Magyarhoni Földtani Társulat Földtani Közlöny Hungarian Geological Society

149/1, 35-49., Budapest, 2019

DOI: 10.23928/foldt.kozl.2019.149.1.35

# Felsőköpeny fluidumok összetétele és eredete fluidumzárványvizsgálatok alapján a Stájer-medence amfibolgazdag harzburgit xenolitjában

ARADI László Előd1\*, BERKESI Márta1,2, SZABÓ Csaba1

<sup>1</sup>Eötvös Loránd Tudományegyetem, Földrajz- és Földtudományi Intézet, Kőzettani és Geokémiai Tanszék, Litoszféra Fluidum Kutató Labor, 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/C

<sup>2</sup>Magyar Tudományos Akadémia Csillagászati és Földtudományi Kutatóközpont Lendület Pannon LitH<sub>2</sub>Oscope Kutatócsoport.

9400 Sopron, Csatkai Endre u. 6–8.

\*levelező szerző, e-mail: aradi.laszloelod@ttk.elte.hu

# Composition and origin of upper-mantle fluids, based on fluid inclusions in amphibole-rich harzburgite xenoliths from the Styrian Basin

#### Abstract

The Styrian Basin is located at the westernmost part of the Carpathian-Pannonian region, in the transition zone between the Pannonian Basin and the Eastern Alps. The sampling of the subcontinental lithospheric mantle beneath the Styrian Basin was assisted by the presence of numerous Plio-Pleistocene alkali basalts, which brought mantle-derived xenoliths to the surface. Among the Styrian xenoliths an exotic amphibole-rich, phlogopite- and apatite-bearing peridotite suite was found; this indicates extensive modal metasomatism at mantle depth. For the present paper a complex fluid inclusion study was carried out in one of the harzburgite xenoliths from this suite. Fluid inclusions are trapped both in orthopyroxenes and amphiboles. It is worth mentioning that in amphiboles, mantle-derived fluid inclusions are rarely preserved; therefore, studying such inclusions provides a unique opportunity to unravel details about the metasomatic fluid — which coexists with the amphibole formation — in the lithospheric mantle. Besides petrographic observations, microthermometric and Raman microspectroscopic analyses were carried out on the fluid inclusions.

The orthopyroxene-hosted fluid inclusions contain dominantly high-density CO<sub>2</sub> (>95 mol. %, >1 g/cm<sup>3</sup>); minor amounts of H<sub>2</sub>O (<3.5 mol. %) and N<sub>2</sub> (<0.2 mol. %) were also identified in the fluid phase. Magnesite and anhydrite were detected as solid phases within the cavity of the inclusions. In the amphibole-hosted fluid inclusions CO<sub>2</sub> also dominates (>98 mol. %), with smaller amounts of H<sub>2</sub>O (<1.2 mol. %) and N<sub>2</sub> (<0.1 mol. %); furthermore, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dissolved in the H<sub>2</sub>O-rich phase. The solid phases of the inclusions in the amphiboles are part of a unique mineral assemblage that consists of different carbonates (magnesite, Na-bearing dawsonite, nahcolite and natrite) and sulfates (anhydrite and Na-bearing thenardite–burkeite). As far as is known, a Cl-free, but Na<sup>+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> bearing fluid composition had never been described in mantle fluids. The source of the fluid could have been a fluid-rich melt, from which the amphiboles (and phlogopite and apatite, in lesser amounts) crystallised. Along with the formation of amphiboles, the coexisting fluid phase might have become enriched in volatiles — (C-O-N-S), Na<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> — then trapped in the amphiboles.

Keywords: xenolith, upper mantle, fluid inclusion, fluid, amphibole, orthopyroxene, phlogopite, Styrian Basin

# Összefoglalás

A Stájer-medence a Kárpát–Pannon régió nyugati szélén helyezkedik el, a Pannon-medence és a Keleti-Alpok közötti átmeneti zónában. A Stájer-medencében plio-pleisztocén alkáli bazaltok mintázták meg a medence alatti litoszféraköpenyt. A köpenyeredetű xenolitok közül ritkaságnak számító, modális metaszomatózison átesett, flogopit- és apatittartalmú amfibolgazdag peridotitok is előkerültek. Jelen munkában egy ilyen, gazdagodott xenolit komplex fluidumzárvány vizsgálatát mutatjuk be. Fluidumzárványokat ortopiroxénben és amfibolban azonosítottunk. Utóbbi ásványban ritkán őrződnek meg köpenyfluidumok zárványai, ezért vizsgálatuk egyedi lehetőséget nyújt a köpenyben vándorló fluidumok megismerésére. Az elsődleges és álmásodlagos zárványok összetételét petrográfiai elemzések után mikrotermometriai és Raman-mikrospektroszkópiai mérések segítségével határoztuk meg.

Az ortopiroxének zárványainak folyadékfázisában a nagy sűrűségű (>1 g/cm<sup>3</sup>) CO<sub>2</sub> a domináns komponens (>95 mol. %), ami mellett H<sub>2</sub>O-t (<3,5 mol. %) és N<sub>2</sub>-t (<0,2 mol. %) is kimutattunk. A fluidumzárványokban azonosított szilárd fázisok leányásványok, magnezitből és anhidritből állnak. Amfibolok zárványaiban szintén CO<sub>2</sub> a leggyakoribb komponens (>98 mol. %), ami mellett H<sub>2</sub>O-t (<1,2 mol. %), N<sub>2</sub>-t (<0,1 mol. %) és a vízben oldott SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-t azonosítottunk. A szilárd fázisok különböző karbonátokból (magnezit, Na-tartalmú dawsonit, nahkolit és nátrit) és szulfátokból (anhidrit, Na-tartalmú thenardit-burkeit) álló ásványegyüttest alkotnak. A klórmentes, Na<sup>+</sup>- és SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-tartalmú fluid-

összetétel egyedinek tekinthető köpenykörülmények között. A fluidum forrása egy illógazdag olvadék lehetett, amelyben az amfibol (valamint alárendelten flogopit és apatit) kristályosodása során feldúsultak az illók (C-O-N-S), Na<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> és SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, amelyek csapdázódtak a keletkező amfibolban.

Tárgyszavak: xenolit, felsőköpeny, fluidumzárvány, fluidum, amfibol, ortopiroxén, flogopit, Stájer-medence

### Bevezetés

A köpenylitoszférában migráló és metaszomatizáló fluidumok és olvadékok szerepéről köpenykőzetek tanulmányozásával nyerhetünk ismeretet. A Föld felszínén változatos geodinamikai környezetekben bukkanhatnak felszínre köpenyeredetű kőzetek, ezek masszív peridotitok, ofiolitok vagy xenolitok formájában jutnak a felszínre, utóbbiak mafikus olvadékokkal (pl. alkáli bazalt, kimberlit, lamprofír). Utóbbi esetben a kőzeteket gyors felemelkedésük és kis térbeli kiterjedésük révén metamorf felülbélyegzések és felszíni mállás kevésbé érintik. Ez ad lehetőséget arra, hogy a köpenymetaszomatózis különböző petrográfiai (pl. új ásványok megjelenése, úgynevezett modális metaszomatózis esetén) és geokémiai jegyei is megőrződjenek és tanulmányozhatók legyenek. A metaszomatizáló fluidumok és olvadékok a köpenyásványok (elsősorban olivin, orto- és klinopiroxén) képződése, valamint átkristályosodása során bezáródhatnak, ezzel közvetlen információt szolgáltatva azok kémiai és fizikai paramétereiről. A köpenyfluidumok első vizsgálata több mint fél évszázadra nyúlik vissza (ROEDDER 1965). Az elsősorban spektroszkópiai módszerek fejlődésével - a domináns CO2 mellett (pl. ROEDDER 1965, 1984; ANDERSEN & NEUMANN 2001) — egyre több komponenst sikerült azonosítani fluidumzárványokban: H2O (pl. BERKESI et al. 2009, Frezzotti et al. 2010), CO (pl. Bergman & DUBESSY 1984), CH<sub>4</sub> (pl. ANDERSEN & NEUMANN 2001), N<sub>2</sub> (pl. ANDERSEN et al. 1995, BERKESI et al. 2017), nemesgázok (pl. ANDERSEN et al. 1984, CZUPPON et al. 2009), kénvegyületek (H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pl. BERGMAN & DUBESSY 1984, FREZZOTTI et al. 2002, HIDAS et al. 2010), oldott ionok (pl. Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> és Cl; FREZZOTTI et al. 2012a; Rb<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, könnyűritkaföldfémek: BERKESI et al. 2012).

Jelen munkában a Stájer-medence Gnas lelőhelyéről (1. ábra, B) előkerült amfibolgazdag harzburgit xenolit fluidumzárványait tanulmányozzuk részletesen. A petrográfiai megfigyelések mellett mikrotermometriai és Raman-mikrospektroszkópiai mérések segítségével nyerünk betekintést a felsőköpenyben vándorló és metaszomatizáló fluidum összetételéről. A vizsgált zárványok egy csoportja amfibolban csapdázódott. Ennek különös jelentősége abban rejlik, hogy az amfibol ritkán képes megőrizni elsődleges, köpenyben bezáródott fluidumzárványait. A kiválasztott xenolit amfiboljában eddig nem ismert, elsősorban CO2-H<sub>2</sub>O-Na<sup>+</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> kémiai rendszerű fluidum csapdázódott, amely összetétele alapján egyedinek tekinthető, eredete pedig feltételezhetően az amfibol-flogopit-apatit képződése után visszamaradt CO2-dús, nátriumban és szulfátban gazdag fluidum lehetett.

#### Geológiai háttér és mintázás

A vizsgált fluidumzárvány-tartalmú xenolit a Kárpát-Pannon régió (KPR) nyugati pereméről, a Stájer-medencéből (SM) származik, amely terület a Keleti-Alpok és a Pannon-medence központja között helyezkedik el (1. ábra, A) az Alcapa-mikrolemezen. A medencét megközelítőleg négy kilométer vastag neogén sziliciklasztos üledék tölti ki, amely az Ausztroalpi-takarókat fedi (pl. FRITZ 1991, SCHMID et al. 2013). A litoszféra vastagsága egyes feltételezések szerint 100-110 km a terület alatt, amelyből a kéreg vastagsága 27-30 kilométert tehet ki (SACHSENHOFER et al. 1997, HORVÁTH et al. 2006); míg más modell szerint a litoszféra vékonyabb (60-80 km, BIANCHI et al. 2014). A SM alatti köpenyben a szeizmikus tomografikus szelvények egy DNyNy-ÉKK irányú nagy szeizmikus sebességgel jellemezhető (környezeténél hidegebb) anomália jelenlétét mutatták ki, ami a Pannon-medence központi részén eléri az átmeneti zónát (DANDO et al. 2011, LIPPITSCH 2003, MITTER-BAUER et al. 2011). Ezen nagy sebességű zónát vagy a szubdukált és leszakadt Pennini-lemezként (MITTERBAUER et al. 2011, QORBANI et al. 2015) vagy litoszferikus delaminációként értelmezi az irodalom (DANDO et al. 2011).

