

Sárospatakit (Hidrotermális illit-montmorillonit) kémiai és szerkezeti sajátosságai

Dr. Nemezc Ernő — dr. Varju Gyula

(6 ábrával, 4 táblázzal)

Összefoglalás: Abból kiindulva, hogy Hower és Mowatt részletes vizsgálatot végzett az üledékes eredetű illit/montmorillonitok kristálykémiaja körében és arra a következtetésre jutott, hogy a közberétegzett illit ásványok olyan izomorf sorozatot alkotnak, melyek szélső tagja valódi muszkovit nem lehet, célszerűnek látszott e vizsgálatok kiterjesztése hidrotermális eredetű ásványokra is. A probléma áttekintésére igen alkalmasnak bizonyult a sárospatakit ásvány, melynek tisztá mintáiról röntgen, kémiai, termikus vizsgálatokat készítettünk. Ezek megerősítették a sárospatakit közberétegzett illit/montmorillonit jellegét, de kimutatták, hogy Hower és Mowatt következtetései nem tarthatók fenn és a hidrotermális illit/montmorillonitok összetétele éppen abba a tartományba esik, mely megteremti a kapcsolatot a dioktaéderes csillámok és üledékes illit/montmorillonitok között. E kérdésnek nagy jelentősége van az üledékes illit ásványainak földtani megítélésében is.

Bevezetés

Az illit ásvány kémiai és szerkezeti sajátossága, egyike az agyagásványtani irodalom legtöbbet tárgyalt kérdéseinek. Grim (1953) eredeti definíciója szerint az illit nem duzzadó 2 : 1 agyagásvány, de éppen ez a sajátosság a későbbi vizsgálatok tükrében úgy látszott nem tartozik az illit tulajdonságaihoz. A sok ezer lelőhelyről megvizsgált illit ásványról inkább az a kép alakult ki, hogy ez az ásvány mindig tartalmaz több-kevesebb expandáló réteget és kétséges volt, hogy a természetben egyáltalán van-e a Grim definíciónak szigorúan megfelelő illit ásvány.

Az utóbbi években azonban sikerült néhány kétségtelenül nem duzzadó 2 : 1 hidrocillámot találni (pl. Beavers Bend, Marblehead stb.), melyek tehát pontosan eleget tesznek a Grim-féle definíciónak s így az illit elnevezést valóban ezeknek az ásványoknak jelölésére lehet és kell fenntartani. Az irodalomban általában illitnek nevezett ásványok túlnyomó része azonban illit/montmorillonit közberétegzett ásvány s ez a körülmény szerkezeti felépítés és genetika szempontjából egyaránt figyelmet érdemel.

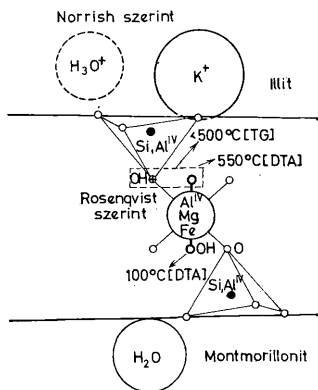
A hidrotermális illit/montmorillonitok ilyen irányú vizsgálatát különösen időszerűvé teszi, hogy Hower és Mowatt (1966), és Hower (1967) szerzőktől kiválon munká jelent meg e tárgykörben, akik 21 üledékes kőzetből származó illit/montmorillonit ásványt főleg kémiai összetétel szempontjából igen részletesen megvizsgáltak. Ennek során arra a figyelemreméltó következtetésre jutottak, hogy a teljes mértékben duzzadó montmorillonittól, a vál-

tozó arányú illit/montmorillonit közberétegzett ásványon keresztül a tiszta illitig, folyamatos ásványsor létezik, melynek illitrétegei, illetőleg a tiszta illit ásvány, kémiailag különbözik a muszkovittól és abból hidratációval nem származtatható le.

E megállapítás ismeretében érdekesnek ígérkezett hidrotermális eredetű — tehát nagyobb hőmérsékleten és nyomáson keletkezett — illit/montmorillonitok vizsgálata, amelyekre legalkalmasabbnak a Füzérradványról származó „sáropatakit” ásvány bizonyult. Ez a lelőhely az illit klasszikus előfordulásának számít Európában, mivel — Matyasovszky — Zsolnay L. itt találta meg elsőül, az amerikai illitokkal egyidőben, a Maegdefrau és Hofmann (1937) által vizsgált „csillámszerű agyagásványt”* s melyet később, feltételezhetően külső rétegeinek expandáló jellege miatt, Sedleckij (1940) „Sáropatakitnak” nevezett, míg Grim és Bradley (1948) illit/montmorillonit közberétegzett ásványnak minősítette.

