

**Miskolci Egyetem**  
**Műszaki Földtudományi Kar**  
**Mikoviny Sámuel Földtudományi Doktori Iskola**

A Doktori Iskola vezetője:  
Dr. Szűcs Péter egyetemi tanár

**Magyarországi magmás és metamorf turmalinok  
kristálykémiája és az eredmények földtani  
alkalmazása**

Doktori (PhD) értekezés tézisei

**Fehér Béla**

**Témavezető: Dr. Zajzon Norbert**  
tanszékvezető egyetemi docens

**Miskolci Egyetem**  
**Miskolc, 2022**

## 1. Bevezetés, célkitűzések

A turmalin Európában a 18. század elején vált ismertté, de nagyon sokáig csak ékkőnek alkalmazták, illetve később a piro- és piezoelektromos tulajdonságait használták fel különböző eszközökben. A földtudományok szakemberei sokáig nem tulajdonítottak neki nagy jelentőséget és a publikációkban szinte mindig csak a felsorolásokban szerepelt, mint egy érdekes, járulékos ásvány. Ez természetesen a magyarországi szakirodalomban is így volt. A turmalin megítélése az 1980-as évek közepén változott meg Henry és Guidotti (1985) mérőföldkőnek számító tanulmányának köszönhetően. Ők mutatták meg talán először, hogy a turmalin mennyire hasznos petrogenetikai indikátor ásvány, s publikációjuk lavinaszerűen indította el a turmalinkutatásokat világszerte. Százával születtek a kémiai elemzések, melyeket az AFM- (Al-Fe-Mg) és CFM- (Ca-Fe-Mg) diagramokban ábrázolva információkat kaphattunk a turmalin anyaközetét illetően. Ebből a nagy fellendülésből hazánk sem maradt ki, bár igazából csak két tanulmány született a témában: a Kővágószőlősi Homokkő Formáció turmalinjait Sztanó és társai (1987–88), míg a Kőszegi-hegység egyes metamorfitjainak turmalinjait Demény (1987) vizsgálták.

Nemzetközi szintéren a turmalinkutatások nagy volumenét jelzik azok a konferenciák, illetve egyes folyóiratok tematikus számai, melyeket kizárólag a turmalinnak szenteltek. Hazánkban 2020-ban került a figyelem középpontjába az ásványcsoport, amikor – a Magyarhoni Földtani Társulat által koordinált programsorozat keretében – az Év ásványának választották (Fehér, 2020a).

Amikor 2014-ben elkezdtem a hazai magmás és metamorf eredetű turmalinok kristálykémiai vizsgálatával foglalkozni, akkor a fent idézett Demény (1987) cikket és egy saját tanulmányomat (Fehér, 1998–99) leszámítva egyáltalán nem voltak publikált kémiai elemzések az ilyen genetikájú magyarországi turmalinokról.

A turmalin, ha sokféle műszeres technikával „vallatjuk”, akkor nagyon sok mindent elárulhat a kristálykémiai viszonyairól és képződési körülményeiről. A teljesség igénye nélkül néhány eljárás: elektronmikroszkop (az oxigénnél nehezebb főelemek), LA-ICP-MS (könnyűelemek, nyomelemek), SIMS (izotópok), Mössbauer-spektroszkópia (a vas vegyértékviszonyainak pontos kimérése), röntgen egykristály-diffrakció (a mért elemek pontos elosztása a kristályszerkezeti pozíciók között) és NMR-spektroszkópia (4-es koordinációjú Al és B meghatározása). Természetesen

e technikák térbeli felbontása között nagyságrendi különbségek vannak, vagyis ha egy adott kristályon a fenti eljárásokból többet is alkalmazni tudunk, akkor a kapott információk nem pontosan ugyanabból a térfogattól származnak.

Figyelembe véve az előző bekezdésben leírtakat és egy doktori dolgozat terjedelmi korlátait, két út állt előttem: 1.) kevés módszerrel sok mintát elemezni vagy 2.) sok módszerrel kevés mintát megvizsgálni. Mindkét verzióra találhatunk példákat külföldi disszertációkban, utalnék itt a turmalinok kutatásában élen járó egyik intézményben, a Manitobai Egyetemen (Winnipeg, Kanada) született két munkára (1. verzió: Selway, 1999; 2. verzió: Lussier, 2011). Magam az első változat mellett döntöttem, vagyis egy módszerre (elektronmikroszkóp) alapozva sok turmalinmintát vizsgáltam meg. A választásnak két fő oka volt. Egyrészt a hazai turmalinok kristálykémiai viszonyainak ismerete nagyon szegényes volt, így egy átfogó vizsgálat nagyon időszerűnek tűnt. A másik, praktikus okot pedig a Miscolci Egyetemen rendelkezésre álló műszerek jelentették.

Dolgozatommal tehát azt a cél tűztem ki, hogy a turmalinok kutatásában a nemzetközi szakirodalomhoz képest fennálló 35 éves lemaradásunkat némiképp csökkentsem. Ennek keretében a hazai magmás és metamorf kőzetekben járulékos alkotóként megjelenő turmalinokon több száz hullámhosszdiszperzív elektronmikroszkopos kémiai elemzést készítettem. Az így kapott adatokból elvégeztem a turmalinok kristálykémiai kiértékelését és az érvényes nevezéktan szerint a fajsztintú besorolásukat. Ezen túlmenően a kutatás célja még az volt, hogy a turmalinok kristálykémiai adataiból genetikai következtetéseket vonjunk le magára az ásványra, illetve a befogadó kőzetre vonatkozóan.

Mindezek előtt fontosnak tartottam egy teljes fejezetet szentelni a turmalinok általános jellemzésének, összeszedve a legfontosabb információt erről az ásványcsoportról, mivel modern magyar nyelvű irodalom ebben a témában nem létezik. Emellett ez a bevezető fejezet nagyban segíti az olvasót a dolgozat további részeinek megértésében. Külön fejezetben ismertetem az alkalmazott vizsgálati módszereket, illetve azokat a képletszámítási/normalizációs eljárásokat, amelyeket munkám során alkalmaztam.

A vizsgált turmalinokat lelőhelyek (hegységek) szerinti bontásban mutatom be, az egyes fejezetek sorrendjét a turmalint befogadó kőzet földtani kora határozza meg a legidősebbtől a legfiatalabb felé haladva: Vilyvitányi-rög, Soproni-hegység, Velencei-hegység, Bükk és Nagybörzsöny. Magmás és metamorf genetikájú turmalinok ezeken kívül még más helyeken is találhatóak, de azok vagy nagyon jelentéktelenek (pl. Gyöngyösoroszi), vagy

korábban már vizsgálták őket (pl. Kőszegi-hegység, lásd: Demény, 1987). Itt meg kell jegyezni, hogy időközben Spránitz (2017), illetve Spránitz és társai (2017, 2018) feldolgozták a Soproni-hegység turmalintartalmú kőzetait, számos kémiai elemzést publikálva az ásványról. Mivel a témába ad-digra már én is jócskán belemerültem, s nagyszámú hullámhosszdiszperzív elektronmikroszondás elemzést készítettem a soproni turmalinokról, ezt a területet semmiképp nem akartam kihagyni a dolgozatomból. Kutatásom eredményeként 2020-ban egy ismeretterjesztő cikkben összegeztem a hazai turmalin-előfordulásokat (Fehér, 2020b).

## 2. Alkalmazott vizsgálati módszerek

Dolgozatomban a turmalinok kristálykémiai vizsgálatához alapvetően elektronmikroszondás elemzéseket végeztem. A mérések a Miskolci Egyetem Ásványtani-Földtani Intézetében készültek JEOL JXA-8600 Superprobe típusú elektronmikroszondával. Az elemzések döntő része hullámhossz-diszperzív spektrométerekkel készült, egyes ritka esetekben azonban – különböző okokból kifolyólag – energiadiszperzív spektrométeres mérések is történtek. Ez utóbbiakat a szövegben külön jeleztem, és a dolgozat mellékletében lévő elemzési táblázatok szövegében is feltüntettem.

A méréseket polírozott felületi csiszolatokon végeztem, vékonycsiszolatokat szinte nem használtam. A hullámhosszdiszperzív spektrométeres mérések 15 kV gyorsítófeszültség és 20 nA mintaáram mellett készültek. Az elektronnyaláb átmérője – melyet mindig a vizsgált minta elemezni kívánt területe határozott meg – 1 és 5  $\mu\text{m}$  között mozgott.

Néhány turmalinmintáról röntgen-pordiffrakciós felvétel is készült. A mérések egy részét Kristály Ferenc végezte el a Miskolci Egyetem Ásványtani-Földtani Intézetében egy Bruker D8 Advance típusú röntgen-diffraktométerrel, Göbel-tükörrel előállított párhuzamos nyaláb geometriában, Vántec-1 helyzetérzékelő detektorral,  $2\theta = 2\text{--}70^\circ$  mérési tartományban,  $0,007^\circ$  lépésközzel, lépésenként 120 sec detektálási idővel. Egyéb mérési paraméterek:  $\text{CuK}\alpha$ -sugárzás, 40 kV gyorsítófeszültség és 40 mA csőáram.

