

# Ritkaföldfémek magyarországi földtani képződményekben

Szerkesztette: Szakáll Sándor

Miskolc, 2014

## CriticEl Monográfia sorozat 5.

Sorozatszerkesztő: Földessy János

## Ritkaföldfémek magyarországi földtani képződményekben

Szerkesztette: Szakáll Sándor

Szerzők: Baksa Csaba, Csőke Barnabás, Duber Nikolett, Fehér Béla, Földessy János, Gál Péter, Gombkötő Imre, Gyalog László, Horváth Attila, Horváth Réka, Jáger Viktor, Kaliczné Papp Krisztina, Kristály Ferenc, Mádai Viktor, Márkus Izabella, Móricz Ferenc, Nagy Sándor, Németh Norbert, Papp Zoltán, Szabó Csaba, Szakáll Sándor, Szebényi Géza, Török Kálmán, Vigh Tamás, Zajzon Norbert Lektorálta: Falus György

A monográfia a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV -2012-0005 jelű projekt részeként, a Miskolci Egyetem stratégiai kutatási területén működő Fenntartható Természeti Erőforrás Gazdálkodás Kiválósági Központ tevékenységének részeként az Új Széchenyi Terv keretében az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.



Címlapfotó: Kalcioancilit-(Ce) áloktaéderes kristálya nátroliton. Hosszúhetény, Köves-tető. Képszélesség 1 mm. Herman Ottó Múzeum gyűjteménye. Fotó: Tóth László

A kötet a Magyar Bányászati és Földtani Hivatal és a Magyar Földtani és Geofizikai Intézet együttműködésével készült.

Kiadó: Milagrossa Kft., Miskolc E-mail: info@milagrossa.hu A kiadásért felelős: Körtvélyesi Erzsébet © Minden jog fenntartva! A kiadó írásbeli engedélye nélkül tilos e kiadványt részben, vagy egészben sokszorosítani, vagy más módon rögzíteni és hasznosítani. ISSN: 2064-3195 ISBN: 978-615-80073-0-6

# Tartalom

Bevezetés (SZAKÁLL SÁNDOR)         Magyarország ritkaföldfém-potenciálja – kutatások a Magyar Földtani         és Geofizikai Intézetben (Török KALMÁN)         Ritkaföldfémek a recski érces komplexum földtani környezetében         (Foldessy JANOS, Szebényi Géza)         A mecseki fonolit ritkaföldfém-tartalma és ásványi hordozói         (SZARÁLL SANDOR, JAGER VIKTOR, FEHÉR BÉLA, ZAJZON NORBERT)         A mecseki fonolit ritkaföldfém-tartalma és ásványi hordozói         (SZARÁLL SANDOR, JAGER VIKTOR, FEHÉR BÉLA, ZAJZON NORBERT)         Ritkaföldfémek a velencei-hegységi granitoidokban és alkáli magmás kőzetekben         (SZARÁLL SANDOR, GYALOG LÁSZLÓ, KRISTÁLY FERENC, FEHÉR BÉLA, ZAJZON NORBERT)         Ritkaföldfémek a bükkszentkereszti Mn-U-Be geokémiai anomáliában         (ZAJZON NORBERT, NÉMETH NORBERT, SZAKÁLL SÁNDOR, GÁL PÉTER,         KRISTÁLY FERENC, FEHÉR BÉLA, MÓRICZ FERENC)         Ritkaföldfémek eloszlása az Úrkúti Mangánérc Formációban         (HorvÁTH ATTILA, ZAJZON NORBERT, VIGH TAMÁS)         Ritkaföldfémek dunántúli bauxitjainkban (SZABÓ CSABA, MÁDAI VIKTOR,         MÁRKUS IZABELLA)       12         Mecseki széntelepekhez kötődő ritkaföldfém anomáliák (HORVÁTH RÉKA)       12         Ritkaföldfémek a rudabányai ércesedés földtani környezetében       12         (Földbessy JANOS, NÉMETH NORBERT)       12         A fehérvárcsurgói üveghomok előkészítési meddőjének alapvizsgálata       14 <th>Előszó (Baksa Csaba)</th> <th>5</th>	Előszó (Baksa Csaba)	5
Magyarország ritkaföldfém-potenciálja – kutatások a Magyar Földtani         és Geofizikai Intézetben (Torök Kálmán)         Ritkaföldfémek a recski érces komplexum földtani környezetében         (Foldessy János, Szebényi Géza)         A mecseki fonolit ritkaföldfém-tartalma és ásványi hordozói         (Szakáll Sándor, Jáger Viktor, Fehér Béla, Zajzon Norbert)         Ritkaföldfémek a velencei-hegységi granitoidokban és alkáli magmás kőzetekben         (Szakáll Sándor, Gyalog László, Kristály Ferenc, Fehér Béla, Zajzon Norbert)         Ritkaföldfémek a bükkszentkereszti Mn-U-Be geokémiai anomáliában         (Zazon Norbert, Németh Norbert, Szakáll Sándor, Gál Péter,         Kristály Ferenc, Fehér Béla, Móricz Ferenc)         Ritkaföldfémek eloszlása az Úrkúti Mangánérc Formációban         (Horváth Attila, Zaizon Norbert, Vigh Tamás)         Ritkaföldfémek dunántúli bauxitjainkban (Szabó Csaba, Mádai Viktor,         Márkus Izabella)         Ritkaföldfémek a rudabányai ércesedés földtani környezetében         (Foldessy János, Németh Norbert)         A fehérvárcsurgói üveghomok előkészítési meddőjének alapvizsgálata         kritikus elemek kinyerése érdekében (Nagy Sándor, Csöke Barnabás,         Zaizon Norbert, Kristáty Ferenc, Gomekörő Imre, Pape Zoltán,         Kaliczné Papp Krisztina, Márkus Izabella, Duber Nikolett)       17         Ritkaföldfémek a Cserehát néhány földtani képződményében	Bevezetés (Szakáll Sándor)	7
Ritkaföldfémek a recski érces komplexum földtani környezetében (Foldessy János, Szebényi Géza)3A mecseki fonolit ritkaföldfém-tartalma és ásványi hordozói (Szakáll Sándor, Jáger Viktor, Fehér Béla, Zajzon Norbert)4Ritkaföldfémek a velencei-hegységi granitoidokban és alkáli magmás kőzetekben (Szakáll Sándor, Gyalog László, Kristály Ferenc, Fehér Béla, Zajzon Norbert)4Ritkaföldfémek a velencei-hegységi granitoidokban és alkáli magmás kőzetekben (Szakáll Sándor, Gyalog László, Kristály Ferenc, Fehér Béla, Zajzon Norbert)6Ritkaföldfémek a bükkszentkereszti Mn-U-Be geokémiai anomáliában (Zajzon Norbert, Németh Norbert, Szakáll Sándor, Gál Péter, Kristály Ferenc, Fehér Béla, Móricz Ferenc)9Ritkaföldfémek eloszlása az Úrkúti Mangánére Formációban (Horváth Attila, Zajzon Norbert, Vigh Tamás)10Ritkaföldfémek dunántúli bauxitjainkban (Szabó Csaba, Mádai Viktor, Márkus Izabella)12Ritkaföldfémek a rudabányai ércesedés földtani környezetében (Foldessy János, Németh Norbert)12A fehérvárcsurgói üveghomok előkészítési meddőjének alapvizsgálata kritikus elemek kinyerése érdekében (Nagy Sandor, Csöke Baranabás, Zajzon Norbert, Kristály Ferenc, Gombrötő Imre, Papp Zoltán, Kaliczné Papp Krisztina, Márkus Izabella, Duber Nikolett)12Ritkaföldfémek a Cserehát néhány földtani képződményében12	Magyarország ritkaföldfém-potenciálja – kutatások a Magyar Földtani és Geofizikai Intézetben (Török Kálmán)	11
A mecseki fonolit ritkaföldfém-tartalma és ásványi hordozói       4         (Szakáll Sándor, Jáger Viktor, Fehér Béla, Zaizon Norbert)       4         Ritkaföldfémek a velencei-hegységi granitoidokban és alkáli magmás kőzetekben       (Szakáll Sándor, Gyalog László, Kristály Ferenc, Fehér Béla, Zaizon Norbert)       6         Ritkaföldfémek a bükkszentkereszti Mn-U-Be geokémiai anomáliában       (Zaizon Norbert, Németh Norbert, Szakáll Sándor, Gál Péter, Kristály Ferenc, Fehér Béla, Móricz Ferenc)       9         Ritkaföldfémek eloszlása az Úrkúti Mangánérc Formációban       9         (Horváth Attila, Zaizon Norbert, Vigh Tamás)       10         Ritkaföldfémek dunántúli bauxitjainkban (Szabó Csaba, Mádai Viktor, Márkus Izabella)       12         Mecseki széntelepekhez kötődő ritkaföldfém anomáliák (Horváth Réka)       14         Ritkaföldfémek a rudabányai ércesedés földtani környezetében       17         A fehérvárcsurgói üveghomok előkészítési meddőjének alapvizsgálata kritikus elemek kinyerése érdekében (Nagy Sándor, Csöke Barnabás, Zaizon Norbert, Kristály Ferenc, Gombkötő Imre, Papp Zoltán, Kalczné Papp Krisztina, Márkus Izabella, Duber Nikolett)       13         Ritkaföldfémek a Cserehát néhány földtani képződményében       14	Ritkaföldfémek a recski érces komplexum földtani környezetében (Földessy János, Szebényi Géza)	31
Ritkaföldfémek a velencei-hegységi granitoidokban és alkáli magmás kőzetekben (SZAKÁLL SÁNDOR, GYALOG LÁSZLÓ, KRISTÁLY FERENC, FEHÉR BÉLA, ZAJZON NORBERT)(GRitkaföldfémek a bükkszentkereszti Mn-U-Be geokémiai anomáliában (ZAJZON NORBERT, NÉMETH NORBERT, SZAKÁLL SÁNDOR, GÁL PÉTER, KRISTÁLY FERENC, FEHÉR BÉLA, MÓRICZ FERENC)(GRitkaföldfémek eloszlása az Úrkúti Mangánérc Formációban 	A mecseki fonolit ritkaföldfém-tartalma és ásványi hordozói (Szakáll Sándor, Jáger Viktor, Fehér Béla, Zajzon Norbert)	47
Ritkaföldfémek a bükkszentkereszti Mn-U-Be geokémiai anomáliában       (ZAJZON NORBERT, NÉMETH NORBERT, SZAKÁLL SÁNDOR, GÁL PÉTER,         KRISTÁLY FERENC, FEHÉR BÉLA, MÓRICZ FERENC)       9         Ritkaföldfémek eloszlása az Úrkúti Mangánérc Formációban       10         (HORVÁTH ATTILA, ZAJZON NORBERT, VIGH TAMÁS)       10         Ritkaföldfémek dunántúli bauxitjainkban (SZABÓ CSABA, MÁDAI VIKTOR,       14         Márkus Izabella)       15         Mecseki széntelepekhez kötődő ritkaföldfém anomáliák (HORVÁTH RÉKA)       15         Ritkaföldfémek a rudabányai ércesedés földtani környezetében       15         (FÖLDESSY JÁNOS, NÉMETH NORBERT)       17         A fehérvárcsurgói üveghomok előkészítési meddőjének alapvizsgálata       17         A fehérvárkisztíky Ferenc, Gombikötő Imre, Papp Zoltán,       16         Kaliczné Papp KRISZTINA, MÁRKUS Izabella, DUBER NIKOLETT)       17         Ritkaföldfémek a Cserehát néhány földtani képződményében       17	Ritkaföldfémek a velencei-hegységi granitoidokban és alkáli magmás kőzetekben (Szakáll Sándor, Gyalog László, Kristály Ferenc, Fehér Béla, Zajzon Norbert)	67
Ritkaföldfémek eloszlása az Úrkúti Mangánérc Formációban (Horváth Attila, Zajzon Norbert, Vigh Tamás)10Ritkaföldfémek dunántúli bauxitjainkban (Szabó Csaba, Mádai Viktor, Márkus Izabella)13Mérkus Izabella)13Mecseki széntelepekhez kötődő ritkaföldfém anomáliák (Horváth Réka)14Ritkaföldfémek a rudabányai ércesedés földtani környezetében (Földessy János, Németh Norbert)15A fehérvárcsurgói üveghomok előkészítési meddőjének alapvizsgálata 	Ritkaföldfémek a bükkszentkereszti Mn-U-Be geokémiai anomáliában (Zajzon Norbert, Németh Norbert, Szakáll Sándor, Gál Péter, Kristály Ferenc, Fehér Béla, Móricz Ferenc)	91
Ritkaföldfémek dunántúli bauxitjainkban (Szabó Csaba, Mádai Viktor,       13         Márkus Izabella)       13         Mecseki széntelepekhez kötődő ritkaföldfém anomáliák (Horváth Réka)       14         Ritkaföldfémek a rudabányai ércesedés földtani környezetében       15         (Földessy János, Németh Norbert)       15         A fehérvárcsurgói üveghomok előkészítési meddőjének alapvizsgálata       17         A fehérvárcsurgói üveghomok előkészítési meddőjének alapvizsgálata       17         Kritikus elemek kinyerése érdekében (Nagy Sándor, Csöke Barnabás,       2         Zajzon Norbert, Kristály Ferenc, Gombkötő Imre, Papp Zoltán,       16         Ritkaföldfémek a Cserehát néhány földtani képződményében       17	Ritkaföldfémek eloszlása az Úrkúti Mangánérc Formációban (Horváth Attila, Zajzon Norbert, Vigh Tamás)	109
Mecseki széntelepekhez kötődő ritkaföldfém anomáliák (Horváth Réka)       14         Ritkaföldfémek a rudabányai ércesedés földtani környezetében       16         (Földessy János, Németh Norbert)       17         A fehérvárcsurgói üveghomok előkészítési meddőjének alapvizsgálata       17         A fehérvárcsurgói üveghomok előkészítési meddőjének alapvizsgálata       16         kritikus elemek kinyerése érdekében (Nagy Sándor, Csöke Barnabás,       16         Zajzon Norbert, Kristály Ferenc, Gombkötő Imre, Papp Zoltán,       16         Kaliczné Papp Krisztīna, Márkus Izabella, Duber Nikolett)       17         Ritkaföldfémek a Cserehát néhány földtani képződményében       17	Ritkaföldfémek dunántúli bauxitjainkban (Szabó Csaba, Mádai Viktor, Márkus Izabella)	131
Ritkaföldfémek a rudabányai ércesedés földtani környezetében       17         (Földessy János, Németh Norbert)       17         A fehérvárcsurgói üveghomok előkészítési meddőjének alapvizsgálata       17         kritikus elemek kinyerése érdekében (Nagy Sándor, Csöke Barnabás,       2         Zajzon Norbert, Kristály Ferenc, Gombkötő Imre, Papp Zoltán,       17         Kaliczné Papp Krisztina, Márkus Izabella, Duber Nikolett)       17         Ritkaföldfémek a Cserehát néhány földtani képződményében       17	Mecseki széntelepekhez kötődő ritkaföldfém anomáliák (Horváth Réka)	159
A fehérvárcsurgói üveghomok előkészítési meddőjének alapvizsgálata kritikus elemek kinyerése érdekében (Nagy Sándor, Csöke Barnabás, Zajzon Norbert, Kristály Ferenc, Gombkötő Imre, Papp Zoltán, Kaliczné Papp Krisztina, Márkus Izabella, Duber Nikolett) 17 Ritkaföldfémek a Cserehát néhány földtani képződményében	Ritkaföldfémek a rudabányai ércesedés földtani környezetében (Földessy János, Németh Norbert)	171
Ritkaföldfémek a Cserehát néhány földtani képződményében	A fehérvárcsurgói üveghomok előkészítési meddőjének alapvizsgálata kritikus elemek kinyerése érdekében (Nagy Sándor, Csöke Barnabás, Zajzon Norbert, Kristály Ferenc, Gombkötő Imre, Papp Zoltán, Kaliczné Papp Krisztina, Márkus Izabella, Duber Nikolett)	179
(Földessy János, Németh Norbert) 20	Ritkaföldfémek a Cserehát néhány földtani képződményében (Földessy János, Németh Norbert)	203

# ELŐSZÓ

Az elmúlt két évtized sem Magyarországon, sem az Európai Unióban nem arról volt nevezetes, hogy a földtani kutatások és bányanyitások, majd ezt követő bányaművelés a virágkorukat élték volna. Ennek elemzése során világossá kell váljék az a következtetés, hogy ez a tendencia nemcsak egy egész szakmai kultúra, de a teljes társadalom fejlődésére és anyagi szükségleteinek kielégítésére, illetve ki nem elégítésére rányomta bélyegét. A környezet- és természetvédelmi indíttatású politikai és össztársadalmi törekvések, hamis és megtévesztő információk széles körű terjesztése mind azt sugallták, hogy ezt az iparágat minél előbb le kell építeni, mert körnvezetromboló. Ugyanakkor szembe kellett nézni azzal a megkerülhetetlen kérdéssel, hogy az ipar, különösen a "High Tech"- nek nevezett rohamos iramban fejlődő része, milyen forrásokból fogja növekvő nyersanyag-szükségleteit fedezni. Szerte a világban a magas színvonalú technológiákkal rendelkező államok, de a feltörekvő és egyre meghatározóbb szegmenseket elfoglaló fejlődő, új gazdasági hatalmak is minden eszközzel arra törekedtek és folyamatosan törekednek, hogy forrásaikat saját ásványi kincseik kiaknázása vagy akár más országokban megszerzett és saját tulajdonukat képező lelőhelyekről elégítsék ki. Az energia- és nyersanyagellátás bizonytalanságaiból fakadó kiszolgáltatottságot és annak megszüntetését, de legalább csökkentését, minden állam nemzetbiztonsági kérdésként kezeli. A legutóbbi években kiéleződött, ilyen irányú szakmai és politikai viták arra késztették az EU döntéshozóit, hogy a stratégiai nyersanyagok kérdéskörét komolyan vizsgálja felül és új paradigmát vázoljon fel a tagállamok kormányai felé.

Az EU átlagos gazdasági színvonalához való felzárkózást segítő hazai TÁMOP pályázatok keretében benyújtott és elnyert CriticEl projekt kidolgozása, a Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Kara legjobb szakembereinek munkája révén azt eredményezte, hogy ebben a kötetben az egyik legérzékenyebb terület, a ritkaföldfémek hazai potenciáljának felmérésére és értékelésére sor kerülhetett.

A szerzők törekedtek a teljes hazai, potenciálisan számba vehető és releváns geokémiai spektrum áttekintésére és helyszíni mintavételekre, majd azok laboratóriumi feldolgozása utáni értékelésére. A magmás, üledékes és metamorf kőzetek hazai előfordulásaiból már korábban ismert indikációk újbóli ellenőrzésével, az irodalmi adatok átértékelésével és a projekt keretében elvégzett vizsgálatok során nyert friss eredményekkel egy olyan újszerű ismeretanyag született, amelyre a ritkaföldfémek hazai felhasználása érdekében bátran lehet a közeljövőben építeni. A tradicionális szilárd ásványi nyersanyagok hazai lelőhelyei, a rudabányai vas- és színesérc, a recski nemesfém- és színesérc, a nyugat- és közép-mátrai színesérc, a bükkszentkereszti ércindikációk, a Mecsek hegységbeli fonolithoz, valamint a Velencei-hegységi alkáli és gránitos magmatizmushoz köthető ritkafém-dúsulások felmérése hosszú távra muníciót adhat további kutatásokhoz. Speciális lehetőségek kínálkoznak a Dunántúl bauxit- és mangánérc telepeinek, a fehérvárcsurgói minőségi kvarchomok nehézás-vány frakcióinak, valamint a kőszéntelepekben található értékes ritkaelemeknek felmérésére és új, gazdaságos technológiákkal való kinyerésére.

A program eddigi eredményei, a kötetben megfogalmazott következtetések ismét igazolják, hogy a korábbi, elsősorban a közbeszédben megjelenő beidegződést, miszerint Magyarország szegény ásványi nyersanyagokban, célszerű felülvizsgálni. Egy adott korszakban minden korábban nem értékelt ásvány fontos nyersanyaggá válhat, amelyet a kutatóknak fel kell ismerni. Minden új technológia megköveteli a megfelelő alapanyag-ellátást, amelynek kielégítésére mindenkor nagy erőforrásokat vetnek be. Az fogja megnyerni a versenyt, aki előrelátóan felméri és rendszerbe állítja energia- és ásványi nyersanyag forrásait saját iparának maradéktalan kielégítése érdekében.

A Magyarhoni Földtani Társulat Elnöksége által a közelmúltban létrehozott "Ásványvagyon Értékelési Szak(munka)bizottság"-ban dolgozó tapasztalt szakemberek a Társulattal együttműködési megállapodást kötött MFGI-vel, MBFH-val és a Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Karával közösen azon munkálkodnak, hogy Magyarországon is kormányszinten, mielőbb megszülessék a Nemzeti Ásványvagyon Gazdálkodási Stratégia, amely hosszútávon biztosíthatja a hazai ásványi nyersanyagellátás biztonságának megalapozott és közcélokat szolgáló előrejelzését.

Ajánlom ezt az értékes kötetet mindazon szakembereknek, egyetemi hallgatóknak, akik fontosnak érzik a földtudományok hazai művelőiként ebben a megkerülhetetlenül aktuális kérdésben a naprakész ismereteket, és tenni is akarnak annak érdekében, hogy a magyar ipar számára biztos alternatívát nyújthassanak a mindig bizonyos kiszolgáltatottságot jelentő importtal szemben.

Miskolc, 2014. április 14.

Dr. Baksa Csaba A Magyarhoni Földtani Társulat Elnöke

# BEVEZETÉS

A CriticEl projektben a hazai kritikus elemek kutatásának egyik fontos szeletét képezik a ritkaföldfémek (továbbiakban RFF). Ennek oka egyrészt a RFF iránti kereslet ugrásszerű megnövekedésében, másrészt a beszerzésükkel kapcsolatos nehézségekben keresendő. Munkánk során első lépésként összegyűjtöttük a korábbi hazai szakirodalomban fellelhető kémiai és ásvány-kőzettani adatokat, melyeket monográfia sorozatunk első kötetében összegeztünk. Ennek ismeretében jelöltük ki azokat a területeket, ahol további vizsgálatokat tartottunk érdemesnek, figyelembe véve a CriticEl projekt időbeli és pénzbeli lehetőségeit. Itt emeljük ki a Magyar Állami Földtani Intézetben az 1960-as években folyt, ún. területi ritkafémkutatási programot, melynek során már RFF-elemzéseket is végeztek. Szintén érdemes megemlíteni az 1972-ben, éppen egyetemünkön megrendezett I. Országos Ritkafém Konferenciát, melyen a RFF hazai kőzetekben lévő dúsulásával, illetve ipari alkalmazásával kapcsolatban számos előadás elhangzott (az előadásokról egy kötet is megjelent). Magyarország RFF potenciáljának felmérésével néhány éve a Magyar Földtani és Geofizikai Intézet is foglalkozik. Munkájuk legfontosabb eredményeit, tanulságait egy tanulmány erejéig ebben a kötetben is megtalálhatjuk.

A RFF szempontjából perspektivikus területek, RFF-indikációk újravizsgálatát az indokolja, hogy lehetőség szerint modern analitikai módszerekkel végzett RFF-koncentráció értékekkel rendelkezzünk az egyes kőzettípusokból. A RFF analitikája (is) nagy fejlődésen ment keresztül az utóbbi évtizedekben, éppen ezért a 40-50 éves adatokat erős kritikával kell szemléljük. Kötetünk tanulmányaiban ezért alapvetően modern, induktívan csatolt plazmagerjesztéses tömegspektroszkópos (ICP-MS) technikával készült elemzési adatokat közlünk. A kőzetminták begyűjtését a projekt munkatársai végezték. A jelen monográfiába beépülő, mintegy 300 minta elemzése (50 kivételével) a Magyar Földtani és Geofizikai Intézetben készült Li-metaborátos feltárás után. 50 db kőszén RFF-elemzését az ALS Global laboratóriumában végezték el. A különböző területek eredményeinek, megbízhatóságának és összehasonlíthatóságának éppen a hasonló technikai (és intézményi) háttér, valamint az elemző laboratóriumok keresztmérései (32 db) adják az alapját. Munkánk során természetesen nem pusztán csak a begyűjtött kőzetek teljes RFF-koncentráció értékeire voltunk kíváncsiak. Céljaink közé tartozott, hogy a mintákban megkeressük, fázishoz kössük azokat az ásványokat, melyek a RFF-eket hordozzák, akár önálló fázisként, akár elemhelyettesítés formájában. Ennek megállapításához alapvetően energiadiszperzív (EDX) és hullámhossz diszperzív (WDX) spektrométerrel felszerelt pásztázó elektronmikroszkópot (SEM) használtunk. A minták kőzetalkotó komponenseinek megállapítására emellett elsősorban röntgenpordiffrakciós (XRD) technikát alkalmaztunk. Ezekhez a mérésekhez a minták előkészítése, a preparátumok készítése, illetve maguk a mérések döntően a Miskolci Egyetem, Ásványtani–Földtani Intézetének laboratóriumaiban történtek.

Az alábbiakban vázlatosan ismertetem az egyes területekre vonatkozó legfontosabb eredményeinket.

 A recski ércesedésben a legmagasabb, összesített ritkaföldfém (továbbiakban ∑RFF) -koncentrációk az epidotos és piroxén-amfibolos szkarnokban találhatók, de ezek sem haladják meg a kontinentális felsőkéreg átlagát (ez 150 ppm körül van K.H. Wedepohl szerint). Ásványi hordozóik az allanit-(Ce) és monacit-(Ce), illetve helyettesítés révén az epidot és perovszkit. A fentiek alapján látható, hogy ipari jelentőségük csak a szkarnos képződmények komplex feldolgozása esetén lehet.

2) A mecseki alkáli magmatitok között a fonolit rendelkezik a legmagasabb ∑RFF (500–550 ppm közötti) -értékekkel, ami mintegy 3–3,5-szörös dúsulás a kontinentális felső-kéreg átlagához képest. Figyelemre méltó még, hogy a fonolitok a RFF-ásványok valóságos tárházai. Eddig 14 ilyen fázist mutattunk ki, közöttük pl. az oxidok köréből megemlíthető a fluornátropiroklor, a karbonátok közül a lantanit-(Ce), ancilit-(Ce), kalcioancilit-(Ce), bastnasit-(Ce), a szilikátok közül a joaquinit-(Ce), cerit-(Ce), eudialit. Vizsgálataink során kimutattunk az uralkodó kőzetalkotókkal egyidőben képződött RFF-ásványokat, illetve a RFF-ek mobilizációja során a miarolitos üregekben létrejött fázisokat, végül a felszín közeli mállási folyamatok által mobilizált RFF-tartalmú szmektitet és Mn-oxidot. Ugyanakkor a fonolittal érintkező üledékek kontaktusán erőteljesen lecsökken a RFF mennyisége.

3) A velencei-hegységi granitoidok ∑RFF-koncentráció értékei 60 és 225 ppm között mozognak. Gyakorlatilag az akcesszóriák, azok között is döntően a biotit (mállott biotit) mennyiségétől függ az RFF-koncentráció, mert az akcesszóriákhoz kapcsolódnak az RFFtartalmú fázisok, mint monacit-(Ce), keralit, xenotim-(Y), RFF-tartalmú apatit, allanit-(Ce), RFF-tartalmú epidot. Ezeknél az alacsony vagy a kontinentális felsőkéreg átlaga körüli értékeknél még a nehéz RFF (HRFF) relatív dúsulása ad némi pozitívumot (utóbbiak 3–5-szörös dúsulást mutatnak). A granitoidokhoz képest viszont kiemelkedő az oxidált beforsit ∑RFFkoncentrációja, mert az 600–740 ppm értéket adott. Érdemes megemlíteni, hogy míg az ép (mélyfúrásból származó) beforsit RFF-hordozója a monacit-(Ce), addig a felszínen gyűjtött, oxidált típusban a florencit–goyazit-elegykristály, mely a mállási folyamatok során mobilizálódott RFF-ekből jött létre az oxidációs zónában. Ennél sokkal alacsonyabb, a kontinentális felsőkéreg átlagával egyezik meg a monchiquit  $\sum$ RFF-koncentrációja, melyben az RFF-hordozó ásványok különböző foszfátok-szilikátok-karbonátok, melyek meghatározása roppant kis méretük miatt nehézkes (főként RFF-tartalmú apatit, monacit, britolit-jellegűek). A másik alkáli magmatit, a spessartit, (melynek nem készült még el a nyomelemzése), RFF-hordozói a monacit-(Ce), xenotim-(Y) és zirkelit. Összességében megállapítható, hogy a területen a beforsit a legperspektívikusabb kőzet a RFF-ek szempontjából, de hasznosíthatóságának eddig ismert kis elterjedése szab korlátokat.

4) A bükkszentkereszti Mn-U-Be geokémiai anomália magas nehéz RFF- (HRFF)- és Y-tartalmával tűnik ki a vizsgált hazai képződmények közül. Ezek a foszfatitos rétegben ∑HRFF 64, illetve Y 195 ppm-t tesznek ki, melyek mintegy kétszeresei a hazai viszonylatban magasnak számító ΣRFF-tartalmú fonolitokban vagy bauxitokban mért értékeknek. A foszfatitban önálló RFF-ásványokat nem találtunk, a RFF-ek a fő foszforhordozó, a fluorapatit rácsába épülhettek be, de szeparált minták alapján agyagásványok is hasonló ∑RFF-el rendelkezhetnek. A WDX-elemzésekből látható, hogy a nehéz RFF-ek aránya az apatitban jelentős mértékű, ezzel szemben pl. La nincs az apatitban és a Ce mennyisége is minimális. A képződményen végzett berillium és lítium lézerablációs ICP-MS mérések arra engednek következtetni, hogy Mn-oxidok is beépíthetnek RFF-et a rácsukba. Megjelennek viszont önálló Y-tartalmú ásványok a kísérő kőzetekben, így xenotim-(Y), illetve a piroklor vagy az eszkinit rokonságába tartozó YNbTi(RFF)-oxid.

5) Az úrkúti mangántelepben a karbonátos érc ∑RFF-koncentrációja 90 és 387 ppm között változik. A mérések szerint legjobban a középső RFF-ek (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) dú-sulnak benne. A foszfor és a RFF-ek korrelációja arra utal, hogy a RFF-eket hordozó fázis a karbonátos ércben főleg a biogén eredetű apatit. Ezzel szemben a mangános agyagban, – melynek ∑RFF-koncentrációja meghaladja a karbonátos ércekét, átlagos értéke 450 ppm – nagyrészt adszorpcióval kötődhetnek az RFF-ek az agyagásványokhoz vagy a Fe és a Mn oxi-hid-roxidjaihoz. Mivel ezek az értékek nem érik el a műrevalóságot, az RFF-ek hasznosítása esetleg melléktermékként való kinyerésük során lehetséges. A megfelelő kémiai eljárás kidolgozása, amellyel a dúsításuk megoldható, a projekt egyik célkitűzése közé tartozik.

6) A vizsgált dunántúli bauxitok ∑RFF-koncentrációja 400–800 ppm között változik, mely a RFF-ek 3–6-szoros dúsulását jelenti a kontinentális felsőkéreghez képest. A RFF-hordozó fázisok közül a cirkon, xenotim, monacit és Fe-oxid szemcsék közül a monacitban a könnyű RFF-ek, míg a xenotimban a nehéz RFF-ek dúsulnak. A monacit, xenotim és cirkon szemcsék az alapanyagban, illetve az ooidok és pizoidok anyagában is megjelennek. Folyamatban vannak még azok a kémiai vizsgálatok, melyek az ásványi fázisként nem azonosítható, ion-abszorpciós dúsulásként jelentkező  $\sum$ RFF+Y dúsulások nagyságát és főelemekhez való kapcsolódását tisztázzák. Látható, hogy a bauxitokban lévő RFF-ek kinyerése önmagában ma nem gazdaságos, de az Al-mal, illetve más ritka elemekkel együtt már megfontolás kérdése.

7) A mecseki széntelepekben a kontinentális felsőkéreg átlagához képest jelentős dúsulást mutatnak a RFF-ek. Pécs-Vasason (átlagosan) 650, Pécs-Szabolcson (átlagosan) 550, míg Nagymányokon (átlagosan) 530 ppm koncentrációt mutattunk ki feketekőszénben. Emellett a kísérő üledékekben is figyelemre méltó anomáliák vannak, pl. Pécs-Szabolcson agyagkőben (átlagosan) 600 ppm a RFF-ek koncentrációja. Tekintettel arra, hogy emellett a Nb, Ta, Zr, Hf és alárendelten a Ga dúsulása is megállapítható, a mecseki széntelepek potenciális nyersanyagai a ritkafémeknek (köztük a RFF-eknek). A MFGI által végzett pernyehányó mintázások alapján a mecseki pernyék átlagos  $\Sigma$ RFF+Y koncentrációja 664 ppm. További vizsgálataink vannak folyamatban arra vonatkozóan, hogy a RFF-ek milyen szöveti elemekben dúsulnak leginkább. Ásványi hordozóként eddig csak közelebbről nem azonosított RFFkarbonátot tudtunk kimutatni kis mennyiségben.

8) A rudabányai ércesedés földtani környezetéből (főleg sziliciklasztos üledékekből) kevés mérési adattal rendelkezünk, és ezek RFF-koncentrációi nagyjából a kontinentális felsőkéreg átlagokkal egyeznek meg. A RFF-hordozó ásványok közül itt eddig a xenotim-(Y) került bizonyításra.

9) A fehérvárcsurgói üveghomok előkészítési meddőjének vizsgálata során kimutattuk, hogy sűrűség, mágneses és elektrosztatikus szeparálással egyes frakciókban jelentős mennyiségben (max. 90%-ban) dúsulnak a Ti-(Fe)-oxidok (rutil, anatáz, ilmenit), a cirkon (max.15%-ban), illetve sokkal kisebb arányban a RFF-hordozó monacit-(Ce) (max. 0,4%ban). Ebből látható, hogy a meddő hasznosítása csak a RFF-ek miatt nem gazdaságos, viszont a Ti és a Zr kinyerésével összekapcsolva esetleg rentábilissá tehető.

10) A Csereháton, Irota–Gadna–Felsővadász térségében ismert paleozoos metamorfitokban, azok felszín közeli mállási zónáiban, illetve a rájuk települő pliocén sziliciklasztos üledékekben egyaránt kimutattunk RFF-ásványokat (monacit, allanit, RFF-karbonátok, YNb-oxidok). A RFF-ek mobilizásában eddigi vizsgálataink szerint hidrotermás és oxidatív környezetben végbemenő folyamatok egyaránt részt vehettek. Az eddigi kevés számú kémiai elemzés nagyobb mértékű RFF-anomáliát nem jelez, az értékek a kontinentális felsőkéreg átlagához hasonlóak.

Miskolc, 2014. június 30.

Szakáll Sándor

# MAGYARORSZÁG RITKAFÖLDFÉM-POTENCIÁLJA – KUTATÁSOK A MAGYAR FÖLDTANI ÉS GEOFIZIKAI INTÉZETBEN

Török Kálmán Magyar Földtani és Geofizikai Intézet E-mail: torok.kalman@mfgi.hu

1. Bevezetés, világpiaci helyzet	12
2. Korábbi ritkaföldfém-kutatások Magyarországon	14
3. Magyarországi potenciális kőzetformációk	15
4. Eddig elvégzett vizsgálataink	17
4.1. Duna-menti homokok	17
4.2. Balatonrendes, pannon homok	17
4.3. Agyagos, és más finom szemcsés kőzetek	18
4.4. Mangánércek	20
4.5. Vörösiszapok geokémiai vizsgálata	20
4.5.1. A vörösiszapban található és kinyerhető	
ritkaföldfém-készletek és azok értéke	23
4.6. Pécs, Pannon Power erőmű salakhányó	26
5. Összefoglalás	28
Irodalomjegyzék	29

#### 1. Bevezetés, világpiaci helyzet

2011-ben a világpiacon kialakult drasztikus ritkaföldfém-drágulás hatására számos országban, így Magyarországon is, földtani kutatás indult a ritkaföldfém (továbbiakban RFF) potenciál megítélése érdekében. A Magyar Földtani és Geofizikai Intézetben 2011 óta folyik a hazai képződmények RFF-tartalmának felderítésére indított projekt, amelynek célja a magyarországi földtani képződmények, valamint bányászati meddők RFF potenciáljának felmérése és értékelése.

A globális RFF-tartalékok becslése nehéz, mert a szükséges adatok nagy része nem áll rendelkezésre, vagy megbízhatósága kétséges. Továbbá a felmértség (főleg Afrikában, Dél-Amerikában és Ázsia egyes területein) nagyon gyengének mondható, mert a RFF-eket nagyobb mennyiségben csak az utóbbi 15–20 évben kezdték felhasználni az elektronikai ipar, a lézertechnológia és a zöld ipar erőteljes fellendülésével. A USGS felmérése szerint a Föld teljes RFF-készlete (oxidban megadva) 99 millió tonnára tehető (HEDRICK 2010). A kutatások jelenlegi állása szerint a teljes becsült készlet 37%-a van Kínában. Ezt a volt Szovjetunió utódállamai követik (19%, regionális részletezés nélkül), majd az Amerikai Egyesült Államok (13%), Ausztrália (6%) és India (3%) következik. A fennmaradó 22% Kanada, Malajzia, Brazília, Grönland, Dél-Afrika, Namíbia, Mauritánia, Burundi, Malawi, Vietnam között oszlik meg.

A tartalékok várhatóan növekedni fognak az elkövetkezendő években, hiszen több ország indított kutatásokat saját, illetve más országok területén RFF-telepek felderítésére, a jelenlegi kínai monopóliumtól való függés csökkentésére. Ezen kutatások már az elmúlt években sikeresek voltak, hiszen az ismert régi lelőhelyek kutatásának felgyorsítása, illetve a leállt bányák újranyitása mellett új lelőhelyeket és új teleptípusokat fedeztek fel gazdag készletekkel, többek között üledékekben, Afganisztánban (USGS kutatás), csendes-óceáni mélytengeri agyagokban (KATO et al. 2011). A kínai függés csökkentésének másik módja az újrahasznosítás és a RFF-ek kiváltása lehet. Ebben az irányban, mind az USA-ban, mind pedig Japánban kutatások indultak, mert a RFF-ek ipari felhasználása a következő években várhatóan növekedni fog.

Európa különösen is függ a RFF-ek és más nyersanyagok behozatalától, hiszen a nagyon jó geológiai feltártság miatt kevés olyan új lelőhely jöhet számításba, amelynek a feltárásában, bányászatában bízhat. A kevesek közé tartoznak a Grönlandon található alkáli intrúziókhoz kötődő ércesedések, melyek a világ készleteinek mintegy 6%-át rejtik magukban. Az európai stratégia részét képezik a további lehetőségek (mint pl. a Magyarország ritkaföldfém-potenciálja – Kutatások a Magyar Földtani és Geofizikai Intézetben

másodlagos dúsulások) feltárása Európán belül, a RFF-ek újrahasznosítása, valamint a kiváltásuk más anyagokkal. Az Európai Unióban a közös stratégia mellett az egyes országok külön-külön is próbálják biztosítani az ellátásukat ritkaföldfémekből. Ennek keretében írták alá pl. 2012. február 6-án Berlinben a német-kazah RFF stratégiai egyezményt.

A 2011-es további kínai szigorítások ellenére a világ több országában elindított sikeres RFF-lelőhelyek utáni kutatás hatására a piac megnyugodott és a RFF-árak emelkedése 2011 közepén megállt. A világpiacon 2011 második felében a RFF-ek ára valamelyest visszaesett és ez az esés a piacon jegyzett elemek többségénél a későbbiekben is folytatódott. Egyes elemek esetében a 2013-as évtől stagnálás (Dy, Gd, Nd), illetve gyenge emelkedés (Pr) tapasztalható (1. ábra).

Fontos megjegyezni, hogy a fémtőzsdén nem jegyzett RFF-ek (Er, Tm, Yb, Ho, Lu; és ide tartozik a RFF-ekkel rokon Sc is) utáni kereslet egyelőre kicsi, de kisebb tételekben kereskednek velük, főleg vegyszergyártó cégek, mert az alacsony kereslet ellenére az említett fémek ára mégis igen magas.



1. ábra. A ritkaföldfémek fémpiaci árának változása 2007 végétől 2014 márciusáig (USD/Kg-ban). A fémpiaci árak forrása: http://www.metal-pages.com/

#### 2. Korábbi ritkaföldfém-kutatások Magyarországon

Magyarországon szisztematikus, RFF-ekre irányuló földtani kutatás még nem volt, bár több korábbi bányavállalat (MÉV, OÉÁ) igyekezett kutatásait kiszélesíteni és az egyéb nyomelemek között esetenként a kőzetek RFF-tartalmát is mérték. Ezen felül főleg alapkutatás jellegű, a kőzetgenetikai problémák megoldására irányuló RFF-mérések történtek egyes hazai magmás és üledékes kőzetekből.

