

## Foitit-magneziofoitit a rózsza-hegyi ércesedésből, avagy a nagybörzsönyi turmalin újraj vizsgálata

FEHÉR Béla

Herman Ottó Múzeum, Ásványtár  
 3525 Miskolc, Kossuth u. 13.  
 E-mail: feherbela@upcmail.hu

### *Foite-magnesio-foitite from the Rózsa Hill ore mineralization, or re-investigation of the tourmaline from Nagybörzsöny, Börzsöny Mts, Hungary*

#### Abstract

The presence of tourmaline at the Nagybörzsöny ore mineralization (Börzsöny Mts, Hungary) has been known for 60 years. On the northern part of the Rózsa Hill, in the vicinity of the so called Rózsa Mine, the tourmaline forms acicular crystals up to 1 mm in length; furthermore, it is also present as acicular-radial and felt-like clusters in the cavities of a strongly silicified rock, and it can appear as inclusions in the subsequently formed minerals (quartz, calcite, siderite, pyrrhotite, sphalerite). Because of the former wet chemical analysis, the Nagybörzsöny tourmaline was referred to dravite in the literature. According to the new electron-microprobe analyses, the tourmaline is zoned and represents the foitite (core) and magnesio-foitite (rim) mineral species. The compositions of Nagybörzsöny tourmaline, measured at the highest concentrations of iron and magnesium, are the following (based on 31 anions):  $(\text{[}_{0.63}\text{Na}_{0.29}\text{Ca}_{0.08}\text{]}\Sigma=1.00 \text{Fe}^{2+}_{1.26}\text{Mg}_{0.89}\text{Al}_{0.79})\Sigma=2.94 \text{Al}_{6.00}(\text{Si}_{5.88}\text{Al}_{0.12})\Sigma=6.00 \text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_{4.00}$ , and  $(\text{[}_{0.45}\text{Na}_{0.37}\text{Ca}_{0.18}\text{]}\Sigma=1.00 (\text{Mg}_{1.55}\text{Fe}^{2+}_{0.48}\text{Al}_{0.83}\text{Ti}_{0.01})\Sigma=2.87 \text{Al}_{6.00}(\text{Si}_{5.67}\text{Al}_{0.33})\Sigma=6.00 \text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_{4.00}$ . Lattice parameters, calculated from the X-ray powder-diffraction data, are:  $a = 15.901(6) \text{ \AA}$ ;  $c = 7.190(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 1574(1) \text{ \AA}^3$ . The tourmaline precipitated from hydrothermal solution, the temperature of which could be above 260 °C. The chemistry of the tourmaline was determined mainly by the composition of the hydrothermal fluid; in this respect the composition of the host rock, as well as the prevailing conditions of temperature and pressure, could only be secondary. Chemical zoning of the crystals is primarily due to the Fe ↔ Mg substitution. This substitution is interpreted as a record of the mixing of Fe-rich hydrothermal fluid and Mg- and Ca-rich descending waters. The acicular habit of the tourmaline crystals can be linked to crystal-chemical reasons, since the high Al-content and the relatively low (Fe+Mg)-content facilitated the rapid growth of the crystals in the direction of the c-axis.

*Keywords: foitite, magnesio-foitite, tourmaline, electron-microprobe analyses, X-ray powder diffraction, Nagybörzsöny, Hungary*

#### Összefoglalás

Turmalin jelenléte a nagybörzsönyi ércesedésben már 60 éve ismert. A Rózsa-hegy É-i felén, az ún. rózsabányai ércesedés területén erősen kovásodott kőzet üregeiben, illetve később képződött ásványok (kvarc, kalcit, sziderit, pirrotin, szfalerit) zárvényaiként általában 1 mm-nél rövidebb, színtelen, tús kristályokat, tús-sugaras, vagy nemezserű halmazokat alkot. A korábban készült nedveskémiai elemzés alapján a szakirodalomba dravitként bekerült turmalin az újabb elektron-mikroszondás vizsgálatok alapján zónás, és a foitit-magneziofoitit ásványfajokat képviseli. A vasban és magnéziumban legdúsabb elemzési pontokon mért összetétel (31 anionra számolva):  $(\text{[}_{0.63}\text{Na}_{0.29}\text{Ca}_{0.08}\text{]}\Sigma=1.00 \text{Fe}^{2+}_{1.26}\text{Mg}_{0.89}\text{Al}_{0.79})\Sigma=2.94 \text{Al}_{6.00}(\text{Si}_{5.88}\text{Al}_{0.12})\Sigma=6.00 \text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_{4.00}$ , and  $(\text{[}_{0.45}\text{Na}_{0.37}\text{Ca}_{0.18}\text{]}\Sigma=1.00 (\text{Mg}_{1.55}\text{Fe}^{2+}_{0.48}\text{Al}_{0.83}\text{Ti}_{0.01})\Sigma=2.87 \text{Al}_{6.00}(\text{Si}_{5.67}\text{Al}_{0.33})\Sigma=6.00 \text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_{4.00}$ . A röntgen-pordiffrakciós felvételből számított rácsállandók:  $a = 15.901(6) \text{ \AA}$ ;  $c = 7.190(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 1574(1) \text{ \AA}^3$ . A turmalin hidrotermás oldatból vált ki, melynek hőmérséklete 260 °C fölött lehetett. A képződő turmalin kémiáját elsősorban a hidrotermás oldat összetétele határozta meg, ebben a tekintetben a mellékkőzetek összetétele, illetve az uralkodó hőmérséklet- és nyomásviszonyok csak másodrangúak voltak. A kristályokon megfigyelhető kémiai zónáság elsősorban a Fe ↔ Mg helyettesítésből ered. A zónáság oka az lehet, hogy a Fe-gazdag hidrotermás oldatok összetételét a Mg-ban és Ca-ban gazdagabb leszivárgó vizek megváltoztatták. A turmalin tús habitusa kristálykémiai okokra vezethető vissza, ugyanis a magas Al-tartalom és a viszonylag alacsony Fe+Mg-tartalom a c-tengely irányában való gyors növekedését segítette elő.

*Tárgyszavak: foitit, magneziofoitit, turmalin, elektron-mikroszondás elemzések, röntgen-pordiffrakció, Nagybörzsöny*

## Bevezetés

Az egykori nagybörzsönyi ércbányászat több évszázados múltra tekint vissza (NAGY 1984). Az ércesedés központi részét a Rózsá-hegy alkotja. Ezen a területen két különböző típusú ércesedést ismerünk, az egyik az É-i vagy rózsabányai terület, ahol „tömzsös”, impregnációs arzénopirités-pirrotinos ércesedés, a másik a D-i vagy fagyosasszonybányai és királyréti terület, ahol teléres kifejlődésű galenites-szfalerites ércesedés zajlott le (NAGY 1978). Az északi, rózsabányai ércesedést kísérő turmalinosodás 1957 óta ismert (ERDÉLYI et al. 1957, KOCH 1957).

A nagybörzsönyi turmalinról KOCH (1957) közölt részletesebb leírást. Megadta a turmalin megjelenési módját, törésmutatóit és egy kémiai elemzést is közölt. Ez utóbbi alapján a későbbi szakirodalomba (SZAKÁLL et al. 2005, 2012) ez a turmalin — lévén, hogy az Mg mennyisége kissé meghaladta a vasét — drávitként került be.

A turmalin-szuper csoport ásványainak hivatalos, a Nemzetközi Ásványtani Társaság által is elfogadott nevezéknevet 2011-ben publikálták (HENRY et al. 2011). Ebben a szuper csoportot 18 turmalinfaj alkotta, mely az azóta eltelt időszakban jó néhány új taggal bővült. Dolgozatunk célja, hogy új kémiai elemzések alapján a nagybörzsönyi turmalin

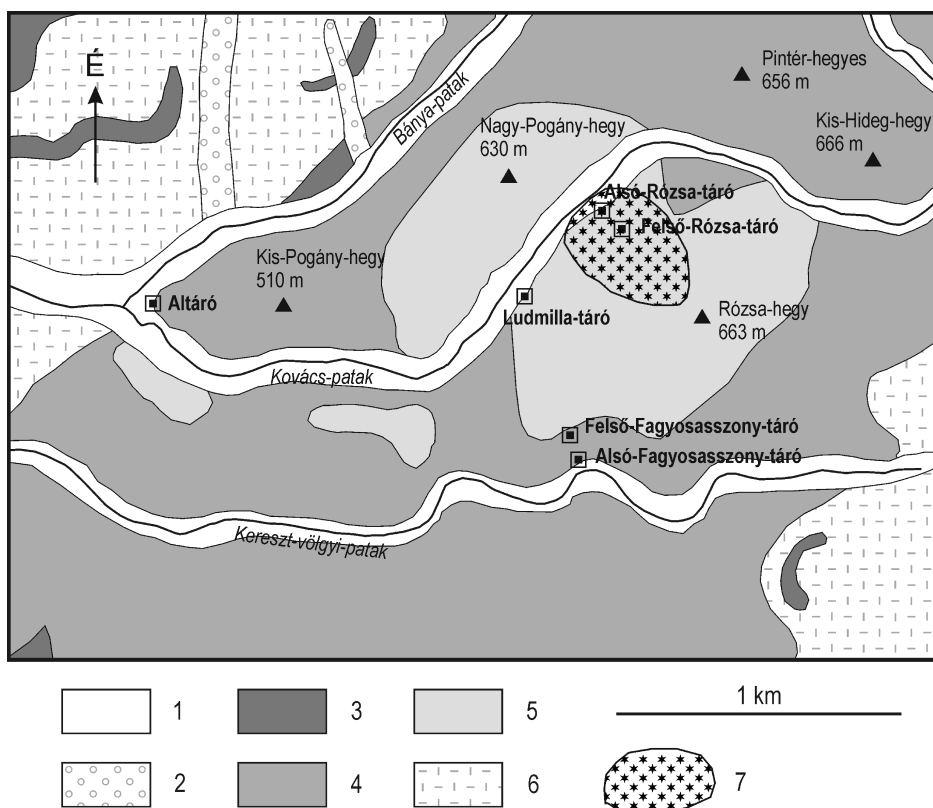
kristálykémiai viszonyait feltárjuk és fajbesorolását — a fent említett nevezékneveknek megfelelően — elvégezzük. Emellett a kémiai vizsgálatokból jó néhány következtetést levonunk a turmalin morfológiáját, illetve képződési körülményeit illetően.

## Földtani felépítés és ércesedés

A nagybörzsönyi Rózsá-hegyet és környékét a badeni vulkanizmushoz kapcsolódó kőzetek építik fel (1. ábra). A vulkáni aktivitás két fázisban zajlott le a Börzsönyben és mindkettő rövid ideig tartott (a teljes vulkáni aktivitás időtartama 400–700 ezer év lehetett) (KORPÁS & LANG 1993). Az első fázis (alsó vulkáni egység, Nagyvölgyi Dácittufa Formáció) 2–10 km átmérőjű, egyedi vulkáni kúpokként fejlődött ki. Ezt a fázist explozív aktivitás jellemzi. Gyakoriak a kőzettelések és a sekély mélységű intruzív testek, míg a lávafolyások meglehetősen ritkák. Az explozív vulkanizmus termékei a durva- vagy finomszemcsés piroklasztitok és piroklasztitárak, valamint a hozzájuk kapcsolódó epiklasztitok. Ezek a telepek és a freatomagmás erupciókból származó lávafolyások gyorsan és majdnem teljesen kitöltötték a medencét, melynek eredménye egy

vastag, andezitből és dácitból álló, sztrатовulkáni komplexum lett. A szubvulkáni intrúziók főleg a korai vulkáni aktivitás végén jelentek meg. A K/Ar adatok alapján az alsó andezit-dácit sztrатовulkáni komplexum kora 10–20 millió év. A legtöbb koradat 14 és 15 millió év közé esik, az átlagos kor  $15,2 \pm 0,8$  millió év (KORPÁS & LANG 1993).

A második fázist (felső vulkáni egység, Magasbörzsönyi Andezit Formáció) egy kb. 10–12 km átmérőjű és kb. 1200 m magas, nagy sztrатовulkáni szerkezet (a Magas-Börzsöny kúp) reprezentálja. A szárazföldi vulkanitok andezites összetételűek és durva piroklasztitokból állnak, melyek 5–7 közbe-települt lávafolyást tartalmaznak. A sztrатовulkáni komplexum maximális vastagsága 450 m. Hornblende-tartalmú, leukokrata andezittelérek képviselik a vulkáni aktivitás végső termékeit, melyek átszelik a sztrатовulkáni komplexumot. A felső



1. ábra. A nagybörzsönyi Rózsá-hegy és környékének földtani térképe (BUDAI & SIKHEGYI 2005 alapján).