Az illit-szerkezet problémája

A csillámhoz hasonló, de ahhoz képest nagyobb víztartalmú ásványok jelölésére a hidrocillám elnevezést Galpin (1912) vezette be. Hendricks és Alexander (1939) a hidrocillámoknak $[\text{Si}_3 \text{Al O}_{10} (\text{OH})_2 \text{Al}_2] \text{K} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ általános képletet tulajdonított. Ez a felfogás azonban tarthatatlan, mert olyan csillám ásványt, amely változatlan K-tartalom mellett vízmolekulákat is tartalmaz rétegkomplexumai között, nem ismerünk. Az elemzési adatok szerint a víztartalom növekedése mindig a K-tartalom csökkenésével jár, s ez Ganguly (1951), és Brown és Norrish (1952) szerzőknek annak feltételezésére indította, hogy a hidrocillámok a valódi csillámok K-ionjainak H_3O^+ ionokkal való helyettesítése útján keletkeznek.



1. ábra. A 2 : 1 rétegkomplexum illit- és montmorillonit oldala

Fig. 1. The illit and montmorillonite side of the 2 : 1 unit of illite/montmorillonite minerals

*Maegdefrau és Hofmann nem nevezte el az ásványt, hanem „Glimmer von Sáropatak”-ként jelölte.

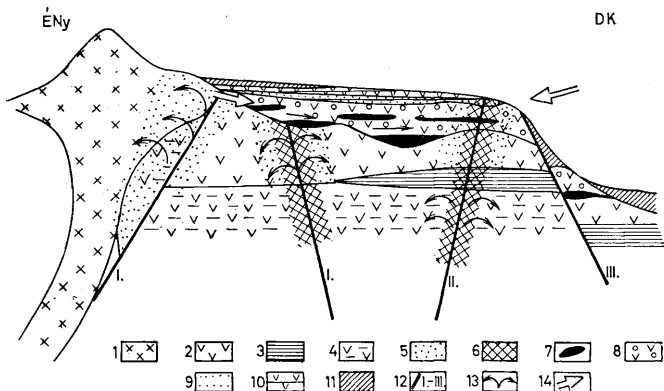
E felfogás szerint a hidrocillámok általános képlete $[(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4(Al, Ti, Mg, Fe)_4](Ca, Na, K, H_2O)_2$. Rosenqvist (1962) azonban kimutatta, hogy hidroxonium-ion nem fordul elő a szerkezetben s helyette a töltés kiegyenlítését az SiO_4 tetraéder csúcsoxigénjéhez belépő proton biztosítja (1. ábra).

További széleskörű vizsgálatok kimutatták, hogy az illitnek tekintett ásványok túlnyomó része voltaképpen nem is homogén, hanem közberétegzett illit/montmorillonit ásvány, amelyben a rétegszekvencia a ritka szabályostól (rectorit, allevardit) eltérve, többnyire véletlenszerű. Nehézség merült fel a tekintetben is, hogy a 10 Å-ös nem duzzadó és 17 Å-ös (etilénglikol) duzzadó rétegek—röntgenszerkezeti szempontból viszonylag könnyen értelmezhető—közberétegzettsége miképpen fogható fel a kémiai összetétel oldaláról tekintve, minthogy ennek eleve meg kell határozni a réteg kis (montmorillonit) vagy nagy (illit) szabad töltését (jellegét). Hower (1967) arra a felfogásra hajlik, hogy a 2 : 1 egységek összetétel szempontjából homogének (az oktaéder rétegre centráltak). Szerzők (1967) azonban más vonatkozású tanulmányaik alapján az expandáló és rögzített réteggökök fellépését a 2 : 1 egységek kémiai felépítésének az oktaéder rétegre vonatkoztatott aszimmetrikus jellegével magyarázzák.

A sáropatakit képződésének földtani viszonyai

A sáropatakit eredeti származási helye a Tokaji-hegység északi részében fekvő Füzérradvány község közelében jelenleg is működő agyag-(illit) bánya. A telep keletkezése és szerkezete meglehetősen bonyolult mivel a hidrotermálisan képződött illitnek egykori felszín mélyedéseiben történt beiszapolódása útján keletkezett s mely üledékes telepet később magát is hidrotermális hatások érték.

Az agyagásványok képződésének kiindulási kőzete K-dús (7–12% K_2O) riolit és főleg riolit piroklasztikum, mely a tor-



2. ábra. A füzérradványi illit bánya elvi szelvénye. Jelmagyarázat: 1. Riolit, 2. Riolituffa, 3. Agyag, 4. Riolituffit, 5. Elsődleges hidrotermális agyagásványosodás, 6. Hidrotermális kovásodás, 7. Másodlagos (áthalmozott) agyagásványosodás, 8. Áthalmozott piroklasztikum, 9. Homokkő, 10. Palás limnopenit, 11. Nyirok, 12. Törés-vető, 13. A hidrotermális hatás iránya, 14. Anyagáthalmozás iránya

Fig. 2. Theoretical profile through the illite deposit of Füzérradvány. Legend: 1. Rhyolite, 2. Rhyolittuff, 3. Clay, 4. Rhyolittuffite, 5. Primary hydrothermal alteration, 6. Hydrothermal silification, 7. Sedimentary deposit of illite, 8. Secondary pyroclastics, 9. Sandstone, 10. Linnopelite, 11. Soil, 12. Fault, 13. Direction of hydrothermal activity, 14. Direction of material transport by erosion

tonai és szarmata vulkanizmus során helyenként 1000 m-t is megközelítő vastagságban halmozódott fel. A középsőszarmatában jelentős posztvulkánikus hidrotermális hatás érte a vulkáni képződményeket, melynek során a forróvíz, a nagyfokú tektonikai mozgások miatt, sűrű és kiterjedt hasadékrendszerrel használható felhatolásra s így nagy kiterjedésű (regionális) agyag-ásványképződést idézett elő. Ennek termékeit ma is megtaláljuk in situ, de a szarmata végén bekövetkezett erős lepusztulás miatt főleg másodlagos helyeken. A füzérradványi illitbánya környékén a lepusztulás térszíne a szarmata tufaösszlet legelső horzsakő-lapillis riolituffájában alakult ki, melyre vulkáni törmelék, agyag, homokkő és limnokvarcit halmozódott fel.

