

Új ásványtani adatok a Mád környéki savanyú vulkanitokból (Tokaji-hegység)

MENYHÁRT Adrienn¹, DÓDONY István¹, PEKKER Péter²

¹Eötvös Loránd Tudományegyetem, Ásványtani Tanszék, 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/C
e-mail: adrienn.menyhart@gmail.com; dodony@t-online.hu;

²Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közalapítvány Logisztikai és Gyártástechnikai Intézet,
3519 Miskolc, Iglói u. 2.; e-mail: pekkerpeter@gmail.com

New mineralogical data concerning volcanites from the district of Mád, in North East Hungary (Tokaj Mts)

Abstract

This study presents new data on mordenite and clinoptilolite, rectorite, iron oxide, halloysite, smectite and SiO₂ phases from quarries in hydrothermally altered rhyolite tuff, in the environs of Mád, Tokaj Mts., NE Hungary.

X-ray powder diffraction (XRPD), scanning (SEM) and transmission electron microscopic (TEM, HRTEM, ATEM) techniques were used to identify minerals and gain more details about their occurrence.

An unusual iron oxide/hydroxide phase (that had earlier been considered as haematite/hydrohaematite) was recognised at Király Hill. Although its XRPD diagram shows reflections which can be interpreted as haematite, according to TEM data neither its structure nor its chemical composition comply with that of haematite. Király Hill was identified as a new locality of halloysite.

The X-ray powder diffraction study of a sample from the Bomboly area indicates rectorite (as was known earlier); however, TEM images show only separate illite and smectite crystals, without any evident structural interrelation between them.

A Suba-oldal smectite and an SiO₂ phase can also be found. Using TEM the thickness of the individual smectite flakes was determined and the SiO₂ phase could be identified as cristobalite (HRTEM- high resolution TEM).

The zeolite minerals were identified on the basis of their $D_{(hkl)}$ values and symmetries measured on selected area-electron diffraction patterns (SAED). Their respective compositions were quantified simultaneously using energy dispersive X-ray (EDX) spectra which were acquired on the corresponding areas. The hydrothermally altered rhyolite tuff at Harcsa-tető (Harcsa Hill) contains an Na-free, Ca-containing zeolite; according to XRPD results this corresponds to mordenite. On the other hand, in the Suba-oldal area clinoptilolite occurs with additional Mg and K as exchangeable cations.

Keywords: iron-oxide, halloysite, rectorite, smectite, cristobalite, mordenite, clinoptilolite, Tokaj Mts

Összefoglalás

A Tokaji-hegység savanyú vulkáni kőzetei Mád környékén főként hidrotermásan átalakult riolituffok, melyekben az átalakulás koncentrikusan kovás, kaolinites, hematitos, rectoritos, illites, szmektites zónákat formál. A hidrotermás zónák vizsgált mintáit a Király-hegyről, a Bombolyról, a Suba-oldalról és a Harcsa-tetőről gyűjtöttük. Új adatokat közlünk a vas-oxidról, a rectoritról, a szmektitről, az SiO₂ változatokról, valamint a mordenitről és a klinoptilolitról, emellett a halloysitot új ásványként mutattuk ki ezen a területen.

A minták makroszkópos és fénymikroszkópos megfigyelése után röntgen-pordiffrakciós (XPD), pásztázó- (SEM) és transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM), valamint energiadiszperzív röntgenspektroszkópos (EDS) vizsgálatokat végeztünk.

Korábbi szerzők a kaolinites zóna szegélyén megjelenő, vörös elszíneződést hidrohematitnak, illetve hematitnak tulajdonították. A mintáinkban megjelenő vas-oxidokat röntgen-pordiffrakciós vizsgálattal ugyan hematitnak határozhatnánk, de az 50–150 nm széles lemezek elektrondiffrakciós felvételein a hematit szerkezetében tiltott reflexiók mérhetők. Az egyes kristályokról készült mennyiségi EDS mérések 1:2 és 1:3 közötti Fe:O arányt igazolnak és összetételükben nem elhanyagolható a Si- és Al-tartalom sem.

Az eddigi irodalmakban a király-hegyi bánya területéről nincs említés halloysitról, de a bányaudvar középső részén gyűjtött mintáinkban a SEM-es és TEM-es mérések jelentős mennyiségű, 0,5–3 µm szálhosszúságú halloysitot bizonyítottak.

Az 1970-es években allevarditnak meghatározott duzzadó agyagásvány „szabályosan váltakozó montmorillonit-

illit közberétegzett szerkezet”, amely azonos a korábban leírt rectorittal. Ennek az ásványnak röntgendiffraktogramján megjelenő 25 Å-ös (001) reflexió illit-szmektit periódikus közberétegzettségének tulajdonítható. A rectoritot a NEMECZ és FEHÉR által már vizsgált mintán tanulmányoztuk (Miskolci Egyetem gyűjteménye, #ME660). A röntgen-pordiffrakciós felvételen megjelenő 25 Å-ös 001 reflexió alapján rectoritként értelmezhető. A TEM felvételeken viszont a rectorit komponensei szeparáltak, illit- és szmektitkristályok figyelhetők meg véletlenszerű orientációban, köztük kristályszerkezeti kapcsolat nem látszik. Az illitkristályok alakja nyúlt, léces, hosszuk 100–800 nm közötti, szélességük 50–100 nm. A szmektitlemezek legkisebb vastagsága (ahol a felhajló kristályszeleken mérhető) 2–3 nm körüli, jellemző az 5–6 nm-es vastagság és előfordulnak ennél vastagabb, 10 nm körüli lemezek is.

A Suba-oldalon gyűjtött minták, mind az alsó, mind a felső bányaszinten tartalmaznak szmektitet és kovát. A bánya alsó szintjéből származó mintában a szmektit vizsgálata során a lemezek felhajló szélein meghatároztuk azok vastagságát: jellemző az 5–11 nm, de gyakran előfordulnak mindössze 2–3 nm vastag lemezek is. Ezek a lemezek véletlenszerű orientációban fordulnak elő, amit a gyűrűs diffrakciós kép is igazol. Az itt megfigyelt kovalemezeket cristobalitiként azonosítottuk.

A bánya felső szintjén gyűjtött mintában a szmektitek TEM felvételein kötegekbe rendeződött halmazt figyelhetünk meg, a diffrakciós képen pedig 60 fokként csoportosuló reflexiók jelennek meg. Az itt megfigyelt szmektitek lemezvastagsága átlag 6–10 nm.

A területen gyűjtött zeolitok összetételét egyedi kristályokon EDS spektrumuk alapján határoztuk meg TEM-ben. A Suba-oldalon Ca-Mg-K-tartalmú klinoptilolit, míg a Harcsa-tetőn Ca(K)-tartalmú mordenit van.

Tárgyszavak: vas-oxid, halloysit, rectorit, szmektit, cristobalit, mordenit, klinoptilolit, Tokaji-hegység

Bevezetés

Mád a Tokaji-hegység DNy-i részén található, ahol nagy tömegben jelennek meg felszínen a miocén korú savanyú vulkáni kőzetek, főként hidrotermálisan átalakult riolittufák és riolitok, valamint dácit és andezit (GYARMATI & ZELENKA 1968, GYARMATI 1977). Munkánkban a hidrotermásan átalakult tufákat vizsgáltuk, melyek átalakulása a központi zónától távolodva zónásságot mutat. Főként agyagásványos és zeolitos telepek keletkeztek a központi kovás terület körül (MÁTYÁS 1966, 1970, 1984, 1985; NEMECZ 1973), melyet számos külfejtés tár fel.

Mádtól néhány km-re keletre helyezkedik el a Bomboly–Király-hegy ÉNy–DK-i irányú vonulata, ahol több kaolinos zóna található. Kovasavas kaolin kitermelésére jöttek létre a bombolyi és a Király-hegy Dobozi-oldalán lévő bányák. A Bomboly-bánya készlete 1978-ban merült ki, ekkortól a termelés a király-hegyi bányára korlátozódott. Az itt termelt agyagot kőedény- és csempegyártáshoz valamint töltőanyagként használták (MÁTYÁS 1973, 1984).