Magyarországon az elsődleges RFF-hordozó kőzetek közül a karbonátitok, lamprofírok fordulnak elő, de mennyiségük erősen korlátozott. A Velencei-hegység és Budai-hegység területén számos felsőkréta korú alkáli lamprofír- és karbonátit-telér található (Horvátti et al. 1983; Horvátti & Ódor 1984; Szabó et al. 1993), legtöbbjüket azonban csak mélyfúrás tárta fel. A felszínen egy-két feltárásban találhatók csak. A lamprofír- és karbonátit-telérek összes ritkaföldfém- (továbbiakban  $\Sigma$ RFF) tartalma 435–740 mg/kg között mozog, amely a legmagasabb érték a hazai magmás kőzetek között, de még ez is elmarad a világban perspektivikusnak tekinthető koncentrációktól. Ezen túl a karbonátitos-lamprofíros kőzetek mennyisége sem jelentős. A hasonló RFF-tartalmú, de a felszínen jelentősebb mennyiséggel bíró mecseki kréta fonolitok  $\Sigma$ RFF-tartalma 450–470 mg/kg (HARANGI 1994; HUEMER 1997).

A hazai metamorf kőzetek RFF-tartalmáról alig van adat, pedig metamorf képződményhez kapcsolódóan mutattak ki RFF-ércindikációt. A Mecseki Ércbánya Vállalat a Soproni-hegységben (Soproni Kristályospala összlet) végzett ritkafém-kutatásokat, melynek eredményeiről FAZEKAS et al. (1975) tanulmánya számol be. A kutatások során a kristályos alaphegység központjában (Nagy-füzes, Szarvas-hegy, Ház-hegy) a törmeléktakaróban Thés RFF-tartalmú görgetegeket, majd a Szarvas-hegy gerincén az Óbrennbergi csillámpalába lencsésen közbetelepülő, kb. 250–300 m csapáshosszban, átlagosan 1 m vastagságú Th- és RFF-tartalmú kianitos kvarcitot találtak. A kianitos kvarcit Th-tartalma az 1,2 %-ot is elérheti, RFF-tartalma pedig 0,82 % volt, a RFF-eket florencit, monacit és apatit tartalmazza. Egyes görgetegekben a RFF-tartalom néhány %-ot is elér, sőt 10 %-os RFF-tartalmat is kimutattak (BARABÁS & KONRÁD 2001). A viszonylag nagy RFF-tartalmú kőzet azonban csekély mennyisége miatt alkalmatlan a kitermelésre.

Számos magyarországi üledékes formációról készült modern analitikai eszközökkel RFF-elemzés az utóbbi néhány évben (pl. Polgári et al. 2000; R. Varga 2009; Rostási 2011). Azonban sem a dél-dunántúli paleozoós-alsó triász törmelékes üledékekben, sem pedig a karni meszes üledékekben nem találtak a felső kéreg átlagától jelentősebben eltérő RFF-koncentrációkat. R. Varga (2009) doktori disszertációjában közölt adatok szerint a dél-dunántúli paleozoós-alsó triász sziliciklasztos üledékekben az ΣRFF-tartalom 60–267

#### Magyarország ritkaföldfém-potenciálja – Kutatások a Magyar Földtani és Geofizikai Intézetben

mg/kg között mozog. Rostási (2011) doktori dolgozatában a karni meszes üledékekre közölt ΣRFF-koncentráció a sziliciklasztos üledékeknél kisebb értékeket mutat, mindössze 3 és 172 mg/kg között. A mészkövekben az alacsonyabb értékek jellemzőbbek, míg a szilíciumdioxidban, azaz törmelékes komponensben gazdagabb üledékekben (márga) általában a magasabb ERFF-koncentrációk dominálnak. POLGÁRI et al. (2000) összefoglalták a hazai mangános üledékek geokémiáját és számos RFF-elemzést közölnek, azonban nem minden RFF-et analizáltak, így a számított  $\Sigma$ RFF-tartalom kisebb a valóságosnál. A földkéreg átlagához képest gyenge dúsulások mind az agyagos mellékkőzetben, mind az oxidos vagy karbonátos ércben előfordulnak, de ezek nem haladják meg az 500-800 mg/kg SRFF-koncentrációt. Ennél jelentősebb dúsulást csak egy foszforitos gumóból készült elemzés mutat, ahol az  $\Sigma$ RFF-tartalom 2379 mg/kg. A foszforitos részekben történő RFF-dúsulásokra már az 1960-as években is felfigyeltek. Az Országos Érc- és Ásványbányák (OÉÁ) és a Nehézvegyipari Kutatóintézet (NEVIKI) 1969–70-ben ipari méretű kutatást végeztetett az úrkúti és eplénvi mangánérc-bányákban. A vizsgálatokhoz fúrásokból, bányabeli szelvényekből és a zárt technológiai folyamat anyagáramából gyűjtöttek mintaanyagot. Már a kutatás kezdeti fázisában kiderült, hogy a RFF-ek a P- és a Y-tartalommal mutatnak korrelációt. A csekély mennyiségi és minőségi jellemzők miatt hasznosításra akkor nem került sor. RFF-ek szempontjából a legjobb eredményeket az Úrkúti III. akna Ny-i területen az U-307. sz. fúrásból (RFF-oxid: 0,12–0,09 t%) és Csárdahegyről (RFF-oxid: 0,145–0,26 t%, ahol az Y=0,0X % nagyságrendű) kapták, míg Eplényben egyes mintáknál 0,1-0,3 % RFF-oxid-tartalmat lehetett kimutatni.

#### 3. Magyarországi potenciális kőzetformációk

Ha a hazai földtani képződményeket és a RFF-ek teleptanát összevetjük, láthatjuk, hogy az elsődleges RFF-ércesedést hordozó kőzetek, mint a karbonátitok, lamprofírok, mélységi alkáli kőzetek Magyarország területén nagyon kis mennyiségben fordulnak elő, melyek ipari dúsulásokat nem tartalmaznak. Azonban a másodlagos RFF-felhalmozódások lehetősége nem zárható ki, így a potenciális RFF-dúsulásokat hordozó kőzetek a következők:

1. Magyarországi agyagos kőzetek vizsgálata a dél-kínai (pl. Dabu, Dingnan, Aigao) analógia alapján, ahol gránit mállásából származó, főképpen kaolinitben gazdag agyagokban a RFF-ek a mállás során megkötődtek és gazdaságosan művelhető telepeket alkotnak. Magyarországon elsősorban a bizonyítottan magmás kőzetek lepusztulásából keletkező agyagtelepek, valamint a bauxitok, vörösagyagok, festékföldek jöhetnek szóba. Ezen agyagos kőzetek felderítése, megmintázása és modern analitikai módszerekkel történő elemzése még nem történt meg hazánkban.

2. Hazai homok- és kavicsbányák nehézásvány meddőinek vizsgálata RFF-dúsulás szempontjából. Egyes homok- és kavicsbányák leválasztják a termékből a nehéz frakciót. A RFF-ásványok tipikusan ebben a frakcióban dúsulnak, tehát a leválasztással egy RFF-ben feldúsult anyagot kapunk, amelyet meddőként tárolnak. Az ilyen technológiával dolgozó homok- és kavicsbányák, valamint meddőik feltérképezése, szisztematikus megmintázása és mérése fontos hozzájárulás lehet a hazai RFF-potenciálhoz.

3. Torlatok kutatása. Potenciálisnak tekinthetők a savanyú magmás kőzetek lepusztulásából származó homokok, homokkövek, melyekben nehézásványokból álló torlatok keletkezhetnek. A világ számos pontján bányásznak ilyen, nehézásványokban feldúsult torlatokat, amelyekben a Ti, Zr mellett a RFF-ek ásványai is felszaporodhatnak. Ausztráliában, Indiában, Malajziában termelnek ilyen homokokat, melyekből a Ti és Zr mellett a RFF-eket is hasznosítják.

4. Az úrkúti mangánérc-előfordulás RFF-potenciáljának vizsgálata. Korábbi spektroszkópiás mérések alapján egyes szinteken RFF-dúsulás tapasztalható. A spektroszkópiás elemzések nem nyújtanak kellő alapot egy modern újrafeldolgozáshoz, mert a módszer csak félmennyiségi adatokat szolgáltat. Szisztematikus újravizsgálat és modern analitikai eszközök pl. induktív csatolású plazmagerjesztéses tömegspektrometria (ICP-MS) szükségesek az előfordulás valódi RFF potenciáljának meghatározásához. Valószínűleg az irodalmi hivatkozásokban említett foszforban gazdagodott rétegek lesznek a RFF-dúsulás hordozói, mert a RFF-ek foszfátok formájában lehetnek jelen. A spektroszkópiai adatok többé-kevésbé ezt alátámasztják, de nem zárják ki más dúsulási formák jelenlétét sem.

5. Mélytengeri agyagos formációk RFF-tartalmának meghatározása. KATO et al (2011) jelentős RFF-dúsulásokat mutatott ki csendes-óceáni mélytengeri agyagokban.

A fentieken kívül több bányászati meddő is érdekes lehet a RFF-ek szempontjából.

 Vörösiszap RFF-potenciáljának kutatása. A hazai vörösiszap-tározókban (Almásfüzítő 7, Mosonmagyaróvár 6, Ajka 11 cella, Neszmély 1) több mint 50 millió tonna vörösiszapot tárolnak. Ezek hasznosítása nem csak fémek kinyerését jelentené, hanem egy környezetvédelmi problémára is megoldást jelentene. Gazdaságos megoldás esetén a hazai bauxitbányászat újraindítása is megfontolandó lehet.

2. Szénhamu meddők. Korábbi vizsgálatok az egyes erőművi szénhamukban jelentős RFF, Zr, V, Be, Ge és egyéb nyomelem-dúsulásokat mutattak ki. Ezek hasznosíthatóságának vizsgálata szintén fontos feladat lehet a szénbányászat szempontjából is.

Magyarország ritkaföldfém-potenciálja – Kutatások a Magyar Földtani és Geofizikai Intézetben

#### 4. Eddig elvégzett vizsgálataink

#### 4.1. Duna-menti homokok

A homokok vizsgálatát olyan Duna-menti homokbányákkal kezdtük, ahol valamilyen módszerrel (többnyire szemcseméret szerint) frakciókat választottak szét, hogy megvizsgáljuk a RFF-ásványok esetleges dúsulását valamelyik frakcióban. A vizsgált homokbányák: Ócsa, Bugyi, Dunaharaszti és Sóskút voltak. A mérések szerint egyik mintában sem tapasztaltunk dúsulást a felsőkéreg átlagához képest (RFF+Y: 168,37 mg/kg; TAYLOR & McLENNAN 1985), sőt a kiszámított dúsulási együtthatók (ΣRFF+Y földkéreg átlaga/mért ΣRFF) azt mutatják, hogy a RFF+Y-tartalom a vizsgált mintákban mindenhol a felsőkéreg átlaga alatt marad (dúsulási együttható: 0,13–0,85). A mérésekből viszont kitűnik, hogy a legtöbb lelőhelyen a finomabb szemcsés frakciókban, amelyet általában meddőként kezelnek, a RFF-ek koncentrációja nagyobb, mint a durvább szemcsésekben. Csak a sóskúti homokokban nem mutatkozik ez a trend. Itt az ΣRFF mennyisége nem változik a szemcseméret változásával. Úgy tűnik, hogy a vizsgált homokbányákban nincs a homokfrakcióban RFF-dúsulás.

#### 4.2. Balatonrendes, pannon homok

A MÉV által az 1960-as évek végén vizsgált balatonrendesi RFF-urán anomália területén is végeztünk kutatásokat. A szakirodalom szerint általában radiometrikus (gammasugárzás mérés), mágneses, gravitációs és távérzékelési módszereket alkalmaznak a RFF-telepek térképezésére a regionális felderítő kutatások folyamán, amikor meghatározzák a szorosabb értelemben vett célterületet, ahol ezután részletes földtani térképezést és geokémiai mintavételezést végeznek (THOMAS et al. 2010; VERPLANCK & VAN GOSEN 2011). A RFF-ekkel társult inkompatibilis elemek, mint pl. titán, nióbium, tantál, cirkónium, tórium, urán fizikai tulajdonságai miatt a geofizikai kutató módszerek nagyszerűen alkalmazhatók. A RFF-telepek minden formája tartalmaz anomálisan megnövekedett mennyiségű tóriumot és uránt, valamint nagyon gyakran kálimetaszomatózis is kíséri ezen érc kialakulását. A légi gamma térképezés feltárja a talaj felső rétegeiben tapasztalható 3 gammasugárzó elem (kálium, tórium, urán) megnövekedett koncentrációját.

Először a MÉV-jelentésekben leírt helyen terepi gamma-spektrometriai és dózisméréseket végeztünk Balatonrendesen. A terepi felderítő mérésekkel felderítettük az anomális területet, hogy a legnagyobb gamma anomáliát lokalizálni és vizsgálni tudjuk. A balatonrendesi területről készített MÉV J2000 sz. jelentésben (111.0) (GERZSON et al. 1970) a nagy U-tartalmú mintákhoz nagy ΣRFF-koncentrációt kötnek:

"Az urán- és ritkaföldfém-tartalom közötti összefüggésre mutat rá a válogatott minták elemzése. Ezekben az urántartalom 0,1 t% körüli a ritkaföldfém összeg is magas 0,04–0,21 t% közötti." A radiometriai mérések és a GERZSON et al. (1970) jelentésben közölt térképek által behatárolt anomália területén a nagy U- és RFF-tartalmú homok nem bukkan a felszínre, ezért a mintavételezéshez ásni és fúrni kellett. A talajszint aljáig (kb. 50 cm) gödröt ástunk, majd a talaj alatt elérve a homokos réteget, kézifúróval folytattuk a talaj alatti rétegek feltá-rását. A felső, keverékréteget kidobtuk, majd a szemrevételezéskor talajmentesnek ítélt homokot mintáztuk meg. Minden pontból átlagmintát vettünk. Akkor vettünk több mintát egy pontból, ha színben, vagy bármilyen szabad szemmel érzékelhető tulajdonságban változás következett be a fúrás során.

A homokmintákon ICP-MS-sel RFF-meghatározást végeztünk. A területről elérhető MÉV-jelentésben a legnagyobb RFF-tartalommal rendelkező említett vasas konkréciókból ICP-OES (induktív csatolású plazmagerjesztéses optikai emissziós spektroszkópia) főelem analízist, valamint ICP-MS nyomelem- és RFF-meghatározást végeztünk. A MÉV jelentésében szereplő térképek és a radiometriai terepi mérések alapján kiválasztott helyen kézi fúróval vett homokminták  $\Sigma REE+Y$ -tartalma általában ugyan magasabb (115–222 mg/kg), mint a Duna-menti és sóskúti homokminták többségéé (22-143 mg/kg), de jelentősebb dúsulást nem mutatnak. Az értékek többsége a földkéreg átlaga közelében alakul. Jelentősebb dúsulás csak az egyik limonitos konkrécióban észlelhető, ahol a földkéreg átlagának négyszeresét mértük (683 mg/kg). Különösen figyelemre méltó a minta nagy Y-tartalma (254 mg/kg). A főelem analízis szerint ez a minta jelentős mennyiségű vasat (Fe<sup>III</sup> formájában; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=41.9%) és mangánt (MnO=13.7%) tartalmaz. Ennek a mintának a legmagasabb az U- (66 mg/kg) és a Th- (11,9 mg/kg) tartalma is. Ez a megállapítás megegyezik a MÉV-jelentésben közöltekkel, miszerint a legnagyobb U-tartalmú kőzet tartalmazza a legtöbb RFF-et. A vasas konkréciók U-tartalma általában nagyobb (12,3–66 mg/kg), mint a homokoké (2,1–13,4 mg/kg) és a nehéz RFF-ekben mutatnak dúsulást a homokokhoz képest. A sugárzó nyomelemeken kívül a vasas konkréciókban dúsul az As, Mo, Cd, a homokokban pedig a Rb, Zr, Nb és Cs.

#### 4.3. Agyagos, és más finom szemcsés kőzetek

A vulkáni kőzetek agyagos mállásából származó üledékek közül megvizsgáltunk néhány agyagos, finom törmelékes kőzetet Pétervására (bentonit), Istenmezeje (bentonit), Nemti (saválló agyag) lelőhelyekről, ahol korábban agyagot termeltek, vagy jelenleg is termelés folyik. Megvizsgáltunk továbbá két vörösagyag mintát a nagykovácsi Nagykopasz-hegyről

Magyarország ritkaföldfém-potenciálja – Kutatások a Magyar Földtani és Geofizikai Intézetben

is, ahol a MÉV korábbi vizsgálatai Th- és RFF-anomáliát mutattak ki. Ez utóbbi minták ( $\Sigma$ RFF+Y: 168,37 mg/kg), valamint a Nemti felhagyott agyagbányában gyűjtött szürke és vörös színű homokos minták mutatnak a felsőkéreg átlagánál magasabb ritkaföldfém-kon-centrációkat ( $\Sigma$ RFF+Y = 194–278 mg/kg). Ez a felső kéreg átlagához képest 1,15–1,65-szö-rös dúsulást jelent. A többi mintában a felsőkéreg átlaga alatt marad a  $\Sigma$ RFF+Y-tartalom. A pétervásárai és istenmezejei bentonit minták  $\Sigma$ RFF+Y-tartalma egy kivétellel viszonylag alacsony (77–163 mg/kg).

Hasonló bentonitos agyagokat vizsgált Püspöki et al. (2008) Sajóbábony környékéről. Ott a bentonit-mintákat RFF-tartalmuk szerint két csoportra lehetett osztani. Az első csoportban, 116–158 mg/kg volt a  $\Sigma$ RFF+Y-koncentráció, míg a második csoportban 298–329 mg/kg. Az első csoportban a  $\Sigma$ RFF+Y-koncentráció a földkéreg átlaga alatt marad, míg a második csoportban a földkéreg átlagot 1,77–1,96-szorosan meghaladó értékek tartoznak *(2. ábra)*.



2. ábra. A vizsgált agyagminták és a Püspöki et al. (2008) által vizsgált sajóbábonyi minták RFF eloszlásának összehasonlítása

A nagykovácsi vörösagyag RFF-koncentrációját jóval alacsonyabbnak találtuk, mint a MÉV kutatói által tapasztalt érték (0,48%), de a felderítő kutatás során csak két minta begyűjtésére volt lehetőségünk. A további kutatás során egy alaposabb terepbejárás és mintagyűjtés ajánlatos a kérdés tisztázására.

Az egyéb nyomelemek között sincs további vizsgálatra érdemes dúsulást mutató elem. A mért koncentrációk a felsőkéreg átlaga alatt vannak. A Nemti és a Nagykovácsi minták 240–323 mg/kg-os Zr-tartalma a felsőkéreg átlagát (190 mg/kg) meghaladó koncentrációt jelent ugyan, azonban ez sem számít jelentős dúsulásnak.

#### 4.4. Mangánércek

A fentebb ismertetett előzmények után az úrkúti mangánbánya jellegzetes érceit vizsgáltuk, az MFGI múzeumából származó példányok alapján, különös tekintettel a foszforitos mintákra, amelyben PolgARI et al. (2000) a legnagyobb RFF-tartalmat mutatták ki. A vizsgált minták közül egy oxidos mangánérc, egy karbonátos és három foszforitos minta volt. RFF-dúsulás szempontjából, ahogy azt az irodalmi adatok alapján vártuk, a foszforitos minták voltak a legérdekesebbek. A három foszforitos minta közül kettőben jelentősen dúsulnak a ritkaföldfémek (0,1–0,5%). Ez a dúsulás a földkéreg átlagára vonatkoztatva 6,6, illetve 32-szeres. Ez utóbbi az irodalomban fellelt, Magyarországon mért értékeknél magasabb, így mindenképpen figyelemre méltó és további, szisztematikus vizsgálatokat igényel. A harmadik minta rendkívül alacsony RFF-tartalma (24 mg/kg) arra utalhat, hogy téves meghatározással került a gyűjteménybe. A vizsgált példány valószínűleg nem foszforit, hanem igen alacsony RFF-tartalma alapján inkább mészkő. Az oxidos érc RFF-tartalma a felsőkéreg átlaga alatt marad, míg a karbonátosé több mint kétszerese a földkéreg átlagának.

#### 4.5. Vörösiszapok geokémiai vizsgálata

A vörösiszapok vizsgálata során mintákat vettünk az ajkai VI., VII., IX., az almásfüzitői, a neszmélyi és a mosonmagyaróvári vörösiszap tározókból Az ajkai és az almásfüzitői minták RFF-elemzése során két típusú mintát tudtunk elkülöníteni. Az első típusban az  $\Sigma$ RFF-tar-talom hasonló volt a mosonmagyaróvári, neszmélyi adatokhoz, azaz 1055 és 1230 mg/kg között volt. Ide tartozik az összes minta a VI. és a IX. tározóból, valamint a VII. tározóból a fúrás legaljáról, 250 cm alatt vett minta. A második típusba azok a minták tartoznak, amelye-ket a VII. tározó felső 0–250 cm-ig tartó rétegéből szedtünk. Itt a  $\Sigma$ RFF-tartalom mindössze 460–694 mg/kg volt (*3. ábra*). Az ajkai minták esetében a csökkent RFF-tartalmú rétegben

fekete foltokat fedeztünk fel a vörösiszapban. A mérések és a megfigyeléseink alapján azt gondoljuk, hogy ebben a rétegben a vörösiszaphoz valamit kevertek, amely felhígította annak RFF- és más nyomelemtartalmát is.

A RFF-elemzéseken kívül a minták egyéb nyomelemtartalmát is vizsgáltuk, hiszen nagyon sok esetben a RFF-ek kitermelése más nyomelemekkel együtt válik gazdaságossá. 3 vörösiszap-mintán királyvizes feltárással ICP-OES nyomelem méréseket is végeztünk. Itt kiemelendő a viszonylag magas V- (795–890 mg/kg) és Cr- (445–543 mg/kg) tartalom. Egyéb nyomelemeket mértünk ICP-MS-sel LiBO<sub>2</sub>-os feltárással is. A vörösiszapokban a legtöbb nyomelem szintjén is mutatkozik az a kettősség, amelyet említettünk a RFF-tartalom kapcsán, azaz az alacsonyabb RFF-tartalmú mintákban alacsonyabb nyomelem-koncentrációkat is mérünk. Ez alól kivételt képez az As, Mo, Sb, mert a csökkent RFF-tartalmú mintákban mértünk ezekből az elemekből magasabb koncentrációkat. Az ólom esetében nincs szignifikáns különbség a két csoport között. A vörösiszapokban a vizsgált nyomelemek közül érdemes még kiemelni a Zr-ot, amely koncentrációja az alacsonyabb RFF- és nyomelemtartalommal rendelkező csoportban 259–402 mg/kg, a magasabb RFF- és nyomelem-koncentrációjú csoportban pedig 456–822 mg/kg értéket ér el, amely 2–4 szerese a felsőkéreg átlagának.

Főelem összetételeket is mértünk az ajkai vörösiszap mintákból. A főelemek többségében is megmutatkozik az a kettősség, amelyet említettünk a RFF- és nyomelemtartalom kapcsán. A csökkent RFF-tartalmú mintákban kevesebb a SiO<sub>2</sub>-, TiO<sub>2</sub>- és a Na<sub>2</sub>O-tartalom, míg a MgO-, a S- és a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-tartalom, valamint az izzítási veszteség nagyobb. Érdekes a minták nagy TiO<sub>2</sub>-tartalma, amely talán a hasznosíthatóság kérdését is felveti. Az alacsonyabb RFF-tartalmú mintákban 1,55–2,30 t%, míg a magasabb RFF-tartalmú csoportban 3,62–4,88 t% a TiO<sub>2</sub>-tartalom. Érdekes kiemelni az ajkai VII. kazettából származó minták nagyobb SO<sub>3</sub>-tartalmát is.

Az almásfüzitői mintákat szintén két részre lehet osztani főelem geokémiájuk alapján (3. *ábra*). Az AFVII Ny2/2,4,6,8 minták a leírás szerint a szemcsés vörösiszaphoz tartoznak. Ezekben a mintákban a nagyobb Ca-, Mg- és CO<sub>2</sub>-tartalom megemelkedett karbonát mennyiségre utal. A megemelkedett Ca-, Mg- és CO<sub>2</sub>-tartalmú mintákban kevesebb a SiO<sub>2</sub>, az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sr és több a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A TiO<sub>2</sub>-tartalom a kis Ca- és Mg-tartalmú mintákban nagyobb (4,15–4,77 t%), mint a nagy karbonáttartalmú mintákban (2,02–3,74%). Míg az almásfüzitői mintákban a főelemösszetétel és a CO<sub>2</sub>-tartalom alapján egyértelműen meghatározható, hogy karbonátos anyag (is) keveredik a vörösiszaphoz, addig az ajkai mintáknál már nem lehet egyértelműen állást foglalni e tekintetben (3. *ábra*). Ott viszont a fekete foltok a vörösiszapban már a terepen sejtették, hogy nem tiszta vörösiszapot mintázunk.





3. ábra. A Ca+Mg tartalom változása a ΣRFF+Y függvényében az ajkai és az almásfüzitői vörösiszapokban. Az almásfüzitői vörösiszapokban egyértelmű, hogy mészkő és dolomit szennyezi az alacsony ritkaföldfém-tartalmú mintákat. Erre utal ezekben a mintákban a CO<sub>2</sub> megnövekedett értéke is. Az ajkai vörösiszapok esetében valószínűleg inkább talaj, vagy más szennyező anyag keveredett a VII. kazetta felső 2 méterébe. Mindkét lelőhely esetében jól elkülöníthető az alacsony és a magas ΣRFF+Y koncentrációjú csoport.

A főelemeknél tapasztalt kettősség megmutatkozik a RFF-ek és a nyomelemek esetében is. Az AFVII Ny2 fúrás nagy Ca-, Mg- és  $CO_2$ -tartalmú mintái, talán az AFVII Ny2/4 és az AFVII Ny2/18 kivételével mind erősen csökkent  $\Sigma$ RFF+Y-tartalommal rendelkeznek (345–549 mg/kg) a többi mintához képest, ahol ez az érték 875–1351 kg/kg között van (*3. ábra*). Az AFVII Ny2/4 mintában a karbonáttartalom is kisebb a főelemanalízis szerint. A 3. ábra egyértelműen mutatja, hogy a növekvő Ca+Mg-tartalommal csökken a vörösiszap a  $\Sigma$ RFF+Y-koncentrációja az almásfüzitői vörösiszapokban, azaz a vörösiszaphoz keveredett (kevert?) karbonátos anyag mennyiségének növekedésével csökken a  $\Sigma$ RFF+Y-koncentráció.

#### Magyarország ritkaföldfém-potenciálja – Kutatások a Magyar Földtani és Geofizikai Intézetben

#### 4.5.1. A vörösiszapban található és kinyerhető ritkaföldfém-készletek és azok értéke

Noha a RFF-ek kioldásos kinyerése vörösiszapból évtizedek óta tanulmányozott kérdés, igen kevés publikált adat található a témával kapcsolatban. A publikált adatok mind laboratóriumi kísérletekből származnak, a RFF-ek vörösiszapból való kinyerésének ipari megvalósítására eddig nem történt kísérlet. A legelső eljárások során a vörösiszapból kiolvasztották a vasat, majd a salakból savakkal oldották a ki a ritkaföldfémeket. Ez az eljárás a vörösiszapban lévő RFF-koncentrációk ismeretében nem gazdaságos, ráadásul a RFF-ek elválasztása a salakban maradt vas-oxidtól problémás. Fulford et al. (1991) azonban felismerték, hogy a RFF-ek jelentős része (a Bayer-eljárás során keletkező szilikátokkal együtt) híg ásványi savakkal (pl. kénessav, pH 1,8-3) kioldható a vörösiszapból anélkül, hogy a vas- és titánásványok is kioldódnának. Tapasztalataik szerint az alacsony hőmérsékleten végzett kísérlet tovább növeli a vas és a RFF-ek hatékony elválasztódásának esélyét.

Érdekesség, hogy ez a módszer nem működik a bauxitos alapanyag esetében. Ez azt jelenti, hogy a RFF-eket tartalmazó ásványok a Bayer-eljárás során legalább részben átalakulnak, és új fázisok jönnek létre. Ezt a feltételezést Ochsenkühn-Petropoulou et al. (1996) vizsgálatai elsősorban a nehéz RFF-ek esetében bizonyították meggyőzően. A RFF-fázisok részleges átalakulására utal az is, hogy például a monacitból történő RFF-kinyerés egyik módja a nátrium-hidroxidos oldás (Abreu & Morais 2010).

A FULFORD et al. (1991) által kidolgozott eljárás során a pH többlépcsős csökkentésével a szilikátfázisok is elválaszthatók a RFF-fázisoktól, hiszen tapasztalataik szerint előbbiek pH = 2,6–3,2, míg utóbbiak csak pH = 1,8–2 körül oldódnak ki a vörösiszapból. Az oldatba került RFF-ek azután kicsapathatók oxalát, karbonát vagy hidroxid formájában, ioncserélőkön átvezetve kivonhatók az oldatból, vagy szerves komplexekkel elválaszthatók.

Ochsenkühn-Petropoulou et al. (1996) különböző oldószereket, különböző oldási időket, hőmérsékleteket, nyomást és szilárd/oldószer arányokat alkalmazva végeztek RFF kioldási kísérleteket görögországi vörösiszap mintákon az optimális kioldási feltételek meghatározására. A kísérletekkel nemcsak a legjobb kioldási feltételeket akarták meghatározni, hanem azt az oldatot is, amelyből a későbbiek során az ittrium és a RFF-ek legkönnyebben elválaszthatók a vörösiszap főelemeitől. Híg salétromsavval, sósavval és kénsavval elvégezve a kísérletet, a salétromsavas kioldás eredményezte a legjobb kioldási százalékot (1. táblázat), különösen a nehéz lantanidákra (Er, Yb), valamint az ittriumra és a szkandiumra.

Oldószer	Kioldási %											
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Y	Sc
0,5M HNO₃	35	29	35	52	49	53	49	52	60	70	96	80
0,5M HCI	33	32	25	55	57	50	37	45	43	60	79	68
0,5M H2SO4	28	24	29	21	33	37	32	43	34	52	77	-

### táblázat. A kioldás 25°C-on, 24 órán keresztül és 1:50 szilárd/folyadék aránnyal történt

A könnyű lantanidákra (La, Ce, Pr) a kioldási százalék csak 29–35%. A sorban középen elhelyezkedő lantanida elemek (Nd, Sm, Gd, Dy) kb. 50%-a kioldható ezzel a módszerrel. A kioldás szelektivitása szintén a salétromsavval a legjobb, ez oldja legkevésbé a vörösiszapban levő főelemeket (pl. vas). A kioldás időtartamával szintén változik a szelektivitás. A salétromsavas kioldással a RFF-ek már nagyon kis kioldási idő (kb. 2 perc) alatt megközelítik a maximális kioldott mennyiséget, míg a fő elemek ennél jóval nagyobb idő múlva érik el a kioldhatósági maximumukat. Tehát a kioldás idejének helyes megválasztásával a szelektivitás növelhető. Fontos a salétromsav/szilárd anyag helyes arányának megválasztása, hiszen a sav egy része a lúgos kémhatás semlegesítésére fordítódik és csak alacsony pH-értékeknél éri el a RFF-ek kioldása a maximumot. A szakirodalom szerint a salétromsav alkalmazása a RFF-ek későbbi, egymástól való elkülönítését is jobban elősegíti, mint más savak.

Végeztünk készlet- és értékbecslést a vörösiszapokban található ritkaföldfémekre, ahol a 2014. márciusi világpiaci árakon és az Ochsenkühn-Petropoulou et al. (1996) által publikált kihozatallal számoltuk ki a készlet értékét (2. táblázat).

A magyarországi vörösiszapban lévő becsült RFF-készlet értéke igen jelentős (2. táblázat), azonban kioldásuk és az egymáshoz kémiai tulajdonságaikban nagyon hasonló RFF-ek elkülönítése hosszadalmas, energia- és vegyszerigényes kémiai technológiai folyamat során valósul meg. Ez a technológia kidolgozott és működik a RFF-feldolgozó üzemekben. Azonban a vörösiszapból való RFF-elkülönítést még sehol a világon nem próbálták ki üzemszerűen annak ellenére, hogy szerte a világon nagyon sok vörösiszap halmozódott fel a bauxitban gazdag országokban. Ennek valószínűleg nagyon sok oka van. Többek között a RFF-ek savas kioldása a vörösiszap-elhelyezés környezeti problémáit nem oldja meg, hiszen csak egy nagyon kis része hasznosul, a többi most már erősen savas pH-val és további környezeti problémákkal hulladék marad. A komplex feldolgozás pedig még bonyolultabb és költségesebb, bár laboratóriumban kikísérletezett, és publikált technológiák erre is léteznek (v.ö. Szépvölgyi & Kótai 2012; LENGYEL & LAKATOS 2011, és az ott hivatkozott irodalom).

Elem	Teljes átlag az összes mintából	készlet/ t	világpiaci ár 2013 október (USD/kg)	készlet értéke (USD)	kihozatal, HNO₃-mal kezelve	A készlet értéke a jelenlegi legjobb kihozatalt figyelembe véve (USD)
Y	128,9	6444	60	386 637 014	0,96	371 171 534
La	195,5	9776	10,5	102 651 602	0,35	35 928 061
Ce	363,2	18161	13	236 090 028	0,29	68 466 108
Pr	43,2	2162	155	335 088 039	0,35	117 280 814
Nd	160,7	8035	82	658 875 053	0,52	342 615 028
Sm	31,3	1565	33,5	52 431 589	0,49	25 691 479
Eu	6	299,4	1250	374 292 746	0,53	198 375 155
Gd	26,3	1314	132,5	174 120 743	0,49	85 319 164
Tb	4,4	219,2	970	212 628 040	0,46	97 808 899
Dy	24,2	1210	625	755 958 989	0,52	393 098 674
ΣRFF+Y	1020,1	51005	-	-	-	-
Összérték (USD):	-	-	-	3 288 773 845	-	1 735 754 916

2. táblázat. Az összes eddigi vörösiszap elemzés átlagából számított ritkaföldfém-készletek
50 millió tonna vörösiszapra számolva. A táblázat tartalmazza a 2014. márciusi ritkaföldfém világpiaci árakból számolt teljes készlet értékeket is fémfajtákra lebontva. A kihozatalt Ochsenkühn-Petropoulou et al. (1996) munkájából vettük át. A fémárak forrása: http://www.metal-pages.com/metals (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy). A táblázatban nem vettük figyelembe a tőzsdén nemjegyzett nehéz ritkaföldfémeket és a scandiumot. Ezek a fémek bár nagy értéket képviselnek (pl. a scandium ára 14 000 USD/kg körül van, www.chemicool.com) de csak néhány 10 kg/év a forgalmuk

#### 4.6. Pécs, Pannon Power erőmű salakhányó

KADAS (1983) és SOMOS et al. (1985) nyomelem-vizsgálatai alapján soroltuk be a mecseki kőszénből keletkezett salakot a perspektivikus képződmények közé. KADAS (1983) cikkében az optikai emissziós színképelemzéssel meghatározott RFF, Zr és Sc adatok igen figyelemre méltóak (3. táblázat). Az 1%-os cirkónium és a 0,1%-os ittrium adat egészen kiemelkedőnek számít. Korábbi elemzések pedig egyes elemekre még az említett szerző adatainál is nagyobb koncentrációkat mutattak (CsaLAGOVITS & VígHNÉ, in KADAS 1983) *(3. táblázat)*. Itt a cirkó-nium 5%-os és az ittrium 0,5%-os maximális koncentrációval jelentkezett. Sajnos a szerző csak a legnagyobb értékeket közli és a leírásból nem derül ki, hogy ezek kiugró értékek, vagy több hasonlóan magas koncentrációt is mértek. Az elemzések másik problémája, hogy optikai emissziós színképelemzéssel készültek, így a pontosságuk erősen megkérdőjelezhető, de mindenesetre az adatok olyan nagy koncentrációkat mutatnak, amelyeket célszerű modern módszerekkel ellenőrizni.

Hasonló, nyomelem-geokémiai szempontból érdekes a Somos és szerzőtársai által 1985ban publikált cikk, melyben magyarországi szenek nyomelemtartalmát vizsgálták különböző elemzési módszereket alkalmazva. A szeneket elégették és a hamut elemezték röntgen fluoreszcens analízissel, neutronaktivációval (NAA), atomabszorpcióval és optikai emissziós színképelemzéssel. A publikáció fő megállapítása, hogy a legnagyobb nyomelemtartalommal a mecseki szenek jellemezhetők. A cikkben két minta átlagát közlik. A RFF-ek közül elemezték az Y (170 mg/kg; OES), Ce (720 mg/kg; NAA), La (375 mg/kg; NAA), Eu (5,7 mg/kg; NAA), Lu (3,3 mg/kg; NAA), Sm (42,5 mg/kg; NAA) Tb (7,3 mg/kg; NAA) és az Yb (25,5 mg/kg; NAA). Elemezték továbbá a Sc-t (26,5 mg/kg; NAA) is. Egyes elemek esetében a mért és átlagolt adatok jelentős dúsulást mutatnak a földkéreg átlagához képest. Pl. a La földkéregbeli átlagához (20 mg/kg) képest 18,7-szeresére, míg a Ce (43 mg/kg) 16,7-szeresére dúsult. A legtöbb RFF esetében ebben az esetben alkalmazott neutronaktivációs analízis már pontos kvantitatív értékeket ad. Ezek alapján az elemzett szénhamu ΣRFF-tartalma 1349,3 mg/kg, amely a korábban elemzett vörösiszapok átlagos RFF-tartalmánál egy kicsit magasabb. Megjegyzendő, hogy a RFF-ek elemzésére használt neutronaktivációs módszerrel nem elemezhető az összes RFF, tehát az SRFF-tartalom ennél magasabb lehetett.

A pécsi Pannon Power erőmű különböző korú salakhányóiról 9 kézi fúrásból 36 mintát vettünk. Az előzetes kutatásokhoz 12 mintát választottunk ki ICP-MS mérésekre és 4 minta esetében tájékozódó főelem elemzést is végeztünk. Az első fúrás teljes mintasorát bevettük az elemzendő minták közé, hogy lássuk, van-e függőleges irányban változás, illetve a többi fúrás legalsó mintáját néztük, amely a felszíni hatásoktól a leginkább védett volt.

Elem	A legnagyobb koncentrációjú adat (KÁDAs 1983) mg/kg-ban megadva	A legnagyobb koncentrációjú adat (CSALAGOVITS & VÍGHNÉ, in KÁDAS 1983) mg/kg-ban megadva	Somos et al. (1985) két elemzésének átlaga mg/kg-ban megadva
Zr	10000	50000	1600
Sc	200	n.a.	26,5
Y	1000	5100	170
La	500	510	375
Се	n.a.	n.a.	720
Sm	n.a.	n.a.	42,5
Eu	80	n.a.	5,7
Tb	n.a.	n.a.	7,3
Yb	100	n.a.	25,5
Lu	n.a.	n.a.	3,3

 $\textbf{3. táblázat. K} \texttt{Adas} (1983) \texttt{ és } C \texttt{Salagovits} \And V \texttt{ighn} \texttt{\'e} (\texttt{in K} \texttt{Adas} 1983) \texttt{ optikai emissziós színképelemezéssel mért}$ 

legnagyobb koncentráció adatai, valamin Somos et al. (1985) két elemzésének átlaga.

n.a. nincs adat.

A minták RFF-spektruma és -tartalma viszonylag egységesnek mondható, de az irodalmi adatok alapján perspektivikusnak ítélt nagy tömegű erőművi salak és pernye nem váltotta be a hozzá fűzött reményeket. A fentebb idézett irodalmi elemzési adatok (KADAS 1983 és Somos et al. 1985) közelében sincs az általunk elemzett mintákban az ΣRFF+Y-koncentráció, amely 625–753 mg/kg között változik. Ez ugyan a földkéreg átlagához képest 3,7–4,5-szörös dúsulást jelent, de pl. a hazai vörösiszapokban ennél kb. kétszer nagyobb a SRFF+Y-tartalom. KADAS (1983) munkájában közölt adatok és a mi méréseink közötti nagy különbség magyarázható az említett szerzők által alkalmazott módszer gyengeségeivel. Somos et al. (1985) munkájában említett két minta RFF-koncentrációja több mint kétszerese a mi általunk elemzett minták  $\Sigma$ RFF-tartalmának. Itt már nehezebb dolgunk van, ha meg akarjuk magyarázni az eltéréseket, hiszen az elemzések modern és nagy pontosságú analitikai módszerrel, neutronaktivációs elemzéssel készültek. A különbség talán a mintavétel, illetve a minta jellege közötti eltérésekkel magyarázható. Az általunk vett minta egy erőműben elégetett nagytömegű átlagmintának tekinthető. Ezt mutatja az a tény is, hogy az elemzett minták között nincs nagy eltérés nemcsak a RFF-ek, hanem az egyes nyomelemek koncentrációjában sem. A nevezett szerzők által elemzett minta ehhez képest egyedinek tekinthető, ahol helvi hatások érvényesülhetnek és dúsíthatják a ritkaföldfémeket valamint az egyéb nyomelemeket.