Magában az áthalmazott anyagban, melynek jelentős része a bányában illitből áll, sok eredeti hidrotermális agyagásványosodásról tanuskodó riolit-törmelék is találunk. De magát a telep fekvőjét alkotó horzsaköves riolituffát is érte hidrotermális hatás, éppen úgy mint a másodlagosan felhalmozódott illitlepetet is (2. ábra). Erre utal a vajatokban feltárt agyagrégek helyenkénti átkovásodása, a törésmenti kovasavas átítatódás és a telep felső részén kiterjedt limnikus kovasav kiválás. Ez az újabb hidrotermális hatás a riolituffa-zárványokat is teljesen elbontotta s erekben-fészkekben hintve sokféle adular-képződésre is vezetett.

E rövid áttekintésből is kitűnik, hogy a füzérradványi illitbánya illit/montmorillonit ásványa (sárosspatakit) hidrotermális, tehát a felszíni viszonyokhoz képest nagyobb hőmérsékleten és nyomáson képződött 2:1 típusú agyagásvány.

Ásványtani vizsgálatok

Minták származása és előkészítése. Bár vizsgálataink céljára illit-ásványmintát több helyről gyűjtöttünk, részletesen csupán a füzérradványi illitbányából származó, sárosspatakittel foglalkoztunk (I. táblázat). Monomineralikus termék elérése céljából a kőzetmintát durva porítás és desztillált vízben történt feláztatás után, nyíró-dezaggregálással bontottuk

Szupercentrifugálással tisztított minták származása

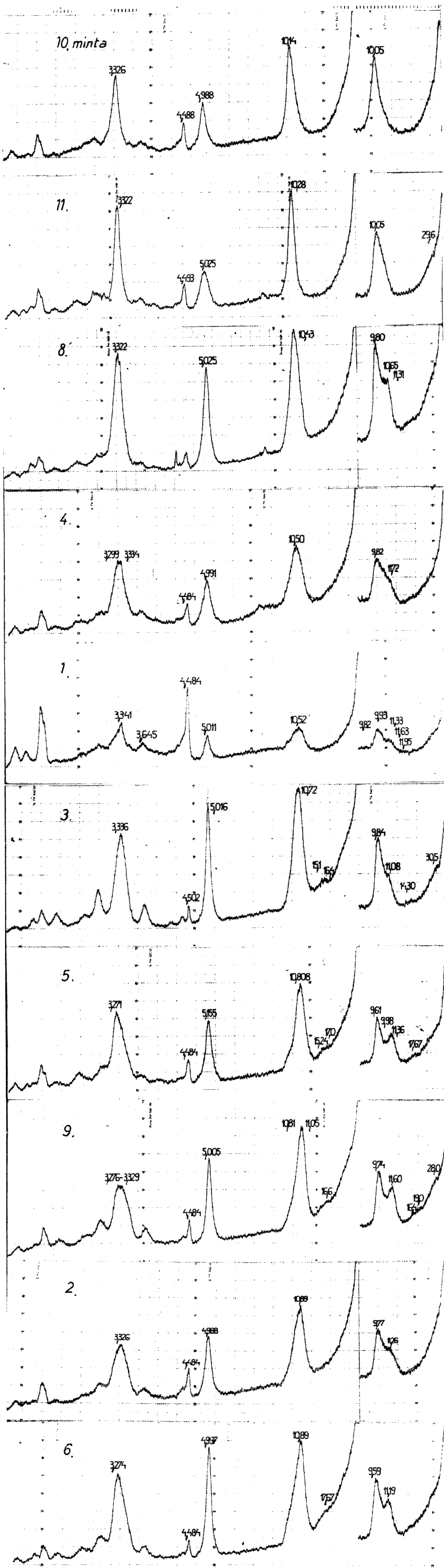
Origin and designation of samples purified by means of centrifuging

I. táblázat — Table I.

Sorszám No.	a minta laboratóriumi jele symbol of samples	a minta eredete origin of samples
1.	1090 6 (3) I. ^o	Füzérradvány, illit bánya, fővágat
2.	1090 6 (3) II.—III.	Ua.
3.	1093 6 (3) II.—III.	Füzérradvány, 11. fúrás
4.	1122 A 6 (3) II.	Füzérradvány, 24. fúrás
5.	1122 B 6 (3) II.	Ua.
6.	1125 10 (3) II.—III.	Füzérradvány, illit bánya
7.	1132 7 (1 $\frac{1}{2}$) tf. HCl	Ua.
8.	1178 10 (3) tf.	Ua.
9.	1131 10 (3) III.	Ua.
10.	1089 4 (3) tf.	Füzérradvány, 14. fúrás
11.	1133 10 (3) tf.	Füzérradvány, illit bánya

