

# Retrográd metamorfózishoz kapcsolódó fluidumok egy variszkuszi szubdukciós csatornában: fluidumzárvány-vizsgálatok a Cabo Ortegal Komplexum ultrabázisos kőzeteiben

SPRÁNTZ Tamás<sup>1\*</sup>, SZABÓ Csaba<sup>1</sup>, JÓZSA Sándor<sup>2</sup>, BERKESI Márta<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar, Kőzettani és Geokémiai Tanszék, Litoszféra Fluidum Kutató Laboratórium, 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/C

<sup>2</sup>Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar, Kőzettani és Geokémiai Tanszék, 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/C; \*spratom.elte@gmail.com

---

## *Retrograde metamorphic fluids preserved in a Variscan subduction channel: a fluid inclusion study in ultramafic rocks of the Cabo-Ortegal Complex, NW Spain*

### Abstract

Subduction zone fluids play an essential role in large-scale transport processes between the down-going slab and the overlying upper mantle, inducing earthquakes and metasomatism. Fluid inclusions, trapped in high pressure rocks, originating from such environments, yield direct information on the nature and chemistry of these fluids. Here a description is given of the microstructural characteristics of secondary fluid inclusions in the amphibole and clinopyroxene of pyroxenites from the Cabo-Ortegal Complex (COC, NW Spain). This description is based on fluid inclusion petrography, microthermometry and Raman spectroscopy. Pyroxenites in this study were sampled from both main mantle sections of the COC (i.e. Herbeira and Limo Massif) and show various degrees of amphibolization and serpentinization. The clinopyroxene and amphibole host three types of secondary fluid inclusions, which were trapped before and during serpentinization. Type I inclusions are hosted by amphibole and form a negative crystal shape, consisting of Ca-Mg-carbonates and volatiles such as N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. The vapour phase contains nitrogen and methane in various relative proportions (CH<sub>4</sub>: 3–84 mol%, N<sub>2</sub>: 16–97 mol%). However, the irrelative concentration is consistent within a single healed fracture. Carbonates in this type of inclusion can be interpreted as products of a post-entrapment carbonation reaction which consumed CO<sub>2</sub>. Consequently, nitrogen and methane were enriched in the residual fluid. The originally trapped fluid in the amphibole could have been CO<sub>2</sub>-rich (min. 53.3–69.5 mol%), based on mass balance calculations. Type II three-phase fluid inclusions are hosted by both clinopyroxene and amphibole with an elongated shape. They are halite-bearing aqueous inclusions with gas bubble-containing N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> (N<sub>2</sub>: 73–87 mol%, CH<sub>4</sub>: 13–27 mol%). Homogenization of the bubble to the liquid proceeded between 270 and 290 °C. Cryogenic Raman spectroscopy confirmed no salt other than NaCl — verified by the presence of hydrohalite — with a salinity between 37–61 wt.% NaCl. Type III inclusions comprise irregular two-phase, liquid-rich aqueous inclusions with CH<sub>4</sub> and, subordinately, H<sub>2</sub> in the vapour phase. Homogenization of the vapour phase to liquid occurred between 220 and 270 °C. No salt hydrate was detected (apart from water ice at –196 °C, where micro-thermometry yielded a salinity of 2.4–7.9 wt.% NaCl). This type (i.e. the two-phase inclusions) is the most abundant one, present in almost every sample and, from a textural aspect, is clearly associated with serpentine veins in clinopyroxene and amphibole. (Types I and II predate type III inclusions.) These inclusions can be interpreted as representatives of the latest, pervasive serpentinizing fluid. The results obtained in the present study indicated that the examined rocks of the ultramafic series of the COC have been involved in multistage fluid migrations, with different respective chemical processes during the retrograde path of the metamorphic evolution of the series in a Variscan subduction channel.

*Keywords: Cabo Ortegal Complex, fluid migration, subduction fluid, secondary fluid inclusion, serpentinization, microthermometry, Raman spectroscopy*

---

### Összefoglalás

Az exhumálódott, nagy nyomású metamorf területek – mint a spanyolországi Cabo Ortegal Komplexum (COK) – kőzetei közvetlen bizonyítékokkal szolgálnak a szubdukciós környezetben zajló fluidum–kőzet kölcsönhatásokról. Vizsgálataink fókuszában a COK két fő köpeny egységéből (Herbeira- és Limo-masszívum) származó amfiboltartalmú piroxenit kőzetek állnak, amelyek a szubdukciós csatornában zajló exhumációs folyamatok eredményeként eltérő mértékben gazdagodtak amfibolban, és szerpentinisedtek. A klinopiroxén és az amfibol több, a szerpentinisedést megelőző és azzal egyidejűleg csapdázódott másodlagos fluidumzárvány-típust tartalmaz. Munkánk célja a retrográd reakciók során, a szubdukciós környezetben kulcsfontosságú szerepet játszó fluidumok megismerése a másodlagos fluidumzárványok tanulmányozásával.

A fluidumzárvány petrográfia alapján három másodlagos zárványtípust különítettünk el, amelyek három fő fluidum-migrációs eseményt rögzítettek az alábbi feltételezhető kronológiai sorrendben: I.) CO<sub>2</sub>-gazdag, N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-tartalmú fluidum, II.) N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-tartalmú, nagy sótartalmú vizes fluidum, III.) CH<sub>4</sub>-gazdag, alárendelten H<sub>2</sub>-tartalmú, enyhén sós fluidum. A Ca-Mg-karbonátokból és illó komponensekből (CH<sub>4</sub> és N<sub>2</sub>) álló I. típusú zárványok a csapdázódást követően a befogadó amfibol–fluidum (CO<sub>2</sub>-gazdag, min. 53,3–69,5 mol%) reakció eredményeként jöhettek létre. E folyamat során létrejött szilárd fázisokat ún. mostohaleány-ásványnak tekinthetjük. A szén-dioxidot fogyasztó karbonátképződés eredményeként a reziduális fluidum nitrogénben és metánban gazdagodott. A szobahőmérsékleten háromfázisú (szilárd, folyadék és gáz) II. típusú zárványok nagy szalinitású (kb. 37–61 wt.% NaCl) vizes fluidumot csapdáztak, amelyben a nitrogén és alárendelten a metán is meghatározó alkotórész. A vizsgált kőzetekben leggyakrabban előforduló, legfiatalabb zárványtípus (III.) klinopiroxénben, valamint amfibolban is jelen van. A szöveti bizonyítékok szerint az I. és II. típusú fluidumzárványok csapdázódása megelőzte a szerpentinésedést, míg a CH<sub>4</sub>-gazdag, alárendelten H<sub>2</sub>-tartalmú enyhén sós (2,4–7,9 wt.% NaCl) fluidumot reprezentáló III. típusú zárványok közvetlenül a szerpentinésedéshez kötődnek, ami a legkésőbbi, az egész kőzettani egységet átható szerpentinésedésért felelős fluidumként értelmezhető. Vizsgálataink alapján a COK ultrabázisos kőzetei olyan eltérő kemizmusú és többfázisú fluidummigrációs eseményekről tanúskodnak, amelyek másodlagos fluidumzárványok formájában a variszkuszi szubdukciós csatornában a retrográd metamorf út során csapdázódtak.

*Tárgyszavak: Cabo Ortegal Komplexum, fluidummigráció, szubdukciós fluidum, másodlagos fluidumzárvány, szerpentinésedés, mikrotermometria, Raman-spektroszkópia*

## Bevezetés

A szubdukciós környezetben zajló anyagmozgás kulcsfontosságú szereplői a fluidumok, amelyek a szubdukálódó kőzetlemezből folyamatosan keletkeznek. Ennek oka az alábukó lemez előrehaladásához köthető nyomás- és hőmérsékletnövekedés, ami illótartalmú ásványok (pl. karbonátok, rétegszilikátok) stabilitásának felbomlását – így fluidumfelszabadulást – eredményezi. E folyamat a szubdukált lemez–köpeny határon és a köpenyekben jelentős fizikai és kémiai kölcsönhatást vált ki: a litoszféra köpeny metasomatózisát, földrengések kialakulását okozza, továbbá érctelepek keletkezéséhez is nagyban hozzájárul. Az orogén folyamatok és exhumálódás során olyan nagy nyomáson és hőmérsékleten képződött kőzettestek (pl.: eklogit, granulit) kerülhetnek felszínre, amelyek a szubdukcióhoz kötődő metamorfózis során alakultak ki (SCAMBELLURI & PHILIPPOT 2001, TOURET 2001), és a bennük megőrzött kőzettani és geokémiai sajátosságok a szubdukció mechanizmusának megismerését teszik lehetővé. A nagy nyomáson lezajlott fluidum–kőzet kölcsönhatásokról közvetlen információt a szubdukált kőzetek ásványaiban csapdázódott fluidumzárványok szolgáltatnak. A fluidumzárvány-tanulmányok döntő többsége az elsődleges zárványokkal foglalkozik, amelynek segítségével a befogadó ásvány kristályosodásának fizikai körülményei és az egyidejűleg jelen lévő fluidumok ismerhetők meg. Ezzel szemben a másodlagos fluidumzárványok a befogadó ásvány kialakulása utáni fluidumáramlási esemény(ek)e)t dokumentálják, amelyek deformáció (rekrisztallizáció), illetve az ásványokban keletkezett repedések beforrása során csapdázódtak (ROEDDER 1984). E másodlagos fluidumzárványok a retrográd metamorfózis során felszabaduló fluidumokról szolgáltathatnak ismereteket. Jelentőségük ellenére az elsődleges zárványokhoz képest lényegesen kevesebb tudással rendelkezünk róluk.

A COK ultrabázisos kőzeteiről számos petrográfiai, fő- és nyomelem-, továbbá izotóp-geokémiai és szerkezetföldtani tanulmány készült (VOGEL 1967; GIL IBARGUCHI et al. 1990; GIRARDIEAU & GIL IBARGUCHI 1991; ORDÓÑEZ

CASADO et al. 2001; MARCOS et al. 2002; SANTOS et al. 2002; PUELLES et al. 2005, 2009; ALBERT et al. 2015; TILHAC et al. 2016, 2017, 2020). Korábbi vizsgálatok alapján a csúcs-metamorfózist követő exhumáció során többlépcsős retrográd metamorf felülbélyegzés érte a COK ultrabázisos kőzeteit, amelynek során a kőzetek amfibolosodtak és szerpentinésedtek (TILHAC et al. 2016). Habár a COK ultramafikus kőzeteit ért szerpentinésedés különböző eredetű (hidrotermás, meteorikus) fluidumokhoz kötődhet (PEREIRA et al. 2008), a metamorf fejlődés során jelen lévő fluidumok közvetlen vizsgálatáról mindeztáig nem született tudományos közlemény.

A fluidumzárvány petrográfiai, mikrotermometriai és Raman-spektroszkópos elemzések alapján a piroxenitokban található klinopiroxén és amfibol több, a szerpentinésedést megelőző és azzal egyidejűleg csapdázódott másodlagos fluidumzárvány-típust tartalmaz. Jelen tanulmány célja a COK ultrabázisos kőzeteinek retrográd folyamataiban kulcsfontosságú szerepet játszó fluidumok megismerése másodlagos fluidumzárványok vizsgálatával.