A kaolin bányászatát, felhasználhatóságát MÁTYÁS (1984) ismerteti, ásványtani vizsgálatát MOLNÁR (1980) végezte el. Az itt található alunit megjelenését és jellemzését VARJÚ (1974), MÁTYÁS (1985) és BAJNÓCZI et al. (2002) adta meg.

A kaolinites zóna külső határát a vas-oxid feldúsulása jellemzi, amit MÁTYÁS (1970) hidrohematitnak határozott meg. PAPP & MÁTYÁS (1979) elektronmikroszkópos felvételt közölnek a hidrohematit pikkelyekről. MOLNÁR et al. (1999) hematitot és más vas-oxihidroxidokat említ MÁTYÁS korábbi munkáira hivatkozva.

A kaolinites zóna körül kevert szerkezetű agyagásvány jelenik meg, amit NEMECZ (1973) allevarditnak írt le. Az allevardit azonos a rectorittal, amit illit és szmektit váltakozó rétegzettsége eredményez (FEHÉR 2008).

A Suba-oldalon (Mád község és a Király-hegy között) zeolitos riolittufát termeltek a III. számú zeolitbányában. Ez a zeolitos riolittufa egy 40 m vastag lepelként jelenik meg,

mely falban végződik el, fő zeolit-ásványa a klinoptilolit. Mélyebb szinten jellemző az erőteljesebb elbontódás, itt montmorillonit a fő kőzetalkotó. A bányából kitermelt anyagot a cementipar és a töltőanyagipar használta fel (PAPP & MÁTYÁS 1979, MÁTYÁS 1973).

A Harcsa-tető az előző területtől 1 km-re délre található. Az itt felszínen lévő mordenites zeolitelőfordulás a regionális teleptípushoz tartozik, fedetten nagy területi kiterjedésű (PAPP & MÁTYÁS 1979).

Munkánkban a fent említett területek — Király-hegy, Bomboly, Suba-oldal, Harcsa-tető — külfejtéseiben előforduló ásványokat vizsgáltuk.

A terület földtani viszonyai

PÉCSKAY & MOLNÁR (2002) a Tokaji-hegység miocén vulkanizmusát két fő szakaszra osztották. Az idősebb, badeni vulkáni szakasz képződményei csak a Tokaji-hegység ÉK-i részén bukkannak felszínre, a hegység többi részét (ide tartozik az általunk vizsgált terület) a második szakasz szarmata–pannoniai korú vulkáni és üledékes kőzetei fedik. Mindkét vulkáni szakaszhoz kapcsolódott hidrotermális tevékenység.

A Tokaji-hegység DNy-i területén és Mád környezetében ZELENKA (1964, 1966) illetve GYARMATI & ZELENKA (1968) a szarmata riolitos rétegsorban öt nagy tufaszórás szakaszt különítettek el: 1. vegyes üveg-tufa; 2. zeolitos riolitüveg-tufa; 3. horzsakőlapillis riolitüveg-tufa; 4. horzsakő riolitüveg-tufa; 5. horzsaköves riolitüveg-tufa.

Mád környékén a 3., 4. és 5. tufaszórás szakasz képződményeit találjuk a felszínen. A 3. tufaszórás szint fő tömege szárazföldön halmozódott fel, a kőzetüveg-törmelék összefonódott az alapanyaggal, szemcséinek szegélye tompított, jellemzően intenzíven devitrifikált, zeolitosodott (pl. Harcsa-tető alja). Ennek vízben felhalmozott típusa bentonitosodott pl. a Suba-oldal alsó szintjén. A 4. tufaszórás szint tömött szövetű típusára jellemző, hogy zeolitosodott

(zeolitos horzsakőüveg-tufa, pl. Suba-oldal), ártufa jellegű a horzsakő és a kőzetüveg-törmelék felemésztett, zeolitósodott szegélye bizonyítja (GYARMATI & ZELENKA 1968). Az 5. tufaszint alapanyagát makrocsoves, devitrifikált horzsakő és szintén devitrifikált üvegtörmelék alkotja, mely apró kvarctöredékeket tartalmaz (Király-hegy). A horzsakövek hidrotermális tevékenység során elbontódtak, a kőzet üregessé vált, valamint helyenként rectoritos („allevarditos”) –kaolinos göcök alakultak ki (Király-hegy, Bomboly). A kaolinos öv körül megfigyelhető a vas dúsulása (GYARMATI & ZELENKA 1968).

Utóvulkáni működés során hidrotermális rendszerek alakultak ki, aminek következtében a riolitufák az alacsony szulfidizációs fokú epitermális rendszerben a sekély, savas-szulfátos gőz-hevített átalakulást szenvedtek (PÉCSKAY & MOLNÁR 2002).

A hidrotermális centrumok körül legyezőszerűen szétnyíló (térben teleszkópszerűen rendezett) átalakulási zónák alakultak ki a riolitufában: kovás, kaolinos, vas-oxidos, montmorillonitos, rectoritos („allevarditos”) – illites, illetve zeolitósodott övek képződtek (MÁTYÁS 1966, 1970, 1984; NEMECZ 1973). A kovás–kaolinos kilúgzott faciesben epigenetikus alunitosodás is megjelenik. A Király-hegy Dobozi-oldalán ezek az alunitos zónák 100–200 m szélességben jelennek meg az 5. tufaszórási szint piroklasztikumában.

Mintagyűjtési helyek, vizsgálati módszerek

Terepi munka során az egyes hidrotermális átalakulási zónákat feltáró külféjtésekben végeztünk mintagyűjtést a mádi Király-hegy környezetében.

A hidrotermális centrum központi részét a Király-hegy Dobozi-oldalán található kőfejtőben mintáztuk meg. A kovás–kaolinites zónából származik a halloysit-tartalmú minta, amelyet a felső bányaudvar középső területéről gyűjtöttünk; itt egy mélyedés falából származó kőzetet, illetve ennek aljából gyűjtött poranyagot vizsgáltuk. A Király-hegyen lévő alsó bányaudvar bevezető útja mellett figyelhető meg a kaolinites zóna külső határát jelző vas-oxidos elszíneződés, innen sötétvörös 0,5–1 cm vastag kérget gyűjtöttünk.

A hidrotermális centrumtól távolodva következik a rectoritos („allevarditos”) öv; a Bombolyról származó minta azonos a FEHÉR (2008) által vizsgált, a Miskolci Egyetem gyűjteményéből származó allevardittal.

A következő átalakulási zóna jellemzően agyagásványos (illites–szmektit), melyet a Suba-oldalon lévő III. számú zeolítbányából származó mintákon vizsgáltunk. A bánya alsó szintjén szmektit és kova jelenléte mutatható ki, míg a felső, bevezető út szintjében lévő bányafalról gyűjtött mintákban megjelenik a klinoptilolit is. Zeolitósodott övből származik még a Harcsa-tető lábánál lévő bányából gyűjtött mordenit tartalmú minta is.

A begyűjtött anyagokból sztereomikroszkóppal választottuk ki a további vizsgálatokra szánt mintákat.

A fő kőzetalkotók meghatározására minden mintánál

készült röntgen-pordiffrakciós mérés. Az alkalmazott műszer típusa másodlagos grafit monokromátorral, szcintillációs detektorral felszerelt Siemens D-5000 röntgen-pordiffrakciós berendezés (Bragg-Brentano geometria), a mérések Θ – Θ üzemmódban Cu K α sugárzással készültek. Számlálási idő 2 másodperc, a lépésköz 0,05° volt. A röntgen-pordiffrakciós felvételeken az ásványos összetevők azonosítását az International Centre for Diffraction Data PDF-2 (2004-es kiadás) röntgen-pordiffrakciós adatbázisa segítségével végeztük el.