Azokban az esetekben, amikor tiszta mintát csak nagyon kis mennyiségben sikerült nyerni a turmalinból, 114,6 mm átmérőjű Gandolfi-kamerával készültek a felvételek, szintén a Miskolci Egyetem Ásványtani-Földtani Intézetében, egy Siemens Kristalloflex 710 típusú röntgen-generátor használatával. Egyéb mérési paraméterek:  $\text{CuK}\alpha$ -sugárzás, Ni szűrő, 40 kV gyorsítófeszültség és 25, illetve 40 mA csőáram.

Általánosságban elmondható, hogy dolgozatomhoz polarizációs mikroszkópi vizsgálatok nem készültek. Bár elsősorban a közetszöveti megfigyelésekhez értékes információk nyerhetők belőle, a vékonycsiszolatok készítése meghaladta jelen munka anyagi lehetőségeit. Emellett a disszertáció célkitűzéseinek eléréséhez a polarizációs mikroszkópi vizsgálatok nélkülözhetők voltak. Egyedül a bükk-szentlászlói turmalinos mintákból készültek vékonycsiszolatok, melynek eredményei dolgozatomban szerepelnek. Az ott bemutatott vizsgálatot a Miskolci Egyetem Ásványtani-Földtani Intézetében végeztem egy Zeiss AxioImager A2 típusú ásványtani polarizációs mikroszkóppal.

### 3. Vizsgált minták

A *Vilyvitányi Csillámpala Formációból* egy mintát vizsgáltam a Bükk-patak völgyéből.

A *Soproni-hegység*ből ötféle közettípusból vizsgáltam turmalinokat. 1.) A gneiszekből és pegmatitokból négy mintát: Kánya-szurdok, Muck, Bükk-faforrás-árok és Tövissüveg, mind Sopronból. 2.) A gneiszek és csillámpalák kontaktusán képződött turmalinokból két mintát: Bükkfaforrás-árok és Halászcserda-rög, mindkettő Sopronból. 3.) Turmalinitekből három mintát: kettőt az Ultra-hegyről (Sopron), egyet pedig a Kő-hegyről (Kópháza). 4.) Csillámpalákból három mintát: Ház-hegy, Nap-hegy és az S-6. sz. fúrás (mindhárom Sopron). 5.) A kvarcitokból hét mintát vizsgáltam, melyek közül öt ún. tiszta kvarcitokból származott: Récényi úti kőfejtő, Vöröshídi-kőfejtő, Tövissüveg (mindhárom Sopron), Fillér-erdő (Harka) és Gödölyebérc (Fertőrákos). Kettő kianit-klinoklor-muszkovit-kvarcitokból került elő: Récényi úti kőfejtő és Seprőkötő-hegy (mindkettő Sopron).

A *Velencei-hegység* turmalinmintáit három csoportra osztottam. Az első csoportba az intragránitos turmalinok tartoznak, amelyeket tovább lehet osztani a gránitban, a pegmatitokban és az aplitokban lévő turmalinokra. Gránitból egy (Velence, Bence-hegy), pegmatitokból három (mindegyik a sukorói murvabányából), aplitokból pedig két mintát (Velence, Bence-hegy és Pákozdi, Tompos-hegy) vizsgáltam. A második csoportba a pegmatitok miarolitós üregeiben megjelenő turmalinok tartoznak, ezekből két mintát tanulmányoztam (Sukoró, murvabánya és Pákozdi, Sas-hegy). Végül a harmadik csoport a palaköpeny turmalinjait öleli fel, ahonnan nyolc mintát vizsgáltam: egy a velencei Bence-hegyről, négy a lovasberényi Antónia-hegyről és három a pátkai Varga-hegyről.

A *bükki* turmalinok két lelőhelyről (egyben formációból) származnak: 1.) Miskolc-Felsőhámor, Puszkaporos (Szentistvánhegyi Metaandezit Formáció) és 2.) Miskolc-Bükkszentlászló, Hideg-víz patak medre (Bagolyhegyi Metariolit Formáció). Az előbbiből egy mintát vizsgáltam, az utóbbiból pedig kettőt.

A *nagybörzsönyi* turmalint az Alsó-Rózsa-táróból származó mintákon tanulmányoztam.

#### **4. Új tudományos eredmények (tézisek)**

A kutatásom során született új tudományos eredményeket huszonegy tézispontban foglalom össze. Mindegyik vizsgált nagy területről több tézisben számolok be, ahol az első pontok a turmalinok kristálykémiájának új eredményeit mutatják be, a továbbiak pedig a kristálykémiailag vizsgálatok eredményeiből levonható földtani következtetéseket ismertetik.

##### **4.1. A Vilyvitányi Csillámpala Formáció turmalinja**

***1. tézis: Megállapítottam, hogy a Vilyvitányi Csillámpala Formációban lévő turmalin a drávit ásványfajt képviseli.***

A turmalinkristályok nagy része kémiailag egyveretű, zónásságot nem mutatnak. Összetételük alapján a kristályok a drávit mezejébe esnek, bár jelentős Fe-tartalmuk (0,84–0,98 apfu), illetve az X-pozícióban lévő vakanciák miatt átmenetet képeznek a sörl, illetve a magneziofoitit ásványfajok felé. Azoknál a kristályoknál, melyek muszkovittal vagy albittal érintkeznek, a szegélyeken sokszor megfigyelhető a visszaszórtelektron-képeken egy világosabb átalakulási zóna. Ez a zóna szintén a drávit összetételének felel meg, de az előzőhöz képest megemelkedett Fe- és Na-tartalommal.

***2. tézis: A Vilyvitányi Csillámpala Formációban a turmalinképződés két szakaszát mutattam ki.***

A rekonstruált első szakaszban az eredeti pélites üledékek amfibolitfácius metamorfózisa során keletkezett turmalin az agyagásványokban lévő bór felszabadulása által, lényegében kémiailag zárt rendszerben. A második turmalinképződési szakasz a Zempléni-szerkezetből eddig nem megfigyelt Na-metaszomatózissal lehet kapcsolatban, ahol Na-ban és Fe-ban gazdag fluidumok hatására az első szakaszban képződött turmalinkristályok szegé-

lye azokon a helyeken átalakult, ahol e fluidumokra nézve viszonylag permeábilis ásványok (muszkovit, albit) érintkeztek a turmalinnal. Kvarc mellett ez a zóna nem fejlődött ki. A Na-metaszomatózist bizonyítja a kései albitosodás, a muszkovitok megemelkedett Na-tartalma, illetve egyes turmalinkristályok szegélyén megjelenő, magasabb Na-tartalmú reakciószegegy.

## 4.2. A Soproni-hegység turmalinjai

Mivel a dolgozat készítése közben a témában kutatásomtól független publikációk is megjelentek (Spránitz, 2017; Spránitz és társai, 2017, 2018), ezért új tudományos eredményként csak a fenti munkákhoz képest plusz információkat veszem be a tézisek közé még akkor is, ha az általam közölt adatok a közösen tárgyalt lelőhelyek esetén is nagyobb pontossággal bírnak.

***3. tézis: Kimutattam, hogy a Soproni-hegység turmalinjai kristálykémiailag szempontból a sörl-drávit-fojtit-magneziofojtit ásványfajok által meghatározott összetételi mezőben helyezkednek el.***

Ha a három fő turmalincsoportot nézzük, akkor a Soproni-hegység példányai döntően az alkáliturmalinok csoportjába tartoznak, de általános az X-pozícióban a több-kevesebb kationhiány (vakancia), így az X-hiányos turmalinok is gyakorinak mondhatók.

Genetikától függetlenül a Soproni-hegység turmalinjaira jellemző, hogy az Y-pozícióban a Fe/(Fe + Mg) aránya 0,5 érték körül szór, tehát a hegység jellegzetes turmalinjai a Mg-gazdag sörl és a Fe-gazdag drávit. Szélsőségesen vasas vagy szélsőségesen magnéziumos turmalinok ritkák, kis mennyiségűek és soha nem alkotják a turmalinkristályok fő tömegét, hanem mindig csak szegélyekként, repedéskitöltéseként vagy apró foltokban fordulnak elő. Kivételt talán csak a kianit-kliniklor-muszkovit-kvarcitok turmalinjai képeznek, ahol a metasztatikus Mg-turmalinok (drávit, magnenziofojtit) mennyisége jelentős lehet.