Jelmagyarázat: 1 – holocén folyóvízi üledék, 2 – felső-pleisztocén-holocén proluviális-deluviális üledék, 3 – Magasbörzsönyi Andezit Formáció (láva, badeni), 4 – Nagyvölgyi Dácittufa Formáció (badeni), 5 – az előző formációba tartozó Nagykoppányi Andezit Tagozat, 6 – Dobogókői Andezit Formáció (badeni), 7 – a turmalinosodás feltételezett kiterjedése

Figure 1. Geological map of the Rózsá Hill (Nagybörzsöny) and its surroundings (after BUDAI & SIKHEGYI 2005).

Legend: 1 – Holocene fluvial sediments, 2 – Upper Pleistocene to Holocene proluvial-deluvial sediments, 3 – Magasbörzsönyi Andesite Formation (lava, Badenian), 4 – Nagyvölgy Dacite Tuff Formation (Badenian), 5 – Nagykoppány Andesite Member of the previous formation, 6 – Dobogókői Andesite Formation (Badenian), 7 – presumed spreading of the tourmalinization

andezites sztratovulkáni komplexum kora 13–15 millió év, átlagosan  $14,2 \pm 0,9$  millió év (KORPÁS & LANG 1993).

A hidrotermás ásványosodás és átalakulás egy viszonylag korlátozott, kb. 15 km<sup>2</sup>-es területre terjed ki a Börzsöny központi részében, és a korai vulkáni fázishoz kötődik. A hidrotermás átalakulás során a felszín közelében egy agyagos zóna fejlődött ki, lokálisan Au-tartalmú polimetallikus, szulfidos ércesedéssel (Cu, Pb, Zn ± Ag) telérekben és érhalózatokban. Ez a zóna laterálisan és a mélység felé átmegegy a tömeges szulfidokkal és hintett Cu-ércesedéssel jellemezhető propilites zónába. A fémkoncentráció mindkét zónában nagyon alacsony (KORPÁS & LANG 1993).

A nagybörzsönyi érces területet PANTÓ & MIKÓ (1964) négy részre osztotta: 1. Rózsabánya ércesedése, 2. Fagyosasszonybánya ércesedése, 3. Bányapusztai ércesedés és 4. Kurucpataki ércesedés. Közülük az első kettő található a Rózsá-hegyen; a rózsabányai ércesedést a Felső- és Alsó-Rózsá-táró, a Rózsá-akna, valamint az Altáró, míg a fagyosasszonybányai ércesedést a Felső- és Alsó-Fagyosasszonytáró tárja fel (lásd az 1. ábrát). A turmalinosodás a rózsabányai ércesedést kíséri.

A nagybörzsönyi ércesedés genetikájával számos kutató foglalkozott (pl. PANTÓ & MIKÓ 1964; NAGY 1978, 1983; VETŐNÉ ÁKOS 1982; CSILLAGNÉ TEPLÁNSZKY et al. 1983; KORPÁS 1998). A Rózsá-hegyen az érces zónák egy 1200 m hosszú és 200 m széles, ÉÉK-i irányú, bontott övben helyezkednek el. Az ércesedést három szakaszra szokás osztani, melyekhez a mellékközetekben hidrotermás elbontódási folyamatok is társulnak. Legalul (tszf. 100 m-es magasság alatt) található a korai, porfíros rézércesedés, melyet a mellékközet propilitesedése és káliföldpátosodása kíséri. Fő ércásványai a pirrotin és a kalkopirit, de megjelenik a pirit, a magnetit és a szfalerit is. Fő kísérő ásványai a klorit, a kvarc és a kalcit, illetve a jellegzetes másodlagos biotit. VETŐNÉ ÁKOS (1982) fluidumzárványvizsgálatai alapján a rézérces paragenézis képződési hőmérséklete 260–360 °C lehetett. Felfelé haladva a propilites zónából egy átmeneti propilites-argillites öv fejlődik ki, polimetallikus ércesedéssel. Fő közetelváltozási jelenség az illitesedés és a karbonátosodás. Vastagsága a rózsá-hegyi területen kb. 100 m, képződésének valószínűsített hőmérséklettartománya 160–260 °C. Fő ércásványai a pirit, pirrotin, szfalerit, galenit, kalkopirit, arzenopirit és markazit, míg a gyakori kísérőásványok a kalcit, klorit, illit és kvarc. A felső zóna tisztán agyagásványos-karbonátos-pirités kifejlődés, polimetallikus (rózsabányai és fagyosasszonybányai) ércesedéssel kísérve. Vastagsága 200–400 m közötti, képződésének hőmérséklete 160 °C alatti. Ércásványai a pirit, galenit, szfalerit, kalkopirit, markazit és arzenopirit (VETŐNÉ ÁKOS, 1982; CSILLAGNÉ TEPLÁNSZKY et al. 1983). A homogenizációs hőmérséklet-intervallumok valószínűsítik, hogy a hőmérséklet-csökkenés függvényében folyamatos ércesedésről van szó. A zárványokat tartalmazó kalcit- és kvarckristályok, valamint a velük előforduló ércásványok keletkezésekor csak hidrosztatikus nyomással kell számolnunk, amely 10 MPa alatti érték (VETŐNÉ ÁKOS 1982).

## A nagybörzsönyi turmalin és egyes kísérői

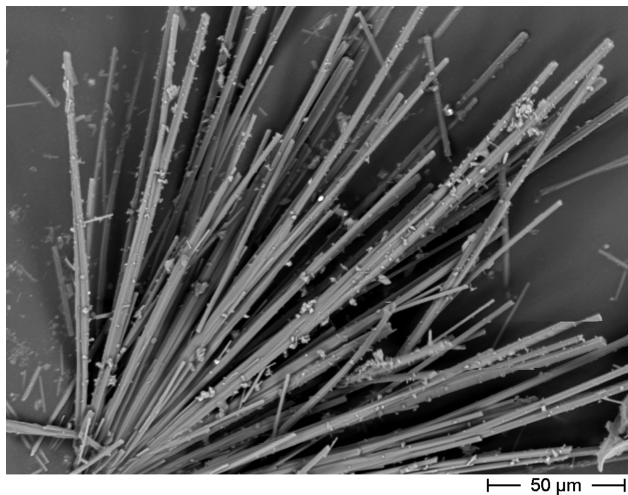
A rózsabányai ércesedést kísérő turmalin első leírását KOCH (1957) adta. Az Alsó-Rózsá-táróban, illetve annak meddőhányóján gyűjtött anyagból határozta meg az ásványt. A leírásában szereplő tús kristályok hosszúsága rendszerint csak 0,1 mm-es, de 1 mm-nél mindig kisebb. A turmalin nagyon finom szálai zárványként jelennek meg a kvarcban, kalcitban, sziderit-romboéderekben, de még az ércásványokban (pirrotin, szfalerit) is. A kristályok trigonális vagy ditrigonális keresztmetszetet mutatnak. A tűk egyedül, vagy sugaras csoportokba rendeződve (ún. turmalinnapok) jelennek meg, máskor a szálak véletlenszerű orientációban, nemezszerű halmazokként figyelhetők meg. KOCH (1957) leírása szerint az apró szálak színtelenek, míg a kicsi tűk csekély zöldes árnyalatot mutatnak. Immerziós módszerrel mért törésmutatóik:  $\omega = 1,65$  és  $\epsilon = 1,63$ .

A nagybörzsönyi turmalinos mintáról már KOCH (1957) is közölt kémiai elemzést. Mint írta, a szulfidos szennyeződések (főleg pirit és arzenopirit) levonása után a maradék szilikátos rész 100%-ra átszámolt összetétele tömegszázalékban a következő: SiO<sub>2</sub> 36,22; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11,24; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 34,24; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5,89; FeO 1,97; MgO 4,21; CaO 0,66; MnO 0,01; Na<sub>2</sub>O 0,62; K<sub>2</sub>O 1,17; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,26; F 1,10; H<sub>2</sub>O 2,41; összesen 100,00%, ahol a B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a különbségből lett számolva. Az elemzésből, főleg a turmalinoknál szokatlanul magas K<sub>2</sub>O-tartalomról is látszik, hogy a mintában a szulfidok mellett más szennyező anyag, feltehetően a turmalinnal szoros együttest alkotó illit is jelen volt. Így a fenti összetétel még mindig egy keverékre vonatkozik, s talán emiatt nem számolt szerkezeti képletet az elemzési eredményből a szerző. Ugyanakkor a „Magyarország ásványai” című könyvben KOCH (1966) a fenti elemzést úgy vezeti be, hogy „a kalcitból igen híg sósavval kioldott és a mikroszkópi méretű szulfidos kísérőktől gondosan megtisztított turmalin elemzésének eredménye”. Vagyis kizárólag a turmalin elemzési eredményének tekintette az adatsort, képletet azonban itt sem adott meg rá. Ha a B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- és H<sub>2</sub>O-tartalomra nem a KOCH (1957) által megadott értékeket használjuk, hanem a sztöchiometriából számított értékeket helyettesítjük be (azaz B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 10,61%, H<sub>2</sub>O = 3,14%), akkor a fenti elemzésből a következő képletet írhatjuk fel:

$$(\text{K}_{0,44}\text{Na}_{0,24}\text{Ca}_{0,12})_{\Sigma=1,00}(\text{Mg}_{1,03}\text{Fe}^{3+}_{0,73}\text{Al}_{0,54}\text{Fe}^{2+}_{0,27})_{\Sigma=2,57}\text{Al}_{6,00}(\text{Si}_{5,93}\text{Al}_{0,07})_{\Sigma=6,00}\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3[\text{F}_{0,57}(\text{OH})_{0,43}]_{\Sigma=1,00}$$

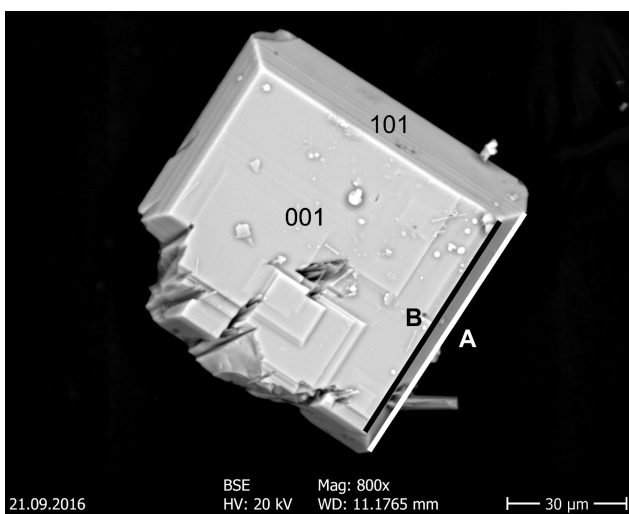
ERDÉLYI et al. (1957) a nagybörzsönyi ércesedés agyagásványáról és néhány kísérőásványáról szóló írásukban szintén foglalkoztak a turmalinnal. Szerintük a turmalin nagyító alatt finom, selymes fényű, hajlékony szálakból álló, vattára emlékeztető tömeg, mely nehezen választható külön a kísérőásványoktól, melyek főleg kvarc, kalcit, pirit, arzenopirit, galenit és szfalerit. A turmalin többnyire az érc üregeiben fenn-növe, vattaszerű csomókban képződött. Finom szálai azonban megtalálhatók a „hidromuskovit” (értsd illit) pikkelyei között, az ércásványokban és kvarckristályokban zárványként, vagy üregekben finom, selymes fényű tűkből álló kitöltés alakjában is.

Későbbi gyűjtések során turmalin jött még elő a Felső-Rózsá-táró és az Altáró anyagából is. Tanulmányomban az Alsó-Rózsá-táróból előkerült, teljesen átkovárodott kőzet üregeiben lévő, fehér, fenn-nőtt, szálas kristályokról (2. ábra) készült vizsgálati eredményeket ismertetem.



2. ábra. A nagybörzsönyi turmalin pásztázó-elektronmikroszkópos felvétele  
Figure 2. SEM image of tourmaline from Nagybörzsöny

A rózsá-hegyi ércesedés ásványait SZAKÁLL et al. (2012) mutatták be részletesen, így ennek ismertetésétől most eltekintek. Ehelyütt csak a  $TiO_2$ -módosulatok jelenlétére kívánom felhívni a figyelmet. Rutilról már ERDÉLYI et al. (1957) is említést tettek; ők fehér, selymes fényű, tús kristályokként írták le, melyek a „hidromuskovitot” (illit) szövik át turmalinnal és apatittal együtt. Ilyen megjelenésével mi magunk nem találkoztunk. Az általunk megfigyelt rutil fekete, gyémántfényű, izometrikus vagy zömök oszlopos, 40–80 µm-es kristályokat alkot, melyek 0,1–0,4 mm-es halmazokká állnak össze szintelen, tús turmalinok kíséretében (SZAKÁLL et al. 2012). A másik, még nem publikált  $TiO_2$ -módosulat az anataz, mely legfeljebb 0,1 mm átmérőjű, szürkéskék, gyémántfényű, {001} szerinti táblás kristályokat alkot (3.



3. ábra. A nagybörzsönyi táblás anataz pásztázó-elektronmikroszkópos felvétele  
Figure 3. SEM image of tabular anatase from Nagybörzsöny

ábra), mindig turmalinszálakra növe. Mindkét  $TiO_2$ -módosulatot röntgen-pordiffrakciós vizsgálattal határoztuk meg.