Pásztázó elektronmikroszkópot használtunk a minták morfológiai megfigyelésére, ehhez szekunderelektronképek készültek. A mérések EDAX energia-diszperzív röntgenspektrométerrel felszerelt Amray 1830i típusú (ELTE) pásztázó elektronmikroszkópon készültek, 20 kV gyorsítófeszültség mellett.

Az egyedi kristályok szerkezetének és kémiai összetételének vizsgálata céljából transzmissziós elektronmikroszkópos méréseket végeztünk (kép, diffrakció és kémiai elemzés), egy FEI Tecnai G² típusú, EDAX energia-diszperzív röntgenspektrométerrel felszerelt transzmissziós elektronmikroszkópon (BZAKKA). A mérések 200 kV gyorsítófeszültség mellett készültek.

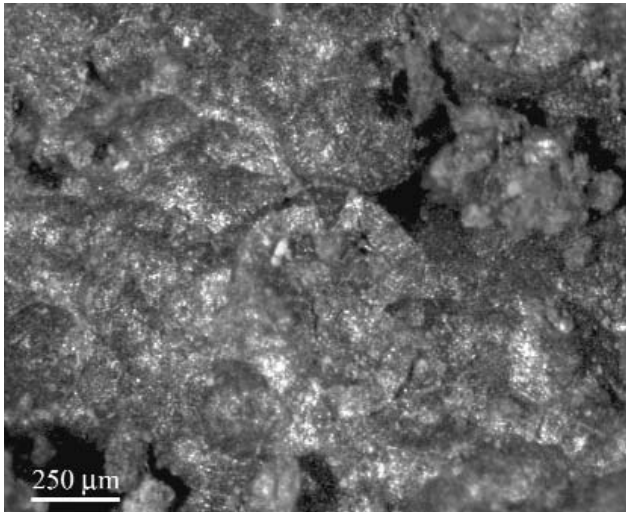
Eredmények

Vas-oxid, Király-hegy

Az első mintát a király-hegyi bánya alsó szintjének szélén gyűjtöttük, amely a kőzet felületén megjelenő finomszemcsés, erősen cementált, sötét lilásvörös 0,5–1 cm vastag kéreg volt. Egyedi szemcsék nem különíthetők el, azonban a felületen sztereomikroszkóppal sötétszürke, fémes fényű, gömbös megjelenésű képződmények figyelhetők meg (1. ábra). Ezeket a korábbi irodalom (MÁTYÁS 1970, PAPP & MÁTYÁS 1979, MOLNÁR et al. 1999) hematitnak/hidromematitnak nevezi, és valóban a röntgen-pordiffrakciós vizsgálat alapján a fémes fényű gömböcskék fő alkotója hematitként azonosítható, emellett kvarc és kaolin-csoport ásványai értékelhetők (1. tábla, 1. ábra).

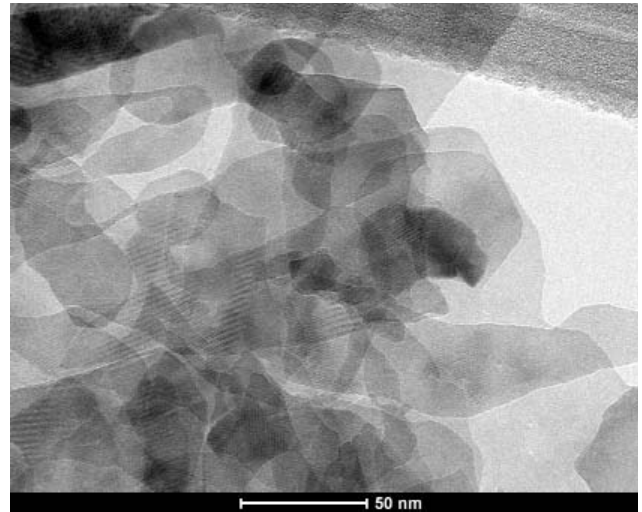
A mintáról készült transzmissziós elektronmikroszkópos felvételeken látható halmazokat 50–150 nm-es lemezes kristályok alkotják (2. ábra). Egyedi kristályról készült nagyfelbontású (HRTEM) kép (3. ábra, a) Fourier-transzformja (3. ábra, b) alapján a felvétel a hematit [20-1] vetületében indexelhető.

A halmazról készült diffrakciós képen (4. ábra) a [001] vetület uralkodó, a hematitra jellemző reflexiók 1,45 Å-nél (300) és 2,5 Å-nél (110) jelennek meg. Azonban a 4,33 Å-nél megfigyelhető reflexiók, amely a hematit 100-jai lennének, nem értelmezhetők a hematit tércsoportjában (R-3c), hiszen ezeknek kioltásban kellene lenniük. Ezek a — hematit R-típusú centrálást sértő — reflexiók nem magyarázhatóak dinamikus szórással (centrálást nem sértheti dinamikus szórással), ami a vizsgált vas-oxid hematitétől különböző szerkezetét jelzi.



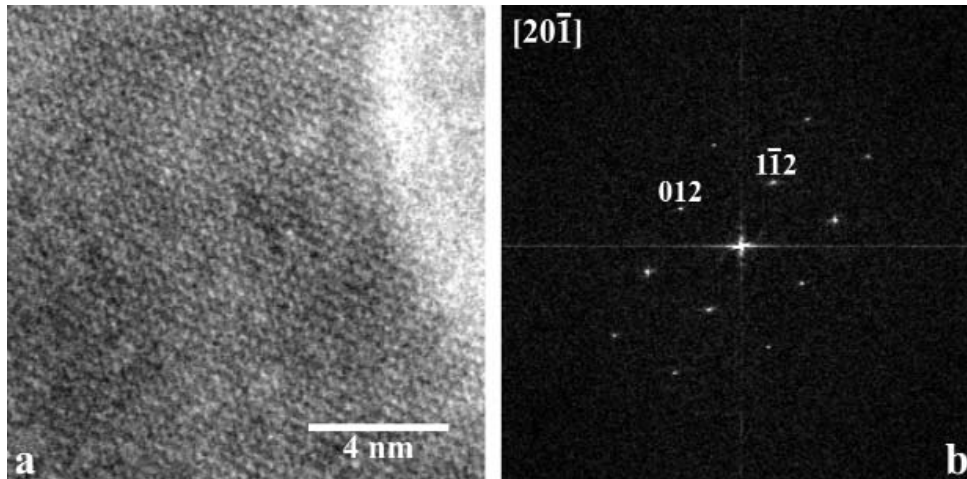
1. ábra. Sztereomikroszkópos fotó a kéreg felületén látható fémes fényű, gömbös halmazról. Király-hegy

Figure 1. Stereomicrograph of the red crust with spherulitic aggregates on its surface. Király Hill



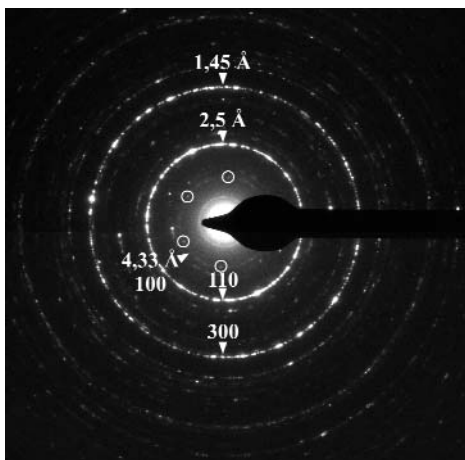
2. ábra. A vas-oxidos halmazról készült TEM kép

Figure 2. TEM image of the iron oxide crystallites



3. ábra. Egy egyedi vas-oxid kristály nagyfelbontású (HRTEM) képe (a) és arról készült, indexelt Fourier-transzform (b) látható ([20-1] vetület)

Figure 3. High-resolution TEM image of iron-oxide (a) and its Fourier-transform (b), similar to that of a [20-1] projected haematite