* A laboratóriumi jelzésben az első négyjegyű szám a mintaszámot; a zárójelen kívüli szám a centrifuga forgási sebesség-fokozatát, a zárójelen levő szám az átfolyási sebességet [pl. (3) = 0.5 l/3, etc] a római szám pedig a centrifuga reaktor frakcióit jelenti

In the symbols the first is the number of samples. The number before the bracket is the speed of revolution of the centrifuge. The number in bracket is flown liquid quantity through the centrifuge. I.—III. are fractions of the suspension.



3. ábra. Sárospatakitó diffraktométeres felvétele eredeti állapotban (bal) és etilén-glikol kezelé után (jobb)
 Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Sárospatakitó specimens. Left: untreated; right: treated with ethylene glycole

fel elemi szemcséire, majd szupercentrifugálással különféle szemnagyságú frakciókra választottuk szét. További vizsgálatra kizárólag a röntgenfelvétel alapján szennyezésmentesnek bizonyult frakciókat használtunk fel.

Vizsgálatok. A tiszta mintából, 15 alkotóra vonatkozó, szokásos kémiai elemzést készítettünk (II. táblázat). A röntgendiffraktométeres felvételek CuK_α sugárral, 1^0 min^{-1} goniométer sebességgel, 16-os alószórással és 4 sec időállalóval készültek (3. ábra). Termoanalitikai vizsgálatot derivatográfál végeztünk (4. ábra) és több mintát elektronmikroszkópban is tanulmányoztunk.

A sárospatakitok kémiai összetétele
Chemical composition of Sárospatakites

II. táblázat — Table II

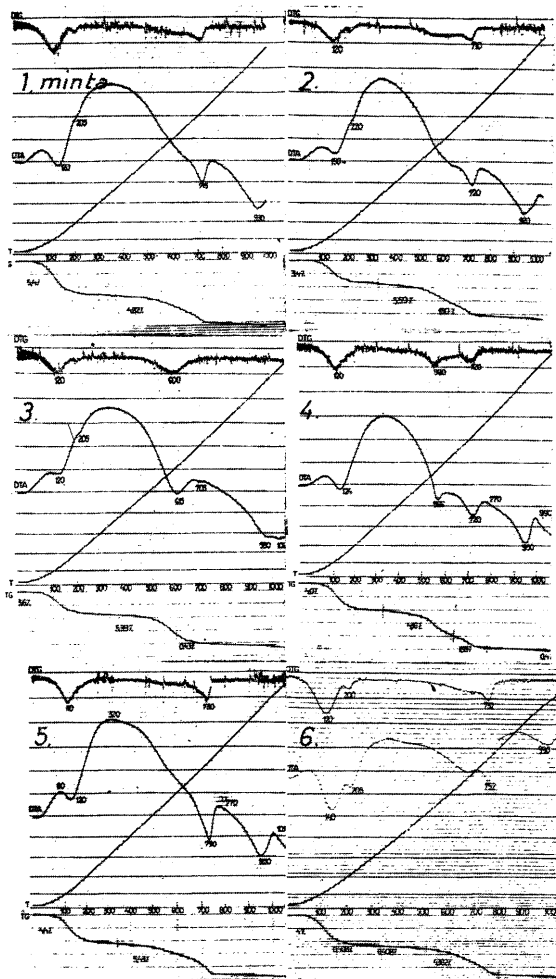
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO_2	51,04	50,55	51,26	51,64	51,60	51,52	50,66	49,16	54,25	50,25	49,69
TiO_2	ny	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,32	0,00
Al_2O_3	27,07	28,44	30,05	27,97	28,15	25,98	29,74	28,81	25,60	25,29	27,74
Fe_2O_3	0,07	0,25	0,08	0,25	0,10	0,00	0,06	0,16	0,21	1,61	0,20
FeO	0,08	0,08	0,11	0,12	0,11	0,05	0,00	0,09	0,05	0,92	0,10
MnO	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02	0,02	0,00	—	—	—
MgO	3,40	2,78	1,50	2,39	2,48	2,79	2,18	2,10	—	—	—
CaO	1,01	0,89	0,10	0,63	0,87	1,15	0,77	0,63	1,02	1,38	1,59
Na_2O	0,04	0,06	0,05	0,04	0,02	0,04	0,08	0,19	0,07	0,26	0,20
K_2O	7,35	7,96	8,80	7,00	7,83	7,75	7,83	8,60	7,86	7,08	8,88
H_2O^-	3,74	2,90	2,38	2,58	2,45	4,64	2,48	3,82	2,87	2,43	1,66
H_2O^+	5,71	6,07	5,32	6,83	6,06	5,88	6,36	5,92	5,84	6,88	7,34
P_2O_5	0,03	0,03	0,03	0,06	0,00	0,02	0,01	0,03	0,01	0,05	0,01
CO_2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SO_2	0,00	ny	ny	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	ny	0,00	1,17
Összesen	99,54	100,01	99,68	99,67	99,73	99,64	100,07	99,51	99,64	99,73	99,63