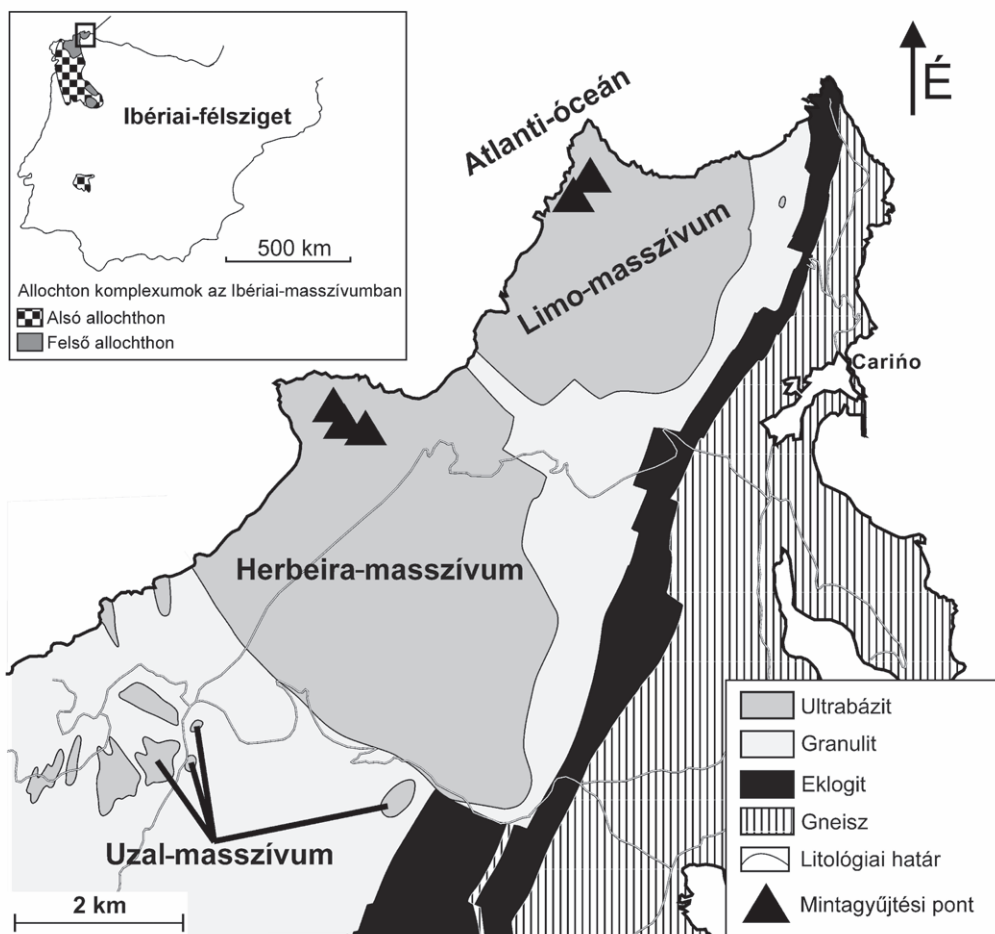
## Földtani háttér

A COK az Ibériai-félsziget északnyugati peremén felszínre bukkanó allochton komplexumok egyike. Az allochton egységek az európai variszkuszi szutúrázóna maradványait képviselik, amelyek az Ibériai-félszigettől megszakítással a Cseh-masszívumig követhetők (ALBERT et al. 2015). Ezeket a kőzetegységeket deformált, metamorf kőzetek alkotják, melyekbe több esetben granitoid kőzetek is benyomultak. Ezek alkotják azt az orogént, amely a késő paleozoikum során, pontosabban a késő devon – karbon időszakban a két fő kontinens: Laurázsia és Gondwana közeledése és ütközése eredményeként jött létre (MARTÍNEZ CATALÁN et al. 2009). Az ibériai allochton komplexumok olyan szubdukált kontinentális és óceáni litoszféra-fragmentumok együttesét képviselik, amelyek a hercini orogenezis során a Gondwana peremére obdukálódtak (ÁBALOS

et al. 2003). A metamorf komplexum kőzetei többlépcsős tektonotermális fejlődéssel alakultak ki a variszkuszi orogenezis során a szubdukciós csatornához kötődő progresszív és retrográd metamorfózis eredményeképp (MARTÍNEZ CATALÁN et al. 1997, PUELLES et al. 2005). A nagy nyomású eklogit-, granulit-, orto- és paragneisz-egységek mellett a tanulmányozott területen három ultramafikus masszívum – Limo, Herbeira és Uzal – található (1. ábra), egymással tektonikus határok mentén érintkezve (GIL IBARGUCHI et al. 1990). Az ultrabázisos egységek túlnyomórészt harzburgitból állnak, amelyben rétegszerűen piroxenit, dunit és kromitit is gyakran előfordul. Az ultramafikus egység szupraszubdukciós környezetben zajló olvadék–peridotit kölcsönhatás eredményeként jött létre 459–515 millió éve (SANTOS et al. 2002, TILHAC et al. 2017). Ennek során egy Si-ban szegény (pikrites) olvadék nyomult be a litoszféraköpenybe és lépett kölcsönhatásba a befogadó harzburgittal (TILHAC et al. 2017). E folyamat eredményeként dunitek és kromititek, majd az olvadék differenciációja során a dunitet helyettesítve olivintartalmú klinopiroxenitek jöttek létre (TILHAC et al. 2017, 2020). A heterogén, piroxenitben gazdag köpenyék peridotit-egység később delaminál-

lódott és benyomult a variszkuszi szubdukciós csatornába, ahol nagy nyomású és nagy hőmérsékletű metamorf felülbélyegzést szenvedett (1,6–1,8 GPa, ~800 °C), majd az eklogitos és granulitos kőzetegységekkel együtt exhumálódott (ÁBALOS et al. 2003, PUELLES et al. 2005, TILHAC et al. 2016, HENRY et al. 2017). Az eklogit fáciesű felülbélyegzés és deformáció ideje (~390 millió év) megegyezik a COK többi HP-HT egységének csúcsmetamorf korával (ORDÓÑEZ CASADO et al. 2001). A COK kőzeteit amfibolit és zöldpala fáciesű retrográd metamorfózis érte a szubdukciós csatornában zajló gyors exhumációs folyamatok során (ÁBALOS et al. 2003). A harzburgitban található erek és rétegek mentén előforduló piroxenitek gyakran üdék, azonban a nyírási zónák mentén a peridotit erőteljesen amfibolosodott, továbbá az ultrabázisos kőzetek túlnyomó része – elsősorban a harzburgit – nagymértékben szerpentine-sedett (GIL IBARGUCHI et al. 1999).

A munkánkban bemutatott piroxenitminták a COK Limo- és Herbeira-masszívumaiból származnak (1. és 2. ábra). A korábbi munkák petrográfiai elemzésére és főelem-geokémiai eredményeire támaszkodva jelen tanulmány a vizsgált kőzetek fluidumzárványainak sajátosságait



1. ábra. A vizsgált terület (COK) egyszerűsített földtani térképe és földrajzi elhelyezkedése ÁBALOS et al. (2011) után módosítva. A jelen munkában bemutatott minták (ultrabázisos kőzetek) gyűjtési pontjait fekete háromszögek jelölik

Figure 1. Schematic geological map and location of the studied area (COC), modified after ÁBALOS et al. (2011). Sampling points are indicated with black triangles



**2. ábra.** A vizsgált piroxenitrétegek jellegzetes terepi megjelenése a COK Herbeira-masszívumában

A közép- és durvaszemcsés piroxenit a szerpentinisedett és felszíni mállást szenvedett peridotittal (harzburgit) váltakozva, vagy abban ereket, rétegeket és lencsákat formálva (piros szaggatott vonallal jelölve a jobb oldalon) fordul elő

**Figure 2.** Representative field occurrence and sampling points of the studied pyroxenites in the Herbeira Massif of the COC

Medium- to coarse-grained pyroxenites (marked with red dashed lines on the right) alternates with highly serpentinized peridotite (harzburgite) or occur as veins, layers or lenses included in it

és azok jelentőségét mutatja be. A COK piroxenit (klinopiroxenit, websterit és ortopiroxenit) közép-durvaszemcsés (2–5 mm), és gyenge foliációt mutat. A piroxenit granolasztos-porfiroklasztos szövetű, túlnyomórészt klinopiroxénből áll, különböző mennyiségben ortopiroxént, olivint, spinellt és flogopitot tartalmaz (TILHAC et al. 2016). A klinopiroxén gyakran átalakult amfibollá (hornblende); akcesszióriák az ilmenit, klorit, epidot, Fe-Ni-szulfid és magnetit (GIRARDIEAU & GIL IBARGUCHI 1991).

### Alkalmazott módszerek

A terepi megfigyeléseket és mintagyűjtést követően mind a petrográfiai, mind a fluidumzárvány-vizsgálatokhoz 34 mintából összesen 81 darab 100 µm vastag, mindkét oldalán polírozott vastagscsiszolat készült. A mintaelő-készítés és a fluidumzárvány petrográfiai vizsgálatok az Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Karának (ELTE TTK) Kőzettan-Geokémiai Tanszékén és a Litoszféra Fluidum Kutató Laboratóriumában (LRG) valósultak meg. A szöveti elemzés és a mikroszkópi fotók készítése egy Nikon CoolPix DS-Fi1 típusú kamerarendszerrel felszerelt Nikon OptiPhot2 típusú optikai mikroszkóppal történt. A kőzetalkotó ásványok főelemgeokémiai összetételének ellenőrzéséhez alkalmazott SEM-EDS elemzések kitűnő egyezést mutattak a szakirodalomban szereplő értékekkel (GIRARDIEAU & GIL IBARUCHI 1991, TILHAC et al. 2016). A mikrotermometriai mérésekhez az LRG LINKAM THMS600 típusú, hűthető-fűthető tárgyasztalát használtuk. A hűthető-fűthető tárgyasztallal végzett kísérletek célja a különböző hőmérsékleteken le-

zajló fázisátalakulások nyomon követése volt a II. és a III. típusú zárványokban. A műszer kalibrációja H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> tartalmú szintetikus zárványokkal történt, a mérési hiba ±0,2 °C volt. A fagyasztásos vizsgálatokhoz használt hűtő-folyadék-ként folyékony nitrogén szolgált, amely lehetővé tette a –196 °C történő hűtést. A hűtési ráta 5 °C/perc volt, továbbá a termális egyensúly kialakulásához 5 percig –196 °C-on tartottuk a hőmérsékletet. A melegítés során is 5 °C/perc sebességet használtunk, valamint a megfigyelt eutektikus, végső oladási és homogenizációs hőmérsékleteket közelítve 1 °C/perc fűtési rátát alkalmaztunk a fázisátalakulások pontos rögzítéséhez. A szalinitást NaCl egyenértékben adtuk meg a H<sub>2</sub>O-NaCl bináris rendszerben, melyet a BODNAR (1993) által alkalmazott wt. %-ként jelöltünk. A Raman-spektroszkópos mérések az ELTE TTK Központi Kutató és Ipari Kapcsolatok Centrumának HORIBA JobinYvon Labram HR800 típusú Nd-YAG lézer gerjesztőforrással (= 532 nm) felszerelt berendezésén valósultak meg. A Raman-spektroszkópos elemzés célja a fluidumzárványok szilárd, folyadék- és gázfázisainak meghatározása, mely kiegészíti, pontosítja a petrográfiai és mikrotermometriai megfigyeléseket (az eredmények összesítését 1. I. táblázat). A gázfázisok Raman-spektrumának segítségével megadható továbbá a fluidumkomponensek moláris részaránya, amelyet a Raman-csúcsok alatti integrált terület és az adott komponens Raman-hatáskeresztmetszetének függvényében számolunk ki (DUBESSY et al. 1989). A levegőben található nitrogén kontamináló hatásának kiszűréséhez a vizsgált zárványokkal megegyező mélységben végeztünk ellenőrző méréseket. A pontelemzéshez és térképezéshez az alábbi mérési paramétereket alkalmaztuk: 600, illetve 1800 rovatka/mm-es optikai rács, 50–100 µm konfokális túlyuk,

**I. táblázat.** Összefoglaló a vizsgált fluidumzárvány-típusok fő fizikai és kémiai paramétereiről a petrográfiai, mikrotermometriai és Raman-spektroszkópos elemzések alapján

**Table I.** Summary of the results on physical and chemical characteristics of the studied fluid inclusions, based on petrography, microthermometry and Raman spectroscopy

	I. zárványtípus	II. zárványtípus	III. zárványtípus
Mérések száma	24	24	25
Fázisok (T=21 °C)	szilárd + gáz	szilárd + folyadék + gáz	folyadék + gáz
Befogadó ásvány	amfibol	amfibol, klinopiroxén	amfibol, klinopiroxén
Eutektikus hőmérséklet	–	–21,2 – –23,2 °C	–20,0 – –25,0 °C
Végső jég olvadási hőmérséklet	–	–0,5 – 0,0 °C	–1,4 – –5,0 °C
Homogenizációs hőmérséklet	–	270–290 °C	220–270 °C
Szilárd fázis	Ca–Mg–karbonát	halit	–
Folyadékfázis	–	H <sub>2</sub> O–NaCl	H <sub>2</sub> O–NaCl
Gázfázis	N <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> +/- H <sub>2</sub>
Illó komponensek aránya	CH <sub>4</sub> : 3–84 mol%, N <sub>2</sub> : 16–97 mol%	N <sub>2</sub> : 73–87 mol%, CH <sub>4</sub> : 13–27 mol%	CH <sub>4</sub> : 5–95 mol%, H <sub>2</sub> : 5–95 mol%

100× objektív, 5–120 másodperc adatgyűjtési idő, 2–3× ismétlés. 1800-as rácsozat esetén a spektrális felbontás  $\leq 1 \text{ cm}^{-1}$ , míg a 600-as esetén  $\leq 3 \text{ cm}^{-1}$  volt. A sóhidrátok meghatározásához alkalmazott módszer a kriogén Raman-spektroszkópia volt, amely ötvözi az előbbieken ismertetett Raman-spektroszkóp és LINKAM hűthető-fűthető tárgyasztal mérési lehetőségeit. A kriogén Raman-spektroszkópos elemzések során a  $-190 \text{ °C}$ -ig történő hűtést követően a zárványokat szobahőmérsékletre melegítettük, majd az újbóli fagyasztáskor végeztük el a méréseket. A fagyasztás során megismételt hűtési eljárás alkalmazása elősegíti, hogy az első fagyasztáskor képződött gyengén kristályos, metastabil fázisok a felmelegítés és újrahűtést követően rendezett kristálytani szerkezetben, karakterisztikus Raman-sávokkal kristályosodjanak (Ni et al. 2017). Az elemzés feldolgozása LabSpec v5.5 szoftverrel történt, amely lehetővé tette a zárványokban jelen lévő fázisok azonosításához a karakterisztikus Raman-sávok elkülönítését. A fázisok meghatározása BAUMGARTNER & BAKKER (2010) és FREZZOTTI et al. (2012) munkái, illetve a nyílt hozzáférésű RRUFF adatbázis (LAUFENTE et al. 2015) használatával valósult meg.