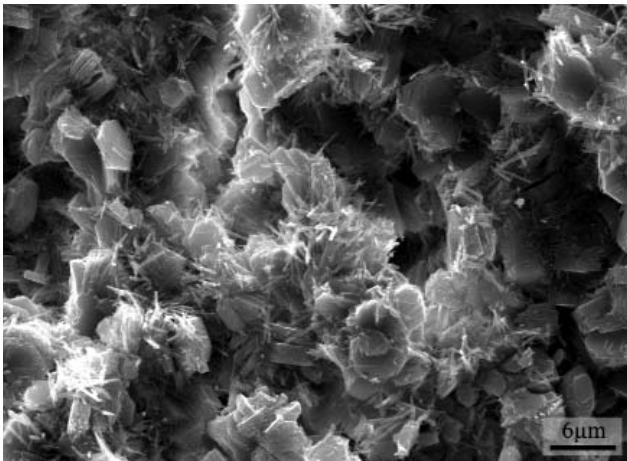
4. ábra. A 2. ábrán látható vas-oxidos halmaz diffrakciós képe

Figure 4. The SAED image of the iron-oxide aggregate of Figure 2

A hematitként való értékelés ellen szól még az a tény, hogy úgy halmazon mint az egyedi kristályokon mért EDS spektrumok alapján mért Fe:O arány (1. tábla, 2. ábra) és a kimutatott egyéb elemek sem egyeznek a hematitéival; a 2:3 Fe:O arány helyett a mért arány 1:2 és 1:3 közé esik, ráadásul jól mérhető az Al- és Si-tartalom is (az Al- és a Si-tartalom minden kristályban 2 és 4 atom% körüli). Az egyedi kristályokon végzett EDS mérés során csak a kiválasztott kristallitot éri elektronsugár, így kétségtelen, hogy az Al- és Si-tartalom nem a kísérő ásványokhoz tartozó, hanem a vas-oxidhoz tartozik. Későbbi vizsgálatok tárgya az az ellentmondás, ami a röntgen-pordiffrakciós felvételeken mutatott hematit és a TEM-es eredmények között van.

Halloysit, Király-hegy

A király-hegyi bánya középső területéről gyűjtöttük a következő mintákat: fehér színű, foltokban erősebben cementált, üreges kőzet, illetve az e melletti világosszürke színű por. A kőzetről készült pásztázó elektronmikroszkópos szekunderelektron-képen (5. ábra) a kaolinitok felületén megfigyelhetőek 2–3 μm hosszúságú, vékony szálak.

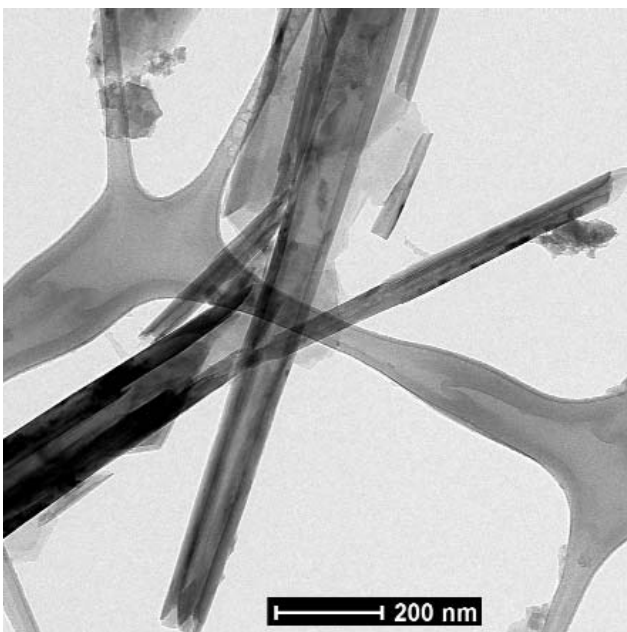


5. ábra. A kaolinitok felületén megjelenő szálak ásványok SEM szekunderelektron felvétele, Király-hegy

Figure 5. SEM SE image of needle-like halloysite crystals on the surface of kaolinite, Király Hill

A mintáról készült TEM felvételen (6. ábra) látható, hogy a szálak ásványok halloysitszemcsék, melyek nem zárt hengerek vagy tekercsek, hanem fahéjszerűen felpöndörödött lécek.

A sötét színű porból készült transzmissziós elektronmikroszkópos mérések alapján a minta nagyrészt halloysitból áll, és csak kevés kaolinitet tartalmaz. A halloysit



6. ábra. A kőzetben lévő halloysitszemcsék TEM felvétele
Figure 6. TEM image of halloysite crystals in the white rock

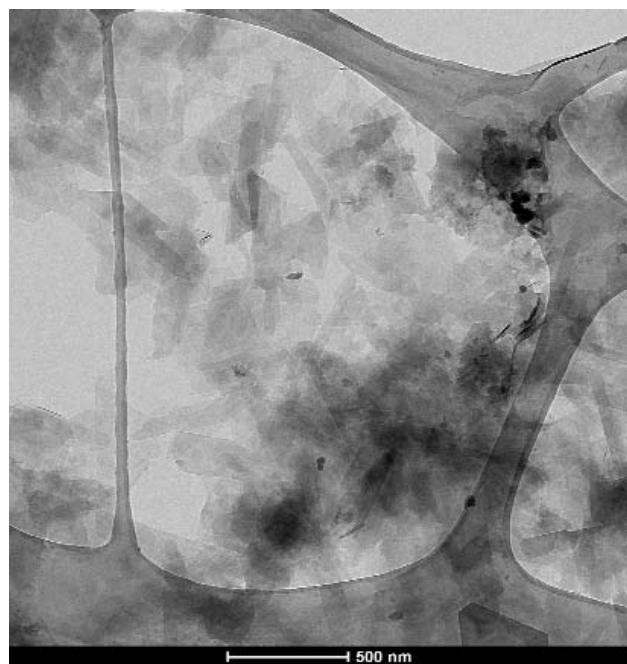
kristályok hossza 500 nm és 2 μm közötti, átmérőjük 100–300 nm-es.

A területéről az eddigi irodalmakban nincs említés halloysitról, azonban a TEM felvételek bizonyítják a halloysit jelenlétét a Király-hegyen.

Rectorit, Bomboly

A Bombolyról származó minta fehér színű, finomszemcsés kőzet, melynek röntgen-pordiffrakciós felvételén a rectorit csúcsai azonosíthatóak (1. tábla, 3. ábra — a felvétel) 25 Å-nél és 12,5 Å-nél. (A rectoritot az illit és szmektit szabályos közberétegzettségével jellemzik [NEMECZ 1973, FEHÉR 2008]). A minta etilén-glikolos kezelése után készült felvételen jól látható, hogy a rectorit csúcsai 25 Å-ről 27 Å-re, 12,5 Å-ről 13 Å-re változtak, és megjelent 9 Å-nél a rectorit (003) reflexiója. Az illit bázisreflexiója 10 Å-nél megmaradt (1. tábla, 3. ábra — b felvétel).