### Alkalmazott vizsgálati módszerek és a vizsgált minták

A nagybörzsönyi turmalin kémiai összetételét JEOL JXA-8600 típusú elektron-mikroszondával határoztuk meg a Miskolci Egyetem Ásványtani-Földtani Intézetében. A műszert hullámhossz-diszperzív üzemmódban működtettük, 15 kV gyorsítófeszültség és 20 nA mintaáram mellett. Felhasznált standardok: kvarc (Si), korund (Al), ilmenit (Ti, Fe), Cr-augit (Ca), olivin (Mg),  $MnS_2$  (Mn), anortoklász (Na), mikroklin (K) és fluorit (F). Detektálási idő a csúcsokon 10 s, a háttéren 5 s. A nyalábátmérő 1 µm volt a turmalinszálak nagyon kis vastagsága miatt. A nyers intenzitás-adatokat PAP mátrixkorrekcióval korrigáltuk (POUCHOU & PICHOR 1985).

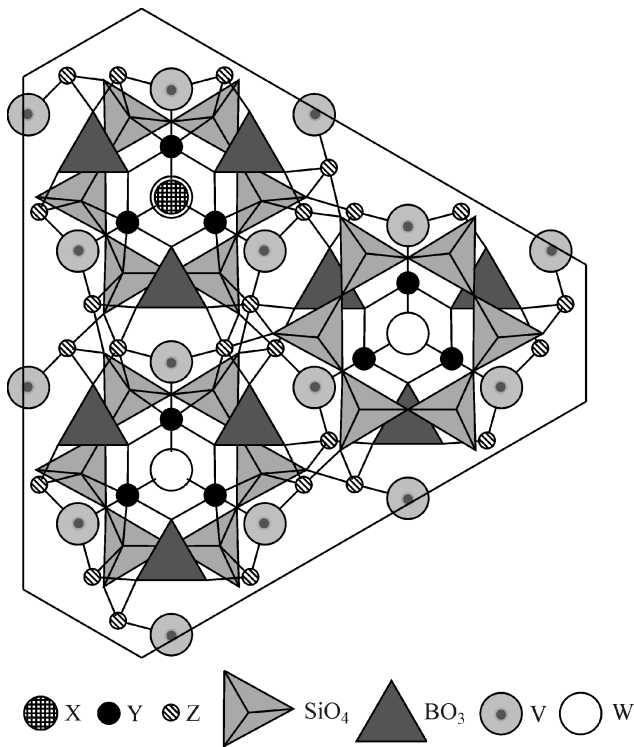
A kvarcos kőzet üregeiből kiproparált turmalinszálakról röntgen-diffrakciós felvételt is készítettünk. Mivel viszonylag kis mennyiségben lehetett tiszta anyagot nyerni és azok szálas kifejlődése miatt könnyen orientálódtak volna a hagyományos mintatartón, ezért 114,6 mm átmérőjű Gandolfi-kamerával készült a felvétel, melyet egy Siemens Kristalloflex 710 típusú röntgen-generátorra szereltünk fel. Mérési paraméterek:  $CuK\alpha$  sugárzás, Ni szűrő, 40 kV gyorsítófeszültség, 25 mA csőáram és 46 óra expozíciós idő. Standardként szintetikus szilíciumport (NIST SRM 640) használtunk, mely a pontos  $d$ -értékek számításához kellett, így tudtuk a filmzsugorodás által okozott hibát korrigálni. Mérés után a röntgenfilmet egy UMAX PowerLook 3000 típusú szkennelrel digitalizáltuk, majd a QSpecr szoftver segítségével (ZELENSKY et al. 2009) értékeltük ki. A mérési eredményekből a turmalin elemi cellájának paramétereit a UnitCell szoftverrel (HOLLAND & REDFERN 1997) számoltuk.

A vizsgált minták az Alsó-Rózsá-táró meddőhányójáról, egy 2005-ös gyűjtésből származnak.

### A turmalinok kristálykémiájáról és osztályozásáról röviden

A turmalinok trigonális rendszerben kristályosodó ( $R3m$  tércsoport), bór-tartalmú cikloszilikát ásványok, melyek általános szerkezeti képlete:  $XY_3Z_6T_6O_{18}(BO_3)_3V_3W$  (HENRY et al. 2011). A turmalinok fő szerkezeti elemei a szilíciummal betöltött, hattagú tetraédres gyűrűk ( $T_6O_{18}$ ), melyek apikális oxigénjei a kristály analóg pólusa ( $-c$ ) felé néznek (4. ábra). Az apikális oxigének magasságában, a tetraéderekkel váltakozva, a (0001) síkkal párhuzamosan kissé torzult, háromszöges  $BO_3$ -csoportok fekszenek. A tetraéderek planáris gyűrűit kétféle oktaéder ( $ZO_6$  és  $YO_6$ ) kapcsolja össze, melyek közös éllel brucit-típusú fragmentumokat formálnak. A  $ZO_6$  poliéder viszonylag kicsi és kissé torzult. Általában háromvegyértékű kationok dominanciája jellemzi, mint pl.  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  és  $V^{3+}$ , de jelentős mennyiségben két vegyértékű kationokat (Mg,  $Fe^{2+}$ ) is tartalmazhatnak. Az  $YO_6$  viszonylag szabályos oktaéder,





4. ábra. A turmalin kristályszerkezete a c-tengelyre merőleges metszetben. Készült az Atoms 6.1 szoftverrel, FOIT & ROSENBERG (1979) adatainak felhasználásával

Figure 4. Crystal structure of tourmaline perpendicular to c axis. Created by the Atoms 6.1 software using the structural data of FOIT & ROSENBERG (1979)

melyben az Y-pozíciót különböző vegyértékű kationok széles skálája betöltheti, leggyakrabban  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  és  $\text{Ti}^{4+}$ . Az X-pozíciót kilenc anion koordinálja egy trigonális antiprizma formájában, és a hatos szilikátyűrűk alkotta csatornában, a trigir mentén helyezkedik el. Ezt leggyakrabban Na és Ca tölti be, de bizonyos mértékig akár betöltetlen is maradhat (HENRY & DUTROW 1996).

A turmalin szerkezeti képletében 31 anion van. Az anionok a koordinációs poliéderek csúcsait foglalják el nyolc határozott pozícióban, melyeket az aszimmetrikus egységben O(1)-től O(8)-ig jelölnek. Az O(2) és az O(4)–O(8) anionpozíciókat kizárólag  $\text{O}^{2-}$  tölti be. Egy O(1) és három O(3) pozíció található a képlet egységben, melyeket egyes betöltésűek és a fenti szerkezeti képletben rendre W-vel és V-vel jelöltünk. Ezeket a helyeket alapvetően  $(\text{OH})^-$ , ritkább esetben  $\text{O}^{2-}$  foglalja el. Fluor egyedül a W-pozícióban lehet jelen (HENRY & DUTROW 1996).

A turmalin-szuper csoport ásványainak hivatalos, a Nemzetközi Ásványtani Társaság (International Mineralogical Association, IMA) által elfogadott nevezéktana 2011-ben jelent meg (HENRY et al. 2011). Eszerint az X-pozíció betöltöttsége alapján három csoportot lehet elkülöníteni: 1.) alkáli-csoport ( $X = \text{Na}$ , ritkábban K); 2.) kalciumos csoport ( $X = \text{Ca}$ ) és 3.) X-kationban hiányos csoport ( $X = []$ ), ahol [] betöltetlen kristályszerkezeti pozíciót jelöl. Ezzel párhuzamosan a domináns W anion alapján három sorozatot is megkülönböztetnek a szuper csoportban, neve-

zetesen: a) hidroxi-sorozat, ha  $\text{OH}^- + \text{F}^- > \text{O}^{2-}$  és  $\text{OH}^- > \text{F}^-$ ; b) fluor-sorozat, ha  $\text{OH}^- + \text{F}^- > \text{O}^{2-}$  és  $\text{F}^- > \text{OH}^-$ ; és c) oxo-sorozat, ha  $\text{O}^{2-} > \text{OH}^- + \text{F}^-$ . A csoportokon és sorozatokon belül az egyes ásványfajokat az Y- és Z-pozíciók domináns kationjai alapján különböztetik el. A nevezéktanban a T- és B-pozícióknak nincs szerepük, mivel az előbbi dominánsan mindig szilícium, míg az utóbbit bór tölti be.

A jelenleg több mint harminc ásványfajt számláló turmalin-szuper csoport tényleg két leggyakoribb tagja a korábban vasturmalinnak is nevezett sörl és a magnéziumturmalinnak nevezett drávit. Mindkét faj esetében a következő domináns ionok szerepelnek a képletben:  $X = \text{Na}$ ,  $Z = \text{Al}$ ,  $T = \text{Si}$ ,  $V = \text{W} = \text{OH}$ . A közöttük lévő különbség az Y-pozícióban van, melyet a sörlben  $\text{Fe}^{2+}$ , míg a drávitban Mg tölt be. E két turmalinfajból kiindulva és az  $[\text{AlNa}_1(\text{Fe}, \text{Mg})_1]$  cservektorokat alkalmazva jutunk el két X-kationban hiányos turmalinásványig, nevezetesen az  $[(\text{Fe}_2\text{Al})\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$  ideális összetételű foititig (MACDONALD et al. 1993) és az  $[(\text{Mg}_2\text{Al})\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$  ideális összetételű magneziofoititig (HAWTHORNE et al. 1999). A cikkünkben leírt turmalin kémiaiilag e négy ásvány által meghatározott összetételi mezőben helyezkedik el.

## A nagybörzsönyi turmalin kristálykémiaja

Valószínűleg az ásvány világos színe és a KOCH (1957) által közölt elemzésből kiolvasható Mg- és Fe-tartalom miatt ( $\text{Mg} > \text{Fe}$ ) egyes publikációkba (SZAKÁLL et al. 2005, 2012) a nagybörzsönyi turmalin drávitként vonult be. Abból a célból, hogy az ásvány kristálykémiaját meghatározzuk és fajszintű besorolását lehetővé tegyük, elektron-mikroszondás elemzéseket készítettünk az üregekben fenn-nőtt szá-lakként megjelenő turmalinról (I. táblázat).

Mivel az általunk használt elektron-mikroszondával nem tudjuk mérni a turmalinokban a fluornál könnyebb elemeket (hidrogén, lítium és bór), valamint a vas vegyértékállapotáról sem kapunk információt, ezért a képlet-számításnál a HENRY & DUTROW (1996) által leírt normalizációs eljárást alkalmaztuk. Először is azt feltételezzük, hogy a bór mennyisége 3 *apfu* (*apfu* = atoms per formula unit = atom per képlet egység), vagyis teljesen betölti a B-pozíciót, és e mennyiség felett további bór nem tartalmaz a minta. Második feltételezésünk, hogy az OH és a F együttes mennyisége 4 *apfu*, így a fluor-tartalom ismeretében a  $\text{H}_2\text{O}$ -tartalom számolható. Harmadszor azt feltételezzük, hogy a nagybörzsönyi turmalin nem tartalmaz lítiumot. Ezt azért tehetjük meg, mert megfigyelések szerint azokban a Mg-tartalmú turmalinokban, ahol  $\text{Mg} > \text{kb. } 0,02 \text{ apfu}$ , nincs lítium (HENRY & DUTROW 1996). Végetül azt feltételezzük, hogy az összes vas két vegyértékű állapotban van jelen a mintánkban.

A fenti normalizációs eljárással számolt  $\text{B}_2\text{O}_3$ - és  $\text{H}_2\text{O}$ -tartalmakat feltüntettük az I. táblázatban. Ezek után a 31 anionra számolt kationokat kellett elosztanunk a különböző kristályszerkezeti pozíciók között. A kation-elosztási procedúra a következő (lásd pl. HENRY et al. 2011): 1. az összes



## I. táblázat folyt.

Table I. cont.