A kora-miocén extenziós fázis során (szinrift) a SM süllyedése számottevő intermedier (trachiandezites, látitos) vulkanizmussal társult (1. ábra, B; SZABÓ et al. 1992, HARANGI 2001). A KPR más területeihez hasonlóan a pliocéntől a kvarterig kompressziós erőtérben lezajló kiemelkedéshez alkáli bazaltos vulkanizmus társult. Az alkáli bazalt vulkanizmus 7,5 és 1,7 M év között volt aktív, két jelentősebb periódusa 5,5-5 M év és 3-2,5 M évvel ezelőtt zajlott (BALOGH et al. 1994, PÉCSKAY et al. 2006, BOJAR et al. 2013). A vulkáni központok ÉÉNy–DDK-i irányban (1. ábra, B), a kompresszióra közel merőlegesen jelennek meg. A Stájer- és a szomszédos Mura-Zala-medencében található kutak vizeinek stabil C-izotópos, valamint nemesgáz adatai alapján a vizek gáztartalma (CO2 és nemesgázok) köpenylitoszférában kristályosodó mafikus magmákból származhat (BRÄUER et al. 2016).

A SM plio-pleisztocén alkáli bazaltjaiból (*1. ábra*) előkerült felsőköpeny-eredetű xenolitok leírása már korán megtörtént (SIGMUND 1899, HERITSCH 1908). Geokémiai vizsgálatuk már az 1970-es évek elejétől elkezdődött (KURAT 1971, RICHTER 1971), azonban az SM xenolitok vizsgálata később is kiemelt szerepet játszott (pl. KURAT et al. 1991, DOBOSI et al. 1999, COLTORTI et al. 2007, DOBOSI et al. 2010) fókuszálva elsősorban azokra a lelőhelyekre, ahol nagy méretű (10–20 cm) és többnyire jó állapotban megőrződött xenolitok találhatók (Kapfenstein és Tobaj). Ezek alapján egy kevéssé deformált, kis mértékben



kimerült, tehát közel primitív összetételű felsőköpeny feltételezhető a medence alatt, amely jelentősen eltér a Bakony-Balaton-felvidék és a Kisalföld xenolitjainak összetételétől (EMBEY-ISZTIN et al. 2001, SZABÓ et al. 2004). Kapfenstein és Tobaj mellett azonban SM-szerte mind a lávakőzetek, mind a piroklasztikumok gyakran tartalmaznak felsőköpeny-eredetű kőzetzárványokat (BOJAR et al. 2013; JUGOVICS 1915, 1916; WINKLER-HERMADEN 1957). A 1. ábra B részén feltüntetett lelőhelyekről származó xenolitok petrográfiai és geokémiai vizsgálata alapján (ARADI et al. 2017) feltételezhető, hogy a terület szomszédságában lezajlott, egykori alpi szubdukció által hidratált litoszféra erőteljes, fluidumok által elősegített átkristályosodást (ún. "anNealing"-et), valamint jelentős "víz" akkumulációt eredményezett. Ez a folyamat mind a névlegesen vízmentes ásványok összetételében, mind modális amfibol formájában jelentkezik a kőzetekben, és a teljes kőzet esetében akár 4800 ppm-es H<sub>2</sub>O koncentrációt is eredményez. Ez az átkristályosodás azonban nem írta felül a köpenylitoszféra korábbi, transzpressziós feszültségtér által indukált deformációinak nyomait, amelyek az Alpok kollíziós fázisához köthetők (ARADI et al. 2017). Jelen tanulmány a köpenyeredetű fluidumzárványok komplex kutatását mutatja be, amely az SM alatti, feltehetően egy korábbi köpenyékben migráló fluidumok tulajdonságainak jobb megismerését teszi lehetővé.

 ábra. A) Neogén alkáli és mészalkáli vulkáni kőzetek egyszerűsített földtani térképe a Kárpát-Pannon régióban (SZABÓ et al. 1992 és HARANGI 2001 után módosítva). B) Egyszerűsített geológiai térkép a Stájermedence neogén vulkanitjairól (KRÖLL 1988, BOJAR et al. 2013)

A vulkanitok koradatai BALOGH et al. (1994), SEGHEDI et al. (2004) és BOJAR et al. (2013) munkáiból származnak. A LAB (litoszféra-asztenoszféra határ) és a MOHO (Mohorovičić felület) mélységének jelölése HORVÁTH et al. (2006) alapján történt. Rövidítések: SMVT – Stájer-medence vulkáni terület; KAVT – Kisalföldi vulkáni terület; BBFVT – Bakony-Balatonfelvidék vulkáni terület; NGVT – Nógrád-Gömör vulkáni terület; PHVT Persányi-hegység vulkáni terület

Figure 1. A) Schematic geological map of Neogene alkali and calc-alkaline volcanic rocks of the Carpathian-Pannonian region (modified after SZABÓ et al. 1992 and HARANGI 2001). B) Simplified geological map of the Styrian Basin, modified after BOMAR et al. (2013) and KRÖLL (1988)

The geochronological data are from BALOGH et al. (1994), SEGHEDI et al. (2004) and BOJAR et al. (2013). The depth contours of MOHO (Mohorovičić discontinuity) and LAB (lithosphereasthenoshpere boundary) are from HORVATH et al. (2006). Abbreviations: SMVT - Styrian Basin Volcanic Field; KAVT - Little Hungarian Plain Volcanic Field; BBFVT - Bakony-Balaton Highland Volcanic Field; NGVT - Nógrád-Gömör Volcanic Field; PHVT - Perşani Mountains Volcanic Field

### Alkalmazott módszerek

A xenolitból különböző vastagságú (100-300 µm), mindkét oldalán polírozott vékonycsiszolatok készültek. A csiszolatokat Nikon Eclipse LV100POL típusú polarizációs mikroszkóppal vizsgáltuk, a képeket a mikroszkópra szerelt Nikon DS-Fi1 digitális kamerával készítettük az Eötvös Loránd Tudományegyetem Földrajz- és Földtudományi Intézetében működő Litoszféra Fluidum Kutató Laboratóriumban. A mikrotermometriai mérések ugyanitt, Nikon Eclipse E600POL-ra szerelt LINKAM THMS600 típusú hűthető-fűthető tárgyasztallal készültek. A tárgyasztal kalibrációját H2O-CO2 tartalmú szintetikus zárványokkal végeztük, a hűtőfolyadék folyékony nitrogén volt. A fluidumzárványokat 20 °C/perc sebességgel hűtöttük le addig, amíg a zárványban a folyadék + gáz → szilárd + gáz fázisátalakulása megtörtént (~ – 100 °C), azaz amíg a zárvány ki nem fagyott. Ezt követően -62 °C-ig 5 °C/perc sebességgel fűtöttük a zárványokat, majd 1 °C/perc fűtési rátát alkalmaztunk a CO2gazdag fázis homogenizációjáig.

A Raman-mikrospektroszkópos méréseket az Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Karán működő Központi Kutató és Műszer Centrum (KKMC) Horiba Jobin Yvon gyártmányú, CCD detektorral felszerelt LabRam HR800 típusú konfokális Raman-mikrospektrométerén végeztük. Gerjesztő fényforrásként 532 nm-es hullámhosszú (zöld) monokromatikus Nd-Y-Al-gránát lézert használtunk. A lézer névleges teljesítménye a forrásnál 130 mW. A lézert 100×-os nagyítású mikroszkóp objektívvel fókuszáltuk, a mérés térbeli felbontása 50 µm-es konfokális tűlyuk esetén 1,4 µm (BERKESI et al. 2017). Az adatgyűjtési időt a mérhető intenzitás maximumához igazítottuk, és a spektrumokat minimum kétszer vettük fel a véletlen beütések (ún. "spike"ok) kiszűrése érdekében. Szilárd fázisok esetén 600, gáz, illetve folyadékfázisok esetén 1800 barázda (grooves)/mm felbontású optikai rácsot használtunk. Utóbbi rács esetében a spektrális felbontás 0,7 cm<sup>-1</sup> 1398,5 cm<sup>-1</sup>-nél és 0,6 cm<sup>-1</sup> 2331 cm<sup>-1</sup>-nél (BERKESI et al. 2017). A hiperspektrális Raman-"térképek" 100×-os objektív és 600-as illetve 1800-as optikai ráccsal készültek 0,5-0,8 µm a lépésközzel. A fázisok meghatározása a karakterisztikus Raman-sávok alapján FREZZOTTI et al. (2012b) és a nyílt hozzáférésű RRUFF (http://rruff.info) adatbázis alapján történt. A spektrumok kiértékeléséhez a Labspec5 szoftvert használtuk. A méréseket szobahőmérséklet mellett a mikrotermometria során is használt LINKAM-tárgyasztal segítségével nagyobb hőmérsékleteken (200 °C-ig) is elvégeztük.

### Eredmények

## Kőzetpetrográfia

A vizsgált xenolit ~10 cm átmérőjű, kerekded, üde kőzet, amely flogopitot és akcesszórikus apatitot tartalmazó amfibolgazdag (13 tf. %) harzburgit (2. *ábra*, A; ARADI et al. 2017). A kőzet szövetileg nem sorolható be a hagyományos köpenykőzetekre alkalmazott szöveti rendszerekbe (pl. MERCIER & NICOLAS 1975), mivel mind a spinell, mind a piroxén részlegesen vagy teljesen amfibollá alakultak. A kőzetben két elkülönülő kőzetrész található, az amfibolgazdag fészkek és az olivinből, valamint ortopiroxénből álló harzburgit (2. *ábra*, *A*).

Az amfibolgazdag fészkekben az amfibol 250–1000 µm-es hipidiomorf kristályokból áll. A fészkek közepét 50– 500 µm méretű rezorbeált, vermikuláris spinell és táblás, 500–3000 µm nagyságú hipidiomorf flogopit alkotja. Az apatit akcesszóriaként fordul elő 30–150 µm-es hipidiomorf szemcsék formájában. Az amfibolszemcsék környezetében gyakran jelennek meg kőzetüveget és második generációs olivint, spinellt és klinopiroxént tartalmazó olvadékcsomók, amelyek petrográfiai helyzetük alapján a kőzet *in situ* olvadása során jöhettek létre.

A harzburgitos kőzetrészben az olivin 1000–8000 µm nagyságú hipidiomorf táblás kristályai egyensúlyi szövetre utaló hármaspontokban érintkeznek, alszemcsehatárok ritkán láthatók. A hipidiomorf és xenomorf ortopiroxén szemcsék mérete 1000–7000 µm között változik. Az ortopiroxénekben 1–10 µm-es lamellákként és azok rezorbeált peremén (2. *ábra, B*) ránövekedésként amfibol azonosítható. A peremeken megjelenő hipidiomorf amfibolok kapcsolódnak a lamellákhoz (2. *ábra, B*), megjelenésük megegyezik. Egyes esetekben azonban az ortopiroxének szegélye átkristályosodott, ahol sem amfibollamellák, sem amfibolránövekedés nem figyelhető meg (2. *ábra, C*).

