

Az úrkúti sepiolit ásványtani vizsgálata Mineralogical studies on sepiolite from Úrkút, Bakony Mts., Hungary

FEHÉR BÉLA

ABSTRACT: The paper provides mineralogical data about sepiolite from the manganese carbonate ore of Úrkút, Bakony Mountains, Hungary. This mineral can be observed only on a museum specimen geological setting of which is unknown. Sepiolite forms brown, thin (maximum thickness 0.1 mm) veinlets in a clayey manganese carbonate ore sample consisting of rhodochrosite, celadonite, siderite, sepiolite and palygorskite (?) as well as it can be found in the groundmass of the rock. In the veinlets sepiolite forms fibrous crystals in subparallel arrangement (Fig. 2). The fibers are flexible and inelastic (Fig. 3). Identity of sepiolite was proven by X-ray powder diffraction (Fig. 6) and electron-microprobe analyses (Table 1). According to the average of nine spot analyses the structural formula of sepiolite is $(\text{Mg}_{3,14}\text{Fe}^{3+}_{0,52}\text{Mn}_{0,09}\text{Ca}_{0,02})_{\Sigma=3,77}(\text{Si}_{5,93}\text{Fe}^{3+}_{0,05}\text{Al}_{0,02})_{\Sigma=6,00}\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in the case of minimum ferrous iron) or $(\text{Mg}_{3,17}\text{Fe}^{2+}_{0,38}\text{Fe}^{3+}_{0,20}\text{Mn}_{0,09}\text{Ca}_{0,02}\text{Al}_{0,02})_{\Sigma=3,88}\text{Si}_{6,00}\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in the case of maximum ferrous iron). In the manganese carbonate ore both forms of sepiolite (veinlets and groundmass component) formed by diagenetic processes (Fig. 8). Magnesium necessary for sepiolite formation can be released from celadonite which is the only magnesium-bearing mineral in the rock sequence. The second main component of sepiolite is silicon which can originate also from celadonite and from Radiolaria casts (Fig. 7).

Bevezetés

Az úrkúti mangánércesedést földtanilag hazánk egyik legjobban megkutatott területének tekinthetjük. Az ásványtani irodalom is meglehetősen bőségesnek számít, az erről szóló történeti áttekintést részletesen lásd POLGÁRI *et al.* (2000) munkájában. Ezen belül is az oxidos mangánérc vizsgálatával foglalkoztak behatóbban, bár a jóval később felfedezett és iparilag kevésbé értékes karbonátos mangánérc anyagvizsgálatáról is születtek szép számmal publikációk, főleg ami a szeladonitot, az érctelep zöld színű agyagásványát illeti (WEISZBURG *et al.* 2004).

Jelen tanulmány az úrkúti karbonátos mangánércből származó sepiolit ásványtani vizsgálatáról szól, melyet ez ideig mindössze egyetlen múzeumi példányon figyeltünk meg. Sajnos ennek a példánynak a pontosabb rétegtani helyzete ismeretlen. A minta 1992-ben már sepiolit megnevezéssel került a miskolci Herman Ottó Múzeumba (leltári száma: 20622) a veszprémi Vegyipari Egyetemről, ahol az első vizsgálatokat végezték. 1995 és 2007 között pedig a „Magyarország ásványai” című kiállításon szerepelt a bemutatott darabok között, szintén a miskolci múzeumban. Ezt az ásványt korábban még nem írták le Úrkútról, melynek alátámasztására ezen a helyen két nemrégiben megjelent monográfiára hivatkozom (POLGÁRI *et al.* 2000; SZAKÁLL *et al.* 2005). Eddigi két ismert hazai előfordulása a reeski mélyszínti ércesedéshez (DÓDONY & SOÓS 1985; DÓDONY & GATTER 1988) és a parádsasvári paligorszkít-előforduláshoz (DÓDONY & KISS 1976) köthet.

A sepiolit nevet Ernst Friedrich Glöcker német mineralógus adta az ásványnak 1847-ben (in JONES & GALAN 1988) a görög *sepiion* (= tintahal) szóból, mivel világos színű, porózus

halmazai a tintahal csontjához hasonlítanak. Magát az ásványt azonban már jóval korábban ismerték, pl. a németben igen elterjedt *Meerschauum* (= tajték) név Abraham Gottlob Werner-től származik 1788-ból. A magyarban a tajtékkő elnevezés is innen eredeztethető.

A szepiolit – bár mikroszkóp alatt szálak megjelenésű – a rétegszilikátok közé tartozik, szerkezetében – a gyakori rétegszilikátokhoz hasonlóan – folytonos tetraédes hálót tartalmaz. Eltérés azonban, hogy a szilikát-tetraéderek apikális oxigénjei a teljes hálóban nem egy irányba, hanem a bázisoxigének síkjához képest hol lefelé, hol pedig felfelé néznek. A hálón belül az egy irányba néző tetraéderek szalagokat alkotnak, melyek hossziránya a [001], vastagságuk pedig 3 piroxénláncnyi. A szomszédos tetraédes hálók szembenéző apikális oxigénjei hidroxidionokkal kiegészülve oktaédes koordinációt biztosítanak a Mg-nak, melyek azonban oktaédes szalagokat alkotnak, azaz a szepiolit szerkezetében nincs meg a gyakori rétegszilikátoknál megszokott folytonos oktaédes háló. Végeredményben a két, egymással az apikális oxigénjeik révén „szembenéző” tetraéderszalag és a köztük lévő oktaédes szalag egy 2:1 típusú rétegszilikát szerkezetet eredményez, ahol ideális esetben az oktaédes pozíciók mindegyike Mg-mal van betöltve, vagyis a szepiolit egy valódi trioktaédes ásvány (GALAN & CARRETERO 1999). Ugyanakkor a szepiolit szerkezetében a 2:1 szalagok között – a szepiolitszálak hosszirányával párhuzamosan – nagy (3,7 x 10,6 Å méretű), négy-szögletes csatornák futnak, melyeket vízmolekulák, ill. csekély mennyiségben cserélhető kationok (Mg, Ca) töltenek ki. A vízmolekulák nagyobb része ún. zeolitos víz, míg a csatornák szélein lévő vízmolekulák az oktaédes szalagok szélein elhelyezkedő Mg-ionok hatos koordinációját biztosító ún. szerkezeti víz.

