcanoes: a case study from Ciomadul volcano (SE Carpathians). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **167**(3), 1-27.
- Kis, B. M., Baci, C., Zsigmond, A. R., Kékedy-Nagy, L., Kármán, K., Palcsu, L., Máthé, I., Harangi, S. (2020). Constraints on the hydrogeochemistry and origin of the CO₂-rich mineral

waters from the Eastern Carpathians – Transylvanian Basin boundary (Romania). *Journal of Hydrology*, **591**.

Koch, A. (1900). *Die Tertiärbildungen des Beckens der Siebenbürgischen Landestheile: Neogene Abtheilung* (Vol. 2). Die Gesellschaft.

Kovács, I., Hermann, J., St. C. O'Neill, H., Gerald, J. F., Sambridge, M., Horváth, G. (2008). Quantitative absorbance spectroscopy with unpolarized light: Part II. Experimental evaluation and development of a protocol for quantitative analysis of mineral IR spectra. *American Mineralogist*, **93(5-6)**, 765-778.

Kovács, I., Demény, A., Czuppon, G., Lécuyer, C., Fourel, F., Xia, Q. K., Liu, J., Pintér, Z., Király, E., Török, K., Szabó, Á., Deloule, E., Falus, G., Fancsik, T., Zajacz, Z., Sándorné Kovács, J., Udvardi, B. (2016). Water concentrations and hydrogen isotope compositions of alkaline basalt-hosted clinopyroxene megacrysts and amphibole clinopyroxenites: the role of structural hydroxyl groups and molecular water. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **171(5)**, 1-18.

Kovacs, I., Patkó, L., Liptai, N., Lange, T. P., Taracsák, Z., Cloetingh, S. A. P. L., Török, K., Király, E., Karátson, D., Biró, T., Kiss, J., Pálos, Z., Aradi, L. E., Falus, G., Hidas, K., Berkesi, M., Koptev, A., Novák, A., Wesztergom, V., Fancsik, T., Szabó, C. (2020). The role of water and compression in the genesis of alkaline basalts: Inferences from the Carpathian-Pannonian region. *Lithos*, **354**, 105323.

Kővágó, Á., Kovács, I., Józsa, S., Kovacs, M., & Szabó, C. (2019). Kvarc zárványok vizsgálata a „Laleaua Alba” („Fehér Tulipán”) kompozit dácit dómból (Gutin-hegység, Erdély), *XXXIV. Országos Tudományos Diákköri Konferencia (OTDT) 2019*.

Lange, T. P., Szabó, C., Liptai, N., Patkó, L., Gelencsér, O., Aradi, L. E., Kovács, I. J. (2019). Rheology study on the Earth's mantle: Application of quantitative Fourier transform infrared spectroscopy on upper mantle xenolith from the Perșani Mountains. *Földtani Közlöny*, **149(3)**, 233.

Lazăr, A., Arghir, A. (1964). Studiul geologic si petrografic al eruptivului neogen din partea de sud a munților Harghita. *D.S. com. Geol.*, L.2, București.

Leake, B.E., Woolley, A.R., Arps, C.E., Birch, W.D., Gilbert, M.C., Grice, J.D., Hawthorne, F.C., Kato, A., Kisch, H.J., & Krivovichev, V.G. (1997). Nomenclature of amphiboles: report of the subcommittee on amphiboles of the international mineralogical association commission on new minerals and mineral names. *Mineralogical Magazine*, **61**, 295–321.

Liu, J., Xia, Q.K., Deloule, E., Chen H., & Feng, M. (2015). Recycled oceanic crust and marine sediment in the source of alkali basalts in Shandong, Eastern China: evidence from magma water content and oxygen isotopes. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **120**, 8281–8303.

Lukács, R., Caricchi, L., Schmitt, A. K., Bachmann, O., Karakas, O., Guillong, M., Molnár, K., Seghedi, I., Harangi, S. (2021). Zircon geochronology suggests a long-living and active magmatic system beneath the Ciomadul volcanic dome field (eastern-central Europe). *Earth and Planetary Science Letters*, 565, 116965.

Mason, P. R. D., Downes, H., Seghedi, I., Szakács, A., Thirlwall, M. (1995). Low-pressure evolution of magmas from the Calimani, Gurghiu and Harghita Mountains, East Carpathians. *Acta Vulcanologica*, **7(2)**, 43-52.

Mason, P., Downes, H., Thirlwall, M. F., Seghedi, I., Szakács, A., Lowry, D., Matthey, D. (1996). Crustal assimilation as a major petrogenetic process in the East Carpathian Neogene and Quaternary continental margin arc, Romania. *Journal of Petrology*, **37**, 927-959.

