

# Új FTIR mérési eredmények az Avas-Gutin mészkalkali vulkáni kőzeteiből: poszterupciós hatások nyomai a fenokristályok szerkezeti hidroxil-tartalmában

New FTIR data from the Oas-Gutai Mts. and post-eruption effects on the „water” content of phenocrysts

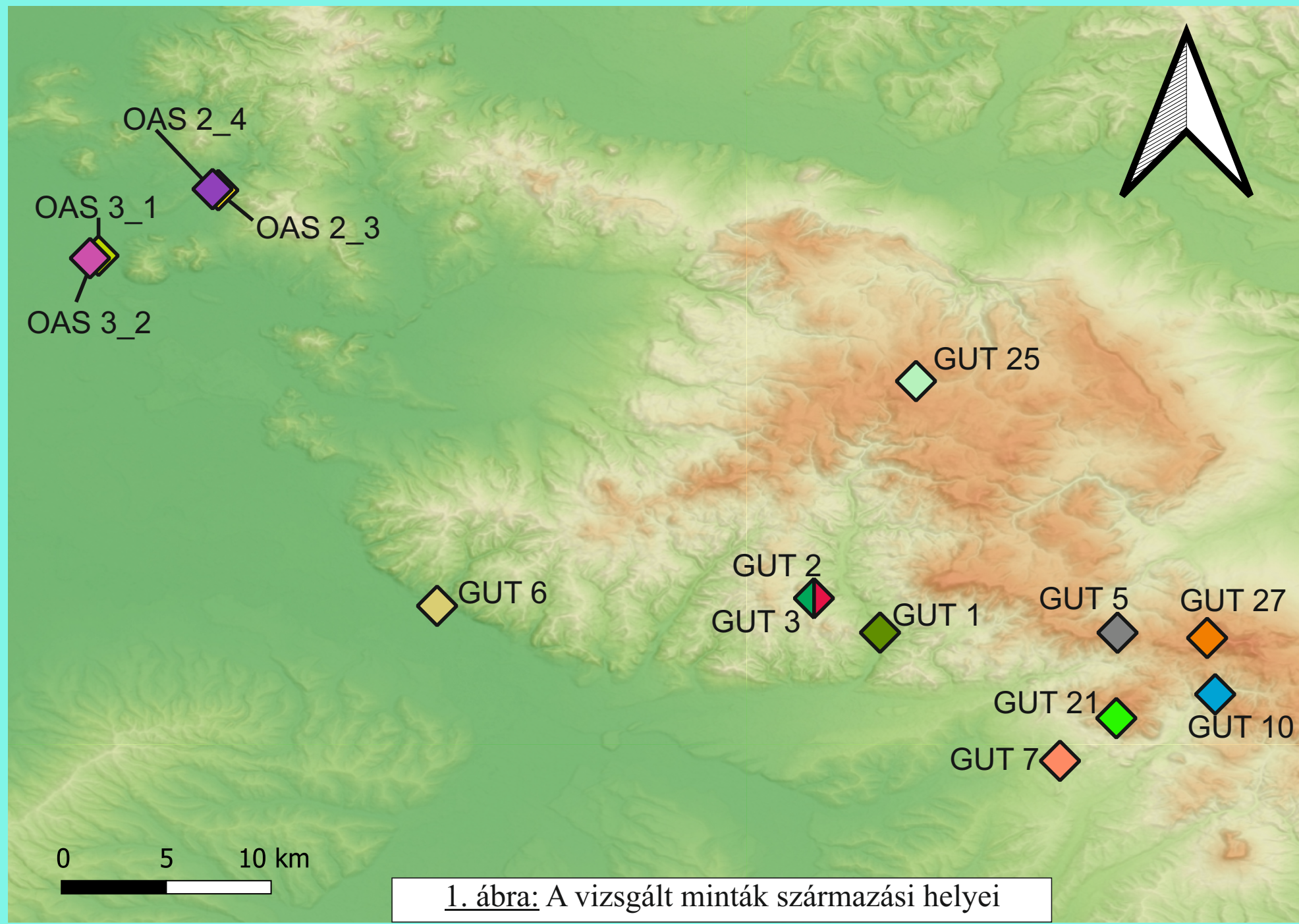
KÖVÁGÓ Ákos<sup>1\*</sup>, KOVÁCS Marinel<sup>2</sup>, KESJÁR Dóra<sup>3</sup>, SZABÓ Csaba<sup>1</sup>, KOVÁCS István János<sup>4,5</sup>