**4. tézis: Kimutattam, hogy a Soproni-hegységben a gneiszek és pegmatitok turmalinjainak fő tömegét sörl-foitit elegykristályok alkotják, melyeket gyakran egy vasban gazdagabb zóna szegélyez.**

A gneiszek és pegmatitok turmalinjai a sörl-foitit elegysorba tartoznak, jelentősnek mondható Mg-tartalommal. A vasban gazdagabb szegélyzóna mind a négy vizsgált minta turmalinjainál megjelenik, de nem minden kristályon, és azok nem teljes kerületén. Ez a zóna is a sörl-foitit sorozatba tartozik, de a fő tömeghez képest kisebb Mg- és nagyobb Fe-tartalommal. Egyedül az S6 mintában volt megfigyelhető egyes kristályok szegélyén, illetve nagyon vékony erecskék formájában egy harmadik turmalin-generáció, mely az eddigieknél jóval magasabb Mg- és alacsonyabb Fe-tartalmával tűnt ki és Fe-szegény drávitnak bizonyult.

**5. tézis: Kimutattam, hogy a gneiszek és csillámpalák szegélyén képződött turmalinok fő tömegének összetétele Fe-gazdag drávitnak és Mg-gazdag sörlnek felel meg, példányonként eltérő zónássági mintával.**

Ebbe a tézisbe csak a Halászsárdarög turmalinjának kristálykémiái viszonyait veszem be: a turmalin fő tömege részben Mg-gazdag sörl, részben Fe-gazdag drávit. Ehhez képest egy Mg-ban gazdagabb drávitos zóna fejlődött ki a kristályok szegélyén, kizárólag muszkovittal érintkezésben, illetve a turmalinkristályok repedései mentén.

**6. tézis: Kimutattam az ultra-hegyi turmalinitekben lévő turmalinok négy generációját és azok nagyon bonyolult kristálykémiái viszonyait, amelyekben az egyes zónák a sörl, drávit és foitit ásványfajoknak felelnek meg. A kő-hegyi turmalinit turmalinjában is e három tagot mutattam ki.**

Az ultra-hegyi mintákban az 1. zónát képviselik a kristályok belső magjai, melyek önmagukban is rendkívül bonyolult szöveti képet mutatnak. Ezek a belső magok nemcsak kémiailag, de valószínűleg genetikailag sem egységesek. A 2. zóna sűrű oszcillációs zónássággal jellemezhető, az előző körül kialakult köpeny. Jellemző, hogy ennek szegélye vasban gazdagabb, s indokolt külön zónaként kezelni. Végül a vékony repedések mentén beszűremkedésekként, illetve törött kristályok repedései mentén fejlődött ki a Mg-ban gazdag 4. zóna.



A kő-hegyi minta ezektől teljesen eltér. Itt a turmalinkristályok többnyire xenoblasztosak, a belsejük szabálytalan, foltos zónásságot mutatnak, eltérő turmalin generációkat nem tudtam elkülöníteni.

**7. tézis: Kimutattam, hogy a csillámpalák turmalinjainak döntő részét Fe-gazdag drávitok képviselik, általában csak enyhe kémiai zónássággal.**

A vizsgált lelőhelyek (Sopron, Nap-hegy és S-6. sz. fúrás) turmalinjaira jellemző, hogy különálló, makroszkóposan fekete színű, oszlopos kristályokat alkotnak a csillámpalák palássági síkjában. Összességében megállapítható, hogy a csillámpalák turmalinjainak belső zónája a sörl-drávit sorozat drávitos felébe esik. Az ezt övező szegélyzóna az előzőnél Mg-ban valamivel gazdagabb, tehát még drávitosabb, ezzel együtt pedig a vakanciák mennyisége is kisebb növekedést mutat a Na rovására.

**8. tézis: Kimutattam, hogy a kvarcitok turmalinjaiban gyakori az oszcillációs zónásság és az egyes zónák kémiai összetétele között jelentős különbségek mutatkoznak, bár mindegyik elemzési pont a sörl-drávit-foitit-magnezifoitit ásványok által meghatározott összetételi mezőbe esik.**

Tézisként csak a tiszta kvarcitok turmalinjainak kristálykémiai viszonyait illető megállapításokat szerepeltetem, mivel a vizsgált kianit-klinoklor-muskovit-kvarcitok szerepeltek Spránitz (2017) és Spránitz és társai (2018) munkájában is. A turmalinkristályok első generációjának kémiaja Fe-gazdag drávitnak és Mg-gazdag sörlnek felel meg, bár egyes elemzési pontok a foitit és a magnezifoitit mezejébe esnek. Gyakori a turmalinok zónássága, mely olykor oszcillációs jellegű, máskor pedig a kristályok foltosan zónásak. Itt-ott átalakulási szegélyek is megfigyelhetők, melyek vagy vasasabbak, vagy magnéziumosabbak a kristályok fő tömegénél. Gyakran kvarc emészti fel a turmalinkristályokat.

**9. tézis: Megállapítottam, hogy genetikájukat tekintve a Soproni-hegység turmalinjai két fő csoportra oszthatók aszerint, hogy milyen kőzet/fluidum arány mellett képződtek. Ez az arány a gneiszek és a csillámpalák esetében magas, míg a többi vizsgált kőzettípus esetében alacsony volt.**

A turmalinokat a befogadó kőzettípus alapján öt csoportba osztottam: 1.) gneiszekben és pegmatitokban lévő turmalinok; 2.) a gneiszek és csil-

lámpalák kontaktusán képződött turmalinok; 3.) turmalinitek turmalinjai; 4.) csillámpalák turmalinjai; 5.) kvarcitok turmalinjai, ahol a befogadó kőzetet tovább lehet osztani tiszta kvarcitokra és kianit-klinoklor-muszkovit-kvarcitokra. Ezt az ötös felosztást a turmalinok morfológiája szerint két nagy csoportra lehet egyszerűsíteni: a.) oszlopos, egymással nem, vagy csak véletlenül érintkező egykristályok; b.) kötegelt vékony oszlopok, tűk (aggregátumok). Az „a” csoportba tartoznak a gneiszekben (pegmatitokban) és csillámpalákban megjelenő, míg a „b” csoportba a gneisz-csillámpala határán, a kvarcitokban és a turmalinitekben előforduló turmalinok. Az „a” csoport turmalinjaira (pontosabban e turmalinok belső zónájára) jellemző még, hogy kémiai viszonylag homogének, így kvázi zárt rendszerben, magas kőzet/fluidum arány mellett képződtek, míg a „b” csoport turmalinjaira ennek ellenkezője igaz, ebből kifolyólag keletkezésük nyílt rendszerben, alacsony kőzet/fluidum arány mellett történt.

Ha időrendben nézzük, akkor a Soproni-hegység turmalinjainak képződését (legalább) öt szakaszra bonthatjuk. Mivel az általam vázolt képződési szakaszok jól megfeleltethetők a Spránitz és társai (2018) által leírt genetikai modellnek, ezért új tudományos eredményként itt nem tudom szerepeltetni.

### **4.3. A Velencei Gránit és a környező kontaktpala turmalinjai**

**10. tézis: *Kimutattam, hogy a Velencei-hegység intragránitos (vagyis a gránitban, a pegmatitokban és az aplitokban lévő) turmalinja Al-szegény, Fe<sup>3+</sup>-tartalmú sörl.***

A gránitban, pegmatitokban és aplitokban megjelenő, szurokfekete turmalin a sörl fajt képviseli. Jellemzője a kémiai zónásság hiánya, az alacsony Al-tartalom, mely rendszerint nem éri el a 6 apfu-t. Másik fontos vonás a vasgazdagsága, ahol a vas egy jelentős része Fe<sup>3+</sup>-ként van jelen a szerkezetben, míg Mg-ot szinte egyáltalán nem tartalmaz.

**11. tézis: *Kimutattam, hogy a velencei-hegységi pegmatitok miarolitos üregeiben megjelenő turmalinok elbait-sörl elegykristályok.***

A miarolitos üregek zöld vagy zöldesfekete, fenn-nőtt turmalinjai elbait-sörl elegykristályok, melyek a sas-hegyi mintában helyenként foitittá és sörlé alakultak át. Az elbaitoknak jelentős F-tartalmuk lehet, a sukorói minta egyes elemzési pontjaiban a fluor a domináns W-anion (fluorelbait).

**12. tézis:** *Kimutattam, hogy a Velencei-hegység kontakt palájának és turmalinos kvarcereinek turmalinjai erős oszcillációs zónásság mellett a sörl, a drávit és a foitit ásványfajokat képviselik.*

A palaköpeny turmalinszirtjeiben, a hidrotermás kvarc-turmalin-telésekben és breccsákban a turmalin komplex kémiai zónássága megkülönbözteti őt a gránitban hintve megjelenő turmalintól. A metasomatikus turmalin összetételében változatosabb, több benne az Mg és az Al, valamint alacsonyabb az X-pozíció betöltöttsége, ugyanakkor a mikroszondás elemzésekéből  $\text{Fe}^{3+}$ -tartalom nem, vagy csak nagyon kis mennyiségben gyanítható.