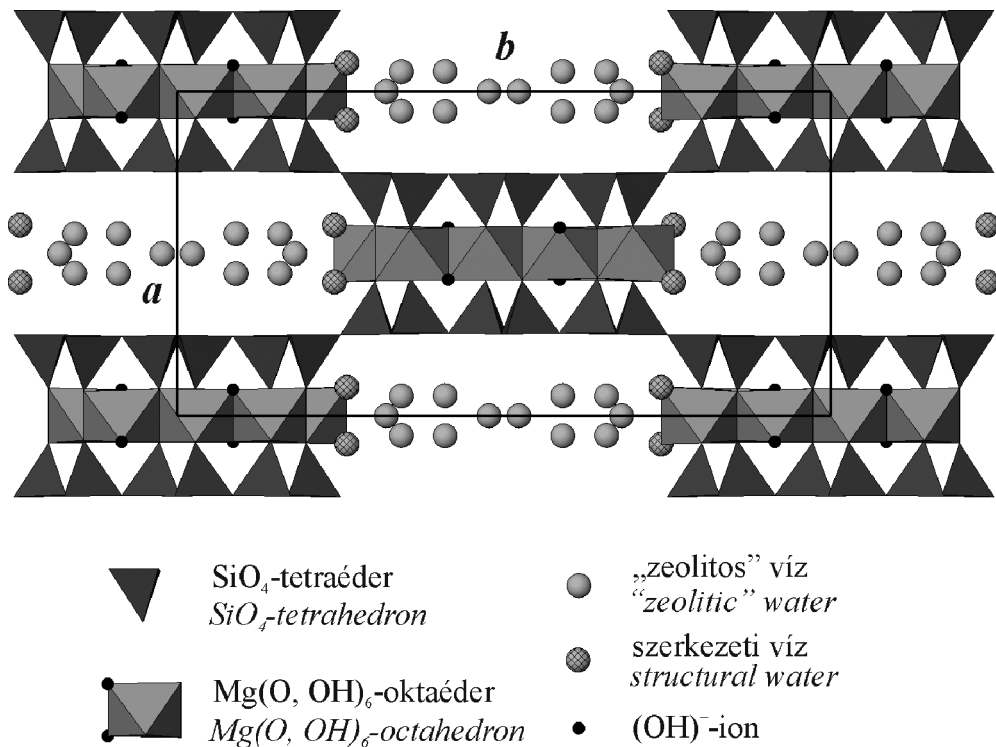
A szepiolit szerkezetének finomítását legutóbb POST et al. (2007) végezték el szinkrotron röntgen-pordiffrakciós vizsgálat alapján. Az ő adataikat felhasználva készítettük el az 1. ábrát, ahol a kristálytani irányokat a hagyományos (az előző bekezdésben is alkalmazott) módon tüntettük fel, vagyis úgy, hogy a szalagok hossziránya a [001] (a későbbi, röntgen-pordiffrakciós vizsgálatról szóló fejezetben a reflexiók indexelését is ezzel a beállítással végeztük el). Ezt, a lánczilikátoknál (pl. amfiboloknál) is szokásos rácsorientációt egyes szerzők (pl. BAILEY 1980; JONES & GALAN 1988) nem követik, hanem a kristálytani *a*- és *c*-tengelyt felcserélik, ezáltal az agyagásványtani gyakorlatban megszokott orientációt kapjuk, vagyis a [001] irány merőleges lesz a tetraédes réteg síkjára.

A szepiolittal azonos szerkezete még a következő ásványoknak van: falcondoit [(Ni, Mg)₄Si₆O₁₅(OH)₂ • 6H₂O] és loughlinit [Na₂Mg₃Si₆O₁₅(OH)₂ • 6H₂O]. Ezek alkotják az ún. szepiolit-csoportot. A rokon szerkezetek közé pedig a paligorszkit-csoport tagjai tartoznak (paligorszkit, taperssuatsiait és yofortierit), ahol az a lényeges különbség, hogy a tetraédes rétegben az egy irányba néző tetraéderek által alkotott szalagok nem három, hanem csak két piroxénlánc szélességűek. Szerkezeti és kémiai hasonlóságuk miatt a szepiolit és a paligorszkit gyakran fordul elő egy ásványparagenezisben, ezért különböző összefoglaló neveket alkalmaztak rájuk: hormitok, láncszerkezetű agyagásványok (JONES & GALAN, 1988), paliszepiolok (FERRARIS, 1997).

Vizsgálati módszerek

A röntgen-pordiffrakciós vizsgálatok a Miskolci Egyetem Ásvány- és Kőzettani Tanszékén, Bruker D8 Advance típusú diffraktométerrel készültek a következő mérési paraméterekkel:

Bragg-Brentano geometria, CuK_α sugárzás, 40 kV gyorsítófeszültség, 40 mA csőáram, szekunder oldali grafit monokromátor. A vizsgált 2θ szögtartomány légszáras mintáknál 2° – 65° , míg az etilén-glikollal kezelt és izzított mintánál 2° – 36° volt, $0,05^\circ$ lépésközökkel, lépésenként 3 sec detektálási idővel. Az etilén-glikolos telítést szárítószekrényben végeztük, ahol a mintát 60°C -os hőmérsékleten tartottuk etilén-glikol gőzében 8 órán keresztül.



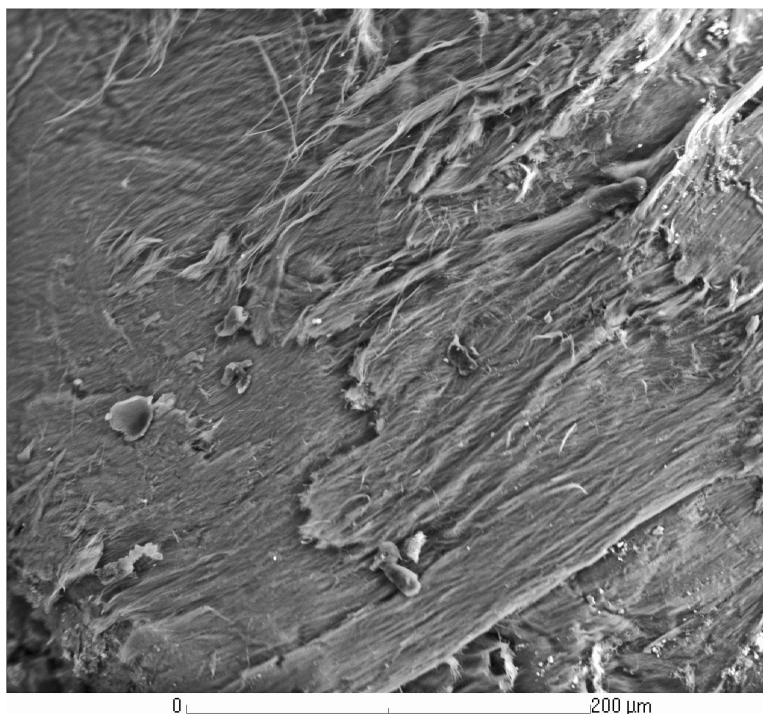
1. ábra. A sepiolit kristályszerkezete a kristálytani c -tengely felől ($c = 5,275 \text{ \AA}$), vagyis a $[001]$ irányból nézve. Post *et al.* (2007) adatainak felhasználásával, ATOMS 6.1.2 szoftverrel rajzolva (Shape Software).

Az ábrán feltüntetjük az elemi cellát, ahol $a = 13,405 \text{ \AA}$ és $b = 27,016 \text{ \AA}$.

Fig. 1. Crystal structure of sepiolite viewed along the crystallographic c axis ($c = 5.275 \text{ \AA}$), i.e. projected onto $\{001\}$. Drawing produced with ATOMS 6.1.2 by Shape Software using data of Post *et al.* (2007).

Figure shows the unit cell, where $a = 13.405 \text{ \AA}$ and $b = 27.016 \text{ \AA}$.

A szekunder-elektron- és visszaszórtelektron-képek a Miskolci Egyetem Ásvány- és Kőzet-tani Tanszékén készültek JEOL JXA-8600 típusú elektron-mikroszondával, ahol az egyes fázisok kémiai alkotóit energia-diszperzív röntgen-spektrométerrel határoztuk meg. A kvantitatív kémiai elemzések a Modenai Egyetem Földtudományi Tanszékén (Olaszország) készültek négy hullámhossz-diszperzív röntgen-spektrométerrel felszerelt ARL SEMQ típusú elektron-mikroszondán, mely a Donovan cég által készített PROBE szoftvert használja. Egyéb analitikai paraméterek: 20 kV gyorsítófeszültség, 20 nA mintaáram és $6 \mu\text{m}$ -es nyalábátmérő.