#### 5. Összefoglalás

Az eddig vizsgált földtani képződmények és bányászati hulladékok között találtunk olyan képződményeket, amelyek RFF-hasznosítás szempontjából perspektivikusak lehetnek. Ilyen pl. a vörösiszap és az úrkúti mangánércben levő foszforban gazdag testek. Jelenleg a munka elején tartunk, több perspektivikusnak ítélhető formációt még nem vizsgáltunk.

#### Irodalomjegyzék

ABREU, R.D. & MORAIS, C.A. 2010: Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high purity ceric-oxide. *Minerals Engineering* **23**, 536–540.

BARABÁS A. & KONRÁD GY. 2001: Zárójelentés a mecseki U-érc kutatásról és a nyugat-mecseki U-érc bányászatról. Kézirat, Mecsekérc Kft., Pécs.

FAZEKAS V., KÓSA L. & SELMECZI B. 1975: Ritkaföldfém ásványosodás a Soproni-hegység kristályos paláiban. *Földtani Közlöny* **105**, 297–308.

FULFORD, G.D., LEVER, G. & SATO, T. 1990: Recovery of rare earth elements from Bayer process red mud. Australian Patent, 52454/90.

GERZSON I., LENGYEL S. & VINCZE V. 1970: Jelentés a Zánka-Badacsonytomaj (Balatonrendes) közötti terület pannoniai korú képződményeinek kutatásáról. MEV J2000, MEV Adattár.

HARANGI, Sz. 1994: Geochemistry and petrogenesis of the Early Cret aceous continental rift-type volcanic rocks of the Mecsek Mountains, South Hungary. *Lithos* **33**, 303–321.

HEDRICK, J.B. 2010: Rare earths. USGS Minerals Commodity Summary. (www.usgs.gov)

HORVÁTH I., DARIDA-TICHY M. & ÓDOR L. 1983: Magnezittartalmú dolomitos karbonatit (beforsit) telérkőzet a Velencei-hegységből. *A Magyar Allami Földtani Intézet Évi Jelentése az 1981. évről*, 369–388.

HORVÁTH, I. & ÓDOR, L. 1984: Alkaline ultrabasic rocks and associated silicocarbonatites in the NE part of the Transdanubian Mts. (Hungary). *Mineralia Slovaca* **16**, 115–119.

HUEMER, H. 1997: Multistage evolution of a volcanic suite in the Eastern Mecsek Mountains, Southern Hungary. *Mineralogy and Petrology* **59**, 101–120.

KADAS M. 1983: A mecseki feketekőszén nyomelemvizsgálatának újabb eredményei. *Földtani Kutatás,* **XXVI. 2-3.** 81–82.

KATO, Y., FUJINAGA, K., NAKAMURA, K., TAKAYA, Y., KITAMURA, K., OHTA, J., TODA, R., NAKASHIMA, T. & IWAMORI, H. (2011): Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements. *Nature Geoscience, Letters*, **4**, 535–539.

LENGYEL A. & LAKATOS J. (2011): Vörösiszap hasznosításának lehetőségei. *Anyagmérnöki Tudományok, Miskolc*, **36/1**, 35–48.

Oschenkühn-Petropulu, M., Lyberopulu, T., Oschenkühn, K.M. & Parissakis, G. 1996: Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching. *Analytica Chimica Acta*, **319**, 249–254.

POLGÁRI M., SZABÓ Z. & SZEDERKÉNYI T. 2000: *Mangánércek Magyarországon - Grasselly Gyula aka*démikus emlékére. Szeged, Szegedi Akadémiai Bizottság. 654p.

PÜSPÖKI, Z, KOZÁK, M, KOVÁCS-PÁLFFY, P, SZEPESI, J, MCINTOSH, R, KONYA P, VINCZE, L, GYULA G. 2008 Geochemical records of a bentonitic acid-tuff succession related to a transgressive systems tract – indication of changes in the volcanic sedimentation rate. *Clays and Clay Minerals*, **56(1)**, 24–38

T 1	1 .	11
Iroda	Inmieor	vzék.
110000	ionijos,	1000

R. VARGA A. 2009: A dél-dunántúli paleozoós-alsó triász sziliciklasztos kőzetek kőzettani és geokémiai vizsgálatának eredményei. PhD értekezés, ELTE, Budapest. 150p.

Rostási Á 2011: A bakonyi és gerecsei karni (késő triász) medence őskörnyezeti rekonstrukciója ásványtani és geokémiai vizsgálatok alapján. PhD értekezés, Pannon Egyetem, Veszprém, 174p.

"Scandium" Chemicool Periodic Table. Chemicool.com. 18 Oct. 2012. Web. 4/8/2014, <http://www.chemicool.com/elements/scandium.html>.

SOMOS, L.G., ZUBOVIC, P. & SIMON, F.O. 1985: Geochemical analyses of 12 Hungarian coal samples. *Geophysical Transactions*. **31**, 191–203.

SZABÓ, Cs., KUBOVICS, I. & MOLNÁR, Zs. 1993: Alkaline lamprophyre and related dyke rocks in NE Transdanubia, Hungary: the Alcsutdoboz-2 (AD-2) borehole. *Mineralogy and Petrology* **47**, 127–148.

SZÉPVÖLGYI J. & KÓTAI L. 2012: Az ajkai vörösiszap-ömlés. II. A vörösiszap hasznosítási és feldolgozási lehetőségei. *Magyar Kémikusok Lapja*, **67** (12), 362–368.

TAYLOR S.R., MCLENNAN S.M. 1985: *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell Scientific Publication, Carlton, 312 p

THOMAS, M.D., FORD, K.L. & KEATING, P. 2010: Exploration geophysics for intrusion-hosted rare earth metals, in International workshop–Geology of rare metals, November 9-10, 2010, Victoria, B.C., Canada: British Columbia Geological Survey Open File [Report] 2010-10, 59–61.

VERPLANCK, P.L. & VAN GOSEN, B.S. 2011: Carbonatite and alkaline intrusion-related rare earth element deposits–A deposit model: U.S. Geological Survey Open-File Report 2011-1256, 6p.

# RITKAFÖLDFÉMEK A RECSKI ÉRCES KOMPLEXUM FÖLDTANI KÖRNYEZETÉBEN

Földessy János Miskolci Egyetem, Ásványtani-Földtani Intézet E-mail: foldfj@uni-miskolc.hu

> Szebényi Géza Mecsekérc Zrt., Pécs

1. Kutatástörténeti áttekintés	32
2. Regionális szerkezeti helyzet	34
3. Korábbi, ritkaföldfém-eloszlásra is irányuló geokémiai	
és ásványtani vizsgálatok	36
3.1. Ritkaföldfémek a Recsk-mélyszint kőzetelváltozásokkal	
érintett képződményeiben	36
3.2. Ritkaföldfémek eloszlása a Recsk-mélyszinti érces képződményekben	38
3.3. Ritkaföldfémek a Recsk-mélyszinti érckoncentrátumokban	39
4. Saját vizsgálatok	39
5. Következtetések és összefoglalás	41
Irodalomjegyzék	43

A recski ércelőfordulás Magyarország legnagyobb mennyiségű és értékű, még ki nem termelt érces ásványvagyona. A Recsken képződött porfíros rézérces rendszer két legjobban ismert részegysége a Lahóca felszín közeli Cu–Au ércesedése és a Recsk-mélyszint Cu–Mo porfíros ércesedése.

Amennyiben a ritkaföldfémek (továbbiakban RFF) termelését hazai forrásokra kell (vagy lehet) alapozni, a recski előfordulás kínálta lehetőségek a gazdaságossági rangsorban azért kerülnek a legfontosabb alternatívák közé, mert a tervezett színes érctermelés mellett bármilyen mellékterméknek az ércekkel együtt, vagy azoktól különálló kitermelése jelentősebb többlet beruházás nélkül tervezhető.

A recski ércelőfordulások geokémiai vizsgálatainak alapadatai döntően az 1970-es és 1980-as évekből származnak, így megbízhatóságuk és részletességük is a korabeli lehetőségeknek felel meg. Az újraértékelő munka archív mintaanyagokon elkezdődött, eredményeinek nagy része csak ennek a monográfiának a megjelenése után várható. Ezért összefoglalónkat a figyelem felkeltése céljával készítettük, az általunk eddig végzett kevés számú vizsgálat arra szolgál, hogy a további részletesebb kutatás irányait kijelölhessük.

#### 1. Kutatástörténeti áttekintés

A recski előfordulás nyersanyagkutatásának történetét több összefoglaló munka (GAGYI-PÁLFFY et al. 1971, Cseh Németh et al. 1984, BAKSA et al. 1988) részletesen tárgyalja.

Három fő nyersanyagkutatási szakaszról kell említést tenni. Az első szakasz a Lahóca megismerése, érctermelése, és az ebből kifejlődő fúrásos kutatás, mely az 1926–1962 közötti időszakban az enargitos rézércesedés megismerésére és kezdetben kőolajkutatásra irányult, 220 db. sekély mélységű (max. 200 m) és néhány nagyobb mélységű (max. 1000 m) mélyfúrással. A mélyszinti kutatások a MÁFI irányításával 1962-ben kezdődtek 1000 m mély külszínről indított mélyfúrásokkal, majd az OÉÁ munkájaként folytatódtak összesen 158,000 fm terjedelmű, 1000–1364 m mélységű magfúrások mélyítésével, két egyenként 1201 m és 1197 m mélységű kutatóakna mélyítésével, illetve ezek többszintű összekötésével (*1. ábra*).

Ez a periódus 1988-ban fejeződött be a vágatokból kivitelezett földalatti magfúrásos kutatás összefoglaló jelentéssel való lezárásával. Hosszan tartó állagmegóvási-fenntartási időszak után a bányatérségekből a vízemelés megszüntetésére 1999-ben került sor. A bányabeli kutatás során összesen 574 db, átlagosan 200 m hosszű fúrás mélyült, összhosszuk 90 152 m (Szebényi et al. 2013).

A modern nyersanyagkutatások harmadik szakasza 1993–1997 között zajlott, részben a Lahóca, részben a parádfürdői területen, felszín közeli aranyércesedések felderítésére,



 ábra. A recski ércelőfordulás felszíni fúrásos kutatási hálózata a nagyobb intruzív testek körvonalával (Földessy 1984)

120 db, 10 110 fm összterjedelmű, max. 399 m mélységű fúrással (Földessy 1997), a későbbiekben további mintázásokkal és néhány újabb mélyfúrással (Zelenka 2011).

Az ásvány-kőzettani és geokémiai vizsgálatok szintén a fenti kutatási szakaszokhoz kapcsolódnak. A korai szakasz Lahócára koncentrálódó érces ásványtanának alapmunkája Sztrókay (1940) műve. A mélyszinti kutatások első szakaszának eredményeiről Zelenka (1975), Cseh Németh (1975), Baksa (1975), Csillag (1973, 1975), Csongrádi (1975), Földessy (1975) és F. Járányi (1975) számoltak be. A Lahócához kapcsolódó Lejtakna megismeréséről és ásványtanáról Baksa (1975) összefoglalását kell említeni. A későbbi ércföldtani szintézisek részben Baksa et al. (1980), majd Baksa (1984) közleményeiben, illetve Földessy (1984) munkájában olvashatók. A bányabeli kutatások adatai alapján Csillag (1986) összegezte a genetikai képet, ami beépült a Baksa et al. (1988) összefoglaló jelentésbe is. A legutóbbi aranyérckutatásokról Földessy (1997), Molnár et al. (2008) számoltak be. A Recsk-mélyszint ásványtanának jelentős, tudományos igényű, modern feldolgozása Pandur (2011), a Lahóca és Lejtakna érces ásványtanának modern feldolgozása Takács (2010) és Turi (2012) munkáiban található. A mélyszinti ércesedés geokémiai ismereteinek legutolsó összegzése Szebényi et al. (2014) anyagában található.



2. ábra. A recski mélyszint földalatti vágatrendszere és fúrásos kutatási hálózata (Szebényi et al. 2008)

#### 2. Regionális szerkezeti helyzet

A recski érces együttes a paleogén időszak során keletkezett, az ország területén több helyről ismert paleogén magmás komplexum-együttes egyik tagja. Hasonló kifejlődések a fiatal medencék üledékes képződményeinek aljzatában, részben néhány kisebb felszíni ércesedésként (pl. Velencei-hegység) találhatók meg Recsktől Ny–DNy-ra (Földessy et al. 2008). Az előfordulás felszínen megtalálható vulkáni képződményei Recsk, Parád, Mátraderecske, Bodony alkotta négyszögben, a fedő késő-oligocén üledékes sorozatok anyagával érintkezve jelennek meg.

A vulkanitok andezit–dácit összetételűek, egy korábbi, triász–jura korú üledékes kőzetek alkotta gyors szétnyílású medencében kialakult tengeralatti működés termékei. A medence kinyílásának kezdete a felső eocén időszakra tehető, a működés lezárulása az oligocén rupéli (katti) emelet időszakára datált (Less et al. 2008). A vulkáni képződmények 30–1200 m között változó vastagságban jelentkeznek, néhol tengeri üledékes képződményekkel is összefogazódva (Földessy 1975).





Jelmagyarázat – Harmadkori képződmények: világoszöld: felső-oligocén agyagkő, agyagmárga; bézs:felső-eocén és felső-oligocén andezit, dácit, láva és piroklasztit kőzetek alkotta sorozat, tengeri üledékes közbetelepülésekkel.
Mezozoós aljzat: olajzöld: agyagpala, aleurit, homokkő; szürke: mészkő; aleurit; Intruzív környezet: vörös: diorit; bordó:kvarcdiorit; Ércesedés: 1. HS típusú Cu-Au; 2. LS típusú Au-Ag; 3. HS típusú Cu-enargit; 4: sztratiform Zn-Cu, 5: porfíros Cu-Mo-Au; 6: szkarnos Cu; 7: szkarnos Zn; 8. gyenge minőségű porfíros Cu

(Szebényi & Földessy 2008)

A mindenütt fedett helyzetű triász–jura összletet a Bükk kifejlődéseivel párhuzamosítható sziliciklasztos és karbonátos képződmények részben folytonos, részben tektonikusan érintkező blokkjai alkotják (Kovács et al. 2008, Kovács et al. 2013). Az idős aljzat képződményeibe, részben azt áttörve a vulkáni összletbe nyomulva és sekély mélységben szubvulkáni kifejlődésként megszilárdulva diorit- és kvarcdiorit intruziók É–D tengely mentén rendeződő sora húzódik az ismert mélyszinti előfordulás központi tengelyeként.

Úgy a felszíni, mint a mélybeli vulkáni és szubvulkáni-intruzív képződmények, mint azok közeli befogadó üledékes eredetű környezete jelentős hidrotermális-metaszomatikus kőzetelváltozást szenvedett. A felszíni zónában az uralkodó átalakulási típus az úgynevezett előrehaladt agyagásványosodás, míg a mélyszinten a magmás képződményekben kvarc–szericit típusú (angol terminológiában phyllic), a szegélyeken propilites átalakulási öv a jellemző. A triász–jura képződményekkel való érintkezési környezetben, elsősorban a karbonátos-sziliciklasztos-intruzív képződmények közös érintkezésénél különböző progresszív és retrográd szkarn kőzetváltozatok alakultak ki (CSILLAG 1975).

Az egyes főbb kőzettípusok kapcsolatát az előfordulás egyik jellemző földtani szelvényén mutatjuk be (3. ábra).

#### 3. Korábbi, ritkaföldfém-eloszlásra is irányuló geokémiai és ásványtani vizsgálatok

Geokémiai adatok főleg a mélyszinti ércesedések és mellékkőzeteik összetételére ismertek, a felszín közeli ércesedések ritkaelem eloszlására, így RFF-dúsulásaira is csak szórványos és megbízhatatlan információkkal rendelkezünk. A nagymélységű kutató magfúrásokból rendszeres ún. típus-mintavételek történtek minden olyan kőzettípusra, amely az előfordulás földtani felépítésében nagyobb súllyal részvett. Ezekből a mintákból ásványtani vizsgálatokat, és ezt kiegészítő geokémiai elemzéseket végeztek. A RFF-tartalomra kiterjedő legrészletesebb elemzéseket az akkori Bányászati Kutató Intézet laboratóriuma kvantitatív optikai emissziós spektrometriával (OES) készítette, a szenekre korábban kidolgozott eljárás adaptálásával. A különféle színképelemzési módszerekkel az 1960–70-es években készült, nem kontrollált adatokat természetesen nagy óvatossággal kell kezelni, de egy-egy mérésfajtán és időszakon belül az azonos területrészekről vett mintákban a kimutatott viszonylagos dúsulások helye és relatív mértéke valószínűleg a valósághoz közeli.

#### 3.1. Ritkaföldfémek a Recsk-mélyszint kőzetelváltozásokkal érintett képződményeiben

A Recsk-mélyszinti elváltozott képződmények geokémiai jellegeinek részletes vizsgálatait elsőként Csillag (1970) összegezte és értékelte. A főbb megállapításai a RFF-ekre az alábbiak:
					Értékel	k (mg/kg-	ban)			
Leírás	Mintaczóm	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Gd	Sm	ÖsszRFF+Sc+Y
	Williaszam	max/átlag	átlag							
Asszimilációs breccsa	27	23/19	35/13	80/15	90/28	61/28	25/17	70/46	32/16	182
Márvány	20	35/11	35/20	27/10	60/10	14/3	23/4	94/38	60/17	113
Gránátos-piroxénes exoszkarn	4	21/21	22/12	20/6	17/13	17/13	14/8	65/48	33/22	143
Gránátos-piroxénes endoszkarn	21	60/21	64/27	150/26	150/18	40/7	80/11	110/56	25/15	181
Amfibolos endoszkarn	53	66/25	45/13	35/12	100/20	80/25	160/27	190/54	45/20	196
Piroxén-amfibolos exoszkarn	32	54/25	42/20	300/60	80/21	17/5	200/40	125/67	22/14	252
epidotos endoszkarn	28	56/29	100/16	42/9	200/29	40/11	38/14	115/62	25/14	184
Epidotos exoszkarn	28	56/29	45/22	200/25	120/12	50/8	35/8	86/58	18/12	174
Flogopitos endoszkarn	1	18/18	8/8	12/12	20/20	20/20	32/32	54/54	28/28	192
Propiiites szubvuikáni andezit	80	56/18	40/11	60/14	160/31	70/23	700/47	190/60	70/25	229
Szerpentines-anhidrites aposzkarn	36	55/15	46/21	280/29	260/45	76/20	130/24	125/49	34/14	217
Szericites másodlagos kvarcit	79	37/16	44/15	51/13	80/28	80/16	60/15	90/53	45/19	175

1. táblázat. A magmás hatásra elváltozott képződmények ritkaelem-eloszlási adatai (Csillag 1975)

				E	Értékek (I	mg/kg-ba	n)			
Leírás	Mintaczám	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Gd	Sm	Össz RFF+Sc+Y
	winna szam	max/átlag	max/átlag	max/átlag	max/átlag	max/átlag	max/átlag	max/átlag	max/átlag	átlag
porfíros rézérc	209	71/14	80/13	74/7	200/24	350/19	180/14	160/53	62/19	163
kalkopirit-pirit szkarnérc	167	50/14	470/22	180/26	90/10	90/7	110/10	300/58	40/14	161
kalkopirit-pirit-pirrhotin- magnetit szkarnérc	72	64/13	85/15	80/11	80/17	500/21	35/8	60/22	60/18	125
szfalerit-pirit-kalkopirit szkarnérc	21	30/13	90/25	80/13	300/32	56/12	210/40	65/48	70/13	196
pirit-szfalerit hidroterm metaszomatikus érc	38	30/8	32/14	80/11	110/12	40/10	50/6	100/42	29/15	118
szfalerit-galenit hidroterm metaszomatikus érc	111	40/12	100/22	120/17	200/13	50/8	700/30	190/54	43/19	175
szfalerit-tetraedrit hidrotermális breccsa, telér	87	300/10	150/17	79/12	200/24	70/10	250/19	110/51	120/23	166

2. táblázat. A recski mélyszint fontosabb érctípusainak RFF-adatai (Csongrádi 1975)

Ittrium: a szkarnokban kissé dúsul (35–40 ppm maximumok), a legintenzívebben gránátos exoszkarnokban: 60–75 ppm. Lantán: átlagos mennyisége andezitekben 27–60 ppm, üledékekben 1–90 ppm. A szkarnokban 40–140 ppm La dúsulásokat ismertek meg. Cérium, prazeodímium, neodímium maximális koncentrációját szkarnokban, kiemelten az Rm-30 mélyfúrás szkarnos szakaszán, részben az Rm-34 mélyfúrás 1000 m körüli mintáiban mérték: (Ce: 100–160 ppm, Pr: 70–600 ppm, Nd: 160 ppm). Gadolínium: a magmás kőzetekben 5–9 ppm, törmelékes üledékekben 1–10 ppm, karbonátokban és szkarnos kőzetekben: 40–80 ppm, andezitekben 60–100 ppm, max. 300 ppm koncentrációval észlelhető.

Az elváltozott képződmények geokémiájának részletes taglalásakor a közölt adatok szerint (Csillag 1975) a legfontosabb RFF-dúsulásokkal kapcsolódó elváltozási kifejlődések a piroxénes-amfibolos exoszkarnok (252 ppm ∑RFF+Sc+Y) (1. táblázat).

A szintén CSILLAG (1973) által irányított és értékelt ásványtani és mikroszondás vizsgálatok szerint az ittriumot apatitban, illetve zárványként egyes pirit típusokban azonosította. Jelentősnek ítélte a titanit RFF-hordozó szerepét, max. 0,5 t% mért Sm-tartalommal. A gránátos exoszkarnokban Ce-tartalmú perovszkitot, a metaszomatikus pirites ércekben apatit és rutil mellett monacitot azonosított. Allanit jelenlétét mutatta ki epidotos szkarn kőzetekben, a gránátos piroxénes exoszkarnokban, részben a szkarnokkal egyidős érces erekben, részben utólagos hidrotermális kvarcerekben La-dús xenomorf kiválásként (CsiL-LAG 1975).

A RFF-ásványok megjelenésére fontos új információkat közölt PANDUR (2011). A leggyakoribb RFF-ásványdúsulásokat a korábbi Csillag-féle adatokkal megegyezően az Rm-30 és Rm-34 fúrásban, de emellett az Rm-35 mélyfúrás 1000 m alatti szakaszán is megtalálta. Ez utóbbi helyen endoszkarnban több mintában epidottal társult formában jelentős mennyiségű finom szemcsés allanitot azonosított, amelyek későbbi karbonátos felemésztődést szenvedtek, bastnasit megjelenésével kísérve. A kvarc–szericit átalakulási zónában allanitot és keralitot észlelt.

#### 3.2. Ritkaföldfémek eloszlása a Recsk-mélyszinti érces képződményekben

Csongrádi (1975) részletes adatsort közölt a különféle érctípusok RFF-tartalmáról. Bár a mért értékek a mai elemzések ismeretében nehezen fogadhatók el, a dúsulási tendenciák egyértelműen követhetők, mert ugyanazzal a módszer-együttessel készültek a befoglaló kő-zetekre, ércekre és dúsítmányokra.

Az adatok egyértelműen azt mutatják, hogy a RFF-ek legmagasabb átlagértékei, illetve lokális maximumai a szkarnos ércek különféle fajtáiban (rézérc, réz-cinkérc, pirit-pirrho-

tin-magnetit érc), kisebb részben a hidrotermális–metaszomatikus, illetve teléres Zn, Pb–Zn ércekben jelentkeznek. A táblázatot az általa használt érctípus fajták újraértelmezése nélkül közöljük (2. táblázat).

A táblázat adatait CSILLAG (1975) által közölt táblázattal összehasonlítva elmondható, hogy a hidrotermális ércképző folyamatok nem dúsítják, hanem valamelyest csökkentik a befogadó képződmények RFF-tartalmát.

#### 3.3. Ritkaföldfémek a Recsk-mélyszinti érckoncentrátumokban

A Recsk-mélyszinti ércesedések ritkaelemeinek hasznosíthatósági értékelésének legfontosabb eredményei a színesfém-dúsítmányok standard mintáinak vizsgálata (ZELENKA 1984) során születtek. Emellett az 1970–1980-as években végzett ércelőkészítés technológiai kísérletek során nyert termékek (dúsítmányok) kémiai összetételének 64 elemre történt meghatározása az ország akkor ilyen feladatra alkalmas négy laboratóriumának bevonásával további jelentős geokémiai információt szolgáltatott a majdani ércfeldolgozás során kinyerhető termékek összetételének becsléséhez. Ennek kivonatolt táblázatát mellékeljük (3. táblázat).

Leírás		Átlagértékek (mg/kg)											
színpor	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Gd	Sm	Össz RFF+Sc+Y				
réz	0,2	4,4	3,5	3,9	0,4	1,4	1,1	1,8	16,7				
molibdén	0,2	3,3	4	10	0,2	1	1,1	0,9	20,7				
cink	0,3	22	3,7	6	0,2	1,1	1,1	0,9	35,3				
pirit	0,4	2	7,3	9,8	0,2	1	1,1	1	22,8				

3. táblázat. Kísérleti ércdúsítmányok RFF-tartalma (ZELENKA 1984)

Az érckoncentrátumok adatait és az elváltozott képződmények, illetve érctípusok geokémiai adatait összehasonlítva nyilvánvaló, hogy az ércekben eredetileg meglévő RFF-tartalom a dúsítási eljárás során a meddőben jelentkező ásványokhoz kapcsolódik, a szulfidos ércesedésekben nem jelentkezik.

#### 4. Saját vizsgálatok

A recski érctípusok anyagának részletes vizsgálata a projekt késői szakaszában kezdődött. A vizsgálatainkhoz az egyik szerző (SzG) által rendelkezésünkre bocsátott archív mélyszinti mintaanyagból, illetve a St. Stephens Gold Kft. által a Lahócán lefúrt F1 fúrás anyagából válogatott mintákat használtuk fel. Emellett SEM–EDX vizsgálatot végeztünk az epidotos

szkarn néhány múzeumi (Herman Ottó Múzeum, Miskolc) mintaanyagán. A kőzet fő ásványos összetevői ennek alapján: epidot, klinozoisit, kvarc, piroxének (hedenbergit, augit), akcesszóriák: titanit, apatit, monacit-(Ce), grosszulár, cirkon, scheelit, pirit, kalkopirit. RFF és egyéb ritkaelem beépülésekről az alábbiakat lehetett megállapítani: az epidotban gyakori a RFF-beépülése miatti kémiai zónásság (4. *ábra*). A maximális RFF-(oxid) tartalom 8–10 t%, ennek alapján az ásvány epidot–allanit elegykristálynak tartható. Az epidotban apatit, cirkon, szegélyén titanit gyakran megfigyelhető.



 ábra. Epidot (szürke) és RFF-zónás epidot (világosszürke-fehér) epidotos szkarnban. -900-as szint, K-i 3. vágat. BSE-felvétel.

Az epidotban lévő apatit is tartalmaz inhomogén eloszlásban 0,2–0,3 t% RFF-t. A 10–15  $\mu$ m-es xenomorf monacit-(Ce) önállóan vagy apatit zárványaként jelenik meg. Esetenként a titanit is mutat kémiai zónásságot a Zr+Nb beépülése révén (5. *ábra*). Általában (oxidosan számolva) 0,4–0,7 t%, max. 3,6 t% Zr és 1,2 t% Nb volt észlelhető. Az apatitban lévő cirkonnak lehet minimális U–Th-tartalma is, mely az eddigi megfigyeléseink szerint inhomogén eloszlású.



5. ábra. Zr-Nb-zónás titanit epidotos szkarnban. -900-as szint, K-i 3. vágat. BSE-felvétel.

Az első hat visszaérkezett RFF-elemzés a recski mélyszint különböző szkarnos cinkérces és ércmentes epidotos szkarn kőzettípusaiból, valamint a hegyes-hegyi felszínközeli ércesedés anyagából készült. A visszaérkezett eredmények egyöntetűen alacsony  $\sum$ RFF-tartalomról tanúskodnak (4. táblázat, 6. ábra).

### 5. Következtetések és összefoglalás

A RFF-ek eloszlásáról a recski mélyszint magmás és szkarnos képződményeiből rendelkezünk szórványos archív geokémiai és kisszámú modern ásványtani adatokkal. A vulkáni felépítmény képződményeiből, illetve a mezozoós üledékes képződményekből az információk szintén igen hézagosak, vagy hiányoznak. Az eddig vizsgált kőzetekben a RFF-dúsulások a szkarnos övhöz, ebben leginkább az epidotos szkarnokhoz kapcsolódnak. Az érces színporok RFF-tartalma viszont alacsony, a nyersércekben meglévő RFF-tartalom egyértelműen a meddőben dúsul.

minták/ ppm	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	∑RFF
CE 930	10,5	8,89	2,20	9,47	2,09	0,51	1,86	0,32	2,02	0,43	1,17	0,17	0,99	0,14	40,82
CE 931	10,2	11,8	2,22	9,63	2,51	0,46	2,59	0,51	2,88	0,58	1,46	0,20	1,06	0,16	46,25
CE 932	6,30	6,56	1,17	4,74	1,04	0,31	0,85	0,14	0,75	0,17	0,43	0,07	0,40	0,07	23,00
CE 933	12,2	18,8	2,69	11,3	3,21	0,98	3,01	0,65	4,34	0,97	2,68	0,40	2,35	0,34	63,93
CE 934	21,0	22,3	4,72	20,0	4,49	0,68	4,02	0,69	3,74	0,75	1,98	0,28	1,58	0,21	86,37
CE 936	9,44	8,15	1,83	7,97	1,71	0,48	1,84	0,34	1,74	0,34	0,82	0,11	0,64	0,10	35,52

 táblázat. Recsk-mélyszinti érces és ércmentes szkarnos minták RFF-elemzési értékei (a minták magyarázata): CE930 - marmatitos kovásérc, CE931 - hidrotermás polimetallikus érc, CE932 - epidotos exoszkarn, CE933 - epidotos teléres szkarn, CE934 - szkarnos cinkérc, CE936 - szkarnos cinkérc



6. ábra. A recski geokémiai mintákban mért, a C1 kondritra normált RFF-koncentrációk eloszlása

42

Irodalomjegyzék

A három eredménysort összehasonlítva arra következtetünk, hogy (1) az érces anyagokban meglévő RFF-tartalom a meddőbe kerülő ásványi komponensekhez kapcsolódik, így a szulfidos érc dúsításákor a meddőbe kerül. (2) A recsk-mélyszinti Cu, Au, Mo ércek termelése és feldolgozása során RFF kinyerése ezekből melléktermékként nem várható.

A saját mintáinkban mért alacsony RFF-értékek két következtetésre vezetnek: (1) az RFF elemzések módszertani különbségei a több évtizedes adatok és a jelenleg mérhető adatok összevetését nem teszik lehetővé, (2) ha valójában létezik a korábban feltételezett szintű RFF-dúsulás a recski kőzetekben, akkor ezek lokálisak, azaz nem általában a kőzettípusokhoz, hanem azok elterjedésén belül szerkezeti vagy szöveti elemekhez kapcsoltak, így méretük, eloszlásuk, térbeli kiterjedésük bizonytalan. Ezek esetlegesen további kutatások tárgyát képezhetik.

#### Irodalomjegyzék

BAKSA Cs. 1975: Új enargitos-luzonitos-pirites ércesedés a recski Lahóca-hegy É-i előterében. *Földtani Közlöny*, **105**, 58–74.

BAKSA, CS., CSEH-NÉMETH, J., CSONGRÁDI, J., FÖLDESSY, J. & ZELENKA, T. 1980: Geology and genesis of the Recsk porphyry copper ore deposit, Hungary. *Proceedings of the XIth Congress of the CBGA*, **4**, Kijev, 1977, 135–149.

BAKSA Cs. 1984: A recski ércesedés genetikai vázlata. Földtani Közlöny, 114, 335-348.

BAKSA CS., SZEBÉNYI G., GASZTONYI É., POLGÁR I., KUN B., SZILÁGYI G., CSEH NÉMETH J., HOLLÓ S. & CSILLAG J. 1988: A recski mélyszinti színesfémére előfordulás bányabeli részletes fázisű földtani kutatásának összefoglaló jelentése és készletszámítása. Kézirat. OÉÁ Rézére Mű, Budapest-Recsk, MBFH adattár. OFGA T: 15507.

CSEH-NÉMETH J. 1975: A recski mélyszinti színesfémérc előfordulás és annak teleptani, ércföldtani képe. *Földtani Közlöny*, **105**, 692–708.

CSEH NÉMETH J., BAKSA CS., FÖLDESSY J., FÖLDESSY JÁRÁNYI K., GASZTONYI É., VERŐ L., RÁNER G., TABA S., BALLA Z., SCHÖNVISZKY L., KARA GY., SZALMA S., SZONGOTH G., VIOLA B., ZELENKA T. & SZILÁGYI G. 1984: A recski mélyszinti előfordulás külszíni mélyfűrásos kutatásának összefoglaló földtani jelentése és készletszámítása. Kézirat. OÉÁ–KBFI, Budapest. MBFH OFGBA No.T12588.

CSILLAG J. 1970: A recski mélyszinti kutatási terület nyomelem eloszlásának előzetes értékelése. OÉÁ Kutató és Termelő Művei, Eger. Kézirat. Miskolci Egyetem ÁFI archívum.

Csillag J. 1973: A recski szkarnos kőzetek geokémiai vizsgálata. Egyetemi doktori értekezés. Kézirat. ELTE, Budapest.

CSILLAG J. 1975: A recski terület magmás hatásra átalakult képződményei. Földtani Közlöny, 105, 646–671.

CSILLAG J. 1986: Új genetikai modell a recski érckutatáshoz. Kézirat. Kutató és Termelő Mű, Eger, MBFH OFGBA, Budapest.

CSONGRÁDI J. 1975: A recski mélyszinti színesfém ércesedés jellemzése felületi csiszolati vizsgálatok alapján. *Földtani Közlöny*, **105**, 672–691.

Földessy J. 1975: A recski rétegvulkáni andezit összlet. Földtani Közlöny, 105, 625-645.

Földessy J. 1984: A recski paleogén vulkáni és intruzív képződmények kőzettani és vulkanológiai jellegei. Kandidátusi értekezés. Kézirat. MTA. Budapest.

Földessy J. 1997: A recski Lahóca aranyére előfordulása. Földtani Kutatás. 34, 12–15.

Földessy, J., Szebényi, G. 2008: The mineralizations of the Recsk deeps and Lahóca – short geological overview. *Publications of the University of Miskolc, Geosciences series A, Mining*, **73**, 85–98.

FÖLDESSY, J., ZELENKA, T., BENEDEK, K., PÉCSKAY, Z. & MÁDAI, F. 2008: The Recsk Paleogene magmatism in a regional context. *Publications of the University of Miskolc, Geosciences series A. Mining.* **73**, 7–20.

F. JÁRÁNYI K. 1975: A recski mélyszinti alaphegységi üledékes képződmények. *Földtani Közlöny*, **105**, 598–611.

GAGYI PÁLFFY A. id. (szerk.), CSEH NÉMETH J., ZELENKA T., GAGYI PÁLFFY IÍJ. A., LÁZÁR B., CSILLAG J., NAGY I. & SZILÁGYI G. 1972: A recski mélyszinti ércelőfordulás külszíni mélyfűrásos kutatásának összefoglaló földtani jelentése és készletszámítása. Kézirat. OÉÁ Rézérc Művei. Recsk. MBFH OFGBA: No. T3802.

Kovács, S., Haas, J., Szebényi, G., Gulácsi, Z., Gecse, Zs., Pelikán, P., Bagoly-Árgyelán, G., Józsa, S., Görög, Á. & Szabó, I. 2008: Permo-Mesozoic formations of the Recsk-Darnó-Hill area: Stratigraphy and structure of the pre-Tertiary basement of the Paleogene Recsk Orefield. *Publications of the University of Miskolc, Geosciences Series A. Mining.* **73**, 33–56.

LESS, GY., BALDI-BEKE, M., PALFALVI, S., FÖLDESSY, J. & KERTÉSZ, B. 2008: New data on the age of the Recsk volcanics and of the adjacent sedimentary rocks. *Publications of the University of Miskolc, Geosciences Series A. Mining.* **73**, 57–84.

MOLNÁR, F., JUNG, P., KUPI, L., POGÁNY, A., VÁGÓ, E., VIKTORIK, O. & PÉCSKAY, Z. 2008: Epithermal zones of the porphyric skarn-epithermal ore complex at Recsk. *Publications of the University of Miskolc, Geosciences Series A. Mining.* **73**, 99–128.

PANDUR K. 2011: Fluidum szegregációs folyamatok és fluid/kőzet kölcsönhatás a recski vulkánihidrotermás rendszer mélyszinti részén. MSc Szakdolgozat, ELTE, Budapest.

SZEBÉNYI G., KOVÁCS, G. P. & KOVÁCS, L. Ó. 2008: Exploration methodology as a factor of geological uncertainty in evaluation of Recsk Deep's ore mineralizations. *Publications of the University of Miskolc, Geosciences Series A. Mining.* 73, 145–166.

Szebényi G., Szabó R., Barna I., Fodor B. & Zelenka T. 2013: A recski mélyszinti ércesedés

TT 1				11
Indi	ah	nm	pon	17.0 K
11000	~~	$\omega_{nn}$	V ~ )	2000

ásványvagyonának újraértékelése. Kézirat. Mecsekérc Zrt., Mecsek-Öko Zrt. Pécs.

SZEBÉNYI G., CSILLAG J., FÖLDESSY J. & ZELENKA T. 2014: A recski mélyszinti ércesedés geokémiai áttekintése. Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság XVI. Bányászati, Kohászati és Földtani Konferencia, Székelyudvarhely, 2013. április 3-6., Proceedings, 243–248.

SZTRÓKAY K.I. 1940: A recski ércek ásványos összetétele és genetikai vizsgálata. Mathematikai és Természettudományi Értesítő, 59, 722–746.

TAKÁCS Á. 2010: A recski Lahóca-hegy fluidáramlási rendszerének rekonstrukciója folyadékzárványok infravörös mikroszkópos vizsgálatával. MSc Szakdolgozat. ELTE, Budapest.

TURI J. 2012: A recski Lejtakna hidrotermás ásványparagenezisének újravizsgálata. MSc Szakdolgozat. ELTE, Budapest.

ZELENKA T. 1975: A recski színesfémérc előfordulás szerkezeti-magmaföldtani helyzete. *Földtani Közlöny*, **105**, 582–597.

ZELENKA, T. 2012: Geological final report about the exploration program on the "Parád Észak/Dél" exploration area in the 2005-2011 period. Kézirat. Eastmine Kft.

ZELENKA T. 1984: Színesfém-dúsítmányok ritkafém standard mintái. Jelentés. Kézirat, OÉÁ Központ, Budapest, OFGA Recski Adattár.

# A MECSEKI FONOLIT RITKAFÖLDFÉMTARTALMA ÉS ÁSVÁNYI HORDOZÓI

SZAKÁLL SÁNDOR Miskolci Egyetem, Ásványtani-Földtani Intézet E-mail: askszs@uni-miskolc.hu

> JÁGER VIKTOR Pécsi Egyetem, Földtani Tanszék

FEHÉR BÉLA Herman Ottó Múzeum, Miskolc

# ZAJZON NORBERT Miskolci Egyetem, Ásványtani-Földtani Intézet

1. Kutatástörténet	48
2. Földtani háttér	50
3. Ásványtan és geokémia	50
3.1. Ásványtan	53
3.2. Geokémia	54
3.3. RFF-tartalmú ásványok megjelenési típusai	57
3.4. Elemmigráció és dúsulás	62
4. Összefoglalás	63
Irodalomjegyzék	64

Szakáll Sándor et al.