1: Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar, Litoszféra Fluidum Kutató Laboratórium, Budapest  
2: Kolozsvári Műszaki Egyetem, Északi Egyetemi Centruma, Nagybánya  
3: Eötvös Loránd Kutatóhálózat, Csillagászati és Földtudományi Kutatóközpont, Földtani és Geokémiai Intézet, Budapest  
4: Eötvös Loránd Kutatóhálózat, Földfizikai és Űrtudományi Kutatóintézet, Sopron  
5: Eötvös Loránd Kutatóhálózat, Energiatudományi Kutatóközpont, Energia- és Környezetbiztonsági Intézet, Budapest  
\*:kovagoakos@gmail.com



## 1. Bevezetés:

Munkánk során 15 neogén vulkáni képződményt vizsgáltunk, ezek közül 4 az Avas, 11 képződmény pedig a Gutin területéről származik (Kovács et al., 2017). A vizsgált minták köztantailag és vulkanológiailag is változatos spektrumot fednek le, ami kutatásunk szempontjából azért fontos, mert feltételezzük, hogy az eltérő képződményekben eltérő módon őrződik meg a szerkezeti hidroxil a névlegesen vízmentes fenokristályokban. Célunk

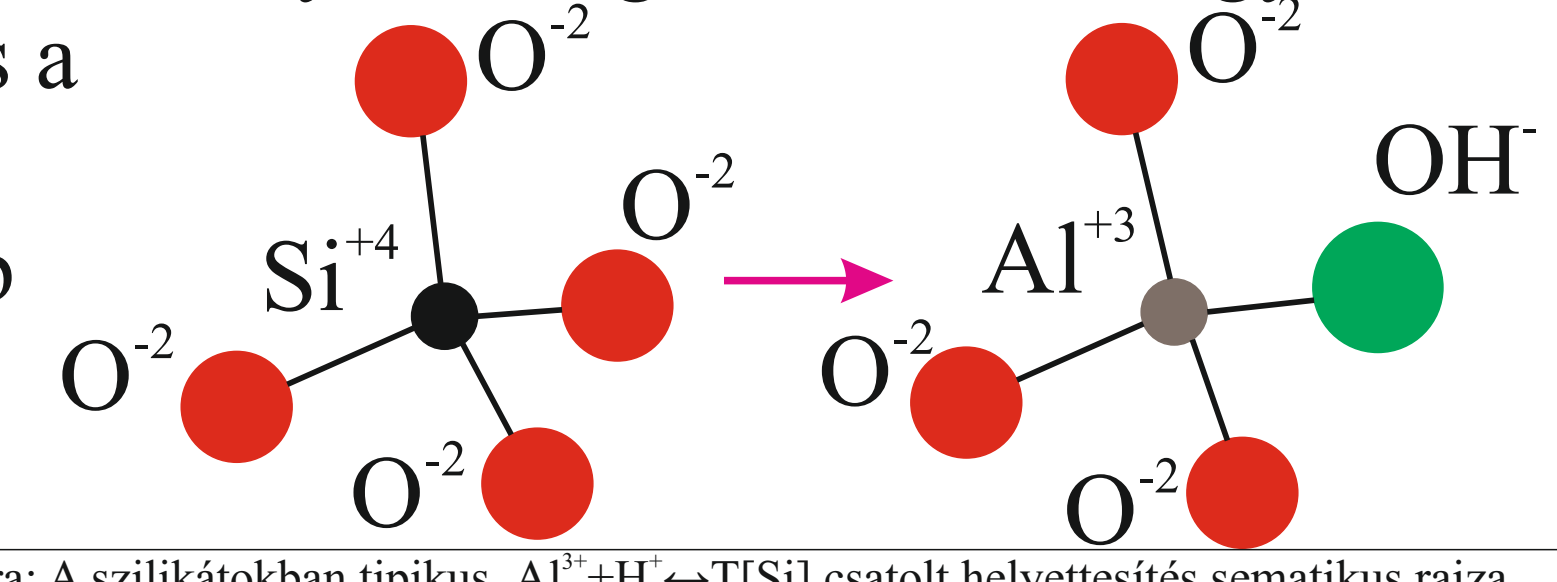


1. ábra: A vizsgált minták származási helyei

megállapítani, hogy a fenokristályok szerkezeti hidroxil tartalmából hogyan következethetünk a bezáró magma "víztartalmára" vonatkozóan.