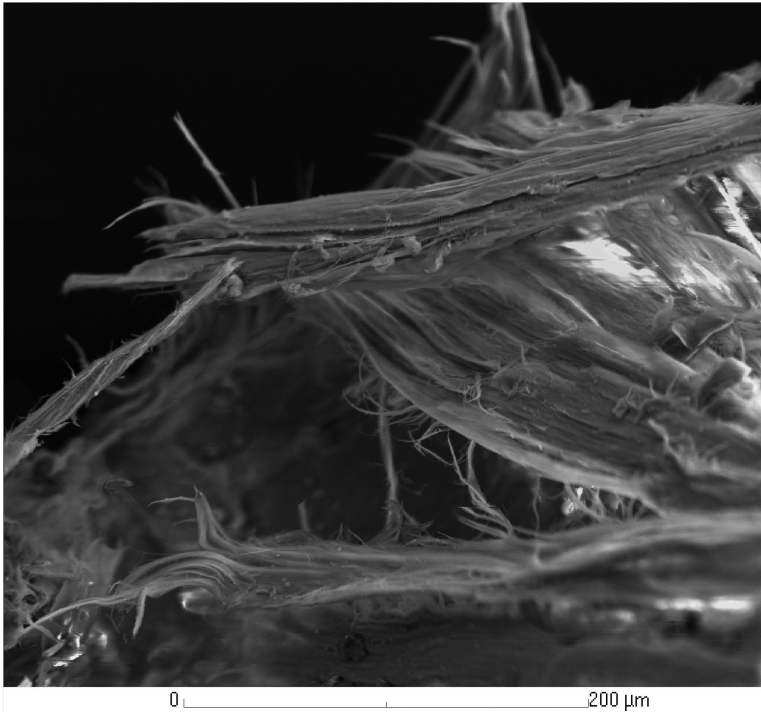
2. ábra. Egy sepiolitos ér felületének pásztázó elektronmikroszkópos felvétele, melyben a sepiolit közel párhuzamosan elhelyezkedő szálakból álló tömött halmazt alkot. Fotó: Zajzon Norbert.

Fig. 2. Scanning electronmicroscopic image of the surface of a sepiolite veinlet. Sepiolite forms compact aggregate consisting of subparallel fibers. Photo: Norbert Zajzon.

A vizsgált minta ásványos összetétele és a sepiolit megjelenése

A vizsgált múzeumi példány egy 9 cm hosszúságú, helyenként barna, helyenként zöld színű, agyagos megjelenésű kőzetdarab, melyet vékony, legfeljebb 0,1 mm vastagságú sepiolitos erek járnak át. Ezen erek mentén a kőzet elválhat, s így a felületét teljes egészében sepiolit vonja be, azt a hamis képzetet keltve, hogy egy dús sepiolitos mintával állunk szemben. Ezek a sepiolitos elválási felületek teljesen simák, általában kissé hullámosak. Színük a zöldesbarnától a sárgásbarnán át a közép barnáig változik, fényük kimondottan gyöngyház, némileg csillámszerű. A pásztázó-elektronmikroszkópos felvételen azonban már jól látszik, hogy a csillámszerű megjelenés ellenére a sepiolit nem lemezes, hanem szálak kristályokat alkot, melyek nagyjából párhuzamos elrendeződésben sorakozva tömött halmazokat alkotnak (2. ábra). Ha ezeket az ereket egy tűvel kissé megpiszkáljuk, akkor előtűnik a sepiolitok jellegzetes, girbegurba szálak habitusa (3. ábra). Maguk a szálak hajlékonyak, de nem rugalmasak.

A minta ásványos összetételét először röntgen-pordiffrakcióval vizsgáltuk. A zöld részből készült felvételen – mint az várható – a szeladonit dominál (4. ábra, 1. görbe), mellette még



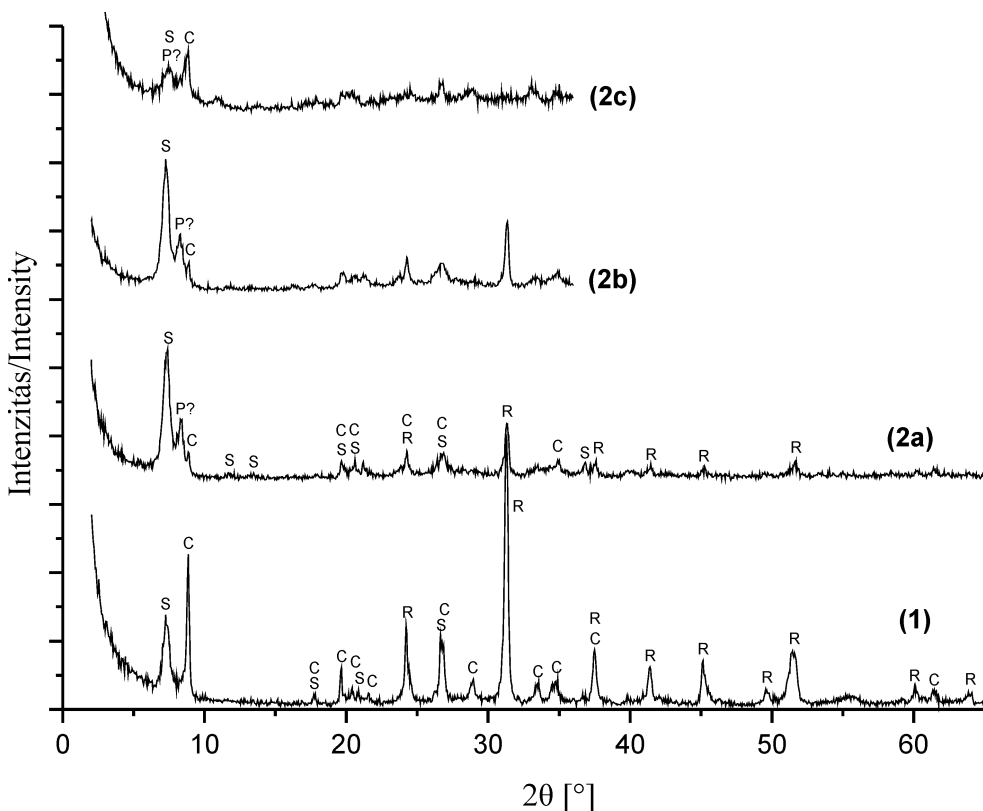
3. ábra. Girbegurba szepiolitszálak, melyek hajlékonyak, de nem rugalmasak.
Pásztázó elektronmikroszkópos felvétel. Fotó: Zajzon Norbert.

Fig. 3. Sinuous fibers of sepiolite, which are flexible but inelastic. SEM image. Photo: Norbert Zajzon.

rodokrozit és szepiolit mutatható ki. A barna színű részből készült felvételen (4. ábra, 2a. görbe) már a szepiolit van túlsúlyban, mellette az előző görbén is meghatározott fázisok (szeladonit, rodokrozit) jelennek meg.

A szepiolitet röntgen-pordiffrakcióval nem könnyű keverékekből kimutatni (erre még a következő fejezetben kitérünk), mivel általában csak az 110 reflexiója jelenik meg valahol 12,0-12,3 Å között. Az általunk vizsgált mintánál is lényegében ez a helyzet, bár néhány kisebb intenzitású reflexiót is megfigyelhetünk, más fázisokkal átfedésben. Az etilén-glikolos telítés ilyen esetben hasznos lehet, hiszen a szepiolit nem (vagy alig) duzzad, míg a vele összetéveszthető agyagásványok (szmektit, vermikulit) szembetűnő duzzadást mutatnak. A fenti tartományba még kevert rétegű agyagásvány reflexiója is eshet, de a szóba jöhetőek közül legfeljebb az illit/klorit az, mely glikolos kezelésre nem duzzad, s így a szepiolittal összetéveszthető.