#### 1. Kutatástörténet

A Kelet-Mecsek bazaltos kőzeteiről elsőként Kitaibel Pál 1799-es baranyai, és 1808-as szlavóniai útinaplójában találhatunk rövid leírásokat. 1799-es útja során Hosszúhetény mellől mállott bazaltot említ, 1808-as terepi vizsgálódásai során a Szamár-hegy mállásnak indult fonolitját a következőképpen írta le: "Amint a hegyről a völgy felé jöttünk, olyan kőzetre akadtunk, mely a bazalthoz volt hasonló... ez sűrűn tele volt mészpát kristályokkal. Az elmállásnak kitett részei az elmállott földpát következtében olyanok voltak, mint a szivacs vagy mint a kenyérbél, lyukacsosak". (in HORVÁTH et al. 1939). BEUDANT (1822) említi elsőként a hegység területén a fonolitot, valamint a piroxéneket tartalmazó bazaltot, különböző fokon bontott zöldköveket, mandulaköveket és hólyagos kőzeteket. Az első részletes ásvány-kőzettani leírásokat azonban a XIX. század vége felé HOFMANN (1876) közölte. Felismerte az alsó-kréta korú üledékes kőzeteket és vulkanitokat. Böckh Jánoshoz írt levelében az alsó-kréta eruptívumokat 3 csoportra osztotta: amfibol-, augit-amfibol- és augitkőzetekre, melvek közül az amfibolos kőzeteket a fonolitokhoz, az augitos kőzeteket a földpátbazaltokhoz, a kettő közötti átmeneti augit-amfibolos kőzeteket pedig a trachidoleritekhez sorolta, sőt egy jelentős olivintartalmú típust is említett, melyet már a pikritekhez sorolt. A vulkanitok komolyabb ásvány-kőzettani vizsgálatát és csoportosítását először MAURITZ (1913) végezte el, aki az alsó-kréta bazaltok alkáli jellegét is elsőként ismerte fel. Beható optikai vizsgálatokkal először tisztázta az uralkodó és járulékos kőzetalkotókat, azok megjelenését. Székyné Fux (1952) a komlói feketekőszén-összletből hasonló jellegű kőzeteket írt le, mint a felszíni magmatitok. BILIK (1966) újraértékelve a korábbi osztályozást, és az újabb nevezéktan alapján a korábban trachidolerit néven leírt alsó-kréta magmás kőzeteket alkáli bazaltnak, illetve az átalakulási bélyegeket is figyelembe véve alkáli diabáznak sorolta be. BILIK (1980) állapította meg elsőként azt a tényt, hogy a mecseki alsó-kréta magmás kőzetek kontinentális riftesedés során keletkeztek. Dobosi (1985, 1987) piroxéneken végzett mikroszondás vizsgálatai is megerősítették a vulkanizmus lemezen belüli voltát.

WEIN (1961) szerint a magma preformált törések mentén, többnyire azonban teljesen szeszélyesen törte át a rétegeket és ahol kisebb ellenállású kőzeteket talált (kőszén, agyagpala), ott a réteglapok mentén nyomult be és hőkapacitásának megfelelően beolvasztó vagy kokszosító hatást fejtett ki. NAGY (1967) is hasonló megállapításokat közölt, szerinte a vulkáni képződmények az üledékes rétegeket szeszélyesen átjárták, közrefogták, elszakított részleteiket nagyobb távolságra vonszolták, nagy mennyiségű mészkövet kontaktizáltak és az áttört, átjárt üledékes képződményeken jelentős elváltozásokat okoztak. Harangi & Árváné Sós (1993) K/Ar radiometrikus vizsgálatai alátámasztják a vulkanizmus alsó-kréta korát (100–135 millió év), valamint közlik, hogy a differenciált kőzetek (tefrifonolit, fonolit) némileg fiatalabbak a bazaltoknál, de ugyancsak alsó-kréta korúak (100-120 millió év). Két kőzetsorozatot különítettek el: I. ankaramit-alkáli bazalt, II. Na-bazanit-fonotefrit-tefrifonolit-fonolit. Az ankaramit-alkálibazalt sorozat uralkodóan lávakőzetek, míg a II. sorozat kőzetei döntően teléres megjelenésűek. Megállapították, hogy az ankaramit és alkáli bazaltok reduktív forrásrégiójú felsőköpenyből származnak (korai kiválású Fe-Ti-oxidok összetétele alapján), míg a Na-sorozat kőzetei ezzel szemben magasabb oxigén-fugacitáson, illókban dús környezetben, magas PH2O -on képződtek, amelyre a Fe-Ti-oxidok összetétele, valamint a víztartalmú szilikátásványok (amfibol, biotit, valamint az elsődleges, ék-alakú és köztes anyagként előforduló kőzetalkotó analcim) jelentős mennyisége utal. HARANGI (1994), HARANGI et al. (2003) az asztenoszférikus anyag 3-6 %-os parciális olvadását állapították meg, mely a spinellgránát átmeneti és a gránát stabilizációs zónájában, kb. 60-80 km mélységben történt. A fonolitos olvadék a liász összletbe nyomulva kristályosodott ki és három helyen bukkan a felszínre: a Somlvó és Szamár-hegy környékén (Szászvár), a Köves-tetőn (Hoszszúhetény) és a Ny-mecseki Sás-völgyben (Hetvehely), azonban a kutatófúrások arra utalnak, hogy a fonolitos magmatizmus jóval elterjedtebb volt. WEIN (1961) mérései szerint a Kelet-Mecsek szerkezetét meghatározó késő-kréta kiemelkedéssel párhuzamos gyűrődési fázis gyűrt formáinak KÉK-NyDNy-i csapása megegyezik azokkal a szintén KÉK–NyDNy-i csapásirányú törésvonalakkal, melyek az alsó-kréta vulkanizmust megelőzték, és amely törésvonalak mentén számos szubvulkáni telér is behatolt. Wein méréseit a legújabb vizsgálatok is megerősítették: MAROS et al. (2009) a mórágyi gránittest vizsgálatai során a legjelentősebb, ÉK–DNy-i csapásirányú és meredek (zömmel ÉNy-i, illetve ÉK-i) dőlésű törészónák szingenetikus illit frakcióiból kapott K/Ar koradatai döntően az alsó-kréta (130–110 M év), illetve felső-kréta (90–65 M év) időszakba esnek.

Az alsó-kréta korú alkáli kőzeteket a korábbi vizsgálatok alapján a ritkaföldfémek szempontjából perspektivikusnak ítélhetjük. Az alkáli kőzetsorozatban, mely a bazalttól a fonolitig terjedő differenciációs sort képez, a ritkaföldfémek mennyisége az elemzések szerint a magmás differenciáció előrehaladtával növekszik (Pantó 1980, Harangi 1994, Huemer 1997). A legnagyobb mértékű ritkaföldfém-dúsulás a fonolitban mutatkozik, ahol "a ritkaföldfémek változatos formájú és nagy mennyiségű akcesszórikus ásvány alakjában jelennek meg" (Pantó 1980).

#### 2. Földtani háttér

A Kelet-Mecsekben a fonolitos kőzeteknek két nagyobb tömegű benyomulása ismeretes, melyek a felszínen is nagy területen vizsgálhatók. A Hosszúheténytől É-ra található Köves-tető teleptelére, illetve a Szászvártól D-re lévő Somlyó-Szamár-hegy nagy vastagságú teleptelére. Szintén jelentősebb vastagságú tefrites-tefrifonolitos teleptelér található a Réka-völgyben pegmatoidos fészkekkel, vasszulfidos kontaktövvel a toarci feketepala mellékkőzet mentén (JÁGER & MOLNÁR 2006).

Hosszúhetény, Köves-tető: az útalapozásra, vasúti töltésekre, vízépítésre fejtett fonolitot az 1970-es években még üvegipari és kerámiai célokra is vizsgálták, ma azonban ennek a rendkívül kemény kőzetnek a bányászata szünetel. A köves-tetői fonolit tulajdonképpen egy átlagosan 100 m vastagságú, 1,7 km-es csapásban követhető teleptelér (Némedi Varga 1995), ami a jura időszaki széntelepes összletbe nyomult be az alsó-kréta kori magmatizmus során. A lepusztult fedő üledékek vastagsági adatainak híján a kelet-mecseki üledékvastagság adataiból extrapolálva következtethetünk a benyomulás mélységére, mely nagyjából 2 km-es mélységben történhetett.

A Szászvár melletti Somlyón és Szamár-hegyen ismert benyomulás szintén teleptelér, mely a jura időszaki finom szemcsés klasztos összletbe (főleg molluszkahéj-töredékes, kvarcos aleurolit) nyomult be, a számítások alapján nagyjából 1,5 km-es mélységben. A kövestetői teleptelérrel ellentétben ennek a szubvulkáni testnek a vastagsága eléri a 300 m-t. A nagyobb vastagság és lassabb kihűlés eredményeképpen nagyobb fokú differenciáltság alakult ki, néhol durvaszemű, pegmatoid-jellegű kőzetváltozatok is előfordulnak.

## 3. Ásványtan és geokémia

A kutatás keretében 9 mintán végeztünk a fő- és nyomelemekre egyaránt kiterjedő ICP-AES és ICP-MS elemzéseket (Magyar Földtani és Geofizikai Intézet). Ennek során ép és bontott fonolitot, illetve a fonolit-üledék határán vett kontakt kőzeteket egyaránt vizsgáltunk. A gyűjtött minták helyeit az *1. ábrán* mutatjuk be. Ugyanezeken a mintákon az ásványi alkotókat tisztázandó, – különös tekintettel a ritkaföldfém (továbbiakban RFF) tartalmú ásványokra – polarizációs mikroszkópi, illetve pásztázó elektronmikroszkópos és energiadiszperzív spektroszkópos (SEM-EDX) méréseket végeztünk (Miskolci Egyetem Ásványtani-Földtani Intézet). Ennek során meghatároztuk nemcsak az RFF-tartalmú fázisokat, de azoknak az uralkodó kőzetalkotókkal való kapcsolatát. Emellett visszaszórt-elektronképeken (BSE) tanulmányoztuk az egyes fázisok kémiai inhomogenitását, az elemhelyettesítési sajátságokat, melyek éppen a RFF-tartalmú ásványok esetén roppant nagy változatosságokat mutatnak. Egyes RFF-tartalmú fázisokról hullámhosszdiszperzív spektroszkópos (WDX) elemzések is készültek a pozsonyi Állami Földtani Intézet mikroszondás laboratóriumában. Végül tisztázandó az egyes RFF-ásványok kristályszerkezetét, a kis méretek miatt Gandolfi-kamerával röntgen-pordiffrakciós elemzéseket végeztünk (Miskolci Egyetem Ásványtani-Földtani Intézet). A fonolitos területről ismert RFF-tartalmú ásványokat az *1. táblázatban* soroljuk fel.



 ábra. (A) Mintavételi pontok helye a mecseki fonolitokból (Google Earth alapján);
(B) Kövestetői alsó-kréta fonolit és kibúvása a mintavételi pontokkal.
Földi M., Nagy E., Hámor G., Hetényi R. 1966: A Mecsek-hegység földtani térképe 10 000-es sorozat, Hosszúhetény D térképe alapján. A Somlyó és Szamár-hegy alsó-kréta fonolit és kibúvása; (C) Nagy I., Hámor G., Hetényi R., Bilik I., Földi M. 1975: A Mecsek-hegység földtani térképe 10 000-es sorozat Kisújbánya térképe alapján.
A narancssárga színű területek a mintavételi pontokkal fonolitot, a kék színű területek a jura időszaki üledékes kőzeteket jelöli, amibe a fonolit benyomult.

Szakáll	Sándor	et al	!
---------	--------	-------	---

Oxidok	Kémiai képlet
Eszkinit-(Ce)	(Ce,Ca,Fe,Th)(Ti,Nb) <sub>2</sub> (O,OH) <sub>6</sub>
Fluornátropiroklor	(Na,Pb,Ca,Ce,U) <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> F
Karbonátok	
Ancilit-(Ce)	$SrCe(CO_3)_2(OH) \cdot H_2O$
Bastnasit-(Ce)	$(Ce,La)F(CO_3)$
Kalcioancilit-(Ce)	$(Ca,Sr)Ce_3(CO_3)_4(OH)_3 \bullet H_2O$
Lantanit-(Ce)	$(Ce,La,)_2(CO_3)_3 \bullet 8H_2O$
Foszfátok	
Keralit	CaTh(PO <sub>4</sub> )
Monacit-(Ce)	(Ce,La,Nd,Th)PO <sub>4</sub>
Szilikátok	
Britolit-(Ce)	$(Ce,Ca)_5(SiO_4,PO_4)_3(OH,F)$
Cerit-(Ce)	(Ce,Ca) <sub>9</sub> (Mg,Fe)Si <sub>7</sub> (O,OH,F) <sub>28</sub>
Eudialit	$Na_4(Ca,Ce)_2(Fe^{2+},Mn^{2+})ZrSi_8O_{22}(OH,Cl)_2$
Joaquinit-(Ce)	Ba <sub>2</sub> NaCe <sub>2</sub> FeTi <sub>2</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>26</sub> (OH)•H <sub>2</sub> O
Nakareniobszit-(Ce)	Na <sub>3</sub> Ca <sub>3</sub> (Ce,La)(Nb,Ti)(Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> OF <sub>3</sub>
Rinkit	$(Ca,Ce)_4Na(Na,Ca)_2Ti(Si_2O_7)_2(O,F)_2$

1. táblázat. A mecseki fonolitokban eddig ismert RFF-tartalmú ásványok

#### 3.1. Asványtan

Köves-tető: a trachitos szövetű fonolit uralkodó mafikus elegyrészei az általában 0,5–1 mm körüli alkáli piroxének (egirin és egirinaugit). A földpátok túlnyomó része Na-gazdag és Kgazdag fázisra szételegyedett pertit, ezenkívül anortoklász, albit és szanidin a jellemző fázisok (HARANGI & ÁRVÁNÉ Sós 1993). A nagyobb földpát fenokristályok a 2-3 mm-es nagyságot is elérik. A trachitos szövetet adó 100 µm körüli léces szanidinkristályok szintén jellegzetes alkotói ennek a kőzetnek. Ritkábban bontott nefelin is megfigyelhető az alapanyagban. Járulékos elegyrészként apatit gyakori, de olykor megjelenik a biotit, muszkovit és magnetit is. Még ritkábban szodalit, eudialit, rutil, monacit és fluorit is kimutatható. Érdemes megemlíteni, hogy kutatásunk során igazoltuk még a hazai fonolitokban eddig ismeretlen neptunit, bafertiszit és kalciokataplejit jelenlétét is. A mecseki fonolitokban PANTÓ (1980) a következő három típusát figyelte meg az RFF-ásványoknak, de megjegyezte, hogy "a szemcsék apró mérete miatt mennyiségileg azok nem határozhatók meg": 1) blomstrandin-félék (=eszkinit-ásványok), 2) rinkit és rosenbuschit elemösszetételére utaló fázisok, 3) a monacit-keralit elegysor ásványai.

Gyakoriak a szabálytalan, illetve gömbölyded, 1–2 cm-es miarolitos üregek, melyek falára első ritmusként az uralkodó kőzetalkotók idiomorf kristályai nőttek (jellemzően egirin, albit és káliföldpátok). Ezt követően alacsonyabb hőmérsékleten, hidrotermás oldatokból főként analcim, nátrolit, kalcit és szaponit tölti ki az üregeket. Ezek mellett sokkal ritkábban különböző rétegszilikátok, illetve RFF-tartalmú karbonátok és szilikátok figyelhetők meg (SZAKALL et al. 2005). A kőfejtő É-i bányarészén az üregekben mm-körüli fenn-nőtt és a nátrolitban benn-nőtt molibdenit-kristályok sem ritkák. Ezek a miarolitos üregek a fonolitmagma vízmentes szilikátjainak kikristályosodása után felszaporodott könnyenilló fázis elkülönülésére utalnak. A kőzetben jelenlévő nefelin elbontásáért, valamint az analcim és nátrolit kristályosodásáért is a magmában oldhatatlan, elkülönült illófázis a felelős. Az irodalomban "hidrofonolitként" jellemzett kőzetváltozat (VICZIÁN 1971) azonban a szenes összlet kontaktusa mentén, illetve egy közel K-Ny-i csapásirányú litoklázis mentén figyelhető meg, jellemzően nontronitos-goethites erekkel és átalakulással, mely azonban a szenes összletbe nyomult fonolit által a mellékkőzetből felszabadított illóknak az üde fonolitra gyakorolt alacsony hőmérsékletű oldatokkal történt reakciója során képződött. A köves-tetői bontott fonolitban az SiO<sub>2</sub> mennyisége is ingadozik, ami az erőteljesebb kőzetelbontást, kovasav-felszabadulást mutatja. Az alkáli piroxének az erősen bontott kőzetekben teljesen átalakultak nontronittá és goethitté. A földpátok szintén erősen agyagásványosodtak főként szmektitek létrejöttét eredményezve.

A Somlyó és Szamár-hegy kőzete hasonlít a köves-tetőihez, azonban ezen a területen sokkal változatosabb kifejlődésű kőzetváltozatok is elkülöníthetőek (VICZIÁN 1971). A mázai völgyben pedig egy tefrifonolit-telér található, melyben az alkáli amfibol és biotit is tekintélyesen feldúsul (HARANGI & ÁRVÁNÉ Sós 1993). Ezen kívül durva szemcsés, pegmatoidszerű kifejlődésű fonolit is található a Somlyó és Szamár-hegy közötti völgyszakaszon, nagyméretű anortoklász-kristályokkal, egirinaugit és egirin összetételű alkáli piroxénekkel és intersticiális, valószínűleg magmás eredetű analcimmal.

#### 3.2. Geokémia

Az elvégzett ICP-MS elemzések alapján a terület fonolitjainak  $\sum RFF+Y$  koncentrációja 520– 600 ppm között változik (2. táblázat). A könnyű RFF-ek közül Ce>La>Nd a mennyiségi sorrend. Nehéz RFF-ekben viszont nem mutatnak a minták dúsulást. A C1 kondritra (ANDERS & GREVESSE 1989) normált diagramon is jól látható, hogy a fonolit könnyű RFF-ekben gazdagabb, a nehéz RFF-ekben szegényebb (2. ábra). A Gd és Tm mutat enyhe pozitív anomáliát. Ehhez képest, összehasonlításként a mecseki alkáli bazaltok 100–300 ppm  $\sum RFF+Y$  koncentrációt mutatnak. Ezekre ráadásul egy erős pozitív Eu-anomália jellemző (2. ábra). A bontott fonolit kisebb koncentrációban tartalmaz RFF-eket, de a spektrum lefutása megegyezik az eredeti fonolitéval. A kontakt mészkő RFF-tartalma egészen minimális (2. ábra). Részleteiben, más elemeket is figyelembe véve az alábbi megállapítások tehetők (*lásd még 3. táblázat*).

Kőzet	Mintaszám	Lelőhely	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	∑RFF
fonolit, sötétszürke	133	Szamár-hegy	138	225	23,6	70,8	10,8	1,98	10,5	1,57	8,40	1,77	4,80	0,79	4,62	0,69	503,32
fonolit, szürke	134	Szamár-hegy	144	233	24,1	72,8	11,3	2,01	10,9	1,59	8,84	1,81	5,00	0,86	4,81	0,72	521,74
fonolit, vékonypados, leme <b>z</b> es	136	Szamár-hegy	140	229	24	71,8	11,1	2,05	10,8	1,57	8,60	1,71	4,83	0,81	4,73	0,71	511,71
fonolit, fehér földpátcsomókkal	138	Somlyó-hegy	142	230	23,9	71,2	11	2,01	10,1	1,45	8,36	1,75	4,84	0,79	4,55	0,70	512,65
kontaktizált jura mészmárga	140	Somlyó-hegy	136	218	23,4	71,7	11,8	2,07	10,6	1,59	8,97	1,84	5,18	0,81	4,82	0,73	497,51
kontakt aleurolit	141	Somlyó-hegy	16	27,5	3,59	12,3	1,93	0,40	1,87	0,29	1,56	0,35	0,90	0,14	0,82	0,13	67,78
bontott fonolit	146	Kövestető	138	211	22,4	65,4	9,82	2,11	9,01	1,28	7,67	1,56	4,43	0,74	4,35	0,62	478,39
üde fonolit	147	Kövestető	154	251	25,7	75,8	11,2	2,25	10,6	1,48	8,40	1,67	4,62	0,75	4,69	0,71	552,87
bontott fonolit	149	Kövestető	96,4	183	17,2	53,6	10,3	2,24	9,13	1,45	8,58	1,80	4,86	0,78	4,58	0,66	394,58

2. táblázat. A mecseki fonolitok RFF-tartalma (ppm-ben)

S
ukál.
l Sán
dor.
et a

Mintaszám	Kőzet	Be	Hf	Мо	Nb	Rb	Se	Та	Th	U	W	Y	Zn	Zr
133	fonolit, fekete, sötét	8,44	19,3	7,83	172	167	68,3	12,6	29,4	7,49	3,12	41,8	227	1230
134	fonolit	8,23	19,4	5,09	171	170	56,4	12,7	30,6	7,88	41,8	43,3	167	1236
136	fonolit, vékonypados, lemezes	7,72	19,6	1,91	172	179	64,7	12,5	29,6	7,28	3,22	42,6	165	1226
138	fonolit, fehér földpátcsomókkal	7,03	18,9	6,69	176	167	56,9	12,6	29,7	7,59	2,75	42,4	163	1216
140	kontaktizált jura mészmárga	5,25	18,5	3,55	179	208	66,2	12,8	29,3	7,59	2,03	44,9	182	1222
141	kontakt aleurolit	1,36	2,06	0,8	3,73	52,9	10,7	0,41	3,89	1,55	0,96	8,41	20,7	80,7
146	bontott fonolit	7,5	16	4,38	168	141	71	12,2	26,2	6,53	1,29	38,5	162	1037
147	üde fonolit	7,75	18	9,56	163	159	65,6	11,9	28,2	7,33	3,15	41,4	165	1191
149	bontott fonolit	5,48	17,6	3,01	164	141	58,3	11,7	26,5	5,48	1,02	44	116	1184

3. táblázat. A mecseki fonolitok ritkaelemtartalma (ppm-ben)

54





Köves-tető: a könnyű ritkaföldfémek közül (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd) a La mennyisége egyharmaddal kevesebb a bontott fonolitokban az üde kőzethez képest. A Ce mennyisége a bontott fonolitban szintén hasonló méretben, mintegy 27%-kal csökken. A Nd mennyisége a bontott fonolitokban akár 30%-kal is csökkenhet. A Sm, Eu és Gd mennyisége a bontott kőzetekben megközelítően egyezik az üde kőzetben mértekkel. A nehéz ritkaföldfémek (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) és az Y menny isége az üde kőzetekhez képest szinte semmilyen változást nem mutat, egyedül az Y koncentrációban mutatható ki a magmás átlaghoz képest mintegy ötszörös dúsulás. A Nb mennyisége még az erősen bontott fonolitokban sem mutat változást. Figyelemre méltó, hogy az üde fonolitokhoz képest a bontott zónában mintegy 30%-kal lecsökken a Zn mennyisége. Ez az adat ásványtani megfigyelésekkel is összefüggésben van, ugyanis a vasasi széntelepbe hatoló magmás telérek közvetlen kontaktusán pár mm-es szfalerit- (leggyakrabban marmatit) kristályok figyelhetőek meg fenn-nőve a repedések, üregek mentén, ami a kontaktuson létrejövő hidrotermás folyamatokhoz köthető (Jáger & MOLNÁR 2006). Érdemes megemlíteni, hogy a miarolitos üregekben ritkán kémiailag nagyon tiszta, majdnem színtelen szfalerit is megjelenik. Az ólom mennyisége a bontott fonolitokban szinte a felére csökken, ami a káliföldpát bontásá-

#### Szakáll Sándor et al.

val szintén magyarázható. Ritkán a vasasi széntelepbe hatoló magmás telérek kontaktusán megfigyelhető pár mm-es galenit, ami ugyancsak a kontaktusokon lezajlott bontási-elemvándorlási folyamatokkal hozható összefüggésbe. Az Sb mennyisége is jelentősen, 42%kal csökken a bontott fonolitban. Az U mennyisége a bontott fonolitban mintegy 26%-kal csökken, a Th mennvisége pedig 7%-kal. A bontott fonolitban a Se mennvisége szintén csökkenést mutat. Érdekes módon a szabad szemmel is látható molibdenit-kristályok jelenléte ellenére az elemzések nem mutattak jelentősebb Mo koncentrációt, ami ennek az elemnek csupán a lokális, bizonyos hólyagüreg-populációkban fellelhető dúsulását jelzi. Ezen túl a Mo mennyisége a harmadára esik a bontott fonolitban. Az In mennyisége a bontott szakaszokon szintén jelentősen csökken, az üde kőzetekben mennyisége a magmás átlag nyolcszorosát is eléri. A Hfvés Ge nem mutatnak változást a bontott mintákban. A Cu mennyisége a bontott mintákban csaknem a felére csökken. A Cs mennyisége a bontott fonolitokban nem csökken, sőt gyenge dúsulás is mérhető. Az üde fonolitban néhol arzenopirit és löllingit is előfordul, így nem meglepő hogy az As mennyisége a leginkább bontott fonolitokban akár 70%-kal is csökken. Jelentős dúsulást mutat a Se, a magmás átlaghoz képest 1300-szorosára növekszik a mennyisége, de eddig önálló ásványalkotóként nem tudtuk kimutatni.

A Somlyó és Szamár-hegy kőzeteiben a Zr átlagban mintegy 8%-kal nagyobb menynyiségben található meg, mint a Köves-tető fonolitjában. Az alkálifémek közül a Rb és Cs csekély mértékű dúsulása egyértelműen a káliföldpát fenokristályokban gazdagabb kőzettípusokban figyelhető meg. Érdekes módon a Somlyó-Szamár-hegy kőzeteinek magasabb Rb-tartalma van, mint a köves-tetői fonolitnak. Számottevő dúsulás ennél az elempárnál sem történik, hiszen a Rb és Cs mennyisége nem, vagy alig haladja meg a gránitokban mért átlagértékeket. A Zr-nak a magmás átlaghoz képest 3-4 szeres mennyisége mellett egy szamár-hegyi mintában a W-nak több mint 20-szoros mennyisége volt kimutatható a magmás átlaghoz képest. A Nb mennyisége a Somlyó és szamár-hegyi kőzetekben némileg magasabb, mint a köves-tetői kőzetekben, a magmás átlaghoz képest mintegy 5-szörös dúsulás mutatható ki, ugyanilyen mértékkel dúsul az Y is. Az egyik szamár-hegyi mintában az In-nak mintegy 8szoros dúsulása mutatható ki a magmás átlaghoz képest. Leginkább azonban a Se dúsulása figyelemre méltó, értékei hasonlóak a köves-tetői mintákban mértekkel.

#### 3.3. RFF-tartalmú ásványok megjelenési típusai

A legkorábbi, még minőségi kémiai elemzéssel jellemzett fázisokról, mint korábban említettük PANTÓ (1980) tett említést. Az első mennyiségi kémiai (WDX) elemzéseket

nakareniobszitról NAGY (2003) publikálta, ugyanebben a cikkében említést tesz hasonló elemzések alapján britolit-(Ce) és bastnasit-(Ce) fázisokról is. Az RFF-tartalmú ásványok meghatározására számunkra is, elsősorban a kicsiny méretek miatt a pásztázó elektronmikroszkópos technika szolgáltatott használható adatokat. A visszaszórt elektronképek tanulmányozása alapján megállapítható, hogy a legkorábbi RFF-tartalmú fázisok az uralkodó kőzetalkotókkal egyidőben, vagy közvetlenül azok kristályosodása után váltak ki. Igen apró, átlagosan 5-10 µm méretűek, xenomorf vagy hipidiomorf, ritkábban idiomorf kifejlődésűek. Az ásványok azonosítása energiadiszperzív spektrométerrel (EDX), - különösen sok elem jelenléte esetén - csak tájékoztató eredményeket adhat, a pontos meghatározáshoz ezért hullámhosszdiszperzív spektrométerrel történő kémiai elemzést (WDX) is igénybe vettünk. Fentiek alapján a legkorábban képződött fázisok gyakorisági sorrendben: RFF-tartalmú apatitok, monacit- és a piroklor-csoport ásványai, illetve eudialit és britolit-(Ce). Az apatitokban nemcsak az RFF-ek, de a Th és U beépülése is megfigyelhető volt (3. *ábra*). A monacitok döntő része Ce-domináns, de sokszor a La mennyisége a Ce-t megközelíti (4. táblázat). A monacitokban gyakran megfigyelhető az RFF helyére a Ca-, Th- és ritkábban az U beépülése, illetve a P-Si helyettesítés. A Ca-Th helyettesítés a keralit felé mutat átmenetet. Az eudialit, - mely esetenként 0,5-1 mm-es, idiomorf kristályokként jelenik meg - minden esetben tartalmaz 3-5 t% erejéig RFFelemeket.



3. ábra. RFF-gazdag apatit (fehér) apatittal (szürke) összenőve. BSE-felvétel

## Szakáll Sándor et al.

	1	2			10
WO		an2		an9	an10
$WO_3$	0,10	0,07	0,00	0,00	0,00
$P_2O_5$	25,47	25,32	17,41	27,39	27,64
$MD_2O_5$	0,18	0,24	0,35	0,23	0,23
$1a_2O_5$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<u>SiO2</u>	3,19	2,51	9,51	1,41	1,32
$11O_2$	0,04	0,00	0,10	0,09	0,01
$ZrO_2$	0,06	0,00	0,00	0,00	0,06
ThO <sub>2</sub>	0,15	0,58	0,27	2,39	1,51
$UO_2$	0,03	0,03	0,02	0,00	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,05	0,01	0,00
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	0,24	0,13	0,00	0,00
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,22	22,50	25,16	28,10	28,96
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,63	30,84	31,63	30,99	30,75
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,41	2,56	2,33	1,85	1,86
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,09	6,38	5,46	3,86	3,94
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,43	0,52	0,37	0,14	0,20
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09	0,19	0,19	0,12	0,05
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,23	0,29	0,17	0,00	0,00
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,00	0,00	0,00	0,01
$Dy_2O_3$	0,16	0,18	0,02	0,00	0,00
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,32	0,27	0,30	0,30	0,31
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04	0,11	0,04	0,07	0,08
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	0,07	0,13	0,13	0,07
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,22	0,07	0,14	0,10	0,20
MgO	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00
CaO	0,84	0,90	1,69	0,07	0,05
MnO	0,03	0,04	0,21	0,08	0,00
FeO	0,01	0,16	1,21	0,07	0,00
SrO	0,84	1,12	0,83	0,24	0,27
BaO	0,57	0,79	0,08	0,04	0,04
Na <sub>2</sub> O	0,04	0,04	0,18	0,00	0,00
K <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cl	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
-O = C1, F	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Osszesen	96,92	96,04	98,00	97,73	97,61

4. táblázat. Monacit-(Ce) WDX-elemzése (t%-ban)



4. ábra. Eudialit idiomorf kristályai, kémiai zónássággal. BSE-felvétel.

Az egyes kristálytani pozíciókban történő kémiai helyettesítések révén pedig gyakran mutat zónás felépítést (4. *ábra*). A piroklor-csoport tagjai közül eddig a fluornátropiroklort mutattuk ki WDX-elemzéssel. Elemzési eredménye t%-ban: WO<sub>3</sub> 0,00; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,01; Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 60,45; Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1,49; SiO<sub>2</sub> 4,75; TiO<sub>2</sub> 1,31; ZrO<sub>2</sub> 0,67; ThO<sub>2</sub> 0,02; UO<sub>2</sub> 1,19; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,03; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,00; La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,99; Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,39; Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,33; Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,55; Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,06; Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,06; Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,01; Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,01; Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,02; Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,01; Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,21; Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,04; Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,07; Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,13; MgO 0,00; CaO 7,53; MnO 0,07; FeO 0,53; SrO 2,93; BaO 0,08; Na<sub>2</sub>O 7,74; K<sub>2</sub>O 0,05; F 4,11; Cl 0,01; -O = (Cl, F) 1,73; összesen 98,12. Ebből számolt képlete: (Na<sub>0.93</sub>Ca<sub>0.50</sub>Sr<sub>0.10</sub>Ce<sub>0.08</sub>La<sub>0.05</sub>Fe<sub>0.03</sub> U<sub>0.02</sub>Pr<sub>0.01</sub>Nd<sub>0.01</sub>)<sub>Σ1,73</sub>(Nb<sub>1.69</sub>Si<sub>0.29</sub>Ti<sub>0.06</sub>Ta<sub>0.03</sub>Zr<sub>0.02</sub>)<sub>Σ2.09</sub>O<sub>6</sub>F<sub>0.80</sub>

A fenti, elsődlegesnek tartott RFF-fázisok feltehetően hidrotermás tevékenység révén remobilizálódtak és a kisebb üregekben, de főként a miarolitos üregekben új fázisokként kristályosodtak ki. Ezek döntően RFF-tartalmú karbonátok, így ancilit-(Ce), kalcioancilit-(Ce), bastnasit-(Ce), illetve szilikátok, mint joaquinit-(Ce) (6. ábra), nakareniobszit-(Ce), cerit-(Ce). Talán az RFF-karbonátok a leggyakoribbak, melyekben gya-kori a Ca/Sr, Ca/Th-U, illetve a Ca/RFF helyettesítés.

Ezt reprezentálandó bemutatjuk az ancilit és kalcioancilit WDX-elemzésének adatait.

(1) ancilit elemzése t%-ban: WO<sub>3</sub> 0,00;  $P_2O_5$  0,03;  $Nb_2O_5$  0,33;  $Ta_2O_5$  0,03; SiO<sub>2</sub> 0,60; TiO<sub>2</sub> 0,03; ZrO<sub>2</sub> 0,00; ThO<sub>2</sub> 0,43; UO<sub>2</sub> 0,05; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,02; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,00; La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14,33; Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30,17;

Szakáll Sándor et al.

$$\begin{split} & Pr_2O_3\ 2,79;\ Nd_2O_3\ 8,40;\ Sm_2O_3\ 0,97;\ Eu_2O_3\ 0,19;\ Gd_2O_3\ 0,43;\ Tb_2O_3\ 0,00;\ Dy_2O_3\ 0,00;\ Ho_2O_3\\ & 0,00;\ Er_2O_3\ 0,18;\ Tm_2O_3\ 0,12;\ Yb_2O_3\ 0,09;\ Lu_2O_3\ 0,06;\ MgO\ 0,00;\ CaO\ 2,55;\ MnO\ 0,01;\ FeO\ 0,07;\ SrO\ 12,84;\ BaO\ 0,07;\ Na_2O\ 0,00;\ K_2O\ 0,04;\ F\ 0,00;\ Cl\ 0,03;\ -O=(Cl,\ F)\ 0,01;\ összesen\ 75,40.\ Ebből\ számolt\ képlete:\ (Sr_{_{0,928}}Ca_{_{0,103}}Fe_{_{0,007}}K_{_{0,006}}Ba_{_{0,003}}Mn_{_{0,001}})_{\Sigma1,048}\ (Ce_{_{1,377}}La_{_{0,684}}Nd_{_{0,374}}\ Pr_{_{0,127}}Sm_{_{0,042}}Gd_{_{0,018}}Eu_{_{0,007}}Tm_{_{0,005}}Yb_{_{0,003}}Lu_{_{0,002}}Ca_{_{0,238}}Si_{_{0,075}}\ Nb_{_{0,019}}Th_{_{0,012}}Ti_{_{0,003}}Al_{_{0,003}}U_{_{0,001}}\ Ta_{_{0,001}})_{\Sigma_{3,000}}\ (CO_3)_4[(OH)_{_{2,994}}Cl_{_{0,006}}]_{\Sigma_{3,000}}\ \bullet\ H_2O. \end{split}$$



5. ábra. Kémiailag zónás ancilit-(Ce) és kalcioancilit-(Ce) összenövése. BSE-felvétel.



6. ábra. Joaquinit-(Ce) lemezes halmaza kémiai zónássággal (a sötétszürke zónák magasabb Nb-tartalmúak). BSE-felvétel.

(2) kalcioancilit elemzése t%-ban: WO<sub>3</sub> 0,00; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,02; Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,35; Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,00; SiO<sub>2</sub> 0,26; TiO<sub>2</sub> 0,03; ZrO<sub>2</sub> 0,04; ThO<sub>2</sub> 0,01; UO<sub>2</sub> 0,04; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,06; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,02; La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13,08; Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 33,36; Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,11; Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5,73; Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,15; Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,16; Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,28; Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,06; Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,00; Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,00; Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,20; Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,06; Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,07; Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,10; MgO 0,00; CaO 9,33; MnO 0,04; FeO 0,18; SrO 1,37; BaO 0,06; Na<sub>2</sub>O 0,09; K<sub>2</sub>O 0,05; F 0,09; Cl 0,03; -O = (Cl, F) 0,04; összesen 67,39. Ebből számolt képlete:  $(Ca_{0.955}Sr_{0.102}Na_{0.022}Fe_{0.015}K_{0.008}Mn_{0.004}Ba_{0.003})_{\Sigma1,113}$  (Ce<sub>1,570</sub>La<sub>0,620</sub>Nd<sub>0.263</sub>Pr<sub>0,099</sub>Gd<sub>0.012</sub>Er<sub>0.008</sub>Sm<sub>0.007</sub>Eu<sub>0.007</sub>Lu<sub>0.004</sub>Tb<sub>0.003</sub>Yb<sub>0.003</sub>Tm<sub>0.002</sub>Ca<sub>0.330</sub>Si<sub>0.033</sub> Nb<sub>0.020</sub> Al<sub>0.009</sub>Ti<sub>0.003</sub>Zr<sub>0.003</sub>P<sub>0.002</sub>U<sub>0.001</sub>Y<sub>0.001</sub>)\_{\Sigma3,000} (CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>[(OH)<sub>0.956</sub>F<sub>0.037</sub>Cl<sub>0.007</sub>]<sub>Σ3,000</sub> • H<sub>2</sub>O.

A Ti-tartalmú szilikátokban gyakran Ti/Nb, ritkábban pedig Ti/W helyettesítést figyeltünk meg, közülük leginkább figyelemre méltó a joaquinit-(Ce) esete (5. táblázat). Az ilyen fázisok kémiailag egyértelműen joaquinit/ortojoaquinit összetételűek, azonban a joaquinitcsoport kémiailag megegyező ásványai monoklin és rombos sorozatban is előfordulhatnak. Ezért meghatározásukhoz nem elégséges a mikroszondás elemzés. Ennek érdekében XRD-

	joaquinit-(Ce)	Nb-gazdag
		joaquinit-(Ce)
SiO <sub>2</sub>	33,26	33,66
TiO <sub>2</sub>	8,51	5,14
ThO <sub>2</sub>	0,13	4,22
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,40
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,16	6,06
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,01	8,97
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,79	0,75
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,65	1,73
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,13	0,23
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,24	0,26
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,12
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,01
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04	0,09
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,04
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	0,05
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	0,09
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,56	9,01
CaO	0,07	1,67
FeO	3,81	5,44
SrO	0,85	0,34
BaO	21,25	14,02
Na <sub>2</sub> O	2,03	0,70
Σ	96,67	93,00

5. táblázat. Joaquinit-(Ce) (2 mérés átlaga), Nb-gazdag joaquinit-(Ce) (4 mérés átlaga) WDX-elemzése (t%-ban)

felvételt is készítettünk, melynek alapján ásványunk joaquinit-(Ce). A BSE-képen *(lásd 6. ábra)* ugyanakkor jól látható, hogy kétféle kémiai komponensű fázis alkotja a legyezős halmazokat. Az egyik a joaquinit-(Ce), a másik egy kémiailag a joaquinithez közel álló fázis. Utóbbi (a joaquinithez képest) minimális mennyiségű Na-ot tartalmaz, kevesebb a Ba- és Ti-tartalma, viszont jelentősen több a Nb-tartalma (utóbbi a Ti és a Na hiányát pótolhatja a töltésegyensúly miatt). Ez a fázis további vizsgálatokat igényel. Végül a legyezős halmazok közeit helyenként egy fiatalabb kiválású RFF-ásvány, az ancilit-(Ce) tölti ki.

A hidrotermás remobilizáció által létrejött fázisok átlagmérete sokszor nagyságrendekkel nagyobb, mint a primer RFF-ásványoké, átlagosan mintegy 30–60 µm-esek. A legnagyobb méretű aggregátumokat minden esetben a miarolitos üregek falán, vagy azok közvetlen környezetében észleltük. Az eddigi legnagyobb méretűek a joaquinit-(Ce) lemezekből álló kristálycsoportjai, ezek gömbös halmazai akár 400–600 µm-t is elérhetnek. Ezek minden esetben Na-domináns zeolitokkal (analcim és nátrolit) együtt jelennek meg szoros együttesben.

Végül, a felszín közeli mállási tevékenység is remobilizálta a RFF-elemeket, hiszen néhány szupergén fázisban is kimutattunk RFF-dúsulást. Ezek a miarolitos üregek falán megjelenő utolsó laza, kéregszerű kifejlődést mutató kiválások, mint Mn-oxidok és szmektitek. Utóbbiakban az RFF-beépülése sokszor kémiai zónásságot eredményez (7. ábra).