**13. tézis:** *Megállapítottam, hogy a Velencei-hegység intragránitos turmalinjai elsődleges magmás fázisok és képződésüket főleg a gránitos olvadék alacsony Al-tartalma és a biotit kiválása korlátozta.*

A gránitmagma földpátokat, ferromagnéziumos ásványokat és valószínűleg turmalint tartalmazó granulitok (metapélitok?) által dominált kéreg egység anatektikus megolvadásából származik. A magma emelkedése és hűlése során a különvált vizes fluidum olyan elem differenciációt eredményezett, hogy a preferáltan fluidumba elkülönülő komponensek (mint pl. a bór) az olvadék alsóbb részeiben kimerültek, míg a felsőbb részekben feldúsultak. Egyes helyeken a bór megfelelő koncentrációjának (kb. 2 t%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) elérése után a ferromagnéziumos ásványok reakciójával zárt, olvadék-vizes fluidum rendszerekben rendkívül korlátozott mennyiségben turmalin képződött.

Egy zárt olvadék-vizes fluidum rendszerben, amely nem esik át gyors változáson, a nyomás, hőmérséklet és összetétel fokozatosan változik, és így a magmás kristályos fázisok (mint amilyen a turmalin) kémiailag csak kevésbé változatosak. A gránitok, pegmatitok és aplitok hintett turmalinjai ilyenek és ezért elsődleges magmás fázisnak tekintem őket. Ugyanakkor a jelentősebb  $\text{Fe}^{3+}$ -tartalom autometaszomatikus átalakulást is jelezhet.

**14. tézis:** *Megállapítottam, hogy a pegmatitok miarolitós üregeinek turmalinjai a gránittól elkülönült fluidumokból, de kémiailag zárt rendszerben kristályosodtak.*

A gránittól elkülönült, de még a gránitban cirkuláló fluidumfázis a különféle inkompatibilis elemekben (bór, fluor, lítium, mangán) feldúsult.

Mivel a miarolitós üregekbe külső forrásból anyaghozzáadás nem történt, ezért az oldatokból fluortartalmú sörl–elbait elegykristályok váltak ki, számottevő kémiai változatosság nélkül, vagyis kémiaiilag még mindig zárt rendszerben. Utólagos hatásokra azonban a sas-hegyi minta turmalinja itt-ott sörlle és foitittá alakult át.

***15. tézis: Megállapítottam, hogy a palaköpeny és a kvarc-turmalin-telérek turmalinjai nyílt kémiai rendszerben, hidrotermás oldatokból kristályosodtak ki, ahol a fluidum legtöbb komponense a grániton kívülről, vagyis a mellékkőzetből származik, s a gránit lényegében csak a magmás bór forrása volt.***

Miután a turmalinképződés feltételei nem álltak fenn (pl. a femikus komponensek hiánya miatt), a gránitos olvadékból elkülönült fluidum B-tartalma további kontroll nélkül növekedett mindaddig, amíg a rendszer nyílttá nem vált arra, hogy kapcsolatba lépjen a külső fluidumokkal vagy kőzetekkel, melyek a reaktív komponenseket (Fe és Mg) szolgáltatják a további turmalinképződéshez. Az a bórmenyiség, amely nem konzerválódott kristályos fázisokban a zárt magmarendszerben, a turmalinba épült be, amikor a magmás rendszer nyílttá vált a környező mellékkőzetek irányában.

A turmalin nagy mennyiségben lehet jelen az exokontakt zónákban, ahol a bórgazdag, gránitból származó fluidumok elérik a reaktív mellékkőzeteket. A palaköpenyben és azok kvarc-turmalin-teléreiben megjelenő turmalinosodás a pala kontaktmetamorf, kontaktmetaszomatikus átalakulásával van kapcsolatban. A turmalinok itt általában finomkristályosak, összetételük változatos, de éles kontrasztban állnak a gránitban lévő turmalinok kémiaiájával. A metasomatikus turmalinok befogadó kőzetei egy nyílt kémiai rendszert reprezentálnak, ahol a fluidum legtöbb komponense a grániton kívülről, vagyis a mellékkőzetből származik, s a gránit lényegében csak a magmás bór forrása. A telérek és breccsák egyedi turmalinkristályai oszcillációs zónásságot mutatnak, azaz nincs határozott trend a kémiai evolúcióban.

#### 4.4. A Bükk turmalinjai

**16. tézis: Kimutattam, hogy a Szentistvánhegyi Metaandezit Formáció vörös metaandezitjének kvarcos ereiben megjelenő turmalin a drávit ásványfajt képviseli.**

A Miskolc-felsőháromi Puszkaporos Mély-völgyre lejtő DK-i oldalában, a vörös metaandezit kvarcos ereiből kerültek elő turmalinok. Ezek makroszkóposan szürke színű, binokuláris mikroszkópban már szürkés-kék, apró (rendszerint mm alatti vagy annál alig nagyobb) foltokat alkotnak és a drávit ásványfajt képviselik.

**17. tézis: Kimutattam, hogy a Bagolyhegyi Metariolit Formáció kvarc-földpát-teléreiben megjelenő turmalin a sörl ásványfajt képviseli, helyenként foitites átalakulási zónával.**

Miskolc-Bükkszentlászló és Bükkszentkereszt között, a Hideg-víz-patak medrében tanulmányozott fekete rostos turmalin, valamint a breccsacementként megjelenő kriptokristályos turmalin egyaránt a sörl ásványfajt képviseli. A rostos turmalinok törési felületei mentén megjelenő átalakulási zónák Na-ban szegényebbek (Na-szegény sörl és foitit).

**18. tézis: Megállapítottam, hogy a Szentistvánhegyi Metaandezit Formáció turmalinja hidrotermás oldatból vált ki, ahol a turmalin komponenseinek egy része a befogadó magmás kőzetből, más része pedig a fekü dolomitből származtatható.**

A felsőháromi kék drávit szálas formája gyors, nem egyensúlyi kristályosodást jelez egy Na-gazdag fluidumból. Maga a fluidum kevert eredetű; komponenseinek nagy része a befogadó magmás kőzetből származtatható, de a kőzethez viszonyítva megemelkedett Mg-tartalma arra utal, hogy ez a komponens a feküben elhelyezkedő dolomitből eredhet.

**19. tézis: Megállapítottam, hogy a Bagolyhegyi Metariolit Formáció rostos turmalinjai hidrotermás oldatból váltak ki, ahol a turmalin komponensei a befogadó magmás kőzetből (metariolitből) származnak, akárcsak a breccsacementként megjelenő, kriptokristályos turmalin esetében.**

A bükkszentlászlói rostos, fekete turmalinok oszcillációs zónássága arra utal, hogy kiválásuk nem egyensúlyi feltételek alatt történt, illetve, hogy az

ásványosító fluidum kémiai összetétele fluktuált, elsősorban a Fe- és Mg-tartalmat illetően. Turmalin nem található a környező riolittufában, vagyis kialakulását nem metasomatikus, hanem hidrotermás folyamatként értelmezhetjük. A turmalinok elválási síkok mentén történt átalakulása utólagos fluidumáramlással van kapcsolatban. Ezek a kései fluidumok Na-ban és Fe-ban is szegényebbek voltak azoknál, melyek az 1. generációs turmalint létrehozták.

A bükkszentlászlói turmalin kötőanyagú breccsát hidrotermás breccsának tekinthetjük, hangsúlyozva, hogy a tektonika által még a breccsásodás előtt létrehozott, zárt törésrendszerek jelenléte is erősen valószínűsíthető ezekben a kvarcos-földpátos kőzetekben. A hidraulikus repesztés hatására a repedésrendszerben nyomásesés következett be, így a bór-gazdag, melegvizes oldat turmalinra hirtelen túltelítetté vált, ami az ásvány nagyon gyors kristályosodását idézte elő. Erre utal a turmalin rendkívül finom szemcsemérete. A turmalinképző hidrotermás fluidum oldott iontartalma itt is – hasonlóan az előbb tárgyalt rostos változatok keletkezéséhez – a riolitos anyakőzetből származhatott.

#### **4.5. A nagybörzsönyi turmalin**

***20. tézis: Kimutattam, hogy a nagybörzsönyi turmalin kémiailag zónás, az egyes zónák a foitit és a magneziofoitit ásványfajoknak felelnek meg.***

A nagybörzsönyi szálas turmalinkristályok zónás felépítésűek; a kristályok magja foitites, míg szegélye magneziofoitites összetételű. A kristályokon megfigyelhető kémiai zónásság elsősorban a  $Fe \leftrightarrow Mg$  helyettesítésből ered. A zónásság oka az lehet, hogy a hidrotermás oldatok összetételét a leszivárgó csapadékvíz megváltoztatta. A turmalin tús habitusa is kristálykémiai okokra vezethető vissza, ugyanis a magas Al-tartalom és a viszonylag alacsony Fe+Mg-tartalom a *c*-tengely irányában való gyors növekedését segítette elő.