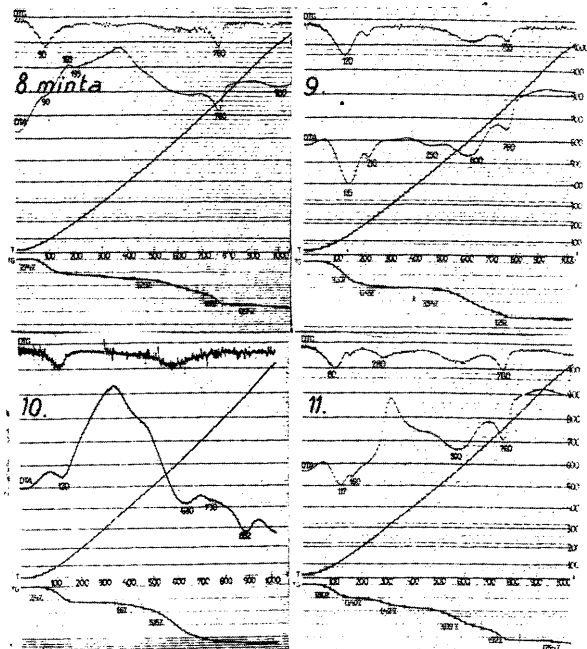
Vizsgálati eredmények diszkussziója

A röntgenfelvételek (001) reflexióinak helyzete és ennek megváltozása etilénlikólos kezelés hatására azt bizonyítja, hogy a vizsgált ásványok kivétel nélkül tartalmaznak közberétegzett expandáló rétegeket. Ezek Hendriks—Teller képlettel számított aránya a 10. és 11. mintában 10% alatti, a többiben 17—26% között változik (III. táblázat). A diffrakciós kép alapján nem lehet megerősíteni azt a sárospatakittal kapcsolatos közkeletű felfogást, hogy az expandáló rétegek az ásványszemcse külső részére korlátozódnak, tehát mintegy szegregációs halmazt alkotnának. A röntgendiagram az ásvány egész térfogatában fellépő véletlenszerű közberétegzésnek felel meg, vagyis a sárospatakit szerkezetileg megegyezik a szabálytalanul közberétegzett illit/montmorillonit ásványok közismert típusával.

A minták termikus viselkedése igen változatos és nem egyöntetű (4. ábra, 4. táblázat). A DTA görbék többnyire együtt tartalmazzák az illit (550—570 °C) és montmorillonit (120—140, 205—220, 705—750 °C) jellemző csúcsait és igen gyakran megjelenik a degradált montmorillonit 600—640 °C közötti csúcsa is. Sok esetben észleltünk 905—950 °C-on is endoterm csúcsot, amely tiszta csillámnak felelhet meg, más csúcsok (450, 460, 980, 1020 °C) helyzetét viszont nem tudtuk értelmezni.

A TG görbék szintén változó vízvesztésről tanúskodnak. A minták egy része 1-2 lépésben adja le összes vizét, más minták esetében pedig 5 jól definiált lépcső is kialakul.





4. ábra. Sárospatakitok DTG, DTA és TG felvételei
 Fig. 4. DTG, DTA, TG curves of Sárospatakit specimens

Általában érvényes, hogy a termikus görbék jellegzetességei nem hozhatók egyértelmű összefüggésbe az ionszámok vagy töltések alakulásával. Egyetlen összefüggés abban nyilatkozik meg, hogy a K ionszám csökkenésével arányosan alacsonyabb hőmérsékleten kezdődik meg a szerkezet TG úton észlelhető hőbomlása is. A szorosabb összefüggések hiánya arra vezethető vissza, hogy a különféle szerkezeti helyzetű O—H kötések felszakadását a töltéeloszlások igen bonyolult módon befolyásolják. Mégis az a körülmény, hogy éles lépcsőzetesség mutatkozik meg, arra vall, hogy a szerkezetben jól definiált s egymástól eltérő energiájú H-kötések léteznek.

A k é m i a i e l e m z é s kristályszerkezeti szempontból történő mérlegelése során mintáinkat homogén ásványként kezeltük, vagyis nem voltunk tekintettel arra, hogy az illit és montmorillonit rétegek összetétele különbözik egymástól. Ilyen módon $O_{20}(OH)_4$ anion mennyiségre vonatkoztatott, mint-

Sárosspatakítók szerkezeti képlete. Ion-ekvivalensek²²
Calculation of ionequivalents per 22 oxygens of Sárosspatakites