### Fluidumzárvány petrográfia

Fluidumzárványok az ortopiroxének lamellamentes peremén (2. *ábra*, D) és az amfibolban (2. *ábra*, E) jelennek meg. Az ortopiroxénekben magános vagy véletlenszerű az előfordulásuk, méretük 3–15 µm, negatív kristály alakúak. Szobahőmérsékleten egy (folyadék) vagy két fázist (folyadék + szilárd) tartalmaznak (2. *ábra*, E), amelyek repedésekhez nem köthetők, és a zárványok nem érik el a bezáró piroxén szélét. Különösen a nagyobb ( $\geq$ 10 µm) zárványok gyakran dekrepitálódtak, ami dekrepitációs udvarként vagy zárványokat egyenként átmetsző repedésekként mutatkozik (2. *ábra*, D).

Az amfibolokban csapdázódott fluidumzárványoknak két típusa különíthető el: 1) negatív kristály alakú, magános megjelenésű (2. *ábra, E*), szobahőmérsékleten kettő (folyadék + szilárd) vagy három (folyadék + gáz + szilárd) fázisból álló fluidumzárványok. Méretük 2 és 15 µm között változik. 2) Az amfibol c-tengelyének irányában, hasadási lapokkal párhuzamosan vagy beforrt repedések mentén megjelenő, negatív kristály alakú fluidumzárványok (2. *ábra, F*). Ezek általában két- (folyadék + gáz), ritkán háromfázisúak (folyadék + gáz + szilárd), amelyek mérete elérheti a 100 µm-t. Mindkét típusban megfigyelhetők dekrepitáció nyomai (2. *ábra, D, E és F*).

A fluidumzárványokat ROEDDER (1984) és VAN DEN KERKHOF & HEIN (2001) petrográfiai szempontjai alapján



2. ábra. Polarizációs mikroszkópos felvételek a tanulmányozott amfibolgazdag harzburgit és fluidumzárványainak főbb petrográfiai jellegzetességeinek bemutatására

A) A xenolit szövete, amely mutatja a harzburgit és az amfibolgazdag fészek elhelyezkedését. Áteső fény, 1N. B) Rezorbeált, amfibollamellákat tartalmazó ortopiroxén és hipidiomorf amfibol kontaktusa. A fehér nyíl egy amfibollamellát jelöl. Áteső fény, 1N. C) Amfibollamellákat tartalmazó ortopiroxén szegélyén (szaggatott vonallal jelölt rész) megjelenő fluidumzárványok. Áteső fény, 1N. D) Az ábra C részén piros négyzettel jelölt terület kinagyított részlete. Elsődleges fluidumzárványok ortopiroxén lamellamentes szegélyén. A fekete nyil a dekrepitációt mutatja. Áteső fény, 1N. E) Elsődleges háromfázisú fluidumzárványok. A fekete nyila dekrepitációt mutatja. Áteső fény, 1N. F) Álmásodlagos, az amfibol hasadási irányával párhuzamosan megnyűlt két és háromfázisú fluidumzárványok. A fekete nyilak dekrepitáció nyomait jelzik. Áteső fény, 1N. S – Sibáldeges fluidumzárványok. A fekete nyilak dekrepitációt nyomait jelzik. A teső fény, 1N. Az ábrákon megjelenő rövidítések: ol – olivin, opx – ortopiroxén, ampl – amfibol, phl – flogopit, sp – spinell, V – gőz, L – folyadék, S – szilárd

Figure 2. Photomicrographs showing the representative petrographic features of the studied amphibole-rich harzburgite xenolith

A) Petrography of the studied harzburgite xenolith showing the amphibole-rich clusters. Transmitted light 1N. B) Amphibole lamellae-bearing, partially resorbed orthopyroxene in contact with subhedral amphibole. The white arrow indicates an amphibole lamella in the orthopyroxene. Transmitted light 1N. C) Fluid inclusions in the clear rim (marked by dashed lines) of an orthopyroxene, rich in amphibole-lamellae. Transmitted light 1N. D) Close-up view of the area marked by the red square on Figure 2C. Primary fluid inclusions in the clear rim of orthopyroxene. The black arrows indicate decrepitation. Transmitted light 1N. E) Primary 3-phase fluid inclusion in amphibole. The black arrows indicate decrepitation. Transmitted light 1N. E) Primary 3-phase fluid inclusion in amphibole. The black arrows indicate decrepitation. Transmitted light 1N. E) Primary 3-phase fluid inclusion in amphibole. The black arrows indicate decrepitation. Transmitted light 1N. E) Primary 3-phase fluid inclusion in amphibole. The black arrows indicate decrepitation. Transmitted light 1N. E) Abbreviations in amphibole. The black arrows indicate decrepitation. Transmitted light 1N. E) Primary 3-phase fluid inclusion in amphibole. The black arrows indicate decrepitation. Transmitted light 1N. E) Primary 3-phase fluid inclusion in amphibole. The black arrows indicate decrepitation. Transmitted light 1N. E) Primary 3-phase fluid inclusion in amphibole. The black arrows indicate decrepitation. Transmitted light 1N. Abbreviations: ol - olivine, opx - orthopyroxene, amph - amphibole, p - spinel, V - vapor, L - liquid, S - solid

határoztuk meg. Elsődlegesnek azokat a zárványokat tekintettük, amelyek petrográfiai bélyegeik alapján feltehetően az ásvány keletkezése, növekedése vagy újrakristályosodása során csapdázódtak. Ide soroljuk az ortopiroxén peremein megjelenő fluidumzárványokat (2. *ábra, D*), valamint az amfibol 1. típusú (2. *ábra, E*) fluidumzárványait. Az álmásodlagos zárványok (SCHUBERT et al. 2007) szintén az ásvány képződése/átkristályosodása során csapdázódtak repedések vagy hasadási síkok mentén. Ide soroljuk az amfibol 2. típusú fluidumzárványait (2. *ábra, F*). Azonban az amfibol hasadási tulajdonságai révén ezek gyakran részben vagy teljesen felnyíltak és elvesztették köpenyfluidumjukat.

#### Mikrotermometria

A mikrotermometriai kísérletek során két fő fázisátalakulást figyeltünk meg a fluidumzárványokban melegítés hatására: az olvadást, ahol a gáz + szilárd  $\rightarrow$  gáz + szilárd + folyadék; valamint a homogenizációt, ahol folyadék + gáz  $\rightarrow$  folyadék fázisátalakulás történt. Az ortopiroxének fluidumzárványainak olvadási hőmérséklete (T<sub>m</sub>) a tiszta CO<sub>2</sub> hármaspontjához (-56,6 °C, SPAN & WAGNER 1996) közel történt, -56,6 és -57,5 °C között. Az amfibolokban csapdázódott fluidumzárványokban az olvadás -56,6 és -58,4 °C között volt megfigyelhető. A fluidum fő komponense — függetlenül a bezáró ásványtól — a CO<sub>2</sub>, a hármaspont csökkenése azonban egyéb apoláros molekulák

### Raman-spektroszkópia

A Raman-spektroszkópos elemzések célja a mikrotermometriai mérések során a zárványok nem azonosítható fluidumkomponenseinek meghatározása (*3. ábra*) és a bennük lévő szilárd fázisok (*4. ábra*) azonosítása volt. A felismert fluidum komponensek moláris részarányát DUBESSY et al. (1989) Raman-hatáskeresztmetszetei alapján határoztuk meg (*I. táblázat*).

A szén-dioxidot két intenzív Raman-sávja (Fermi diad, sávpozíciók: 1280,6–1284,8 cm<sup>-1</sup>, valamint 1385,5–1389,1 cm<sup>-1</sup> között), és melléksávjai alapján (*3. ábra, A*) azonosítottuk. A Fermi diad (*3. ábra, A*) távolsága állandó térfogaton sűrűségfüggő, amelyet FALL et al. (2011) egyenlete alapján számoltunk ki. A módszer következetesen kisebb sűrűségeket adott, mint a mikrotermometriai mérések mindkét befogadó ásvány zárványaiban (*I. táblázat*). Ennek hátterében az állhat, hogy a mikrotermometriai mérések megelőzték a Raman-mikrospektroszkópos vizsgálatot, ezért a zárványok hűtése, illetve melegítése során feltételezhetően térfogatuk növekedett, ezáltal sűrűségük csökkenhetett.

A CO<sub>2</sub> mellett a nitrogént (N<sub>2</sub>) kettős Raman-sávként detektáltunk, amely sávok a levegőben (~2330 cm<sup>-1</sup>), illetve a fluidumzárványban (~2327 cm<sup>-1</sup>) lévő nitrogénnel magyarázhatók (*3. ábra, B*). A kettős Raman-sáv megjelenésének oka a zárványban és a levegőben lévő nitrogéngáz sűrűségének különbsége (BERKESI et al. 2017). A fluidum összetételének számításához csak az előbbi, a zárványhoz

I. táblázat. A tanulmányozott fluidumzárványok főbb fizikai-kémiai paramétereinek összefoglalása Table 1. Summary of the physico-chemical properties of the studied fluid inclusions

Befogadó ásvány	Mérések száma	Mikrotermometria (°C)		Sűrűság (glem <sup>3</sup> )	Mérések	Összetétel (mol, %)			
		T"	T <sub>h</sub>	Suruseg (g/cm)	száma	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	Suruseg (g/em/)
Ortopiroxén	12	-57,556,6	-170,7	0,93-1,02	17	99,4-99,9	0,1-0,6 (2,7-3,5)	0-0,2	0,86-0,99
Amfibol	10	-58,4 - 56,6	-10,3 - 21,7	0,76-0,99	4	98,7-99,0	1,0-1,2	0-0,1	0,82-0,90

A mikrotermometriai mérésekből számolt sűrűségek SPAN & WAGNER (1996), a Raman-spektrumokból számolt értékek FALL et al. (2011) munkái alapján készültek. Az ortopiroxének esetében a zárójelben jelzett H<sub>2</sub>O mol. % értékek a melegítéses kísérletek során nyert összetételeket mutatják (l. 5. ábra). Rövidítések: Tm – CO<sub>2</sub>-gazdag szilárd fázis olvadási hőmérséklete.

The densities based on the microthermometry data were calculated after SPAN & WAGNER (1996), whereas for densities using the Raman spectra of CO<sub>2</sub> the method of FALL et al. (2011) was applied. In case of orthopyroxene-hosted inclusions the mol. % values of H<sub>2</sub>O in the parentheses are referring to the concentrations measured during the combined microthermometric-Raman analyes. Abbreviations: Tm - melting temperature of the CO<sub>2</sub>-rich phase, Th - homogenization temperature of the CO<sub>2</sub>-rich phase.

jelenlétére utal (pl. VAN DEN KERKHOF 1988 és hivatkozásai).

A homogenizációs hőmérsékletek ( $T_h$ ) ennél változatosabb képet mutatnak (*I. táblázat*). Az ortopiroxének zárványai –17 és –0,7 °C közötti, míg az amfibolban található zárványok –103 °C és 21,7 °C közötti hőmérséklettartományban homogenizálódtak. A homogenizációs hőmérsékletek alapján számolt CO<sub>2</sub> sűrűség (SPAN & WAGNER 1996) az ortopiroxénben nagyobb (0,93–1,02 g/cm<sup>3</sup>), míg az amfibolokban kisebb értéket (0,76–0,99 g/cm<sup>3</sup>) adtak (*I. táblázat*). tartozó jelet vettük figyelembe, a zárvány mellett megismételt referenciamérés alapján, így szűrve ki az atmoszférikus nitrogén hatását (BERKESI et al. 2017). A nitrogén mind az ortopiroxén (0,00–0,2 mol. %), mind az amfibol zárványaiban (0,00–0,1 mol. %) nyomnyi mennyiségben van jelen (*I. táblázat*).