7. ábra. RFF-zónás szmektit (a világosabb zónák RFF-ben gazdagabbak). BSE felvétel

#### 3.4. Elemmigráció és dúsulás

A kémiai elemzésekből látszik, hogy a fonolittestekhez kapcsolódó kiemelkedő ritkaelemdúsulás egyedül a Se esetében nagyobb méretű. A kontaktusokon viszont a ritkaelemek mennyisége jelentősen lecsökken. A fonolitokban a könnyű ritkaföldfémek koncentrációja a magmás kőzetekben mért értékek kétszeresét-háromszorosát teszik csupán ki. Ennél némileg magasabb a Zr, Nb, Y, illetve bizonyos mintákban az In koncentrációja. A Sm, Eu, Yb és Lu koncentrációja még a magmás átlaghoz képest is alacsonyabb (TUREKIAN & WEDEPOHL 1961; WEDEPOHL , 1995).

A mecseki fonolitoknak a magmás átlaghoz képest nagyobb ritkaföldfém-tartalmának oka a kisfokú parciális olvadás (3-4%) (Harangi 1994; Harangi et al 2003). Az erősen inkompatibilis elemek ugyanis a képződő magmában dúsulnak, a frakcionált kristályosodás és differenciáció során pedig a maradék olvadékban dúsulnak (DoBosi et al. 2012). A fonolitokban lévő, inkább ásványtani ritkaságnak, mint gazdasági tényezőnek tekinthető ritkaföldfém-szilikátok és -karbonátok a kristályosodási folyamat végén, a fő kőzetalkotó szilikátok kristályosodása után képződtek. A fonolitok miarolitos üregeinek képződésében fontos szerepet játszó Cl-, F- és S-tartalmú illó fázis komplexképzésének eredményeként oldatba is kerülhetett kisebb mennyiségű könnyű RFF-elem (Ce, Nd, La), valamint Y, Nb és Mo, melyek főleg karbonátos és szulfidos fázisokba épültek be és döntően a miarolitos üregek környékén kristályosodtak ki.

Ásványtani vonatkozásban megerősítést nyerhet a Ce és Nd oldatbeli vándorlása, hiszen a vasasi és komlói széntelepekben előforduló peloszideritek szeptáriás repedéseit kitöltő hidrotermás paragenezisekben (kvarc, kalcit, sziderit, markazit, pirit, kaolinit, ritkábban barit, galenit, szfalerit) néhol a szinchizit-(Ce) mm körüli rózsaszínű, idiomorfkristályai is megtalálhatóak (Szakáll et al. 2003). Ha figyelembe vesszük, hogy ilyen hidrotermás paragenezisek csak azon mecseki széntelepekben találhatóak ahol magmás benyomulások is jelen vannak, emellett mind a komlói mind a vasasi terület mentén fonolitos teleptelérek is vannak (Székyné Fux 1952), könnyen elképzelhető hogy a fonolit magma benyomulása során elszenvedett kontakt-hidrotermás folyamatok során került a Ce és Nd oldatba. Hidrotermás oldatokban a ritkaföldfémek leginkább kloro- és fluorokomplexekkel szállítódnak (Williams-Jones et al. 2012), de alacsony hőmérsékletű oldatok esetén a szerves sav komplexek (pl. oxalát, acetát, citrát) szerepe is számításba jöhet (Xiong 2011), különösen feketeszéntelepben képződött ritkaföldfém-karbonát képződése esetén. Irodalomjegyzék

#### 4. Összefoglalás

A mecseki fonolit három lelőhelvről származó mintáiban a SRFF+Y koncentráció 520-600 ppm között változik, a minták egymáshoz nagyon hasonló RFF-spektrummal rendelkeznek. A könnyű RFF-ek közül Ce>La>Nd a mennyiségi sorrend. Nehéz RFF-ekben nem mutatnak a minták dúsulást. A mecseki fonolit a RFF-tartalmú ásványok valóságos tárháza, a legváltozatosabb módon (oxidok, foszfátok, szilikátok formájában) jelennek meg. Megtalálhatók az uralkodó kőzetalkotókkal egyidejű vagy közel egyidejű kiválásokként (pl. RFF-tartalmú apatit, monacit-(Ce), nakareniobszit-(Ce), fluornátropiroklor) nagy gyakoriságban, de néhány kivételtől eltekintve pár um-es méretű krisztallitok formájában. Legnagyobb méretekben a Köves-tetőn, – átlagosan  $30-50 \ \mu\text{m}$ , esetenként  $300-500 \ \mu\text{m}$  – a miarolitos üregekhez kapcsolódva észlelhetők az alábbi fázisokban: joaquinit-(Ce), ancilit-(Ce), kalcioancilit-(Ce), lantanit-(Ce), cerit-(Ce). Azonban még a nagyobb vastagságú Somlyó-Szamár-hegyi benyomulás esetén sem alakult ki a szilikátolvadék kristályosodása során elkülönült oldatokból származó komolyabb méretű hidrotermás fázisszeparáció, mely a jelenleginél nagyobb koncentrációban dúsította volna a ritkaföldfémeket. A miarolitos üregek kialakulását, - legalábbis annak kezdő fázisait – magasabb hőmérsékletű illószeparációnak tekinthetjük, aminek következtében a kőzetalkotó nefelinből az üregek falán nátrolit és analcim képződött, nemritkán a hólyagüregeket létrehozó illófázisokból molibdenit, arzenopirit és löllingit is kivált.

A könnyű ritkaföldfémek közül a La, Ce, Pr és Nd mennyisége változik leginkább a mellékkőzettel való kontaktfolyamatokhoz köthető hidrotermás kőzetelbontás hatására, ami főként a Köves-tető fonolitjának kihűlési repedései mentén szivárgó alacsony hőmérsékletű oldatok által elbontott zónákban mérhető. Azonban a Ce és Nd kis mennyiségű oldatbeli vándorlásának ásványtani bizonyítéka lehet a fonolit benyomulásainak közelében lévő szén-telepes összlet peloszideritjében megjelenő szinchizit-(Ce).

#### Irodalomjegyzék

ANDERS, E. & GREVESSE, N. 1989: Abundances of the elements: meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 197–214.

ÁRKAI, P., BALOGH, K., DEMÉNY, A., FÓRIZS, I., NAGY, G. & MÁTHÉ, Z. 2000: Composition, diagenetic and post-diagenetic alterations of a possible radioactive waste repository site: the Boda Albitic Claystone Formation, southern Hungary. *Acta Geologica Hungarica*, **26**, 83–101.

ÁRVÁNÉ-SÓS E. & RAVASZNÉ-BARANYAI L. 1992: A Mecsek és Villányi hegység között feltárt kréta telérkőzetek K-Ar kora. *Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése az 1990. évről.* 229–240.

BEUDANT, F.S. 1822: Voyage minéralogique et géologique en Hongrie pendant l'année 1818, 1–4. Verdiére, Paris.

BILIK, I. 1966: A Mecsek-hegységi alsó kréta vulkanitok nevezéktani kérdései. *Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése az 1964-évről.* 59–74.

BILIK, I. 1980: Lower Cretaceous submarine (rift) volcanism in South Transdanubia (South Hungary) In Bisztricsány, E & Szeidovitz, Gy. (eds.): *Proc. 17th Assembly of the European Seismological Congress.* Akadémiai kiadó, Budapest, 569–576.

Dobosi, G. 1985: A mecseki alkáli bazaltok piroxén fenokristályainak geokémiai vizsgálata. *Földtani Közlöny*, **115**, 79–90.

DOBOSI, G. 1987: Chemistry of clinopyroxenes from the Lower Cretaceous alkaline volcanic rocks of the Mecsek Mountains, South Hungary. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen* **156**, 281–301.

Dobosi G., Polgári M., Sipos P., Török K., Bartha A., Fügedi U. & Jordán GY. 2012: A Föld ritkaföldfém-lelőhelyei és a hazai lehetőségek vizsgálata. *Bányászati és Kohászati Lapok. Bányászat* 145, 8–16.

EMBEY-ISZTIN A. 1981: Hazai bazaltos kőzeteink főalkotórészeinek statisztikai vizsgálata: kísérletek a bazaltok tektonikai helyzetének meghatározására. *Földtani Közlöny*, **111**, 43–58.

HARANGI, SZ. 1993: A Mecsek hegység alsókréta vulkáni kőzetei I. Ásvány és kőzettan. Földtani Közlöny, **123**, 129–165.

HARANGI, SZ. 1994: Geochemistry and petrogenesis of the Early Cretaceous continental rift-type volcanic rocks of the Mecsek Mountains, South Hungary. *Lithos*, **33**, 303–321.

HARANGI, SZ. 2003: Geochemistry and petrogenesis of Early Cretaceous alkaline igneous rocks in Central Europe: implications for a long-lived EAR-type mantle component beneath Europe. *Acta Geologica Hungarica*, **46**, 77–94.

HAUER, F. 1870: Geologische Übersichtskarte der österreich-ungarischen Monarchie. Blatt VII. Ungerischer Tiefland. *Jahrbuch der k.k. geologischen Reichsanstalt*, **20(4)**, *II. Das Gebirge von Fünfkirchen*, 491–495.

HOFMANN, K. 1907: Adatok a pécsi hegység geológiájához. Földtani Közlöny, 37, 111-116.

HORVÁTH A.O. & GOMBOCZ E. 1938-39: Kitaibel Pál Baranyában. A Ciszterci Rend pécsi Nagy Lajos Gimnáziumának Értesítője, 21–72.

JAGER, V. & MOLNAR F. 2006: Metasomatic-hydrothermal processes along the contact zone of Lower Cretaceous magmatic sills intruded into Lower Jurassic coal beds at Pécs-Vasas, Mecsek Mts., Hungary. *Acta Mineralogica-Petrographica, Abstract Series* **5**, 50.

MAROS GY., KOROKNAI B., PALOTÁS K., DUDKO A., BALOGH K. & PÉCSKAY Z. 2009: Törészónák a Mórágyi Gránitban: új szerkezeti és K/Ar adatok. In M. Tóth (szerk.): *Magmás és metamorf képződmények a Tiszai egységben.* Geolitera, Szeged. 43–62.

MAURITZ, B. 1913: A Mecsek-hegység eruptívus kőzetei. *Magyar Királyi Földtani Intézet Évkönyve*, **21**, 153–190.

T 11		11
Irodal	omiegy	zek

NAGY, G. 2003: Nacareniobsite in phonolites in the Mecsek Mts (Hungary) – second occurrence in the world? *Acta Mineralogica-Petrographica, Abstract Series* **1**, 75.

NAGY, I. 1967: A felsőjura képződmények és a kréta vulkanitok viszonya a Mecsekben. *Magyar Allami Földtani Intézet Évi Jelentése az 1965 évről*, 149–159.

NÉMEDI VARGA Z. (szerk.) 1995: A mecseki feketekőszén kutatása és bányaföldtana. Miskolci Egyetem, Miskolc. 472p.

PANTÓ GY. 1980: *Ritkaföldfémek geokémiája és néhány alkalmazási területe*. Doktori értekezés. Kézirat. Magyar Tudományos Akadémia Adattára, Budapest.

SZABÓ J. 1871: Az eruptív kőzetek érülése kőszénnel Vasason és Esztergom vidékén. *Földtani Közlöny*, **1**, 1–3.

SZAKÁLL, S., NAGY, G., & SAJÓ, I.E. 2003: Synchysite-(Ce) from the Komló coal deposit, Mecsek Mts., South Hungary. *Acta Mineralogica-Petrographica, Abstract Series* **1**, 100.

SZAKÁLL S. GATTER I. & SZENDREI G. 2005: *A magyarországi ásványfajok*. Budapest. Kőország Kiadó. 427p.

SZEKYNÉ FUX V. 1952: A magmás kőzetek szerepe a komlói kőszénösszletben. *MTA Műszaki Tudomá*nyok Osztálya Közleményei, **5**, 187–209.

TUREKIAN, K.K. & WEDEPOHL, K.H. 1961: Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Bulletin of the Geological Society of America*, **72**, 175–191.

VICZIÁN I. 1971: A mecseki fonolit kőzettani vizsgálata. Magyar Allami Földtani Intézet Évi Jelentése az 1969. évről, 327–345.

VINOGRADOV, A.P. 1962: A kémiai elemek átlagos előfordulása a földkéreg fő magmás kőzettípusaiban (oroszul). *Geohimija*, **7**, 555–571.

WEDEPOHL, K.H. 1995: The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 1217–1232.59, o. 7, pp. 1217-1232

WEIN GY. 1961: A szerkezetalakulás mozzanatai és jellegei a Keleti-Mecsekben. *Magyar Allami Földtani Intézet Évkönyve*, **49**, 759–768.

WILLIAMS-JONES, A.E., MIGDISOV, A.A. & SAMSON, I.M. 2012: Hydrothermal mobilisation of the Rare Earth Elements – a Tale of "Ceria" and "Yttria". *Elements*, **8(5)**, 355–360.

XIONG, Y. 2011: Organic species of lanthanum in natural environments: Implications to mobility of rare earth elements in low temperature environments. *Applied Geochemistry*, **26**, 1130–1137.

# RITKAFÖLDFÉMEK A VELENCEI-HEGYSÉGI GRANITOIDOKBAN ÉS ALKÁLI MAGMÁS KŐZETEKBEN

SZAKÁLL SÁNDOR Miskolci Egyetem, Ásványtani-Földtani Intézet E-mail: askszs@uni-miskolc.hu GYALOG LÁSZLÓ Magyar Földtani és Geofizikai Intézet KRISTÁLY FERENC, ZAJZON NORBERT Miskolci Egyetem, Ásványtani-Földtani Intézet FEHÉR BÉLA Herman Ottó Múzeum, Miskolc

1. Kutatástörténeti áttekintés	68
2. Földtani felépítés, különös tekintettel a granitoidokra	
és alkáli magmás kőzetekre	69
3. Ritkaföldfémekkel kapcsolatos korábbi kutatások	71
4. Saját kutatások	75
4.1. Geokémia	75
4.2. Ásványtan	78
5. Összefoglalás	87
Irodalomjegyzék	88

#### 1. Kutatástörténeti áttekintés

A Velencei-hegység földtani kutatása során elsősorban a gránit, a gránitot É-ról és K-ről övező kontaktpala, a gránittesten belüli andezittelérek és a gránitterülettől K-re húzódó másodlagos, elváltozott kőzetek (eocén magmás képződmények) vizsgálata folyt részletesebben.

A hegység első részletes, 1:40 000-es földtani térképét Vendl Aladár készítette saját földtani felvételei alapján, a hegység képződményeit monográfiájában ismertette (VENDL 1914). A gránitot két típusra (hipidiomorf szemcsés és porfíros) bontotta. A gránittesten belül gránitporfírteléreket különített el, azokat is két csoportba sorolta (bázisosabb, illetve savanyúbb). Aplitként különítette el (önálló benyomulásnak tartotta) a savanyú gránitporfírtelérek szegélyváltozatát. Az aplitokat is két csoportba osztotta, a szemcsés és porfíros aplitok csoportjába. A gránit elterjedési területén kvarcteléreket ismert fel, melyeket a gránitintrúzióhoz tartozónak tartott. A gránit kőzetelváltozásai (kaolinosodás) mellett bázisos teléreket (lamprofírok) is leírt. A hegység K-i részét alkotó hidrokvarcit-kúpok anyaga véleménye szerint gránitból keletkezett. Felismerte a gránittesten belüli andezitteléreket, azokon belül elkülönítette az amfibolandeziteket, azok különböző fajtáit (biotit-amfibol, augit-amfibol, amfibol) és a piroxénandeziteket.

Földvári (1947) felismerte a Nadap–Pázmánd közötti másodlagos, kvarcit és egyéb elváltozott kőzetek eredeti andezittufa és -agglomerátum kőzettípusait. Megállapította a molibdenit kapcsolatát az andezitvulkanizmussal. A hegység második földtani térképezését Jants-KY (1957) végezte el, 1:25 000-es térképén ábrázolta a képződményeket. Monográfiájában a gránitot övező kontakt metamorf-palákat kambrium–szilur korúnak tartotta. A grániton belül elkülönített aprószemű telérgránitot és pegmatitos kifejlődéseket. A kőzetelváltozásokat (berezitesedés, kvarcosodás) térképen is ábrázolta. A gránit utómagmásnak, hidrotermális eredetűnek tartott kvarctelérei között ércteléreket ismert fel. A Nadap–Pázmánd közti vonulat anyagában ő is felismerte a másodlagos kvarcitok eredeti andezit, andezittufa és -agglomerátum kőzettípusait, azok utóvulkáni, hidrotermális, kaolinos, pirites elbomlását, elváltozásait, a kvarcitokhoz kapcsolódó hintett színesércesedés lehetőségeit.

Az Országos Érc- és Ásványbányák kutatásai során az 1950-es évek elejétől az 1970-es évekig folyt bányászati kutatás és működtek bányák a hegység területén. Pátkán, a Kőrakáshegy térségében az 1950-es évektől 1973-ig ólom- és cinkérceket, elsősorban szfaleritet és galenitet bányásztak. A pátkai Szűzvári-hegy bányájában teléres kifejlődésben nagyobbrészt fluoritot, kisebb részben színesércet termeltek.

A hegység kutatásának újabb lépcsője 1979–1986 között a hegység földtani-ércföldtani kutatási programja (HorvATH et al. 1987), melynek részeként 1979–84 között 1:10 000-es

részletes földtani térképezés is történt. A programhoz sok téma kapcsolódott, így a régió nyersanyagprognózisának metodikája (DARIDÁNÉ TICHY et al. 1985), metallometriai eredmények (ÓDOR et al. 1982), ércindikációk (HORVÁTH et al. 1983). Új képződményként ekkor ismerték fel és vizsgálták az intruzív breccsákat, hangsúlyozva ércgenetikai fontosságukat, a lamprofír teléreket (beforsit, monchiquit, spessartit). Metallometriai felvételek is történtek a kutatások különböző fázisaihoz kapcsolódóan. Így például a granitoidok vizsgálata során a gránitmagmatizmus fázisait jellemzi a ritkaföldfémek eloszlása is. A program befejezése után jelent meg a hegység 1:25 000-es földtani térképe (GYALOG & HORVÁTH 2000), és az ehhez csatlakozó földtani magyarázó, amely a hegység földtani ismereteinek eddig legrész-letesebb bemutatása (GYALOG & HORVÁTH 2004).

# 2. Földtani felépítés, különös tekintettel a granitoidokra

## és alkáli magmás kőzetekre

Az alábbi összeállítás GyaLog & HORVÁTH (2004) kötete alapján készült. A Velencei-hegység nagyobb részét mélységi magmás gránit építi fel, amely egy ópaleozoos metamorf összletbe nyomult. A hegységtől DK-re fúrásokból felső-perm és triász üledékek is megjelennek. A hegység ÉK-i részén eocén–oligocén andezit és átalakult változatai találhatók. A hegységet felső-miocén (pannóniai) és negyedidőszaki üledékek borítják.

A hegység fő tömegét a Velencei Gránit adja. Ez a Lovasi Agyagpala összletébe nyomult be. A pala a gránit szegélyén K-en és É-on felszínen, Ny felé fúrásokban követhető, de DK felé hiányzik. Ennek alapján feltételezhető, hogy a batolit DK-i része elnyíródott és elkerült mellőle. A gránitbatolitot fázisok alapján tagoljuk, amelyeket a települési viszonyok és a kemizmus alapján különítettünk el. A korai fázist a gránitban levő mikrodiorit (kerzantit) zárványok jelzik. Ezek méteres méretű, lencseszerű vagy izometrikus zárványok (gyakoriak a kisebb, néhány cm-dm-esek is). A fő fázisban biotitos gránit képződött. Fő típusa középszemcsés, ekvigranuláris, helyenként porfíros változatokkal. A palával való érintkezés mentén néhol mikrogránitos (szegélvfácies jellegű). Két változata közül az "A típus" közép-nagyszemű, kissé porfíros vagy egyenletesen szemcsés, biotitos, a "B típus" apró-középszemű, porfíros, biotitban dúsabb. A két típus átlagos ásványi összetétele: kvarc 31,5%, pertites ortoklász 30,8%, plagioklász 30,4% (An 30%), biotit 5,1%; a Streckeisen-diagram alapján monzogránit. Akcesszórikus ásványai: apatit, cirkon, magnetit, allanit, titanit, epidot, fluorit, molibdenit, pirit. A fő fázis kora a radiometrikus adatok alapján 271–291 M év, amely a keletkezés utáni folyamatok befejeződését jelzi, így késő-karbon-kora-perm kor adható meg. A pegmatitok nem gyakoriak, nem is jelentősek (típusfeltárásuk a Bence-hegy K-i oldalán található).

#### Szakáll Sándor et al.

A telérfázisban megjelenő kőzettípusok: aplit, turmalinos kvarcit, kvarcosodott intruzív breccsa, mikrogránit és gránitporfűr. Az aplitnak két típusa ismert, szemcsés és porfíros. A szemcsés aplitok a gránit autometamorf folyamatai során jöttek létre, alakjuk ér és telérforma mellett szabálytalan tömzs is lehet, néhány m-hosszúak, így nem is igazi telérek. Nincs éles határuk, átmenetük a gránit és a gránitporfűr felé folyamatos. A valódi (porfűros, dilatációs) aplitok 0,2–1 m vastagok, hosszuk több 10 m (100–200 m is lehet), nem gyakoriak. Turmalinos kvarcitok, kvarcerek, kvarctelérek a Meleghegytől É-ra és az Antónia-hegy D-i végén fordulnak elő, döntően a kontakt agyagpalában. Kvarcosodott intruzív breccsa is ebben a régióban, gránitban és kontaktpalában fordul elő. A telérszerű testek anyaga gránit, aplit, mikrogránit, illetve kontaktpala és kvarcit.

A gránitporfír telérek a hegység morfológiájának jellegzetességei (Pákozdi Gránitporfír Tagozat). A nagyszámú, uralkodóan KÉK–NyDNy-i csapású, 5–25 m vastagságú telérek gyakran kipreparálódnak a gránitból, és speciális domborzatot hoznak létre. Két típusát lehet elkülöníteni, a sukorói és a pátkai telértípust. A sukorói típus lilásszürke–lilásvörös, kissé bázisosabb (kevesebb a porfíros kvarc, a káliföldpát- és plagioklász-porfírok gyakoribbak), a pátkai típus zöldesszürke–narancs–barna, kissé savanyúbb, a porfíros kvarckristályok jellemzőek benne. A sukorói típus a hegység K-i részén, a pátkai a Ny-i részén gyakoribb. A késői fázisban mikrogránit-intrúzió keletkezett (Kisfaludi Mikrogránit Tagozat), ezt a székesfehérvári Aranybulla-kőfejtő tárja fel 300×200 m-es elterjedésben. A mikrogránit a gránitnál kissé savanyúbb, finom–aprószemcsés. A gránit szegélyén kontaktmetaszomatikus kőzetváltozatok alakultak ki.

A felső-kréta lamprofíros telérek (Budakeszi Pikrit Formáció) helyzete és kora csak az 1980-as években tisztázódott. Három kőzettípusuk ismert a hegységből: a spessartit, a monchiquit és a beforsit. Egy késő-kréta alkáli ultrabázisos, szilikokarbonatitos vulkanizmus termékei (Horvátti et al. 1983, Demény et al. 1994). A spessartitnak két előfordulása ismert, Kisfaludnál egy É–D-i csapású, illetve a székesfehérvári Aranybulla-kőfejtő közelében. Kémiai és ásványos alkata az alkáli lamprofírokkal mutat rokonságot. A monchiquit a pákozdi Nagy-kőfejtőből ismert, É–D-i csapású, 30–70 cm vastag telér. Sötétszürke, aprószemcsés, kissé porfíros, 1 cm-es flogopitkristályok ismerhetők fel benne. A beforsit egyetlen előfordulása Sukorótól K-re, gránitporfírban jelenik meg. Felszínen zöldesszürke, limonitos, szivacsos szerkezetű. A sukorói St–1 fúrás É–D-i csapású teléreit tárta fel. Az üde kőzet szürkésbarna, folyásos szerkezetű, 5–20 mm-es kihűlési szegélyű. Ásványos összetételében a dolomit (48%) dominál.

#### 3. Ritkaföldfémekkel kapcsolatos korábbi kutatások

A ritkaföldfémekkel kapcsolatos korábbi kutatásokat legrészletesebben FEKETE et al. (2013) foglalta össze. Ennek konklúziójaként megállapítható, hogy a RFF-ásványok ott dúsulnak leginkább a granitoidokban, ahol a kőzetben sok járulékos ásvány található, mivel a ritkaföldfémeket az akcesszóriák jobban dúsítják, mint a fő kőzetalkotó ásványok. A Magyar Állami Földtani Intézetben az 1960-as évek elejétől indultak meg az ún. területi ritkafémkutatások, melyek során a Velencei-hegység granitoidjaiból sok ritkafém-elemzés született. A RFF-ek közül Ce-ra, La-ra, ezeken túl az Y-ra találunk adatokat FöLDVÁRINÉ VogL (1967, 1972) és NAGY (1967a, 1967b) munkáiban. PANTÓ (1980) adatai szerint a terület granitoidjainak RFF-tartalma a kontinentális kéreg átlagos összetételéhez hasonló, azt nem haladja meg. PANTÓ (1976, 1980) elsősorban a granitoidok RFF-tartalmú akcesszórikus ásványait dolgozta fel, kimutatta a monacit, keralit, allanit, bastnasit, torianit és zirkelit jelenlétét.

Más irodalmi adatok (Boldizsár 1971, Pantó 1975, Dani 1993, Buda & Nagy 1995) alapján az alábbi RFF-ásványokról történik említés: a monacit jellemző akcesszóriája a granitoidoknak, az elektronmikroszondás elemzések szerint a monacit és keralit között, – a változó Ca-, Th- és Ce-tartalomtól függően - számos átmeneti kémiai összetételű köztes tag megjelenik. Az apatit is gyakori járulékos ásvány, hozzá sokszor kapcsolódik RFF-tartalom, leginkább ittrium- és cérium beépülését tapasztalták (PANTÓ 1975, 1980; BUDA & NAGY 1995). A cirkon szerkezetébe az U és Th mellett RFF-ek is beépülhetnek (PANTÓ 1975, 1980; DANI 1993; BUDA & NAGY 1995). A terület kőzeteinek cirkonjaiban főleg nehéz RFF-eket (Dy, Er, Yb) és Y-ot észleltek, de a Ce beépülése sem ritkaság. Legáltalánosabban beépülő elem az Y; növekedő Y-tartalom esetén a SiO, helyére PO, épül a szerkezetbe. A xenotim az egyik leggyakoribb járulékos, RFF-tartalmú kőzetalkotó, általában 20-40 µm-es zárványokként található a gránitok földpátjában vagy biotitjában, valamint az aplitos kifejlődés cirkonjában, utóbbival összenőve, annak peremi övében is előfordul. Főként a nehéz RFFeket dúsítja, legnagyobb mennyiségben Dy helyettesíti az Y-ot. Továbbá Gd, Er és Yb, illetve még kisebb mennyiségben Tb, Ho, Tm, Lu is kimutatható (PANTÓ 1975, 1980). Az allanitot NAGY (1967b) még a Velencei-hegység egyik legjellemzőbb járulékos RFF-ásványaként említette, évekkel később viszont már ritka előfordulásáról írtak (Boldizsár 1971; PANTÓ 1975, 1980; PANTÓ et al. 1988; BUDA & NAGY 1995). Ezzel szemben DANI & BUDA (1994) szerint a gránitban az allanit a legfontosabb RFF-hordozó. A Sukoró környéki biotitban dús gránitban és pegmatitban biotittal együtt, abban zárványként vagy a pikkelykötegek széléhez nőve található, RFF-tartalmára Ce, La, továbbá a Sc és Y jellemző. A granitoidok akcesszórikus ásványairól, közöttük az allanitról UHER & BROSKA (1994) gyakorisági adatokat is közölt.



Szakáll Sánder et al.
Mintaszám	Kőzet - Lelőhely	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	∑RFF
250	fluorittelér - Pátka-Szűzvár	18,2	35,7	4,67	17,9	4,81	1,03	5,17	1,04	6,53	1,34	3,44	0,48	2,81	0,44	103,56
251	szulfidos-fluorittelér- Pátka- Szűzvár	43,2	82,1	10,9	42,1	11	2,12	10,3	1,78	10,2	1,97	4,97	0,7	3,79	0,55	225,68
252	fluorittelér - Pákozd, fluorit- külfejtés	36,6	72,4	9,26	36	7,48	0,98	6,79	1,08	5,95	1,24	3,31	0,54	3,15	0,51	185,29
253	fluorittelér - Pákozd, fluorit- külfejtés	13,1	23,1	3,44	13,2	3,2	0,63	3,44	0,65	4,23	0,94	2,42	0,36	2,11	0,32	71,14
254	fluorittelér - László-tanya	16,7	30	3,8	16,2	4,52	1,4	4,66	0,95	5,87	1,17	2,74	0,32	1,56	0,2	90,09
255	fluorittelér - László-tanya	22,8	41,5	5,45	20,5	4,81	1,25	4,98	0,83	4,75	0,94	2,34	0,31	1,6	0,22	112,28
256	fluorittelér - László-tanya	11,4	21,3	2,99	11,8	3,11	0,97	3,72	0,68	4,2	0,83	1,99	0,25	1,24	0,17	64,65
257	pegmatit – Pákozd nyugat	12,6	29,4	4,14	18,8	7,54	0,28	7,54	1,76	12,2	2,6	7,98	1,34	8,56	1,21	115,95
258	aplit – Pákozd nyugat	19,5	45	6,22	29,9	10,9	0,2	10,2	2,36	15,4	3,4	10,4	1,68	10,8	1,61	167,57
259	gránit – Pákozd nyugat	14,2	28,7	3,61	14,5	3,7	0,56	3,25	0,66	4,22	0,92	2,8	0,45	2,92	0,42	80,91
260	monchiquit – Pákozd, kőfejtő	31,8	62	7,47	28,9	5,93	1,3	5,04	0,83	4,8	0,99	2,78	0,44	2,74	0,4	155,42
261	monchiquit-gránit kontaktus – Pákozd, kőfejtő	32,4	66,1	7,98	31,1	7,65	0,85	6,67	1,23	7,41	1,47	4,28	0,69	4,37	0,65	172,85
263	pegmatit - Bence-hegy	4,09	8,68	1,28	6,11	2,5	0,12	3,17	0,92	7,16	1,7	5,94	1,12	7,45	1,12	51,36
264	biotitgránit - Nadap-Sukoró között	19,7	42,9	5,42	21,2	5,69	0,36	4,81	0,99	6,04	1,24	3,69	0,62	4,07	0,59	117,32
266	pegmatit - Gécsi-hegy	23,5	45,9	5,61	20,7	4,56	0,43	3,79	0,65	4,03	0,84	2,44	0,39	2,52	0,37	115,73
267	pegmatit - Bence-hegy	10,7	26,4	3,91	18,3	6,4	0,13	5,77	1,24	8,12	1,84	5,62	0,91	5,79	0,92	96,05
268	aplit - Bence-hegy	5,48	14,5	2,23	11,8	5,03	0,09	5,29	1,3	9,74	2,22	7,18	1,2	7,89	1,17	75,12
269	pegmatit - Tompos-hegy	8,09	18	2,43	9,89	3,25	0,28	2,65	0,66	4,52	1,15	3,73	0,71	5,17	0,87	61,4

Ritka, öldfömek a velencei-hegységi granitoidokt an és alkáli magmás kőzetekben

1. táblázat. Velencei-hegységi minták RFF-koncentrációi (ppm-ben)



2. ábra. Velencei-hegységi kőzetminták C1 kondritra normált diagramjai

Allanitból hidrotermás oldatok hatására képződött másodlagos bastnasitról DANI (1993), DANI & BUDA (1994), BUDA & NAGY (1995) tesznek említést. A gránitban található 40–100 µm-es, inhomogén bastnasit-ásványok önállóan vagy színes elegyrészekben zárványként, esetenként szétesett földpátban (PANTÓ 1975) fordulnak elő, bennük Ce, La, Nd, Y, Pr, Sm, Gd, (Th, U) a jellemző ritkaelemek. Ce-, La- és Y-tartalmú torianitot Pátkáról említ PANTÓ (1975), mely a gránit biotitjában titanit társaságában zárványként fordult elő. Az U-tartalmú torit RFF-tartalmára nagy Y, valamint kevesebb Ce, La és Nd jellemző (DANI 1993, DANI & BUDA 1994).

#### 4. Saját kutatások

A kutatás keretében 26 mintán készültek a fő- és nyomelemekre egyaránt kiterjedő ICP-OES és ICP-MS elemzések a Magyar Földtani és Geofizikai Intézetben. Ennek során biotitgránit, aplit, pegmatit, illetve beforsit és monchiquit mintákat vizsgáltunk (spessartit-minta vizsgálata folyamatban van). A válogatás alapját a korábbi, fentebb részletezett kutatások eredményei adták, mivel egyrészt felhívták a figyelmet arra, hogy az akcesszóriákban gazdag granitoidoknak magasabb az RFF-tartalma, másrészt az alkáli magmás kőzetek, különösen a beforsit jelentős RFF-koncentrációval rendelkezik. A vizsgált minták lelőhelyeit az *1. ábrán* mutatjuk be.

Ezeken a mintákon az ásványi alkotókat tisztázandó, – különös tekintettel a RFF-hordozó ásványokra – pásztázó elektronmikroszkópos, és energiadiszperzív spektroszkópos (SEM-EDX) méréseket végeztünk (Miskolci Egyetem, Ásványtani–Földtani Intézet). Ennek során tisztáztuk nemcsak az RFF-tartalmú fázisokat, de azoknak az uralkodó kőzetalkotókkal való kapcsolatát. Emellett visszaszórt elektronképeken (BSE) tanulmányoztuk az egyes fázisok kémiai inhomogenitását, az elemhelyettesítési sajátságokat, melyek a RFF-tartalmú ásványok esetén nagy változatosságot mutatnak. Fentiek mellett egyes fázisok kristályszerkezetének a meghatározása is megtörtént röntgen-pordiffrakciós (XRD) vizsgálatokkal (Miskolci Egyetem Ásványtani–Földtani Intézet).

#### 4.1. Geokémia

A RFF-ek vonatkozásában jelentős dúsulást, – a beforsit kivételével – nem lehetett megállapítani (*1. táblázat*). Olyannyira, hogy a könnyű RFF-ek koncentrációi a granitoidoknál sok esetben a kontinentális felsőkéreg átlaga alatt vannak (WEDEPOHL 1995). Kivételt képeznek a nehéz RFF-ek, elsősorban a járulékos ásványokban gazdagabb granitoidokban (főként pegmatitok és aplitok), így a Gd 3-szoros, a Dy 5-szörös, az Er 4-szeres, az Yb 9-szeres, míg a Lu 8-szoros dúsulást érhet el. A ∑RFF-koncentráció értéke 60 és 225 ppm között mozog. Ehhez képest kiemelkedő a beforsitnak (pontosabban a felszínen vett oxidált típusának) a ∑RFF koncentrációja, mert az két mintán mérve 600, illetve 738 ppm értéket adott. Az oxidált beforsitban a könnyű RFF-ek 4–5-szörös dúsulást mutatnak a felső kontinentális kéreghez képest, míg a nehéz RFF-ek 10-szereset.

A C1 kondritra (ANDERS & GREVESSE 1989) normált RFF-spektrumokból az látszik, hogy a vizsgált kőzetek között alapvetően két eltérő lefutású diagram található (*2. ábra*). Az egyikben erőteljes negatív Eu-anomália és nehéz RFF-ekben történő enyhe gazdagodás figyelhető meg (biotitgránit, aplit, pegmatit), ezzel szemben a másikban (beforsit, monchiquit, fluorittelérek, szulfidos fluorittelérek) minimális vagy egyáltalán nincs negatív Eu-anomália, illetve nehéz RFF-ekben szegényedés látható. Utóbbi tendencia különösen a fluorittelérek-re jellemző. Az alkáli magmás kőzetek és a fluorittelérek hasonló RFF-spektruma nemcsak nálunk, de már korábbi szerzőknél is felvetette e képződmények genetikai rokonságát (Horvátt) et al. 1983).

Egyéb ritkaelemeknél a granitoidok mintái csupán az Y (2–4-szeres), Ta (5–6-szoros), Th (3–5-szörös) és U (2–3-szoros) tekintetében mutatnak némi dúsulást a felső kontinentális kéreg átlagához viszonyítva (2. táblázat). Minden más elem tekintetében átlag alatti koncentrációk figyelhetők meg, kiemelhető közülük pl. a Be és Nb. Érdekes, de talán nem meglepő eredményt adott a szűzvári szulfidos fluorittelérek nyomelemvizsgálata, mely a Cd esetén 2200-szoros, az In esetén 300-szoros, a Ga esetén 6-szoros dúsulást mutatott. Ezek az elemek minden bizonnyal a szfalerit szerkezetébe épülnek be. Eddig egyedül a Cd-ot mutattuk ki meghatározatlan kristályszerkezetű, CdS összetételű fázis formájában az oxidációs termékek között. A Bi 80-szoros dúsulása viszont szulfosókhoz, – közelebbről a bizmutin–aikinit sor tagjaihoz – köthető, amint azt mikroszondás (WDX) elemzéseink mutatják (ZAJZON et al. in press). Itt jegyeznénk meg, hogy a tompos-hegyi pegmatitmező egyik mintájában termésindium 25 µm-es tömött aggregátumát figyeltük meg (az aggregátum más elemet a kimutatási határ felett nem tartalmazott).

A monchiquitben csak a Cs koncentrációja haladja meg a felső kontinentális kéreg átlagát (2–3-szoros dúsulás). Ezzel szemben a beforsit (oxidált típus) számos elemet dúsít, ilyen a Nb (10–15-szörös), Ni (2–3-szoros), Sc (3–4-szeres), Th (7–8-szoros), U (4–5-szörös), Ta (4–5-szörös), Y (6–7-szeres), W (30-szoros), V (5–7-szeres). Ha ehhez hozzávesszük a  $\Sigma$ RFF-ek felső kontinentális kéreg átlagához képest mutatott 4–5-szörös értékét, akkor megállapíthatjuk, hogy a terület ritkaelemek és RFF-ek szempontjából messze legértékesebb kőzete a beforsit.

mintaszám	kőzettípus	lelőhely	Co	Cs	Nb	Sc	Та	Th	U	Y
250	fluoritos teléranyag	Pátka, Szűzvár	3,0	5,4	7,8	2,9	1,0	8,8	2,1	56,7
251	szulfidos (szfalerit-galenit) teléranyag	Pátka, Szűzvár	8,4	1,0	1,3	<1,0	0,3	1,8	0,7	75,3
252	fluorittelér	Pákozd, fluorit-külfejtés	1,0	3,3	13,2	4,2	1,7	18,0	3,0	38,0
255	fluorittelér	László-tanya	0,7	1,8	4,3	1,1	0,7	7,0	1,7	49,6
257	pegmatit	Pákozd, tüzéptelep fölötti földút	0,6	4,4	12,6	2,9	2,6	31,1	5,2	68,2
258	aplit	Pákozd, tüzéptelep fölötti földút	1,1	5,6	12,0	4,6	3,2	50,1	6,5	86,4
260	monchiquit	Pákozd, kőfejtő	13,7	13,8	19,6	12,0	1,7	9,8	3,1	24,8
261	monchiquit-gránit kontaktus	Pákozd, kőfejtő	5,3	9,7	16,0	8,9	1,7	17,6	3,2	38,5
263	biotitgránit	Velence – Nadap közötti hegynyereg	0,9	3,8	9,1	1,9	1,2	16,9	4,1	50,3
267	pegmatit	Bence-hegy, adótorony mellett	0,9	-	17,7	9,5	1,4	23,8	4,3	43,5
268	aplit	Bence-hegy, adótorony mellett	0,9	-	36,1	9,8	3,9	41,0	7,9	55,2
270	aplit	Tompos-hegy DNy-i oldal	1,0	-	13,4	2,7	2,4	33,5	4,9	42,8
271	pegmatit	Tompos-hegy D-i oldal	0,6	-	19,9	1,8	4,8	33,0	6,6	84,6
272	pegmatit (földpát)	Tompos-hegy D-i oldal	<0,5	-	10,3	1,0	2,9	15,1	3,2	31,7
273	aplit	Tompos-hegy D-i oldal	0,8	-	27,5	3,9	8,6	36,1	8,4	77,7
275	aplit	Pákozd, Suhogó melletti kőfejtő	0,7	-	5,6	1,4	1,2	33,8	3,0	23,2
276	beforsit (oxidált)	Sukoró, St1 fúrástól D-re (felszín)	13,1	8,2	408,0	31,7	6,5	79,4	12,9	144,0
277	limonitos beforsit	Sukoró, St1 fúrástól D-re (felszín)	9,7	11,9	297,0	24,9	4,8	71,1	11,6	119,0

2. táblázat. Velencei-hegységi minták ritkaelemeinek elemzési adatai (ppm-ben)

#### Szakáll Sándor et al.

Az eddigi nyomelemvizsgálatok és a paragenezis alapján indokolt feladat a velenceihegységi pegmatitok besorolása, – a nyomelemek eloszlását és a paragenezist alapul vevő - kétféle pegmatit-családba (ČERNY 1991, ČERNY & ERCIT 2005). Ezek a LCT (lítium-cézium-tantál) és a NYF (nióbium-ittrium-fluor) néven megkülönböztetett családok, elsősorban a jelzett kémiai elemekben mutatnak dúsulást a földkéregbeli átlaghoz képest. A két alapcsoportba történő besoroláshoz számos más szempontot is megállapítottak, így a NYF-típusúban Nb>Ta, valamint dúsulást mutat még nehéz RFF-ek, U és Th tekintetében. A járulékos ásványok között gyakori az allanit és xenotim, a turmalinok viszont hiányoznak vagy minimálisak. Tekintettel arra, hogy mintáinkból eddig nem készültek Li- és F-elemzések (folyamatban vannak), csak a többi elem koncentrációja és a paragenezis alapján tehetünk megállapításokat. Bár a Nb>Ta a velencei-hegységi biotitgránitban/aplitban/pegmatitban, viszont a Nb nem mutat dúsulást, sőt sok esetben a mért értékek a felső kontinentális kéreg átlaga alatt vannak. Az Y egyenletes dúsulást mutat, a fluorról még nincs friss adatunk. Megfigyelhető viszont a nehéz RFF-ek, az U és Th dúsulása, illetve az allanit, keralit és különösen a xenotim gyakorisága az akcesszóriák között. Kiemelhető még a turmalinok teljes hiánya vagy minimális jelenléte az aplitokban és pegmatitokban. A fentiek, illetve a cézium és tantál földkéregbeli átlaga alatti értékei alapján magunk a velencei-hegységi pegmatitokat közelebb gondoljuk a NYF családhoz (egyedül a Nb alacsony koncentrációja mond ellent érveinknek). A folyamatban lévő Li és F mérések lehetőséget adnak a kérdés eldöntéséhez, bár megkülönböztetnek a két család keveredését mutató pegmatitokat is (ČERNY & ERCIT 2005).