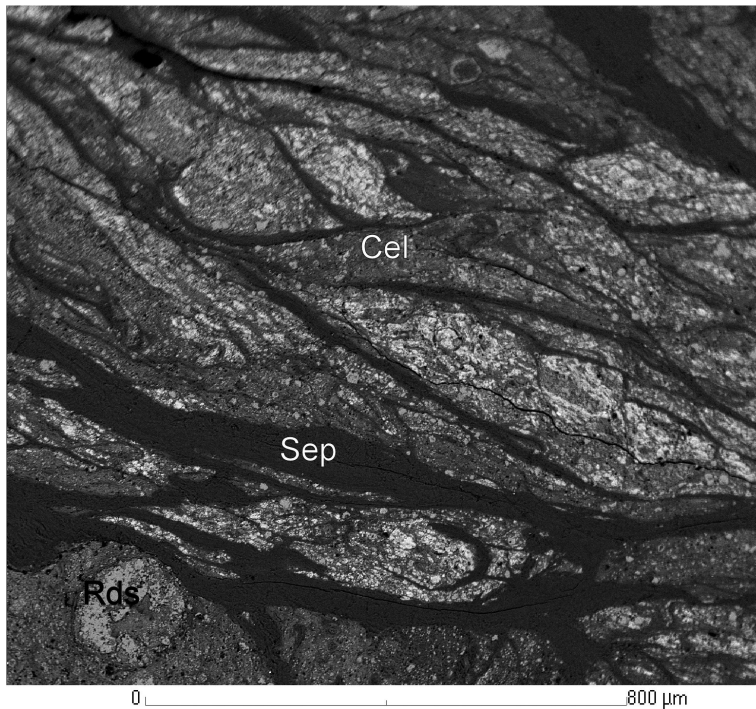
A barna részből készült felvételen (4. ábra, 2a. görbe) azonban van egy erős relatív intenzitású csúcs 10,60 Å-nél (P? jel a 4. ábra 2a. és 2b. görbéjén), melyet biztosan beazonosítani nem tudunk, így csak a sejtésünket ismertetjük. Először készítettünk a mintáról egy újabb felvételt etilén-glikolos kezelés után (lásd a 4. ábra 2b. görbéjét), melyen a fenti csúcs kis mértékben elmozdult az alacsonyabb szögek irányába 10,70 Å-ig, s hasonlóan a szepiolitt



4. ábra. A vizsgált szepiolit-tartalmú kőzetpéldány röntgen-pordiffrakciós felvételei. (1) zöld rész, légszáraz minta; (2a) barna rész, légszáraz minta; (2b) barna rész, etilén-glikollal telített minta; (2c) barna rész, 500°C-ra izzított minta. Rövidítések: S = szepiolit, C = szeladonit, P = paligorszkit, R = rodokrozit (és egyéb kalcit-rácsú karbonátok).

Fig. 4. X-ray powder diffraction patterns of the investigated sepiolite containing rock sample. (1) green part, air dry sample; (2a) brown part, air dry sample; (2b) brown part, glycolated sample; (2c) brown part, heated sample (500°C). Abbreviations: S = sepiolite, C = celadonite, P = palygorskite, R = rhodochrosite (and other carbonates with calcite type lattice).

12,05 Å-ös csúcsa is elmozdult 12,12 Å-ig. Ez az elmozdulás nem „látszólagos”, vagyis nem mérési pontatlanságból (pl. minta-elhelyezési hibából) ered, mivel mindeközben a szeladonit 9,98 Å-ös csúcsa század Å pontossággal a helyén maradt. Elméleti megfontolásaink szerint ez a csúcs a szepiolittal szerkezetileg (és kémiaailag) rokon ásvány, a paligorszkit 110 reflexiója is lehet. A paligorszkit a szepiolittól alapvetően abban különbözik, hogy a tetraédres rétegekben az inverzió nem 3 (lásd az 1. ábrát), hanem 2 piroxénlánconként következik be. Maga a paligorszkit azonban nem feltétlenül alkot önálló ásványfázist a szepiolit mellett, hanem elképzelhető, hogy az utóbbiban csupán rácsszerkezeti hibákként jelenik meg. A paligorszkit jelenlétét erősíti továbbá a minta 500°C-os izzítása után készült röntgen-felvétel is (4. ábra, 2c. görbe), ahol a szepiolittal hasonlóan viselkedve az 110 csúcsa szinte teljesen eltűnik, míg a szeladonit 001 csúcsa (C jel a 4. ábra 2c. görbéjén) megmarad.



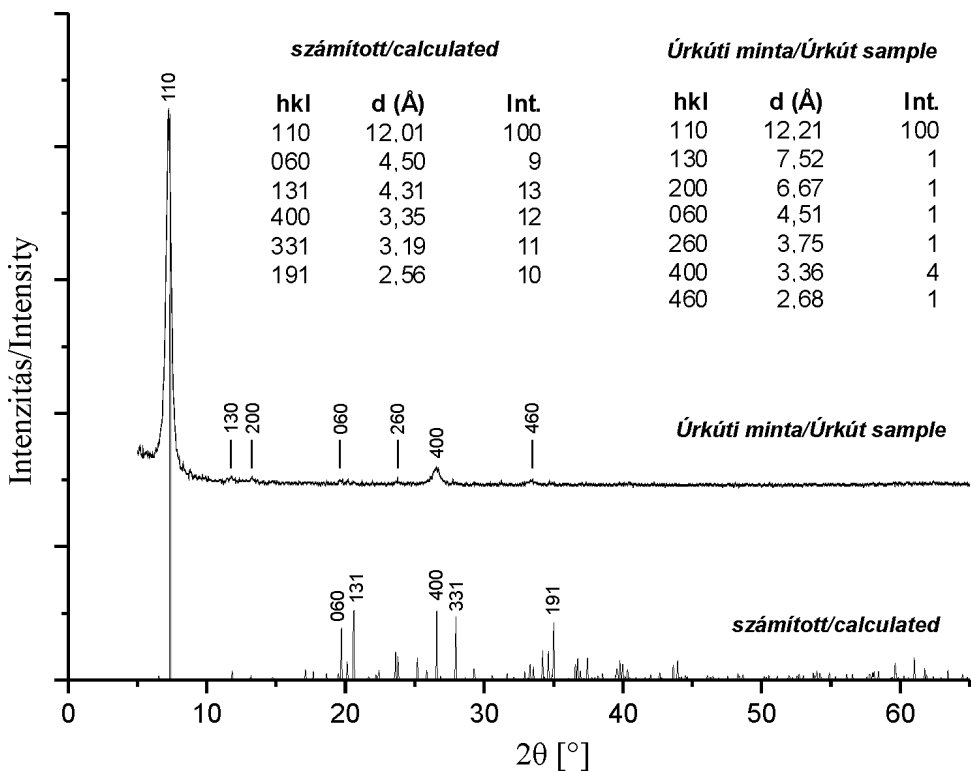
5. ábra. Szepiolitos ereket tartalmazó kőzetminta visszaszórt elektron-képe. Rövidítések: Sep = szepiolit, Cel = szeladonit, Rds = rodokrozit. Fotó: Zajzon Norbert.

Fig. 5. BSE image of a rock sample cutting sepiolite veinlets. Abbreviations: Sep = sepiolite, Cel = celadonite, Rds = rhodochrosite. Photo: Norbert Zajzon.