***21. tézis: Megállapítottam, hogy a nagybörzsönyi hidrotermás turmalin képződéséhez a korábbi elképzeléssel ellentétben nem szükséges nagy nyomást feltételezni és kémiai zónásságát a hidrotermás oldat és a leszivárgó csapadékvíz keveredése okozta.***

A turmalin hidrotermás oldatból vált ki, melynek hőmérséklete 260 °C fölött lehetett. A képződő turmalin kémiáját elsősorban a hidrotermás oldat

összetétele határozta meg, ebben a tekintetben a mellékközetek összetétele, illetve az uralkodó hőmérséklet- és nyomásviszonyok csak másodrangúak voltak. A turmalin képződéséhez nem szükséges magas nyomást, így zárt hasadékrendszert feltételeznünk. Valószínűleg jelen voltak preformált hasadékok, melyeken keresztül a hidrotermás oldatok és a leszivárgó vizek keveredése megvalósult.

## Hivatkozott irodalom

- Demény A. (1987): Turmalinszemcsék geokémiai vizsgálata (Köszegi-hegység). *Földtani Közlöny*, **117**, 131–140.
- Henry, D. J. és Guidotti, C. V. (1985): Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral: An example from the staurolite-grade metapelites of NW Maine. *American Mineralogist*, **70**, 1–15.
- Lussier, A. J. (2011): *Zoning in tourmaline from granitic pegmatites & the occurrence of tetrahedrally coordinated aluminum and boron in tourmaline*. PhD Thesis, University of Manitoba, Winnipeg. 405 p.
- Selway, J. B. (1999): *Compositional evolution of tourmaline in granitic pegmatites*. PhD Thesis, University of Manitoba, Winnipeg. 363 p.
- Spránitz T. (2017): *A Soproni-hegység turmalinban gazdag metamorf kőzetek petrográfiai elemzése és genetikai értelmezése*. Diplomamunka, ELTE Közzetan-Geokémiai Tanszék, Budapest. 138 p.
- Spránitz, T., Kovács, Z., Váczi, B., Török, K. és Józsa, S. (2017): Petrographic study of tourmaline-rich metamorphic rocks in the Sopron area, Eastern Alps (W-Hungary). Tourmaline 2017 International Symposium, Book of Abstracts. Skalský dvůr, Czech Republic, June 23–28, 2017, pp. 81–83.
- Spránitz, T., Józsa, S., Kovács, Z., Váczi, B. és Török, K. (2018): Magmatic and metamorphic evolution of tourmaline-rich rocks of the Sopron area, Eastern Alps (W-Hungary). *Journal of Geosciences*, **63**, 175–191.
- Szتانó, O., Bodó, K., Bartha, A. és Gál-Solymos, K. (1987–88): Electron microprobe analysis of tourmaline grains, Mecsek Mountains, Hungary. *Acta Mineralogica-Petrographica*, **29**, 27–33.

## A doktori témában megjelent saját publikációk

### *Folyóiratcikkek*

- Fehér B. (1998-99): Hidrotermás turmalin Bükkszentlászlóról. *Folia Historico Naturalia Musei Matraensis*, **23**, 5–15.
- Fehér B. (2015): Turmalin kötőanyagú hidrotermás breccsa Miskolc-Bükkszentlászlóról. *Herman Ottó Múzeum Évkönyve*, **54**, 11–23.
- Fehér B. (2017): Foitit-magneziofoitit a rózs-hegyi ércesedésből, avagy a nagybörzsönyi turmalin újravizsgálata. *Földtani Közöny*, **147**, 133–148.
- Fehér, B. és Zajzon, N. (2021): Tourmalines of the Velence Granite Formation and the surrounding contact slate, Velence Mountains, Hungary. *Central European Geology*, **64**, 38–58.

### *Konferenciakivonatok*

- Fehér, B. (2015): Reinvestigation of tourmaline from Nagybörzsöny, Börzsöny Mts., Hungary. *Acta Mineralogica-Petrographica, Abstract Series*, **9**, 15.
- Fehér, B. (2018): The first crystal-chemical data of tourmalines from the Velence Granite Formation, Velence Mts., Hungary. In: Ondrejka, M., Cempírek, J. és Bačík, P. (Eds.): *Joint 5th Central-European Mineralogical Conference and 7th Mineral Sciences in the Carpathians Conference, Book of Abstracts*. Comenius University, Bratislava, p. 22.

### *Ismeretterjesztő cikkek*

- Fehér B. (2014): Egy nagyméretű turmalinkristály a Soproni-hegységből. *Geoda*, **24/3**, 35–37.
- Fehér B. (2020a): A 2020. év ásványa, a turmalin. In: Fehér B. (szerk.): *XXXVIII. Miskolci Nemzetközi Ásványfesztivál*. Miskolci Egyetem, Miskolc, pp. 5–19.
- Fehér B. (2020b): A magyarországi turmalinok. *Geoda*, **30/2**, 35–46.



**Mikoviny Sámuel Doctoral School of Earth Sciences  
Faculty of Earth Science and Engineering  
University of Miskolc**

Head of the Doctoral School:  
Dr. Péter Szűcs, full professor

**Crystal chemistry of igneous and metamorphic  
tourmalines in Hungary and geological  
applications of the results**

Thesis points of the PhD dissertation

**Béla Fehér**

**Supervisor: Dr. Norbert Zajzon**  
associate professor  
Head of the Department of Mineralogy and Petrology  
University of Miskolc

**University of Miskolc  
Miskolc, 2022**

## 1 Introduction, goals

Tourmaline became known in Europe in the early 18<sup>th</sup> century, but for a very long time it was only used as a gemstone, and later its pyro- and piezoelectric properties were used in various devices. For a long time, earth scientists did not attach great importance to tourmaline, and it was almost always listed only as an interesting accessory mineral. Of course, this was also the case in the Hungarian literature. The status of tourmaline changed in the mid-1980s thanks to a landmark study by Henry and Guidotti (1985). They showed, perhaps for the first time, the usefulness of tourmaline as a petrogenetic indicator mineral, and their publication launched an avalanche of tourmaline research worldwide. Hundreds of chemical analyses were performed, which were plotted in the AFM (Al-Fe-Mg) and CFM (Ca-Fe-Mg) diagrams to provide information on parent rocks of tourmaline. Hungary was not left out of this burst of research activity completely but only two studies were carried out on the topic: the tourmalines of the Kővágószőlős Sandstone Formation by Sztanó et al. (1987–88), and the tourmalines of some metamorphic rocks of the Kőszeg Mountains by Demény (1987).

Internationally, the high volume of tourmaline research is indicated by the thematic conferences and thematic issues of some journals devoted exclusively to tourmaline. In Hungary, the mineral group came to the fore in 2020, when, within the framework of the program series coordinated by the Hungarian Geological Society, it was chosen as the Mineral of the Year (Fehér, 2020a).

When I started studying the crystal chemistry of igneous and metamorphic tourmalines of Hungary in 2014, apart from the above-mentioned paper (Demény, 1987) and my own study (Fehér, 1998–99), there were no published chemical analyses of tourmalines with such genetics in Hungary.

Tourmaline, if “interrogated” by a variety of instrumental techniques, can reveal a great deal about its crystal chemistry and formation conditions. Without wishing to be exhaustive, some of the methods are: electron microprobe (main elements heavier than oxygen), LA-ICP-MS (light elements, trace elements), SIMS (isotopes), Mössbauer spectroscopy (accurate measurement of iron valence), X-ray single crystal diffraction (exact distribution of the measured elements among the crystal structure sites) and NMR spectroscopy (determination of Al and B with fourfold coordination). Of course, there are enormous differences in the spatial resolutions of these techniques, i.e., if more than one of the above methods can be applied to a

given crystal, the information obtained is not from exactly the same volume.

Considering what was described in the previous paragraph and the size limitations of a doctoral dissertation, I had two options to choose from: 1) to analyse many samples with few methods or 2) to examine few samples with many methods. Examples of both versions can be found in foreign dissertations, I would refer here to two theses at one of the leading institutions in the study of tourmalines, the University of Manitoba (Winnipeg, Canada) (version 1: Selway, 1999; version 2: Lussier, 2011). I opted for the first variant myself: based on practically one method (electron microprobe) many tourmaline samples were examined. There were two main reasons for the choice. On the one hand, knowledge of the crystal chemical conditions of Hungarian tourmalines was very poor, so a comprehensive study seemed very timely. The other practical reason was the availability of instruments at the University of Miskolc.

Thus, the aim of my dissertation was to somewhat reduce our 35-year lag in the research of tourmalines compared to the international literature. As a part of this, I performed hundreds of wavelength-dispersive electron microprobe analyses on tourmalines, which appear as accessory constituents in Hungarian igneous and metamorphic rocks. From the data obtained in this way, I performed the crystal chemical evaluation of tourmalines and their species-level classification according to the valid nomenclature. In addition, the aim of the research was to draw genetic conclusions from the crystal-chemical data of tourmalines for the mineral itself and for the host rock.

Prior to all this, I dedicated an entire chapter to the general characterization of tourmalines, gathering the most important information about this group of minerals, as up-to-date Hungarian-language literature on this topic does not exist. In addition to the above, this introductory chapter greatly helps the reader to understand the rest of the dissertation. In a separate chapter I describe the applied analytical methods and the formula calculation/normalization procedures that I used in my work.