A nitrogén mellett a CO<sub>2</sub>-ban oldott H<sub>2</sub>O sávjait is detektáltuk (*3. ábra, C*) mindkét ásvány zárványaiban ~3633 cm<sup>-1</sup>-nél. Szobahőmérsékleten az ortopiroxén zárványai kevesebb H<sub>2</sub>O-t tartalmaznak (0,1–0,4 mol. %), mint az amfibol zárványai (1,0–1,2 mol. %, *I. táblázat*).



3. ábra. Jellegzetes Raman-spektrumok a fluidumzárványok folyadékfázisának komponenseiről

A)  $CO_2$  amfibol elsődleges fluidumzárványában.  $\Delta$  a  $CO_2$  két fő sávja közti eltolódáskülönbséget jelzi, amely jellemző az adott zárvány sűrűségére. B)  $N_2$  amfibol elsődleges fluidumzárványában. C)  $CO_2$ -ban oldott  $H_2O$  ortopiroxén elsődleges zárványában. D)  $H_2O$ -ban oldott  $SO_4^{2-}$  amfibol álmásodlagos zárványában. A fekete rombuszok a bezáró amfibol sávjait jelzik. Spektrumok az A, B és D ábrán szobahőmérsékleten lettek felvéve

Figure 3. Characteristic Raman spectra of the components of the liquid phases in fluid inclusions

A)  $CO_2$  in an amphibole hosted primary inclusion.  $\Delta$  denotes the difference in Raman shift between the two main bands of  $CO_2$  which changes with the density of the inclusion. B)  $N_2$  in an amphibole hosted primary inclusion. C)  $H_2O$  dissolved in  $CO_2$  in a pseudosecondary inclusion of orthopyroxene. D)  $SO_4^{2-2}$  dissolved in  $H_2O$  in a pseudosecondary amphibole-hosted inclusion. Black rhombs indicate the Raman bands of the host amphibole

Amfibol esetében a H<sub>2</sub>O-hoz kötődően vízben oldott  $SO_4^{2-}$ ionok karakterisztikus Raman-sávját is detektáltuk 982 cm<sup>-1</sup>-nél (*3. ábra, D*).

Szobahőmérsékleten a H2O és a CO2 csak nagyon korlátozottan elegyedik (DIAMOND 2001), így kis mennyiségű víz (<20 mol. %) esetében az a fluidumzárvány falán vékony folyadékfilmet alkot, amelynek detektálása szobahőmérsékleten nehézkes (BERKESI et al. 2009, BERKESI et al. in press). A hőmérséklet növelésével a vízgazdag film folyamatosan oldódik CO2-gazdag folyadékfázisban. Ezért az ortopiroxének fluidumzárványaiban fűthető tárgyasztal segítségével nagyobb hőmérsékleten (≤200 °C) is megmértük a folyadékfázisban lévő CO2 és H2O arányát. Az ortopiroxének fluidumzárványai esetében a szobahőmérséklettől indulva 25, illetve 50 °C-onként Raman-spektrumokat rögzítettünk, és számoltuk a CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O sáv alatti területek arányát. A hőmérsékletet növekedése során megfigyelhető a CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O sáv alatti területek arányának fokozatos csökkenése, amely 175-200 °C-on eléri minimumot, azaz további melegítés hatására nem változik. E minimum hőmérséklet a

 $CO_2$ - és H<sub>2</sub>O-gazdag folyadékfázisok teljes homogenizációját jelzi (*5. ábra*). A homogén folyadék összetétele ennek megfelelően nagyobb H<sub>2</sub>O koncentrációval rendelkezik, mint  $CO_2$  szobahőmérsékleten (maximálisan eléri a 3,5 mol. %-t). Az amfibol fluidumzárványai melegítés során dekrepitálódtak, így a fűthető tárgyasztalos Raman-méréseket nem tudtuk rajtuk elvégezni.

A fluidumzárványokban megjelenő szilárd fázisok azonosítása pontmérések mellett (*4. ábra*) a fázisok gyakran kis mérete miatt (<1 µm) hiperspektrális Raman-térképezéssel történt (*II. táblázat*), amelynek segítségével a fázisok méretéről, elhelyezkedéséről is képet kaptunk (*6. ábra*). Az ortopiroxén fluidumzárványaiban szilárd fázisként magnezitet (karakterisztikus Raman-sávjai 1095, 737 és 320 cm<sup>-1</sup>) és anhidritet (főbb sávok 1160, 1129, 1016 és 499 cm<sup>-1</sup>-nél) azonosítottunk (*4. ábra, A*). Méretük jellemzően 0,5–1 µm; a zárvány falán helyezkednek el. Az amfibol fluidumzárványaiban egy összetett ásványtársulást azonosítottunk. Karbonátok közül magnezitet, nahkolitot (NaHCO<sub>3</sub>, főbb sávok 1041, 1264, 682 cm<sup>-1</sup>, *4. ábra, B*), egyes zárványokban



4. ábra. A fluidumzárványok szilárd ásványfázisainak jellegzetes Raman-spektrumai ortopiroxénben (A) és amfibolban (B). A fekete rombuszok a szilárd fázisok jellegzetes sávpozícióit jelölik

Figure 4. Characteristic Raman spectra of the identified solid phases within the fluid inclusions of orthopyroxene (A) and amphibole (B). The black rhombs denote the characteristic Raman bands of the solid phases



nátritot (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1077 és 700 cm<sup>-1</sup>, 4. ábra, B) és dawsonitot (NaAlCO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>, főbb sávok 1506, 1092 és 587 cm<sup>-1</sup>-nél) sikerült azonosítani (4. *ábra*, B). A 993, 640, 632, 620, 269 és 452 cm<sup>-1</sup>-nél jelentkező sávok feltehetőleg thenardithoz (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) tartoznak, de egyes esetekben 1064 cm<sup>-1</sup>-nél is megjelenik egy sáv, amely a burkeit (Na<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) karakterisztikus Raman-sávja. Ez a két fázis feltehetőleg

5. ábra. Raman-spektroszkóppal felvett, CO<sub>2</sub> és a CO<sub>2</sub>-ban oldott H<sub>2</sub>O sáv alatti terület arányának (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) változása a hőmérséklet függvényében ortopiroxén jellegzetes fluidumzárványában. A (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) arány konstanssá 175 °C- on válik, ami a CO<sub>2</sub>- és H<sub>2</sub>O-gazdag folyadékfázisok homogenizációját jelzi

**Figure 5.** The variation of  $CO_2/H_2O$  ratio upon heating in a characteristic fluid inclusion hosted in orthopyroxene. The ratio was calculated based on the integrated areas below the respective Raman bands at the different temperatures. The ratio reaches a constant value at 175 °C, which indicates the homogenisation of the  $CO_2$  and  $H_2O$ -rich liquid

Befogadó ásvány	Azonosított fázisok	Általános képlet	Karakterisztikus Raman-sávok (cm <sup>-1</sup> )		
Ortoninován	magnezit	MgCO <sub>3</sub>	1095, 738, 327, 212		
Ortopiroxen	anhidrit	CaSO <sub>4</sub>	1160, 1129, 1016, 627, 609, 499, 416		
	magnezit	MgCO <sub>3</sub>	1095, 737, 320		
	nahkolit	NaHCO <sub>3</sub>	1755, 1621, 1447, 1430, 1264, 1041, 830, 694, 682, 658, 644, 141		
	dawsonit	NaAlCO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub>	1506, 1092, 587		
Amfibol	nátrit	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1077, 700		
	anhidrit	CaSO <sub>4</sub>	1159, 1129, 1110, 1016, 627, 608, 600, 498, 416		
	thenardit	$Na_2SO_4$	993, 640, 632, 620, 469, 452		
	burkeit	Na.(CO.)(SO.).	1064, 994		

II. táblázat. A fluidumzárványokban azonosított szilárd fázisok és karakterisztikus Raman-sávjaik *Table II. Raman bands of the identified solid phases in the studied fluid inclusions* 



6. ábra. Jellegzetes (hiperspektrális) Raman-térképek az amfibol fluidumzárványairól

A) szilárd fázisok eloszlása. A  $CO_2$  eloszlása a jobb ábrázolás érdekében nincs megjelenítve. B)  $CO_2$  és  $SO_4^{2-}$  eloszlása, a  $SO_4^{2-}$  Raman-sávja vízben oldott aniont jelöli, tehát annak eloszlása a  $H_2O$ -gazdag (feltehetően folyadék) fázis eloszlását is ábrázolja a térképen. A térképek bal felső sarkában a térképezett zárvány polarizációs mikroszkópos képe látható

*Figure 6.* Characteristic hyperspectral Raman images of amphibole-hosted fluid inclusions

A) Distribution of solid phases. Note that for the better demonstration of the solids,  $CO_2$  was not imaged. B) Distribution of  $CO^2$  and  $SO_4^{2-}$ .  $SO_4^{2-}$  is an aqueous solute, its distribution is also representative of the H<sub>2</sub>O phase, which is likely in liquid form. Images on the upper left-hand corner are photomicrograph of the mapped inclusions

egyidejűleg van jelen a zárványok többségében, bár elkülönítésük közel azonos sávjaik miatt nem volt mindig lehetséges. Szilikátásványok közül klinopiroxént azonosítottunk, ez azonban nem minden zárványban volt megtalálható.

### Diszkusszió

# A fluidumzárványok csapdázódási körülményei

A vizsgált xenolit litológiai, petrográfiai és geokémiai tulajdonságai alapján felsőköpeny-eredetű (ARADI et al. 2017). A xenolit főelem-összetétele alapján a megmintázott köpenyrégió egyensúlyi hőmérséklete 940 °C, amely a térség recens geotermája (SACHSENHOFER et al. 1997) alapján 40 és 50 km mélységben uralkodó hőmérséklet (ARADI et al. 2017). A jelenleg ~30 km mélyen húzódó kéregköpeny határt figyelembevéve (HORVÁTH et al. 2006) ez a mélység a litoszféra köpenyt jelenti. Mindezek alapján mind az elsődleges (2. *ábra D és E*), mind az álmásodlagos fluidumzárványok (2. *ábra, F*) a litoszferikus köpenyben csapdázódtak az ortopiroxénben és az amfibolban. Ezt a hipotézist támasztja alá a zárványok negatív kristályalakja (2. *ábra, D és E*, BERKESI et al. 2012), valamint a nagy  $CO_2$ -sűrűségük is (döntően 0,9–1,0 g/cm<sup>3</sup>, *I. táblázat*, SHMULOVICH et al. 1980).