A 7. ábrán látható TEM képen különálló illitlecek és szmektitlemezek alkotnak halmazt, a két ásvány között nem

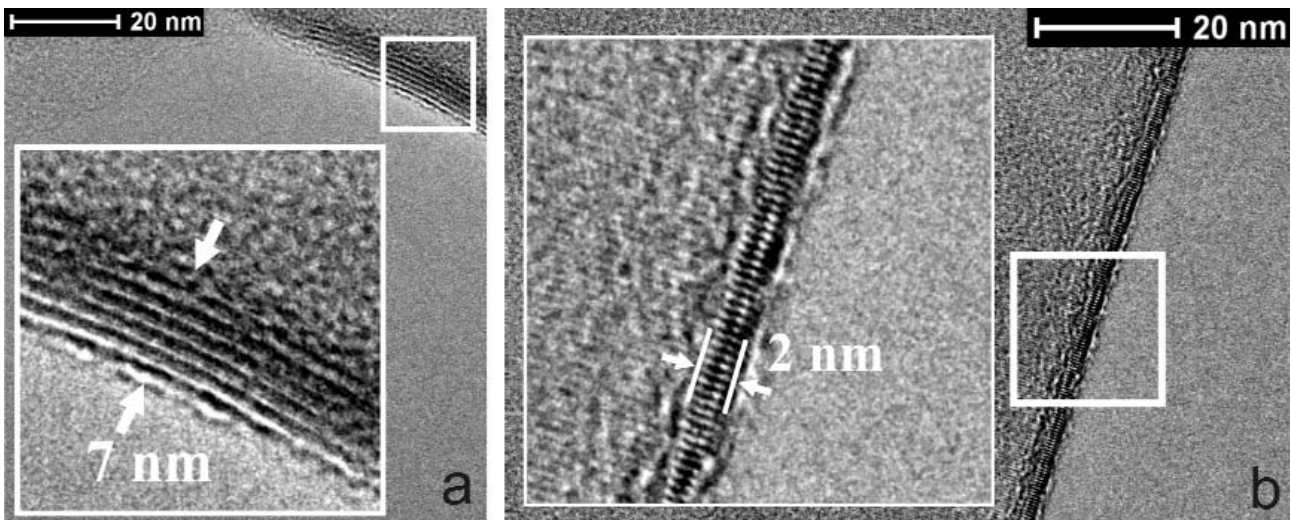


7. ábra. A minta elkülönült szmektitlemezekből és illitlecekből álló halmazának TEM felvétele. Bomboly

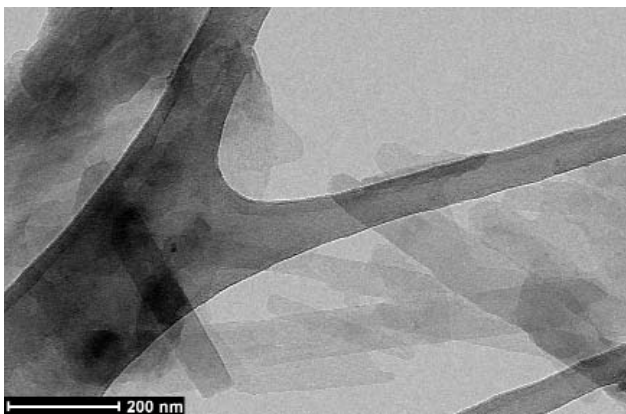
Figure 7. TEM image of separate illite and smectite crystals. Bomboly

látszik szerkezeti kapcsolat. A 100–500 nm-es átmérőjű szmektitlemezek vastagságát azok felhajló szélein mérhetjük: általában 5–7 nm vastagok, de gyakori a mindössze 2–3 nm-es vastagság is, mely maximum két-három szmektitréteget jelent (8. ábra, a és b). Esetenként találkozhatunk nagyobb, akár 10 nm-es lemezvastagsággal is.

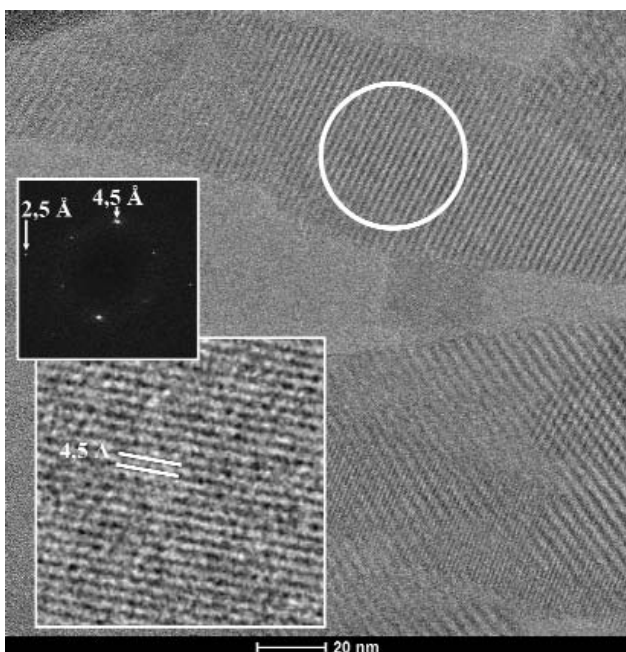
Az illitlecek 100–800 nm (általában 400–500 nm) hosszúságúak és 50–100 nm szélesek (9. ábra). Az egyik illitkristályról készült nagyfelbontású TEM képen és annak Fourier-transzformján (10. ábra) látható, hogy az egykristály.



8. ábra. a, b Két szmektitlemez felhajló széléről készült nagyfelbontású (HRTEM) képek, a kinagyított részletek a lemezek vastagságát mutatják
 Figure 8. a, b. HRTEM images of two smectite crystals, the boxed areas are magnified showing the thickness of the crystals on the rolled up edges



9. ábra. Illitkristályokból álló halmaz TEM felvétele
 Figure 9. TEM image of illite crystals



Tehát a röntgen-pordiffrakciós felvételen rectoritként értelmezhető minta TEM felvételein önálló illitlécek és szmektitlemezek láthatóak, közöttük szerkezeti kapcsolat — váltakozó illit-szmektit közberétégződés — nem észlelhető.

Szmektit-kova, Suba-oldal

A bánya alsó szintjéből gyűjtött kőzet alapanyaga halványzöld árnyalatú, a horzsakövek helyén megjelenő szálak kitöltés fehér színével ettől teljesen elkülönül. A röntgen-pordiffrakciós vizsgálattal az alapanyagban és az üregkitöltésben egyaránt szmektit és kova volt kimutatható.

A SEM szekunderelektron-képeken a szivacszerű szmektitet láthatjuk (11. ábra), illetve az erre ránőtt apró kovalemezekből álló 3–4 μm -es gömböcskéket.

A mintáról készült, 12. ábrán látható TEM felvételen a szmektitek felhajló szélein mérhetjük azok vastagságát, ami jellemzően 5–11 nm közötti, de gyakran előfordulnak mindössze 2–3 nm vastag lemezek is.

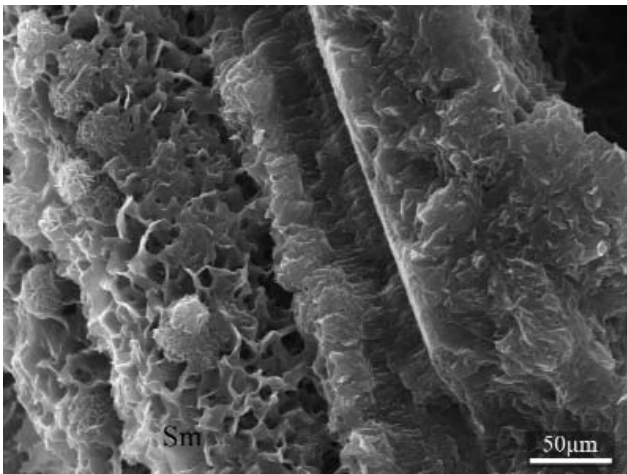
Egy 15–20 nm-es kovakristályról készült nagyfelbontású TEM felvételen (13. ábra) [010] vetületű cristobalit azonosítható (tetragonális rendszerben indexelve).

A suba-oldali bánya felső szintjén gyűjtött kőzet kissé zöldes árnyalatú fehér, finomszemcsés, melyben az alapanyaggal azonos színű horzsakövek vannak. A röntgen-pordiffrakciós felvételen a szmektit és kova mellett a klinoptilolit nevű zeolit azonosítható (lásd később), amit az 14. ábra SEM felvétele is mutat.