A szepiolitos mintákról felületi csiszolatok is készültek, melyek visszaszórt elektron-képét elektron-mikroszondával vizsgáltuk. A röntgen-pordiffrakcióval kimutatott ásványfázisok mindegyikét sikerült megfigyelniünk (5. ábra), illetve az ásványtársulást még annyiban finomítani tudtuk, hogy a karbonátok közül a rodokrozit mellett EDS-elemzésekkel szideritet és dolomitot is megfigyeltünk, ez utóbbit jelentéktelen mennyiségben. A 4. ábrán közölt röntgen-pordiffrakciós felvételeken ezek a karbonátok nem különülnek el egymástól, mivel mind a rodokrozitnak, mint a szideritnek kalcit-típusú rácsa van, s így csúcsaik lényegében egybe esnek, a dolomit pedig oly kis mennyiségben van jelen, hogy az a röntgen-pordiffrakciós technikával nem mutatható ki. Ugyanakkor a barna rész diffraktogramján 10,60 Å-nél megjelenő fázist nem tudtuk a felvételeken elkülöníteni. Ha ez valóban paligorszkit, akkor valószínűleg a szepiolithoz oly közeli összetételű (vagyis Al-szegény), hogy a visszaszórt elektron-képeken a szepiolittól nem különböztethető meg.

A szepiolit röntgen-pordiffrakciós vizsgálata

A szepiolit röntgen-pordiffrakciós vizsgálatának nehézségeit az ideális ásványra számított felvételen lehet a legjobban érzékeltetni (6. ábra). A számítást a PowderCell 2.4 szoftverrel



6. ábra. Az 1. ábrán bemutatott „ideális” sepiolitra számított, ill. az orientálódott úrkúti mintán mért röntgen-pordiffrakciós felvétel. A táblázatok a legnagyobb intenzitású csúcsokat tartalmazzák.
Fig. 6. X-ray powder diffraction patterns of “ideal” sepiolite presented on Fig. 1 (calculated pattern) and the oriented sample from Úrkút (measured pattern). Tables contain data of most intensive peaks.

végeztük el. Kiinduló adatként az 1. ábrán bemutatott szerkezet rácsállandóit és atomkoordinátáit használtuk fel (POST *et al.* 2007), és az elméleti $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2(H_2O)_2 \cdot 4H_2O$ összetételt adtuk meg. Ez a számított görbe tehát egy olyan mérésnek felel meg, amely (1) nélkülöz mindenféle műszeres mérési hibát, (2) maga a sepiolit rácshibáktól és kémiai helyettesítésektől mentes és (3) a minta nem orientálódott a mintatartón. Ezen a számított görbén az látszik, hogy van egy erős intenzitású csúcs 12,01 Å-nél, ezen kívül pedig van még öt reflexió, melyek relatív intenzitása a 10% körül mozog.

Valódi mérés esetén a fenti három feltétel egyike sem teljesül maradéktalanul, vagyis (1) méréseink nem nélkülöznek a műszer pontatlanságaiból és a mérés körülményeiből adódó hibákat, célunk csak ezek minimalizálása lehet; (2) a sepiolit mindig tartalmaz rácshibákat, ami abban nyilvánul meg elsősorban, hogy a szilikát-rétegekben a tetraéderezs láncok inverziója (lásd az 1. ábrát) csak statisztikusan 3 piroxénláncenként történik, a valóságban ez az érték felfelé és lefelé is eltérhet; (3) szálhas habitusú ásványok esetében hagyományos diffraktométeres méréseknél bizonyos mértékű mintaorientáció mindig fennáll. Mivel már maga a számított görbe is meglehetősen „egyszerű”, talán jól érzékelteti, hogy a sepiolit kimu-

tatásához – főleg, ha keverékben van jelen – legtöbbször szinte csak az 110 reflexió áll rendelkezésünkre, hiszen a mért görbe ennél csak „rosszabb” lehet.

Az úrkúti szepiolitos erekből lehetőség nyílt „tisztá” ásványfázist szeparálnunk, mely binokuláris mikroszkóp alatt manuálisan történt. Mivel ezek az erek nagyon vékonyak és a múzeumi példányt nem akartuk a kellenél jobban „igénybe venni”, így nagy mennyiségű anyagot nem állt módunkban elkülöníteni. Emiatt a mintát szilícium egykristályból készült mintatartóra kentük fel, melynek következtében a szepiolit erősen orientálódott, s ez jelentette mérésünk legnagyobb pontatlanságát. Mivel a szepiolitszálak megnyúlási iránya [001], ezért a röntgen-pordiffrakciós felvételen a $hk0$ rácssíkokról származó reflexiók uralkodnak (6. ábra). Jól látható, hogy az 110 reflexió – mely a számított felvételen is a legnagyobb intenzitású – egyedül dominál a felvételen, a többi reflexió alig, vagy egyáltalán nem vehető észre. A felvétel arra mindenesetre jó, hogy megerősítse, valóban szepiolit alkotja az ereket, s hogy mellette más ásvány nem mutatható ki. Ezen a diffraktogramon már nem jelenik meg a 4. ábra 2a. görbéjén 10,60 Å-nél lévő csúcs, így ha az a szepiolittal szerkezeti rokon paligorszkithoz tartozik, akkor az az erekből hiányzik, vagyis az itteni szepiolit biztosan nem tartalmaz számottevő (kimutatható) mértékben paligorszkitos rácshibákat, sem pedig önálló fázisként paligorszkidot.

A szepiolit kristálykémiája

A szepiolit ideális szerkezeti képletét egy negyed elemi cellára a következő alakban írhatjuk fel: $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2(H_2O)_2 \cdot 4H_2O$, ahol a magnézium az oktaédes pozíciókat, míg a szilícium a tetraédes pozíciókat tölti be. Az (OH)-ionok a szilikát-tetraéderek apikális oxigénjeivel együtt a magnézium körüli hatos koordinációt biztosítják, hasonlóan a képletben utána következő $2H_2O$ -molekulához (szerkezeti víz). A képlet végén, a szorzásjel utáni $4H_2O$ a csatornában lévő zeolitos vizet reprezentálja (lásd az 1. ábrát).

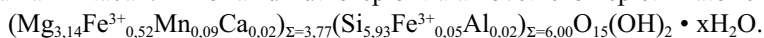
WEAVER & POLLARD (1973) szerint az oktaédes pozícióban jelentős mértékű elemhelyettesítések lehetségesek: az Al az összes pozíció 26%-át, míg a Fe^{3+} a 39%-át is betöltheti. A Ni mennyisége akár túlsúlyban is lehet a Mg-hoz képest, de ez már egy másik ásványt definiál (= falcondoit; SPRINGER, 1976). Az oktaédes pozícióba nagyobb mennyiségben még a Na épülhet be, mely a loughlinit ásványfajba vezet át (FAHEY *et al.* 1960). A tetraédes pozícióban az elemhelyettesítések sokkal korlátozottabbak, csak kis mennyiségű Al és Fe^{3+} jelenlétével számolhatunk (0,04-1,05 Al és/vagy Fe^{3+} 12 Si-ra számolva; WEAVER & POLLARD 1973).