## Eredmények

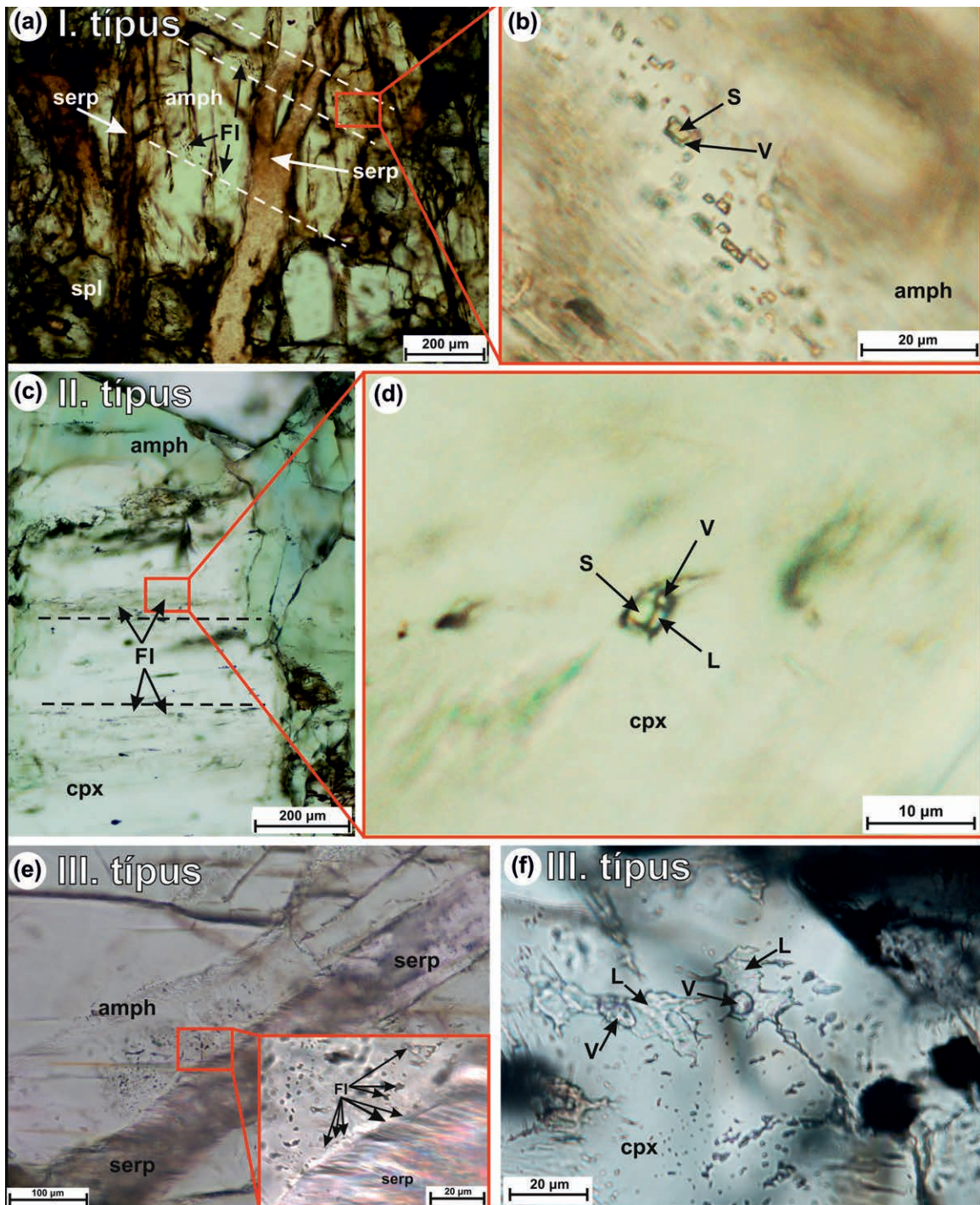
### Petrográfia

A terepmunka során elsődleges szempont volt azoknak a mintáknak a kiválasztása és begyűjtése, amelyek lehetőség szerint a legkevésbé mutatták a felszíni mállás hatását. Ennek a feltételnek a Herbeira-masszívum északnyugati, a Limo-masszívum északi részén az átalakult harzburgitban húzódó 5–30 cm vastag, üde piroxenitrétegei bizonyultak leginkább megfelelőnek (2. ábra). A fluidumzárványvizsgálatokra kiválasztott piroxenitek domináns ásványai az 1–5 mm-es hipidiomorf klinopiroxén és alárendelten orto-

piroxén, amelyhez a szemcsék között vagy zárványként megjelenő 10–100  $\mu\text{m}$ -es hipidiomorf-xenomorf olivin, spinell és gránát társul. A piroxenit szubszekvens amfibolosodásának és szerpentinésedésének a szöveti megjelenései a következők: 1) sajátalakú amfibol ránövekedés és helyettesítés formájában (3. ábra, c), 2) serpentinásványok érkitöltő pozícióban (3. ábra, a), illetve 3) kőzetalkotó ásványokat részben vagy egészben helyettesítve, pseudomorfózákat alkotva. Megállapítható, hogy az amfibol nagy mennyiségben (>50%) típusosan a foliált piroxenitekben jellemző, ritkán hornblenditet is formál. A vizsgált piroxenitek különböző mértékben szerpentinésedtek. Az átalakulás nemcsak mintánként, hanem a petrográfiai elemzés alapján kőzetalkotó ásványonként is eltérő mértékű: az olivin erősen, az ortopiroxén mérsékelten, míg a klinopiroxén és az amfibol a legkevésbé szerpentinésedett.

### Fluidumzárvány petrográfia

A polarizációs mikroszkópos szöveti elemzés alapján másodlagos fluidumzárványok klinopiroxénben és amfibolban fordulnak elő. A zárványok olyan beforrt repedések mentén helyezkednek el (3. ábra, c), amelyek a szemcsék szegélyéig (esetenként több szemcsén keresztül) követhetők. Ez az amfibol esetén többnyire a hasadási síkok orientációjával egyezik meg. Szobahőmérsékleti fázisegyütteseik alapján három különböző másodlagos fluidumzárvány-típust lehetett elkülöníteni: I. típus: szilárd + gázfázisú zárványok, II. típus: szilárd + folyadék- + gázfázisú zárványok és III. típus: folyadék- + gázfázisú zárványok. Az erőteljesen szerpentinésedett mintákban kizárólag a III. típusú másodlagos zárványtípus található, míg a többi zárványtípus (I. és II.) csak a kis mértékben szerpentinésedett mintákban jelenik meg. Az I. és II. zárványtípusokra jellemző, hogy a fázisarányok állandók, a zárványok mérete és alakja a beforrt repedések mentén



3. ábra. A COK piroxenitjeiben vizsgált zárványtípusok jellegzetes polarizációs mikroszkópi képek (1N, áteső fény)

a) Másodlagos, beforrt repedések mentén látható fluidumzárvány-sorok (I. típus) amfibolban, amelyek síkjait (fehér szaggatott vonalakkal jelezve) a kőzetet átszelő szerpentinerek harántolják. b) Az a) ábrán jelölt terület nagy nagyítású részlete. Az amfibolban csapdázódott I. típusú fluidumzárványok kétfázisúak és negatív kristály alakúak. A zárványokat szilárd fázis és gázfázis építi fel. c) A szemcse szegélyein amfibolozódó klinopiroxénben csapdázódott másodlagos fluidumzárványok (II. típus). d) A c) ábrán bekeretezett terület kinagyított képe. A II. típus hosszúkás alakú, háromfázisú fluidumzárványai. A szilárd fázis (sóköcska?) mellett folyadékfázis, és gázfázis különíthető el. e) A III. típusú fluidumzárványok egyik jellegzetes szöveti sajátossága: a fluidumzárványok elterjedése közvetlenül a szerpentinerekhez kötődik, a zárványok azok mentén csapdázódtak. f) Szabálytalan, zezugos alakú, kétfázisú fluidumzárványok (III. típus). Rövidítések: FI - fluidumzárvány, amph - amfibol, cpx - klinopiroxén, serp - serpentinásványok, spl - spinell, S - szilárd fázis, L - folyadékfázis, V - gázfázis

**Figure 3.** Photomicrographs showing characteristic petrographical features of the studied fluid inclusion types in pyroxenites of the COC (plane polarized, transmitted light)

a) Secondary fluid inclusion trails (Type I) along healed fractures of amphibole (marked with white dashed lines) which are crosscut by later serpentine veins. b) Close-up view of the area marked on a). Type II secondary fluid inclusions are two-phase and negative crystal-shaped. They are made up by a solid phase and a vapor phase. c) Secondary fluid inclusions (Type II) trapped in amphibolized clinopyroxene. d) Close-up view of the area marked on c). Secondary inclusions of Type II are three-phase with an elongated shape. Solid phase (cubic salt) is surrounded by liquid and a vapor phase. e) Type III inclusions are texturally associated with serpentine veins as they are often located along them. f) Type III inclusions are secondary in origin, two-phase and having irregular and patchy shape. Abbreviations: FI - fluid inclusion, amph - amphibole, cpx - clinopyroxene, serp - serpentine minerals, spl - spinel, S - solid phase, L - liquid phase, V - vapor phase

azonos, tehát homogén fázisállapotú anyaoldatot feltételezhetünk (3. ábra, b, d). A III. típusnál azonban a változó alak és méret mellett gyakran megfigyelhetők lefűződések (3. ábra, f).

Az I. típusként jelölt zárványcsoportra a szöveti megfigyelés azt jelzi, hogy a másodlagos zárványok csapdázódása a szerpentinerek kialakulását megelőzően történhetett, lévén a szerpentinerek metszik a zárványok síkját (3. ábra, a). A megnyúlt, negatív kristály alakú zárványok befogadó ásványa amfibol. Az 1–12  $\mu\text{m}$ -es méretű, kétfázisú zárványok keresztezett nikolokkal vizsgálva idiomorf, magas interferenciaszínnel jellemezhető, anizotróp fázist tartalmaznak (3. ábra, b). E szilárd fázis a zárványok térfogatának kb. 60–75 %-át teszi ki.

A II. típusú fluidumzárványok mérete 1–8  $\mu\text{m}$ , és hosszúkas, szabálytalan alakúak. A zárványok klinopiroxén és amfibol beforrt repedései mentén helyezkednek el (3. ábra, c). A kocka alakú szilárd fázis (sókocka) keresztezett nikolok között izotróp, amely mellett folyadék- és gázfázis van jelen (3. ábra, d).

A III. zárványtípus képviselői szabálytalan, zezugos, amőbaszerű alakúak (3. ábra, e–f). Méretük 1 és 40  $\mu\text{m}$ . Befogadó ásványuk a klinopiroxén és az amfibol, de esetenként ortopiroxénben is megtalálhatók (3. ábra, e–f). Előfordulásuk szövetileg a szerpentinerekhez kötődik: a zárványok sok esetben azok mentén helyezkednek el (3. ábra, e). A nagy mértékben szerpentinésedett mintákban elterjedésük gyakran nem kötődik közvetlenül a szerpentinerekhez, hanem a kőzetalkotó ásványokban nagy mennyiségben „felhőszerűen”, beforrt repedések mentén helyezkednek el (3. ábra, f).