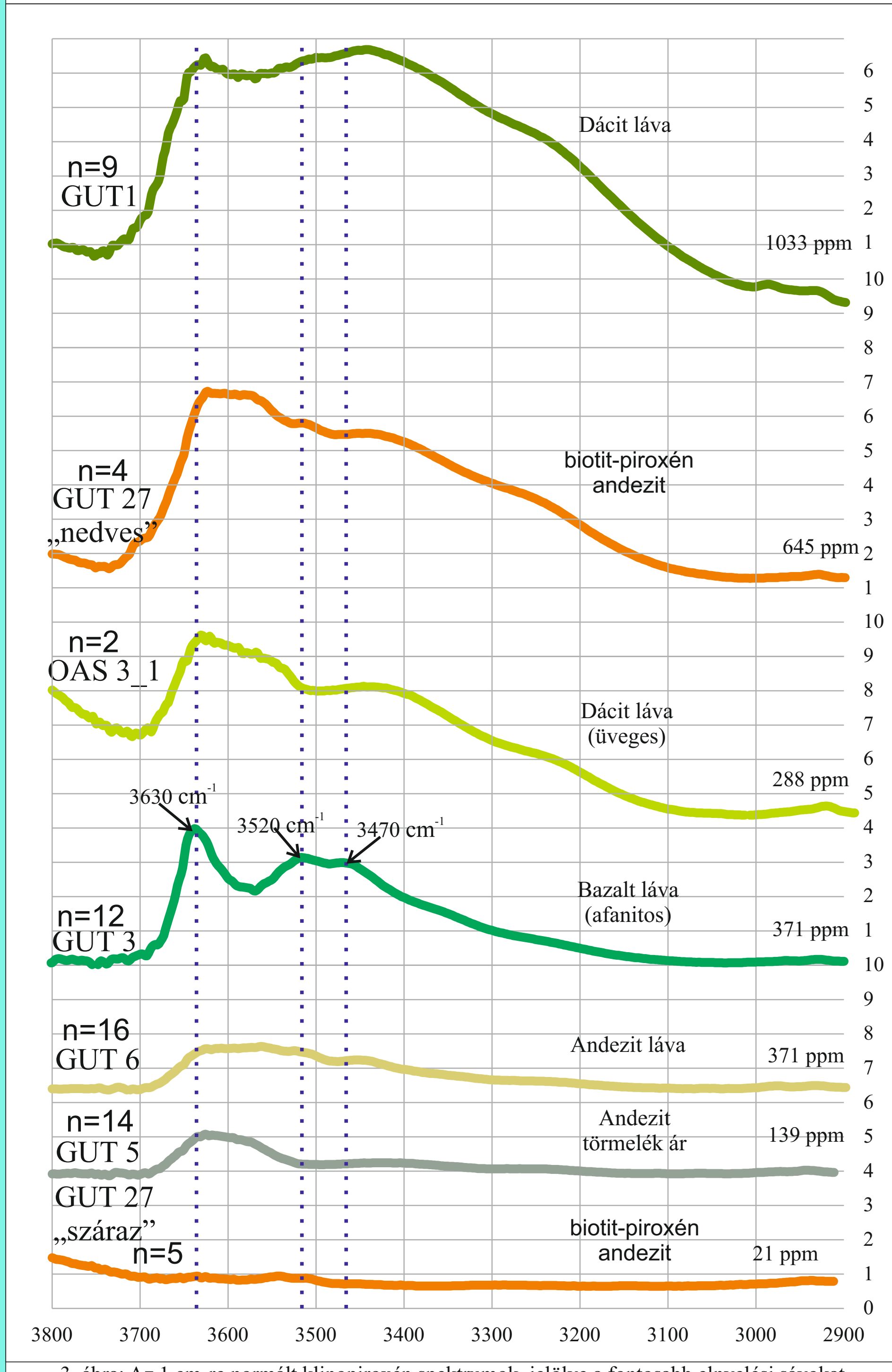
## 2. Névlegesen vízmentes ásványok:

A névlegesen vízmentes ásványok olyan ásványok amelyek képletükben nem tartalmaznak „vizet” - mint például az amfibolok OH csoportja - azonban helyettesítések formájában nyomnyi (ppm) mennyiségben előfordulhat a szerkezeti hidroxil kristálytani vakanciákba zárva. Ennek egyik legegyszerűbb típusa a szilikát tetraéder, amiben az  $Si^{+4}$  helyére beépül egy  $Al^{+3}$  és csatoltan egy  $H^+$ . A nyert szerkezeti hidroxil tartalom és a megfelelő megoszlási együtthatók ismeretében információt nyerhetünk az adott ásvánnyal egyensúlyban lévő olvadék  $H_2O$ -tartalmáról. Ilyen vizsgálatokhoz az egyik legjobb ásvány a klinopiroxén, ugyanis a névlegesen vízmentes ásványok között ebben az ásványban az egyik legkisebb a  $H^+$  diffúziós sebessége, valamint a mállással szemben is ellenálló.