#### 4.2. Asványtan

Vizsgálatainkkal a granitoidok köréből az aplitokra és pegmatitokra koncentráltunk. Különös tekintettel az akcesszóriákban gazdag típusokra, hiszen az irodalmi hivatkozások (lásd korábban) alapján ezek hordozzák a legtöbb RFF-tartalmú fázist. Eddigi megfigyeléseink, – melyek mögött egyelőre félkvantitatív EDX-elemzések állnak – megegyeznek a korábbi vizsgálatokkal. Az észlelt RFF-tartalmú fázisok (gyakorisági sorrendben): xenotim-(Y), cirkon, keralit, monacit-(Ce). Ezek gyakori akcesszóriák, de többnyire kicsiny méretűek (általában 20–30 µm, a legnagyobb aggregátumok 150–200 µm) és nagyobb mennyiségben biotit (kloritosodott vagy szmektitesedett biotit) környezetében jelennek meg (*3. és 4. ábra*).

A fenti ásványoknak az alábbi szoros összenövéseit észleltünk: cirkon-xenotim, xenotim-monacit, monacit-keralit (ezek sokféle arányú elegykristálya), cirkon-keralit és xenotim-keralit (*5. és 6. ábra*). Gyakoriak a helyettesítésekből (Ca-RFF, P–Si, Ca-Th, Th-RFF, RFF–Y) adódó kémiai inhomogenitások, akár ritmikus, akár szabálytalan eloszlással.

Ritkaföldfémek a velencei-hegységi granitoidokban és alkáli magmás kőzetekben



 ábra. Xenotim-(Y) idiomorf kristálya káliföldpátban. Pákozd, Tompos-hegy. BSE-felvétel.



4. ábra. Monacit-(Ce) aggregátumok kloritosodott biotit (sötétszürke) és káliföldpát (szürke) társaságában. Pákozd, Tompos-hegy. BSE-felvétel.

## Szakáll Sándor et al.



5. ábra. Cirkon (szürke) és keralit (fehér) összenövése. Pákozd, Tompos-hegy. BSE-felvétel.



6. ábra. Xenotim (szürke) és keralit (fehér) összenövése. Pákozd, Tompos-hegy. BSE-felvétel.

Ritka	földfémek a	velencei-heovséoi	oranitoidokhan é	s alkáli m	naomás kőzetekhen
minu,	joiujemen u	verencer-negysegi	уганнонаокоан е	s unun m	iugmus nozeienven

	an1	an2	an3	an4	an5
SO3	0,00	0,04	0,05	0,07	0,02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03	0,01	0,12	0,02	0,02
SiO2	33,00	33,61	32,83	32,22	33,11
TiO₂	0,40	0,10	0,24	0,25	0,18
ThO₂	0,05	0,03	0,12	0,06	0,00
UO2	0,03	0,01	0,05	0,01	0,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,19	12,84	8,20	7,99	10,46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,36	21,50	23,20	26,54	24,09
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20	0,12	1,63	0,22	0,14
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,91	5,30	4,43	4,67	5,90
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,30	6,48	5,59	6,26	6,78
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,68	0,62	0,61	0,61	0,64
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,57	1,35	1,64	1,34	1,15
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,24	0,17	0,52	0,21	0,14
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,63	0,44	0,58	0,64	0,57
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,05	0,53	0,07	0,09
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	0,10	0,12	0,12	0,06
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,06	0,40	0,04	0,00
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,00	0,00	0,03	0,00
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20	0,25	0,31	0,09	0,22
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,09	0,04	0,03	0,11
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,13	0,00	0,22	0,16	0,05
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,19	0,04	0,06	0,05
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	15,35	15,37	15,04	14,94	15,02
MnO	2,55	0,78	1,41	2,12	0,98
SrO	0,96	0,85	0,63	0,79	0,73
BaO	0,02	0,02	0,03	0,04	0,00
PbO	0,04	0,05	0,07	0,05	0,00
Na₂O	0,03	0,16	0,05	0,04	0,02
K₂O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
СІ	0,04	0,01	0,02	0,02	0,01
-0 = CI, F	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Összesen	101,16	100,60	98,72	99,71	100,59

3. táblázat. Allanit-(Ce) WDS elemzése (t%-ban). Az összes Fe mint Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> van számolva, mert a többi kationszám ilyen módon közelíti meg legjobban az elméleti arányokat. Valószínűsíthető azonban, hogy a Fe egy része két vegyértékű, mert az elemzés végösszege némileg magasabb az elméletinél.



7. ábra. Pumpellyit és a kísérő fázisok XRD-felvétele (Sukoró, Rigó-hegy)



8. ábra. Kémiai zónásság pumpellyit-aggregátumokban, a szegélyükön allanit-(Ce) halmazokkal. Sukoró, Rigó-hegy. BSE-felvétel.



9. ábra. Allanit-(Ce) legyező alakú halmazai. Sukoró, Rigó-hegy. BSE-felvétel.

## Szakáll Sándor et al.



10. ábra. Kémiailag zónás epidot (a világos részek magasabb Y-tartalmúak). Székesfehérvár, Aranybulla-kőfejtő. BSE-felvétel.



11. ábra. Monacit-(Ce) legyező alakú halmazai epidotkristályokkal. Székesfehérvár, Aranybulla-kőfejtő. SEM-felvétel (fotó: Pekkerné Menyhárt A.)



12. ábra. Florencit–goyazit elegykristályok sugaras halmazai mállott beforsitban. Sukoró. BSE-felvétel.



13. ábra. Nb-zónás rutilkristályok (fehér szegély Nb-dús) mállott beforsítban. Sukoró. BSE-felvétel.

	an1	an2	an3
SO <sub>3</sub>	3,58	3,42	3,23
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	22,30	21,66	21,08
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,00	0,00	0,00
SiO <sub>2</sub>	1,03	2,53	3,49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,19	30,32	28,62
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,18	4,25	4,23
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,51	8,23	7,97
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,82	0,94	0,99
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,57	3,25	2,87
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,34	0,48	0,40
MgO	0,07	0,06	0,08
CaO	0,64	0,73	0,80
MnO	0,01	0,00	0,02
FeO	1,76	2,08	4,03
SrO	8,00	7,72	6,40
BaO	0,58	0,68	0,84
PbO	0,51	0,64	0,90
F	0,00	0,00	0,00
СІ	0,01	0,03	0,00
-O = CI, F	0,00	0,01	0,00
Összesen	86,10	87,01	85,95

Szakáll Sándor et al.

4. táblázat. Florencit-(Ce) WDS elemzése (t%-ban)

Kíséretükben változatos elemösszetételű, – Pb-Ca-Fe-Mn-U-Th-Nb-Ta-tartalmú – parányi méretű (10–20  $\mu$ m-es) oxidokat találtunk elvétve, melyek feltehetően a piroklor-csoportba tartoznak.

Érdemes megjegyeznünk, hogy allanittal ritkán találkoztunk mintáinkban. A sukorói Rigó-hegy pegmatitjában, kloritosodott biotit szűkebb környezetében akár epidotra is jellemző megjelenésű zöld, 0,2–0,6 mm-t elérő, nyúlt prizmás kristályokat találtunk, melyek a WDX-elemzések és az XRD-felvételek alapján egyaránt pumpellyitnek bizonyultak (*7. ábra*). A pumpellyit az irodalmi adatok szerint ritkán jelenik meg gránitpegmatitokban (ME-IXNER 1964). A BSE-képek alapján a kristályokban az Al/Fe<sup>3+</sup> helyettesítésből adódó kémiai zónásság észlelhető. Ezekkel szoros együttesben kisebb méretű, zömök prizmás kristályokból álló sugaras halmazok jelennek meg, melyek a WDS-elemzés szerint allanitok (valójában allanit–epidot elegykristályok) (*8. és 9. ábra; 3. táblázat*). Az allanitok tágabb környezetében figyeltünk meg első alkalommal Be-tartalmú fázist a Velencei-hegységben, a gadolinit-(Y)-ot, melyet WDS-elemzéssel határoztunk meg (a Be kimutatása LA-ICP-MS elemzéssel történt meg). Aggregátumai relatíve nagy méretűek, mintegy 100–200 μm-esek.

A székesfehérvári Aranybulla-kőfejtő egyik epidotban gazdag pegmatitjában Y beépülését tapasztaltuk az epidotkristályok egyes növekedési zónájában (*10. ábra*). A RFF-tartalmú fázisok közül itt a monacit-(Ce) jelenik meg nagy gyakoriságban, általában pár  $\mu$ m-es szemcsék, ritkán pedig 20–25 $\mu$ m-es, legyező alakú aggregátumok formájában epidottal szoros együttesben (*11. ábra*).

Érdekes eredményt hozott a beforsit SEM-EDX vizsgálata, amit a magas  $\sum$ RFF-tartalom különösen indokolttá tett. Az ép beforsitban (St-1 sz. fúrás, 64–65 m mélység) csak monacitot mutattunk ki, de eléggé nagy gyakorisággal. Ezzel szemben a felszínen gyűjtött, erősen oxidált, mállott beforsitban nem jellemző a monacit megjelenése, viszont a WDS-elemzések alapján florencit–goyazit elegykristályokat találtunk, némi florencit-(Ce) dominanciával (4. táblázat). Ezek 50–100 µm-t elérő táblás kristályokból álló rózsa alakú halmazokba csoportosulnak (12. ábra).

Hasonló florencit–goyazit elegykristályokat pl. afrikai karbonátitokban figyeltek meg, és kései kiválási terméknek tartanak (McKE 1962). Emellett gyakori a Nb-tartalmú rutil megjelenése is, a Nb a 20–30 μm-es kristályok külső szegélyében dúsul (*13. ábra*). Kíséretükben jarosit, vas-oxidok és vas-foszfátok jelennek meg. A monchiquit sokkal alacsonyabb RFF-tartalma eleve feltételezte a RFF-ásványok kisebb mennyiségét. SEM-EDX vizsgálataink ezt alátámasztották, kisebb gyakorisággal, de igazoltuk a monacit-(Ce), RFF-karbonátok, RFF-tartalmú apatit és perovszkit, illetve xenotim-(Y) jelenlétét. Ezek a fázisok 5–20 μm-es xenomorf vagy hipidiomorf kristályokként jelennek meg legnagyobb gyakoriságban a többé-kevésbé bontott flogopittal szoros együttesben. A kisfaludi spessartitban kétféle RFFtartalmú fázist mutattunk ki, a monacitot közönséges Ca–Th-, illetve egyedinek tartható Srhelyettesítéssel, és a zirkelitet. Mindkettő pár μm-es szemcsék formájában jelenik meg.

## 5. Összefoglalás

A granitoidok RFF-koncentrációi a felső kontinentális kéreg átlagát nem érik el, vagy csak kevéssé haladják azt meg. Kivételt képeznek a nehéz RFF-ek, így a Gd 3-szoros, a Dy 5-szörös, az Er 4-szeres, az Yb 9-szeres, míg a Lu 8-szoros dúsulást érhet el. A ∑RFF-koncentráció értéke 60 és 225 ppm között mozog, míg a felső kontinentális kéreg átlagos koncentrációja 150 ppm körüli WEDEPOHL (1995) szerint. A monchiquit két mintáján 155, illetve 172 ppm koncentrációt mértünk, ami szintén alig haladja meg ezt az értéket. Ezzel szemben kiemelkedő az oxidált beforsit  $\sum$ RFF-koncentrációja, mert az két mintán 600, illetve 738 ppm értéknek bizonyult. Az oxidált beforsitban a könnyű RFF-ek 4–5-szörös dúsulást mutatnak a felső kontinentális kéreghez képest, míg a nehéz RFF-ek 8–10-szereset, ami azt mutatja, hogy a könnyű RFF-ek könnyebben mobilizálódnak a mállás során.

A C1 kondritra normált RFF-diagramokon két eltérő lefutású típus látható. Egyikben erős negatív Eu-anomália és nehéz RFF-ekben történő enyhe gazdagodás figyelhető meg (biotitgránit, aplit, pegmatit), ezzel szemben a másikban (beforsit, monchiquit, fluorittelérek, szulfidos fluorittelérek) minimális vagy hiányzó negatív Eu-anomália, illetve nehéz RFF-ekben szegényedés látható. Az utóbbi típusú diagramok hasonlósága felveti az alkáli magmás kőzetek és a fluorittelérek genetikai kapcsolatát.

A granitoidokban észlelt RFF-tartalmú fázisok gyakorisági sorrendben: xenotim-(Y), apatit, cirkon, keralit, monacit-(Ce). Méretük általában 20–30 µm, a legnagyobb aggregátumok 150–200 µm-t érnek el. Gyakoriak egymás közötti összenövéseik. Legtöbbször kloritosodott vagy szmektitesedett biotit, illetve epidot szűkebb környezetében jelennek meg. Kíséretükben ritkán változatos elemösszetételű, RFF-tartalmú oxidok és szilikátok jelennek meg. XRD-felvételek és WDS-elemzések alapján pumpellyitet és allanitot mutattunk ki egy Rigó-hegyi (Sukoró) pegmatitból. A pákozdi monchiquitben monacit, xenotim-(Y), RFFkarbonátok, RFF-tartalmú apatit és perovszkit voltak megfigyelhetők, döntően flogopittal szoros együttesben. A sukorói St–1 mélyfúrás ép beforsitjában az RFF-ásványok közül a monacit-(Ce) dominál, ezzel szemben a felszíni, erősen oxidált, mállott típusában Nb-gazdag rutil, illetve 50–100 µm-es florencit–goyazit elegykristályok halmazai jelennek meg. A kisfaludi spessartitban monacitot és zirkelitet észleltünk pár µm-es szemcsék formájában. Összességében megállapítható, hogy a vizsgált képződmények alacsony  $\Sigma$ RFF-koncentrációjuk és/vagy kis kiterjedésük alapján nem jelentenek nyersanyag potenciált, inkább ásvány–kőzettani és geokémiai érdekességek számunkra.

#### Irodalomjegyzék

ANDERS, E. & GREVESSE, N. 1989: Abundances of the elements: meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 197–214.

BUDA, GY. & NAGY, G. 1995: Some REE-bearing accessory minerals in two types of Variscan granitoids, Hungary. *Geologicky Zbornik – Geologica Carpathica* **46**, 67–78.

CERNY, P. 1991: Rare-element granite pegmatites. Part I: anatomy and internal evolution of pegmatite deposits. Part II: regional to global relationships and petrogenesis. *Geoscience Canada* **18**, 49–81.

CERNY, P. & ERCIT, T.S. 2005: The classification of granitic pegmatites revisited. *Canadian Mineralogist* **43**, 2005–2026.

BOLDIZSÁR I. 1971: Nehézásványtársulások a Velencei-hegység K-i részének gránitjában. Kutatási Jelentés. Kézirat. Országos Földtani és Geofizikai Adattár, Budapest.

DANI Z. 1993: A magyarországi granitoidok járulékos elegyrészeinek vizsgálata. Szakdolgozat. Kézirat. ELTE Ásványtani Tanszék, 65p.

DANI, Z. & BUDA, GY. 1994: Some accessory minerals in granitoids from Hungary (abstract). *International Mineralogical Association 16 th General Meeting Pisa, Italy 4–9. Sept. 1994.* 89–90.

DARIDÁNÉ TICHY M., DUDKO A., HORVÁTH I., ÓDOR L.& Ó. KOVÁCS L. 1985: *Prognózismetodika a Velencei-hegység-Balatonfő körzetének nyersanyagprognózisához*. Kézirat. Országos Földtani és Geofizikai Adattár, Budapest.

DEMÉNY, A., FÓRIZS, I. & MOLNÁR, F. 1994: Stable isotope and chemical composition of carbonate ocelli and veins in Mesozoic lamprophyres of Hungary. *European Journal of Mineralogy* **6**, 679–690.

FERETE SZ., SZAKÁLL S., TOMFA R. & MOLNÁR J. 2013: Ritkaföldfémek. *Criticel Monográfia Sorozat 1*. Miskolci Egyetem. 155–207.

Földvári A. 1947: A molibdén Velencei-hegységi előfordulásának teleptani viszonyai. *Magyar Allami Földtani Intézet Évi Jelentése, Beszámoló a vitaülésekről,* **9(1-6)**, 39–58.

Földváriné Vogl M. 1967: A területi ritkafémkutatások új eredményei. *Magyar Allami Földtani Intézet* Évi Jelentése 1965-ről. 495–499.

Földváriné Vogl M. 1972: A geokémiai ritkafémkutatás hazai eredményei és tapasztalatai. *I. Országos Ritkafém Konferencia kiadványa.* Miskolc. 43–55.

GYALOG L. & HORVÁTH I. 2000: *A Velencei-hegység földtani térképe*. A Magyar Állami Földtani Intézet kiadványa.

Gyalog L. & Horváth I. (szerk.) 2004: A Velencei-hegység és a Balatonfő földtana. Magyarország tájegységi térképsorozata. Magyar Állami Földtani Intézet. 285p.

Horváth I., Daridáné Tichy M. & Ódor L. 1983: Magnezittartalmú dolomitos karbonatit (beforsit) telérkőzet a Velencei-hegységből. *Magyar Allami Földtani Intézet Évi jelentése 1981-ről*, 369–388.

HORVÁTH I., ÓDOR L., DARIDÁNÉ TICHY M., DUDKO A. & Ó KOVÁCS L. 1987: A Velencei-hegység-Balatonfő körzetének ércprognózisa. Összefoglaló jelentés. Kézirat. Országos Földtani és Geofizikai Adattár, Budapest.

JANTSKY B. 1957: A Velencei-hegység földtana. Geologica Hungarica, Ser. Geol., 10, 170p.

McKIE, D. 1962: Goyazite and florencite from two African carbonatites. *Mineralogical Magazine*, **33**, 281–297.

MEIXNER, H. 1964: Pumpellyit in Miarolen des Granits von Königskopf bei Braunlage in Harz, Deutschland. *Tschermaks Mineralogische Petrographische Mitteilungen, ser.3.* **10**, 341–348.

T 1 1		11
Ivodal	amieo	170k
nouu	Unifes	yach

NAGY B. 1967a: A sukorói turmalinos pegmatit-előfordulás ásványkőzettani, geokémiai vizsgálata. Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése 1965-ről, 507–515.

NAGY B. 1967b: A velencei-hegységi gránitos kőzetek ásvány-kőzettani, geokémiai vizsgálata. *Földtani Közlöny*, **97**, 423–436.

ODOR L., DUDKO A. & GYALOG L. 1982: A Velencei-hegység északkeleti részének metallometriai értékelése. *Magyar Allami Földtani Intézet Évi Jelentése 1980-ról,* 211–228.

PANTÓ GY. 1976: A ritkaföldfémek ásványtani megjelenési formái a magyarországi gránitokban. *V. Országos Ritkafém Konferencia I.* Miskole, 11–23.

PANTÓ GY. 1980: *Ritkaföldfémek geokémiája és néhány alkalmazási területe*. Doktori értekezés. Kézirat. Magyar Tudományos Akadémia Adattára, Budapest.

PANTÓ, GY., JOVIC, VI, FÓRIZS, I. & VUKOV, M. 1988: Genetic significance of REE accessory minerals in granitic rocks. *Vesnik*, 44, 197–213.

UHER, P. & BROSKA, I. 1994: The Velence Mts. granitic rocks: geochemistry, mineralogy and comparison to Variscan Western Carpathian granitoids. *Acta Geologica Hungarica*, **37**, 45–66.

VENDL A. 1914: A Velencei-hegység geológiai és petrografiai viszonyai. *Magyar Allami Földtani Intézet Évkönyve*, **22**, 170p.

WEDEPOHL, K.H. 1995: The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 1217–1232.

ZAJZON, N., SZAKÁLL, S., KRISTÁLY, F. & MÁDAI, F. 2014: Aikinite–bismuthinite series sulphosalts from Pátka (Velence Hills, Hungary). (abstract). *IMA 2014 Conference, Johannesburg, South-Afrika,* September 1–5, 2014.

# RITKAFÖLDFÉMEK A BÜKKSZENTKERESZTI Mn-U-Be GEOKÉMIAI ANOMÁLIÁBAN

ZAJZON NORBERT\*, NÉMETH NORBERT, SZAKÁLL SÁNDOR, GÁL PÉTER, KRISTÁLY FERENC, MÓRICZ FERENC Miskolci Egyetem, Ásványtani-Földtani Intézet \*E-mail: nzajzon@uni-miskolc.hu

> Fehér Béla Herman Ottó Múzeum

1. Bevezetés	92
2. Földtan	93
3. Minták, alkalmazott vizsgálati módszerek	96
4. Vizsgálati eredmények	98
4.1. Főelem-geokémia	98
4.2. RFF-geokémia	100
4.3. RFF-ásványtan	102
5. Diszkusszió, összefoglalás	105
Irodalomjegyzék	107

Zajzon Norbert et al.

## 1. Bevezetés

A CriticEl projekt keretében folyó, magyarországi ritkaföldfém (továbbiakban RFF) indikációk és potenciális RFF-tartalmú képződmények vizsgálatához összeállított első területi listákban nem szerepelt a Bükkszentkereszt és Bükkszentlászló között található ún. Hősökforrása környéki apatitos előfordulás (*1. ábra*), azt a projekt a berillium-tartalom miatt-jelölte ki vizsgálatra. A kémiai elemzési adatok és az ásványtani vizsgálatok alapján viszont a képződmény igen magas nehéz ritkaföldfém- (továbbiakban HRFF) és ittrium-tartalma, valamint az ehhez kapcsolódó ásványosodás említést érdemel egy olyan átfogó kép kialakítására törekvő kötetben, mint ez a monográfia.

Az RFF-dúsulás a CSÁKI & CSÁKINÉ (1973) által leírt U-Be-Mn-dús képződményben található meg a területen, amely az általunk kitisztított feltárásban (1B ábra 286–300. minták mintavételezési pontja) rétegszerűnek bizonyult (*2. ábra*). Ennek részletesebb ásványtani és geokémiai ismertetése a jelen tanulmány célja. A geokémiai anomália magas HRFF-tartalma egyedi a magyarországi RFF-hordozó képződmények között. Hazánkban az 500–650 ppm ∑RFF tartalommal jellemezhető, és magasnak számító mecseki fonolittal (SzaKáLL et al., 2014, ebben a kötetben) és különböző bauxitokkal (SzaBó et al., 2014, ebben a kötetben) szemben itt a magasnak számító értékek csupán 130–170 ppm ∑RFF között vannak, viszont a HRFF-tartalom több mint kétszeres a fonolithoz képest, és a bauxitok értékeit is meghaladja.



 ábra. A: a Bükk hg. vázlatos geológiai térképe (világosbarna: bükki karbon, rózsaszín: bükki perm-triász, kék: bükki jura, fehér: kainozoos fedő, Bszk: Bükkszentkereszt, Bszl: Bükkszentlászló) és a vizsgált terület helye (fekete keret)



 ábra. B: a vizsgált terület a mintaszámokkal, kibúvásokkal (színes foltok) és a kőzettípusokra jellemző alkálifém-tartalommal (okkersárga: mészkő; világoskék: kloritos metariolit; sötétkék: szürke kovás metariolit; barna: albitos metariolit; lila: fehér metariolit (szericitpala); piros vonalak: kőzethatárként követhető vetők).

## 2. Földtan

A Bükk jellegzetes rétegtani vonása a triászban az anizuszi és karni emeletek között több szintben visszatérő vulkáni eredetű formációk előfordulása. A Bagolyhegyi Metariolit Formáció (korábban "Bagolyhegyi Kvarcporfír") néven összefoglalt, uralkodóan szericitpalából, illetve kvarcitból álló kőzetegyüttes a Bükk keleti részén, egy jól lehatárolható, kiterjedt tömbben bukkan a felszínre, egy metamorfózissal egyidejű és későbbi redőződéseket is elszenvedett, vetőkkel feltagolt rétegsorban. Rétegtani helye szerint a medence fáciesből induló Hegyestetői Formációra települ, amelynek záró tagozata világosszürke mészkő, és a Bükkfennsíki vagy a Kisfennsíki Mészkő Formációba sorolható, szintén világosszürke, tömeges mészkő települ rá. Less et al. (2005) értelmezése szerint a kezdődő platformfejlődést szakította meg a vulkanizmus. Sem a fekü, sem a fedő mészkőben nem találtak mindeddig pontosabb kormeghatározásra módot adó ősmaradványokat, de a mélyebb és magasabb sztratigráfiai helyzetű, medence fáciesű mészkövekből előkerült conodonták alapján [Kovács S. meghatározásai, Less et al. (2005)] a rétegsor e szakasza legvalószínűbben a karni emelet alsó részét képezi.

A meredek dőlésű, sok helyütt átbuktatott, dél felé fiatalodó rétegsor uralkodó csapása K–Ny-i, ez igaz a formáció északi és déli határára is. Bár ezek eredetileg rátelepülési határok, helvenként megfigyelhető anyagkeveredéses átmenetekkel, a deformációk során elnvíródtak a határolt formációk kőzetanyagának eltérő ellenálló képessége miatt, lényegében vetőzónákká alakultak át. E határok mentén a mészkő olykor néhányszor 10 m átmérőjű, a főtömegtől elszakadt tömbök formájában ágyazódott bele a szericitpalába. A kibúvási terület nagy vastagságot sejtető, 1-2 km-es É-D-i szélessége a palásság igen változatos dőléséből kikövetkeztethető, azonban kellő feltártság hiányában ki nem térképezhető feltorlódás, redőződés és pikkelyeződés eredménye lehet. Az ÉK-i határ egy fiatal, a hegység kiemelkedése idején aktív, a hegység peremét adó vetőzóna. A formáció folytatása ennek túloldalán a több száz méter vastag miocén rétegsor alatt nem ismert. A DNy-i határ ellenben egy olyan idősebb, jelentős vetőzóna (Vesszős-Felsőbagolyhegyi vetőzóna, VFV, NÉMETH 2005), ahol egyaránt a bükki triászhoz tartozó, ám eltérő tektofáciesű kőzettestek kerültek egymás mellé. A formáció emiatt Ny-ÉNy felé kiékelődik, legnyugatibb felszíni előfordulása a Borókás-tebreknél van. A VFV DNy-i oldalán, pl. a Lőrinc-hegyen (Szentpétery 1950) is található mészkőbe ágyazott metavulkanit (Szinvai Metabazalt Formáció), amit BALOGH (1964) és általában a korábbi kutatók még összefüggőnek véltek a mai Bagolyhegyi Metariolit Formációval ("Óhutai Diabáz" néven nevezve a teljes vulkáni eredetű komplexumot).

Az első részletes kőzettani leírást a formációról Szentpétery (1931) készítette a térképező Schréter terepi segítségével. Ő az Alsó- és Felső-Bagoly-hegy tetőrészén húzódó kovásodott zónát a tágabb környezettől elkülönülő kőzettestként kezelte ("kvarcporfír" test a "porfiroidban"), de a környezetéhez hasonlóan ennek egy részét is tufaeredetűnek tartotta, az olykor folyásos szövetet megőrzött lávakőzetek mellett. A később térképező Pantó (1951, 1961) a formáció teljes anyagának döntő részét tufa- vagy tufit eredetűnek ítélte, a többit pedig szubvulkáni benyomulásnak. Megemlítette, hogy a nagyfokú (metamorf és képlékeny deformációs eredetű) elváltozás miatt pontos és részletes tipizálásra nincs lehetőség, a formáción belüli kőzethatárokat részben a metamorfózis különbözőségére vezette vissza. BALOGH (1964) monográfiájában PANTó megállapításait és adatait foglalta össze, erre támaszkodott a formáció fölött észlelt légi radiometrikus anomáliák nyomán az 1970-es években indított uránérc-kutatás is (Csáki & Csáki né 1973; Szabó & Vincze 2013). Kubovics et al. (1987) szerint (az érckutatás anyagából származó kőzetmintákon végzett megfigyelések alapján) az egyes "metakvarcporfírtufa"-mintákban megfigyelt cirkon kőzetliszt mérettartományú, nem tufaeredetű üledékanyag jelenlétére utal, bár alapvetően savanyú vulkanitból származó szövetalkotók uralkodnak mindenütt. Szoldán (1990) mészalkáli jellegűnek találta a Szent-istván-hegyi Metaandezit Formációval együtt, szemben az alkáli, lemezbelső jellegű karni bazaltokkal (Szinvai és Létrási Metabazalt Formációk). Az eddigi legfrissebb térképmagyarázó (Less et al. 2005) formációleírása Szentpétery megfigyeléseire támaszkodva a formációt rétegvulkáni összletnek értelmezi, láva- és tufaeredetű részekkel.

SZENTPÉTERY (1931) fő porfíros (fenokristályos) kőzetalkotó ásványokként kvarcot és földpátokat (elsősorban ortoklászt, továbbá oligoklászt és albitot) írt le a metariolitból, a szövet nyírásos deformációjával kialakult jelenségekkel, az alapanyagot pedig szericitesnek, olykor kloritosnak (penninesnek) írta. Járulékos ásványként említett magnetitet (olykor hematittá vagy limonittá átalakulva), piritet, apatitot, rutilt, cirkont és gránátot, érkitöltő anyagban pedig turmalint is. Telérkőzetként megkülönböztetett kvarcitot, albitgránit-pegmatitot és albitgránitaplitot. Később a metamorf fok megállapítása végett vizsgálódó Árkai (1973, 1983) szerint csupán egyes rezorbeált, töredezett kvarcszemcsék, albitosodott káliföldpátok és szericitesedett plagioklászok őrződtek meg az eredeti vulkáni kőzetszövetből. A többi fenokristály (kvarc, albit, szericit, valamint járulékosan klorit és hematit) és az alapanyag átkristályosodása, a palásság kialakulásával párhuzamosan, a metamorfózis terméke. Az ásványegyüttes alapján a kőzetanyagot a prehnit-pumpellyit-kvarc fáciesbe sorolta (ez az epizónának felel meg), és 0,22 körüli Kübler-index értékeket (illit-kristályossági fokot) határozott meg. Eszerint a hőmérséklet legfeljebb 350°C-t érhetett el a metamorfózis során, de valószínűbb, hogy csak 300°C körüli érték volt jellemző. Kubovics et al. (1987) a kovásodott metariolitban kvarc mellett alkáliföldpátokat és alárendelten szericitet figyelt meg színes elegyrészek (biotit) utáni rutillal (esetleg titanittal). Az intenzívebben palás és deformált, kataklázitosnak ítélt szövetű "tufákban" szintén ezek találhatóak, de sokkal több "hidrocsillámmal", továbbá vasdús klorittal, több helyen pirit utáni álalakokat is leírtak.

Az ÁRKAI et al. (1995) által fehér csillámokon mért K-Ar radiometrikus és (nem Felső-Bagoly-hegyi, de keleti-bükki mintából származó) cirkonon mért hasadványnyom-alapú hűlési korok (a hőmérséklet 260±20°C, illetve kb. 250°C alá csökkenésének időpontja) egyaránt 80 M év körülinek adódtak, ami jelentősen eltér a Bükk nyugatabbra elhelyezkedő kőzeteinek azonos módszerekkel mért adataitól. Árváné Sós et al. (1987) koradatai is ezt erősítik meg, bár elég jelentős szórással és valamivel magasabb (90–100 M év) értékkel. Ugyanakkor a Bagolyhegyi Metariolittal a VFV mentén érintkező Szinvai Metabazalt Formációból már idősebb, a nyugatibbakkal egybecsengő koradatokat kaptak (Szoldán 1990).

A kőzetkémiai elemzések alapján SZENTPÉTERY (1931) a Felső-Bagoly-hegy gerincének déli részén (azaz a Hősök-forrása fölött) magas SiO<sub>2</sub>- és K-, valamint alacsony Na-tartalmat talált, északabbra (az adótorony környékén és tovább) ellenben a K mennyisége csökken, és a Na válik uralkodóvá. A telérkőzetek közül az albitgránit-pegmatitból vett minta Nagazdagnak és K-szegénynek bizonyult az egyébként magas K/Na-arányú mellékkőzetben. A SiO<sub>2</sub>-tartalom a kloritos, levelesen elváló kőzetrészekben jóval 70% alatti is lehet. PANTÓ (1961) SZENTPÉTERY adatait is felhasználva szintén azt erősítette meg, hogy a magas K-tartalom főként az Alsó- és Felső-Bagoly-hegyek tetejére jellemző. LESS et al. (2005) formációleírása felveti a kálimetaszomatózis lehetőségét helymegjelölés nélkül, de ez nyilván továbbra is csak a Felső-Bagoly-hegyről származó mintákra vonatkozhat. A jelenlegi vegyi összetétel minden bizonnyal a metamorfózis során alakult ki, de a formációban uralkodóan magas SiO<sub>2</sub>-tartalom valószínűleg egy eredetileg is savanyú (riolitos) összetételt tükröz.

#### 3. Minták, alkalmazott vizsgálati módszerek

A terepen többszöri mintázással egybekötve térképeztünk, melynek keretében törmelék- és szálkőzet mintákat is gyűjtöttünk (*1. ábra*). A patakpart melletti feltárás apatitos-mangános rétegének (*2. ábra*) egyik mintáját (CE292 minta) fénymikroszkóp alatt szín alapján 3 frakcióra különítettük el, és az egyes frakciókat (fehér, fekete, barna) külön is vizsgáltuk röntgenpordiffrakcióval (XRD) és teljes kémiai elemzéssel is. Egy-egy minta 2–7 kg volt, amit leírás és leltározás után feleztünk. A felezett mintát 2 mm alá őröltük, és 250 g-ot kimérve belőle azt 75 µm alá porítottuk. Ez a 250 g por állt rendelkezésre mintánként, homogenizálás után a különböző elemzésekhez.

Teljes kémiai elemzések a Magyar Földtani és Geofizikai Intézet akkreditált analitikai laboratóriumában készültek, Li-metaborátos feltárás után. A főelemek (Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Sr, ) és a nyomelemek egy része (Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Ti, V, Zn,) ICP-AES, az RFF-ek és a többi nyomelem (Ag, Be, Bi, Cs, Ga, Ge, Hf, In, Nb, Pb, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Ta, Te, Th, Tl, U, W, Y, Zr) pedig ICP-MS méréssel.

Eddig 24 db teljeskémiai elemzés készült. 2 db csiszolatról LA-ICP-MS elemzéseket készítettünk az Eötvös Loránd Tudományegyetem Kémiai Intézetében működő Thermo Finnigan Element2 típusú kettős fókuszálású szektorzónás ICP-tömegspektrométerel, New Wave UP213-as ablációs egységgel, argon-öblítéssel, amivel a berillium és a lítium lokális eloszlását vizsgáltuk az apatit-Mn-oxidos mintákban.

Ritkaföldfémek a bükkszentkereszti Mn-U-Be geokémiai anomáliában



 2. ábra. Az apatit–Mn-oxid tartalmú (fekete) erősen gyűrt réteg a patakparti feltárásban (286–300 mintavételi pontok az 1B ábrán), DDK felé néző felvétel, a redőződés tengelye DK felé dől.

A további ásványtani vizsgálatok a Miskolci Egyetem Ásványtani-Földtani Intézetének laboratóriumaiban készültek. Zeiss SteREO v20 sztereomikroszkóp, Zeiss MRc5 kamerával. Zeiss AxioImager A2 polarizációs mikroszkóp, Zeiss MRc5 kamerával. JEOL JXA 8600 Superprobe mikroszonda SDD-EDX detektorral és SamX vezérléssel (15–20 kV gyorsítófeszültség, 20 nA mintaáram).

A XRD vizsgálatokat Bruker D8 Advance diffraktométeren (40 kV és 40 mA, Cu-Kα sugárzás), Göbel-tükörrel előállított párhuzamos nyaláb geometriában, Vantec-1 helyzetérzékelő detektorral végeztünk. A preparátumok mennyiségétől függően mélyített mintatartót (~1 g por), mélyített alacsony hátterű Si-egykristály mintatartót alkalmaztunk (a 10 és ~0,1 mg porokhoz). Az ásványokat ICDD PDF2 (2005) adatbázison végrehajtott Search/Match lekérdezéssel azonosítottuk, majd Rietveld-illesztés alapú eljárással ellenőriztük az azonosítás pontosságát, ICSD adatbázisból vett kristályszerkezeti adatokra támaszkodva.

A röntgenfluoreszcens elemzésekhez egy Rigaku Supermini 200 típusú, Pd katódsugárcsővel (50kV és 4mA) és LiF200, TAP, illetve XR25-ös analizátor-kristályokkal szerelt hullámhosszdiszperzív spektrométert használtunk. A méréseket kvantitatív elemzési módban, 3g-os mintamennyiségű préselt pelleten végeztük, ZSX vezérlő és kiértékelő program segítségével.

## 4. Vizsgálati eredmények

A XRD-vizsgálatok eredményeként sikerült meghatározni az anomáliát hordozó képződmény fő alkotó ásványait, illetve bizonyos járulékos fázisokat. A kőzettest fehér színű, masszív, fő tömegét kvarc adja, pár tömegszázaléknyi fluorapatittal és nyomokban albittal, amorf anyagtartalom nem jellemző. A kevésbé állékony, fekete rétegszerű szerkezeti elemeket kriptomelán (és hasonló Mn-oxidok) és piroluzit színezi, viszont a fő alkotó ásvány maga a fluorapatit, nyomokban kvarc által kísérve. Itt kérdéses, további igazolást váró járulékos ásványokként még felmerül a bermanit és withmoreit jelenléte is (az XRD-felvételek alapján), amorf anyag szintén nem jellemző, ami a Mn-oxidok jelenlétében szokatlan lehet. A barna színű frakció kvarc mellett jelentős mennyiségben tartalmaz 15 Å-ös szmektitet is (SEM-EDX alapján nontronit), ami a színeződést is adja, mivel fluorapatiton és 10 Å-ös (hidratált) halloysiten kívül más alkotót nem azonosítottunk. Ebben a mintában már amorf anyag jelenléte is jellemző, pár százaléknyi mennyiségben, az amorfi púp ~3 Å körüli maximuma ugyan utalhat Fe-oxid vagy -oxi-hidroxidszerű anyagra (nem publikált, laboron belüli megfigyelések alapján), de ennek pontos analitikai bizonyítékát még nem találtuk meg. A járulékos alkotókat szeparálva, kisebb mennyiségű porpreparátumokon vizsgáltuk. Így sikerült 10 Å-ös színtelen csillám jelenlétét is igazolni, amely WDX-elemzés alapján fluorflogopit, valamint a Mn-oxidos részekben finom pikkelyes, lemezes alkotóként todorokitot mutattuk ki. Sárgás, krémszínű fészkek formájában ugyancsak 15 Å-ös szmektit jelenlétét tapasztaltuk a kvarcos-apatitos fehér részekben, ez esetben Ca-dús szaponit összetételű fázist azonosítva (SEM-EDX). A RFF-ásványok, illetve azokat hordozó fázisok jelenlétére már használhatatlannak bizonyult az XRD-vizsgálat, így további szeparátumokat nem vizsgáltunk.