Mason, P., Seghedi, I., Szakács, A., Downes, H. (1998). Magmatic constraints on geodynamic models of subduction in the East Carpathians, Romania. *Tectonophysics*, **297**, 157-176.

Márton, E., Drobne, K., Čosović, V., Moro, A. (2003). Palaeomagnetic evidence for Tertiary counterclockwise rotation of Adria. *Tectonophysics*, **377**, 143-156.

Molnár, K., Harangi, S., Lukács, R., Dunkl, I., Schmitt, A. K., Kiss, B., Garamhegyi, T., Seghedi, I. (2018). The onset of the volcanism in the Ciomadul Volcanic Dome Complex (Eastern Carpathians): Eruption chronology and magma type variation. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **354**, 39-56.

Molnár, K., Lukács, R., Dunkl, I., Schmitt, A. K., Kiss, B., Seghedi, I., Szepesi, J., Harangi, S. (2019). Episodes of dormancy and eruption of the Late Pleistocene Ciomadul volcanic

complex (Eastern Carpathians, Romania) constrained by zircon geochronology. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **373**, 133-147.

Molnár, K., Czuppon, Gy., Palcsu, L., Benkó, Zs., Lukács, R., Kis, B. M., Németh, B., Harangi, S. (2021). Noble gas geochemistry of phenocrysts from the Ciomadul volcanic dome field (Eastern Carpathians). *Lithos*, 394-395.

Morimoto, N. (1988). Nomenclature of pyroxenes. *Mineralogy and Petrology*, **39(1)**, 55-76.

Moriya, I., Okuno, M., Nakamura, T., Ono, K. A. S., Seghedi, I. (1996). Radiocarbon ages of charcoal fragments from the pumice flow deposits of the last eruption of Ciomadul volcano, Romania. *Summaries of Researches Using AMS at Nagoya University*, **7(3)**, 252-255.

Maţenco, L., Bertotti, G. (2000). Tertiary tectonic evolution of the external East Carpathians (Romania). *Tectonophysics*, **316**, 255-286.

Maţenco, L., Bertotti, G., Leever, K., Cloetingh, S., Schmid, S. M., Tărăpoancă, M., Dinu, C. (2007). Large-scale deformation in a locked collisional boundary: interplay between subsidence and uplift, intraplate stress, and inherited lithospheric structure in the late stage of the SE Carpathians evolution. *Tectonics*, **26**.

Maţenco, L., Krézsek, C., Merten, S., Schmid, S., Cloetingh, S., Andriessen, P. (2010). Characteristics of collisional orogens with low topographic build-up: an example from the Carpathians. *Terra Nova*, **22**, 155-165.

Nazzareni, S., Skogby H., & Zanazzi, P.F. (2011). Hydrogen content in clinopyroxene phenocrysts from Salina mafic lavas (Aeolian Arc, Italy). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **162**, 275–288.

Okumura, S. (2011). The H₂O content of andesitic magmas from three volcanoes in Japan, inferred from the infrared analysis of clinopyroxene. *European Journal of Mineralogy*, **23**, 771–778.

Patkó, L., Liptai, N., Kovács, I. J., Aradi, L. E., Xia, Q. K., Ingrin, J., Mihály, J., O'Reilly, S. Y., Griffin, W. L., Wesztergom, V., Szabó, C. (2019). Extremely low structural hydroxyl contents in upper mantle xenoliths from the Nógrád-Gömör Volcanic Field (northern

Pannonian Basin): Geodynamic implications and the role of post-eruptive re-equilibration. *Chemical Geology*, **507**, 23-41.

Pálos, Z., Kovács, I. J., Karátson, D., Biró, T., Sándorné Kovács, J., Bertalan, É., Besnyi, A., Falus, G., Fancsik, T., Tribus, M., Aradi, L. E., Szabó, C., Wesztergom, V. (2019). On the use of nominally anhydrous minerals as phenocrysts in volcanic rocks: A review including a case study from the Carpathian–Pannonian Region. *Central European Geology*, 62(1), 119-152.

Peltz, S., Vasiliu, C., Udrescu, C., Vasilescu, A. (1973a). Geochemistry of Volcanic Rocks from Calimani-Harghita Mountains (major and trace elements). *An. Inst. Geol.*, **42**, 339-393.

Peltz, S., Tănăsescu, A., Tiepac, I., Vâjdea, E. (1973b). Geochemistry of U, Th and K in volcanic rocks from the Calimani-Gurghiu-Harghita and Persani Mountains. *An. Inst. Geol.*, **41**, 27-38.