	10	11	12	13	14	15	16	17	18
SiO <sub>2</sub>	36,48	36,00	36,76	36,23	36,47	36,00	35,15	35,54	34,78
TiO <sub>2</sub>	0,09	0,04	0,11	0,09	0,09	0,10	0,13	0,10	0,09
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	10,77	10,60	10,85	10,67	10,81	10,78	10,64	10,73	10,66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,83	35,95	37,20	36,28	36,95	36,96	36,56	37,43	37,26
MgO	4,64	4,77	4,76	4,92	5,15	5,70	6,35	5,85	6,38
CaO	0,49	0,48	0,50	0,60	0,60	0,79	1,01	0,99	1,05
MnO	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01
FeO**	6,50	6,06	5,91	5,62	5,56	4,98	3,92	3,63	3,52
Na <sub>2</sub> O	0,78	1,10	1,01	0,95	1,11	1,04	1,12	1,02	1,17
K <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub> O***	3,72	3,66	3,74	3,68	3,73	3,72	3,67	3,70	3,68
-O=F	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Σ</b>	<b>100,30</b>	<b>98,65</b>	<b>100,85</b>	<b>99,07</b>	<b>100,49</b>	<b>100,07</b>	<b>98,57</b>	<b>98,99</b>	<b>98,60</b>
Ionszámok 31 (O, OH, F) anionra / Ion numbers based on 31 (O, OH, F) anions									
Si	5,89	5,91	5,89	5,90	5,86	5,80	5,74	5,76	5,67
Al	0,11	0,09	0,11	0,10	0,14	0,20	0,26	0,24	0,33
<b>ΣT</b>	<b>6,00</b>	<b>6,00</b>	<b>6,00</b>	<b>6,00</b>	<b>6,00</b>	<b>6,00</b>	<b>6,00</b>	<b>6,00</b>	<b>6,00</b>
B	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
<b>ΣB</b>	<b>3,00</b>	<b>3,00</b>	<b>3,00</b>	<b>3,00</b>	<b>3,00</b>	<b>3,00</b>	<b>3,00</b>	<b>3,00</b>	<b>3,00</b>
Al	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
<b>ΣZ</b>	<b>6,00</b>	<b>6,00</b>	<b>6,00</b>	<b>6,00</b>	<b>6,00</b>	<b>6,00</b>	<b>6,00</b>	<b>6,00</b>	<b>6,00</b>
Ti	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
Al	0,89	0,85	0,91	0,87	0,86	0,82	0,78	0,91	0,83
Mg	1,12	1,17	1,14	1,20	1,23	1,37	1,55	1,41	1,55
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe <sup>2+</sup>	0,88	0,83	0,79	0,77	0,75	0,67	0,54	0,49	0,48
<b>ΣY</b>	<b>2,90</b>	<b>2,86</b>	<b>2,85</b>	<b>2,85</b>	<b>2,85</b>	<b>2,87</b>	<b>2,89</b>	<b>2,82</b>	<b>2,87</b>
Ca	0,09	0,08	0,09	0,11	0,10	0,14	0,18	0,17	0,18
Na	0,24	0,35	0,31	0,30	0,35	0,32	0,35	0,32	0,37
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,67	0,57	0,60	0,59	0,55	0,54	0,47	0,51	0,45
<b>ΣX</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>
OH	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
F	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>ΣV+W</b>	<b>4,00</b>	<b>4,00</b>	<b>4,00</b>	<b>4,00</b>	<b>4,00</b>	<b>4,00</b>	<b>4,00</b>	<b>4,00</b>	<b>4,00</b>

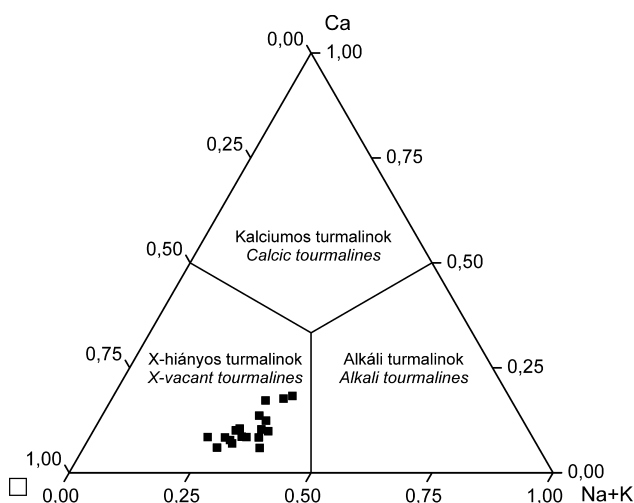
\* B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a sztöchiometrikus összetételből számolva: B = 3 apfu. / B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calculated from stoichiometry: B = 3 apfu.

\*\* Az összes vasat FeO-ként vettük figyelembe. / Total iron was regarded as FeO.

\*\*\* H<sub>2</sub>O a sztöchiometrikus összetételből számolva: OH + F = 4 apfu. / H<sub>2</sub>O calculated from stoichiometry: OH + F = 4 apfu.

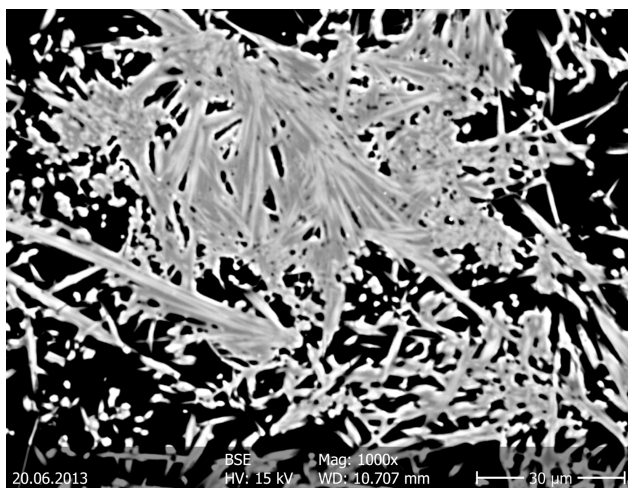
készült visszászórtelektron-képen (6. ábra) jól látható a turmalin kémiai zónássága. Ennek alapvető oka az Y-pozícióban lévő vas és magnézium változó arányú beépülése, azaz egymást történő helyettesítése (7. ábra). A visszászórtelektron-képből nem a legjobban vehető ki, de a turmalinszálak közepe vasban, míg szegélye magnéziumban gazdagabb. Az Y-pozícióba még elhanyagolható mennyiségű titán épül be, a mangán mennyisége a detektálási küszöb alatt van.

Meg kell jegyezzük, hogy az Y-pozíció betöltöttsége minden mérés esetén az ideális 3 apfu alatt maradt (2,82–2,94), vagyis 0,06–0,18 apfu közötti kationhiány mérhető. Ilyen esetben az egyik eljárás az, hogy az üres kationok helyét lítiummal töltjük be (lásd pl. HENRY et al. 2011). A nagybörzsönyi turmalin esetében azonban ezt semmi sem indokolja; egyrészt a magas Mg-tartalom teszi valószerűtlenné komolyabb mennyiségű Li beépülését (lásd előbb),



5. ábra. A nagybörzsönyi turmalin X-kation tartalma a fő turmalincsoportok háromszögdiagramjában ábrázolva

Figure 5. X-cation content of the Nagybörzsönyi tourmaline plotting in the ternary diagram of the primary tourmaline groups

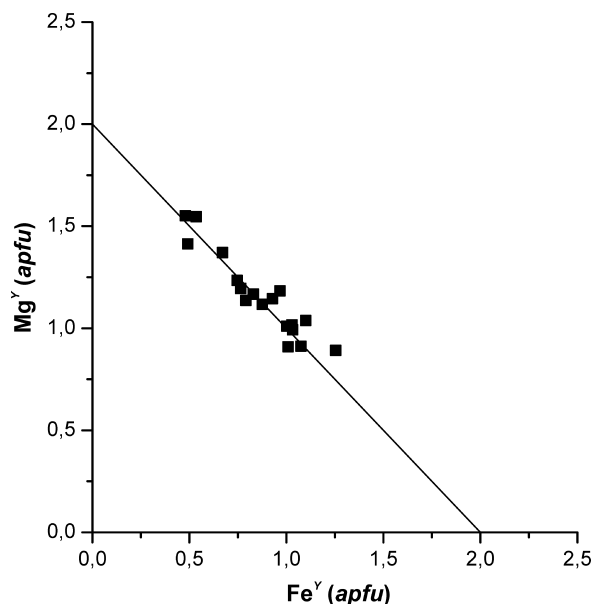


6. ábra. A nagybörzsönyi turmalin visszaszórtelektron-képe. Fehér: foitit, szürke: magneziofoitit, fekete: mügyanta

Figure 6. BSE image of tourmaline from Nagybörzsönyi. White: foitite, grey: magnesio-foitite, black: epoxy resin

másrészt pedig a rózsá-hegyi ércesedés geokémiai vizsgálata sem mutatott ki jelentősebb Li-dúsulást (NAGY 1971). Ugyanakkor ilyen mértékű kationhiány viszonylag gyakran előfordul más lelőhelyeken is (lásd pl. UHER et al. 2009). Az a kérdés még felvethető, hogy a képletszámítási procedúránál nem lenne-e szerencsésebb először az Y-pozíciót teljesen feltölteni alumíniummal, s ekkor a kationhiány a Z-pozícióra esne. BOSI (2010) kötésvegyérték-számításai alapján a turmalin szerkezetében az oktaéderes vakanciák az Y-pozíciót preferálják a Z-vel szemben, s ez indokolja, hogy a teljes betöltöttséget a Z-pozícióban feltételezzük.

Végezetül az is lehetséges, hogy az Y-ban nincs sem kationhiány, sem Li-beépülés, hanem a turmalinunk valamelyest oxidált, vagyis a V- és W-pozíciókban van némi  $O^{2-}$ -beépülés, azaz a képletszámításnál alkalmazott  $OH + F = 4$  apfu feltételezés nem állja meg a helyét. Ha ez így van, akkor a turmalin képletét nem célszerű 31 anionra normálnunk,



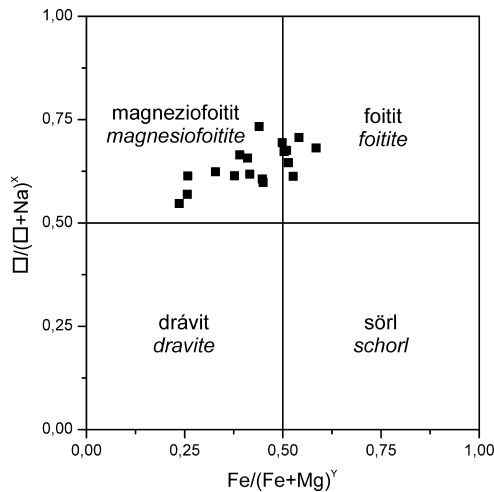
7. ábra. A nagybörzsönyi turmalinban lévő Mg-Fe helyettesítés diagramja. A folytonos vonal az ideális korrelációt mutatja  $(Mg + Fe)^Y = 2$  apfu esetére

Figure 7. Diagram of the Mg-Fe substitution in tourmaline from Nagybörzsönyi. Solid line is the ideal correlation for  $(Mg + Fe)^Y = 2$  apfu

hanem a  $T + Z + Y = 15$  kationra történő képletszámítás ad jobb eredményeket. A nagybörzsönyi turmalinra kiszámoltuk a képletet 15 kationra is, azonban az adatokat helytakarékosságból nem közöljük. A legnagyobb különbség természetesen az O-tartalomban volt a 31 anionra számolt képletekhez képest, ugyanis  $O^{V+W} = 0,44$  és  $0,67$  apfu között változott. Érdekes még megjegyezni, hogy a 15 kationra számolt képletek esetében egyes elemzési pontokban a Si mennyisége meghaladja a 6 apfu-t; mivel ez kevésbé valószínű, ezért az I. táblázatban a 31 anionra számolt képleteket preferáltuk.

Külön figyelmet érdemelhet még az a kérdés, hogy a nagybörzsönyi turmalinban a vas egy része vajon lehet-e háromvegyértékű. A KOCH (1957) által közölt elemzés alapján a  $Fe^{3+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$  arány 0,73, vagyis eszerint a vas közel háromnegyed része háromvegyértékű formában van jelen. Az általunk közölt elemzésben, mint azt az I. táblázatban jeleztük, az összes vasat két vegyértékűnek számoltuk. Saját mért adatok híján csak feltételezésekre bocsátkozhatunk e kérdést illetően. Mivel az Y-pozícióban — mint fentebb jeleztük — némi kationhiány mérhető (ha 31 anionra számoljuk a képletet), ezért jelentősebb mennyiségű  $Fe^{3+}$  beépülése nem valószínű, mert az csak tovább növelné a kationhiányt. Ha a 15  $Y + Z + T$  kationra számolt képletekből indulunk ki, ahol a V + W pozíciókban mért oxigén 0,44 és 0,67 apfu között változott (lásd fent), vagyis a kationoknál jelentősnek mondható pozitív töltésfelesleg mutatkozott; ez szintén nem valószínűsít jelentősebb  $Fe^{3+}$ -beépülést, hiszen az csak fokozná a pozitív töltésfelesleget.