A részlegesen amfibolosodó ortopiroxén (2. ábra, C) peremének átkristályosodása során csapdázódott elsődleges fluidumzárványok (2. ábra, D) később csapdázódtak, mint az amfibol elsődleges fluidumzárványai (2. ábra, E). Az amfibol a leggyakoribb névlegesen OH-tartalmú ásvány a litoszferikus köpenyben, amely a köpenyben fluidum és/vagy olvadék metaszomatózisának eredménye (pl. DAWSON & SMITH 1982, IRVING & FREY 1984). Az amfibolban található elsődleges fluidumzárványok (2. *ábra, E*) egy ilyen metaszomatizáló fluidum megtestesítői. YAMAMOTO et al. (2011) kimutatta, hogy a köpenylitoszférát alkotó ásványok közül az ortopiroxén őrzi meg legjobban a köpenyben csapdázódott fluidumzárványokat. Ezzel szemben az amfibolban ritkán őrződnek meg fluidumzárványok a bezáró ásvány fizikai tulajdonságai miatt (jól hasad, könnyen deformálódik, pl. Ko & JUNG 2015). Mindezt az is bizonyítja, hogy ismereteink szerint eddig egy publikáció foglalkozott köpenyeredetű kőzetek amfiboljaiban található fluidumzárványokkal (KONZETT et al. 2014). Jelen munkával a litoszferikus köpenyben amfibolt kristályosító fluidumokról tudunk közvetlen ismeretet szerezni az amfibolban ritkaságnak számító, nagy sűrűségű fluidumzárványok tanulmányozásával.

### A fluidumok összetétele

Az elmúlt évtizedek kiterjedt kutatási eredményei elsősorban a köpenyxenolitok fluidumzárvány-kutatásait alapul véve — rendre megerősítik azt a több évtizedes feltételezést, hogy a litoszferikus köpeny domináns illó komponense a szén-dioxid (pl. ROEDDER 1984, ANDERSEN & NEUMANN 2001, FREZZOTTI & TOURET 2014 és hivatkozásai), amely az SM-i fluidumzárványokra is érvényes. A továbbiakban külön tárgyaljuk az ortopiroxén és az amfibol által bezárt fluidumzárványok összetételét, fókuszálva a  $CO_2$  mellett detektált egyéb komponensekre.

#### Ortopiroxén fluidumzárványai

A CO<sub>2</sub>-ban geológiailag releváns hőmérsékleten korlátlanul elegyedő nitrogén (ANDERSEN et al. 1995) kis koncentrációban jelenik meg (<0,2 mol. %, I. táblázat). Nitrogént (3. ábra, C) a Pannon-medencéből mindössze a Nógrád-Gömöri vulkáni területről mutattak ki olivin és klinopiroxén fluidumzárványaiban (HURAIOVA & KONENCY 1994). Továbbá kontinentális rift területekről származó nagy sűrűségű (≥ 1 g/cm<sup>3</sup>) CO<sub>2</sub>-gazdag zárványokban gyakori, de kis mennyiségben jelen levő komponens a nitrogén (0,1–3,1 mol. %, BERKESI et al. 2017) (*I. táblázat*). A vizsgált, feltételezhetően köpenyékből származó ortopiroxének fluidumzáványainak összetétele hasonló nitrogén-koncentrációt mutat (0-0,2 mol. %, I. táblázat). Mindez azt sugallja, hogy geodinamikai helyzettől függetlenül a N2 következetesen alárendelt koncentrációban valószínűsíthetően állandó komponense a CO<sub>2</sub>-gazdag köpenyfluidumoknak.

Az ortopiroxén zárványaiban a második leggyakoribb komponens a  $H_2O$  (*I. táblázat*), amely a  $CO_2$  mellett a köpenyfluidumokban szintén gyakran megjelenő, de sokszor nem detektált komponens (BERKESI et al. 2009, FREZZOTTI & TOURET 2014). Ennek elsődleges oka lehet, hogy ~20 mol. %  $H_2O$  alatt mikrotermometriai vizsgálat során nem észlelhető a jelenléte (FREZZOTTI et al. 2012a) és csak az utóbbi évtizedben történt analitikai fejlődésnek köszönhetően vált megbízhatóan detektálhatóvá (BERKESI et al. 2009). A geodinamikai helyzettől függetlenül a  $H_2O$ gyakori komponensnek tekinthető  $CO_2$ -gazdag zárványokban: kontinentális rift (FREZZOTTI et al. 2010, PARK et al. 2017, BERKESI et al. 2017), valamint lemezen belüli területeken egyaránt (FREZZOTTI et al. 2002, BERKESI et al. 2009, HIDAS et al. 2010). Szubdukciós övek köpenyékét megmintázó xenolitok (pl. SCHIANO et al. 1995, MCINNES et al. 2001, KAWAMOTO et al. 2013), valamint kimberlitekkel a felszínre kerülő kratoni xenolitok esetében (pl. KONZETT et al. 2014) H<sub>2</sub>O-gazdag fluidumösszetételek is jellemzők. A tanulmányozott gnasi xenolitban az ortopiroxének zárványainak teljes víztartalma eléri a 3,5 mol. %-ot a homogenizált fluidumban (5. *ábra*). Fontos megemlíteni, hogy ez az eredmény azonban minimum értéknek tekintendő, ugyanis a fluidum csapdázódását követő H2O-vesztés több módon is történhet: 1) H<sub>2</sub>O-tartalmú szilárd fázisok kristályosodásával a zárvány falára (FREZZOTTI & TOURET, 2014), azonban ortopiroxénekben ilyen fázisokat nem detektáltunk; 2) dekrepitáció során (2. ábra, D) (VITI & FREZZOTTI 2000), ha a dekrepitáció a CO2- és H2O-gazdag fázisok szételegyedése után történt, mert ilyen esetben vélhetően a két nem elegyedő fluidum közül a zárvány falán megjelenő H<sub>2</sub>O szökhetett el nagyobb arányban a zárványokból, csökkentve a H<sub>2</sub>O részarányát (FREZZOTTI et al. 2012a); és 3) diffúzió által (FREZZOTTI & TOURET 2014). A jelen munkában meg-határozott H2O-koncentrációk kisebbek, mint az irodalom-ban ismertetett adatok (pl. Pannon-medence központi részén: <12 mol. %, BERKESI et al. 2009; fiatal rift területen: <33 mol. %, FREZZOTTI et al. 2010; ív mögötti területen: 9-18 mol. %, BERKESI et al. in press), melyek feltehetően a csapdázódást követő nagyobb mértékű vízvesztésnek köszönhetők.

Az ortopiroxén fluidumzárványaiban N2 és H2O mellett magnezitet és anhidritet azonosítottunk (II. táblázat). CO2gazdag fluidumok esetében a karbonátok gyakran nem a fluidumból kivált leányásványként (ún. daughter phase, ROEDDER 1984, SCHUBERT et al. 2007) jelennek meg, hanem a bezáró ásvány és a bezárt fluidum reakciótermékeként (ún. step-daughter phase, ROEDDER 1984). Ez utóbbi esetben a karbonátok és a bezáró ásvány domináns divalens kationja megegyezik (a vizsgált esetben ez a Mg2+), amely mellett Sigazdag fázis is képződik (pl. SCAMBELLURI & PHILLIPOT 2001, TACCHETTO et al. 2018). Ortopiroxén fluidumzárványai esetében nem találtunk szilikátásványt, azonban fontos megemlíteni, hogy a reakció során felszabaduló szilikátos komponens néhány 100 nm-es amorf SiO2-gazdag filmként is megjelenhet a zárvány belső falán (BERKESI et al. 2012). Jelen munkában használt módszerekkel ilyen SiO2-gazdag film nem detektálható, mindazonáltal a magnezit nagy valószínűséggel leányásványa a csapdázódott fluidumnak. A szulfátok (pl. anhidrit) a köpeny fluidumzárványaiban gyakran megjelenő fázisok (FREZZOTTI et al. 2010, PARK et al. 2017), amelyek egyértelműen a fluidum kéntartalmára utalnak, amelyből hűlés során a szulfátok kikristályosodtak.

#### Amfibol fluidumzárványai

Az amfibol fluidumzárványai összetettebb képet mutatnak az ortopiroxénéhez viszonyítva. Amfibolban 1–1,2 mol. % a H<sub>2</sub>O részaránya szobahőmérsékleten (azaz nagyobb, mint az ortopiroxénekben, *I. táblázat*). Azonban a melegítéses kísérletek nem jártak sikerrel, így minimum H<sub>2</sub>O-koncentrációkról beszélünk. Továbbá figyelembe veendő, hogy az amfibol kristályosodása is H<sub>2</sub>O-t vonhatott el a fluidumból, amely az amfibol kristályosodásának előrehaladásával így még gazdagabbá vált CO<sub>2</sub>-ban, akár nagyságrendekkel lecsökkentve a fluidum H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> arányát (ANDERSEN et al. 1984). A zárványokban kristályosodó leányásványok (*II. táblázat*) is vonhattak el vizet a hűlő fluidumból, mivel a dawsonit (OH)-t, míg a nahkolit HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-t tartalmazó fázis.

A fent említett két leányásványon kívül további karbonátés szulfátásványok (köztük Na-tartalmúak) is megjelennek az amfibol zárványaiban (II. táblázat, 4. és 6. ábra), amelyek bizonyítják a vizes fázisban oldott további komponensek jelenlétét és jelentőségét a köpenyfluidumokban a H<sub>2</sub>O kis koncentrációja ellenére is (FREZZOTTI & TOURET 2014 és referenciái). A Cl mellett a Si, S, K, Na és LIL elemek a leggyakrabban előforduló H<sub>2</sub>O-gazdag fázisban jelenlévő elemek köpeny körülmények között (FREZZOTTI et al. 2010, KAWAMOTO et al. 2013, FREZZOTTI & TOURET 2014). Jelen tanulmányban Cl-t nem, azonban feltehetően a zárvány falán megjelenő vékony H2O-gazdag fázisban oldott szulfátot azonosítottunk (3. ábra, D és 6. ábra, B) az említett szulfátásványok mellett. A kén oxidációs állapot függvényében változatos komponensekként jelenhet meg köpenyfluidumokban, H2S-ként (pl. HIDAS et al. 2010, FREZZOTTI et al. 2012b), SO<sub>2</sub>-ként (FREZZOTTI et al. 2002) vagy szilárd elemi kén formájában (FREZZOTTI et al. 2012b), szulfid- (pl. BERKESI et al. 2012, PARK et al. 2017, BERKESI et al. in press), illetve szulfátásványokként (FREZZOTTI et al. 2012b, PARK et al. 2017). A Pannon-medence felsőköpeny-xenolitjaiban található fluidumzárványokban mind karbonátokat, mind kéntartalmú fázisokat (likvid H2S és Fe-Ni szulfid formájában) írtak le a Bakony-Balaton-felvidék lelőhelyeiről (BERKESI et al. 2009, HIDAS et al. 2010). A Bakony-Balatonfelvidékről feltehetően elsődleges metaszomatikus eredetű szulfát- (barit-) zárványokat is írtak le, amelyek szulfidolvadékok zárványaihoz kapcsolódva jelennek meg (Török et al. 2003), fluidumzárványokhoz kapcsolódva azonban eddig nem írták le a régió xenolitjaiból.