	Tetraédéres		O k t a é d é r e s						szabad töltés
	Si	Al és töltés	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mn	Mg	poz. betölt.	
1.	7,021	0,97	3,408	0,007	0,009	—	0,557	3,981	0,623
2.	6,910	1,090	3,490	0,029	0,009	—	0,428	3,956	0,569
3.	6,902	1,098	3,669	0,007	0,013	—	0,241	3,930	0,464
4.	7,051	0,949	3,549	0,026	0,013	0,001	0,390	3,979	0,467
5.	7,005	0,995	3,506	0,010	0,012	0,002	0,402	3,932	0,620
6.	7,143	0,851	3,390	—	0,006	0,002	0,462	3,860	0,890
7.	6,872	1,128	3,617	0,006	—	0,002	0,351	3,976	0,425
8.	6,830	1,170	3,545	0,017	0,012	—	0,348	3,922	0,684
9.	7,340	0,660	3,413	0,021	0,005	—	0,328	3,767	1,032
10.	7,002	0,998	3,153	0,168	0,107	—	0,540	3,960	0,743
11.	6,943	1,057	3,508	0,020	0,011	—	0,123	3,662	1,159
Átlag	7,000	1,000	3,477	0,028	0,018		0,380		0,699
Hower adatainak átlaga	7,288	0,712	3,140	0,282	0,094		0,592		0,656

egy „átlagos” szerkezeti kémiai képletet számítottunk ki (III. táblázat), a szokásos módon állapítva meg az ionekvivalens értékeket. Eljárásunk kifogásolható ugyan, de jobbal nem helyettesíthető, mivel az ionok bármilyen felosztása a változó összetételű kétféle réteg között, csupán kísérleti úton igazolhatatlan

Sárosspatakítók röntgenadatai és
X-ray and thermoanalytical

mintaszáma	reflexiók intenzitása				a/b	a/c	a/d	d _{hkl} (Å)			
	001	002	020	003				a	b	c	d
	a	b	c	d							
1	12,2	6,04	11,4	15,9	2,01	1,07	0,76	10,70	5,01	4,484	3,344
2	38,3	17,9	3,8	37,4	2,13	10,0	1,02	10,89	4,99	4,484	3,321
3	58,7	33,5	3	52	1,75	19,5	1,12				
4	42,2	19,9	3,8	44,4	2,12	11,1	0,95	10,50	4,99	4,484	3,317
5	48,5	25,5	4,2	47	1,90	11,5	1,03	10,81	5,01	4,479	3,271
6											
7	61,0	36,8	3,1	61,7	1,65	19,6	0,98	10,43	5,02	4,488	3,322
8										4,462	
9	48,6	26,3	3,3	48,5	1,84	14,7	1,00	10,91	5,00	4,484	3,302
10											
11	36,9	16,3	3,7	37	2,26	9,97	0,99	10,28	5,00	4,479	3,326

feltevésen nyugodna. Kiszámítottuk ugyan az illit rétegek K-ekvivalenseit az expandáló rétegek arányának figyelembevételével és azzal a feltételezéssel, hogy az összes K-ion az illitben van, azonban e számértékek csak a feltételezés ismeretlen érvényességi körén belül tükrözik az illit valódi K-tartalmát.

Fontos megállapítást tehetünk a sárosspatakítók kémiájára vonatkozólag, ha azt Yoder és Eugster (1955) felfogása szerint szeladonit-pirofillit-muszkovit háromszögben ábrázoljuk (5. ábra). Ennek során feltesszük, hogy valamennyi Si-t helyettesítő Al^{IV} a muszkovitban, a Mg^{VI}, Fe³⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ pedig a szeladonitban van, míg a maradék összetételt pirofillitnek tekintjük. Mintáink eloszlása a háromszögben, mint látható, jelentősen különbözik

oxigénre számítva, koordinációs populáció és töltésviszonyok
Octahedral and tetrahedral population and lattice charge

III. táblázat—Table III.

i n a k t í v					$\Delta \pm$ tölt.	illit réteg K-tart.	Exp. réteg %	H_2O^+ (Tg)
K	Ca	Na	poz. betölt.	+ sz. t.				
1,289	0,148	0,009	1,446	1,594	-0,008	1,674	23	4,82
1,388	0,130	0,016	1,534	1,664	+0,005	1,779	22	7,09
1,511	0,018	0,013	1,542	1,560	-0,002	1,912	21	5,82
1,218	0,092	0,009	1,319	1,411	-0,005	1,645	26	6,11
1,354	0,175	0,002	1,531	1,706	+0,091	1,758	23	5,43
1,370	0,171	0,009	1,150	1,721	-0,020	1,756	22	4,79
1,352	0,111	0,017	1,480	1,591	+0,038			6,36
1,522	0,093	0,051	1,666	1,759	-0,095	1,833	17	5,17
1,355	0,146	0,017	1,518	1,664	-0,028	1,803	25	4,79
1,263	0,206	0,068	1,477	1,743	+0,011	1,329	10	6,75
1,582	0,282	0,053	1,957	2,199	+0,033	1,665	10	6,43
1,383				1,701				
1,224				1,362				

H o w e r és M o w a t t (1966) mintáitól éspedig olymódon, hogy átmeneti helyzetben vannak az üledékes illit/montmorillonitok és a tri-tetrasziliciumos dioktaederes csillámok között. E helyzetnek megfelelően általában kicsi az expandáló rétegek aránya, sőt nagyjából az a Howeri megállapítás is érvényes,