Peltz, S., Stoian, M. (1985). REE distribution in young volcanics from the Calimani-Harghita and Persani Mountains. *D. S. Inst. Geol. Geof.*, **69(1)**, 339-349.

Peltz, S., Seghedi, I., Grabari, G., Popescu, G. (1987). Strontium isotope composition in volcanic rocks from Călimani, Harghita and Perșani Mts. *D. S. Inst. Geol. Geofiz.*, 72-73/1.

Pécskay, Z., Edelstein, O., Seghedi, I., Szakács, A., Kovacs, M., Crihan, M., Bernad, A., (1995), K–Ar datings of the Neogene–Quaternary calc-alkaline volcanic rocks in Romania. *Neogene and related volcanism in the Carpatho- Pannonian Region*. (szerk. Downes, H., Vaselli, O.) *Acta Vulcanologica*, vol. 7, 53-63.

Pécskay, Z., Lexa, J., Szakács, A., Seghedi, I., Balogh, K., Konečný, V., Zelenka, T., Kovacs, M., Póka, T., Fülöp, A., Márton, E., Panaiotu, C., Cvetković, V. (2006). Geochronology of Neogene–Quaternary magmatism in the Carpathian arc and Intra-Carpathian area: a review. *Geologica Carpathica*, **57**, 511-530.

Seghedi, I., Grabari, G., Ianc, R., Tănăsescu, A., Vâjdea, E. (1986). Rb, Sr, Zr, Th, U, K in the Neogenic volcanics from the South Harghita Mountains. *D. S. Inst. Geol. Geofiz.*, 70-71/1, 453-473.

- Seghedi, I., Szakács, A., Udrescu, C., Stoian, M., Grabari, G. (1987). Trace element geochemistry of the South Harghita volcanics (East Carpathians). Calc-alkaline and shoshonitic association. *D. S. Inst. Geol. Geofiz.*, 72-73/1, 381-397.
- Seghedi, I., Downes, H., Szakács, A., Mason, P. R. D., Thirlwall, M. F., Roşu, E., Pécskay, Z., Marton, E., Panaiotu, C. (2004a). Neogene–Quaternary magmatism and geodynamics in the Carpathian–Pannonian region: a synthesis. *Lithos*, **72**, 117-146.
- Seghedi, I., Downes, H., Vaselli, O., Szakács, A., Balogh, K., Pécskay, Z. (2004b). Post-collisional Tertiary-Quaternary mafic alkaline magmatism in the Carpathian-Pannonian region: a review. *Tectonophysics*, **393**, 43-62.
- Seghedi, I., Maţenco, L., Downes, H., Mason, P. R. D., Szakács, A., Pécskay, Z. (2011). Tectonic significance of changes in post-subduction Pliocene-Quaternary magmatism in the south east part of the Carpathian-Pannonian Region. *Tectonophysics*, **502**, 146-157.
- Szakács, A., Seghedi, I. (1986). Chemical diagnosis of the volcanics from the Southeasternmost part of the Harghita Mts. Proposal for a new nomenclature. *Rev. Roum. Geol. Geophys. Geogr. Geolog.*, **30**, 41-48.
- Szakács, A., Seghedi, I., Pécskay, Z. (1993). Peculiarities of South Harghita Mts. as terminal segment of the Carpathian Neogene to Quaternary volcanic chain. *Rev. Roum. Geologie*, **37**, 21-36.
- Szakács, A., Seghedi, I. (1995). The Călimani–Gurghiu–Harghita volcanic chain, East Carpathians, Romania: volcanological features. *Acta Volcanologica*, **7**, 145-153.
- Szakács, A., Seghedi, I., Pécskay, Z., Mirea, V. (2015). Eruptive history of a low-frequency and low-output rate Pleistocene volcano, Ciomadul, South Harghita Mts. Romania. *Bull. Volcanol.*, **77**, 12.
- Szádeczky, Gy. (1930). Munţii vulcanici Harghita-Călimani. *D.S Inst. Geol. Rom.*, **16**, 52-68.
- Szőke, A. (1963). Studiul petrografic asupra rocilor andezitice din carierele din valea Oltului între Tuşnad si Malnaş. *St. cerc. geol.*, **8**, 2.
- Treiber, I. (1974). Contribuţii la studiul petrografic şi petrochimic al rocilor din Harghita de Sud. *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Ser. Geol – Mineral.*, **19**, 2, Cluj.

Ustaszewski, K., Schmid, S., Fügenschuh, B., Tischler, M., Kissling, E., Spakman, W. (2008).
A map-view restoration of the Alpine–Carpathian–Dinaridic system for the Early Miocene.
Swiss Journal of Geosciences, **101**, 273-294.