Az erről a mintáról készült TEM felvételen szálak szmektit-halmaz látható (15. ábra, a). A halmazról készült diffrakciós képen (15. ábra, b) a kis intenzitású gyűrűk

10. ábra. A 9. ábrán látható kép egy részletének nagyfelbontású (HRTEM) képe. A bekarikázott terület Fourier-transzformja és a kép nagyított részlete az illit egykristály rácsát mutatja

Figure 10. HRTEM image of an illite crystal. The encircled area is magnified, above the Fourier-transform



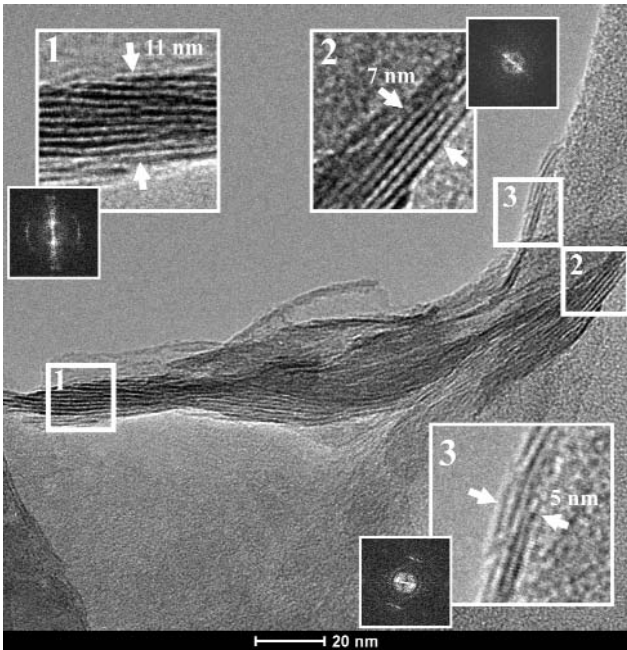
11. ábra. A szivacsos megjelenésű szmektit (Sm) és az ezeken elhelyezkedő kovagömböcskék SEM szekunderelektron képe. Suba-oldal

Figure 11. SEM SE image of sponge-like smectite (Sm) and spheres of silica composed by blade-like crystals. Suba-oldal



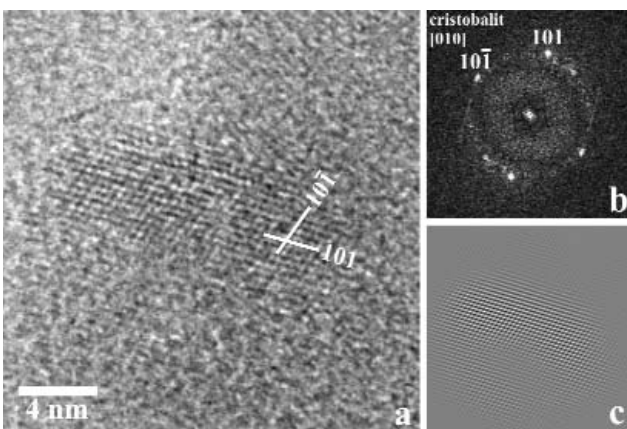
14. ábra. Szmektit és a fenn-nőtt klinoptilolit SEM szekunderelektron felvétele, Suba-oldal

Figure 14. SEM SE image of the smectite and the overgrown clinoptilolite crystals. Suba-oldal



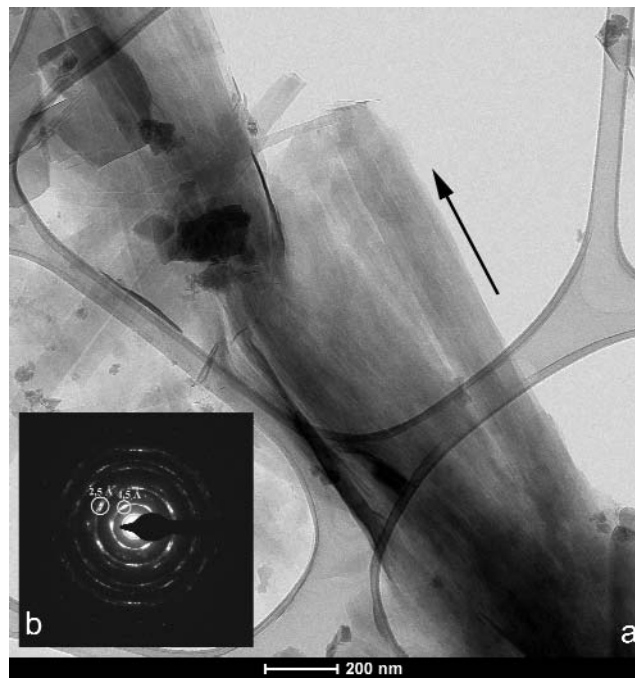
12. ábra. Szmektitkötég HRTEM felvétele. A kis képek kinagyítva a lemezek vastagságát mutatják

Figure 12. HRTEM image of a smectite flake, the details show the local layer thickness



13. ábra. [010] vetületű cristobalit kristály HRTEM képe (a), annak indexelt Fourier-transzformja (b) és az abból készült rácsszűrt kép (c) látható

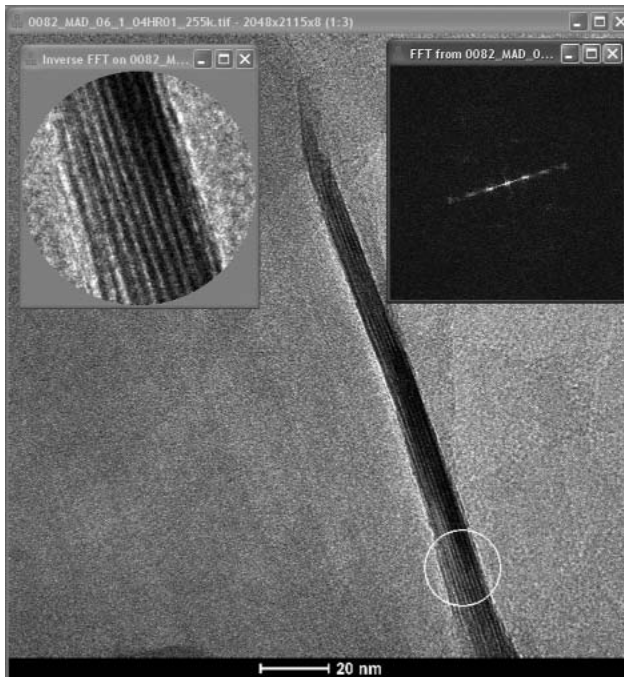
Figure 13. [010] HRTEM image of a cristobalite (a), Fourier-transform of the crystal (b), Fourier-filtered image of the crystal (c)



15. ábra. Szálás szmektit TEM felvétele (a), és diffrakciós képe (b)

Figure 15. TEM image of a fibrous smectite (a) and its SAED pattern (b)

mellett megfigyelhető, hogy az egy gyűrűre eső reflexiók zöme hat, egymástól kb. 60 fokra elhelyezkedő pont köré csoportosul. Ez azzal magyarázható, hogy a halmazban a kristályok közel orientáltan helyezkednek el, a szmektit-szálak megnyúlási iránya a köteg hossz tengelye (a 15. ábrán nyíl jelzi). A 16. ábrán, a nagyfelbontású képen a szmektit felhajtó szélén mérhető a vízmentes szmektit egyes rétegeinek vastagsága (~10 Å), valamint a kép felső részén 6 réteg, alsó, kiszélesedő részén pedig 9 réteg számolható



16. ábra. Szmektit nagyfelbontású képe, bal felső sarokban kinagyított részlete, jobb felső sarkában ennek a területnek a Fourier-transzformja látható

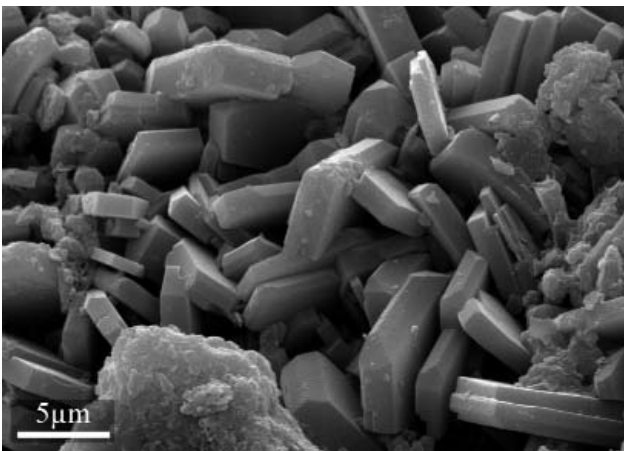
Figure 16. HRTEM image of smectite, its magnified part on the left and its Fourier transform on the right can be seen

meg. Itt a lemezvastagság 9 nm. A 16. ábrán a bekarikázott terület kinagyítva látható a kép bal felső sarkában, az erről készült Fourier-transzform pedig a kép jobb felső sarkában.