### Mikrotermometria

A mikrotermometriai eredmények összefoglalását az I. táblázat foglalja össze. A zárványokat először hűtöttük, azonban még –196 °C-on sem lehetett az esetleges fagyasztás során keletkező szilárd fázisokat a zárványok kis mérete miatt megfigyelni. A fagyasztást követő lassú melegítés hatására bekövetkező eutektikus olvadás kezdetét a gázburorék megmozdulása jelezte, ami egyben a zárványban koegzisztens folyadékfázis jelenlétét is mutatja. Az eutektikus olvadási hőmérsékletek a II. típusú fluidumzárványokban –21,2 és –23,2 °C között, míg a III. típus zárványaiban –25,0 és –20,0 °C között adódtak. Végző jégolvadás alatt a szilárd fázis teljes megolvadását értjük. Ezt a jelenséget a zárványok kis mérete miatt a II. zárványtípusban csak kriogén (fagyasztásos) Raman-spektroszkópiával sikerült megfigyelni, melyet a hidrohálit fő csúcsának (3422  $\text{cm}^{-1}$ ) eltűnése jelzett. A fázisátalakulás a II. típusban –0,5 és 0,0 °C, a III. típusban –5,0 és –1,4 °C közötti hőmérséklet-tartományban zajlott. A végző jégolvadást követően a zárványokban folyadék- és gázfázis volt jelen és a további melegítés során a gázfázis térfogata folyamatosan csökkent mindaddig, míg eltűnésével a folyadékfázisba nem homogenizálódott. Ez a jelenség a II. típusban 270–290 °C, míg a III. fluidumzárvány-típusban 220–270 °C hőmérsékleti tartományban játszódott le.

A II. típus esetén a kőszóckocka folyadékfázisba való homogenizációját a melegítés során nem sikerült megfigyelni, mert a sókocka nem oldódott fel a 295–300 °C-os (dekrepitációs) hőmérsékletig.

A III. típus zárványainál megfigyelhető továbbá, hogy a 2–3  $\mu\text{m}$ -nél kisebb méretű lefűződésekben – melyek fázisarányainak meghatározása optikailag korlátozott – is a nagyobb, jól vizsgálható zárványokkal megegyező hőmérsékleteken történt fázisátalakulás, tehát ez alapján ennél a típusnál is állandó fázisarányokra (homogén fázisállapotú anyaoldatra) következtethetünk.

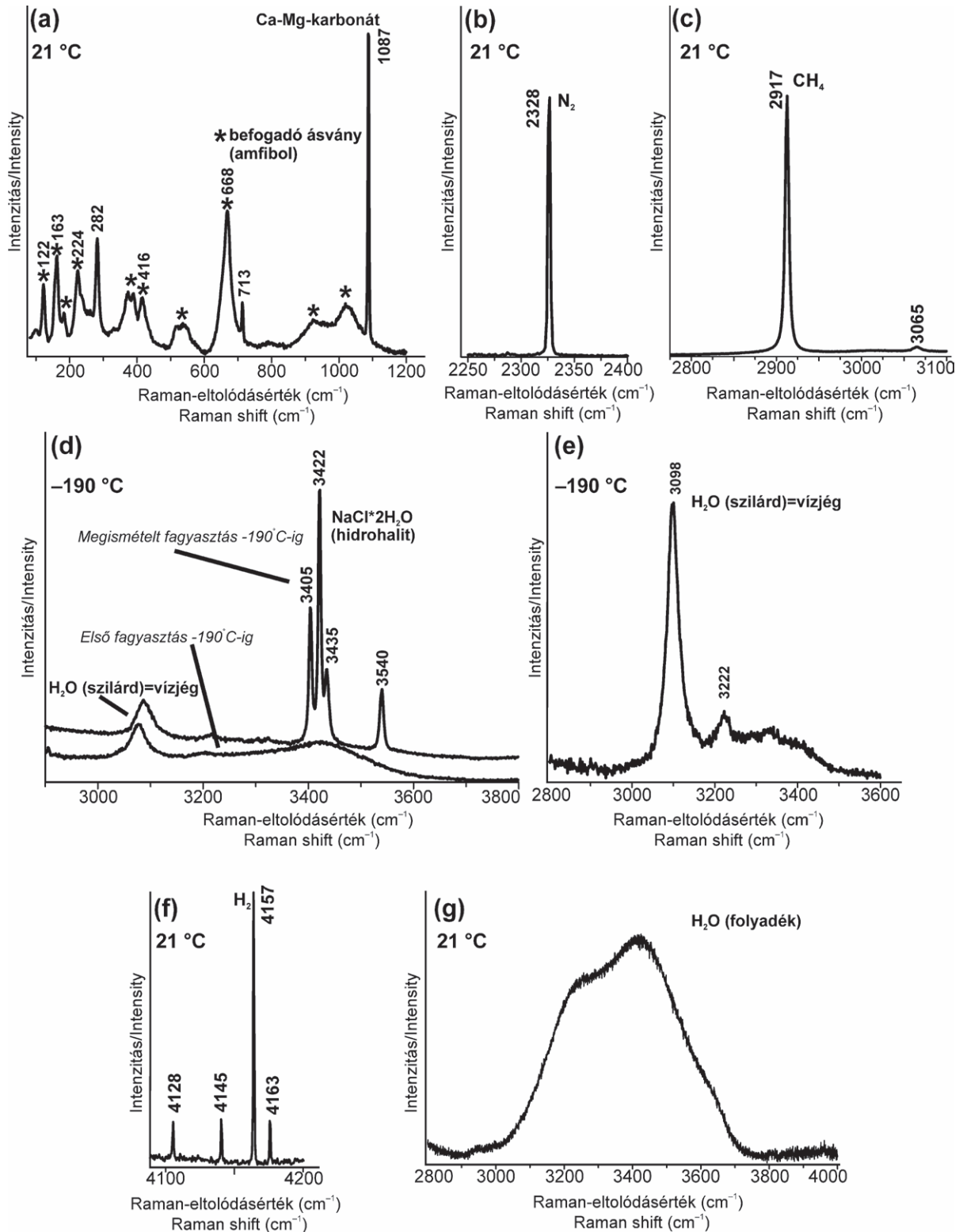
### Raman-spektroszkópia

#### I. típusú fluidumzárványok

Karakterisztikus Raman-sávjaik (282, 713, 1087  $\text{cm}^{-1}$ ) alapján a zárványok másod-harmadrendű interferenciaszínnel jellemezhető szilárd fázisa (3. ábra, b) karbonátnak azonosítható (4. ábra, a), amely kalcit szerkezettel és Ca-ban gazdag összetétellel jellemezhető, amiben min. 4–10%  $\text{MgCO}_3$  komponens is jelen van (BISCHOFF et al. 1985, BORROMEO et al. 2017 eredményeivel összhangban). Kimutatható, hogy a Mg beépülésével közvetlen összefüggést mutat a kalcitszerkezetű karbonátokra jellemző fő csúcspozíciók helyzete, így azok nagyobb Mg-tartalom esetén nagyobb Raman-eltolódásértékeket vesznek fel a tiszta kalcitéhoz (281, 711, 1085  $\text{cm}^{-1}$ ) képest (BORROMEO et al. 2017). A gázfázis nitrogén (2328  $\text{cm}^{-1}$ ) és metán (2917  $\text{cm}^{-1}$ ) elegyeként azonosítható (4. ábra, b–c), amely komponensek jelenléte állandó, azonban egymáshoz viszonyított arányuk változó (5. ábra). Az egyes zárványsorokon belül a zárványok ugyanolyan részarányban tartalmazzák a fluidumfázisokat, de a zárványsorok között (akár azonos szemcsén belül) lényeges eltérés mutatkozik. Ennek megfelelően a fluidumfázis nitrogénben vagy metánban gazdag összetételt is mutathat ( $\text{CH}_4$ : 3–84 mol%,  $\text{N}_2$ : 16–97 mol%), és e két szélsőtag között változik a két komponens aránya (5. ábra).

#### II. típusú fluidumzárványok

A mikrotermometriai megfigyelésekkel összhangban a Raman-spektroszkópia megerősítette, hogy a szilárd fázis kőszóckocka, amelynek összetétele közel tiszta NaCl, ugyanis a fagyasztásos vizsgálatok során a hidroháliton ( $\text{NaCl} \times 2\text{H}_2\text{O}$ ) kívül más sóhidrát jelenlétére nem találtunk bizonyítékot (4. ábra, d). A hidrohálit karakterisztikus Raman-spektrumát (fő csúcsai: 3405, 3422, 3435  $\text{cm}^{-1}$ ) a második, megismételt fagyasztáskor tudtuk azonosítani, míg első fagyasztáskor a hidrohálit fő csúcsaival megegyező spektrális tartományban egy széles sáv jelent meg csupán, mely alig kristályos/amorf anyag jelenlétére utal (4. ábra, d). Megfigyelhető továbbá a fagyasztás során keletkező  $\text{H}_2\text{O}$  jég karakterisztikus Raman-sávja, így megállapítható, hogy a folyadékfázist dominánsan víz alkotja. A gázfázis nitrogénben gazdag, metántartalmú összetételt mutat ( $\text{N}_2$ : 73–87 mol%,  $\text{CH}_4$ : 13–27 mol%).



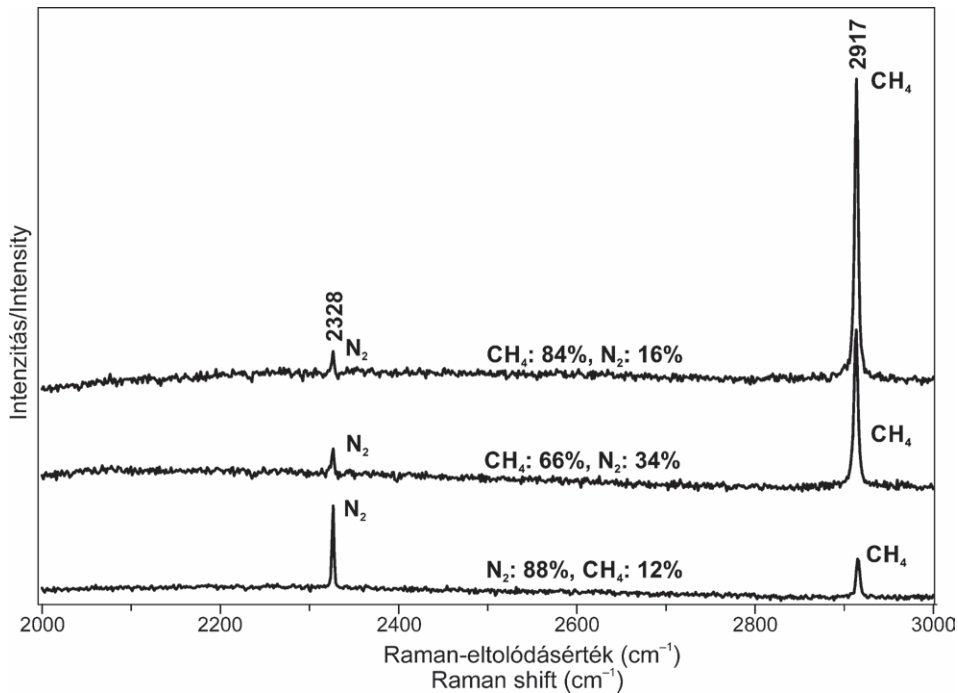
**4. ábra.** A vizsgált fluidumzárványok szilárd fázisainak, illetve fluidumkomponenseinek jellegzetes Raman-spektrumai

a) Az I. zárványtípusban megjelenő Ca-Mg-karbonát, amely mellett a jelölt spektrumon a befogató ásvány (amfibol) Raman-sávjai is jelen vannak. b) Nitrogén ( $N_2$ ) spektrum az I. típus zárványaiban. c) Metán ( $CH_4$ ) spektrum a III. típus zárványaiban. d) Hidrohalit a II. típusú zárványokban  $-190^\circ C$ -on. A karakteres Raman-sávok csak a megismételt fagyasztáskor jelentek meg. e) Szilárd  $H_2O$  (vizjég) Raman-spektruma a III. zárványtípusban  $-190^\circ C$ -on. f) Hidrogén jellegzetes Raman-sávjai a III. zárványtípusban. g) Folyékony  $H_2O$  a III. zárványtípusban

**Figure 4.** Characteristic Raman spectra of the solid phases and fluid components of the studied fluid inclusions

a) Ca-Mg-carbonate as the solid phase observed in Type I inclusions, whereas the spectrum of the host amphibole is also present. b) Raman spectra of nitrogen in Type I inclusions. c) Raman spectra of methane in Type III inclusions. d) Hydrohalite in Type II inclusions measured at  $-190^\circ C$ . A double freezing method was applied as characteristic spectra of the salt-hydrate appeared only during the second freezing. e) Solid  $H_2O$  (water ice) measured in Type III inclusions at  $-190^\circ C$ . f) Raman spectra of hydrogen in Type III inclusions. g) Liquid  $H_2O$  in Type III inclusions





**5. ábra.** Az I. fluidumzárvány-típus illó komponenseinek változékonyságát mutató reprezentatív Raman-spektrumok. A gázfázis minden esetben nitrogén és metán elegye, azonban ezek aránya egy beforrt repedés esetében állandó, de a különböző repedéskitöltések között változékonyságot mutat. A két fluidum komponens Raman-sávjainak intenzitásaránya alapján mind nitrogénben, mind metánban gazdag összetétel is megfigyelhető.