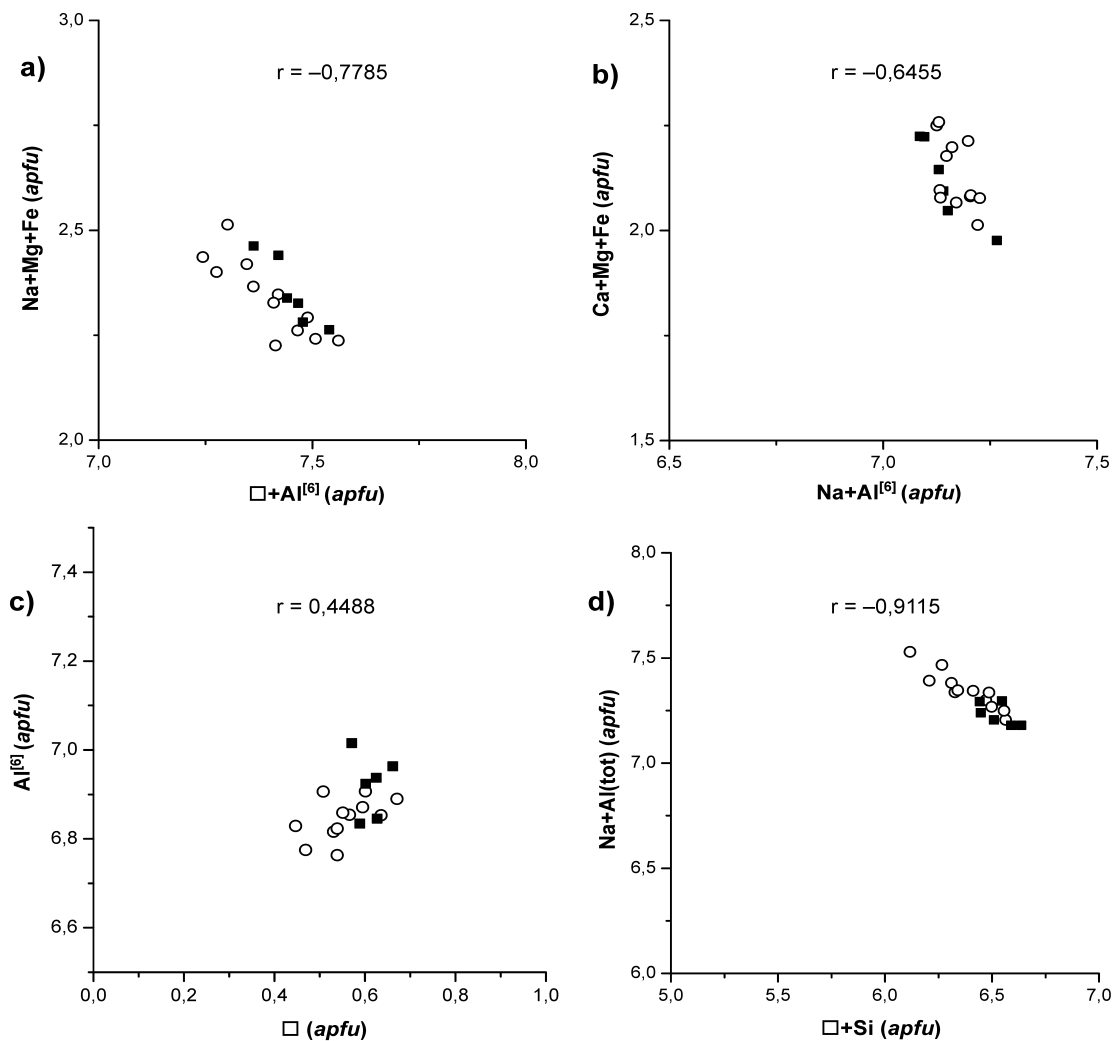
Vegyes kationbetöltés még a T-pozícióban fordul elő a nagybörzsönyi mintában, mivel a Si mennyisége mindig az ideális 6 apfu alatt marad (5,67–5,97 apfu). Emiatt a tetraéderes pozíció maradék kationhelyeit alumíniummal töltöttük fel.



8. ábra. A nagybörzsönyi turmalin kémiai összetétele a  $Fe/(Fe + Mg)^Y - [ ]/( [ ] + Na)^X$  diagramban ábrázolva

Figure 8. Chemical composition of tourmaline from Nagybörzsöny plotting in the diagram  $Fe/(Fe + Mg)^Y$  vs.  $[ ]/( [ ] + Na)^X$

Az elektron-mikroszondás elemzésekből, illetve a kationszámokból látható, hogy a nagybörzsönyi turmalin kémiaja a sörl-drávit-foitit-magneziofoitit fajok által meghatározott összetételei mezőkben mozog (8. ábra). Mivel az X-pozícióban a vakanciák mennyisége mindig meghaladta a Na mennyiségét, vagyis a  $[ ]/( [ ] + Na) > 0,5$ , ezért ásványunk a diagram felső, X-hiányos részében található. Az Y-pozícióban a Mg és Fe egymáshoz viszonyított mennyisége meglehetősen változó, a  $Fe/(Fe + Mg)$  arány 0,236 és 0,585 között mozgott. Emiatt az elemzési pontok egy része a magneziofoitit, míg másik része a foitit mezéjébe esik. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a 8. ábra által sugallt kémiai változatosság csak látszólagos. A visszászórtelektron-kép (6. ábra) alapján a nagybörzsönyi turmalin kémiaját valószínűleg két, viszonylag szűk összetételei tartománnyal jellemezhető, egy Mg-gazdag és egy Fe-gazdag zóna határozza meg, melyek összetételét legjobban az 1. táblázat 1. (Fe-dús) és 18. (Mg-dús) oszlopa jellemzi. A közbülső összetételek



9. ábra. A nagybörzsönyi turmalin összetételei diagramjai. a) A  $[ ]+Al^{6l}$  ábrázolása a  $Na+Mg+Fe$  függvényében; b) a  $Na+Al^{6l}$  ábrázolása a  $Ca+Mg+Fe$  függvényében; c) a vakanciák ábrázolása az  $Al^{6l}$  függvényében; d) a  $[ ]+Si$  ábrázolása a  $Na+Al^{6l}$  függvényében

Rövidítés: r = korrelációs együttható. Jelmagyarázat: ■ – foitite, ○ – magneziofoitite (31 anionra)

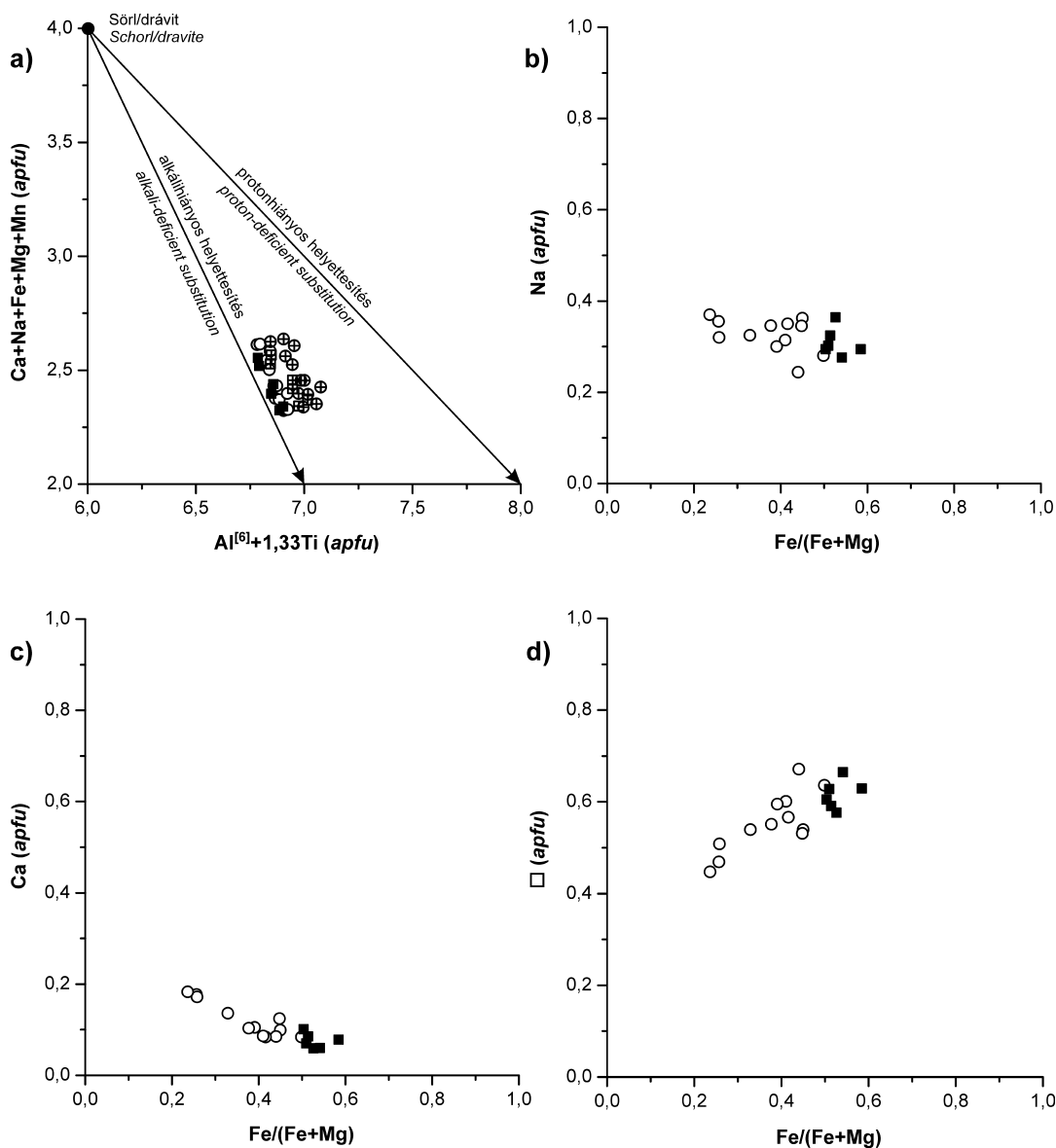
Figure 9. Diagrams of the chemical compositions of the Nagybörzsöny tourmaline. a)  $[ ]+Al^{6l}$  versus  $Na+Mg+Fe$  diagram; b)  $Na+Al^{6l}$  versus  $Ca+Mg+Fe$  diagram; c) vacancy versus  $Al^{6l}$  diagram; d)  $[ ]+Si$  versus  $Na+Al^{6l}$  diagram

Abbreviation: r = correlation coefficient. Legend: ■ = foitite, ○ = magnesiofoitite (based on 31 anions)

attól függenek, hogy az elektronnyaláb által gerjesztett elemzési térfogatban a két zóna milyen arányban vett részt. Ugyanakkor ezek az elemzések a turmalinban működő helyettesítési mechanizmusokra is rávilágítanak.

A közönséges (gyakori),  $\text{Na}(\text{Fe}, \text{Mg})_3\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$  összetételű sörl-drávit sorból a kationhiányos,  $[\text{Al}(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{Al}]\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$  összetételű foitit-magneziofoitit sorba párosított helyettesítéssel juthatunk el: az X-pozícióban a Na helyére „beépülő” vakanciák (□) negatív töltésfelesleget eredményeznek, amit az Y-pozícióban a kétvegyértékű kationok ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) helyére beépülő alumínium egyenlíti ki; ezt legegyszerűbben a  $[\text{AlNa}_1(\text{Fe}, \text{Mg})_1]$  cserevektorral (BURT 1989) írhatjuk le.

Ez a helyettesítési mechanizmus a nagybörzsönyi mintákon belül is működik (9. ábra, a), viszonylag magas korrelációs értékkel. Mivel egyes elemzési pontokban az  $^{40}\text{Ca}$  mennyisége is számottevő (max. 0,18 apfu), ezért a  $\text{NaAlCa}_1(\text{Fe}, \text{Mg})_1$  típusú helyettesítéssel is számolnunk kell. Ennek korrelációs együtthatója, így a turmalin összetételére gyakorolt hatása kisebb az előző helyettesítési mechanizmusnál (9. ábra, b). Ennek oka a vakanciákhoz mérten alacsony Ca-tartalom. Ugyanakkor érdekes, hogy ha a vakanciák függvényében ábrázoljuk a hatos koordinációjú alumíniumot (Y + Z pozíciók), akkor már a korreláció elég gyenge (9. ábra, c), ha viszont a tetraédres (T) pozícióban lévő alumíniumot vesszük, a negatív korreláció sokkal erő-



10. ábra. A nagybörzsönyi turmalin összetételei diagramjai. a) Az  $\text{Al}^{6+}+1,33\text{Ti}$  ábrázolása a  $\text{Ca}+\text{Na}+\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Mn}$  függvényében; b) a  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$  ábrázolása a Na függvényében; c) a  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$  ábrázolása a Ca függvényében; d) a  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$  ábrázolása a vakanciák függvényében

Jelmagyarázat: ■ – foitit, ○ – magneziofoitit (31 anionra); keresztes szimbólumok (10. ábra, a): kationszámok 15 Y+Z+T kationra számolva

Figure 10. Diagrams of the chemical compositions of the Nagybörzsönyi tourmaline. a)  $\text{Al}^{6+}+1,33\text{Ti}$  versus  $\text{Ca}+\text{Na}+\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Mn}$  diagram; b)  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$  versus Na diagram; c)  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$  versus Ca diagram; d)  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$  versus vacancy diagram

sebb. Ez egy ritka, turmalinokban (magneziofoititben) korábban csak a kanadai Athabasca-medencéből leírt (ROSENBERG & FOIT 2006),  $[\text{SiNa}_1\text{Al}_1]$  típusú helyettesítést jelez (9. ábra, d).