2. ábra: A szilikátokban típusos  $Al^{+3}+H^+ \leftrightarrow T[Si]$  csatolt helyettesítés sematikus rajza

## 3/a. Klinopiroxén:



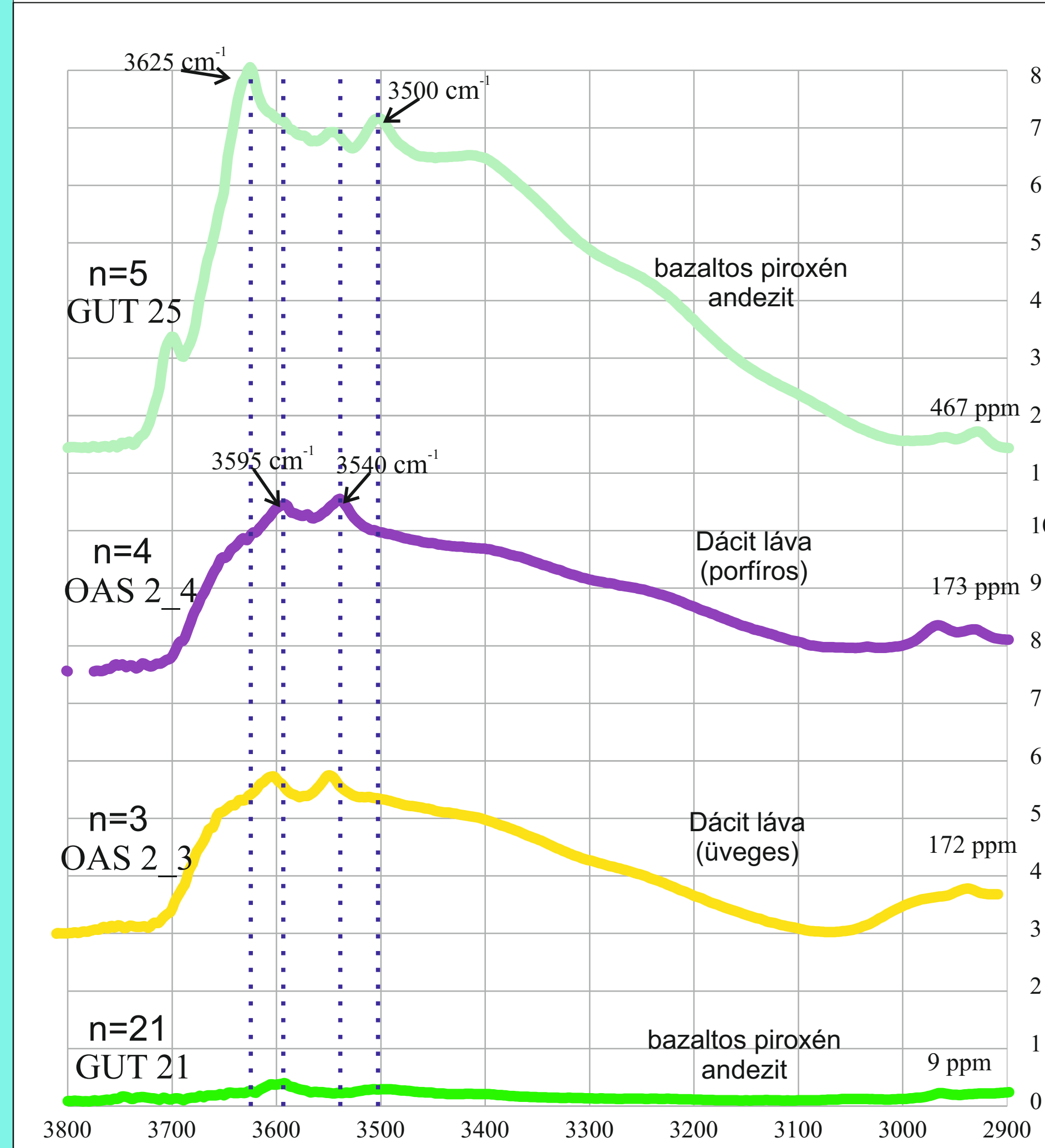
3. ábra: Az 1 cm-re normált klinopiroxén spektrumok, jelölve a fontosabb elnyelési sávokat