#### 4.1. Főelem-geokémia

Főelem-geokémiai elemzéseink a terület makroszkóposan elkülöníthető többféle kőzettípusára terjedtek ki (*1. táblázat*). A kapott eredményeket nyilvánvalóan befolyásolják a kőzetelváltozások és a metamorfózis. A SiO<sub>2</sub>-tartalom (az apatitos mintákat nem számítva) 56,8–84,2 t% között változott, a kloritos kőzetekben jellemzően alacsonyabb, még a kovás anyagban is 70% alatti értékekkel, vagyis ez alapján nem minden metavulkanit minősíthető savanyúnak. Alkáli jellegűnek a peralkáli index szerint (*1. táblázat*) csak kálimetaszomatizált és albitosodott minták mutatkoztak, vagyis az eredeti kőzetanyag nem alkáli jellegű.

t%	SiO <sub>2</sub>	Ai <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K₂O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SrO	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	ASI*	PI**
apatitos (6 db átlaga)	29,38	2,51	1,01	0,39	3,05	27,88	0,04	8,32	18,98	0,03	0,34		
kissé apatitos (6 db)	68,26	10,35	3,22	1,67	1,68	5,97	0,01	1,40	3,54	0,05	0,65		
Bagoly-hegy (3 db)	75,73	11,54	5,58	3,03	1,72	0,31	0,01	0,07		0,05	0,28		
kálimetaszomatizált, kovás metariolit (2 db)	70,40	12,10	9,63	5,05	1,23	0,14	0,01	0,03		0,05	0,00	0,82	1,21
kálimetaszomatizált, kovás, Na-szegény metariolit (1 db)	72,4	12,7	8,75	1,52	2,28	0,48	0,01	0,05		0,06	0,18	1,18	0,81
albitos metariolit (2 db)	82,97	7,08	0,72	7,53	0,87	0,13	0,00	0,02		0,04	0,09	0,64	1,54
kloritos metavulkanitok (5 db)	61,52	14,74	4,06	5,45	5,94	1,61	0,02	0,08	0,06	0,71	1,90	1,36	0,55
Felső-Bagoly-hegy archív átlaga (Szentpétery, Pantó, 19 minta)	75,8	12,1	5,5	2,6	0,84	1,04	n. a.	0,01	0,26	0,04	0,32	1,39 (0,80– 1,96)	0,67 (0,48–0,90)
ppm	Be	U	w	Cd	Co	ті	As	Sn	Nb	Та	Sc		
apatitos (6 db átlaga)	293,2	449,7	129,4	35,4	28,2	19,7	260,7	18,5	3,99	0,76	1,92		
kissé apatitos (6 db)	60,6	95,7	27,4	5,00	7,03	3,44	46,9	17,8	9,12	1,99	2,19		
Bagoly-hegy (3 db)	4,31	5,96	7,62	0,22	3,73	1,96	40,5	16,0	10,1	1,76	2,3		
kálimetaszomatizált, kovás, Na-szegény metariolit (2db)	2,28	7,68	3,64	0,10	0,40	2,69	55,7	14,6	8,98	1,82	2,38		
albitos metariolit (2 db)	1,15	0,66	6,93	0,10	0,72	0,27	8,04	3,23	2,92	0,97	1,06		
kloritos metavulkanitok (5 db)	2,41	4,14	2,75	0,10	10,1	0,85	14,1	6,84	11,3	1,10	16		

1. táblázat. Bükkszentkereszti átlagminták reprezentatív főelem- és nyomelem-összetétele.

(\* Al-telítettségi index  $(Al_2O_3/(K_2O+Na_2O+(CaO-1,67*P_2O_5)))$ , \*\* peralkáli index  $(K_2O+Na_2O)/(Al_2O_3)$  (Le MAITRE et al. 2002))

## Zajzon Norbert et al.

## 4.2. RFF-geokémia

A területről mért minták RFF-tartalma a *2. táblázatban* van összefoglalva. A kondritra normált (Anders & Grevesse, 1989) RFF-elemeloszlásból (*3. ábra*) látható, hogy a területen két karakterisztikusan eltérő RFF-eloszlású kőzetcsoport van jelen.



mintaszám	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	ть	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	∑RFF	∑HRFF	Y
CE 286	4,6	11,3	1,5	5,8	2,1	0,1	2,2	0,6	3,5	0,6	1,5	0,2	1,3	0,2	35,4	10,1	17,9
CE 287	27,5	27,7	5,6	23,6	7,7	0,7	10,2	2,5	17,3	3,4	9,1	1,3	7,5	1,1	145,2	53,1	140,0
CE 288	10,6	16,2	3,0	11,9	4,3	0,2	5,2	1,4	8,7	1,6	4,1	0,6	3,4	0,5	71,5	25,6	63,7
CE 292telj	17,5	15,9	3,3	15,5	5,8	0,4	8,4	2,6	18,2	3,9	10,4	1,5	8,2	1,1	112,6	54,6	185,0
CE 292fek	33,4	29,1	6,8	28,8	10,2	0,9	14,2	3,8	25,3	5,4	14,0	2,1	11,4	1,7	187,0	78,7	247,0
CE 292bar	10,2	14,8	2,4	10,4	3,4	0,3	4,0	1,0	6,5	1,3	3,1	0,4	2,4	0,4	60,5	19,3	52,2
CE 292sfeh	24,7	18,1	4,4	19,8	7,2	0,5	11,6	3,4	25,5	5,6	15,0	2,2	12,1	1,7	151,9	77,6	259,0
CE 293	9,6	12,2	2,2	9,3	3,3	0,2	3,7	1,0	6,2	1,1	2,9	0,4	2,4	0,3	54,7	18,2	43,8
CE 294	19,4	18,8	4,9	21,4	7,7	0,5	10,3	2,9	19,0	3,8	10,3	1,4	7,8	1,0	129,2	57,0	151,0
CE 297	8,2	12,2	1,9	7,9	3,1	0,1	4,0	1,2	7,5	1,4	3,6	0,5	2,8	0,4	54,8	21,6	51,7
CE 300	17,0	20,6	4,2	19,0	7,9	0,5	10,6	3,2	22,1	4,5	12,2	1,7	9,2	1,2	133,8	65,1	185,0
CE 339	3,3	8,2	1,1	4,0	1,6	0,1	1,7	0,5	2,9	0,5	1,4	0,2	1,2	0,1	26,7	8,5	15,7
CE 780	47,6	97,5	12,2	46,5	10,2	1,0	9,1	1,6	9,7	2,1	5,9	1,0	6,2	1,0	251,4	37,4	53,1
CE 784	6,0	9,1	1,0	3,1	0,7	0,1	0,6	0,1	0,7	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1	22,1	2,3	3,2
CE 792	9,4	12,3	1,2	3,0	0,8	0,0	0,7	0,2	0,7	0,1	0,3	0,0	0,2	0,0	29,0	2,3	3,3
CE 797	30,4	56,2	6,7	22,9	4,4	0,6	3,5	0,7	4,2	1,0	3,1	0,5	3,5	0,6	138,2	17,6	25,1
CE 798	22,8	41,2	6,0	24,9	6,0	1,2	5,4	1,0	5,7	1,2	3,2	0,5	2,9	0,4	122,4	21,5	30,1
CE 801	4,8	5,5	0,8	2,8	1,0	0,1	0,9	0,3	1,5	0,3	0,7	0,1	0,6	0,1	19,3	4,5	6,8
CE 802	42,2	78,6	9,9	38,2	8,1	1,1	6,9	1,3	7,2	1,5	4,2	0,6	4,0	0,6	204,4	27,4	39,7
CE 808	6,9	8,5	1,1	3,7	1,2	0,1	1,2	0,3	1,8	0,3	0,8	0,1	0,8	0,1	26,7	5,4	8,3
CE 818	5,1	8,0	1,1	4,2	1,5	0,1	1,4	0,4	2,1	0,4	1,0	0,2	0,9	0,1	26,4	6,5	10,4
CE 819	24,2	33,5	4,0	15,3	3,4	0,9	3,2	0,6	3,6	0,9	2,6	0,4	2,8	0,5	95,9	15,5	21,8
CE820	7.8	14.0	1.7	6.1	2.3	0.1	2.3	0.6	3.6	0.6	1.6	0.2	1.3	0.2	42.6	10.6	18.3

kitkajð djömek a bilki szentkereszti Mv-U-Be gzokémiai anomáliában

2. táblázat. Bükkszentkereszti minták RFF-tartalma.

Az elemzett terület Bükkszentlászlóhoz közelebb eső, északi részén található klorit-gazdag metavulkanitok és málladékaik átlagosan 162 ppm ∑RFF-tartalommal rendelkeznek. Ez kissé magasabb a Mn-oxidos apatitréteg ∑RFF-tartalmánál (143 ppm), viszont a LRFF, HRFF-ek és az ittrium mennyisége jelentősen eltér (HRFF+Y: kloritos metavulkanitok: 24 és 34 ppm, apatitos réteg: 64 és 195 ppm) (*2. táblázat*). Ezen kívül az összes minta C1 normált RFF-eloszlása nagyon hasonló lefutást mutat az apatitos–Mn-oxidos réteghez, az egyedüli jelentős különbség a ∑RFF tartalomban van. A kálium- és nátrium-dús zónákban a ∑RFF lecsökken 23 és 26 ppm-re az Alsó- és Felső-Bagoly-hegy környéki metariolitok egyébként is alacsony 32 és 51 ppm-es átlagához képest. A kvarc–albitos ereknek és a kálium-dús kovás kőzeteknek van a legalacsonyabb RFF-tartalma annak ellenére, hogy elektronmikroszkópos megfigyelések alapján ezekben a mintákban találhatók a legnagyobb méretű, önálló RFF-tartalmú fázisok. A csökkenő ∑RFF-tartalommal párhuzamosan csökken a HRFF-ek aránya HRFF/∑RFF 0,5-ről 0,1-re. Az elég lapos lefutású RFF-eloszlásokon hangsúlyos negatív Eu-, és kisebb Ce-anomália látszik. Az RFF-dús apatit–Mn-oxid rétegek RFF-tartalma körülbelül 70–80 szoros dúsulást mutat a C1 értékhez képest.

#### 4.3. RFF-ásványtan

Önálló RFF-tartalmú fázisokat az Alsó-Bagoly-hegy gerincén található sziklák kálimetaszomatizált-kovásodott kőzetében (CE 820), vas-oxidoktól és vas-(mangán)-foszfátoktól átjárt repedésrendszerében mutattunk ki pár µm-es szemcsék, ritkán 10–20 µm-es aggregátumok formájában (4*a-b ábrák*). Ezek a xenotim-(Y) és monacit-(Ce), utóbbi jelentős Ca-helyettesítést mutat.

A Hősök-forrása melletti kvarc-albitos-káliföldpátos, durva szemcsés szövetű kőzetében (CE 788) xenotim-(Y) és monacit-(Ce) pár µm-es szemcsék formájában gyéren, de állandó jelleggel megfigyelhető. Kolumbit-(Fe) kristályokkal összenőve viszont egy YNbTi(RFF)-tartalmú oxidot mutattunk ki. Egy alkalommal titanitkristályokban észleltünk EDX-elemzés-sel RFF-eket, melyek minden bizonnyal a Ca-ot helyettesítették Nb/Ti helyettesítés mellett.

A Nagy-hegy metamorfizált savanyú piroklasztitjának (CE 797) albitereiben, ilmenittáblák között xenotim-(Y) aggregátumait figyeltük meg (*5a ábra*). Ugyanitt kolumbit-(Fe)tal összenőve szintén kimutattunk egy YNbTi(RFF)-tartalmú oxidot. A legnagyobb méretében mintegy 20x70µm-es, kémiailag eléggé homogén kristályát Mn-gazdag kolumbit-(Fe) övezi (*5b ábra*). Erről a fázisról készült WDX-elemzés, melynek alapján ásványunk lehet, hogy Y-gazdag piroklor (*3. táblázat*).



4. ábra. CE 820-as minta. A: RFF-tartalmú ásványok a káliumdús, kovásodott szakaszon, xenotim-(Y) (fehér), RFF-zónás nontronit, táblás kakoxén-kristályok, adulár és kvarc alapon (csökkenő intenzitással). B: monacit-(Ce), kakoxén és goethit keveréke kvarcon (csökkenő intenzitással) BSE felvételek.

Zajzon Norbert et al.



5. ábra. CE 797-es minta.A: xenotim-(Y) kristályok (fehér) mállott ilmenit-táblák között,B: YNbTi(RFF)-oxid (világosszürke), kolumbit-(Fe)-szegéllyel (szürke). BSE felvételek.

Кикаюалетек а риккszenikereszü $Mn$ - $\cup$ -Бе деокетіаг апота	ialiaba	in
--	---------	----

t%	an 1	an 2	an 3	átlag	t%	an 1	an 2	an 3	átlag
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	37,69	39,42	39,46	38,86	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,55	0,53	0,62	0,56
TiO <sub>2</sub>	21,64	22,26	22,37	22,09	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,41	0,36	0,34	0,37
$Y_2O_3$	17,34	17,45	16,75	17,18	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,10	2,11	2,26	2,15
CaO	1,42	1,92	2,02	1,79	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,36	2,30	2,35	2,34
Ta₂O₅	1,42	1,38	1,30	1,37	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,11	0,09	0,07	0,09
WO <sub>3</sub>	1,34	1,10	1,15	1,20	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,64	2,55	2,54	2,58
FeO	0,53	0,66	0,61	0,60	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,65	0,62	0,69	0,65
SnO <sub>2</sub>	0,21	0,27	0,23	0,23	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,80	3,73	3,61	3,71
MnO	0,21	0,15	0,14	0,17	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,32	0,28	0,31	0,30
ThO <sub>2</sub>	0,19	0,14	0,11	0,15	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,49	1,50	1,42	1,47
ZrO <sub>2</sub>	0,08	0,10	0,13	0,10	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	0,32	0,33	0,34
SiO <sub>2</sub>	0,07	0,04	0,06	0,06	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,23	1,28	1,24	1,25
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,04	0,02	0,04	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,17	0,11	0,09
	0,04	0,05	0,00	0,03	CI	0,01	0,02	0,02	0,02
HfO <sub>2</sub>	0,00	0,05	0,00	0,02	Ossz:	98,32	100,87	100,26	99,82

3. táblázat. YNbTi(RFF)-oxid WDX-elemzése. (F, Al, Mg, Sr, Pb, K, La, S, P, Cr, Ni, Ba, Na a kimutatási határ alatt van).

Figyelembe véve az új piroklor-csoport nevezéktant (ATENCIO et al. 2010), az elemzett fázis a hipotetikus (eddig le nem írt) hidroxilkenopiroklor vagy hidroxilittriumpiroklor lehet. Viszont a kémiai elemzési adatok alapján az is lehetséges, hogy fázisunk nioboeszkinit-(Y), mely szintén hasonló paragenezisben jelenik meg (BERMANEC et al. 2008). A kérdés eldöntéséhez szerkezetvizsgálat szükséges. Ebben az Y-gazdag fázisban a várakozásnak megfelelően nehéz RFF-ek dominálnak, a könnyűek kis mennyiségben vannak jelen (sőt a La a kimutatási határ alatt van). Érdemes még megjegyezni, hogy mind a kolumbit-(Fe), mind az YNbTi(RFF)-oxid esetenként mállási jelenségeket mutat, a közvetlen mellettük megjelenő szupergén eredetű, gömbös-vesés megjelenésű vas-foszfát is tartalmaz inhomogén eloszlásban HRFF-eket.

Bár a Hősök-forrása környezetében feltárt foszfatit (CE 292) nyomelemvizsgálata figyelemre méltó mennyiségben mutat RFF-eket, magunk ebből a kőzetből önálló RFF-ásványt nem tudtunk eddig kimutatni. A RFF-ek a fő foszforhordozó, a fluorapatit WDX-elemzése alapján az apatit rácsába épültek be. Az eddig elvégzett elemzések azt mutatják, hogy a RFFek eloszlása a fluorapatitban inhomogén. Az is megfigyelhető, hogy a nehéz RFF-ek aránya nagyon jelentős, ezzel szemben pl. La nincs az apatitban, és a Ce mennyisége is kevés. Ennél nagyobb mennyiségben van jelen a Pr, Eu, Gd, Yb és Er. Egészen egyedinek tartható, hogy az összes RFF-ek közül az Er dominál ebben az apatitban. Zajzon Norbert et al.

Az apatit–Mn-oxidos rétegből két mintát vizsgáltunk LA-ICP-MS-el amivel az apatit, a mangán-oxidok és a fluorflogopit berillium- és lítiumtartalmát vizsgáltuk. Ezek alapján az apatit általában 600–900 ppm Be-t és változóan nem, vagy 400–500 ppm Li-t tartalmaz. A mangán-oxidoknak általában magasabb a Be- és Li-tartalma. A fluorflogopit tartalmazza a legtöbb lítiumot, több mint 1000 ppm-et. Ezt a szeparált minták kémiai elemzései (Be, U, RFF, Y) is megerősítik, és szoros korrelációt, együttmozgást mutatnak a P-Mn-U-Be-RFF-Y elemek esetén a képződményben.

#### 5. Diszkusszió, összefoglalás

Az eddigi elemzési adatok alapján a kőzettípusokhoz köthető eltéréseket is figyelembe véve RFF-re elemzett mintáink két fő csoportra oszlanak. A vizsgált terület Felső- és Alsó-Bagolyhegyi déli és Bükkszentlászló felé eső északi része nemcsak a RFF-ek összmennyisége, hanem az egyes elemek egymáshoz (és C1-hez) viszonyított arányai tekintetében is elkülönül. A Bükkszentlászló környéki, kloritosabb és alacsonyabb SiO<sub>2</sub>-tartalmú kőzetek RFF-spektruma jó egyezést mutat a Szoldán (1990) által mért metavulkanitokkal (metaandezit Lillafüredről, metabazalt Létrás-tetőről, metariolit Bánkútról), már amennyire a közölt, kevés számú mérési adattal ez összehasonlítható. Szoldán (1990) Lusta-völgyi és Szinva-forrástól, a VFV.DNy-i oldalának metabazaltjaiból származó mintái ezzel szemben Eu-tartalmuk alapján eltérnek az előző kőzetektől. Ezekhez hasonló mintákat egyelőre még nem elemeztünk a kutatási területünkről, de a regionális, vagy formációhoz kötött jellemző RFF-összetétel vizsgálata a további kutatások ígéretes irányának tűnik.

A területi eltérés lehetséges magyarázata két vulkáni szint egymásra épülése. A Felső- és Alsó-Bagoly-hegyi metariolit eleve RFF-ekben szegényedett kőzetanyag, amit a kálimetaszomatózis és az albitosodás még fokozott, különösen a HRFF esetében. A RFF-remobilizáló, alkáliákban dús oldatokból válhattak ki a repedéskitöltő RFF-ásványok, miközben a teljes kőzet RFF-koncentrációja lecsökkent. Az apatitréteg képződése ellenben viszonylagos dúsulással járt, aminek forrása az eloszlási mintázat alapján a mellékkőzet vagy az inkompatibilis elemekben feldúsult magma maradék lehetett.

A képződmény (Mn-U-Be-tartalmú vékony réteg) jelenleg ismert kis elterjedése, és relatíve alacsony ∑RFF-tartalma miatt nem jelent jelentős nyersanyag potenciált, inkább ásványtani, geokémiai érdekesség. A RFF-ek esetleges kinyerése csak együtt, a többi értékes elemmel képzelhető el, de csak abban az esetben, ha további, lényegesen nagyobb térfogatokat sikerülne igazolni a képződményből.

#### Irodalomjegyzék

ANDERS, E. & GREVESSE, N. 1989: Abundances of the elements: meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 197–214.

ATENCIO, D., ANDRADE, M.B., CHRISTY, A.G., GIERÉ, R. & KARTASHOV, P.M. 2010: The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature. *Canadian Mineralogist*, **48**, 673–698.

Á<sub>RKAI</sub>, P. 1973: Pumpellyite-prehnite-quartz facies Alpine metamorphism in the Middle Triassic volcanogenic-sedimentary sequences of the Bükk Mountains, NE Hungary. *Acta Geologica Hungarica* **17/1-3**, 67–83.

ÁRKAI, P. 1983: Very low- and low grade Alpine regional metamorphism of the Paleozoic and Mesozoic formations of the Bükkium. *Acta Geologica Hungarica* **26/1-2**, 83–101.

ÁRKAI, P., BALOGH K. & DUNKL I. 1995: Timing of low temperature metamorphism and cooling of the Paleozoic and Mesozoic formations of the Bükkium, innermost Western Carpathians, Hungary. *Geologische Rundschau* **84/2**, 334–344.

ÁRVÁNÉ SÓS E., BALOGH K., RAVASZNÉ BARANYAI L. & RAVASZ Cs. 1987: Mezozóos magmás kőzetek K/Ar kora Magyarország egyes területein. *Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése 1985-ről*, 295–307.

BERMANEC, V., TOMASIC, N., KNIEWALD, G., BACK, M.B. & ZAGLER, G. 2008: Nioboaeschynite-(Y), a new member of the aeschynite group from the Bear Lake diggings, Haliburton County, Ontario, Canada. *Canadian Mineralogist*, **46**, 395–402.

CSÁKI F. & CSÁKI F.-NÉ 1973: Összefoglaló jelentés a bükkszentkereszti kutatási területen 1969–1973 között végzett kutatómunkáról. Mecseki Érckutató Vállalat. Jelentés. Kézirat. Mecsekérc Zrt. Adattár, Kővágószőlős, 289p.

KUBOVICS I., NAGY B., NAGY B.NÉ, PUSKÁS Z. & GÁLNÉ SÓLYMOS K. 1987: A magyarországi savanyú vulkanitok (tufák) és metamorfitok berillium- és egyéb ritkaelem-tartalmának vizsgálata. Kézirat, kutatási jelentés, ELTE Kőzettan-Geokémiai Tanszék, Budapest, 93p.

LE MAITRE, R.W., STRECKEISEN, A., ZANETTIN, B., LE BAS, M.J., BONIN, B. & BATEMAN, P. 2002: *Igneous Rocks: A Classification and Glossary of Terms: Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks* (2<sup>nd</sup> edition). Cambridge University Press, UK.

Less Gy., Kovács S., Pelikán P., Pentelényi L. & Sásdi L. 2005: *A Bükk hegység földtana. Magyarázó a Bükk hegység földtani térképéhez (1:50000)*. Magyar Állami Földtani Intézet, Budapest, 284p.

NÉMETH N. 2005: *A Délkeleti-Bükk keleti részének szerkezetföldtani viszonyai*. PhD értekezés. Miskolci Egyetem, Műszaki Földtudományi Kar, Földtan-Teleptani Tanszék.

PANTÓ G. 1951: Az eruptívumok földtani helyzete Diósgyőr és Bükkszentkereszt között. *Földtani Közlöny* **81**, 137–143. PANTÓ G. 1961: Mezozóos magmatizmus Magyarországon. *Magyar Állami Földtani Intézet Évkönyve* **49/3**, 785–799.

SZABÓ Cs., MÁDAI V. & MÁRKUS I. 2014: Ritkaföldfémek magyarországi bauxitjainkban. CriticEl Monográfia Sorozat 5. Miskolci Egyetem. 133–160.

SZABÓ I. & VINCZE J. 2013: A bükkszentkereszti riolit (kvarcporfír)-tufa Mn-ércesedéssel társult U-Be tartalmú foszfátásványosodása. *Földtani Közlöny* 143/1, 3–28.

SZAKÁLL S., JÁGER V., ZAJZON N. & FEHÉR B. 2014: A mecseki fonolit ritkaföldfémtartalma és ásványi hordozói. *CriticEl Monográfia Sorozat 5.* Miskolci Egyetem. 47–66.

SZENTPÉTERY Zs. 1931: A Bagolyhegy quarzporphyrja Lillafüred mellett. Acta Chemica, Mineralogica et Physica 2/2, 81–108.

SZENTPÉTERY Zs. 1950: Az újhutai Lőrinchegy diabázfajtái a Bükkhegységben. Földtani Közlöny 80, 316–322.

SZOLDÁN, Zs. 1990: Middle Triassic magmatic sequences from different tectonic settings in the Bükk Mts. NE Hungary. *Acta Mineralogica-Petrographica* **31**, 25–42.
# A RITKAFÖLDFÉMEK ELOSZLÁSA AZ ÚRKÚTI MANGÁNÉRC FORMÁCIÓBAN

Horváth Attila\*, Zajzon Norbert Miskolci Egyetem, Ásványtani–Földtani Intézet \*E-mail: attila0514@gmail.com

VIGH TAMÁS Mangán Bányászati és Feldolgozó Kft., Úrkút

1. Bevezetés	110
2. Geológiai háttér	112
2.1. Szerkezetalakulás	112
2.2. Teleptan	112
2.3. Keletkezési körülmények	112
2.4. A ritkaföldfémek hordozó fázisai	114
3. Mintavételezés – elemzési módszerek	115
4. Eredmények	116
4.1. Geokémiai eredmények	116
4.2. Az úrkúti karbonátos mangánérc ásványtana	126
5. Konklúzió	128
Irodalomjegyzék	131

# 1. Bevezetés

Az úrkúti mangánércesedés az eplényi előfordulással együtt az egész Dunántúli-középhegységben megjelenő mangánban gazdag szint legjelentősebb képviselője. Úrkút közelében már 1925 óta folyik termelés különböző bányaterületeken külszíni fejtéssel vagy mélyműveléssel. Az úrkúti mangánércesedés számos vizsgálat tárgyát képezte és a nagyszámú feltárás révén sok információval rendelkezünk a telepről. Mindezek ellenére számos kérdés maradt tisztázatlan a mai napig is.

A területen a ritkaföldfémekre a P-tartalom eloszlásának kutatásakor figyeltek fel először (GRASSELLY & PANTÓ 1988). KONDA J. (1970) a 1960-as években mutatta ki a RFF-eket az eplényi foszforos sávokból. PÁLFY & KOVÁCS (1970) a rendszeres vizsgálatok során a legkedvezőbb értékeket az U-307. sz. fúrásból (RFF-oxid: 0,09-0,12 t%) és Csárdahegyről származó mintákban tapasztalták (RFF-oxid: 0,145–0,26 t%). Ők állapították meg a P és a RFF-ek között fennálló korrelációt is. Ez a helyenként kiugróan magas RFF-tartalom, valamint a jelenleg is aktív bányászat indokolta a terület és a területen található képződmények vizsgálatát a "CriticEl projekt" keretén belül.



1. ábra. A Dunántúli-középhegység mangánérces szintjének elterjedése. Polgári et al. (2012a) alapján.



 ábra. Az Úrkúti Mangánérc Formáció ideális rétegsora Bíró (2014) alapján módosítva. A rétegsor mellett a megfelelő helyen az elemzett minták jele van feltüntetve. Minták RFF-koncentrációi az 1. táblázatban vannak feltüntetve.

#### 2. Geológiai háttér

# 2.1. Szerkezetalakulás

Az Úrkúti-medence a Dunántúli-középhegységben található (*1. ábra*). A hegység fő tömegét képező felső-triász karbonátok adták a jura kőzetek és köztük a mangánérc szerkezeti kereteit. A jurában kinyíló Pennini-óceán hatására a triász karbonátplatform aljzata tagolttá vált (horst-graben szerkezet), korlátozva az óceáni áramlásokat, amely szerepet játszott a Toarci anoxikus állapot kialakulásában (Toarcian Oceanic Anoxic Event).

A kiemelt magaslatokon hézagos üledéksorok jellemzőek. A teljes kifejlődés a jura korú dachsteini típusú Kardosréti Mészkővel kezdődik, amelyre Pisznicei Mészkő települ. Az ezt követő időben Isztiméri, Hierlatz és Tölgyháti Mészkő (ammonitico rosso) rakódott le a tagolt aljzaton egymás heteropikus fácieseként.

Az Úrkúti Mangánérc Formáció (2. *ábra*) az Isztiméri Mészkőre települ. A keletkezéséhez szükséges mangán az óceán anoxikus vízrétegeiben halmozódott fel. Az Úrkúti-medence becsült mélysége 600 m volt a jurában (Vörös 1986, Lantos et al. 2003). A krétában a jura kőzetek egyes zónákban erősen meggyűrődtek, gyűrt-tört szerkezeteket hozva létre.

# 2.2. Teleptan

Az úrkúti Mn-érc eredeti kiterjedése lényegesen meghaladhatta a ma tapasztalható 10 km<sup>2</sup>-t (*3. ábra*). A vörös jura mészkövek után az előfordulás közepén folyamatos rétegsorban zöldesszürke tűzköves mészkő, majd radioláriás agyag, agyagmárga (feketepala) formájában a telepes csoport lerakódása kezdődött, amelyben fokozatosan mangánkarbonátos sávok jelentek meg (*2. ábra*). A főtelep vastagsága elérheti a 10–15 m-t. Vékony agyagmárga és márga lemezek váltakozásából épül fel, melyet szeladonit, vagy goethit színezhet meg (*4. ábra*). A telep a K-i és részben a Ny-i peremeken üledékhézaggal települ a feküre. A főtelep fölött 8–15 m vastag fekete radioláriás agyagmárga található (köztes feketepala), erre következnek 2,5 m vastagságban újabb rodokrozitos ércsávok (II. telep), amelyet vékony feketepala sorozat fed, a tetején barna tűzkőpaddal. Az egész telepes feketepala összlet maximális vastagsága 40 m.

# 2.3. Keletkezési körülmények

Az úrkúti mangánérc keletkezését korábban külső forrásból érkező, főleg szárazföldi lepusztulás során keletkezett anyag beszállítódásával magyarázták (CSEH NÉMETH 1965, VENDEL & KISHÁZI 1968, LANTOS et al. 2003). Azonban a lemeztektonikai elmélet térnyerésével párhuzamosan komolyan felvetődött az óceáni hátságokhoz kapcsolódóan működő vulkáni exhalá-



 3. ábra. Az úrkúti mangánérc előfordulás vázlatos földtani térképe.
 Jelmagyarázat: 1. karbonátos mangánérc, teljes rétegsor, 2. karbonátos mangánérc, hiányos rétegsor, 3. hiátus (mészkő fácies a felső liászban), 4. oxidált mangánérc,
 5. átmeneti zóna, 6. áthalmozott mangánérc, 7. lepusztult terület, 8. vasas mangánérc,
 Csárdahegy, 9. fekü, 10. antiklinális, szinklinális, 11. flexúra, 12. vető, oldalelmozdulás. Polgári et al. (2000) alapján módosítva.

ciós, hidrotermás forrás (SZABÓ-DRUBINA 1957, SZABÓ 1977, VARENTSOV et al. 1988), később pedig a mikrobiális tevékenység jelentős szerepe is az ércesedés létrejöttében (Polgári et al. 2000, 2012a). Az úrkúti karbonátos mangánérc Polgári et al. (2012a) szerint tengeri üledékes, feketepala környezetű, lokális hidrotermás eredetű, biogén-bakteriális, tufa hozzájárulással keletkezett mangánérc, amely két mikrobiális ciklus során jött létre. A hidrotermás kiáramlás helyén a nagy fémkoncentrációk miatt a gyors kémiai folyamatok uralkodtak (oxidáció), amely létrehozta a Csárdahegyi kovás-vasas oxidos mangánércet. A forrástól távolabb, néhány km sugarú körben a kisebb elemkoncentrációk miatt a bakteriális tevékenység szerepe vált dominánssá. Itt az első, aerob ciklus során MnOOH-előérc keletkezett, amelyből az anaerob heterotróf mikrobiális ciklus (második mikrobiális ciklus) a mai formájában megfigyelhető rodokrolitot (karbonátos mangánérc) hozta létre (Polgári et al. 2012a, VigH 2013). A karbonátfázis a képződéséhez szükséges CO<sub>3</sub><sup>2</sup>-gyökhöz a szenet az üledékben felhalmo-

113



4. ábra. A: barna-szürke finomsávos karbonátos mangánérc (mintajele: C76), B: zöld finomsávos karbonátos mangánérc (C77), C: a vörösbarna érc (alul) és a zöld érc (felül) átmenete (C81), D: finomsávos szürke karbonátos érc (C68).

zódott szervesanyagból nyerte (Polgári et al. 1991). A mangánérc a korábban feltételezett 0,5 millió év helyett a mikrobiális ciklusok alapján meglepően rövid idő, akár néhány száz év alatt is keletkezhetett (Polgári et al. 2012b). A feketepala és mangánérc felhalmozódásának egy erőteljes tufaszórás vethetett véget, amelynek átalakult anyaga a legfelső vasas tűzkőpadban őrződött meg. A karbonátos mangánérc a felszín közelébe kerülve oxidálódott, amelynek eredménye a másodlagos agyagközös oxidos mangánérc.

# 2.4. A ritkaföldfémek hordozó fázisai

A RFF-ek megjelenése főleg foszfátásványokhoz köthető. Eplényben és Úrkúton a Mnkarbonát és a Mn-oxid átmeneti zónájában foszforban gazdag finomszemcsés (2–5  $\mu$ m-es) rétegek találhatóak (Polgári et al. 2003). Ebben a darabos oxidos kifejlődésű zónában a foszfor-dús sávok 2–5 mm-esek és 4–6 t% P-t tartalmaznak (Kovács 1970). A sávok a teljes ércmennyiségnek mindössze 3–4 t%-át teszik ki. A rétegek keletkezése a karbonátos érc felszínközeli oxidálódásával lehet összefüggésben, amely során a P és a RFF-ek oldatba kerültek és az átmeneti zónában halmozódtak fel. Az oxidos mangánérc P-tartalma 0,08 és 0,30 t% között változik (GRASSELLY 1968), míg a karbonátos ércben ez 0,03 és 0,82 t% közötti érték (39 minta alapján, GRASSELLY et al. 1990).

A szürke karbonátos érc felső részéről SzaBó-DRUBINA (1957) 14–22 t% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-tartalmat írt le, amelynek hordozó ásványfázisát finomszemcsés fluorapatitnak vélte. A Lejtaknában, az átmeneti érc zónában GRASSELLY & CSEH-NÉMETH (1961) a P és a SiO<sub>2</sub>, valamint a P- és Fe-tartalom korrelációját állapították meg (a II. aknában nincs ilyen kapcsolat). A szerzők ezeket az összefüggéseket a foszfát anionok kolloidális Fe(OH)<sub>3</sub>-on való adszorpciójával magyarázták. GRASSELLY (1968) a P-gazdag fázist vastartalmú karbonát-hidroxil-apatitnak határozta (dahllit). Ugyanakkor Polgári et al. (2003) egy úrkúti fúrásból származó foszforitmintából karbonát-fluorapatitot határoztak. A foszfor- és a RFF-tartalom pozitívan korrelál (0,77) az alábbi területek kivételével: II. akna D-i ereszke karbonátos-oxidos átmeneti zónája, valamint a II. telep esetében (PÁLFY & Kovács 1970).

#### 3. Mintavételezés – elemzési módszerek

A minták a mangános agyag, a waad és a csárdahegyi Mn-oxid gumók kivételével a III. aknából származnak. Kettő függőleges szelvény menti mintázás során a következő mintákat vettük: C73-C83 (2. ábra) és C67-C72 (utóbbi szelvény tektonikailag zavart településű, ezért nem ábrázolható a rétegoszlopon). A különböző vizsgálatok céljára 0,5–7 kg-os darabos mintákat gyűjtöttünk, amelyek felezés után 2 mm szemcseméret alá lettek aprítva. Az őrölt mintából homogenizálás után 250 g-ot 75 µm alá őröltünk, majd újbóli homogenizálás után ebből mértünk ki anyagot a kémiai, XRF, és XRD vizsgálatokhoz.

A mangánérc szöveti-szerkezeti tulajdonságai polarizációs mikroszkóp segítségével lettek vizsgálva (Zeiss AXIO Imager A2m). Az egyes szemcsék kémiai elemzését pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) és energia diszperzív spektrometriával (EDX) végeztük (JEOL JXA-8600 Superprobe mikroszonda RemX vezérlőelektronikával, 15 kV, 20 nA). 14 minta röntgen pordiffrakciós (XRD) elemzésnek lett alávetve Bruker AXS D8 Advance diffraktométerrel (Cu K $\alpha$ , 40 kV, 40 mA, 2–70°(2 $\theta$ ), Bragg-Brentano geometria, Vantec-1 detektor 2° ablakkal, 0,007°(2 $\theta$ )/155 sec).

A teljes kémiai elemzésekre 10 g 75 μm alá porított mintát küldtünk. A teljes kémiai elemzések Li-metaborátos feltárás után ICP-MS (nyomelemek) és ICP-OES (főelemek és néhány nyomelem) módszerrel készültek az MFGI laboratóriumában. 81 minta összetétele lett elemezve az alábbi megoszlásban: 47 db karbonátos mangánérc, 9 db feketepala, 19 db mangános agyag, 2 db fekümészkő, 2 db Eplényi Mészkő, 1 db waad minta Csárdahegyről, 1 db csárdahegyi oxidos éregumó és 1 db oxidos mangán-konkréció.

#### 4. Eredmények

#### 4.1. Geokémiai eredmények

Az 5. ábra az elemzett nyomelemek PAAS-ra (PAAS: Post Archaean Australian Shale - TAY-LOR & McLENNAN 1985) vonatkoztatott átlagos dúsulását adja meg a főtelepben, a II. telepben, a feketepalában, a mangános agyagban, a waadban és a pozitív Eu-anomáliát mutató főtelepi mintákban (Eu-anomália:  $Eu_{anom} = Eu_{PAAS} / (2/3 \text{ Sm}_{PAAS} + 1/3 \text{ Tb}_{PAAS}) - BAU & DULSKI$ 1996). A főtelepben relatívan dúsul az Sn, W, míg néhány főleg törmelékes fázishoz kötődő nyomelem (Cr, Th, U, Nb, Zr) elszegényedést mutat. A vizsgálatok szerint a Co dúsul aPAAS-hoz viszonyítva, amely a karbonátos ércben, a Csárdahegyi kovás-vasas ércben és awaadban is megjelenik.

Az egyes karbonátos érctípusok a főelem-összetételük alapján is elkülönülnek. A legjobb minőségű szürke karbonátos érc rendelkezik a legmagasabb MnO- és CaO-tartalommal, ez az elemzett minták esetében átlagosan 34 t%, valamint 10 t%. A legtöbb K<sub>2</sub>O-t és SiO<sub>2</sub>-t a zöld sávos érc tartalmaz (2–4 t%), a zöld színt a benne előforduló szeladonit okozza. Mind a zöld, mind a barna, vörösbarna típusok vastartalma jelentős (10–14 t% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a zöld ércben a szeladonit, az utóbbi típusokban pedig a goethit miatt. A vas ezen kívül minden esetben beépül a karbonát fázisokba is. A MgO a főtelepi mintákban 2–10 t% között változik, átlagosan 5 t%. Az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> koncentrációja átlagosan 2,5 t%, míg a P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mennyisége többnyire nem éri el az 1 t%-ot.

Az összes elemzett minta RFF-spektrumát a *6a,b. ábra* mutatja. A karbonátos érc, a feketepala és a mangános agyag RFF-diagramja párhuzamos lefutású, csupán koncentrációbeli különbségek figyelhetőek meg. A karbonátos érc minták teljes RFF-tartalma 90 és 387 ppm között változik (*1. táblázat*), átlagosan 259 ppm (szórás: 66 ppm). Az átlagos RFF-dúsulás 1,4 a PAAS-hoz viszonyítva. A 7. ábráról leolvasható, hogy a középső RFF-ek (Sm, Eu, Gd, Tb és Dy) dúsulnak a legerősebben. A gazdaságilag fontosabb nehéz RFF-ek nem dúsulnak a könnyű RFF-ekhez viszonyítva. A mangános agyag (az oxidos mangánérc mosása során keletkezett meddő)  $\Sigma$ RFF-koncentrációja meghaladja a karbonátos ércekét, átlagos értéke 455 ppm (422–518 ppm között). Figyelembe véve a 2,8 millió t elérhető mennyiséget, a mangános agyagban jelentős mennyiségű RFF található. A mangános agyagban a RFF-ek és a foszfor nem korrelál egymással. A karbonátos ércek RFF-spektrumától teljesen különböző képet mutat a csárdahegyi oxidos mangánércgumó és a hidrotermás waad (*6a,b. ábra*). Mindkettőben dúsulnak a nehéz RFF-ek, a legerősebben a waad mintában. A hidrotermás eredetű waad nem mutat sem pozitív Ce-, sem Eu-anomáliát, ellenben mind a Ce, mind az Eu abszolút koncentrációja több mint kétszerese a karbonátos ércekének.



5. ábra. A főtelep (31 minta átlaga), a II. telep (6 minta átlaga), a feketepala (10 minta átlaga),
a mangános agyag (9 minta átlaga), a pozitív Eu-anomáliát mutató főtelepi minták (5 minta átlaga)
és a waad minta (1 minta) néhány nyomelemének dúsulása a PAAS-hoz viszonyítva.



6a. ábra. Az elemzett kőzettípusok PAAS-ra (Post Archaean Australian Shale) normált diagramja.