Az oktaéderez  $Y$ -pozícióba az alumínium kétféle helyettesítés útján kerülhet: alkálihiányos helyettesítéssel, melyet — mint fentebb már jeleztük — a  $[\text{AlNa}_1(\text{Fe}, \text{Mg})_1]$  cserevektorral írhatunk le, illetve ún. protonhiányos helyettesítéssel, melynél az  $\text{AlO}(\text{Fe}, \text{Mg})_1(\text{OH})_1$  cserevektor „működik” (TRUMBULL & CHAUSSIDON 1999). Ezt legjobban úgy szemléltethetjük, ha a turmalin  $\text{Ca}+\text{Na}+\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Mn}$ -tartalmát ábrázoljuk az  $\text{Al}^{6+}+1,33\text{Ti}$  függvényében. A 10. ábra a részéből jól látszik, hogy a nagybörzsönyi turmalinban az ún. alkálihiányos helyettesítés dominál. Ez még akkor is így van, ha nem a 31 anionra, hanem a  $15 Y + Z + T$  kationra számolt összetételeket ábrázoljuk. Ez utóbbi esetben — természetesen — némi eltolódás mutatkozik az összetételekben a protonhiányos helyettesítés felé. A fentiekből is látható, hogy a nagybörzsönyi turmalinban számos helyettesítési mechanizmus működik.

Megfigyelhető, hogy a kristályosodás előre haladtával, vagyis a  $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$  arány csökkenésével a nagybörzsönyi turmalin Na-tartalma nem változik (10. ábra, b), ugyanakkor a Ca-tartalom kis növekedést mutat (10. ábra, c), míg a vakanciák száma némileg csökken (10. ábra, d).

### Röntgen-diffrakciós vizsgálat

A nagybörzsönyi turmalin első leírásakor KOCH (1957) említette, hogy a prágai Károly Egyetem Ásványtani, Kristálytani és Geokémiai Intézetében Karel Paděra vizsgálta meg röntgen-pordiffrakcióval a finom szálal anyagot. A felvételt, illetve a reflexiók adatait azonban nem közölte, csupán a Paděra által küldött információt osztotta meg, miszerint „a röntgen-vizsgálat is megerősíti, hogy az ásvány turmalin. A legerősebb vonalak (mind a  $d$ -értékek, mind pedig az intenzitások) jó egyezést mutatnak az irodalomban közölt adatokkal.”

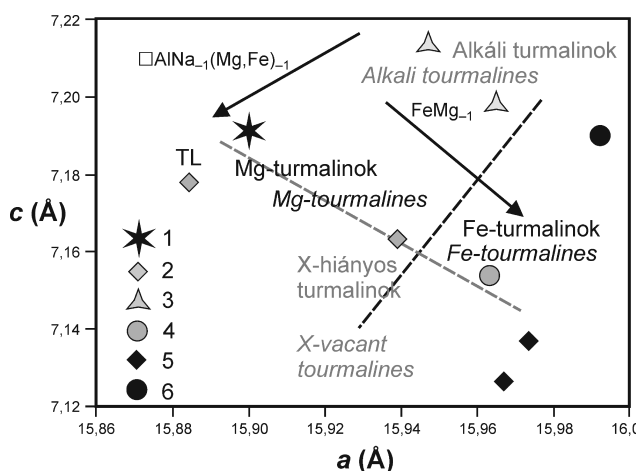
Az általunk Gandolfi-kamerával készített röntgen-diffrakciós felvétel adatait a II. táblázatban közöljük, összehasonlítva a magneziofoitit típuslelőhelyének (Kyonosawa, Mitomi-mura, Higashi-Yamanashi-gun, Yamanashi-ken prefektúra, Honshu, Japán) anyagán mért adatokkal. A táblázatból jól látszik, hogy a nagybörzsönyi mintán nagyjából kétszer annyi reflexiót sikerült kimérnünk, mint amennyit a típuspéldányra közöltek. A pordiffrakciós adatokból a következő rácsállandókat számoltuk a nagybörzsönyi turmalinra:  $a = 15,901(6) \text{ \AA}$ ;  $c = 7,190(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 1574(1) \text{ \AA}^3$ .

UHER et al. (2009) kapcsolatot találtak a turmalinokra (sörl, drávit, foitit, magneziofoitit) publikált rácsállandók és a kémiai összetételek között. Az összefüggéseket egy ábrán mutatták be (11. ábra). Ha ezen a diagramon ábrázoljuk a nagybörzsönyi turmalin „a” cellaparaméterét a „c” rácsállandó függvényében, akkor azt látjuk, hogy az az alkáli és

II. táblázat. A nagybörzsönyi magneziofoitit(-foitit) röntgen-pordiffrakciós adatai

Table II. X-ray powder diffraction data of magnesio-foitite(-foitite) from Nagybörzsöny

Turmalin Nagybörzsöny		Magneziofoitit Kyonosawa, Japán (HAWTHORNE et al. 1999)		$h$	$k$	$l$
$d$ (Å)	Int. (%)	$d$ (Å)	Int. (%)			
6,39	67	6,366	60	1	0	1
4,98	41	4,984	30	0	2	1
4,60	23	4,602	10	3	0	0
4,22	75	4,211	90	2	1	1
3,982	100	3,969	100	2	2	0
3,474	48	3,470	60	0	1	2
3,375	11	3,374	10	1	3	1
3,101	5			4	0	1
3,005	11			4	1	0
2,956	51	2,949	70	1	2	2
2,892	8			3	2	1
2,573	65	2,567	100	0	5	1
2,476	2			0	4	2
2,451	2			2	4	1
2,390	8			0	0	3
2,369	11			2	3	2
2,339	13	2,341	20	5	1	1
2,295	2			1	1	3
2,184	7			5	0	2
2,158	6			4	3	1
2,119	6			3	0	3
2,103	4			4	2	2
2,036	26	2,037	50	1	5	2
2,016	5			1	6	1
1,986	3			4	4	0
1,914	17	1,913	40	3	4	2
1,870	4			1	4	3
1,844	4			6	2	1
1,819	1			7	1	0
1,777	3	1,777	10	3	3	3
1,729	1			6	3	0
1,685	2			2	6	2
1,654	11	1,657	20	0	6	3
1,638	8	1,638	20	2	7	1
1,590	9	1,587	30	5	5	0
1,583	4			4	5	2
1,541	2			4	6	1
1,532	1			9	0	0
1,524	2			7	2	2
1,502	8	1,503	20	0	5	4
1,450	7			5	1	4
1,444	3			6	4	2
1,428	2			7	4	0
1,414	3			6	5	1
1,405	6	1,405	20	2	0	5
1,400	2			6	3	3
1,353	3	1,350	10	10	0	1
1,338	1			5	6	2
1,325	4	1,323	10	6	6	0
1,306	4	1,305	10	10	1	0
1,302	2			8	3	2
1,273	5	1,273	20	8	2	3
1,269	4			2	9	2



11. ábra. Az „a” és „c” rácsállandókat összehasonlító diagram, az X-hiányos, alkáli, Fe- és Mg-tartalmú turmalinok tapasztalati úton meghatározott mezőivel (UHER et al. 2009 alapján)

Jelmagyarázat: 1 – nagybörzsönyi turmalin (jelen tanulmányból), 2 – magnesiofoitit, 3 – drávit, 4 – X-hiányos sörl, 5 – foitit, 6 – sörl, TL = a magnesiofoitit típuslelőhelye

Figure 11. Plot comparing lattice parameters “a” vs. “c” with empirically placed fields for X-vacant, alkali, Fe- and Mg-bearing tourmalines (after UHER et al. 2009)

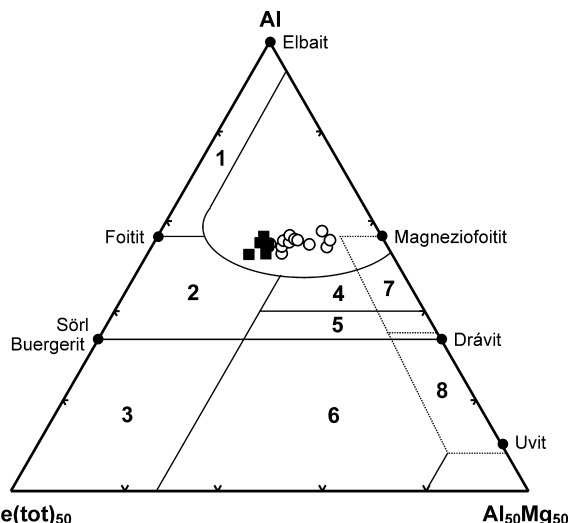
Legend: 1 – tourmaline from Nagybörzsöny (this study), 2 – magnesiofoitite, 3 – dravite, 4 – X-vacant schorl, 5 – foitite, 6 – schorl, TL = type locality for magnesiofoitite

az X-hiányos turmalinok közötti határvonal közelébe esik a „magnéziumos” oldalon, közel a magnesiofoitit típus-ásványára megadott értékhez:  $a = 15,884(4) \text{ \AA}$ ;  $c = 7,178(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 1568,0(6) \text{ \AA}^3$  (HAWTHORNE et al. 1999).

## Diszkusszió

A turmalin széles stabilitási tartománya, összetételei változékonysága és az átalakulással szembeni ellenállása hasznos geokémiai indikátorra teszi az ásványt (pl. HENRY & GUIDOTTI 1985, SLACK 1996). A turmalin összetételét főleg a fluidum és/vagy a mellékkőzet összetétele, illetve a koegzisztens fázisok közti kémiai egyensúly szabja meg. Alacsony fluidum/kőzet arányú rendszerekben a turmalin kémiáját főleg a protolit összetétele kontrollálja, viszont magas fluidumáramlási rendszerekben általában a fluidum-fázis állítja be (SLACK & TRUMBULL 2011). A nagybörzsönyi turmalin hidrotermás oldatokból vált ki, így összetételének kialakításában egyértelműen a fluidumfázis kémiája játszotta a vezető szerepet. Erre utal az is, hogy az AFM-diagramban ábrázolt összetételei pontok a nem értelmezhető mezőbe esnek (12. ábra), így a mellékkőzetnek nem lehetett nagy hatása a nagybörzsönyi turmalin összetételére.

A nagybörzsönyihez hasonlóan a világ más lelőhelyein előforduló magnesiofoititek és foititek — hacsak nem összetett turmalinszemcsék egyes zónáit alkotják — szintén tús kristályokat képeznek, mint pl. a kapkai (Remetevasgyár = Remetské Hámre, Szlovákia) magnesiofoitit (FEHÉR et al. 2016). Ennek BAČÍK et al. (2015) szerint kristálykémiai okai vannak és az Al-tartalomnak tulajdonítják a főszerepet. Adataik szerint az X-hiányos turmalinok esetében a szálas-



12. ábra. A nagybörzsönyi turmalin összetételének ábrázolása az Al-Fe(tot)-Mg (AFM) diagramban (HENRY & GUIDOTTI 1985 alapján)

1 – Li-gazdag granitoid pegmatitok és aplitok; 2 – Li-szegény granitoidok és a hozzájuk kapcsolódó pegmatitok és aplitok; 3 – Fe<sup>3+</sup>-gazdag kvarc-turmalin kőzetek (hidrotermásan átalakult gránitok); 4 – egy Al-ban telített fázissal koegzisztens metapelitek és metapszammitok; 5 – Al-ban telített fázissal nem koegzisztens metapelitek és metapszammitok; 6 – Fe<sup>3+</sup>-gazdag kvarc-turmalin kőzetek, Ca-szilikát kőzetek és metapelitek; 7 – alacsony Ca-tartalmú metaultramafitok és Cr-V-gazdag metaszedimentek; 8 – metakarbonátok és metapiroxenitok

Figure 12. Composition of the Nagybörzsönyi tourmaline plotted in the Al-Fe(tot)-Mg (AFM) diagram (after HENRY & GUIDOTTI 1985)

1 – Li-rich granitoid pegmatites and applites; 2 – Li-poor granitoids and their associated pegmatites and applites; 3 – Fe<sup>3+</sup>-rich quartz-tourmaline rocks (hydrothermally altered granites); 4 – metapelites and metapsammites coexisting with an Al-saturating phase; 5 – metapelites and metapsammites not coexisting with an Al-saturating phase; 6 – Fe<sup>3+</sup>-rich quartz-tourmaline rocks, Ca-silicate rocks, and metapelites; 7 – low-Ca metaultramafics and Cr-V-rich metasediments; 8 – metacarbonates and metapiroxenites

tús habitus létrejöttéhez minimum 6,70 apfu Al-tartalom szükséges. Ennek oka, hogy az Al a turmalinban a Z-oktaédereket preferálja, melyek láncokat alkotnak a c-tengellyel párhuzamosan. Ugyanakkor az Y-pozíciót preferáló kationok (Fe<sup>2+</sup>, Mg) kisebb mennyisége valószínűleg azt eredményezi, hogy az YO<sub>6</sub>-oktaéderek — melyek a ZO<sub>6</sub>-oktaéderekből álló láncokat kapcsolják össze — lassabban képződnek. Következésképpen, Al-gazdag környezetben feltételezhetjük, hogy a ZO<sub>6</sub>-oktaéderek polimerizációja dominál az a-tengely irányú növekedés felett (BAČÍK et al. 2015), így a c-tengely szerint megnyúlt, tús kristályok jönnek létre. Ilyen megfontolások alapján a nagybörzsönyi turmalin tús habitusának kialakulásában ez a kristálykémiai tényező is szerepet játszhatott, hiszen a teljes Al-tartalom 6,88 és 7,16 apfu között mozgott.