**Figure 5.** Three Raman spectra showing the variability of volatile composition in Type I inclusions.

The gas phase is a mixture of nitrogen and methane showing wide range in mol percentages, however, it is consistent within a single healed fracture. According to the integrated band area of the components, both nitrogen-, and methane-rich compositions have been measured.

### III. típusú fluidumzárványok

A szobahőmérsékleten kétfázisú zárványok gázfázisát döntően metán ( $2917\text{ cm}^{-1}$ ) alkotja, de néhány esetben a hidrogén is jelen van ( $4128, 4145, 4157, 4163\text{ cm}^{-1}$ ) (4. ábra, e). Szobahőmérsékleten a folyadékfázisban a  $\text{H}_2\text{O}$  Raman-spektruma azonosítható, a fagyasztásos vizsgálatok során kizárólag a  $\text{H}_2\text{O}$ -jég Raman-spektruma ( $3098, 3222\text{ cm}^{-1}$ ) mutatható ki (4. ábra, f–g). A II. zárványtípusban detektált hidrohalit vagy egyéb sóhidrát szignálja nem jelenik meg. Ez a II. típusú zárványokénál kisebb sótartalomra utal.

## Diszkusszió

### Másodlagos fluidumzárványok csapdázódása a COK piroxenitjeiben

A COK piroxenitjeiben azonosított másodlagos fluidumzárvány-típusok a befogadó ásványok (klinopiroxén, amfibol) keletkezését követően záródtak be, a szöveti jelleg alapján a retrográd metamorf út során (3. ábra, a, c, f). A terepi és petrográfiai sajátosságok alapján a vizsgált minták TILHAC et al. (2016) csoportosításában az ún. 3. típusnak feleltethetők meg, melyre nagymértékű amfibolosodás jellemző, ugyanis a kőzetek retrográd fejlődésében lényeges szerepet játszott a deformáció és a vizes fluidumok jelenléte. Az eltérő összetételű zárványcsoportok (I., II. és III. típus) azt jelzik, hogy a vizsgált zárványok három

különböző fluidumáramlási esemény anyagát csapdázták. A megfigyelt szöveti bélyegek alapján az I. és II. típusú zárványcsoportok a vizsgált kőzetekben megjelenő szerpentinerek kialakulását megelőzően, míg a III. típus azokkal egyidejűleg csapdázódhatott (3. ábra, e). A fluidumzárvány-típusok bezáródásának leginkább valószínűsíthető relatív időbeli sorrendjére a zárványok alaktani sajátosságai alapján is következtethetünk. Az I. típusú zárványok negatív kristály alakúak (3. ábra, b), tehát fejlődésük során elegendő idő állt rendelkezésre a zárvány felületi energiájának minimalizálásához és szöveti egyensúlyba kerülhettek a befogadó amfibollal (VITI & FREZZOTTI 2000, BODNAR 2003, BERKESI et al. 2012). Mindez a zárványok korai retrográd eredetére utal. Az amfibol beforrt repedései mentén előforduló I. zárványtípust létrehozó fluidum valószínűsíthetően nagy nyomáson és hőmérsékleten, a retrográd fejlődési út korai szakaszában csapdázódhatott. A II. és III. típusok zárványaira egyaránt jellemző a szabálytalan alak, azonban míg a II. típusú zárványok túlnyomórészt hosszúak, a III. típusban az alak nagyon változatos: szabálytalan, zezgugos, amöbaszerű (3. ábra, d, f). Ezek a zárványok (III. típus) a legelterjedtebbek, szabálytalan, zezgugos alakjuk késői eredetet jelez (a zárványok nem egyensúlyi jellege, a negatív kristály alak nem tudott kifejlődni, aminek a kis hőmérsékleten való csapdázódás kedvez). Ezek alapján mindkét csoport az I. típust követően csapdázódhatott, ezenfelül a kettő közül a III. típus a II. típust követő fázisban. Ezt erősítheti, hogy a II. típusban a mikrotermometriai

vizsgálatok során nagyobb homogenizációs hőmérsékletek mérhetőek, mint a III. típusban (*I. táblázat*), tehát nagyobb minimum csapdázódási hőmérséklet valószínűsíthető, továbbá utóbbi elterjedése a szerpentinerek mentén jellemző, tehát közvetlen képviselője lehet az ultrabázitok eredeti kőzettani és geokémiai bélyegeit felülíró serpentinese-desnek.

### A csapdázódott fluidumok összetétele

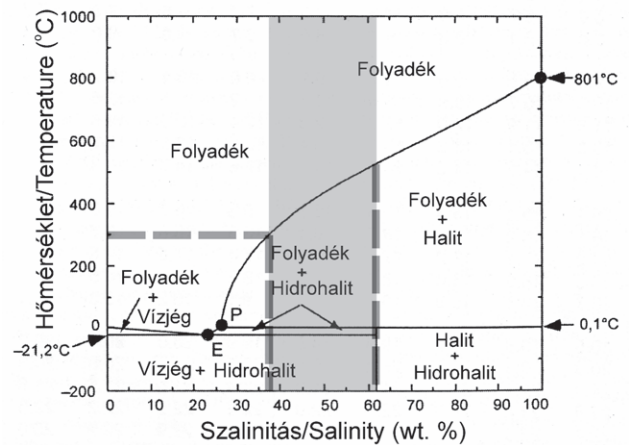
#### I. típusú fluidumzárványok

Az I. típusú fluidumzárványok állandó alkotóeleme szilárd fázisként a karbonát (*4. ábra, a*), amely a befogadó amfibolban kristályzárványként nincs jelen. Fontos megemlíteni, hogy e karbonátok a zárványokban közel azonos térfogatarányban fordulnak elő (min. 60–75%, *3. ábra, b*). Mindez kizárja a karbonát véletlenszerű (heterogén) csapdázódását, így valószínűsíthető, hogy homogén fluidumból vált ki (leányásvány) vagy a befogadó amfibollal lezajlott reakció eredményeként képződött (step-daughter phase tehát „mostohaleány-ásvány”). A karbonát (Mg-tartalmú kalcit) az utóbbi folyamat során keletkezhetett a zárványokban. Ezt igazolja az amfibol Ca-ban és Mg-ban gazdag, illetve Fe-ban szegény összetétele (CaO: 12,44–12,82 wt.%, MgO: 17,50–22,55 wt.%, FeO<sub>3</sub>: 3,05–7,60 wt.%) (TILHAC et al. 2016). Ez a csapdázódást követő fluidum–kőzet kölcsönhatási folyamat a nagy nyomású kőzetekben lévő fluidumzárványokban felismerhető, ami a zárványon belüli fizikai és kémiai változások eredményeként a hosszú exhumációs folyamat következménye is lehet (ROEDDER 1984, PHILIPPOT & SELVERSTONE 1991, TOURET 2001, SCAMBELLURI & PHILIPPOT 2001, BODNAR 2003). A karbonát egy olyan reakció terméke, ami a befogadó ásvány és a csapdázódott fluidum között játszódik le. A kiindulási fluidum (CO<sub>2</sub>) a reakció során felhasználódik a bezáró ásvánnyal. Ezt a folyamatot többféle befogadó ásvány esetén (plagioklász, ortopiroxén és gránát), számos tanulmány bemutatja (KLEINFELD & BAKKER 2002, BERKESI et al. 2012, TACCHETTO et al. 2019, ARADI et al. 2019, CARVALHO et al. 2020). Tömegegyensúlyi számítások alapján ekkor, a zárványokban jellemző karbonát térfogatarány esetén (60–75%), egyenlő N<sub>2</sub>–CH<sub>4</sub>-tartalom mellett a CO<sub>2</sub> relatív mennyisége a többi fluidum komponenshez képest min. 53,3–69,5 mol%. Mindezek alapján az eredetileg bezárt fluidum jelentős mennyiségben tartalmazhatott CO<sub>2</sub>-ot, a N<sub>2</sub> és CH<sub>4</sub> mellett. A szén-dioxidot felemészítő karbonátosodási reakció eredményeként a reziduális fluidum nitrogénben és metánban gazdagodik. A metán és nitrogén relatív mennyisége egy-egy zárványon belül állandó, azonban a különböző sorok között a két illókomponens aránya változó (*5. ábra*). A zárványosorok kialakulása ennek megfelelően egy eseménysorhoz kötődően mehetett végbe, ám az összetételi változékonyság arra utal, hogy epizodikus lehetett a fluidum be/átáramlás (POULET et al. 2014).

#### II. és III. típusú fluidumzárványok

A –21,2 °C körüli eutektikus hőmérséklet alapján a II. és III. fluidumzárvány-típusban a kémiai rendszer H<sub>2</sub>O–NaCl (*I. táblázat*).

A II. típus zárvényaiban az állandó fázisarány és a szűk tartományban változó homogenizációs hőmérsékletek alapján (270–290 °C, *3. ábra, d, I. táblázat*) homogén fluidum csapdázódott. Vizsgálataink alapján a zárványok N<sub>2</sub>-t és CH<sub>4</sub>-t tartalmaznak a H<sub>2</sub>O–NaCl mellett (*4. ábra*). A zárványok nagy sótartalmát (>26,3 wt.% NaCl, *3. ábra, d*) a kősóköcska szobahőmérsékleten való jelenléte jelzi. A nitrogén, metán vagy egyéb komponensek jelenléte befolyásolja a kétkomponensű H<sub>2</sub>O–NaCl rendszerre jellemző fázisátalakulásokat (ROEDDER 1984). Mivel azonban a dekrepitációs hőmérsékleten sem oldódott be a kősó, a sótartalom valószínűsíthetően nagyobb, mint ~37 wt.% NaCl (*6. ábra*). Itt fontos megjegyezni, hogy a rendszerben jelen lévő N<sub>2</sub> és CH<sub>4</sub> ezt befolyásolhatja, tiszta H<sub>2</sub>O–NaCl rendszer esetén a szalinitás felső határa maximum 61 wt.% NaCl lehet (*6. ábra*), ugyanis a fagyasztásos vizsgálatok során a hidroháliton kívül a H<sub>2</sub>O jég Raman-spektrumát is azonosítottuk (*4. ábra, d*).