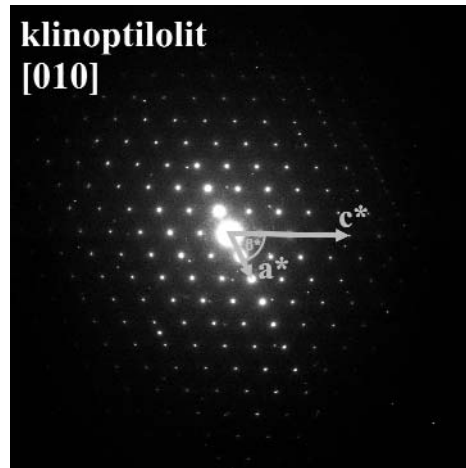
Klinoptilolit, Suba-oldal

A 14. és 17. ábrán a táblás klinoptilolit látható. A fenn-nőtt táblák átmérője akár 10 μm is lehet, vastagságuk 1–2 μm .

A klinoptilolit lemezkéről készült diffrakciós felvételen (18. ábra) a monoklin klinoptilolit [010] vetülete látható. A kristályokról készült kémiai mérések (1. tábla, 4. ábra EDS spektrum) a klinoptilolitra jellemző 1:5-höz közeli Al:Si arányt, valamint a cserélhető kationpozíciókban a Ca-



17. ábra. Klinoptilolit-táblák SEM szekunderelektron felvétele. Suba-oldal
Figure 17. SEM SE image of tabular clinoptilolite crystals, Suba-oldal



18. ábra. A klinoptilolit diffrakciós képe

Figure 18. SAED pattern of monoclinic clinoptilolite

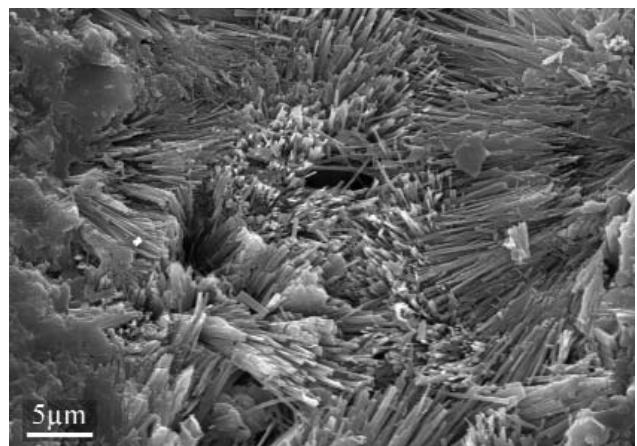
dominancia mellett, Mg- és K-tartalmat igazolnak. Ez alapján klinoptilolit-Ca a suba-oldali zeolit.

Mordenit, Harcsa-tető

A Harcsa-tetőn gyűjtött tufa alapanyaga finomszemcsés, jól cementált, kissé zölde árnyalatú fehér, benne a horzsaköveket szálas-rostos, finomszemcsés, frissen tört felületén fehér színű anyag alkotja. A röntgen-pordiffrakciós vizsgálat alapján szmektitből, kvarcból és mordenitből áll a minta.

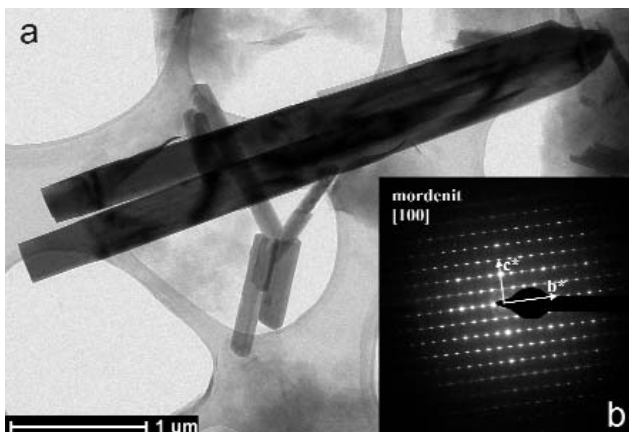
A SEM felvételen az üregeket kitöltő, szálas megjelenésű zeolit, a mordenit látható (19. ábra), a kristályok hosszúsága 5–10 μm és 20–40 μm közötti.

A TEM felvételen (20. ábra, a) 100 nm – néhány μm hosszúságú mordenitkristályok láthatók. A kristály diffrakciós felvételén (20. ábra, b) a rombos mordenit [100] vetülete azonosítható. A kémiai mérések alapján ennél a zeolitnál is 1:5-höz közeli az Al:Si arány, valamint cserélhető kationként Ca mellett kimutatási határ közelében lévő



19. ábra. A szálas zeolitok üregkitöltő kötegeinek SEM szekunderelektron felvétele. Harcsa-tető

Figure 19. SEM SE image of bundles of mordenite crystals. Harcsa-tető



20. ábra. Mordenit kristályok TEM felvétele (a) és az egyik léces mordenitkristály diffrakciós képe (b)

Figure 20. TEM image of mordenite crystals (a) and SAED pattern of a selected one mordenite (b)

K-tartalom volt mérhető az EDS-spektrumon (I. tábla, 5. ábra).

Az eredmények összefoglalása

A területről újonnan mutattuk ki a halloysitot, megállapítottuk, hogy a suba-oldali zeolit klinoptilolit-Ca, illetve részletes leírást adtunk a mordenitről és a szmektit-kova ásványokról. Továbbá érdekes, helyenként ellentmondásos megfigyeléseket tettünk a király-hegyi vas-oxidról és a bombolyi rectoritról.