- A klinopiroxénben előforduló leggyakoribb helyettesítések az irodalom alapján:
  - ~ 3630  $cm^{-1}$  OH- a T[Si] vakanciában (Stalder and Ludwig, 2007; Bromiley et al., 2004)
  - ~ 3520  $cm^{-1}$   $Al^{+3}+H^+ \leftrightarrow Si^{+4}$  (Koch-Müller et al., 2004)
  - ~ 3470  $cm^{-1}$  OH az (M2) oktaéderes vakanciában (Smyth et al., 1991)
- A klinopiroxén spektrumok részletes vizsgálatával – az egyes helyettesítések egymáshoz viszonyított aránya alapján – következtetni lehet a szerkezeti hidroxil-tartalom utólagos csökkenésére (Patkó et al., 2019).
- Az eredeti víztartalom megőrződése abban az esetben feltételezhető, ha az egyes elnyelési sávok intenzitása a nagy hullámhosszú sávok esetében a legnagyobb és az kisebbek felé csökken.
- Patkó és munkatársai (2019) 3 klinopiroxén típus határoztak meg az elnyelési sávok relatív intenzitás alapján: ezek a type 1, type 2a és type 2b
- A vizsgált minták közül a GUT 3 sorolható ebbe a kategóriába, a többi nagy hidroxil tartalmú minta inkább a type 2a kategóriába rendezhető, ami azt jelenti, hogy a legtöbb klinopiroxén esetében valószínűleg fennállhat az utólagos vízvesztés lehetősége.
- A spektrumok alakja alapján a legtöbb minta esetében feltételezhető a molekuláris víz jelenléte. Ezek közül valószínűleg a legnagyobb „víztartalmat” mutató GUT 1 mintában található a legtöbb molekuláris víz.

## 5. Köszönetnyilvánítás:

Köszönettel tartozom társszerzőim mellett konzulenseimnek Szakács Sándornak és Pécskay Zoltánnak, valamint az LRG tagjainak, szakmai segítségükért és támogatásukért. Kutatásom az NKFIH K128122 számú OTKA pályázat támogatta.