DTA csúshőmérsékletei
data of Sárospatakites

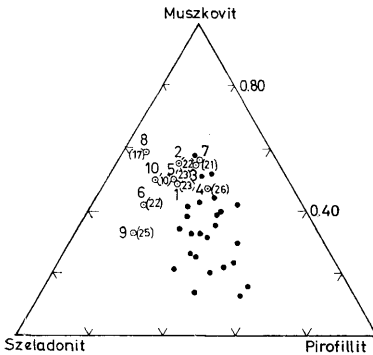
IV. táblázat—Table IV

b periódus	$3-d_{003}$	DTA							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
		csúcs ($^{\circ}C$)							
8,968	10,023	120	205	550		715	930		
8,968	9,780	140	220	560	630	720	935		
	10,008	120	205		615	705		980	1020
8,968	10,002	130		570		720	950		
8,958	9,813	120		560		730	950		
	9,822	115	205			730	945		
8,976	9,966								
8,924									
		120		460	600	750			
8,968	9,987	130	210	450	600	760			
		120			640		905		
8,958	9,978	117		560		760			

hogy minél közelebb van a minta helye a muszkovit-szeladonit vonalhoz, annál kevesebb expandáló réteget tartalmaz. Az a következtetése azonban, hogy az illit/montmorillonitok körülírt és a muszkovit-szeladonittól távolesó helyzetük arra mutat, hogy illit rétegei elvileg különböznek a muszkovitétól s így abból degradáció útján nem származtathatók, nem állja meg a helyét. Ha ugyanis állítása érvényesnek tűnik is az üledékes illit/montmorillonitokra nézve, a hid-rotermális eredetű ásványok összetétele viszont éppen abba a tartományba esik, mely megteremti a kapcsolatot az általa leírt ásványok és a dioktaedre-csillámok között.

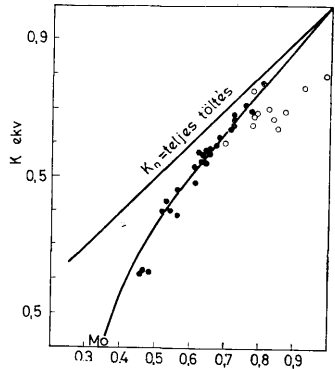
Ugyancsak különálló helyzetet foglalnak el a sárospatakitok a $K_{ekv} \Sigma_{töltés}$

diagramban is (6. ábra) s nem tesznek eleget annak a Hower által előadott feltételezésnek, hogy a K pozíciók és az expandáló rétegek száma között közvetlen és az illit/montmorillonit széles tartományára érvényes fordított arányosság áll fenn.



5. ábra. Sárospatakites összetételének ábrázolása a pirofillit-muszkovit-szeladonit koncentrációs háromszögben ○ Sárospatakit, ● Hower és Mowatt (1966) üledékes illit/montmorillonitra vonatkozó adatai. Zárójelbe tett számok az expandáló rétegek számalékarányát jelentik

Fig. 5. Distribution of Sárospatakites in the composition triangle pyrophyllite-muscovite-celadonite ○ this paper ● Hower and Mowatt (1966)



6. ábra. Összefüggés a K_{ekv} és összes töltés között. ○ jelen dolgozat adatai, ● Hower és Mowatt adatai

Fig. 6. The relationship between fixed interlayer potassium, K_{ekv} and charge in Sárospatakites. ○ this paper, ● Hower and Mowatt

Következtetések

1. Az általunk vizsgált sárospatakites (illit/montmorillonitok) kémiai összetétele részben közel áll az üledékes hasonló ásványokéhoz és azt a jellegzeteséget mutatják, hogy megteremtik a kapcsolatot ez utóbbiak és a dioktaéderes csillámok között.

2. Ebből következik, hogy az illit/montmorillonit ásványok illit komponensének pozícióbetöltése és töltéseloszlása valamint a muszkovité között folyamatos átmenetek léteznek.

3. E sorozatban az üledékes és hidrotermális eredetű illit/montmorillonitok különálló mezőt foglalnak el, annak megfelelően hogy a nagyobb képződési hőmérséklet inkább kedvez a muszkovitéhoz közeleső töltéseloszlásnak és rendezettebb szerkezetnek.

4. Legfontosabb eltérés az üledékes és hidrotermális illit/montmorillonit között abban áll, hogy az utóbbiak átlagosan több Al^{IV} és Al^{VI} -ot tartalmaznak, míg az üledékesekben a Mg- és főleg Fe^{3+} -tartalom nagyobb. Ily módon mind a tetraéderes mind az oktaéderes kötegben nagyobb a töltés a hidrotermális ásványokban s vele a kompenzáló K-ion mennyisége a rétegekői térben.

5. A nagyobb töltés hozza magával, hogy a hidrotermális illit/montmorillonitok expandáló rétegeinek aránya kisebb mint az üledékeseké. Utóbbiban 60% duzzadó réteg sem ritkaság, a hidrotermálisokban viszont maximálisan 25–27%-ot észleltünk.