A jelentős elemhelyettesítések lehetőségének azonban teljesen ellentmond GALAN & CARRETERO (1999) megállapítása, akik három, különböző lelőhelyekről származó szepiolitok elektron-mikroszondás elemzéséből azt a következtetést vonták le, hogy a természetben előforduló szepiolitok összetétele nagyon közel áll a fenti ideális szélső tag összetételéhez és csak elhanyagolható mértékű elemhelyettesítések lehetségesek. Emellett azt feltételezik, hogy a korábbi irodalmi adatokban közölt elemzések – legyenek azok akár tömbmintán végzett nedves kémiai elemzések, akár lokális elektron-mikroszondás analízisek – jelentős hibával terheltek, mivel a különböző szennyeződések nehéz a szepiolitokból eltávolítani és a mérések is ilyen szennyezett mintákon történtek.

Az úrkúti szepioliton – a nagyon kevés hozzáférhető anyagmennyiség miatt – csak elektron-mikroszondás elemzésre volt lehetőségünk. Egy csiszolaton 9 különböző pontból készült

elemzés, melyek eredményeit az 1. táblázatban tüntettük fel. Mivel az eredmények túl nagy szórást nem mutattak, ezért a kapott értékeket átlagoltuk (lásd az 1. táblázat utolsó oszlopát) és abból próbáltuk meg az úrkúti sepiolit kristálykémiái jellemvonásait meghatározni.

A szerkezeti képlet számításánál a legnagyobb problémát az okozta, hogy az elemzés jelentős vastartalmat mutatott, de az elektron-mikroszondás módszerrel a két- és három vegyértékű vas nem választható el egymástól. Első közelítésben – a külföldi analógiákból kiindulva (lásd pl. WEAVER & POLLARD 1973) – azt feltételeztük, hogy az összes vas Fe^{3+} -ként van a mintában. Ekkor az úrkúti sepiolitra a következő képlet írható fel:



1. táblázat. Az úrkúti sepiolitról készült elektron-mikroszondás elemzések tömegszázalékban.

Elemző: Simona Bigi.

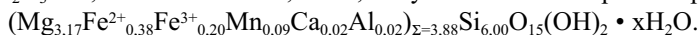
Table 1. Electron-microprobe analyses of sepiolite from Úrkút in weight per cent.

Analyst: Simona Bigi.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	Átlag/ Average
SiO ₂	59,24	57,94	59,88	59,97	59,34	59,51	59,47	60,06	59,83	59,47
TiO ₂	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01
Al ₂ O ₃	0,14	0,13	0,11	0,17	0,11	0,17	0,12	0,12	0,11	0,13
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,03	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,01
Fe ₂ O ₃ *	7,07	6,97	7,27	7,23	6,95	8,28	8,46	8,45	8,14	7,65
MnO	1,18	1,49	1,15	1,01	1,05	0,98	1,00	1,01	0,98	1,09
MgO	20,91	20,93	21,36	21,52	22,02	20,25	20,77	20,74	21,29	21,09
CaO	0,18	0,23	0,17	0,11	0,11	0,18	0,13	0,16	0,14	0,16
Na ₂ O	0,01	0,03	0,04	0,00	0,02	0,04	0,01	0,02	0,04	0,02
K ₂ O	0,04	0,12	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03
összesen/ total	88,79	87,84	90,03	90,10	89,62	89,43	89,98	90,60	90,60	89,66

* összes Fe mint Fe₂O₃ / total Fe as Fe₂O₃.

Mint látható, ekkor nincs elegendő szilícium ahhoz, hogy az összes tetraédes pozíciót betöltse, sőt, még a teljes alumínium hozzáadása sem elegendő ehhez, úgyhogy ebben az esetben kevés Fe^{3+} beépülése is várható a tetraédes pozíciókba. Ha viszont a három vegyértékű vas egy részét két vegyértékű vassal helyettesítjük, akkor a többi kation száma növekedni fog a képletben. Ebből következően tudunk egy maximális becslést is adni a Fe^{2+} mennyiségére (a minimális becslés = 0 Fe^{2+} / képletegység), hiszen a szilícium mennyisége nem haladhatja meg a 6 atom / képletegység mértéket. Tehát a maximális Fe^{2+} -tartalom esetében: $Fe_2O_3 = 2,65$ t% és $FeO = 4,50$ t%, melyből az úrkúti sepiolit képlete:



A valóság minden bizonnyal valahol a két szélső becslést tükröző képlet között keresendő. Ezek az összetételek azonban ellentmondásban állnak GALAN & CARRETERO (1999) fent idézett megállapításával, vagyis azzal, hogy a sepiolitokban csak elhanyagolható elemhelyettesítések fordulnak elő. Ha feltételezzük, hogy az úrkúti sepiolit összetétele is közel áll az ideális szélső tagéhoz, akkor ebből az következik, hogy az elektron-mikroszondával egy keverék összetételét mértük, hiszen a vas mennyisége jelentős. Ha viszont az összes vas egy másik fázishoz tartozik, akkor a szilícium egy része is feleslegben van, tehát a keverékben vagy még egy szilíciumos fázis is jelen van, vagy pedig egy Fe-Si fázist kell keresnünk.

Ezekre utaló jel azonban sem a visszaszórt elektron-képeken (lásd az 5., 7. és 8. ábrákat), sem a szepiolitos érről készült röntgen-pordiffrakciós felvételen nem látható. Ugyanakkor kristálykémiailag sem lehet megindokolni, hogy miért ne helyettesíthetné a szepiolit szerkezetében a magnéziumot némi vas, hiszen ez más ásványcsoportoknál is – beleértve más rétegszilikátokat is – egy általános, megszokott jelenség. Összegzésül tehát megállapíthatjuk, hogy GALAN & CARRETERO (1999) állítása nem állja meg a helyét és az úrkúti szepiolit oktaédes szalagjában a Fe-Mg helyettesítés jelentős.

Az úrkúti szepiolit víztartalmára nem állnak rendelkezésünkre közvetlen mérési eredmények, mivel a termogravimetriai (vagy más, a víztartalmat meghatározó) vizsgálat a múzeumi példány jelentős roncsolása nélkül nem lett volna keresztülvihető. Emiatt a fenti szerkezeti képletekben a vízmolekulák mennyiségét nem tüntettük fel. Elektron-mikroszondás elemzéseknél bevett gyakorlat, hogy a hiányzó víztartalmat – ha más, a mikroszonda által nem kimutatható komponens nincs jelen – úgy számoljuk, hogy 100%-ból levonjuk a vegyelemzés végösszegét. Ez a mi esetünkben a maximális Fe^{3+} -tartalom ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 7,65 \text{ t\%}$) esetében (lásd az 1. táblázat utolsó oszlopát) $10,34 \text{ t\%}$, míg a maximális Fe^{2+} -tartalom ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2,65 \text{ t\%}$ és $\text{FeO} = 4,50 \text{ t\%}$) esetében $10,84 \text{ t\%}$ lenne. Figyelembe véve, hogy a képlet már tartalmaz 2 OH-t, mindkét esetben $x = 2,44$, vagyis ennyi vízmolekula jut egy képlet egységre. Ez jóval kisebb szám az elméleti értéknél, alig valamivel több, mint a szerkezeti víz mennyisége. Ebből az következik, hogy bár a mikroszondás elemzésnél meglehetősen nagy nyalábátmérőt használtunk (lásd a vizsgálati módszereket leíró fejezetet), a mérés során a szepiolit zeolitos vízének döntő része eltávozott.