The examined tourmalines are presented by localities (mountains) in the order of the geological age of the tourmaline-bearing rock, from the oldest to the youngest: Vilyvitány Block, Sopron Mountains, Velence Mountains, Bükk Mountains and Nagybörzsöny. Tourmalines with magmatic and metamorphic origin are also found in other places, but they are either very insignificant (e.g., Gyöngyösoroszi) or have been studied before (e.g., Kőszeg Mountains, see Demény, 1987). It should be noted here that in the

meantime, Spránitz (2017) and Spránitz et al. (2017, 2018) intensively studied the tourmaline-containing rocks of the Sopron Mountains, publishing several chemical analyses of the mineral. Since I was already immersed in the topic by that time, and I had done a lot of wavelength-dispersive electron microprobe analysis of tourmalines of Sopron Mountains, I didn't want to leave this area out of my work. As a preliminary result of my research, I summarized the Hungarian tourmaline occurrences in 2020 in an educational article (Fehér, 2020b).

## 2 Analytical methods

In my dissertation, I basically performed electron microprobe analyses for studying the crystal chemistry of tourmalines. The measurements were done at the Institute of Mineralogy and Geology, University of Miskolc, with a JEOL JXA-8600 Superprobe electron microprobe. The majority of the analyses were performed with wavelength-dispersive spectrometers, but in some rare cases, for various reasons, energy-dispersive measurements were also performed. The latter analyses were indicated in the text and in the captions of the tables in the appendix of the dissertation.

The measurements were performed on polished surfaces, thin sections practically were not used. Operating conditions were as follows: 15 kV excitation voltage, 20 nA probe current, final beam diameter of 1 to 5  $\mu\text{m}$ .

Some tourmaline samples were also analysed by X-ray powder diffraction. Some of the measurements were performed by Ferenc Kristály at the Institute of Mineralogy and Geology, University of Miskolc, using a Bruker D8 Advance diffractometer, applying  $\text{CuK}\alpha$  radiation, 40 mA tube current and 40 kV accelerating voltage, parallel beam geometry obtained with a Göbel mirror in reflection geometry,  $2\theta = 2\text{--}70^\circ$  measuring range, Vântec-1 position-sensitive detector with  $0.007^\circ$   $2\theta/120$  s goniometer speed.

In cases where only a very small amount of sample could be obtained, the measurements were taken with a 114.6 mm diameter Gandolfi camera, also at the Institute of Mineralogy and Geology of the University of Miskolc, using a Siemens Kristalloflex 710 X-ray generator. Other operating conditions:  $\text{CuK}\alpha$  radiation, Ni filter, 40 kV accelerating voltage and 25 to 40 mA tube current.

In general, polarization microscopic studies have not been performed for my dissertation. Although valuable information can be obtained with the method, especially for rock texture, the preparation of thin sections has exceeded the financial possibilities and time frame of the present work. In

addition, polarization microscopic examinations were omissible to achieve the goals of the dissertation. Thin sections were only made from the tourmaline samples of Bükkszentlászló, the results of which are included in the dissertation. Their light microscopic study was performed at the Institute of Mineralogy and Geology of the University of Miskolc with a Zeiss Axio-Imager A2 type mineralogical polarization microscope.

### 3 Samples studied

I examined a sample from the Vilyvitányi Mica Schist Formation collected in the valley of the Bükk stream.

I studied tourmalines from five rock types of the Sopron Mountains. 1) Four samples of gneisses and pegmatites: Kánya Gorge, Muck Hill, Bükkfaforrás Ditch and Tövissüveg Hill, all from Sopron. 2) Two samples of tourmalines formed at the contact of gneisses and mica schists: Bükkfaforrás Ditch and Halászsárda Block, both from Sopron. 3) Three samples from tourmalinites: two from Ultra Hill (Sopron) and one from Kő Hill (Kópháza). 4) Three samples from mica schists: Ház Hill, Nap Hill and deep drilling No. S-6. (all the three in Sopron). 5) I examined seven samples from quartzites, five of which are so-called pure quartzites: Récényi Street quarry, Vöröshíd quarry, Tövissüveg Hill (all the three in Sopron), Fillér forest (Harka) and Gödölye peak (Fertőrákos). Two samples from kyanite-clinocllore-muscovite-quartzites: Récényi Street quarry and Seprőkötő Hill (both Sopron).

The tourmaline samples of the Velence Mountains were divided into three groups. The first group includes intragranitic tourmalines, which can be further subdivided into tourmalines in granite, pegmatites and aplites. I examined one specimen from granite (Bence Hill, Velence), three samples from pegmatites (each from the rubble quarry at Sukoró) and two samples from aplites (Bence Hill, Velence and Tompos Hill, Pákozd). The second group includes tourmalines appearing in the miarolitic cavities of pegmatites, two samples of which were studied (rubble quarry, Sukoró and Sas Hill, Pákozd). Finally, the third group covers the tourmalines of the contact metamorphic slate, from which eight samples were examined: one from Bence Hill in Velence, four from Antónia Hill in Lovasberény and three from Varga Hill in Pátka.

Tourmalines of the Bükk Mountains came from two localities (and formations): 1) Puskaporos Hill, Miskolc-Felsőhámar (Szentistvánhegy Meta-andesite Formation) and 2) Hideg-víz Stream, Miskolc-Bükkszentlászló

(Bagolyhegy Metarhyolite Formation). I examined one sample from the former and two from the latter locality.

I also studied a few tourmaline samples from the Lower Rózsa Adit, Nagybörzsöny.

## **4 New scientific results (theses)**

I summarize the new scientific results of my research in twenty-one thesis points. I report on each of the major areas studied in several thesis points, where the first points present new results in the crystal chemistry of tourmalines, and the following ones describe the geological processes that can be deduced from crystal-chemical studies.

### **4.1 Tourmaline of the Vilyvitány Mica Schist Formation**

***Thesis 1: I found that the tourmaline in the Vilyvitány Mica Schist Formation represents the dravite mineral species.***

Most of the tourmaline crystals are chemically uniform and do not show zoning. Based on their composition, the crystals fall into the dravite field, although due to their significant Fe content (0.84–0.98 *apfu*) and vacancies in the X site, they show a transition to schorl and magnesio-foitite mineral species. For crystals that are in contact with muscovite or albite, a lighter transformation zone can often be observed at the rims of crystals on the BSE images. This zone also corresponds to the composition of the dravite, but with an increased Fe and Na content compared to the previous one.

***Thesis 2: I detected two stages of tourmaline formation in the Vilyvitány Mica Schist Formation.***

In the first stage, tourmaline was formed during the amphibolite-phase metamorphism of the original pelitic sediments by the release of boron from the clay minerals in a substantially chemically closed system. The second stage of tourmaline formation may be related to a Na metasomatism hitherto unobserved in the “Zemplén structure”. Here, under the influence of sodium and iron rich fluids, the rims of first-generation tourmaline crystals were transformed where relatively permeable minerals (albite, muscovite) appeared in the contact of tourmaline. In contact with quartz, this zone did not develop. Na metasomatism is evidenced by late albitization, elevat-

ed Na content of the muscovite, and higher Na content in the reaction rim of some tourmaline crystals.

## 4.2 Tourmalines of the Sopron Mountains

Because during the preparation of the dissertation, publications independent of my research were also published on the topic (Spránitz, 2017; Spránitz et al., 2017, 2018), as new scientific results I only include additional information in the theses compared to the above works. This was the case even if the data I provided were more accurate for the localities discussed by both of us.

***Thesis 3: I have shown that the tourmalines of the Sopron Mountains are crystallochemically located in the composition field determined by the mineral species schorl–dravite–foitite–magneso-foitite.***

Considering the three main tourmaline groups, specimens from the Sopron Mountains belong predominantly to the group of alkaline tourmalines, but variable amount of cation deficiency (vacancy) is common at the X site, so X-vacant tourmalines are also common.

Irrespective of their formation, the tourmalines of the Sopron Mountains are characterized by a Fe/(Fe + Mg) ratio at the Y site around 0.5, so the typical tourmalines of the mountains are Mg-rich schorl and Fe-rich dravite. Extremely ferroan or extremely magnesian tourmalines are rare, small in volume, and never make up the bulk of tourmaline crystals, but always occur only as rims, crack fillings, or small patches. The only exception is perhaps the tourmaline of kyanite-clinocllore-muscovite quartzites, where the amount of metasomatic Mg-tourmalines (dravite, magneso-foitite) can be significant.

***Thesis 4: I have shown that the bulk of tourmalines of gneisses and pegmatites in the Sopron Mountains consists of schorl–foitite mixed crystals, which are often bordered by a zone richer in iron.***

The tourmaline of gneisses and pegmatites belongs to the schorl–foitite series, with a significant Mg content. A marginal zone enriched in iron appears at the tourmalines of all four samples examined, but not on all crystals and not on their entire surface. This zone also belongs to the schorl–foitite series, but with lower Mg and higher Fe content relative to that of the

bulk. In the S6 sample alone, a third generation of tourmaline was observed at the rims of some crystals or in the form of very thin veinlets, which shows much higher Mg and lower Fe content, relative to the previous generations and proved to be Fe-poor dravite.