**6. ábra.** Szalinitás (wt.%) vs. hőmérséklet (°C) fázisdiagram (H<sub>2</sub>O–NaCl rendszer) a II. típusú fluidumzárványok szalinitásának becsléséhez BODNAR (2003) alapján

Az egyes mezőkben feltüntetett fázisok mellett a fázisdiagram mindegyik mezőjében feltételezett a gázfázis jelenléte. A zárványok csapdázódási sótartalmának valószínűsíthető tartománya (szürkével jelölt sáv) az alábbiak alapján jelölhető ki. A zárványokban a kősóköcska szobahőmérsékleten jelen van, emellett a folyadékfázisba való homogenizációja a 300 °C-os dekrepitációs hőmérsékleten még nem következett be. Fagyasztáskor ugyanakkor a H<sub>2</sub>O jég Raman-spektruma is azonosítható, tehát a szalinitás valószínűsíthetően 37–61 wt.% NaCl (szürkével jelölt sáv). E – eutektikus hőmérséklet: (–21,2 °C, 23,2 wt.% NaCl), P – peritektikus hőmérséklet (0,1 °C, 26,3 wt.% NaCl). Ez a tartomány azonban csak tiszta H<sub>2</sub>O–NaCl rendszer esetén jelölhető ki bizonyossággal, a jelen lévő N<sub>2</sub> és CH<sub>4</sub> befolyásolhatja a fázisátalakulások szabályait (ROEDDER 1984)

**Figure 6.** Salinity (wt.%) vs. temperature (°C) phase diagram in the vapor saturated H<sub>2</sub>O–NaCl system presenting the phase topology and the possible range of salinity entrapped in Type II fluid inclusions based on BODNAR (2003)

The area marked in grey is constructed due to the followings. At room temperature salt cube is present and its homogenization to the liquid phase did not occur at 300 °C, however the inclusions were decrepitated at this temperature. Furthermore, at –190 °C the spectra of water ice was detected as well, therefore estimated salinity is 37–61 wt.% NaCl. E – eutectic temperature: (–21,2 °C, 23,2 wt.% NaCl), P – peritectic temperature (0,1 °C, 26,3 wt.% NaCl). Note, that the indicated area is an approximation here, due to the presence of N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> influencing the behavior of phase changes in the H<sub>2</sub>O–NaCl system (ROEDDER 1984)

A III. típusú zárványokban metángazdag, esetenként hidrogéntartalmú vizes fluidum csapdázódott, a zárvány-sorok közvetlenül a serpentinerekhez kötődnek (3. ábra, e). A  $-5,0$  és  $-1,4$  °C közötti végső olvadási hőmérsékletek (I. táblázat) alapján számolható szalinitás: 2,4–7,9 wt.% NaCl (BODNAR 1993). A kriogén Raman-spektroszkópiai vizsgálat  $-190$  °C-on sóhidrátot nem mutatott ki (4. ábra, e), ami megerősíti, hogy a fluidum kisebb sótartalmú (NaCl) víz, mint a II. típus esetén. 9 wt. % NaCl alatti szalinitásnál ugyanis fagyasztás során a hidrohalit Raman-spektruma alig vagy nem jelenik meg (NI et al. 2006).

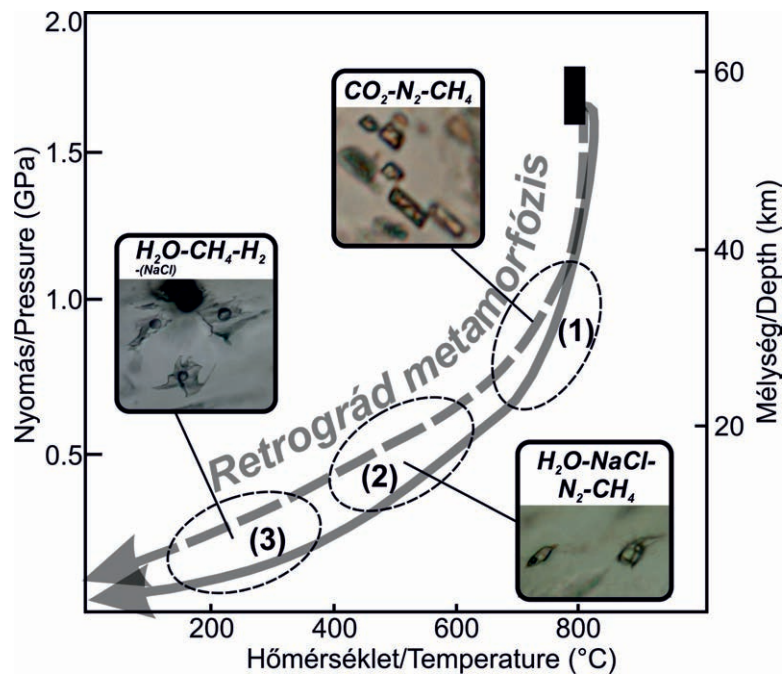
#### A retrográd fluidumok eredete és szerepe a szubdukciós zónában

Az ultrabázisos kőzetek, a nyírásos zónák mentén kialakult amfibolit és zöldpala fáciesű retrográd felülbélyegzések mellett jelentős serpentinésedést is szenvedtek az exhumáció során (GIL IBARGUCHI et al. 1999, ÁBALOS et al. 2003). Ez utóbbi, valamint a három másodlagos fluidumzárvány-generáció jelzi, hogy a COK metamorf fejlődésének retrográd szakaszában nagy szerepet játszott a különböző összetételű fluidumok beáramlása és a közzettel való kölcsönhatása (PEREIRA et al. 2008, TILHAC et al. 2016).

A másodlagos fluidumzárványok vizsgálata alapján három eltérő összetételű fluidummigrációs eseményt különíthetünk el, időben feltételezhetően az alábbi sorrendben: 1)  $\text{CO}_2$ -gazdag és  $\text{N}_2$ - $\text{CH}_4$ -tartalmú fluidum, 2)  $\text{N}_2$ - $\text{CH}_4$ -tartalmú, nagy sótartalmú vizes fluidum, 3)  $\text{CH}_4$ -gazdag, alárendelten  $\text{H}_2$ -tartalmú, enyhén sós fluidum (7. ábra).

A szubdukciós környezetben jelen lévő fluidumok jelentős alkotórészei a C-O-H-N-S erősen inkompatibilis elemek és a tengervíznél nagyobb sótartalmú fluidumok (brine-ok) (FREZZOTTI & FERRANDO 2015).

Az I. típusú fluidumzárványok összetétele alapján valószínűsíthető, hogy azok nagyfokú metamorf környezetből erednek, tekintve, hogy a  $\text{CO}_2$  – mint e típus fő komponense – nagy hőmérsékletű (granulitok) és nagy nyomású (eklogit) környezetben általános (ROEDDER 1984, ANDERSEN et al. 1989, HALL & BODNAR 1990, KLEMD et al. 1992, SCAMBELLURI & PHILIPPOT 2001, FREZZOTTI & FERRANDO 2015). A retrográd út korai szakaszában történt csapdázódás lehetőségét erősíti továbbá a szöveti egyensúly kialakulását jelző negatív kristály alak. A C-tartalmú fluidumok ( $\text{CO}_2$  és  $\text{CH}_4$ ) elsődleges forrása a szubdukciós zónába kerülő karbonátok és szerves anyag (TAO et al. 2018). A zárványokban csapdázódott fluidum  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$  aránya, a szénben telített COH fluidum kémiai formája (speciációja) és stabilitása az



7. ábra. A COK ultrabázisos egységének retrográd metamorf P-T útja során jellemző fluidum migrációs események relatív sorrendje és kemizmusa a vizsgált másodlagos fluidumzárvány-típusok alapján

A hasonló retrográd utat jelző P-T görbék a COK ultramafikus egység exhumációjára vonatkoznak (szaggatott vonallal jelzett görbe: ORDÓÑEZ CASADO et al. (2001) után, összefüggő vonallal jelzett görbe: PUELLES et al. (2012) után). A csúcsmetamorfózis tartománya (1,6–1,8 GPa, 780–800 °C) TILHAC et al. (2016) munkája alapján van jelölve

**Figure 7.** Tentative retrograde metamorphic evolution of ultramafics of the COC with respect to the relative chronology and chemistry of fluid migration events based on the studied secondary fluid inclusion types

PT paths of ultramafic rocks of the COC were drawn according to ORDÓÑEZ CASADO et al. (2001) (curve with a dashed line) and PUELLES et al. (2012) (curve with a continuous line), whereas peak metamorphic conditions (black rectangle: 1.6–1.8 GPa, 780–800 °C) are indicated as determined by TILHAC et al. (2016)

adott nagy nyomású és nagy hőmérsékletű környezet oxigén-fugacitása szerint változhat (HALL & BODNAR 1990, CONNOLLY 1995, CANNAO & MALASPINA 2018, TUMIATI & MALASPINA 2019). Nagy nyomáson, a karbonátok redukciója során  $H_2O$  jelenlétében abiogén metán képződhet, amely komponenseket eklogit-granulit fáciesű kőzetek metamorf fluidumaiban több esetben kimutatták (FU et al. 2003, MUKHERJEE & SACHAN 2009, TAO et al. 2018). A retrográd metamorf úton csapdázódott fluidumzárványokban gyakori  $CH_4$ - $CO_2$ - $N_2$  fluidumok arányának változékonyságát az akár mm-cm-es léptékben is változó oxigén-fugacitás indokolhatja (VAN DEN KERKHOFF et al. 1991).

A szubdukált kőzetekben csapdázódott fluidumzárványok tanúsága alapján az  $N_2$  a legelterjedtebb apoláris molekula a szubdukcióhoz kötődő nagy nyomású metamorfózis során (TOURET 2001, FREZZOTTI & FERRANDO 2015). A szubdukciós zónában jelen lévő nitrogén forrása az óceánaljzatra lerakódott szerves anyag, amely N-tartalmának egy része redukzív környezetben  $NH_4^+$  ionként a progresszív metamorfózis során a  $K^+$ -t helyettesítve elsődlegesen a rétegszilikátok (agyagásványok, csillámok) szerkezetébe épül be (ANDERSEN et al. 1991, BUSIGNY et al. 2003, BEBOUT et al. 2013a, b, BUSIGNY & BEBOUT 2013). A szubdukció előrehaladásával bekövetkező metamorf devolatilizációs reakciók során (főképp a zöldpala fáciesen jellemző és annál nagyobb hőmérsékleten) a csillámok átalakulásával  $NH_4^+$  szabadul fel, amely oxidatív viszonyok között a fluidum fázisban  $N_2$  formájában stabilizálódhat (BUSIGNY & BEBOUT 2013). Ezért a szubdukciós csatornában a nitrogén a progresszív és csúcsmetamorf fluidumok mellett a retrográd fluidumokban is gyakori komponens, amit elsődleges és másodlagos fluidumzárványok  $N_2$ -gazdagsága igazol (ANDERSEN et al. 1989, 1993).

Az óceáni litoszféralemez alábukása során a nyomás és hőmérséklet növekedésével az illótartalmú elegyrészek (szerves anyag, agyagásvány, karbonát, szulfid, csillám, amfibol) stabilitási zónájának folyamatos átlépésével nagy mennyiségű fluidum szabadul fel. A szubdukciós fluidumokban a  $H_2O$  általános jelenlétét az okozza, hogy ez szabadul fel a legnagyobb mennyiségben egyéb illó komponensekhez képest (pl.  $CO_2$ ,  $N_2$ ) (MANNING 2004). A nagy és ultranagy nyomáson csapdázódott, szuperkritikus állapotú  $H_2O$  és  $CO_2$  azonban a fluidumzárványokban csak nagyon ritkán őrződik meg, ugyanis a hosszú exhumációs folyamatok során törések / repedések / hasadási síkok mentén és/vagy diffúzióval mobilizálódik, vagy reakcióba lép a befogadó ásvánnyal, mostohaleány-ásványt (víztartalmú szilikátokat, karbonátokat) képezve (SCAMBELLURI & PHILIPPOT 2001, FREZZOTTI & FERRANDO 2015, NI et al. 2017, CARVALHO et al. 2020).

A retrográd fluidumok további lényeges komponense a sós víz (II. és III. típus), amelynek jelenléte módosult tengervíz eredetű (szubdukciós folyamatok során újracirkulált) köthető, hasonlóan a norvég Kaledonidák és az ománi Saih Hatat eklogit fáciesű kőzeteiben azonosított fluidumzárványokkal (ANDERSEN et al. 1989, 1993; SCAMBELLURI et al. 1997; EL-SHAZLY & SISSON 1999). A szöveti

bizonyítékok igazolják, hogy a III. típusú  $CH_4$ -gazdag, alárendelten  $H_2$ -tartalmú enyhén sós (2,41–7,86 wt.% NaCl) fluidumzárványokként csapdázódva a szerpentinésedéshez kötődik (3. ábra, e), amely a vizsgált kőzetekben a legelterjedtebb és a legkésőbbi, az egész kőzettani egységet átható szerpentinésedésért felelős fluidumként értelmezhető. A szerpentinésedett ultrabázisos kőzetek esetén számos területről ismert, hogy metánban és hidrogénben gazdag ± sós vizes fluidumzárványokat tartalmaznak (FU et al. 2003, SACHAN et al. 2007, KLEIN et al. 2019). Tengeraljzati, köpenyék és mélyebb szubdukciós környezetben egyaránt jellemző, hogy az olivinben gazdag ultrabázisos kőzetek szerpentinésedése során – redukzív környezetben – metánban és hidrogénben gazdag vizes fluidumok szabadulnak fel (GREEN et al. 1987, FU et al. 2003, BROVARONE et al. 2017, KLEIN et al. 2019). A természetes képződményekben azonosított szerpentinésedésért felelős fluidum jellegzetes összetételét termodinamikai modellezéssel és kísérleti módszerekkel is igazolták (MCCOLLOM 2016, KLEIN et al. 2019, BROVARONE et al. 2020). A szerpentinésedés egy olyan retrográd reakció, amelynek során nagy mennyiségű abiogén hidrogén és metán kerül a légkörbe. Ennek döntő mennyisége a Föld óceánközépi hátságainál szabadul fel ( $H_2$ : ~0,02–1,4 megatonna/év,  $CH_4$ : ~1,1–1,9 megatonna/év mindösszesen), amelyhez jelentős mennyiséggel járulhat hozzá a szubdukciós zónában sekély és nagy nyomáson zajló szerpentinésedés is (MERTDITH et al. 2020, BROVARONE et al. 2020).