A fluidumzárványokban a klinopiroxén volt az egyedüli azonosított fázis (II. táblázat, 6. ábra, A), amely véletlenszerűen csapdázódhatott. Ezek alapján a karbonát- és szulfátásványok leányásványok, azaz a zárványban lévő fluidumból kristályosodtak ki annak hűlése során. Az amfibolokkal kapcsolatban fontos megemlíteni, hogy a zárványokban talált komponenseken felül az amfibollal egyidejű képződésű flogopit és apatit is tartalmaz olyan fluidmobilis elemeket (K és Cl, ARADI et al. 2018), amelyek fontos komponensei általában az elsősorban H2O-gazdag köpenyfluidumoknak (FREZZOTTI et al. 2010). Azonban ezen ásványok kristályosodása miatt a zárványok fluidumjában ezek a komponensek már nem találhatók meg. Összességében elmondható, hogy az amfibol zárványaiban megjelenő, Na-tartalmú fluidum egyedinek tekinthető, mivel a maradék fluidumban nem a Cl-, hanem a SO42- és a HCO3 a domináns anionok, amelyek egy eddig nem ismert összetételű köpenyfluidum jelenlétét igazolják a SM alatt.

#### A fluidumok eredete

A Stájer-medence alatti litoszféra fejlődését nagyban befolyásolták mind az egykori Pennini-szubdukció, mind az azt követő alpi kollíziós események (ARADI et al. 2017). Továbbá a neogén során szubdukciós bélyegekkel rendelkező azaz egykoron köpenyék pozícióban lévő — litoszféra olvadékai (HARANGI et al. 1995) is nyomot hagyhattak a köpeny fejlődésén, a legutóbbi magmás esemény, az alkáli bazaltos vulkanizmus mellett (BALOGH et al. 1994, ALI et al. 2013).

Az ortopiroxén szegélyén megjelenő zárványok (2. ábra, D) nem köthetők egyértelműen a flogopit–apatit– amfibol képződésével járó metaszomatikus folyamathoz. Nem találhatók bennük Na-tartalmú leányásványok, a szulfátok részaránya is alárendeltebb, mint az amfibol zárványaiban (6. ábra). Az ortopiroxén szemcsék peremén látható átkristályosodás (2. ábra, C) az amfibol képződését követhette. A zárványok összetétele megfelel a felsőköpenyben általánosan jellemző fluidumösszetételnek, a CO<sub>2</sub>-gazdag zárványok H<sub>2</sub>O- (<3,5 mol. %) és N<sub>2</sub>- (<0,2 mol. %) tartalma nem specifikus a geodinamikai környezetre vagy a metaszomatizáló fluidum forrására (FREZZOTTI & TOURET 2014, BERKESI et al. 2017), így azok eredete kizárólag a fluidumok összetételére alapozva nem határozható meg.

A litoszférában, nagy részarányban megjelenő amfibolokat és hornblenditereket általában H2O-dús, alkáli mafikus olvadékok vándorlásához kötik a nemzetközi szakirodalom (pl. DAWSON & SMITH 1982, IRVING & FREY 1984, ZANETTI et al. 1996, MOINE et al. 2001) és a Pannonmedence xenolitjait kutatók is (pl. ZANETTI 1995, BALI et al. 2007, COLTORTI et al. 2007, SZABÓ et al. 2009, BALI et al. 2018). Az amfibol megjelenése spinellek kiszorításával nem túl gyakori szöveti bélyege a modális metaszomatózisnak a köpenyben (pl. ISHIKAWA et al. 2004, COLTORTI et al. 2007). A pontos mechanizmus nem ismert, azonban korábbi munkák arra utalnak, hogy a nátrium és H2O tartalom mellett jelentős szilikátos komponens is szükséges a reakció létrejöttéhez (FRANCIS 1976, NEAL 1988). A falkőzet-olvadék reakció során folyamatosan keletkező amfibol (és bizonyos esetekben további OH-tartalmú ásványok, pl. flogopit vagy apatit) hatására az illó komponensek (CO2, N2) és vízmobilis elemek - amelyek nem tudnak beépülni a kristályosodó fázisokba --- feldúsulhatnak a fluidumban (ANDERSEN et al. 1984, KONZETT et al. 2014). Ilyen esetben a bemutatott összetételekhez hasonló, alapvetően szén-dioxid-dús, de jelentős oldottanyag-tartalommal (elsősorban Na+, HCO3és SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) rendelkező H<sub>2</sub>O fázis is visszamaradhat a fluidumban (amelyet az irodalom sok esetben "brine"-nak nevez), ami csapdázódhat a köpenymetaszomatózis során képződő fázisokban, jelen esetben az amfibolban. Mivel olvadékzárványok nincsenek az amfibolokban, olvadék nagy mennyiségben nem vett részt a folyamatban, csak nagy fluidum/olvadék aránnyal jellemezhető a maradékolvadék.

Az anionok közül a szulfát viszonylagosan nagy kon-

centrációja a halogenidekkel (elsősorban a klórral) szemben valószínűleg annak köszönhető, hogy az amfibollal kogenetikus Cl-gazdag apatit (ARADI et al. 2018) azt erősen frakcionálhatta, vagy a fluidum forrása egy kéngazdag (S > Cl) rezervoár lehetett. A fluidum nátriumgazdagsága hasonló módon magyarázható. A flogopitba frakcionálódó kálium révén következhetett be a maradék fluidum Na-gazdagsága, vagy az amfibolt kristályosító olvadék eleve nagy Na/K aránnyal volt jellemezhető. Hasonló olvadékok ismertek a SM-ből; mind a nefelinbazanitok, mind a nefelinitek negatív K-anomáliával rendelkeznek, és egy CO<sub>2</sub> által gazdagított asztenoszféra forrásból származtathatók (ALI et al. 2013).

## Következtetések

A Stájer-medence xenolitjai közül ritka, azonban annál jelentősebb csoportot alkotnak a jelentős modális metaszomatózist szenvedett amfibolgazdag flogopittartalmú kőzetek. Jelen munkában amfibolgazdag harzburgit fluidumzárványait vizsgáltuk ortopiroxénben és amfibolban. Az amfibol jelenléte egyértelmű bizonyítéka a litoszféraköpenyben vándorló olvadékok és fluidumok metaszomatizáló hatásának. A bennük található elsődleges zárványok kivételes lehetőséget biztosítottak a ritkán megőrződő, eddig nem ismert köpenyfluidum vizsgálatához. A zárványok fluidumfázisában a fő komponens CO<sub>2</sub> mellett N<sub>2</sub>-t, H<sub>2</sub>O-t és oldott SO<sub>4</sub><sup>2–</sup>-t is detektálni tudtunk. A zárványokban található szilárd fázisok (mint leányásványok) között Na-tartalmú karbonátokat (nátrit, nahkolit, dawsonit) és szulfátot (thenardit–burkeit) azonosítottunk a fluidumzárványokban gyakran azonosított magnezit és anhidrit mellett. Tudomásunk szerint Cl-mentes, de nátrium-, hidrokarbonát- és szulfáttartalmú fluidum jelenléte eddig nem volt ismert a litoszferikus köpenyben. Ezek forrása az amfibolt létrehozó olvadék illógazdag reziduuma lehetett. A részben amfibolosodó ortopiroxének átkristályosodott peremén megjelenő fluidumzárványok nem tartalmazzák az amfibolokéra jellemző nátriumot, azok egy litoszféra köpenyben gyakorinak tekinthető  $CO_2-N_2 H_2O$  rendszerrel jellemezhetők, amely nem ad lehetőséget a geodinamikai helyzet vagy forrás meghatározására.

## Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönettel tartoznak PATKÓ Leventének, Kovács Zoltánnak, LIPTAI Nórának és Klébesz Ritának a mintagyűjtés során nyújtott segítségükért. Köszönet SZABÓ Ábelnek a hűthető-fűthető tárgyasztal kalibrálásában nyújtott segítségéért. Köszönjük FALL Andrásnak és az Anonim bírálónak a kézirat bírálata során tett javításaikat, javaslataikat. ARADI László Elődöt az Emberi Erőforrások Minisztériuma ÚNKP-18-3 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programja támogatta. A kutatás az ELTE Felsőoktatási Intézményi Kiválósági Program (17833/2018/FEKUTSRAT) keretében valósult meg az Emberi Erőforrások Minisztériuma támogatásával. Jelen tanulmány a Litoszféra Fluidum Kutató Labor 94. publikációja. BERKESI Mártát a Magyar Tudományos Akadémia Bolyai János Kutatási Ösztöndíja támogatta. A kutatást az MTA CSFK Lendület Pannon LitH<sub>2</sub>Oscope Research Group támogatta.

## Irodalom — References

- ALI, S., NTAFLOS, T. & UPTON, B. G. J. 2013: Petrogenesis and mantle source characteristics of Quaternary alkaline mafic lavas in the western Carpathian–Pannonian Region, Styria, Austria. — *Chemical Geology* 337–338, 99–113. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo. 2012.12.001
- ANDERSEN, T., BURKE, E. A. J. & NEUMANN, E.-R. 1995: Nitrogen-rich fluid in the upper mantle: fluid inclusions in spinel dunite from Lanzarote, Canary Islands. — Contributions to Mineralogy and Petrology 120/1, 20–28. https://doi.org/10.1007/BF00311005
- ANDERSEN, T. & NEUMANN, E.-R. 2001: Fluid inclusions in mantle xenoliths. *Lithos* 55/1–4, 301–320. https://doi.org/10.1016/S0024-4937(00)00049-9
- ANDERSEN, T., O'REILLY, S. Y. & GRIFFIN, W. L. 1984: The trapped fluid phase in upper mantle xenoliths from Victoria, Australia: implications for mantle metasomatism. — *Contributions to Mineralogy and Petrology* 88/1, 72–85. https://doi.org/10.1007/ BF00371413
- ARADI, L. E., HIDAS, K., KOVÁCS, I. J., TOMMASI, A., KLÉBESZ, R., GARRIDO, C. J. & SZABÓ, CS. 2017: Fluid-Enhanced AnNEALing in the Subcontinental Lithospheric Mantle Beneath the Westernmost Margin of the Carpathian-Pannonian Extensional Basin System. — *Tectonics* 36/12, 2987–3011. https://doi.org/10.1002/2017TC004702
- ARADI, L. E., BERKESI, M. & SZABÓ, C. 2018: Brine-like fluids in the lithospheric mantle beneath the Styrian Basin a fluid inclusion study. — EGU Galileo Conference, GC4-Subduction-32, 2018.
- BALI, E., FALUS, G., SZABÓ, CS., PEATE, D. W., HIDAS, K., TÖRÖK, K. & NTAFLOS, T. 2007: Remnants of boninitic melts in the upper mantle beneath the central Pannonian Basin? *Mineralogy and Petrology* **90**, 51–72. https://doi.org/10.1007/s00710–006-0167-z
- BALI, E., HIDAS, K., GUÐFINNSSON, G. H., KOVÁCS, Z., TÖRÖK, K. & ROMÁN-ALPISTE, M. J. 2018: Zircon and apatite-bearing pyroxene hornblendite mantle xenolith from Hungary, Carpathian–Pannonian region. — *Lithos* 316–317, 19–32. https://doi.org/10.1016/ j.lithos.2018.07.004
- BALOGH, K., EBNER, F., RAVASZ, C., HERRMANN, P., LOBITZER, H. & SOLTI, G. 1994: K/Ar-Alter tertiärer Vulkanite der südöstlichen Steiermark und des südlichen Burgenlandes. Jubiläumsschrift 20 Jahre Geologische Zusammenarbeit Österreich–Ungarn 2, 55–72.