***Thesis 5: I have shown that the composition of the bulk of tourmalines formed at the contact zone of gneisses and mica schists is Fe-rich dravite and Mg-rich schorl, with different zoning patterns for each specimen.***

In this thesis I only include the crystal-chemical conditions of the tourmaline of the Halászcserda Block: the bulk of tourmaline is partly Mg-rich schorl and partly Fe-rich dravite. At the edges of the crystals, a dravitic zone richer in Mg developed exclusively in contact with muscovite and along the cracks in the tourmaline crystals.

***Thesis 6: I have detected four generations of tourmalines and their very complex crystal-chemical relationships in the tourmalinites of Ultra Hill, where each zone corresponds to the mineral species of schorl, dravite, and foitite. These three members were also detected in the tourmalines of the Kő Hill tourmalinite.***

In the Ultra Hill samples, zone 1 is represented by the inner core of the crystals, which show an extremely complicated texture. These inner cores are not uniform either chemically or probably genetically. Zone 2 is characterized by a dense oscillation zoning, which is a mantle formed around the previous zone. The outer margin of this zone is enriched in iron, which should be considered as a separate zone (zone 3). Finally, a Mg-rich zone 4 developed as infiltrations along thin cracks and along rims of broken crystals.

The Kő Hill sample is completely different. Here, tourmaline crystals are mostly xenoblastic, their interior shows an irregular, mottled zoning. I could not distinguish different generations of tourmaline.

***Thesis 7: I have shown that the majority of the tourmalines of mica schists is Fe-rich dravite, usually with only a slight chemical zoning.***

The tourmalines of the studied localities (Nap Hill and deep drilling No. S-6, both in Sopron) are characterized by discrete, macroscopically black, columnar crystals lying in the plane of schistosity of the mica schists.



Overall, it can be concluded that the inner zone of tourmalines falls in the dravite field of the schorl-dravite series. The surrounding rim zone is slightly richer in Mg than the previous one, so it is even more dravitic, and at the same time the number of vacancies shows a smaller increase at the expense of Na.

***Thesis 8: I have shown that oscillation zoning is common in the tourmalines of quartzites and there are significant differences in the chemical composition of each zone, although each analytical point falls within the composition fields defined by the schorl–dravite–foitite–magnesio-foitite species.***

As a thesis, I include only my findings on the crystal-chemical relations of the tourmalines of pure quartzites, since the examined kyanite-clinocllore-muscovite quartzites were also included in the work of Spránitz (2017) and Spránitz et al. (2018). The chemistry of the first-generation tourmaline crystals corresponds to Fe-rich dravite and Mg-rich schorl, although some analytical points fall into the field of foitite and magnesio-foitite. The zoning of tourmalines is common, which is either oscillating in nature or the crystals are mottled. Transformation rims can also be observed on some grains, which are either more ferrous or more magnesian than the bulk of the crystals. Often quartz consumes the tourmaline crystals.

***Thesis 9: I found that in terms of their genetics, the tourmalines of the Sopron Mountains can be divided into two main groups according to the rock/fluid ratio during their formation. This ratio was high for gneisses and mica schists, while it was low for the other rock types studied.***

Tourmalines were divided into five groups based on the host rock type: 1) gneisses and pegmatites; 2) contact of gneisses and mica schists; 3) tourmalinites; 4) mica schists; 5) quartzites, where the host rock can be further subdivided into pure quartzites and kyanite-clinocllore-muscovite quartzites. According to the morphology of tourmalines, this five-part division can be simplified into two large groups: a) Columnar, disseminated single or only accidentally contacting single crystals; b) bundled thin columnar crystals and needles (aggregates). Group “a” includes tourmalines present in gneisses (pegmatites) and mica schists, while group “b” includes tourmalines present at the gneiss-mica schist boundary, in quartzites and tourmalinites. The tourmalines of group “a” (more precisely the inner zone

of these tourmalines) are also characterized by relative chemical homogeneity, so they are formed in a quasi-closed system with a high rock/fluid ratio. On the contrary, the tourmalines of group “b” are formed at a low rock/fluid ratio, i.e., they were precipitated from an aqueous fluid.

If viewed in chronological order, the formation of tourmalines in the Sopron Mountains can be divided into (at least) five stages. Since the formation stages I have outlined fit well with the genetic model described by Spránitz et al. (2018), I cannot include them as new scientific results.

### **4.3 Tourmalines of the Velence Granite Formation and the surrounding contact metamorphic slate**

***Thesis 10: I have shown that the intragranitic tourmaline of the Velence Mountains is an Al-poor, Fe<sup>3+</sup>-bearing schorl.***

The pitch-black tourmaline, which appears in granite, pegmatites and aplites, represents the schorl species. It is characterized by a lack of chemical zoning and a low Al content that usually does not reach 6 *apfu*. Another important feature is its enrichment in iron, where a significant portion of iron is present in the structure as Fe<sup>3+</sup>, while it contains almost no Mg.

***Thesis 11: I have shown that tourmalines appearing in the miarolitic cavities of the Velence Mountains pegmatites are elbaite–schorl mixed crystals.***

The green or greenish black tourmalines lining the miarolitic cavities are elbaite–schorl solid solutions, which locally transformed into foitite and schorl in the sample from Sas Hill. Elbaite has a significant fluorine content, in fact, fluorine could be the dominant *W*-site anion (fluor-elbaite) at some analytical points in the Sukoró sample.

***Thesis 12: I have shown that the tourmalines of the contact metamorphic slate and quartz-tourmaline veins of the Velence Mountains represent the mineral species schorl, dravite and foitite with strong oscillation zoning.***

In the tourmaline fels, hydrothermal quartz-tourmaline veins and breccias of the contact metamorphic slate, the complex chemical zoning of the tourmaline distinguishes it from the disseminated intragranitic tourmalines. The composition of metasomatic tourmaline is more diverse, with higher

Mg and Al content and lower X site occupancy, however, no or only very small Fe<sup>3+</sup> content is suspected from microprobe analyses.

***Thesis 13: I found that the intragranitic tourmalines of the Velence Mountains are primary igneous phases and their formation was mainly limited by the low Al content of the granitic melt and the precipitation of biotite.***

Granitic magma is derived from the anatectic melting of a crust unit dominated by granulites (metapelites?) containing feldspar, ferromagnesian minerals and possibly tourmaline. As the magma rose and cooled, the exsolved aqueous fluid caused differentiation by depleting the lower portions of melt in the elements that favour the fluid phase (e.g., boron), thus enriching melt in the upper parts of the system in them. In some places, after reaching a sufficient concentration of boron (ca. 2 wt% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), the reaction of ferromagnesian minerals produced extremely limited amounts of tourmaline in closed melt-aqueous fluid systems.

In a closed melt-aqueous fluid system that does not undergo rapid change, pressure, temperature, and composition gradually change, so crystalline magmatic phases (such as tourmaline) show little chemical diversity. The disseminated tourmaline of the granite, pegmatites and aplites is rather uniform chemically and is therefore considered to be the primary magmatic phase. However, significant Fe<sup>3+</sup> content may indicate autometasomatic transformation.

***Thesis 14: I found that the tourmalines in the miarolitic cavities of pegmatites crystallized from fluids separated from the granite, but they formed in a chemically closed system.***

The fluid phase separated from the granite but still circulating in the rock was enriched in various incompatible elements (like boron, fluorine, lithium, manganese, etc.). As no material was added to the fluids in the miarolitic cavities from outside sources, the precipitated tourmalines are fluorine-containing schorl–elbaite solid solutions without significant chemical variation, i.e., mineral formation still occurred in a chemically closed system. However, after the cavities had opened, the tourmaline of the Sas Hill sample was partly transformed into schorl and foitite.

***Thesis 15: I found that the tourmalines of the contact metamorphic slate and the quartz-tourmaline veins crystallized in a chemically open system from hydrothermal solutions, where most of the fluid components came from outside the granite, and the granite is the essential source of the magmatic boron only.***

Since the requirements for tourmaline formation did not exist (e.g., due to the lack of femic components), the boron content of the granitic melt increased without further control until the system was opened to contact external fluids or rocks that provided the reactive components (Fe and Mg) for further tourmaline formation. The amount of boron, that was not conserved in the crystalline phases of the closed magmatic system, entered into the tourmaline when the magmatic system opened to the surrounding rocks.