### Következtetések

A COK ultrabázisos egységének piroxenitjeiben olyan fluidumzárványokat különítettünk el, melyek a kőzet csúcsmetamorfózist követően, a szubdukciós csatornafolyamatok során, a retrográd úton csapdázódhattak. A Herbeira- és Limo-masszívum amfiboltartalmú piroxenit kőzeteiben több másodlagos fluidumzárvány-típust azonosítottunk. Az amfibol és klinopiroxén beforrt repedései mentén megjelenő zárványok három, eltérő összetételű fluidummigrációs eseményt jeleznek, időben az alábbi sorrendben: 1)  $CO_2$ - $N_2$ - $CH_4$  fluidum, 2) nagy szalinitású (37–61 wt.% NaCl)  $N_2$ - $CH_4$ -NaCl- $H_2O$  fluidum, 3) kisebb szalinitású (2,41–7,86 wt.% NaCl)  $CH_4$ - $H_2$ - $H_2O$ -NaCl fluidum. A legkorábban bezáródott zárványokban a csapdázódást követően karbonátosodási reakció mehetett végbe, melynek alapján a kiindulási fluidum  $CO_2$ -ban gazdag volt (min. 53,3–69,5 mol%). A zárványok reziduális fluidumfázisában lévő  $N_2$  forrása a szubdukálódott szervesanyag-tartalmú üledék lehetett, míg a NaCl- $H_2O$  fluidumok eredete módosult, a szubdukciós folyamatok során újracirkulált tengervízként értelmezhető. A legfiatalabb fluidumáramlási esemény az ultrabázisos kőzetek szerpentinésedéséhez köthető, melynek közvetlen bizonyítékai a  $CH_4$ -ben és  $H_2$ -ben gazdag, enyhén sós vizes fluidumzárványok. Az ultrabázisos kőzetek ásványaiban csapdázódott másodlagos fluidumzárványok vizsgálatával a retrográd metamorf fejlődés

során áramló fluidum kemizmusa és az anyakőzettel való kölcsönhatása válik megismerhetővé.

### Köszönetnyilvánítás

Köszönetet szeretnénk mondani ARADI Lászlónak a Raman-spektroszkópos vizsgálatok során nyújtott segítségéért. A szerzők köszönettel tartoznak SZTANÓ Orsolya

főszerkesztői munkájáért, illetve SCHUBERT Félixnek és egy anonim bírálónak és a kézirat bírálata során tett konstruktív javaslatokért és javításokért. Köszönjük továbbá az ELTE Központi Kutató és Ipari Kapcsolatok Centrumának támogatását. A kutatómunka az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-19-3 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának szakmai támogatásával készült (pályázati azonosító: ÚNKP-19-3-I-ELTE-604). A tanulmány a Litoszféra Fluidum Kutató Laboratórium 106. publikációja.

### Irodalom – References

- ÁBALOS, B., PUELLES, P. & GIL IBARGUCHI, J. I. 2003: Structural assemblage of high pressure mantle and crustal rocks in a subduction channel (Cabo Ortegal, NW Spain). – *Tectonics* **22/2**, <https://doi.org/10.1029/2002tc001405>
- ÁBALOS, B., FOUNTAIN, D. M., GIL IBARGUCHI, J. I. & PUELLES, P. 2011: Eclogite as a seismic marker in subduction channels: Seismic velocities, anisotropy, and petrofabric of Cabo Ortegal eclogite tectonites (Spain). – *Geological Society of America Bulletin* **123/3–4**, 439–456. <https://doi.org/10.1130/b30226.1>
- ALBERT, R., ARENAS, R., GERDES, A., MARTÍNEZ, S. S., FERNÁNDEZ-SUÁREZ, J. & FUENLABRADA, J. M. 2015: Provenance of the Variscan Upper Allochthon (Cabo Ortegal Complex, NW Iberian Massif). – *Gondwana Research* **28/4**, 1434–1448. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2014.10.016>
- ANDERSEN, T., BURKE, E. A. J. & AUSTRHEIM, H. 1989: Nitrogen-bearing, aqueous fluid inclusions in some eclogites from the Western Gneiss Region of the Norwegian Caledonides. – *Contributions to Mineralogy and Petrology* **103/2**, 153–165. <https://doi.org/10.1007/bf00378501>
- ANDERSEN, T., AUSTRHEIM, H. & BURKE, E. A. J. 1991: Fluid-induced retrogression of granulites in the Bergen Arcs, Caledonides of W. Norway: Fluid inclusion evidence from amphibolite-facies shear zones. – *Lithos* **27/1**, 29–42. [https://doi.org/10.1016/0024-4937\(91\)90018-g](https://doi.org/10.1016/0024-4937(91)90018-g)
- ANDERSEN, T., AUSTRHEIM, H., BURKE, E. A. & ELVEVOLD, S. 1993: N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> in deep crustal fluids: evidence from the Caledonides of Norway. – *Chemical Geology* **108/1–4**, 113–132. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90320-i](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90320-i)
- ARADI L. E., BERKESI M. & SZABÓ Cs. 2019: Felsőköpeny fluidumok összetétele és eredete fluidumzárvány-vizsgálatok alapján a Stájer-medence amfibolgazdag harzburgit xenolitjában. – *Földtani Közlöny* **149/1**, 35–49. <https://doi.org/10.23928/foldt.kozl.2019.149.1.35>
- BAUMGARTNER, M. & BAKKER, R. J. 2010: Raman spectra of ice and salt hydrates in synthetic fluid inclusions. – *Chemical Geology* **275/1–2**, 58–66. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.04.014>
- BEBOUT, G. E., AGARD, P., KOBAYASHI, K., MORIGUTI, T. & NAKAMURA, E. 2013a: Devolatilization history and trace element mobility in deeply subducted sedimentary rocks: Evidence from Western Alps HP/UHP suites. – *Chemical Geology* **342**, 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.01.009>
- BEBOUT, G. E., FOGEL, M. L. & CARTIGNY, P. 2013b: Nitrogen: Highly volatile yet surprisingly compatible. – *Elements* **9/5**, 333–338. <https://doi.org/10.2113/gselements.9.5.333>
- BERKESI, M., GUZMICS, T., SZABÓ, Cs., DUBESSY, J., BODNAR, R. J., HIDAS, K. & RATTER, K. 2012: The role of CO<sub>2</sub>-rich fluids in trace element transport and metasomatism in the lithospheric mantle beneath the Central Pannonian Basin, Hungary, based on fluid inclusions in mantle xenoliths. – *Earth and Planetary Science Letters* **331**, 8–20. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.03.012>
- BISCHOFF, W. D., SHARMA, S. K. & MACKENZIE, F. T. 1985: Carbonate ion disorder in synthetic and biogenic magnesian calcites: a Raman spectral study. – *American Mineralogist* **70/5–6**, 581–589.
- BODNAR, R. J. 1993: Revised equation and table for determining the freezing point depression of H<sub>2</sub>O–NaCl solutions. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57(3)**, 683–684. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90378-a](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90378-a)
- BODNAR, R. J. 2003: Interpretation of data from aqueous electrolyte fluid inclusions. – In: SAMSON, I. M., ANDERSON, A. J. & MARSHALL, D. (eds): *Fluid Inclusions; Analysis and Interpretation* – Mineralogical Association of Canada Short Course Series **32**, 81–100.
- BORROMEO, L., ZIMMERMANN, U., ANDŇ, S., COLETTI, G., BERSANI, D., BASSO, D., GENTILE, S., SCHULZ, B. & GARZANTI, E. 2017: Raman spectroscopy as a tool for magnesium estimation in Mg–calcite. – *Journal of Raman Spectroscopy* **48/7**, 983–992. <https://doi.org/10.1002/jrs.5156>
- BROVARONE, A. V., MARTINEZ, I., ELMALEH, A., COMPAGNONI, R., CHADUTEAU, C., FERRARIS, C. & ESTEVE, I. 2017: Massive production of abiotic methane during subduction evidenced in metamorphosed ophiocarbonates from the Italian Alps. – *Nature Communications* **8/1**, 1–13. <https://doi.org/10.1038/ncomms14134>
- BROVARONE, A. V., SVERJENSKY, D. A., PICCOLI, F., RESSICO, F., GIOVANNELLI, D. & DANIEL, I. 2020: Subduction hides high-pressure sources of energy that may feed the deep subsurface biosphere. – *Nature Communications* **11/1**, 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17342-x>
- BUSIGNY, A. V. & BEBOUT, G. E. 2013: Nitrogen in the silicate Earth: Speciation and isotopic behavior during mineral–fluid interactions. – *Elements* **9/5**, 353–358. <https://doi.org/10.2113/gselements.9.5.353>