Ugyanakkor a kristályosodási ráta, illetve a kristályosodás időtartama — melyek főleg a hőmérséklettől és a hűlési rátától függenek — szintén fontos tényezők a kristályok habitusának kialakulásában. Gyors kristályosodás esetén — mint az Nagybörzsönyben is feltételezhető — nincs elég idő arra, hogy a kristály a lassabb növekedés irányában (turmalin esetében az a-tengely irányában) is növekedjen, ezért a c-tengely szerint megnyúlt, tús habitusú turmalinkristályok fognak képződni.

A turmalin képződésekor uralkodó hőmérséklet- és nyomásviszonyokra VETÓNÉ ÁKOS (1982) zárványvizsgálatai-



ből következtethetünk. Mivel a turmalin a második érce-szedési szakasz ásványaiiban (kvarc, kalcit, sziderit, pirrho-tin, szfalerit; lásd KOCH 1957) zárványként előfordul, ezért azok képződési hőmérsékleténél (160–260 °C) magasabb hőfokon jöhetett létre.

A turmalinok főelem-összetétele a képződési hőmér-sékletnek nem túl jó indikátora. Alacsony fokon metamor-fizált metapélites kőzetek turmalinjaiiban HENRY & DUTROW (1996) kapcsolatot talált a képződési hőmérséklet és az *X*-pozícióban lévő vakanciák száma között. Azt figyelték meg, hogy a  $[ ]^x$  mennyisége 0,6-ról 0,3 *apfu*-ra csökkent, amint a képződési hőmérséklet 200 °C-ról 650 °C-ig növekedett. Hasonló eredményekre jutott VON GOERNE et al. (2001) Mg-turmalinok hidrotermás szintézisekor. A 200 MPa nyomá-son végrehajtott szintézisek esetében a turmalin Na-tar-talma az oldat kiinduló Na-tartalmától és a képződési hő-mérséklettől függött. Ha a kiinduló oldatban a Na mennyi-sége nem haladta meg a turmalin képződéséhez szükséges sztöchiometrikus érték háromszorosát ( $Na_{eq} = 3$ ), akkor a növekvő hőmérséklettel nőtt a turmalin Na-tartalma, ebből következően a vakanciák száma csökkent a következők szerint:  $Na_{eq} = 0,5$ -nél  $Na^x = 0,13$  *apfu* (500 °C-on), 0,30 *apfu* (700 °C-on);  $Na_{eq} = 1$ -nél  $Na^x = 0,29$  *apfu* (500 °C-on), 0,51 *apfu* (700 °C-on);  $Na_{eq} = 2$ -nél  $Na^x = 0,45$  *apfu* (500 °C-on), 0,56 *apfu* (700 °C-on); végül  $Na_{eq} = 3$ -nál  $Na^x = 0,62$  *apfu* (500 °C-on), 0,66 *apfu* (700 °C-on). A drávit szélső-taghoz közeli összetételt ( $Na^x = 0,95$  *apfu*) akkor figyelték meg, amikor a  $Na_{eq}$  mennyisége 4, a hőmérséklet pedig 500 °C volt. Ilyen Na-dús oldatból azon-ban már albit is kivált. Így elmondható, hogy a  $Na_2O$ -MgO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $B_2O_3$ - $H_2O$ -HCl rendszerben az alkáli turmalin (vagyis drávit, ahol  $Na^x > 0,5$  *apfu*) képződéséhez a hidro-termás oldatban magas, a sztöchiometrikus értéknél — hőmérséklettől függően — legalább kétszer magasabb Na-tartalomra van szükség.

A nagybörzsönyi turmalinképző hidrotermás fluidum Na-tartalmára nincsenek adataink. VETŐNÉ ÁKOS (1982) ugyan közöl kvarcban és kalcitban lévő fluidzárványokra NaCl-koncentráció értékeket, azok az adatok azonban min-den bizonnyal csak a NaCl-tartalommal ekvivalens só-koncentrációk. Érdekes, hogy ezek meglehetősen magas értékek: a kétfázisú (folyadék-gáz) zárványokban 7–12 t%, míg a háromfázisú zárványokban átlagosan 34 t%-ot mért. Utóbbiakban kőskristályok jelenlétét is valószínűsítette. Azon túlmenően, hogy ezekből az adatokból a hidrotermás oldat Na-koncentrációja nem számítható ki, további problé-ma, hogy ezeknek a fluidzárványoknak nincs bizonyítva a kapcsolata a turmalinképződéssel.

A turmalinképződés hőmérsékletéhez elvileg támpontot adhatnának a  $TiO_2$ -módosulatok, nevezetesen az a meg-figyelés, hogy míg a rutil a turmalin mellett, azzal nagyjából egy időben képződött, addig az anatóz az eddigi megfi-gyelések szerint csak a turmalinszalakra növe fordul elő, vagyis annál későbbi képződésű. Mivel turmalinszalakra növe rutilt nem figyeltünk meg, azt is mondhatjuk, hogy a turmalin képződése után már csak anatózként kristályoso-dott a  $TiO_2$ . Így a turmalinképződés hőfokát a rutil-anatóz

inverzió hőmérsékleténél húzhatjuk meg, nagyjából föld-felsőzóna nyomás mellett (az uralkodó nyomás 10 MPa-nál kevesebb lehetett VETŐNÉ ÁKOS 1982 szerint). Ezt a hőmér-sékletet „száraz” rendszer esetében 600 °C-nak adták meg DACHILLE et al. (1968), ami jóval magasabb, mint ami a nagybörzsönyi turmalin képződési hőmérsékletére feltéte-lezhető. A fenti szerzők azonban megjegyezték, hogy ez az átalakulási hőmérséklet víz jelenlétében jelentősen (485 °C alá) csökkenhet. Mivel alacsonyabb hőmérsékleten (már az anatóz „stabilitási” mezijében) is képződhet rutil, feltételez-ték, hogy az anatóz minden hőmérsékleten metastabil lehet. Ezt később többen megerősítették. SMITH et al. (2009) szerint az anatóz csak apró krisztallitokban stabil  $TiO_2$ -fázis viszony-lag alacsony hőmérsékleteken és nyomásokon, de a 14 nm-nél nagyobb kristályoknak már nincs *P-T* stabilitási mezjük (legalábbis az egykomponensű  $TiO_2$ -rendszerben). Mind-ezek okán a nagybörzsönyi anatóz megjelenéséből csak azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a turmalin alacsony hőmér-sékleten és nyomáson, magas víztartalmú rendszerben vált ki.

Érdekes még némi figyelmet szentelnünk az anatóz-kristályok morfológiájának. A legtöbb lelőhelyen az anatóz {101} szerinti meredek dipiramisos kristályokat alkot, melyeken legfeljebb csak kis méretben fejlődnek ki a {001} bázislapok. Ennek oka, hogy a termodinamikailag legsta-bilabb anatózkristályokon a B/A lenyesési arány (az A és B kristályélek értelmezését lásd a 3. ábrán) jellemző értéke 0,3–0,4 között mozog (DOZZI & SELLI 2013). Ez az érték a nagybörzsönyi anatózra (a 3. ábrán mért élhosszak alapján) 0,88, ami a jól fejlett {001} formának köszönhető. A {001} forma azonban nagyon reaktív, köszönhetően a felületén nagy sűrűségben lévő, koordinátatlan Ti-atomoknak vala-mint a felületi atomok nagyon feszes konfigurációjának. Emiatt a {001} szerinti táblás anatózkristályok bizonyos kémiai reakciókat katalizálhatnak, így előállításuk számos iparágban jelentőséggel bír. DOZZI & SELLI (2013) kísérletei azt igazolták, hogy az anatóz fluorozása stabilizálja a {001} formát az {101}-hez képest, magyarul a legnagyobb le-nyesési arányt (B/A) úgy lehet elérni, ha az anatóz felületét fluorral kezelik. Ez felveti annak a lehetőségét, hogy a nagybörzsönyi turmalint (és anatózt) képző hidrotermás oldat jelentős F-tartalommal rendelkezhetett. KOCH (1957) által a turmalinra közölt kémiai elemzésben is elég magas, 1,10 t% F-tartalom szerepelt, ugyanakkor az új elektron-mikroszkopos mérések ezt nem támasztották alá. Bár mint korábban írtuk, a nagybörzsönyi turmalin kémiáját döntően a hidrotermás fluidum összetétele határozhatta meg, ez nem feltétlenül igaz a F-tartalomra. HENRY & DUTROW (2011) adatai ugyanis arra utalnak, hogy kristályszerkezeti okokból az *X*-hiányos turmalinokba a fluor csak nagyon korlátozott mennyiségben (pl.  $[ ]^x > 0,6$  *apfu* esetében  $F < 0,15$  *apfu*) tud beépülni, függetlenül az ásványosító rendszer kémiájától.

Már FRONDEL & COLLETTE (1957) leírta, hogy turmalint savanyú kémhatású oldatokból lehet szintetizálni, lúgos oldatokból nem képződik. Ezt LONDON (2011) is megerő-sítette, aki szerint a turmalin stabilitása neutrális vagy savas oldatokra korlátozódik; magas alkalinitás mellett a turmalin instabil, helyette albit és Na-amfibolok képződnek. Ilyen

formán a nagybörzsönyi turmalin is savas kémhatású hidrotermás oldatból vált ki, melyet még az anatóz morfológiája is megerősít, mivel lúgos oldatokból képződött anatózon az {100} forma lapjai is megjelennek (DOZZI & SELLI 2013), melyeket a nagybörzsönyi anatóz nem figyeltünk meg.

A nagybörzsönyi turmalin képződése során a legszembevetőbb kémiai változás a Fe- és Mg-tartalomban lépett fel, vagyis a kezdetben Fe-gazdag turmalin (foitit) viszonylag hirtelen Mg-gazdag turmalinba (magneziofoititbe) ment át. Ezt azzal magyarázzuk, hogy az eleinte magmás forrásból — KÖRPÁS & LANG (1993) szerint egy mélységi dioritos intrúzióból — származó, Fe-gazdag hidrotermák keveredettek a leszivárgó, Mg-ban gazdag felszíni vizekkel. Ezek a felszíni vizek azonban nemcsak Mg-ban, hanem Ca-ban is gazdagabbak voltak, ennek köszönhető, hogy a magneziofoititek Ca-tartalma magasabb, mint a foititeké (10. ábra, c), s így lényegében változatlan Na-tartalom (10. ábra, b) mellett a vakanciák száma csökkenést mutat (10. ábra, d) a kristályosodás előre haladtával. Ez utóbbi trend — vagyis hogy a hőmérséklet csökkenésével a vakanciák száma csökken — ellentétes a HENRY & DUTROW (1996) által leírtakkal, illetve VON GOERNE et al. (2001) kísérletében tapasztaltakkal, azt jelezve, hogy a nagybörzsönyi turmalin összetételének kialakulásában a hőmérsékletnek jóval kisebb szerepe volt, mint az ásványosító oldatok összetételének. Nagybörzsönyben a hidrotermás fluidumok csapadék-vizekkel való keveredését egyébként VETŐNÉ ÁKOS (1982) is valószínűsítette. Külföldi analógiaként pedig a kanadai Kidd Creek értelepet lehet felhozni, ahol a hidrotermás turmalinkristályokban a magtól a szegélyek felé haladva a Fe/(Fe+Mg) arány csökkenését leszivárgó tengervizek magas Mg-tartalmával magyarázták (SLACK & COAD 1989).

KOCH (1957), majd később NAGY (1971) úgy vélte, hogy Nagybörzsönyben a hidrotermák felhatolása zárt hasadérendszerben történt. A forró vizes oldatok kisebb repedések hálózatán keresztül nyomultak fel, elbontva a mellékkőzetet. A preformált hasadékok hiánya miatt a rendszerben uralkodó nyomás sokkal nagyobb volt, mint amilyen a hidrotermás telérek keletkezésénél általában lenni szokott. Így a magas hőmérséklet és az átlagosnál nagyobb nyomás magyarázza a vulkáni kőzetek kíséretében fellépő érces telérekben a turmalin megjelenését. Ennek ellentmond VETŐNÉ ÁKOS (1982) adata, mely szerint a terület ércesedése idején valószínűsíthető nyomás 100 barnál (10 MPa) kisebb volt. Ha elfogadjuk az előző bekezdésben leírtakat, miszerint a turmalin zónásságát a hidrotermás oldatok és a leszivárgó vizek keveredése okozta, akkor VETŐNÉ ÁKOS (1982) megállapítása lehet helytálló és számolnunk kell preformált hasadékok jelenlétével. Bár atmoszférikus nyomáson még nem szintetizáltak turmalint — LONDON (2011) szerint 45–50 MPa

volt a legkisebb fluidumnyomás, amely mellett sörl-drávitot hoztak létre —, HENRY & DUTROW (1996) szerint a törmelékes turmalinszemcséken megfigyelt diagenetikus és epigén továbbnövekedések arra utalnak, hogy a turmalin stabil fázis felszíni, vagy felszínközeli feltételek mellett. Így képződéséhez a hidrotermás környezetek átlagos nyomásviszonyai megfelelőek.