## 3/b. Ortopiroxén:



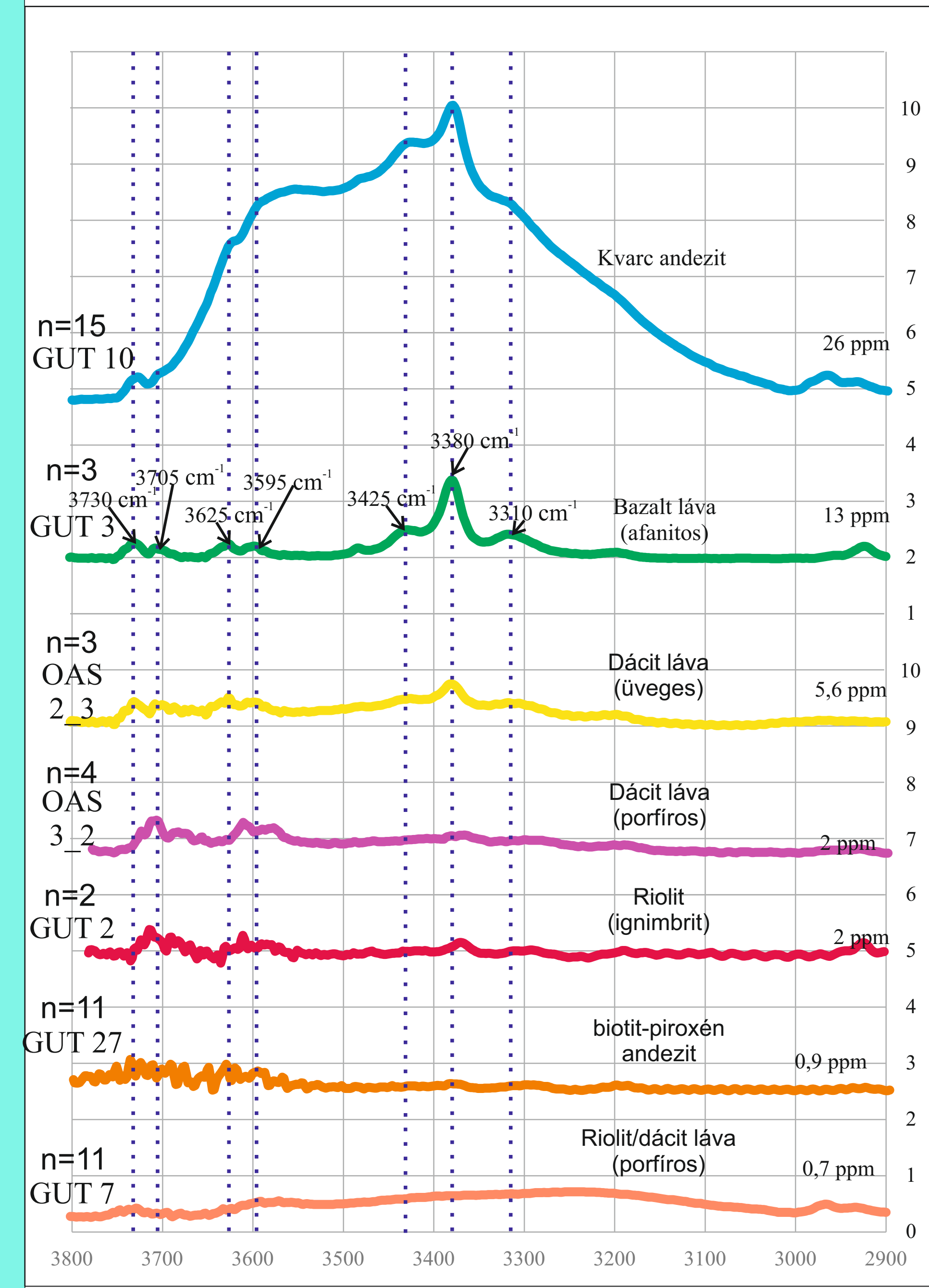
4. ábra: Az 1 cm-re normált ortopiroxén spektrumok, jelölve a fontosabb elnyelési sávokat

- A ortopiroxénben előforduló leggyakoribb helyettesítések az (Stalder and Skogby, 2002) alapján: T ~3570  $cm^{-1}$  és ~ 3510  $cm^{-1}$  OH a T [Si] vakanciában vagy csatolt  $Al^{+3}+H^+ \leftrightarrow T[Si]$  vakancia ~ 3395  $cm^{-1}$  OH- az oktaéderes vakanciában vagy csatolt  $Al^{+3}+H^+ \leftrightarrow M$
- A megfigyelt spektrumok a type 2a és type 2b csoportba sorolhatók a Patkó és munkatársai 2019-es munkája alapján, szerkezeti hidroxil tartalmuk valószínűleg módosult az egyensúlyi magmás víztartalomhoz képest