Tourmaline may be present in large quantities in exocontact zones where granite-derived boron-rich fluids reached reactive country rock. The occurrence of tourmaline in the slate around the granite intrusion and their quartz-tourmaline veins are related to the contact metamorphic alteration of the slate. Tourmaline here is generally fine crystalline, with diverse composition, but in stark contrast to the chemistry of the tourmaline in the granite. The host rocks of the hydrothermal tourmaline represent an open chemical system where most of the fluid components originated from the country rocks, and the granite is the essential source of the magmatic boron. The individual tourmaline crystals of the veins and breccias show an oscillatory zoning, i.e., there is no definite trend in their chemical evolution.

#### **4.4 Tourmalines of the Bükk Mountains**

***Thesis 16: I have shown that the tourmaline appearing in the quartz veinlets of the red meta-andesite of the Szentistvánhegy Meta-andesite Formation represents the dravite mineral species.***

On the SE side of the Puskaaporos Hill in Miskolc-Felsőhámor, tourmaline was found in quartz veinlets of red meta-andesite. It is macroscopically grey, but greyish blue under a binocular microscope, forming small spots (usually less than 1 mm or just slightly larger) and representing the dravite mineral species.

***Thesis 17: I have shown that the tourmaline appearing in the quartz-feldspar veins of the Bagolyhegy Metarhyolite Formation represents the schorl mineral species, locally with a foititic transformation zone.***

Between Miskolc-Bükkszentlászló and Bükkszentkereszt, the black fibrous tourmaline studied in the bed of the Hideg-víz Stream, as well as the cryptocrystalline tourmaline appearing as a cementing material of a hydrothermal breccia, represent the schorl mineral species. The transformation zones along the fracture of fibrous tourmalines are poorer in Na (Na-poor schorl and foitite).

***Thesis 18: I found that the tourmaline of the Szentistvánhegy Meta-andesite Formation precipitated from a hydrothermal solution, where a part of the tourmaline components can be derived from the host igneous rock and another part from the underlying dolomite.***

The fibrous form of the blue dravite from Felsőhámor indicate rapid, unbalanced crystallization from a Na-rich fluid. The fluid itself is of mixed origin; most of its components can be derived from the host igneous rock, but its elevated Mg content relative to the country rock suggests that this component may be derived from the dolomite in the bedrock.

***Thesis 19: I found that the fibrous tourmalines of the Bagolyhegy Metarhyolite Formation were precipitated from a hydrothermal solution, where the components of tourmaline originated from the host igneous rock (metarhyolite), as in the case of cryptocrystalline tourmaline appearing as a cementing material of a hydrothermal breccia.***

The oscillation zoning of the fibrous black tourmalines in Bükkszentlászló indicates that their precipitation did not occur under equilibrium conditions and that the chemical composition of the mineralizing fluid fluctuated, primarily in terms of Fe and Mg content. Tourmaline cannot be found in the surrounding rhyolite tuff, i.e., its formation can be interpreted not as a metasomatic but as a hydrothermal process. The transformation of tourmalines along the planes of parting is related to late fluid infiltration. These late fluids were poorer in Na and Fe than those that produced the first tourmaline generation.

The tourmaline-cemented breccia of Bükkszentlászló can be considered as a hydrothermal breccia, emphasizing that the presence of closed fracture

systems created by tectonics even before the brecciation is highly probable in these quartz-feldspar rocks. Hydrofracturing caused a pressure drop in the fracture system, hence the boron-rich, hot aqueous solution suddenly became supersaturated with respect to tourmaline, which caused very rapid precipitation of the mineral. This is indicated by the extremely fine crystal size of tourmaline. The dissolved ion content of the tourmaline-forming hydrothermal fluid may have been derived from the rhyolite country rock, like during the formation of the fibrous variants discussed earlier.

#### **4.5 Tourmaline from Nagybörzsöny**

***Thesis 20: I have shown that the tourmaline in Nagybörzsöny is chemically zoned, each zone corresponds to the mineral species foitite and magnesio-foitite.***

The fibrous tourmaline crystals of Nagybörzsöny have a zoned structure; the core of the crystals is foitite, while the rim is magnesio-foitite. The chemical zoning observed on the crystals is mainly due to the Fe ↔ Mg substitution. Zoning can be caused by changes in the composition of hydrothermal solutions by descending meteoric water. The acicular habit of tourmaline crystals can also be attributed to crystal chemistry, as the high Al content and the relatively low Fe + Mg content promoted a rapid growth in the direction of the *c* axis.

***Thesis 21: I found that the formation of hydrothermal tourmaline in Nagybörzsöny does not require high pressure, contrary to the previous theory, and its chemical zoning was caused by the mixing of the hydrothermal solution and the descending meteoric water.***

Tourmaline precipitates from a hydrothermal solution with a temperature above 260 °C. The chemistry of the tourmaline formed was mainly determined by the composition of the hydrothermal solution, in this respect the composition of the host rock and the prevailing temperature and pressure conditions were only secondary. It is not necessary to assume high pressure (i.e., a closed fissure system) for the formation of tourmaline. Presumably, preformed fissures were present, through which the mixing of hydrothermal solutions and descending water took place.

## Literature cited

- Demény, A. (1987): Geochemical investigation of tourmaline grains (Kőszeg Mts.). *Földtani Közlöny*, **117**, 131–140. (in Hungarian)
- Henry, D. J. and Guidotti, C. V. (1985): Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral: An example from the staurolite-grade metapelites of NW Maine. *American Mineralogist*, **70**, 1–15.
- Lussier, A. J. (2011): *Zoning in tourmaline from granitic pegmatites & the occurrence of tetrahedrally coordinated aluminum and boron in tourmaline*. PhD Thesis, University of Manitoba, Winnipeg. 405 p.
- Selway, J. B. (1999): *Compositional evolution of tourmaline in granitic pegmatites*. PhD Thesis, University of Manitoba, Winnipeg. 363 p.
- Spránitz, T. (2017): *Petrographic study of tourmaline-rich metamorphic rocks in the Sopron area, Eastern Alps (W-Hungary)*. MSc thesis, Department of Petrology and Geochemistry, Eötvös Loránd University, Budapest. 138 p. (in Hungarian)
- Spránitz, T., Kovács, Z., Váczi, B., Török, K. and Józsa, S. (2017): Petrographic study of tourmaline-rich metamorphic rocks in the Sopron area, Eastern Alps (W-Hungary). Tourmaline 2017 International Symposium, Book of Abstracts. Skalský dvůr, Czech Republic, June 23–28, 2017, pp. 81–83.
- Spránitz, T., Józsa, S., Kovács, Z., Váczi, B. and Török, K. (2018): Magmatic and metamorphic evolution of tourmaline-rich rocks of the Sopron area, Eastern Alps (W-Hungary). *Journal of Geosciences*, **63**, 175–191.
- Sztanó, O., Bodó, K., Bartha, A. and Gál-Solymos, K. (1987–88): Electron microprobe analysis of tourmaline grains, Mecsek Mountains, Hungary. *Acta Mineralogica-Petrographica*, **29**, 27–33.

## Publications related to PhD dissertation

### *Papers in journals*

- Fehér, B. (1998-99): Hydrothermal tourmaline from Bükkszentlászló, Bükk Mts., Hungary. *Folia Historico Naturalia Musei Matraensis*, **23**, 5–15. (in Hungarian)
- Fehér, B. (2015): Tourmaline-cemented hydrothermal breccia from Miskolc-Bükkszentlászló, Bükk Mts., Hungary. *Herman Ottó Múzeum Évkönyve*, **54**, 11–23. (in Hungarian)

- Fehér, B. (2017): Foitite-magnesio-foitite from the Rózsa Hill ore mineralization, or re-investigation of the tourmaline from Nagybörzsöny, Börzsöny Mts., Hungary. *Földtani Közlöny*, **147**, 133–148. (in Hungarian)
- Fehér, B. and Zajzon, N. (2021): Tourmalines of the Velence Granite Formation and the surrounding contact slate, Velence Mountains, Hungary. *Central European Geology*, **64**, 38–58.

### ***Conference abstracts***

- Fehér, B. (2015): Reinvestigation of tourmaline from Nagybörzsöny, Börzsöny Mts., Hungary. *Acta Mineralogica-Petrographica, Abstract Series*, **9**, 15.
- Fehér, B. (2018): The first crystal-chemical data of tourmalines from the Velence Granite Formation, Velence Mts., Hungary. In: Ondrejka, M., Cempírek, J. and Bačík, P. (Eds.): *Joint 5th Central-European Mineralogical Conference and 7th Mineral Sciences in the Carpathians Conference, Book of Abstracts*. Comenius University, Bratislava, p. 22.

### ***Popular science articles***

- Fehér, B. (2014): A large tourmaline crystal from the Sopron Mountains. *Geoda*, **24/3**, 35–37. (in Hungarian)
- Fehér, B. (2020a): Mineral of the Year 2020, the tourmaline. In: Fehér, B. (Ed.): *38<sup>th</sup> Miskolc International Mineral Show*. Miskolci Egyetem, Miskolc, pp. 5–19. (in Hungarian)
- Fehér, B. (2020b): Tourmalines of Hungary. *Geoda*, **30/2**, 35–46. (in Hungarian)