## Összegzés

Az előzőeket összefoglalva a nagybörzsönyi hidrotermás turmalinnal kapcsolatban a következő megállapításokat tehetjük:

1. A szálas kristályok zónás felépítésűek; a kristályok magja foitites, míg szegélye magneziofoitites összetételű. E két turmalinfaj korábban ismeretlen volt Magyarország területéről.
2. A turmalin hidrotermás oldatból vált ki, melynek hőmérséklete 260 °C fölött lehetett.
3. A képződő turmalin kémiáját elsősorban a hidrotermás oldat összetétele határozta meg, ebben a tekintetben a mellékkőzetek összetétele, illetve az uralkodó hőmérséklet- és nyomásviszonyok csak másodrangúak voltak.
4. Egyedüli kivétel a 3. pont alól a hidrotermás oldat feltehetően számottevő fluor-tartalma lehetett, mely kristályszerkezeti okokból nem tudott jelentősebb mennyiségben beépülni a turmalinba.
5. A kristályokon megfigyelhető kémiai zónásság elsősorban a Fe ↔ Mg helyettesítésből ered. A zónásság oka az lehet, hogy a hidrotermás oldatok összetételét a leszivárgó csapadékvíz megváltoztatta.
6. A turmalin tús habitusa is kristálykémiai okokra vezethető vissza, ugyanis a magas Al-tartalom és a viszonylag alacsony Fe+Mg-tartalom a c-tengely irányában való gyors növekedését segítette elő.
7. A turmalin képződéséhez nem szükséges magas nyomást, így zárt hasadérendszer feltételeznünk. Valószínűleg jelen voltak preformált hasadékok, melyeken keresztül a hidrotermás oldatok és a leszivárgó vizek keveredése megvalósult.

## Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom DÓDONY Istvánnak (ELTE Ásványtani Tanszék, Budapest) és egy anonim lektornak, akik hasznos tanácsaikkal hozzájárultak a cikk szakmai színvonalának növeléséhez. DEBUS Déliának (Miskolci Egyetem, Ásványtani-Földtani Intézet) a vizsgált felületi csiszolatok elkészítését köszönöm.

## Irodalom — References

- BAČÍK, P., ERTL, A., ŠTEVKO, M., GIESTER, G. & SEČKÁR, P. 2015: Acicular zoned tourmaline (magnesio-foitite to foitite) from a quartz vein near Tisovec, Slovakia: The relationship between crystal chemistry and acicular habit. — *Canadian Mineralogist* **53**, 221–234. <https://doi.org/10.3749/canmin.1400085>
- BOSI, F. 2010: Octahedrally coordinated vacancies in tourmaline: a theoretical approach. — *Mineralogical Magazine* **74**, 1037–1044. <https://doi.org/10.1180/minmag.2010.074.6.1037>
- BUDAI T. & SÍKHEGYI F. 2005: *Magyarország földtani térképe. L-34-2 Dorog (Esztergom)*. 1:100 000. — Magyar Állami Földtani Intézet, Budapest.
- BURT, D. M. 1989: Vector representation of tourmaline compositions. — *American Mineralogist* **74**, 826–839.
- CSILLAGNÉ TEPLÁNSZKY E., CSONGRÁDI J., KÖRÖS L., PENTELÉNYI L. & VETŐNÉ ÁKOS É. 1983: A Börzsöny hegység központi területének földtani felépítése és ércesedése. — *MÁFI Évi Jelentése az 1981. évről*, 77–127.
- DACHILLE, F., SIMONS, P. Y. & ROY, R. 1968: Pressure-temperature studies of anatase, brookite, rutile and TiO<sub>2</sub>-II. — *American Mineralogist* **53**, 1929–1939.
- DOZZI, M. V. & SELLI, E. 2013: Specific facets-dominated anatase TiO<sub>2</sub>: Fluorine-mediated synthesis and photoactivity. — *Catalysts* **3**, 455–485. <https://doi.org/10.3390/catal3020455>
- ERDÉLYI J., KOBLENCZ V. & TOLNAY, V. 1957: A nagybörzsönyi agyagászvány és az ércesedés néhány újabb kísérőászványja. — *Földtani Közlöny* **87**, 400–418.
- FEHÉR, B., SZAKÁLL, S., KRISTÁLY, F. & ZAJZON, N. 2016: Mineralogical mosaics from the Carpathian–Pannonian region 3. — *Földtani Közlöny* **146**, 47–60.
- FOIT, F. F., JR. & ROSENBERG, P. E. 1979: The structure of vanadium-bearing tourmaline and its implications regarding tourmaline solid solutions. — *American Mineralogist* **64**, 788–798.
- FRONDEL, C. & COLLETTE, R. L. 1957: Synthesis of tourmaline by reaction of mineral grains with NaCl-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> solution, and its implications in rock metamorphism. — *American Mineralogist* **42**, 754–758.
- GOERNE VON, G., FRANZ, G. & HEINRICH, W. 2001: Synthesis of tourmaline solid solutions in the system Na<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-HCl and the distribution of Na between tourmaline and fluid at 300 to 700 °C and 200 MPa. — *Contributions to Mineralogy and Petrology* **141**, 160–173. <https://doi.org/10.1007/s004100100243>
- HAWTHORNE, F. C., SELWAY, J. B., KATO, A., MATSUBARA, S., SHIMIZU, M., GRICE, J. D. & VAJDAK, J. 1999: Magnesiofoitite, [(Mg<sub>2</sub>Al)Al<sub>6</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>], a new alkali-deficient tourmaline. — *Canadian Mineralogist* **37**, 1439–1443.
- HENRY, D. J. & DUTROW, B. L. 1996: Metamorphic tourmaline and its petrologic applications. — In: GREW, E. S. & ANOVITZ, L. M. (eds): Boron. Mineralogy, petrology and geochemistry. — *Reviews in Mineralogy* **33**, 503–557.
- HENRY, D. J. & DUTROW, B. L. 2011: The incorporation of fluorine in tourmaline: Internal crystallographic controls or external environmental influences? — *Canadian Mineralogist* **49**, 41–56. <https://doi.org/10.3749/canmin.49.1.41>
- HENRY, D. J. & GUIDOTTI, C. V. 1985: Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral: an example from the staurolite-grade metapelites of NW Maine. — *American Mineralogist* **70**, 1–15.
- HENRY, D. J., NOVÁK, M., HAWTHORNE, F. C., ERTL, A., DUTROW, B. L., UHER, P. & PEZZOTTA, F. 2011: Nomenclature of the tourmaline-superfgroup minerals. — *American Mineralogist* **96**, 895–913. <https://doi.org/10.2138/am.2011.3636>
- HOLLAND, T. J. B. & REDFERN, S. A. T. 1997: Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. — *Mineralogical Magazine* **61**, 65–77. <https://doi.org/10.1180/minmag.1997.061.404.07>
- KOCH, S. 1957: Hydrothermal tourmaline from Nagybörzsöny. — *Acta Mineralogica-Petrographica* **10**, 47–50.
- KOCH S. 1966: *Magyarország ásványai*. — Akadémiai Kiadó, Budapest, 420 p.
- KÖRÖS L. (szerk.) 1998: *Magyarország a Börzsöny és a Visegrádi-hegység földtani térképéhez*. — Magyar Állami Földtani Intézet, Budapest.
- KÖRÖS L. & LANG, B. 1993: Timing of volcanism and metallogenesis in the Börzsöny Mountains, Northern Hungary. — *Ore Geology Reviews* **8/6**, 477–501. [https://doi.org/10.1016/0169-1368\(93\)90041-V](https://doi.org/10.1016/0169-1368(93)90041-V)
- LONDON, D. 2011: Experimental synthesis and stability of tourmaline: A historical overview. — *Canadian Mineralogist* **49**, 117–136. <https://doi.org/10.3749/canmin.49.1.117>
- MACDONALD, D. J., HAWTHORNE, F. C. & GRICE, J. D. 1993: Foitite, [(Fe<sup>2+</sup><sub>2</sub>(Al, Fe<sup>3+</sup>)]Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>, a new alkali-deficient tourmaline: Description and crystal structure. — *American Mineralogist* **78**, 1299–1303.
- NAGY B. 1971: Jelentés a nagybörzsönyi hidrotermális ércesedés geokémiai vizsgálatáról. — *MÁFI Évi Jelentése az 1969. évről*, 245–269.
- NAGY B. 1978: Börzsöny hegységi ércesedési típusok ásványtani-geokémiai és ércföldtani vizsgálata. — *MÁFI Évi Jelentése az 1976. évről*, 77–93.
- NAGY B. 1983: Adatok a nagybörzsönyi Rózsabánya ércesedésének genetikai ismereteihez. — *MÁFI Évi Jelentése az 1981. évről*, 129–154.
- NAGY B. 1984: A nagybörzsönyi ércbányászat és érc kutatás története. — *Földtani Közlöny* **114**, 387–403.
- PANTÓ G. & MIKÓ L. 1964: A nagybörzsönyi ércesedés. — *MÁFI Évkönyve* **50/1**, 1–153.
- POUCHOU, J. L. & PICOIR, F. 1985: “PAP” procedure for improved quantitative analysis. — *Microbeam Analysis* **20**, 104–105.
- ROSENBERG, P. E. & FOIT, F. F., JR. 2006: Magnesiofoitite from the uranium deposits of the Athabasca Basin, Saskatchewan, Canada. — *Canadian Mineralogist* **44**, 959–965. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.44.4.959>
- SLACK, J. F. 1996: Tourmaline associations with hydrothermal ore deposits. — In: GREW, E. S. & ANOVITZ, L. M. (eds): Boron. Mineralogy, petrology and geochemistry. — *Reviews in Mineralogy* **33**, 559–643.
- SLACK, J. F. & COAD, P. R. 1989: Multiple hydrothermal and metamorphic events in the Kidd Creek volcanogenic massive sulphide deposit, Timmins, Ontario: evidence from tourmalines and chlorites. — *Canadian Journal of Earth Sciences* **26**, 694–715. <https://doi.org/10.1139/e89-059>
- SLACK, J. F. & TRUMBULL, R. B. 2011: Tourmaline as a recorder of ore-forming processes. — *Elements* **7**, 321–326. <https://doi.org/10.2113/gselements.7.5.321>
- SMITH, S. J., STEVENS, R., LIU, S., LI, G., NAVROTSKY, A., BOERIO-GOATES, J. & WOODFIELD, B. F. 2009: Heat capacities and

- thermodynamic functions of  $\text{TiO}_2$  anatase and rutile: Analysis of phase stability. — *American Mineralogist* **94**, 236–243  
<https://doi.org/10.2138/am.2009.3050>
- SZAKÁLL S., GATTER I. & SZENDREI G. 2005: *A magyarországi ásványfajok*. — Kőország Kiadó, Budapest, 427 p.
- SZAKÁLL S., FEHÉR B., KRISTÁLY F. & ZAJZON N. 2012: A nagybörzsönyi Rózsá-hegy ércesedésének ásványai. — *Geoda* **22/3**, 16–47.
- TRUMBULL, R. B. & CHAUSSIDON, M. 1999: Chemical and boron isotopic composition of magmatic and hydrothermal tourmalines from the Sinceni granite-pegmatite system in Swaziland. — *Chemical Geology* **153**, 125–137. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00155-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00155-7)
- UHER, P., BAČÍK, P. & OZDÍN, D. 2009: Turmalín (magneziofoitit a dravit) v kremennej žile pri Limbachu (Malé Karpaty) [Tourmaline (magnesianfoitite and dravite) in quartz vein near Limbach, Malé Karpaty Mts. (Slovakia)]. — *Mineralia Slovaca* **41**, 445–456.
- VETÓNÉ ÁKOS É. 1982: Folyadék-gáz zárványok és az ércesedés kapcsolata a Börzsöny hegység központi részén. — *MÁFI Évi Jelentése az 1980. évről*, 59–76.
- ZELENSKY, M. E., MATSEEVSKY, A. B. & PEKOV, I. V. 2009: The computer program QSpecr for processing X-ray powder diffraction films obtained from the Debye-Scherrer camera. — *Zapiski Rossiyskaya Mineralogicheskaya Obshchestva* **138/4**, 103–112.

Kézirat beérkezett: 2016. 10. 16.