## 4. Összgezés és kitekintés:

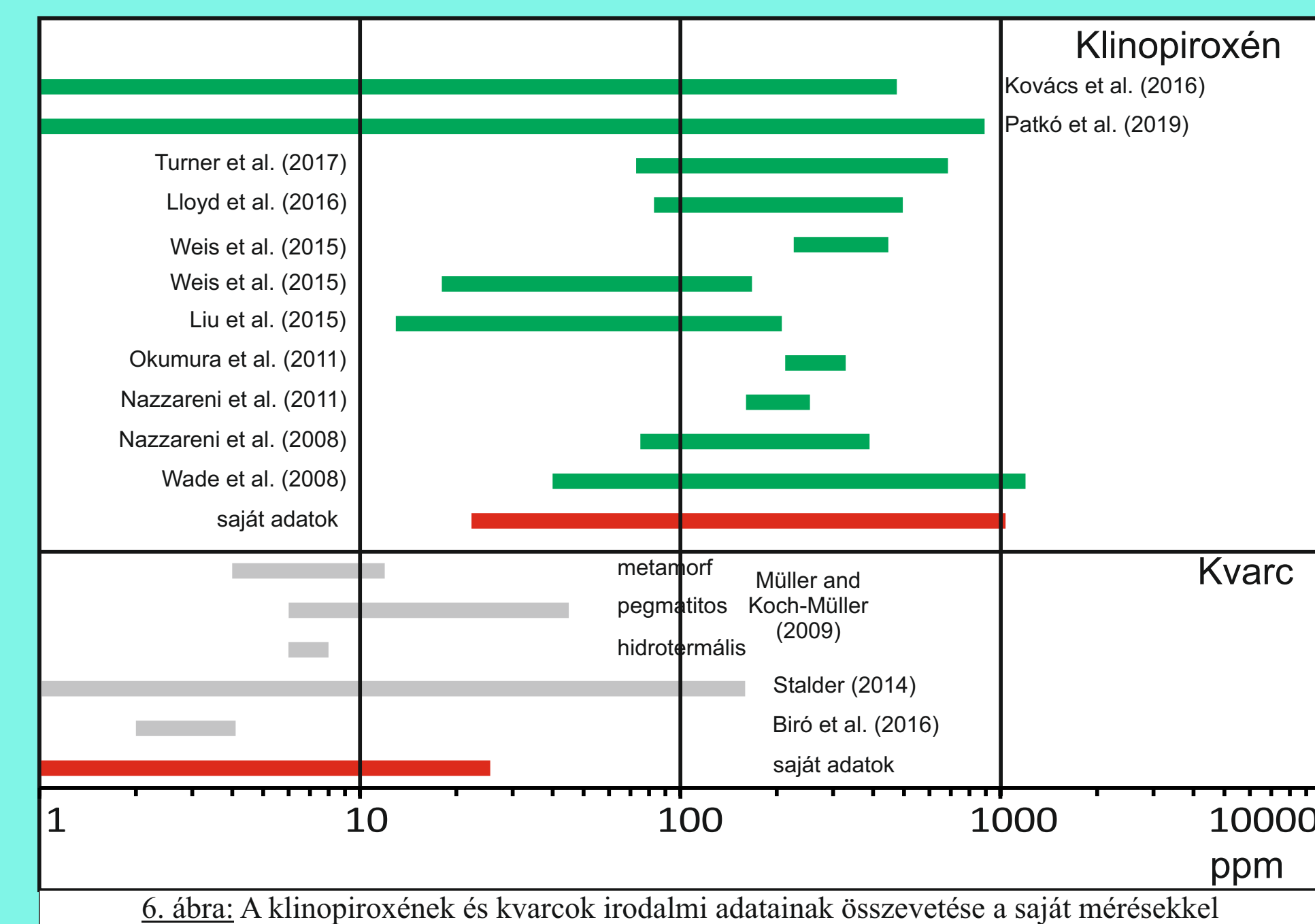
- A legnagyobb valószínűséggel megőrződött eredeti víztartalmat mutató minta a GUT 3 Firiza bazalt.
- Ebben a mintában kiszámoltuk a klinopiroxének szerkezeti hidroxil-tartalma alapján a magma egyensúlyi víztartalmát.
- A megoszlási együtthatók és a kationszámok meghatározása O'Leary et al. (2010) módszere szerint történt. A klinopiroxén adatokhoz átlag összetételt használtam.
- A számolt ~5 wt.%  $H_2O$  nagyobb Kovács et al. (2020) adataitól, akik a BBHVF alkali bazaltjaiban található klinopiroxén fenokristályokat vizsgálták és 2.0-2.5 wt.%  $H_2O$  tartalmat kaptak.
- A hidroxil tartalom megőrződésben GUT 3 mintában nagy szerepet játszhatott a Firiza bazalt teléris megjelenése miatt bekövetkezett gyors lehűlése.
- Fontos megjegyezni, hogy az eredményeink maximális becslésnek tekinthetők, mivel a legtöbb mintában megfigyelhető volt a molekuláris víz zavaró hatása az ásványokban található fluidum zárványok miatt.
- Az eredményeink azt mutatják, hogy a legtöbb esetben a „víztartalom” csökkenést mutat a vulkáni működés során vagy után bekövetkező folyamatok miatt (pl. a lassú hűlés hatására történő diffúziós szerkezeti hidroxil vesztes).
- További célja a kutatásnak olyan képződmények vizsgálata az Avas-Gutin és a Keleti Kárpátok neogén vulkanitjaiban, amelyek potenciálisan megőrizhették az egyensúlyi magmás víztartalmat.