A szepiolit képződési viszonyai

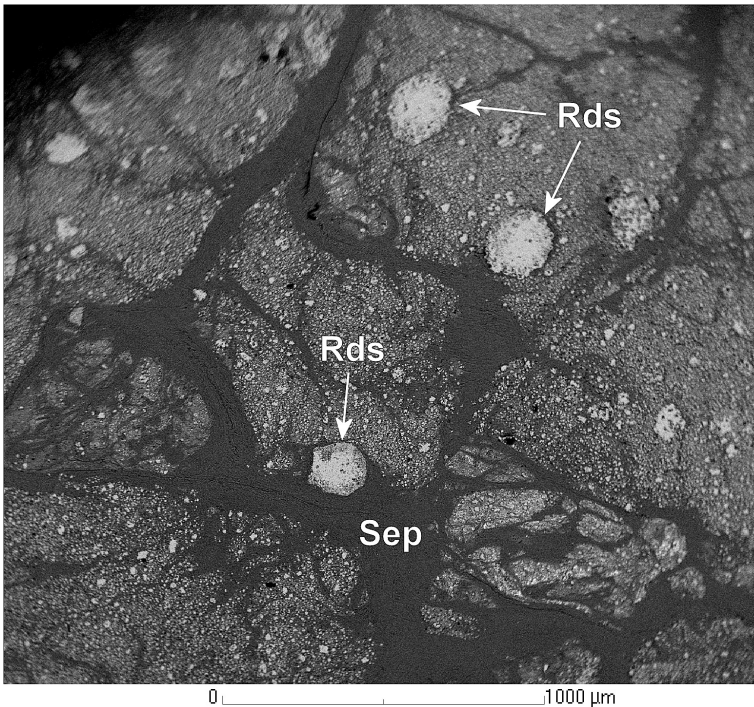
A szepiolitot (és a vele rokon szerkezetű paligorszkítot) majdnem olyan tág képződési környezetekben megfigyelték, mint az ún. gyakori agyagásványokat, bár nem olyan nagy mennyiségben. Azt is mondhatnánk, hogy a „láncszerkezetű” agyagásványok viszonylag ritkák. Ennek persze oka lehet, hogy agyagkőzetekben, finomszemcsés keverékekben sokszor nem ismerik fel őket, hiszen pl. a röntgen-pordiffrakciós felvételen a szepiolit fő csúcsa akár egybe is eshet egy Na-szmektit vagy illit/klorit reflexiójával. Ritkaságuk valódi oka inkább az instabilitásuk kizárólagos környezetekben (JONES & GALAN 1988).

A szepiolit – bár hidrotermás képződéssel is leírták – jellegzetesen üledékes agyagásvány. Mind tengeri, mind pedig szárazföldi eredetű üledékes képződményekben otthonos. Képződési mechanizmusát tekintve a közvetlen kiválás mellett a törmeléken szállítást, illetve vulkáni hamu és különféle ásványok (szmektit, Mg-karbonát, szerpentin) átalakulását is dokumentálták. Azonban az oldatból történő kiválás a leggyakrabban javasolt képződési folyamat a szepiolit-paligorszkít ásványokra, ahol a kristályosodást az oldat kémiaja (különösen az Mg-, Si- és Al-tartalom), valamint a pH kontrollálja (BIRSOY 2002).

Az úrkúti előfordulása is tengeri üledékhez, nevezetesen a toarci korú karbonátos mangánérchez kötődik. Eres megjelenése egyértelműen azt jelzi, hogy az üledékképződés után, dia-genetikusan jött létre korábbi ásványfázis(ok) nyomási oldódása majd oldatból történő kiválás révén. De vajon melyik fázis szolgáltatta a szepiolit kiinduló anyagát? Erre egyszerűnek tűnik a válasz, mivel a szepiolit egy Mg-szilikát és a karbonátos mangánérc egyébként magnéziumban szegény. Egyetlen olyan Mg-tartalmú ásvány van benne, mely nagyobb mennyiségben

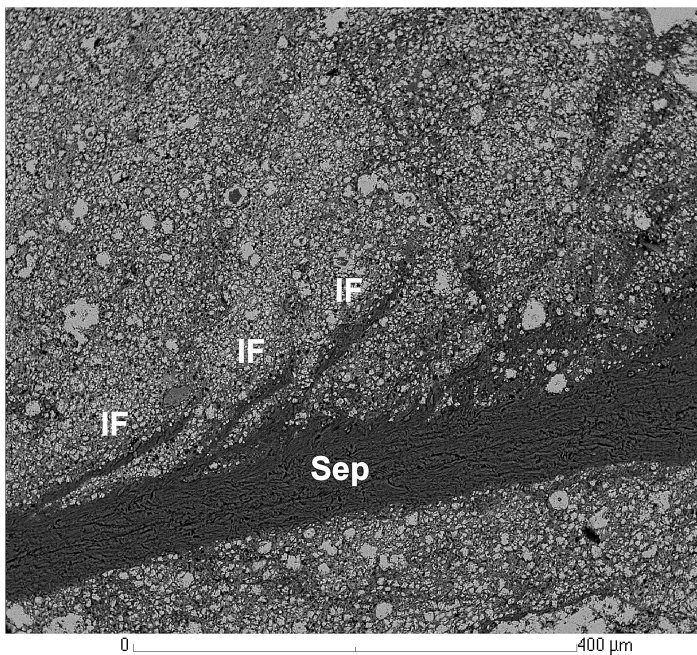
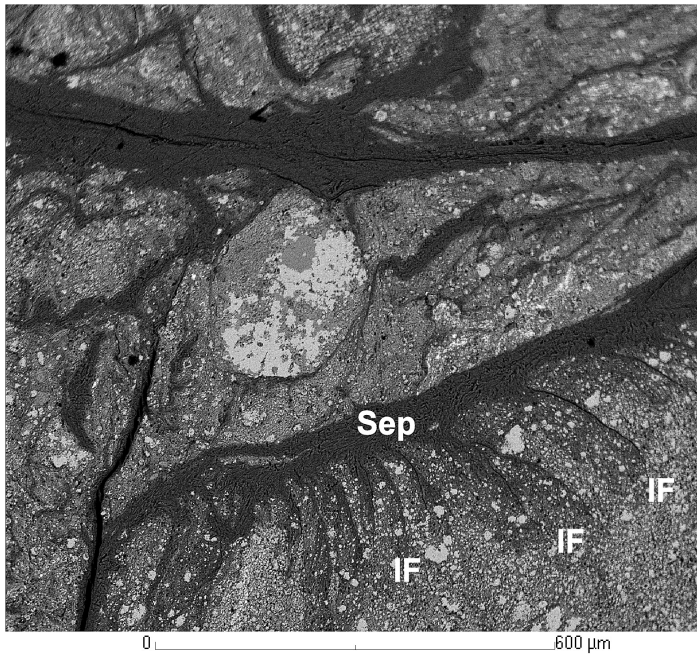
megjelenik, ez pedig a szeladonit. Így kézenfekvőnek tűnik, hogy az úrkúti szepiolit képződését a szeladonit diagenetikus oldódásával magyarázzuk. A szepiolit szeladonitból történő diagenetikus keletkezésére egyébként a szakirodalomból még nem ismerünk példákat.