Köszönetnyilvánítás

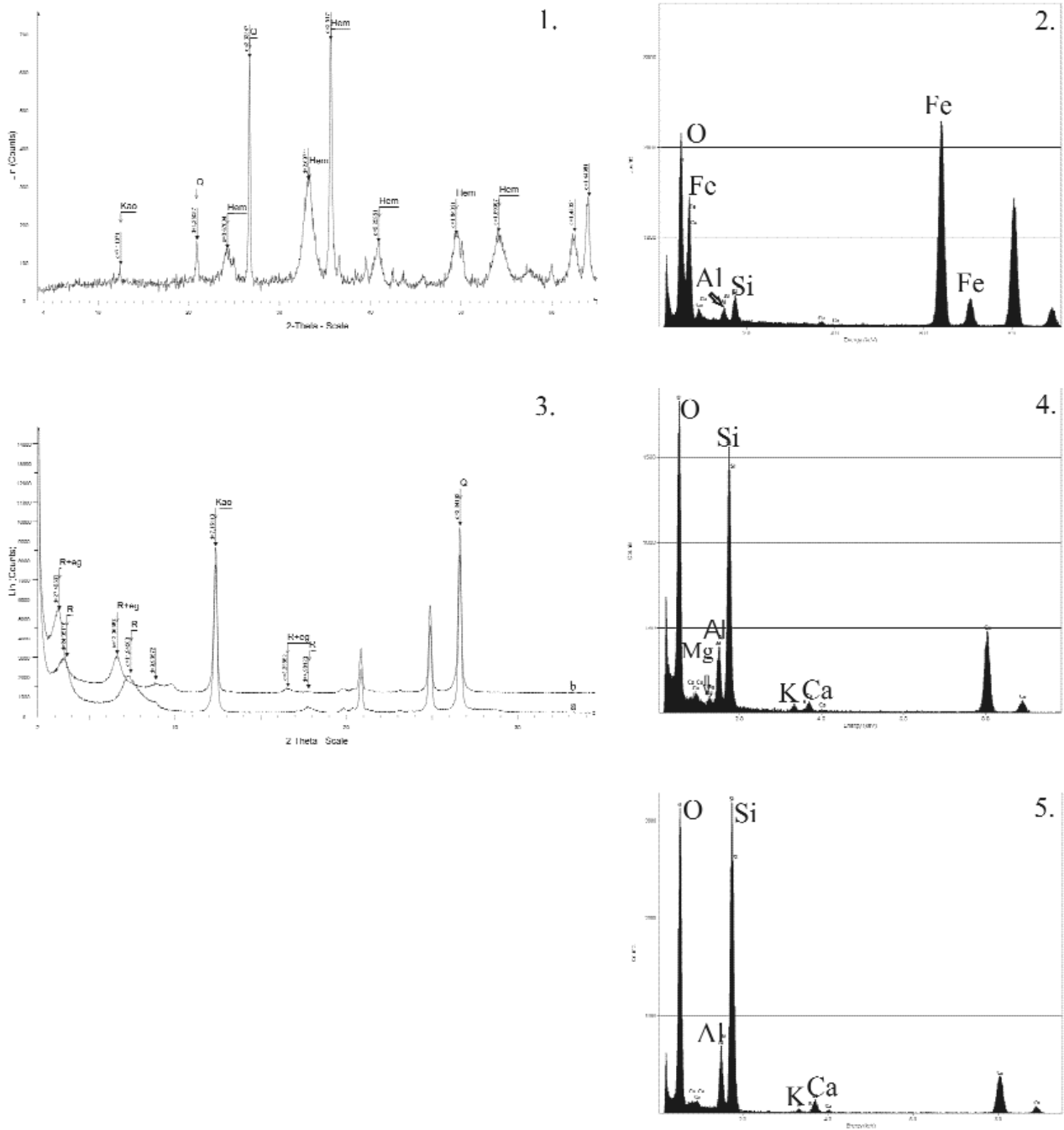
Köszönettel tartozunk a cikk konstruktív lektorálásáért

és hasznos tanácsaikért ZELENKA Tibornak és FEHÉR Bélának, a röntgen-pordiffrakciós mérések elkészítéséért LOVAS Györgynek és KIRÁLY Juditnak. Munkánk részben az OTKA 68562 számú pályázat támogatásával készült.

Irodalom — References

- BAJNÓCZI, B., MOLNÁR, F., MAEDA, K., NAGY, G. & VENNEMANN, T. 2002: Mineralogy and genesis of primary alunites from epithermal systems of Hungary. — *Acta Geologica Hungarica* **45/1**, 101–118.
- FEHÉR B. 2008: A szabályosan közberétegzett rétegszilikátok és magyarországi előfordulásai, különös tekintettel a mádi „allevarditra”. – 3. Téli Ásványtudományi Iskola, Balatonfüred, 2008. 01. 18–19. Előadás.
- GYARMATI P. 1977: A Tokaji-hegység intermedier vulkanizmusa. — *Magyar Állami Földtani Intézet Évkönyve* **58**, 196 p.
- GYARMATI P. & ZELENKA T. 1968: Mád. Magyarázó a Tokaji-hegység földtani térképéhez. 25 000-es sorozat. — MÁFI, Budapest. 70 p.
- MÁTYÁS E. 1966: A Mád környéki felsőszarmata vulkáni utóműködés. — *Földtani Kutatás* **9/2**, 17–27.
- MÁTYÁS, E. 1970: Hydrothermal mineral parageneses in some fields of postvolcanic activity. — *IXth Congress of the Carpatho-Balkan Geological Association* **IV**, 400–417.
- MÁTYÁS E. 1973: Mád környékének földtani-teleptani viszonyai. — *Bányászati és Kohászati Lapok, Bányászat* **106/1**, 55–66.
- MÁTYÁS E. 1984: Kibontakozó kaolinbányászat a mádi Király-hegyen. — *Bányászati és Kohászati Lapok, Bányászat* **117/6**, 679–694.
- MÁTYÁS E. 1985: A Tokaji-hegység alunítja, mint ásványi nyersanyag. — *Bányászati és Kohászati Lapok, Bányászat* **118/9**, 716–724.
- MOLNÁR, E. 1980: Morphology of the main mineral components of the Mád Királyhegy kaolin. — *Acta Mineralogica-Petrographica* **24**, Suppl., 83–90.
- MOLNÁR, F., ZELENKA, T., MÁTYÁS, E., PÉCSKAY, Z., BAJNÓCZI, B., KISS, J. & HORVÁTH, I. 1999: Epithermal mineralization of the Tokaj Mtns, NE Hungary: Shallow levels of low-sulfidation type systems. — In: MOLNÁR, F., LEXA, J. & HEDENQUIST, J. W. (eds): *Epithermal mineralization of the Western Carpathians*. — Society of Economic Geologists Guidebook Series **31**, 109–153.
- NEMECZ E. 1973: *Agyagásványok*. — Akadémiai Kiadó, Budapest, 507 p.
- PAPP J. & MÁTYÁS E. 1979: Új ásványi nyersanyagaink, a zeolitok. — *Bányászati és Kohászati Lapok, Bányászat* **112/5**, 606–618.
- PÉCSKAY, Z. & MOLNÁR, F. 2002: Relationship between volcanism and hydrothermal activity in TokajMts, NE-Hungary, based on K-Ar ages. — *Geologica Carpathica* **53/5**, 303–314.
- VARJÚ Gy. 1974: Alunitkutatás és termelés lehetőségei Magyarországon. — *Földtani Kutatás* **17**, 21–28.
- ZELENKA T. 1964: A „Szerencsi-öböl” szarmata tufaszintjei és fáciesei. — *Földtani Közlemények* **94**, 33–52.
- ZELENKA T. 1966: Tokajhegyalja DNY-i részének kőzetföldtani viszonyai. — *Kézirat*, Doktori értekezés. Bp.
- Kézirat beérkezett: 2010. 09. 17.

I. tábla — Plate I



1. A vas-oxidos mintáról készült röntgen-pordiffrakciós felvétel. Király-hegy. Kao: kaolinit, Q: kvarc, Hem: hematit.

1. X-ray powder diffraction pattern of iron oxide sample. Király Hill. Kao: kaolinite, Q: quartz, Hem: haematite.

2. A vas-oxidos halmaz egy egyedi kristályának EDS spektruma. Fe és O mellett Si és Al is mérhető. Király-hegy.

2. The EDX spectrum of a single iron oxide crystal. Besides the dominant Fe and O the Si and Al contents are significant. Király Hill.

3. Az ülepítéssel orientált (a jelű), majd etilén-glikollal kezelt bombołyi mintáról (b jelű) készült röntgen-pordiffrakciós felvételek. R: rectorit, eg: etilén-glikol, Kao: kaolin-csoport ásványa, Q: kvarc.

3. X-ray powder diffraction patterns of the oriented (a) and ethylene glycol treated (b) sample from Bomboły. R: rectorite, eg: ethylene glycol, Kao: kaolinite, Q: quartz.

4. A suba-oldali klinoptilolit EDS spektruma.

4. Besides the main components (Si, O, Al) the EDX spectrum of clinoptilolite from Suba-oldal shows the exchangeable cations (Ca, Mg and K).

5. A harcsa-tetői mordenitről készült EDS spektrum.

5. On the EDX spectrum of Harcsa-tető mordenite O, Si, Al and as exchangeable cations Ca and K could be measured.