- BERGMAN, S. C. & DUBESSY, J. 1984: CO<sub>2</sub>-CO fluid inclusions in a composite peridotite xenolith: implications for upper mantle oxygen fugacity. — *Contributions to Mineralogy and Petrology* 85/1, 1–13. https://doi.org/10.1007/BF00380216
- BERKESI, M., HIDAS, K., GUZMICS, T., DUBESSY, J., BODNAR, R. J., SZABÓ, CS., VAJNA, B. & TSUNOGAE, T. 2009: Detection of small amounts of H<sub>2</sub>O in CO<sub>2</sub>-rich fluid inclusions using Raman spectroscopy. — *Journal of Raman Spectroscopy* 40/11, 1461–1463. https://doi.org/ 10.1002/jrs.2440
- BERKESI, M., GUZMICS, T., SZABO, C., DUBESSY, J., BODNAR, R. J., HIDAS, K. & RATTER, K. 2012: The role of CO<sub>2</sub>-rich fluids in trace element transport and metasomatism in the lithospheric mantle beneath the Central Pannonian Basin, Hungary, based on fluid inclusions in mantle xenoliths. — *Earth and Planetary Science Letters* 331, 8–20. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.03.012
- BERKESI, M., KÁLDOS, R., PARK, M., SZABÓ, C., VÁCZI, T., TÖRÖK, K., NÉMETH, B. & CZUPPON, G. 2017: Detection of small amounts of N<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub>-rich high-density fluid inclusions from mantle xenoliths. — *European Journal of Mineralogy* 29/3, 423–431. https://doi.org/ 10.1127/ejm/2017/0029-2615
- BERKESI, M., CZUPPON, G., SZABÓ, C., KOVÁCS, I., FERRERO, S., BOIRON, M.-C. & PEIFFERT, C. in press: Pargasite in fluid inclusions of mantle xenoliths from northeast Australia (Mt. Quincan): evidence of interaction with asthenospheric fluid. — *Chemical Geology*. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.06.022
- BIANCHI, I., MILLER, M. S. & BOKELMANN, G. 2014: Insights on the upper mantle beneath the Eastern Alps. Earth and Planetary Science Letters 403, 199–209. https://doi.org/10.1016/j.eps1.2014.06.051
- BOJAR, H.-P., BOJAR, A.-V., HAŁAS, S. & WÓJTOWICZ, A. 2013: K/Ar geochronology of igneous amphibole phenocrysts in Miocene to Pliocene volcaniclastics, Styrian Basin, Austria. — *Geological Quarterly* 57/3, http://dx.doi.org/10.7306/gq.1102
- BRÄUER, K., GEISSLER, W. H., KÄMPF, H., NIEDERMANNN, S. & RMAN, N. 2016: Helium and carbon isotope signatures of gas exhalations in the westernmost part of the Pannonian Basin (SE Austria/NE Slovenia): Evidence for active lithospheric mantle degassing. — *Chemical Geology* **422**, 60–70. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.12.016
- COLTORTI, M., BONADIMAN, C., FACCINI, B., NTAFLOS, T. & SIENA, F. 2007: Slab melt and intraplate metasomatism in Kapfenstein mantle xenoliths (Styrian Basin, Austria). — *Lithos* 94/1–4, 66–89. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2006.07.003
- CZUPPON, G., MATSUMOTO, T., HANDLER, M. R. & MATSUDA, J.-I. 2009: Noble gases in spinel peridotite xenoliths from Mt Quincan, North Queensland, Australia: Undisturbed MORB-type noble gases in the subcontinental lithospheric mantle. — *Chemical Geology* 266/1, 19–28. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.03.029
- DANDO, B. D. E., STUART, G. W., HOUSEMAN, G. A., HEGEDÜS, E., BRÜCKL, E. & RADOVANOVIĆ, S. 2011: Teleseismic tomography of the mantle in the Carpathian–Pannonian region of central Europe. — *Geophysical Journal International* 186/1, 11–31. https://doi.org/ 10.1111/j.1365-246X.2011.04998.x
- DAWSON, J. & SMITH, J. 1982: Upper-mantle amphiboles: a review. Mineralogical Magazine 45/337, 35–46. https://doi.org/10.1180/ minmag.1982.045.337.04
- DIAMOND, L. W. 2001: Review of the systematics of CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O fluid inclusions. *Lithos* 55/1, 69–99. https://doi.org/10.1016/S0024-4937(00)00039-6
- DOBOSI, G., KURAT, G., JENNER, G. A. & BRANDSTATTER, F. 1999: Cryptic metasomatism in the upper mantle beneath Southeastern Austria: a laser ablation microprobe-ICP-MS study. — *Mineralogy and Petrology* 67/3–4, 143–161. https://doi.org/10.1007/BF01161519
- DOBOSI, G., JENNER, G., EMBEY-ISZTIN, A. & DOWNES, H. 2010: Cryptic metasomatism in clino- and orthopyroxene in the upper mantle beneath the Pannonian region. In: COLTORTI, M. (eds): *Petrological Evolution of the European Lithospheric Mantle: From Archaean to Present Day*. London, Special Publication **337**, https://doi.org/10.1144/SP337.9
- DUBESSY, J., POTY, B. & RAMBOZ, C. 1989: Advances in COHNS fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric analysis of fluid inclusions. — *European journal of Mineralogy* 1/4, 517–534. https://doi.org/10.1127/ejm/1/4/0517
- EMBEY-ISZTIN, A., DOBOSI, G., ALTHERR, R. & MEYER, H. P. 2001: Thermal evolution of the lithosphere beneath the western Pannonian Basin: evidence from deep-seated xenoliths. — *Tectonophysics* 331/3, 285–306. https://doi.org/10.1016/S0040–1951(00)00287-0
- FALL, A., TATTITCH, B. & BODNAR, R. J. 2011: Combined microthermometric and Raman spectroscopic technique to determine the salinity of H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>–NaCl fluid inclusions based on clathrate melting. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75/4, 951–964. https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.11.021
- FRANCIS, D. M. 1976: The Origin of Amphibole in Lherzolite Xenoliths from Nunivak Island, Alaska. Journal of Petrology 17/3, 357– 378. https://doi.org/10.1093/petrology/17.3.357
- FREZZOTTI, M.-L. & TOURET, J. L. R. 2014: CO2, carbonate-rich melts, and brines in the mantle. Geoscience Frontiers 5/5, 697–710. https://doi.org/10.1016/j.gsf.2014.03.014
- FREZZOTTI, M. L., ANDERSEN, T., NEUMANN, E.-R. & SIMONSEN, S. L. 2002: Carbonatite melt–CO2 fluid inclusions in mantle xenoliths from Tenerife, Canary Islands: a story of trapping, immiscibility and fluid–rock interaction in the upper mantle. — *Lithos* 64/3, 77– 96. https://doi.org/10.1016/S0024-4937(02)00178-0
- FREZZOTTI, M. L., FERRANDO, S., PECCERILLO, A., PETRELLI, M., TECCE, F. & PERUCCHI, A. 2010: Chlorine-rich metasomatic H2O–CO2 fluids in amphibole-bearing peridotites from Injibara (Lake Tana region, Ethiopian plateau): Nature and evolution of volatiles in the mantle of a region of continental flood basalts. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74/10, 3023–3039. https://doi.org/10.1016/ j.gca.2010.02.007
- FREZZOTTI, M. L., FERRANDO, S., TECCE, F. & CASTELLI, D. 2012a: Water content and nature of solutes in shallow-mantle fluids from fluid inclusions. — *Earth and Planetary Science Letters* 351–352, 70–83. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.07.023
- FREZZOTTI, M. L., TECCE, F. & CASAGLI, A. 2012b: Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. Journal of Geochemical Exploration 112, 1–20. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.09.009
- FRITZ, H. 1991: Stratigraphie, Fazies und Tektonik im nordwestlichen Grazer Paläozoikum (Ostalpen). Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt 134/2, 227–255.

- HARANGI, S. 2001: Neogene to Quaternary volcanism of the Carpathian-Pannonian Region A review. Acta Geologica Hungarica 44/2–3, 223–258.
- HARANGI, S., WILSON, M. & TONARINI, S. 1995: Petrogenesis of Neogene potassic volcanic rocks in the Pannonian Basin. Acta Vulcanologica 7, 125–134.
- HERITSCH, F. 1908: Über einige Einschlüsse und vulkanische Bomben von Kapfenstein. Centralblatt für Mineralogie 10, 297–305.

HIDAS, K., GUZMICS, T., SZABÓ, CS., KOVÁCS, I., BODNÁR, R. J., ZAJACZ, Z., NEDLI, Z., VACCARI, L. & PERUCCHI, A. 2010: Coexisting silicate melt inclusions and H<sub>2</sub>O-bearing, CO<sub>2</sub>-rich fluid inclusions in mantle peridotite xenoliths from the Carpathian-Pannonian region (central Hungary). — *Chemical Geology* 274/1–2, 1–18. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.03.004