A szepiolit képződésénél a Mg mellett még a Si eredetére kell magyarázatot adnunk. Ezt sok esetben (lásd JONES & GALAN 1988) biogén kovaanyag oldódásával magyarázzák, ami az úrkúti rétegsorban is megjelenik radioláriás agyagmarga formájában (POLGÁRI *et al.* 2000). Mivel a szepiolitos mintánk pontos rétegtani helyzete nem ismert, ezért a radioláriás képződmények kovaanyagának hozzájárulása a szepiolit képződéséhez nem bizonyítható, s így ennek feltételezése erősen spekulatív jellegű lenne. Ugyanakkor a mintánkban megfigyelhető kerekded rodokrozit-szemcsék (7. ábra) korábbi radioláriák helyeit töltik ki (Weiszburg Tamás szóbeli közlése), így biogén eredetű kovaanyaggal mégiscsak számolnunk kell. De ha elfogadjuk, hogy a szepiolit a szeladonit oldási terméke, akkor az a Mg mellett elegendő Si-ot is kellett, hogy szolgáltatson, hiszen a szeladonitban ideális összetétel esetén az Mg:Si arány 1:4, míg a szepiolitban 2:3, tehát ha az összes Mg a szeladonitból származik, akkor az összes Si is származhat ebből a csillámból. A szeladonitból való származtatás mellett szólhat még az úrkúti szepiolit viszonylag magas Fe-tartalma is.



7. ábra. Kerekded rodokrozit-szemcsék (Rds), melyek korábbi radioláriák vázhelyeit töltik ki. Visszaszórt elektron-kép. Sep = szepiolit. Fotó: Zajzon Norbert.

Fig. 7. Spherical rhodochrosite grains (Rds) filling spaces of former Radiolaria casts. BSE image. Sep = sepiolite. Photo: Norbert Zajzon.



8. ábra. A sepiolitos erekből (Sep) kiinduló infiltrációs frontok (IF) bizonyítják a kőzet alpanyagában lévő sepiolit diagenetikus eredetét. (Fotók: Zajzon Norbert)

Fig. 8. Infiltration fronts (IF) originating from the sepiolite veinlets (Sep) prove diagenetic origin of sepiolite of the groundmass. (Photos: Norbert Zajzon)

BIRSOY (2002) földfelszíni viszonyok között vizsgálta a szepiolit-paligorszkít és rokon ásványok képződési viszonyait egy hétkomponensű (MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O-CO₂-HCl) rendszerben, oldatból történő kiválás esetében. Megállapította, hogy a szepiolit képződéséhez 8,5-9,5 közötti pH-ra, valamint magas Si és alacsony Al aktivitásra van szükség. Ez összhangban van azzal a megfigyeléssel, hogy a szepiolitok Al-tartalma általában igen alacsony (lásd pl. WEAVER & POLLARD 1973) és Al-ban gazdagabb környezetekben a szepiolit helyett más agyagásványok (főleg szmektitek) képződnek. Tehát az úrkúti rétegsorban az Al általános hiánya kedvezett a szepiolit képződésének, s kémiai oldalról minden bizonnyal ez lehet a fő oka annak, hogy szepiolit, és nem más rétegszilikát jött létre. Ez a jellegzetesség magyarázatot ad arra a megfigyelésre is, hogy a gyakoribb agyagásványok teljesen hiányoznak a szepiolitot tartalmazó ásványtársulásokból (VELDE 1985; JONES & GALAN 1988). Ez alól csak az Al-ban szegény agyagásványok (pl. szeladonit, talk) jelentenek kivételt.

Az elektronmikroszkópos vizsgálatok bizonyítékot szolgáltatnak arról, hogy a kőzet alapanyagában megtalálható szepiolit is diagenetikus eredetű és az erekben megfigyelhető szepiolit keletkezéséhez kapcsolódik. A felvételeken (8. ábra) jól látszik, hogy a kőzetet keresztül-kasul átszelő erekben vándorló oldatok könnyen beszívároghattak a nem túlzottan tömör, némileg porózus mellékkőzetbe, ahol aztán a szepiolit szintén kivált. Sajnos ennek finom diszperz eloszlása nem tette lehetővé komolyabb ásványtani vizsgálatát, így sem szerkezeti, sem pedig kémiailag nem tudjuk összehasonlítani az erekben megjelenő szepiollal, melyről a fenti ásványtani vizsgálatok szólnak.

Köszönetnyilvánítás: A szerző köszönetét fejezi ki Szakáll Sándornak (Miskolci Egyetem, Ásvány- és Kőzettani Tanszék) azért, hogy lehetővé tette számára az egyetemi műszerpark használatát, Zajzon Norbertnek (Miskolci Egyetem, Ásvány- és Kőzettani Tanszék) az elektronmikroszkópos felvételekért, míg Simona Biginek (Modenai Egyetem, Földtudományi Tanszék) az elektron-mikroszondás elemzésekért.

Irodalom

- BAILEY, S. W. (1980): Structures of layer silicates – In: Brindley, G. W. & Brown, G. (Eds.): Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society Monograph No. 5, Mineralogical Society, London, pp. 1–124.
- BIRSOY, R. (2002): Formation of sepiolite-palygorskite and related minerals from solution – *Clays and Clay Minerals*, 50: 736–745.
- DÓDONY I. & GATTER I. (1988): A recski Cu-porfir teleptest és az ércesedést kísérő kőzetek szilikát ásványainak genetikai célú ásványtani, szöveti vizsgálata – Kutatási jelentés, ELTE Ásványtani Tanszék, Budapest.
- DÓDONY, I. & KISS, J. (1976): Crystal structures and genetical studies on the palygorskite-sepiolite-saponite (montmorillonite) group – *Acta Geologica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 20: 1–17.
- DÓDONY, I. & SOÓS, M. (1985): Recskit, das neue Glied der Biopiribol-Reiche – *Proceedings 13th Congress of KBGA, Cracow, Abstracts, Part II*, p. 11.
- FAHEY, J. J., ROSS, M. & AXELROD, J. M. (1960): Loughlinite, a new hydrous sodium magnesium silicate – *American Mineralogist*, 45: 270–281.
- FERRARIS, G. (1997): Polysomatism as a tool for correlating properties and structure – In: Merlino, S. (Ed.): *Modular aspects of minerals*. EMU Notes in Mineralogy, 1: 275–295.
- GALAN, E. & CARRETERO, I. (1999): A new approach to compositional limits for sepiolite and palygorskite – *Clays and Clay Minerals*, 47: 399–409.
- JONES, B. F. & GALAN, E. (1988): Sepiolite and palygorskite – In: Bailey, S. W. (Ed.): *Hydrous phyllosilicates (exclusive of micas)*. *Reviews in Mineralogy*, 19: 631–674.

- POLGÁRI M., SZABÓ Z. & SZEDERKÉNYI T. (2000): Mangánérccek Magyarországon – MTA Szegedi Akadémiai Bizottsága, Szeged.
- POST, J. E., BISH, D. L. & HEANEY, P. J. (2007): Synchrotron powder X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of sepiolite – *American Mineralogist*, 92: 91–97.
- SPRINGER, G. (1976): Falcondoite, nickel analogue of sepiolite – *Canadian Mineralogist*, 14: 407–409.
- SZAKÁLL S., GATTER I. & SZENDREI G. (2005): A magyarországi ásványfajok – Kőország Kiadó, Budapest.
- VELDE, B. (1985): Clay minerals: a physico-chemical explanation of their occurrence – *Developments in Sedimentology* 40, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo.
- WEAVER, C. E. & POLLARD, L. D. (1973): The chemistry of clay minerals – *Developments in Sedimentology* 15, Elsevier, Amsterdam-London-New York.
- WEISZBURG, T. G., TÓTH, E. & BERAN, A. (2004): Celadonite, the 10-Å green clay mineral of the manganese carbonate ore, Úrkút, Hungary – *Acta Mineralogica-Petrographica*, Szeged, 45(1): 65–80.

FEHÉR Béla
Herman Ottó Múzeum, Ásványtár
H-3525 MISKOLC
Kossuth u. 13.
E-mail: feherbela@t-online.hu