- BUSIGNY, V., CARTIGNY, P., PHILIPPOT, P., ADER, M. & JAVOY, M. 2003: Massive recycling of nitrogen and other fluid-mobile elements (K, Rb, Cs, H) in a cold slab environment: evidence from HP to UHP oceanic metasediments of the Schistes Lustrés nappe (western Alps, Europe). – *Earth and Planetary Science Letters* **215/1–2**, 27–42. [https://doi.org/10.1016/s0012-821x\(03\)00453-9](https://doi.org/10.1016/s0012-821x(03)00453-9)
- CANNAÑ, E. & MALASPINA, N. 2018: From oceanic to continental subduction: Implications for the geochemical and redox evolution of the supra-subduction mantle. – *Geosphere* **14/6**, 2311–2336. <https://doi.org/10.1130/ges01597.1>
- CARVALHO, B. B., BARTOLI, O., CESARE, B., TACCHETTO, T., GIANOLA, O., FERRI, F., ARADI, L. E. & SZABÓ, Cs. 2020: Primary CO<sub>2</sub>-bearing fluid inclusions in granulitic garnet usually do not survive. – *Earth and Planetary Science Letters* **536**, 116170. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116170>
- CONNOLLY, J. A. D. 1995: Phase diagram methods for graphitic rocks and application to the system C-O-H-FeO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> – *Contributions to Mineralogy and Petrology* **119/1**, 94–116. <https://doi.org/10.1007/bf00310720>
- DUBESSY, J., POTY, B. & RAMBOZ, C. 1989: Advances in COHNS fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric analysis of fluid inclusions. – *European Journal of Mineralogy* **1/4**, 517–534. <https://doi.org/10.1127/ejm/1/4/0517>
- EL-SHAZLY, A. K. & SISSON, V. B. 1999: Retrograde evolution of eclogite facies rocks from NE Oman: evidence from fluid inclusions and petrological data. – *Chemical Geology* **154/1–4**, 193–223. [https://doi.org/10.1016/s0009-2541\(98\)00132-6](https://doi.org/10.1016/s0009-2541(98)00132-6)
- FREZZOTTI, M. L. & FERRANDO, S. 2015: The chemical behavior of fluids released during deep subduction based on fluid inclusions. – *American Mineralogist* **100/2–3**, 352–377. <https://doi.org/10.2138/am-2015-4933>
- FREZZOTTI, M. L., TECCE, F. & CASAGLI, A. 2012: Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. – *Journal of Geochemical Exploration* **112**, 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.09.009>
- FU, B., TOURET, J. L. R. & ZHENG, Y. F. 2003: Remnants of premetamorphic fluid and oxygen isotopic signatures in eclogites and garnet clinopyroxenite from the Dabie-Sulu terranes, eastern China. – *Journal of Metamorphic Geology* **21/6**, 561–578. <https://doi.org/10.1046/j.1525-1314.2003.00464.x>
- GIL IBARGUCHI, J. I., MENDIA, M., GIRARDEAU, J. & PEUCAT, J. J. 1990: Petrology of eclogites and clinopyroxene-garnet metabasites from the Cabo Ortegal Complex (northwestern Spain). – *Lithos* **25/1–3**, 133–162. [https://doi.org/10.1016/0024-4937\(90\)90011-o](https://doi.org/10.1016/0024-4937(90)90011-o)
- GIL IBARGUCHI, J. I., ÁBALOS, B., AZCARRAGA, J. & PUELLES, P. 1999: Deformation, high pressure metamorphism and exhumation of ultramafic rocks in a deep subduction/collision setting (Cabo Ortegal, NW Spain). – *Journal of Metamorphic Geology* **17/6**, 747–764. <https://doi.org/10.1046/j.1525-1314.1999.00227.x>
- GIRARDEAU, J. & GIL IBARGUCHI, J. I. 1991: Pyroxenite-rich peridotites of the Cabo Ortegal complex (Northwestern Spain): evidence for large-scale upper-mantle heterogeneity. – *Journal of Petrology* **2**, 135–154. [https://doi.org/10.1093/petrology/special\\_volume.2.135](https://doi.org/10.1093/petrology/special_volume.2.135)
- GREEN, D. H., FALLOON, T. J. & TAYLOR, W. R. 1987: Mantle-derived magmas-roles of variable source peridotite and variable CHO fluid compositions. – In: MYSEN, B. O. (ed.): *Magmatic Processes: Physicochemical Principles*. Geochemical Society, Pennsylvania State University, Special Publication I. 1987
- HALL, D. L. & BODNAR, R. J. 1990: Methane in fluid inclusions from granulites: A product of hydrogen diffusion? – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54/3**, 641–651. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90360-w](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90360-w)
- HENRY, H., TILHAC, R., GRIFFIN, W. L., O'REILLY, S. Y., SATSUKAWA, T., KACZMAREK, M. A., GRÉGOIRE, M. & CEULENEER, G. 2017: Deformation of mantle pyroxenites provides clues to geodynamic processes in subduction zones: Case study of the Cabo Ortegal Complex, Spain. – *Earth and Planetary Science Letters* **472**, 174–185. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.05.028>
- KLEIN, F., GROZEVA, N. G. & SEEWALD, J. S. 2019: Abiotic methane synthesis and serpentinization in olivine-hosted fluid inclusions. – *Proceedings of the National Academy of Sciences* **116/36**, 17666–17672. <https://doi.org/10.1073/pnas.1907871116>
- KLEINEFELD, B. & BAKKER, R. J. 2002: Fluid inclusions as microchemical systems: evidence and modelling of fluid–host interactions in plagioclase. – *Journal of Metamorphic Geology* **20/9**, 845–858. <https://doi.org/10.1046/j.1525-1314.2002.00411.x>
- KLEMD, R., VAN DEN KERKHOFF, A. M. & HORN, E. E. 1992: High-density CO<sub>2</sub>–N<sub>2</sub> inclusions in eclogite-facies metasediments of the Münchberg gneiss complex, SE Germany. – *Contributions to Mineralogy and Petrology* **111/3**, 409–419. <https://doi.org/10.1007/bf00311200>
- LAFUENTE, B., DOWNS, R. T., YANG, H. & STONE, N. 2015: The power of databases: the RRUFF project. In: ARMBRUSTER, T. & DANISI, R. M. (eds): *Highlights in Mineralogical Crystallography*. Berlin, Germany, W. De Gruyter, 1–30 <https://doi.org/10.1515/9783110417104-003>
- MANNING, C. E. 2004: The chemistry of subduction-zone fluids. – *Earth and Planetary Science Letters* **223/1–2**, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.04.030>
- MARTÍNEZ CATALÁN, J. R., ALLER, J., ALONSO, J. L. & BASTIDA, F. 2009. The Iberian Variscan orogen. – In: GARCÍA-CORTÉS, Á. (ed.): *Spanish Geological Frameworks and Geosites: an approach to Spanish geological heritage of international relevance*. IGME, 13–27.
- MARCOS, A., FARIAS, P., GALÁN, G., FERNÁNDEZ, F. J. & LLANA-FÚNEZ, S. 2002: Tectonic framework of the Cabo Ortegal Complex: A slab of lower crust exhumed in the Variscan orogen (northwestern Iberian Peninsula). – *Special Papers of the Geological Society of America*, 143–162. <https://doi.org/10.1130/0-8137-2364-7.143>
- MCCOLLOM, T. M. 2016: Abiotic methane formation during experimental serpentinization of olivine. – *Proceedings of the National Academy of Sciences* **113/49**, 13965–13970. <https://doi.org/10.1073/pnas.1611843113>
- MERDITH, A. S., DEL REAL, P. G., DANIEL, I., ANDREANI, M., WRIGHT, N. M. & COLTICE, N. 2020: Pulsated Global Hydrogen and Methane Flux at Mid-Ocean Ridges Driven by Pangea Breakup. – *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **21/4**, e2019GC008869. <https://doi.org/10.1029/2019gc008869>
- MUKHERJEE, B. K. & SACHAN, H. K. 2009: Fluids in coesite-bearing rocks of the Tso Moriri Complex, NW Himalaya: evidence for entrapment during peak metamorphism and subsequent uplift. – *Geological Magazine* **146/6**, 876–889. <https://doi.org/10.1017/s0016756809990069>

- NI, H., ZHANG, L., XIONG, X., MAO, Z. & WANG, J. 2017: Supercritical fluids at subduction zones: Evidence, formation condition, and physicochemical properties. – *Earth-Science Reviews* **167**, 62–71. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.02.006>
- ORDÓÑEZ CASADO, B. O., GEBAUER, D., SCHÄFER, H. J., GIL IBARGUCHI, J. I. & PEUCAT, J. J. 2001: A single Devonian subduction event for the HP/HT metamorphism of the Cabo Ortegal complex within the Iberian Massif. – *Tectonophysics* **332/3**, 359–385. [https://doi.org/10.1016/s0040-1951\(00\)00210-9](https://doi.org/10.1016/s0040-1951(00)00210-9)
- PEREIRA, M. D., PEINADO, M., BLANCO, J. A. & YENES, M. 2008: Geochemical characterization of serpentinites at Cabo Ortegal, northwestern Spain. – *The Canadian Mineralogist* **46/2**, 317–327. <https://doi.org/10.3749/canmin.46.2.317>
- PHILIPPOT, P. & SELVERSTONE, J. 1991: Trace-element-rich brines in eclogitic veins: implications for fluid composition and transport during subduction. – *Contributions to Mineralogy and Petrology* **106/4**, 417–430. <https://doi.org/10.1007/bf00321985>
- POULET, T., VEVEAKIS, M., HERWEGH, M., BUCKINGHAM, T. & REGENAUER LIEB, K. 2014: Modeling episodic fluid-release events in the ductile carbonates of the Glarus thrust. – *Geophysical Research Letters* **41/20**, 7121–7128. <https://doi.org/10.1002/2014gl061715>
- PUELLES, P., ÁBALOS, B. & GIL IBARGUCHI, J. I. 2005: Metamorphic evolution and thermobaric structure of the subduction-related Bacariza high-pressure granulite formation (Cabo Ortegal Complex, NW Spain). – *Lithos* **84/1–2**, 125–149. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2005.01.009>
- PUELLES, P., ÁBALOS, B. & GIL IBARGUCHI, J. I. 2009: Transposed high-pressure granulite fabrics (Cabo Ortegal, NW Spain): Implications on the scales of deformation localization. – *Journal of Structural Geology* **31/8**, 776–790. <https://doi.org/10.1016/j.jsg.2009.05.001>
- ROEDDER, E. 1984: Fluid inclusions. – *Reviews in Mineralogy* **12**. Mineralogical Society of America, 644 p. <https://doi.org/10.1515/9781501508271>
- SACHAN, H. K., MUKHERJEE, B. K. & BODNAR, R. J. 2007: Preservation of methane generated during serpentinization of upper mantle rocks: Evidence from fluid inclusions in the Nidar ophiolite, Indus Suture Zone, Ladakh (India). – *Earth and Planetary Science Letters* **257/1–2**, 47–59. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.02.023>
- SANTOS, J. F., SCHÄRER, U., GIL IBARGUCHI, J. I. & GIRARDEAU, J. 2002: Genesis of pyroxenite-rich peridotite at Cabo Ortegal (NW Spain): geochemical and Pb–Sr–Nd isotope data. – *Journal of Petrology* **43/1**, 17–43. <https://doi.org/10.1093/petrology/43.1.17>
- SCAMBELLURI, M. & PHILIPPOT, P. 2001: Deep fluids in subduction zones. – *Lithos* **55/1–4**, 213–227. [https://doi.org/10.1016/s0024-4937\(00\)00046-3](https://doi.org/10.1016/s0024-4937(00)00046-3)
- TACCHETTO, T., BARTOLI, O., CESARE, B., BERKESI, M., ARADI, L. E., DUMOND, G. & SZABÓ, Cs. 2019: Multiphase inclusions in peritectic garnet from granulites of the Athabasca granulite terrane (Canada): Evidence of carbon recycling during Neoproterozoic crustal melting. – *Chemical Geology* **508**, 197–209. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.05.043>
- TAO, R., ZHANG, L., TIAN, M., ZHU, J., LIU, X., LIU, J., HÖFER, H. E., STAGNO, V. & FEL, Y. 2018: Formation of abiogenic hydrocarbon from reduction of carbonate in subduction zones: Constraints from petrological observation and experimental simulation. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **239**, 390–408. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.08.008>
- TILHAC, R., CEULENEER, G., GRIFFIN, W. L., O'REILLY, S. Y., PEARSON, N. J., BENOIT, M., HENRY, H., GIRARDEAU, J. & GRÉGOIRE, M. 2016: Primitive arc magmatism and delamination: petrology and geochemistry of pyroxenites from the Cabo Ortegal Complex, Spain. – *Journal of Petrology* **57/10**, 1921–1954. <https://doi.org/10.1093/petrology/egw064>
- TILHAC, R., GRÉGOIRE, M., O'REILLY, S. Y., GRIFFIN, W. L., HENRY, H. & CEULENEER, G. 2017: Sources and timing of pyroxenite formation in the sub-arc mantle: Case study of the Cabo Ortegal Complex, Spain. – *Earth and Planetary Science Letters* **474**, 490–502. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.07.017>
- TILHAC, R., OLIVEIRA, B., GRIFFIN, W. L., O'REILLY, S. Y., SCHAEFER, B. F., ALARD, O., CEULENEER, G., AFONSO, J. C. & GRÉGOIRE, M. 2020: Reworking of old continental lithosphere: Unradiogenic Os and decoupled Hf–Nd isotopes in sub-arc mantle pyroxenites. – *Lithos* **354**, 105346. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.105346>
- TOURET, J. L. R. 2001: Fluids in metamorphic rocks. – *Lithos* **55/1–4**, 1–25. [https://doi.org/10.1016/s0024-4937\(00\)00036-0](https://doi.org/10.1016/s0024-4937(00)00036-0)
- TUMIATI, S. & MALASPINA, N. 2019: Redox processes and the role of carbon-bearing volatiles from the slab–mantle interface to the mantle wedge. – *Journal of the Geological Society* **176/2**, 388–397. <https://doi.org/10.1144/jgs2018-046>
- VITI, C. & FREZZOTTI, M. L. 2000: Re-equilibration of glass and CO<sub>2</sub> inclusions in xenolith olivine: A TEM study. – *American Mineralogist* **85/10**, 1390–1396. <https://doi.org/10.2138/am-2000-1007>
- VAN DEN KERKHOFF, A. M., TOURET, J. L. R., MAIJER, C. & JANSSEN, J. B. H. 1991: Retrograde methane-dominated fluid inclusions from high-temperature granulites of Rogaland, southwestern Norway. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55/9**, 2533–2544. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90371-b](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90371-b)
- VOGEL, D. E. 1967: Petrology of an eclogite- and pyrigarnite-bearing polymetamorphic rock complex at Cabo Ortegal, NW Spain. – *Leidse Geologische Mededelingen* **40/1**, 121–213.
- Kézirat beérkezett: 2020. 11. 30.