6. A képződési folyamatot valószínűleg itt is a K koncentráció (p_H) irányítja. Nagyobb p_H -nál illit rétegek keletkeznek, de ha ez csökken, az Al^{IV}/Al^V koordináció váltás miatt csökken a tetraéderez rétegekben helyettesítő Al, s duzzadó réteg települ közbe. Ebből is kitűnik, hogy a hidrotermális illitek képződése feltételezi a hosszú időn át állandó és speciális koncentráció viszonyok fennállását s ha ez változik, rögtön megjelenik a közberetégzés. Ez a magyarázata annak, hogy a tiszta illit rendkívül ritka ásvány.

Irodalom — References

- Brown, G., Norrish, K. (1952): Hydrous micas. *Miner. Mag.* 29. 929–932. — Galpin, S. L. (1912) Studies of flint clays and their associates. *Trans. Amer. Ceram. Soc.* 14. 301–346. — Ganguly, A. K. (1951): Hydration of exchangeable cations in silicate minerals. *Soil. Sci.* 71. 239–244. — Grim, R. E. et Bradley, W. F. (1948): The illite clay minerals. *Internat. Geol. Cong. Vol. Abstracts.* London 127–128. — Hendrick, S. B. et Alexander, L. T. (1939): Minerals present in soil colloids I. *Soil. Sci.* 48. 257–268. — Hower, J. (1967): Order of mixed-layering in illite/montmorillonites. *Proc. of Clays and Clay Minerals*, 15. Conf. Pittsburgh, Penn. 63–74. — Hower, J. et Mowatt, T. C. (1966): The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonites. *The Amer. Min.* 41. 825–854. — Maegdefrau, E. von, et Hofmann, U. (1937): Glimmerartige Mineralien als Tonsubstanzen. *Zeits. Krist.* 98. 32–33. — Nemecz, E. et Varju, Gy. (1967): Varieties of expanding (2 : 1) Clay minerals and their origin. *Acta. Geol. Acad. Sci. Hung.* 11. 325–346. — Sedleckij, I. D. (1940): *Compt. Rendu (Doklady) Acad. Sci. URSS.* 26. 242. — Yoder, H. S. et Eugster, H. P. (1955): Synthetic and natural muscovites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 8. 225–280.

Chemical and structural investigation of Sárospatakites (Illite/montmorillonite)

Dr. E. Nemecz—dr. Gy. Varju

In the course of their studies Hower and Mowatt (1966) arrived to the conclusion that the crystal chemistry of illite/montmorillonite of sedimentary origin considerably differs from that of dioctahedral micas. Based, on this determination extension of these investigations proved to be rather promising as far as illites/montmorillonites of hydrothermal origin were concerned. The Sárospatakite mineral which was studied by Maegdefrau and Hofmann (1936) after Zsolnay, M. L. who was the first in Europe to recognize in it clay mineral (illite) similar to mica, and which lent itself very well for the investigation of this question. On account of its partially expanding characteristics, Sedleckij (1940) named it "Sárospatakite".

Sárospatakite occurs in a mine having been opened up near Füzérradvány situated in the North-Hungarian Tokaj mountains and is mostly encountered in snow-white masses of considerable quantities. Geologic investigations have shown that it was formed by hydrothermal alteration of rhyolite and rhyolite tuff in a potassium-rich environment. Later on the clay reagglomerated and was accumulated in the present deposit where it was influenced by some later hydrothermal effect. Thus its origin may be traced back doubtlessly to hydrothermal alteration.

After crushing we prepared suspensions from the rocks originating from the mines, and by means of supercentrifuging such fractions were separated which were completely free of contamination. X-ray patterns (Fig. 3) showed exclusively interstratified illite/montmorillonite mineral. From these samples chemical analyses, x-ray diffractograms, thermal analyses, electro-microscopic graphs were made. Analysis data (Table II) were calculated into ion equivalents (Table III.) and the characteristic x-ray and DTA peak values were also shown on a table (Table IV).

From our investigation results we concluded:

The Sárospatakites (illites/montmorillonites) namely their chemical composition is very similar to the sedimentary illite/montmorillonite and their characteristic feature

lies in the fact, that they create a connection between the latter ones and the dioctahedral inicas.

From the above it follows that as regards the ion and charge distribution in the lattice there is a continuous transition between the illite components of the illite/montmorillonite and the muscovites.

In this series sedimentary illites/montmorillonites of hydrothermal origin occupy a separate field according to the fact that the higher temperature of formation is more favourable to the charge distribution of muscovites and presents a more ordered structure.

The higher charge effects the rate of expanding layers of hydrothermal illite/montmorillonite which is smaller than that of the sedimentary ones. In the latter ones the rate of expanding layers of 60% is rather frequent; in that of a hydrothermal origin we have found 25–27% at the maximum.

Formation processes are probably controlled by potassium concentration and p_H . At a higher p_H illite layers are formed, however, if these decrease the substituting Al^{IV} ion quantities in the tetrahedral layers are dropping in consequence of the Al^{IV}/Al^{VI} coordination changes, and thus an expanding layer is interstratifying. This fact also goes to prove that the formation of hydrothermal illites supposes a constancy of special concentration circumstances prevailing for a long time, and if this undergoes a change, interstratification takes place immediately. This may serve as an explanation why pure illite — *sensu stricto* — is very rare.