- HORVÁTH, F., BADA, G., SZAFIÁN, P., TARI, G. & ÁDÁM, A. 2006: Formation and deformation of the Pannonian Basin: constraints from observational data. — In: GEE, D. G. & STEPHENSON, R. (eds): *European Lithosphere Dynamics*. London, Memoirs **32**, 191–206. https://doi.org/10.1144/GSL.MEM.2006.032.01.11
- HURAIOVÁ, M. & KONECNY, P. 1994: Pressure-temperature conditions and oxidation state of the upper mantle in southern Slovakia. Acta Geol Hung 37, 29–39.
- IRVING, A. J. & FREY, F. A. 1984: Trace element abundances in megacrysts and their host basalts: Constraints on partition coefficients and megacryst genesis. — Geochimica et Cosmochimica Acta 48/6, 1201–1221. https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90056-5
- ISHIKAWA, A. 2004: Layered Lithospheric Mantle Beneath the Ontong Java Plateau: Implications from Xenoliths in Alnoite, Malaita, Solomon Islands. — Journal of Petrology 45/10, 2011–2044. https://doi.org/10.1093/petrology/egh046
- JUGOVICS, L. 1915: Az Alpok keleti végződése alján és a Vas vármegyei Kis Magyar Alföldön felbukkanó bazaltok és bazalttufák, I. rész. — A Magyar Királyi Földtani Intézet Évi Jelentése 1915, 49–73.
- JUGOVICS, L. 1916: Az Alpok keleti végződése alján és a veszprémmegyei Kis Magyar Alföldön felbukkanó bazaltok és bazalttufák, II. rész. — Magyar Királyi Földtani Intézet Évi Jelentése 1916, 63–76.
- KAWAMOTO, T., YOSHIKAWA, M., KUMAGAI, Y., MIRABUENO, M. H. T., OKUNO, M. & KOBAYASHI, T. 2013: Mantle wedge infiltrated with saline fluids from dehydration and decarbonation of subducting slab. — *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 110/24, 9663–9668. https://doi.org/10.1073/pnas.1302040110
- Ko, B. & JUNG, H. 2015: Crystal preferred orientation of an amphibole experimentally deformed by simple shear. Nature Communications 6, 6586. https://doi.org/10.1038/ncomms7586
- KONZETT, J., KRENN, K., RUBATTO, D., HAUZENBERGER, C. & STALDER, R. 2014: The formation of saline mantle fluids by open-system crystallization of hydrous silicate-rich vein assemblages – Evidence from fluid inclusions and their host phases in MARID xenoliths from the central Kaapvaal Craton, South Africa. — Geochimica et Cosmochimica Acta 147, 1–25. https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.10.015
- KRÖLL, A. 1988: Prätertiärer Untergrund des Steirischen Beckens und der Südburgenländischen Schwelle 1: 200.000. Verlag der Geologischen Bundesanstalt, Wien.
- KURAT, G. 1971: Granat-Spinell-Websterit und Lherzolith aus dem Basalttuff von Kapfenstein, Steiermark. Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen 16/4, 192–214. https://doi.org/10.1007/BF01081149
- KURAT, G., EMBEY-ISZTIN, A., KRACHER, A. & SCHARBERT, H. G. 1991: The Upper Mantle beneath Kapfenstein and the Transdanubian Volcanic Region, E Austria and W Hungary — a Comparison. — *Mineralogy and Petrology* 44/1–2, 21–38. https://doi.org/10.1007/ BF01167098
- LIPPITSCH, R. 2003: Upper mantle structure beneath the Alpine orogen from high-resolution teleseismic tomography. Journal of Geophysical Research 108/B8. https://doi.org/10.1029/2002JB002016
- MCINNES, B. I. A., GREGOIRE, M., BINNS, R. A., HERZIG, P. M. & HANNINGTON, M. D. 2001: Hydrous metasomatism of oceanic sub-arc mantle, Lihir, Papua New Guinea: petrology and geochemistry of fluid-metasomatised mantle wedge xenoliths. — *Earth and Planetary Science Letters* 188/1, 169–183. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00306-5
- MERCIER, J. C. C. & NICOLAS, A. 1975: Textures and fabrics of upper mantle peridotites as illustrated by xenoliths from basalts. Journal of Petrology 16, 454–487. https://doi.org/10.1093/petrology/16.1.454
- MITTERBAUER, U., BEHM, M., BRÜCKL, E., LIPPITSCH, R., GUTERCH, A., KELLER, G. R., KOSLOVSKAYA, E., RUMPFHUBER, E.-M. & ŠUMANOVAC, F. 2011: Shape and origin of the East-Alpine slab constrained by the ALPASS teleseismic model. — *Tectonophysics* 510/1, 195–206. https://doi.org/10.1016/j.tecto.2011.07.001
- MOINE, B. N., GRÉGOIRE, M., O'REILLY, S. Y., SHEPPARD, S. M. F. & COTTIN, J. Y. 2001: High Field Strength Element Fractionation in the Upper Mantle: Evidence from Amphibole-Rich Composite Mantle Xenoliths from the Kerguelen Islands (Indian Ocean). — Journal of Petrology 42/11, 2145–2167. https://doi.org/10.1093/petrology/42.11.2145
- NEAL, C. R. 1988: The Origin and Composition of Metasomatic Fluids and Amphiboles beneath Malaita, Solomon Islands. *Journal of Petrology* 29/1, 149–179. https://doi.org/10.1093/petrology/29.1.149
- PARK, M., BERKESI, M., JUNG, H. & KIL, Y. 2017: Fluid infiltration in the lithospheric mantle beneath the Rio Grande Rift, USA: a fluidinclusion study. — *European Journal of Mineralogy* 29/5, 807–819. https://doi.org/10.1127/ejm/2017/0029-2658
- PÉCSKAY, Z., LEXA, J., SZAKÁCS, A., SEGHEDI, I., BALOGH, K., KONEČNY, V., ZELENKA, T., KOVAC, M., PÓKA, T., FÜLÖP, A., MÁRTON, E., PANAIOTU, C. & CVETKOVIČ, V. 2006: Geochronology of Neogene magmatism in the Carpathian are and intra-Carpathian area. — *Geologica Carpathica* 57, 511–530.
- QORBANI, E., BIANCHI, I. & BOKELMANN, G. 2015: Slab detachment under the Eastern Alps seen by seismic anisotropy. *Earth and Planetary Science Letters* **409**, 96–108. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.10.049
- RICHTER, W. 1971: Ariégite, spinell-peridotite und phlogopit-klinopyroxenite aus dem Tuff von Tobaj im Südlichen Burgenland. Mineralogy and Petrology 16/4, 227–251. https://doi.org/10.1007/BF01081151
- ROEDDER, E. 1965: Liquid CO<sub>2</sub> inclusions in olivine-bearing nodules and phenocrysts from basalts. American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials **50/10**, 1746–1782.

ROEDDER, E. 1984: Fluid inclusions. — Mineral. Soc. Amer. 643 p.

- SACHSENHOFER, R. F., LANKREIJER, A., CLOETINGH, S. & EBNER, F. 1997: Subsidence analysis and quantitative basin modelling in the Styrian Basin (Pannonian Basin System, Austria). — *Tectonophysics* 272/2–4, 175–196. https://doi.org/10.1016/S0040–195(96) 00257-0
- SCAMBELLURI, M. & PHILIPPOT, P. 2001: Deep fluids in subduction zones. Lithos 55/1, 213–227. https://doi.org/10.1016/S0024-4937(00)00046-3
- SCHIANO, P., CLOCCHIATTI, R., SHIMIZU, N., MAURY, R. C., JOCHUM, K. P. & HOFMANN, A. W. 1995: Hydrous, silica-rich melts in the subarc mantle and their relationship with erupted arc lavas. — *Nature* 377, 595. https://doi.org/10.1038/377595a0
- SCHMID, S. M., SCHARF, A., HANDY, M. R. & ROSENBERG, C. L. 2013: The Tauern Window (Eastern Alps, Austria): a new tectonic map, with cross-sections and a tectonometamorphic synthesis. — Swiss Journal of Geosciences 106/1, 1–32. https://doi.org/10.1007/ s00015-013-0123-y
- SCHUBERT, F., KÓTHAY, K., DÉGI, J., M. TÓTH, T., BALI, E., SZABÓ, C., BENKÓ, Z. & ZAJACZ, Z. 2007: A szakirodalomban használt fluidumés olvadék zárványokkal kapcsolatos kifejezések és szimbólumok szótára. — Földtani Közlöny 138/3, 257–278.

SIGMUND, A. 1899: XIV. Die Basalte der Steiermark. — Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen 18/5, 377–407.

- SEGHEDI, I., DOWNES, H., SZAKÁCS, A., MASON, P. R. D., THIRLWALL, M. F., ROSU, E., PÉCSKAY, Z., MÁRTON, E. & PANAIOTU, C. 2004: Neogene–Quaternary magmatism and geodynamics in the Carpathian–Pannonian region: a synthesis. — *Lithos* 72/3–4, 117–146. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2003.08.006
- SHMULOVICH, K., SHMONOV, V., MAZUR, V. & KALINICHEV, A. 1980: PVT and activity concentration relations in the H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system (homogeneous solutions). — *Geochemistry International* 17/6, 123–139.
- SPAN, R. & WAGNER, W. 1996: A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa. — *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 25/6, 1509–1596. https://doi.org/ 10.1063/1.555991
- SZABÓ, Cs., HARANGI, Sz. & CSONTOS, L. 1992: Review of Neogene and Quaternary volcanism of the Carpathian-Pannonian region. *Tectonophysics* 208/1–3, 243–256. https://doi.org/10.1016/0040–1951(92)90347-9
- SZABÓ, CS., FALUS, G., ZAJACZ, Z., KOVÁCS, I. & BALI, E. 2004: Composition and evolution of lithosphere beneath the Carpathian– Pannonian Region: a review. — *Tectonophysics* 393/1–4, 119–137. https://doi.org/10.1016/j.tecto.2004.07.031
- SZABÓ, CS., HIDAS, K., BALI, E., ZAJACZ, Z., KOVÁCS, I., YANG, K., GUZMICS, T. & TÖRÖK, K. 2009: Melt–wall rock interaction in the mantle shown by silicate melt inclusions in peridotite xenoliths from the central Pannonian Basin (western Hungary). — *Island Arc* 18/2, 375–400. https://doi.org/10.1111/j.1440–1738.2009.00672.x
- TACCHETTO, T., BARTOLI, O., CESARE, B., BERKESI, M., ARADI, L. E., DUMOND, G. & SZABÓ, CS. 2018: Multiphase inclusions in peritectic garnet from granulites of the Athabasca granulite terrane (Canada): Evidence of carbon recycling during Neoarchean crustal melting. — Chemical Geology (in press), https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.05.043
- TÖRÖK, K., BALI, E., SZABÓ, C. & SZAKÁL, J. A. 2003: Sr-barite droplets associated with sulfide blebs in clinopyroxene megacrysts from basaltic tuff (Szentbékkálla, western Hungary). — *Lithos* 66/3, 275–289. https://doi.org/10.1016/S0024-4937(02)00223-2
- VAN DEN KERKHOF, A. M. 1988: *The system CO*<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> in fluid inclusions: theoretical modelling and geological applications. PhD értekezés, Amsterdam Free University, pp 123 p.
- VAN DEN KERKHOF, A. M. & HEIN, U. F. 2001: Fluid inclusion petrography. Lithos 55, 27–47. https://doi.org/10.1016/S0024-4937(00)00037-2
- VITI, C. & FREZZOTTI, M.-L. 2001: Transmission electron microscopy applied to fluid inclusion investigations. *Lithos* 55/1, 125–138. https://doi.org/10.1016/S0024-4937(00)00042-6

WINKLER-HERMADEN, A. 1957: Geologisches Kräftespiel und Landformung. — Springer Verlag, Wien, 363 p.

- YAMAMOTO, J., OTSUKA, K., OHFUJI, H., ISHIBASHI, H., HIRANO, N. & KAGI, H. 2011: Retentivity of CO<sub>2</sub> in fluid inclusions in mantle minerals. — *European Journal of Mineralogy* 23/5, 805–815. https://doi.org/10.1127/0935-1221/2011/0023-2150
- ZANETTI, A. 1995: Trace element composition and crystal-chemistry of mantle amphiboles from the Pannonian and Eastern Transylvanian Basins: Implications for enrichment events in the lithospheric mantle. *Acta Vulcanologica* **7**, 265–276.
- ZANETTI, A., VANNUCCI, R., BOTTAZZI, P., OBERTI, R. & OTTOLINI, L. 1996: Infiltration metasomatism at Lherz as monitored by systematic ion-microprobe investigations close to a hornblendite vein. — *Chemical Geology* 134/1, 113–133. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(96)00080–0

Kézirat beérkezett: 2018. 12. 18.