## 3/c. Kvarc:



5. ábra: Az 1 cm-re normált kvarc spektrumok, jelölve a fontosabb elnyelési sávokat

- A ~3380  $cm^{-1}$ , ~3430  $cm^{-1}$ , ~3315  $cm^{-1}$  körül megfigyelhető 3 elnyelési sáv együttesen az  $Al^{+3}+H^+ \leftrightarrow Si^{+4}$  csatolt helyettesítéshez kötődik (Kats, 1962; Müller & Koch-Müller, 2009; Thomas et al., 2009)
- Az irodalmi adatokkal (6. ábra) összevetve a saját mérések kis-közepes értékeket mutatnak
- A kvarc esetében fontos kiemelni, hogy a  $H^+$  gyors diffúziója miatt könnyen módosulhat a szerkezeti hidroxil tartalom a poszterupciós hatások következtében (Biro et al., 2017)



6. ábra: A klinopiroxének és kvarcok irodalmi adatainak összevetése a saját mérésekkel

## 6. Felhasznált irodalmak

Biro, T., J. Kovács, D. Karátson, R. Stalder, E. Király, G. Falus, T. Fancsik, J. Sándorné Kovács 2017: Evidence for post-depositional diffusional loss of hydrogen in quartz phenocryst fragments within ignimbrites – American Mineralogist, 102, pp. Bromiley, G.D., Keppeler, H., McCammon, C., Bromiley, F., & Jacobsen, S.D. (2004): Hydrogen solubility and speciation in natural, gem-quality chromian diopside. American Mineralogist, 89, pp. 941–949. Johnson, E.A.E., Rossman, G.R., (2004): A survey of hydrous species and concentrations in igneous feldspars. American Mineralogist ; 89 (4): 586–600. Kats, A. (1962): Hydrogen in alpha-quartz. Phillips Res. Rep., 17, 33–279. Koch-Müller, M., Matsuyuk, S.S., & Wirth, R. (2004): Hydroxyl in omphacite and omphacitic clinopyroxenes of upper mantle to lower crustal origin beneath the Siberian platform. American Mineralogist, 89, pp. 921–931. Kovács, I., Patkó, L., Liptai, N., Lange, T.P., Tamasik, Z., Cloetingh, S.A.P.L., Tóth, K., Király, E., Karátson, D., Biro, T., Kiss, J., Pálos, Zs., Aradi, L.E., Falus, Gy., Hidas, K., Berkesi, M., Koptev, A., Novák, A., Westergörm, V., Fancsik, T., Szabó, Cs., (2020): The role of water and compression in the genesis of alkali basalts: Inferences from the Carpathian-Pannonian region. Lithos, Volumes 354–355. Kovács, M., Seghedi, I., Yamamoto, M., Fülöp, A., Pécskay, Z., & Jurje, M. (2017): Miocene volcanism in the Oas-Gutai Volcanic Zone, Eastern Carpathians, Romania: Relationship to geodynamic processes in the Transcarpathian Basin. Lithos, 294–295, pp. 304–318. O'Leary, A.S., Plank, T., Ruprecht, P., Hauri, E.H., & Rose, W. (2013): Volatile loss from melt inclusions in pyroclasts of differing sizes. Contributions to Mineralogy and Petrology, 165, pp. 129–153. Müller, A., Koch-Müller, A. (2009): Hydrogen speciation and 92 trace element contents of igneous, hydrothermal and metamorphic quartz from Norway. Mineralogical Magazine, 73, pp. 569–583. Stalder, R., & Ludwig, T. (2007): OH incorporation in synthetic diopside. European Journal of Mineralogy, 19 (3), pp. 373–380. Patkó, L., Liptai, N., Kovács, I., Aradi, L., Xia, Q.K., Ingrin, J., Mihály, J., O'Reilly, S.Y., Griffin, W.L., Westergörm, V., & Szabó, C. (2019): Extremely low structural hydroxyl contents in upper mantle xenoliths from the Nógrád-Gömme Volcanic Field (northern Pannonian Basin): Geodynamic implications and the role of post-eruptive re-equilibration. Chemical Geology, 507, pp. 23–41. Peccerillo, A., Taylor, S.R. 1976. Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu Area, Northern Turkey. Contrib. Mineral. Petrol. 58, 63–81. Smyth, J., Bell, D. & Rossman, G. (1991): Incorporation of hydroxyl in upper-mantle clinopyroxenes. Nature 351, 732–735. Stalder, R., & Ludwig, T. (2007): OH incorporation in synthetic diopside. European Journal of Mineralogy, 19 (3), pp. 373–380. Thomas, S.-M., Koch-Müller, M., Reichert, P., Rhead, D., Thomas, R., Wirth, R. (2009): IR calibrations for water determination in olivine, r-GeO2 and SiO2 polymorphs. Phys. Chem. Minerals, 36, 489–509.