6b. ábra. Az elemzett kőzettípusok PAAS-ra normált diagramja.
Jelmagyarázat: C: karbonátos mangánérc, COR: oxidos mangángumó a fekümészkőből, CSO: Csárdahegyi oxidos mangánércgumó, D: Eplényi Mészkő (fedőmészkő),
FP: feketepala, FM: Isztiméri Mészkő (fekümészkő), MA: mangános agyag, karbonátos Mn-érc (Eu): pozitív Eu-anomáliát mutató rodokrolit minták.

# zöldsávos érc 0.5 La In ш Ce ٢r Gd 1b ٢b Nd Eu Dy Ho E barnasávos érc 3.5 Ho vörösbarna sávos érc

7a. ábra. A zöld, a barna és a vörösbarna karbonátos mangánérc PAAS-ra normált RFF-diagramja.

Horváth Attila et al.



7b. ábra. A fekete, a szürke és a II. telepi karbonátos mangánérc PAAS-ra normált RFF-diagramja

Minta	Leírás	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	ΣRFF
C40	Z, DS KMN	47,08	145,83	10,85	43,78	8,83	1,9	9,28	1,35	7,66	1,57	3,81	0,63	2,87	0,46	285,9
C41	VB KMN, FÉ	46,73	163,4	11,68	48,52	10,05	2,13	9,81	1,51	8,25	1,81	4,12	0,69	3,13	0,5	312,34
C42	SZ KMN	18,55	53,74	4,08	16,21	3,42	0,82	3,33	0,57	3,15	0,65	1,63	0,25	1,16	0,19	107,76
C43	B-SZ KMN	32,78	135,88	7,13	27,31	5,36	3,08	6	0,82	4,75	0,98	2,37	0,37	1,98	0,29	229,09
C44	B, FS KMN	40,74	149,12	8,28	32,04	6,11	3,55	6	0,82	4,78	1,01	2,66	0,49	2,34	0,35	258,28
C45	F KMN	47,37	167,65	9,53	37,46	6,95	2,21	7,87	1,09	5,72	1,2	3,12	0,5	2,58	0,38	293,63
C46	SZ, DS KMN	36,35	151,77	7,63	29,68	5,71	1,18	6,14	0,92	5,34	1,11	2,73	0,43	2,01	0,32	251,32
C47	VB-SZ KMN	49,58	184,04	10,18	39,91	7,78	1,66	8,27	1,23	6,85	1,4	3,56	0,55	2,87	0,39	318,27
C48	ZB, FS KMN	49,81	156,05	10,27	40,13	7,6	1,53	7,63	1,14	6,54	1,34	3,5	0,55	2,77	0,43	289,3
C49	VB KMN, FÉ	51,25	159,82	10,03	40,09	7,63	1,56	8	1,18	6,7	1,36	3,51	0,54	2,78	0,4	294,85
C50	B-SZB KMN	46,13	149,02	9,46	37,29	7,14	1,49	7,42	1,08	6,25	1,28	3,3	0,54	2,69	0,41	273,52
C51	Z-SZ, FS KMN	44,53	130,7	9,04	36,36	6,95	1,45	7,6	1,11	6,09	1,23	3,05	0,49	2,36	0,35	251,33
C52	Z-SZ, DS KMN	50,32	141,38	10,24	40,24	7,92	1,69	8,84	1,31	7,14	1,48	3,66	0,61	2,87	0,47	278,17
C53	SZ KMN	32,88	94,22	6,7	26,36	5,13	1,24	5,62	0,84	4,72	1	2,46	0,41	1,96	0,31	183,85
C54	Z-SZ, DS KMN	40,45	129,11	8,31	32,76	6,26	1,36	6,78	0,98	5,5	1,19	2,95	0,45	2,31	0,34	238,74
C55	B-SZ, DS KMN	34,28	111,78	7,59	29,5	5,86	1,15	6,03	0,92	5,09	1,05	2,63	0,41	2,12	0,33	208,74
C59	SZ réteg B KMN-ben	32,7	127,89	7,23	27,05	5,28	1,57	5,83	0,85	4,42	0,91	2,16	0,29	1,56	0,24	217,99
C60	Agyagréteg B KMN-ben	34,96	112,78	8,98	34,53	6,76	1,34	6,05	0,87	4,3	0,86	2,13	0,34	1,9	0,3	216,11
C61	SZ réteg B KMN-ben	14,33	43,27	3,54	13,52	3,13	0,68	3,38	0,56	3,21	0,64	1,62	0,23	1,35	0,22	89,71
C67	SZ, DS KMN	31,92	121,82	6,39	26,68	5,21	1,05	5,33	0,81	4,54	0,89	2,24	0,33	1,78	0,24	209,22
<b>C6</b> 8	SZ, FS KMN	62,99	81,15	7,76	27,1	3,68	1,4	4,07	0,63	3,35	0,64	1,91	0,22	1,41	0,19	196,52
C69	SZ, FS KMN	71,7	192,91	12,01	44,01	7,19	2,59	8,2	1,11	6,2	1,28	3,68	0,5	2,77	0,38	354,53
C70		45,3	155	11	43,2	9,07	1,89	8,84	1,39	7,28	1,47	3,64	0,51	2,7	0,37	291,66

3
áth
Attila
2
9

 $H_{c}$ 

 táblázat. Az elemzett minták RFF- és teljes RFF-koncentráció értékei ppm-ben. Rövidítések: ÁM: átlagminta, B: barna, DS: durvasávos, EM: Eplényi Mészkő Fm, az ércösszlet fedője, F: fekete, FÉ: fészkes, FFP: fekü feketepala, FP: feketepala, FS: finomsávos, II.: II. telep, IM: Isztiméri Mészkő Fm, az ércösszlet feküje, KMN: karbonátos mangánérc, K: kovás, KFP: köztes feketepala, a főtelep fedője, MA: mangános agyag, OMN: oxidos Mn-érc, P: pirittartalmú, SZ: szürke, SZB: szürkésbarna, TÜ: Tűzkövesárki Mészkő Fm, VSZ: világosszürke, VB: vörösbarna, Z: zöld, ZB: zöldesbarna.

122

Minta	Leírás	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	ΣRFF
C71	VB KMN	47,9	166	11,5	48,5	10,4	1,98	9,78	1,55	8,37	1,66	4,17	0,57	3,26	0,46	315,82
C72	B-SZ KMN, FÉ	26,7	83,1	5,74	23,8	4,79	1,01	4,75	0,73	3,85	0,78	1,92	0,27	1,49	0,21	159,14
C73	BSZ, FS KMN, FÉ	52,4	171	11,9	49	10,1	2,04	9,72	1,49	7,91	1,55	3,96	0,53	3,07	0,43	325,1
C74	VB KMN	50,2	172	12,0	49,8	10,8	2,12	10,2	1,61	8,57	1,69	4,20	0,59	3,27	0,47	327,71
C75	B-SZ és VB KMN átmenete	49,6	170	12,1	50,0	10,6	2,09	10,0	1,58	8,57	1,69	4,22	0,62	3,29	0,47	324,81
C76	B-SZ KMN, FÉ	66,68	200,18	14,1	57,71	11,61	2,45	11,6	1,78	9,42	1,89	4,73	0,67	3,58	0,5	386,89
C77	ZB, FS KMN	48,25	148,84	10,95	45,05	9,06	1,9	9,27	1,43	7,69	1,55	3,89	0,58	3,02	0,43	291,92
C79	Z-B és VB KMN	61,71	175,79	12,09	50,46	10,01	2,14	9,98	1,56	8,58	1,72	4,3	0,6	3,27	0,47	342,68
C80	VB KMN	56,47	159,48	11,26	45,21	9,04	1,87	9,49	1,38	7,65	1,55	3,87	0,56	2,95	0,41	311,18
C81	VB KMN	52,7	150	10,4	42,6	8,6	1,76	8,59	1,37	7,25	1,47	3,74	0,52	2,88	0,42	292,3
C82	Z-B, FS KMN	44	125	9,48	39,4	8,27	1,64	8,08	1,31	7,18	1,41	3,65	0,48	2,83	0,41	253,14
C83	Z-B FS KMN	42,1	120	8,81	36,5	7,40	1,43	7,45	1,14	6,33	1,25	3,23	0,44	2,47	0,37	238,97
C56	II. SZ, FS KMN	26,88	83,98	6,77	27,01	6,14	1,29	6,17	0,99	5,75	1,19	3,04	0,51	2,64	0,38	172,74
C57	II. SZ, DS KMN	36,06	100,33	8,3	32,87	7,26	1,8	7,73	1,34	7,18	1,62	3,8	0,7	3,21	0,61	212,81
<b>C5</b> 8	II. KMN/KFP kontaktus	31,04	96,47	8,39	32,92	7,19	1,57	7,07	1,14	6,33	1,3	3,56	0,55	2,99	0,42	200,93
C84	II. KMN	46,77	121,77	9,14	37,35	8,33	1,94	8,7	1,4	7,62	1,62	4,05	0,59	3,18	0,46	252,93
C85	II. SZ FS KMN	30,7	88,3	6,78	28,5	6,10	1,34	6,16	1,05	5,81	1,17	3,17	0,46	2,66	0,38	182,68
C86	II. VSZ KMN	45,53	117,99	8,67	35,16	7,18	1,59	7,42	1,13	6,02	1,18	3,12	0,45	2,47	0,35	238,26
C87	II. VSZ, DS KMN	33,12	87,19	6,86	28,09	5,67	1,29	5,75	0,92	4,86	1	2,44	0,36	1,95	0,29	179,79
COR10	IM-ben Mn-oxid konkréciók	45,62	125,02	10,81	42,43	8,59	4,19	9,66	1,39	8,51	1,76	4,37	0,67	3,29	0,44	266,74
CSO2	OMN földes tömeggel	42,6	134	11,7	58,3	16	4,27	15,5	2,71	15,6	3,16	8,34	1,2	6,85	1,02	321,25
D4	EM	24,68	39,71	6,48	23,83	4,63	0,93	3,85	0,61	3,28	0,66	1,75	0,28	1,6	0,25	112,52
D4	EM-ban FP réteg	27,6	39,7	6,38	25,4	5,01	1	4,18	0,65	3,3	0,66	1,84	0,28	1,68	0,26	117,94

A ritkaföldfémek elosz'ása az úrkúti mengánére formációban

Minta	Leírás	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	ΣRFF
D5	EM-ban FP réteg	33,7	57,9	7,9	31	6,39	1,23	5,13	0,81	4,31	0,83	2,24	0,35	2,09	0,32	154,2
FM8	TÜ, világos pad	4,36	7,99	0,94	3,48	0,68	0,16	0,68	0,1	0,56	0,13	0,34	0,05	0,31	0,05	19,84
FP3	KFP	31,48	100,81	8,18	30,89	6,43	1,35	5,72	0,89	4,9	0,92	2,46	0,43	2,33	0,38	197,16
FP4	KFP	51,87	267,86	16,26	65,74	14,51	3,03	13,94	2,11	11,19	2,25	5,3	0,87	4,3	0,63	459,85
FP5	FS KFP, K	65,43	294,26	15,32	60,97	13,07	2,69	14,04	1,97	10,95	2,26	5,53	0,86	4,3	0,64	492,28
FP6	KFP, P	56,04	222,03	13,55	52,58	10,98	2,27	11,21	1,65	8,78	1,75	4,27	0,67	3,34	0,49	389,61
FP7	FS KFP	52,26	252,17	15,19	58,79	12,89	2,64	11,91	1,82	9,04	1,71	3,97	0,68	3,37	0,49	426,92
FP8	KFP	78,27	263,75	21,25	81,22	15,67	2,95	14,06	1,98	10,01	1,87	4,63	0,81	3,99	0,63	501,1
FP9	FFP, P	19,71	55,39	6,01	23,93	5,53	1,17	4,85	0,76	4,07	0,77	1,91	0,29	1,66	0,25	126,3
FP10	FFP, K	23,26	71,09	6,15	23,2	5,07	1,07	4,87	0,75	4,19	0,8	2,09	0,33	1,8	0,28	144,94
FP11	KFP	26,42	66,65	7,12	26,46	5,61	1,21	5,3	0,81	4,64	1,01	2,6	0,42	2,34	0,38	150,97
FP15	FFP és IM kontaktusa	33,1	103	8,4	32,7	6,89	1,28	6,02	0,98	5,03	1,04	2,71	0,41	2,48	0,36	204,4
MA101	МА	82,10	213,43	18,24	73,85	14,66	3,04	14,37	2,19	11,80	2,34	6,16	0,90	5,05	0,75	448,89
MA102	МА	79,1	196	18	72,4	14,5	2,92	13,5	2,11	11,3	2,34	6,08	0,81	4,95	0,71	424,72
MA103	МА	95,54	228,92	21,43	88,08	17,88	3,82	16,58	2,61	14,11	2,89	7,34	1,05	5,74	0,85	506,84
MA104	МА	91.72	216.72	20.55	84.80	16.93	3.59	15.78	2.49	13.47	2.68	6.83	0.95	5.49	0.78	482.77
MA106	МА	81,86	205,35	18,28	74,89	15,03	3,18	14,39	2,21	12,09	2,43	6,27	0,94	5,05	0,74	442,71
MA107	МА	79,55	200,54	18,57	73,61	14,68	3,05	14,19	2,15	11,58	2,5	6,28	0,94	5,15	0,74	433,53
MA108	МА	81,15	213	19,56	76,65	15,22	3,41	15,22	2,43	12,59	2,55	6,51	0,96	5,25	0,83	455,33
MA110	МА	89,1	216	19	77,5	15,8	3,63	15	2,34	12,8	2,65	6,81	0,95	5,44	0,76	467,78
MA111	МА	78.63	209.90	17.78	74.04	14.94	3.22	14.12	2.36	12.59	2.61	6.76	0.97	5.50	0.79	444.21
MA112	МА	86,71	221,48	21,14	84,04	17,08	3,72	16,15	2,56	13,54	2,79	6,87	1,02	5,57	0,82	483,5
MA113	MA	77,59	219,59	18,54	74,05	15,12	3,17	13,73	2,25	12,24	2,46	6,32	0,93	5,14	0,78	451,92

Minta	Leírás	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	ΣRFF
MA114	МА	67,95	210,08	16,53	65,27	14,23	3,33	13,6	2,24	12,09	2,53	6,7	0,98	5,51	0,8	421,82
MA115	МА	89,47	235,91	22,25	89,83	18,82	4,09	18,03	3,03	15,6	3,3	8,25	1,18	6,76	1,04	517,55
MA116	МА	80.80	230.60	18.73	78.18	16.38	3.75	16.03	2.52	13.51	2.78	7.28	1.01	5.84	0.86	478.26
MA118	МА	83.04	201.65	18.52	74.85	14.87	2.94	14.13	2.24	12.06	2.41	6.39	0.92	5.19	0.78	440.00
MA119	МА	71.22	217.55	15.28	63.96	13.22	2.82	12.61	2.02	10.92	2.25	5.81	0.84	4.85	0.72	424.07
MA120	МА	72.94	199.46	15.84	65.04	13.17	2.78	12.50	1.99	10.73	2.18	5.65	0.79	4.64	0.68	408.37
WAD2	waad	113	256	34	162	38,9	9,06	48	9,05	56,4	12,8	33,6	4,61	24	3,49	804,91
772	MA ÁM	78,8	207	17,9	72,3	14,8	3,16	14,4	2,23	11,9	2,47	6,28	0,87	5,04	0,7	437,85
773	FP ÁM	38,9	141	9,73	38,1	8,23	1,69	7,5	1,17	6,03	1,14	3,02	0,42	2,56	0,37	259,86
774	KMN ÁM	34,7	105	7,41	29,7	6,16	1,33	6,31	1	5,34	1,11	2,75	0,37	2,13	0,32	203,63
775	C43-C44 ÁM	36,4	140	7,22	28,6	5,49	4,87	5,75	0,82	4,54	0,92	2,42	0,34	2,09	0,29	239,75

A karbonátos ércminták mindegyikében (és a feketepala minták nagy részében) megfigyelhető a pozitív Ce-anomália (Ce<sub>an</sub> = Ce<sub>PAAS</sub>/( $0.5La_{PAAS}+0.5Pr_{PAAS}$ ) – BAU & DULS-KI 1996). Két-két db barna és szürke, továbbá egy fekete karbonátos ércminta pozitív Euanomáliával jellemezhető (*7a,b. ábra*). Ugyanebben az öt mintában a Ba-koncentráció is magas, a %-os értéket is meghaladhatja (*5. ábra*), míg a többi karbonátos ércmintában alacsony marad.

A feketepala minták a főtelep és a II. telep közötti feketepala sorozatból származnak. Két csoportra különíthetők el a RFF-koncentráció alapján. A magasabb RFF-koncentrációjú (a ΣRFF átlagosan a PAAS 2,5-szerese) csoport a középső feketepala alján, míg a kevesebb RFF-et tartalmazó (a ΣRFF a PAAS 0,8-szorosa) minták közül 2-2 a köztes feketepala alján, illetve tetején helyezkedik el. A RFF-ek lefutása mindkét csoportnál hasonló.

# 4.2. Az úrkúti karbonátos mangánérc ásványtana

A szürke karbonátos érc (1 minta) az XRD-vizsgálatok (a karbonátok és agyagásványok esetében az elemhelyettesítések miatt EDX vizsgálatokkal megerősítve) alapján döntően karbonátokból (kalcit, dolomit, rodokrozit, ankerit és ezek átmenetei egymásba), valamint kvarcból (9 t%) áll és gyakorlatilag nem tartalmaz sem goethitet, sem agyagásványokat (8. *ábra*). A barna színű ércek (2 minta) a karbonátokon kívül mindig tartalmaznak goethitet is (15–18 t%). A fekete karbonátos (1 minta) érc a főtelep leginkább oxidált tagjának számít, amelyet a manganit (18 t%) és a goethit (13 t%) jelentős mennyisége bizonyít. Ez a fekete ércminta előzőek mellett 40 t% Ca-rodokrozitot és 20 t% szmektitet (15Å) is tartalmaz. A zöld sávos érc (2 minta) színét a szeladonit adja, melynek meny-nyisége 19 t% és 38 t% közötti. A többi karbonátos ércmintában az agyag 15Å szmektit formájában jelenik meg.

Az elektronmikroszondás vizsgálatok során a Co-ot szulfidfázisban, cattieritként (pirit szerkezetű  $CoS_2$ ) sikerült azonosítani a karbonátos mangánércben (*9. ábra*). A cattierit jellemzően romboéderes karbonátszemcsék belsejében helyezkedik el. Szabálytalan, beöblösödő körvonallal rendelkezik. A karbonátkristályok váltakozóan dolomit és rodokrozit összetételűek, de a kristályok legkülső pereme mindig rodokrozit. A szulfidszemcsék (Co-szulfidok és Cu-szulfidok: enargit és kalkopirit) dúsulása bizonyos (néhány mm vastag) sávokban erőteljesebb.



8. ábra. Elemzett minták ásványos összetétele XRD-elemzés alapján.

Az egyéb kategóriába gipsz, illit/szmektit kevert szerkezet, kaolinit, barit tartozik.



 ábra. Cattierit visszaszórt elektronképe zöld karbonátos ércben. Rövidítések: Cat: cattierit, Dol: dolomit, Rod: rodokrozit.

A RFF-ek hordozó fázisának azonosításakor nehézségekbe ütközünk az érc igen apró szemcsemérete miatt. A RFF-ek és a P a főtelepben, a II. telepben és a feketepalában is jól korrelálnak. A mikroszondás vizsgálatok szerint a főtelepben a foszfor apatit formájában főként biogén törmelékként van jelen. A biogén törmelékekben minden esetben alacsony Ce, és La tartalmat lehetett megfigyelni EDX spektrumokon (ΣRFF-oxid: 1,02–3,56 t%, Ce>La>Sm>Nd). A *10. ábrán* pelletszerű képződmény látható, míg a *11. ábrán* halcsont törmelék. A finomszemcsés apatit átitatás jellegűen nagyobb területre is kiterjedhet, sávokban dúsulva. La-t és Ce-ot lehetett kimutatni belőle, a RFF-ek egyik hordozó fázisának minősül. Ezzel szemben a mangános agyagban alacsony a foszfor koncentrációja és nem is korrelál az egyébként magasabb RFF-tartalommal.

#### 5. Konklúzió

Az ásványtani vizsgálatok során sikerült a Co hordozó fázisát azonosítani a karbonátos Mn-ércben. A Co-ot hordozó cattierit szabálytalan körvonala a komplex diagenetikus folyamatok közbeni visszaoldódására utal (9. *ábra*), vagyis a szöveti képek alapján a korai kiválású cattieritet és dolomitot a későbbi rodokrozit generáció felemésztette vagy más esetben rákristályosodott. Ezek alapján a Co kiválása megelőzhette a diagenetikus Mn-karbonátok kristályosodását.



10. ábra. Pelletre emlékeztető "foszfátgumó" visszaszórt elektronképe zöld karbonátos ércben. Rövidítések: Ap: apatit, Dol: dolomit, Rod: rodokrozit.



 ábra. Halcsonttöredék visszaszórt elektronképe zöld karbonátos ércben. Rövidítések: mint a 10. ábrán.

A RFF-ek dúsulása csekély a PAAS-hoz viszonyítva. Ezért hasznosításuk csupán melléktermékként való kinyerésükben lehetséges. A megfelelő kémiai eljárás létrehozása, amelylyel a dúsításuk megoldható, a "CriticEl" projekt egyik célkitűzése. A RFF-ek segítségével többletinformációt kaphatunk a mangánérc keletkezési körülményeire vonatkozóan. Mivel a törmelékes eredetű anyag az ércben nem számottevő, ezért a mintákban a RFF-ek eloszlása a medencében zajló folyamatokat tükrözi: a ma tapasztalható RFF-mintázatot a biogén eredetű anyag, illetve a tengervízben oldott RFF-ek vegyi kiválása okozhatja. Az összes mintában egyöntetűen megjelenő pozitív Ce-anomália reduktív vagy oxigénszegény tengervízre utal. Ilyen anomália akkor alakulhat ki, ha az oxigénszegény tengervízből a benne felhalmozódott oldott Ce-ot az élőlények beépítik a vázukba (karbonát vagy foszfát), amely az elpusztulásuk után az üledékben megőrződik. Problémát jelent, hogy a karbonátos mangánére nem csak karbonátfázist tartalmaz, valamint az, hogy az oxidációs viszonyok változásán kívül a tengervíz mélysége, pH-ja és a víztest kora, továbbá a mikrobiális tevékenység (a  $Ce^{3+}$ oxidációjának katalizálásával) is változtathat a Ce relatív mennyiségén az üledékben (PATTAN et al. 2005, Shields & Stille 2001). Mindezekkel együtt valószínű, hogy az oxigénszegény környezet és a bakteriális hatás is komoly szerepet játszott a ma látható RFF-mintázat kialakulásában.

Az öt mintában megjelenő pozitív Eu-anomália feltehetően a biogén RFF-mintázatot írja felül és így alakul ki a jellegzetes mintázat az egyszerre megjelenő Ce- és Eu-anomáliával (*6. ábra*). Az Eu koncentrációját a tengervízben alapvetően három forrás: a kontinentális, az eolikus és a hidrotermás anyagáramlás szabja meg (ELDERFIELD et al. 1988). Pozitív Eu-anomáliával a magas hőmérsékletű (>250 °C) hidrotermás fluidumok rendelkeznek (BAU & DULSKI 1996). A magas Ba-koncentráció és a pozitív Eu-anomália megnövekedett hidrotermás anyagáramlásra utalhat egyes minták esetében. Ezekben a mintákban a Ga és a W koncentrációja is magasabb, mint a többi ércmintában, ezzel szemben a RFF-ek mennyisége a karbonátos érc átlagához közeli érték marad. A waad mintában nem tapasztalhatunk Eu-anomáliát, de az Eu abszolút koncentrációja többszöröse a karbonátos ércmintákban tapasztaltnak. A megfigyelt RFF-mintázatok alapján a nehéz RFF-ek a hidrotermás kiáramlási csatornák közelében a könnyű RFF-ek-jutottak a legtávolabbra.

A középső RFF-ek dúsulása, a mikroszondás adatok, valamint a P és a RFF-ek korrelációja arra utalnak, hogy a RFF-eket hordozó fázis a karbonátos ércben főleg biogén eredetű apatit lehet, míg a mangános agyagban nagyrészt adszorpcióval kötődhet az agyaghoz vagy a Fe és a Mn oxi-hidroxidjaihoz. Mind a karbonátos ércben, mind a mangános agyagban rejlő RFF-ek gyenge savval feltárhatóak, amely oldja az érc Mn- és egyéb ritkaelemtartalmának jelentős részét is.

Az érc savas oldási kísérletei folyamatban vannak a Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézetében, mely kutatások végeztével részletesebb képet kapunk az egyes fő és nyomelemek oldható és oldhatatlan fázisokhoz való kötődéséről. Jelen kutatásokat a jövőben is folytatva szeretnénk részletesebb adatbázist felépíteni, amivel árnyaltabb geokémiai kép alakítható ki a területről és a karbonátos mangánércről.

#### Irodalomjegyzék

BAU, M. & DULSKI, P. 1996: Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*, **79**, 37–55.

Bíró L. 2014: Az úrkúti mangánérc-bányászat fúrásainak sztratigráfiai újraértékelése. Földtani Közlöny, 144/1, 3–14.

CSEH NÉMETH J. 1965: Úrkút és Eplény mangánterületeinek összehasonlítása. *Földtani Közlöny*, **97/1**, 29–37.

ELDERFIELD, H., WHITFIELD, M., BURTON, J. D., BACON, M. P. & LISS, P. S. (1988): The Oceanic Chemistry of the Rare-Earth Elements. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **325**, 105–126.

GRASSELLY GY. 1968: On the phosphorus-bearing mineral of the manganese oxide ore deposits of Eplény and Úrkút. *Acta Mineralogica-Petrographica Szeged*, **18/2**, 73–83.

GRASSELLY GY. & PANTÓ GY. 1988: Rare Earth Elements in the Manganese Ore deposit of Úrkút (Bakony Mountains, Hungary). Ore Geology Reviews, 4, 115–124.

GRASSELLY GY., PANTÓ Z. & SZABÓ Z. 1990: *Hazai mangánérceink ásványtani-geokémiai-genetikai vizsgálata*. Kutatási jelentés. MFGI és KFH Adattár, Budapest, 277p.

Konda J. 1970: A Bakony-hegység liász földtana. Bakony-hegységi jura időszak képződményeinek üledékföldtani vizsgálata. *Magyar Allami Földtani Intézet Évkönyve*, **50/2**, 157–260.

Kovács Z. 1970: Ritkaföldfémek koncentrálódása az oxidos mangánérc átmeneti övezetében. *Földtani Közlöny*, **100**/1, 91–95.

LANTOS Z., VETŐ I., FÖLDVÁRI M. & KOVÁCS-PÁLFFY P. 2003: On the role of remote magmatic source and intrabasinal redeposition in the genesis of the Toarcian Úrkút Manganese Ore, Hungary. *Acta Geologica Hungarica*, **46**/4, 321–340.

PALFY G. & Kovács Z. 1970: Kutatási jelentés a Mangánérc Mű területein végzett ritkaföldfém vizsgálatokról. Kézirat, Úrkút, Irattár, 54p. PATTAN, J.N., PEARCE, N.J.G. & MISLANKAR, P.G. 2005: Constraints in using Cerium-anomaly of bulk sediments as an indicator of paleo bottom water redox environment: A case study from the Central Indian Ocean Basin. *Chemical Geology*, **221**, 260–278.

POLGÁRI M., SZABÓ Z. & SZEDERKÉNYI T. (szerk.) 2000: *Mangánércek Magyarországon*. MTA Szegedi Akadémiai Bizottsága, Juhász Nyomda, Szeged, 675p.

POLGÁRI M., SZABÓ-DRUBINA M. & HEIN, J.R. 2003: Phosphogenesis in Jurassic black shale hosted Mncarbonate deposits, Úrkút and Eplény, Hungary: Investigation on archive sample drillcore Úrkút-136. *Földtani Közlöny*, **133**/1, 37–49.

POLGÁRI, M, OKITA, P.M., HEIN, J. R. (1991): Stable Isotope Evidence for the Origin of the Úrkút Manganese Ore Deposit, Hungary. *Journal of Sedimentary Petrology* **61(3)**, 384–393.

POLGÁRI M., HEIN, J.R., VIGH T., SZABÓ-DRUBINA M., FÓRIZS I., BÍRÓ L., MÜLLER, A. & TÓTH A.L. 2012a: Microbial processes and the origin of the Úrkút manganese deposit, Hungary. *Ore Geology Reviews* **47**, 87–109.

POLGÁRI M., HEIN, J.R., TÓTH A.L., PÁL-MOLNÁR E., VIGH T., BÍRÓ T. & FINTOR K. 2012b: Microbial action formed Jurassic Mn-carbonate ore deposit in only a few hundred years (Úrkút, Hungary). *Geology*, **40/10**, 903–906.

SHIELDS, G. & STILLE, P. 2001: Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. *Chemical Geology*, **175**, 29–48.

SZABÓ Z. 1977: A bakonyi mangántelepek eredete. Egyetemi doktori értekezés, József Attila Tudományegyetem, Szeged, 124p.

SZABÓ-DRUBINA M. 1957: A magyarországi mangánércek földtani és üledékásványtani jellege. *Földtani Közlöny*, **87/3**, 261–273.

TAYLOR, S. R. & MCLENNAN, S. M. 1985: *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford, 312p.

VARENTSOV, I. M., GRASSELLY GY. & SZABÓ Z. 1988: Ore formation in the early-Jurassic basin of Central Europe: Aspects of mineralogy, geochemistry and genesis of the Úrkút manganese deposit, Hungary. *Chemie den Erde - Geochemistry*, **48**, 257–304.

VENDEL M. & KISHÁZI P. 1968: *A Dunántúli-középhegység mangánérc telepeinek genetikai vizsgálata*. Kutatási Zárójelentés, Bányászati Kutató Intézet, Sopron, 47p.

VIGH T. 2013: Mangánérctelepek IN: Pál-Molnár E. & Bíró L.: Szilárd ásványi nyersanyagok Magyarországon, Geo-Litera, Szeged, 45–64.

Vörös A. 1986: Brachiopod palaeoecology on a Tethyan Jurassic seamount (Pliensbachian, Bakony Mountains, Hungary). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **57**, 241–271.

# RITKAFÖLDFÉMEK DUNÁNTÚLI BAUXITJAINKBAN

SZABÓ CSABA

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kőzettani és Geokémiai Tanszék E-mail: cszabo@elte.hu

> MÁDAI VIKTOR, MÁRKUS IZABELLA Miskolci Egyetem, Ásványtani-Földtani Intézet

1. Bevezetés	134
2. Bauxit kőzetfajták, ásványos összetétel	134
2.1. Keletkezési elméletek	134
2.2. Karsztbauxit, lateritbauxit, elsődleges és áthalmozott kifejlődések	136
2.3. Fő és járulékos ásványi összetevők	137
2.4. RFY-tartalmú ásványok megjelenési formái a bauxitokban	138
3. Bauxitok kémiai összetétele, fő- és gyakoribb nyomelemei	139
3.1. Főelemek	139
3.2. Nyomelemek	140
4. Mintavétel, elvégzett vizsgálatok	141
4.1. Mintagyűjtés, mintapreparálás	141
4.2. Ásványtani és kémiai vizsgálatok	143
5. Eredmények	143
5.1. Ásványfázisok	143
5.2. Főelemek	147
5.3. Nyomelemek	152
5.4. A bauxitok RFY-tartalma	153
6. Összefoglalás	156
Irodalom	157

Szabó Csaba et al.

#### 1. Bevezetés

A bauxit olyan heterogén üledékes kőzet, amelyet főleg a forrásként szolgáló kőzetekből, kémiai mállás során keletkező alumínium-hidroxid, -oxihidroxid, továbbá vasoxid, -oxihidroxid és agyagásvány alkot. Magyarország jelentős bauxitvagyonnal és számos lelőhellyel rendelkezik (*1. ábra*). A bauxitban helyenként jelentkező ritkaföldfémek (továbbiakban RFF) dúsulására számos szerző utalt (BÁRDOSSY et al. 1975; BÁRDOSSY 1977; PANTÓ 1980). Több részletes vizsgálat mutatott rá a bauxit feldolgozásából származó vörösiszap jelentős RFF-tartalmára is (MAYES et al. 2011; DOBOSI et al. 2012; SzÉPVÖLGYI 2012), illetve kinyerésének technológiai lehetőségére (SzÉPVÖLGYI 2011). Korábbi kutatás során különböző mélyfúrásokból származó, 1–1 méter hosszú, összesen 120 db magminta RFF+Y-re (továbbiakban RFY) végzett átlagelemzése alapján a legnagyobb értékek felülmúlták az 1 m/m %  $\Sigma$ RFY-tartalmat, és több mint 10 mintában (Csabrendek, Iharkút és Németbánya környéki fúrások) 0,5 m/m %-ot meghaladó  $\Sigma$ RFY-tartalmat mértek (STEFÁNIAY 1981) (*1. táblázat*).

A fentiek miatt választottuk ki a bauxitot jelen közleményünk tárgyául. Több, felszínről és mélyművelésből elérhető hazai lelőhely mintázását helyi szakemberek segítségével végeztük el. Az ásványtani és geokémiai vizsgálatok eredményei alapján a tanulmányozott bauxitok eredetét, illetve a RFY-ek hordozó fázisait azonosítottuk.

# 2. Bauxit kőzetfajták, ásványos összetétel

# 2.1. Keletkezési elméletek

BARDOSSY (1977) definíciója szerint "a bauxitképződés olyan üledékképződési folyamatok öszszessége, mely alumíniumban különösen dús üledékes kőzetek kialakulásához vezet, beleértve a mállás, a szállítás és a leülepedés folyamatait is". A kontinentális kérgen lejátszódó komplex üledékképződési folyamat során keletkezett bauxit gazdaságilag fontos kőzetet jelenti, amelyből rentábilisan timföld nyerhető ki (VALETON 1972; SZANTNER et al. 1986). A kőzet továbbá jelentős forrása lehet a galliumnak és RFY-nek (LASKOU 1991; CALAGARI & ABEDINI 2007). A bauxit elsősorban a paleoklímától, alárendelten az alapkőzettől függően változatos összetételű lehet. A kialakuláshoz trópusi-szubtrópusi éghajlat (évi átlag: 22–24 °C), jelentős csapadék (1500–2500 mm/év), nagy páratartalom (átlagosan 80 %), oxigénben dús (Eh: -0,3–0,7 V), vizes, semleges, kissé lúgos (pH: 6–9) környezet szükséges (KomLóssy 1970; SZANTNER et al. 1986; ZARASVANDI et al. 2012). Ilyen körülmények lehetővé teszik az Al (valamint a Fe és a Ti) elkülönülését a Si-tól, azaz a mállás során létrejött agyagásványok Si-tartalmának kilúgzását, és így az alumínium-hidroxid és -oxihidroxidok feldúsulását ooidos és pizoidos struktúrákban.



1. ábra. Dunántúli bauxitlelőhelyek

Fúrás	Mélységköz	ΣRFY (mg/kg)
CN-435	54,7–55,7	11856
CN-559	115,8–116,8	10268
IK–179	6,0–7,0	9384
IK–179	14,0–15,0	8483
IK-42	13,0–14,0	8328
IK-574	82,5–83,5	6654
IK-679	97,8–98,8	6484
CN-833	95,8–96,8	6357
NB-40	127,8–128,4	5388
NB-22	37,4–38,4	5380
IK-324	92,2–93,2	5378
CK–138	52,7–53,7	5341

1. táblázat. Az ALUTERV FKI által végzett elemzések legnagyobb ∑RFY-tartalmú magyarországi bauxitminták lelőhelyei (STEFÁNIAY 1981)

A bauxitok kialakulásához jelentősen hozzájárul még a domborzat, a területet jellemző törések mennyisége, a forráskőzet Al-tartalma, a bauxitosodást követő folyamatok kémiai összetételt befolyásoló hatása és a talajvíz folyamatos áramlása (Szantner et al. 1986).

# 2.2. Karsztbauxit, lateritbauxit, elsődleges és áthalmozott kifejlődések

A bauxitok két csoportra oszthatók. A fekü alapján megkülönböztetünk:

- karsztbauxitokat, amelyek feküje karsztosodott karbonátos üledékes kőzet, és
- lateritbauxitokat, amelyek feküje alumoszilikátos kőzet (Bárdossy 1977, 1982).

Ezek mellett a szakirodalom még elkülöníti az alárendelt fontosságú tikhvin-típusú bauxitot, amely alumoszilikátos kőzet erodált felszínén felhalmozódó, detritális bauxittelep (Bárdossy 1982; Bárdossy & Aleva 1990).

A karsztbauxitoknak számos altípusa létezik morfológiai, összetételi, geográfiai, tektonikai kritériumok alapján (BARDOSSY 1982; COMBES 1990; COMBES et al. 1993). Ezek közül az egyik legjobban tanulmányozott 'fajta' a mediterrán-típusú karsztbauxit, ami a Neotethysövezet európai és adriai mezozoikumi self karbonátjain (Spanyolországtól Törökországig) fejlődött ki, főleg a kréta időszakban (BARDOSSY 1977; MAMELI et al. 2007). Az eddigi kutatási eredmények a karsztbauxitok potenciális forráskőzetének tág tartományát jelzik, amelyek között karbonátos kőzetek (MacLean et al. 1997) mellett vulkáni hamu (MoreLLI et al. 2000), eolikus üledék (BRIMHALL et al. 1988; Pye 1988) és mafikus kőzetek (CALAGARI & ABEDINI 2007; MAMELI et al. 2007) fordulnak elő a leggyakrabban.

A karsztbauxitok keletkezéséhez a forráskőzet és a megfelelő éghajlat mellett a karsztos térszín és a karsztos töbrökben felhalmozódó és ott bauxitosodó anyag szállítási feltételei is szükségesek (BARDOSSY 1977). A karsztterületek mállása során a vízben nem oldódó alkotó ásványok (pl. agyagásványok, kvarc) felhalmozódása alakítja ki a finom szemcseméretű ún. "terra rossa"-t, amelynek további kilúgzásából bauxitos agyag, majd az agyagásványok kovasav-tartalmának további csökkenésével bauxit keletkezhet. A leülepedés után a karszttöbröket átjáró savas oldatok hatására a töbrökön belül is változhat a bauxit kémiai összetétele (SZANTNER et al. 1986). A magyarországi bauxitok kizárólag karsztbauxitok.

A lateritbauxitok közvetlen kapcsolatban vannak a fekü forráskőzettel BARDOSSY & ALE-VA (1990), HORBE & COSTA (1999) és MUTAKYAHWA et al. (2003) szerint. Bauxit szinte bármilyen kőzetből kifejlődhet, de a lateritbauxitok legkedvezőbb anyakőzete bázisos vulkáni kőzet, amely lehetővé teszi a nagy Al- és Fe-tartalmú bauxit kialakulását. Az ismert telepek (Dekkán-fennsík, Columbia-folyó vidéke, Karib-tenger környezete) képződése főleg a kainozoikumban történt.



2. ábra. Bauxitásványok stabilitási tartományai a pH és Eh függvényében (KOMLÓSSY 1970 után módosítva ZARASVANDI et al. 2012).

# 2.3. Fő és járulékos ásványi összetevők

A bauxitok modális összetétele lelőhelyenként, sőt gyakran még egy lelőhelyen belül is változik. Fő ásványos elegyrészeit Al-hidroxidok és Al-oxihidroxidok, agyagásványok, valamint oldhatatlan Fe- (és Ti-) ásványi fázisok (BÁRDOSSY 1977) alkotják. Az Al- és Fe-ásványok előfordulását képződésük fizikokémiai körülményei határozzák meg. Amint azt a KOMLÓSSY (1970)-féle Eh–pH diagram (*2. ábra*) mutatja, a diaszpor és a kísérő chamosit a legnagyobb (~9) pH-n és inkább reduktív viszonyok között stabil, míg a gibbsit a goethittel együtt kisebb, 5–7 pH-n és oxidatív feltételek mellett stabilis. A böhmit – hematittal – a köztes Eh–pH mezőt foglalja el.

#### Szabó Csaba et al.

A karsztbauxitokban a gibbsit és böhmit együtt alkotja a kainozoikumi bauxit-előfordulások Al-domináns fázisát, míg a mezozoikumi és paleozoikumi telepekben böhmit az uralkodó bauxit ásvány. A diaszpor csak egyes bauxittelepekben fordul elő meghatározó mennyiségben. Így a bauxittelepeket meghatátorozó Al-ásványa a böhmit, gibbsit és esetenként a diaszpor. A telepek leggyakoribb kísérő ásványai a hematit, goethit, kaolinit, anatáz, rutil és kvarc (BARDOSSY 1977).

# 2.4. RFY-tartalmú ásványok megjelenési formái a bauxitokban

A RFY elemeket hordozó ásványok háromféle módon lehetnek jelen: 1) önálló ásványban (pl. a könnyű RFF elemeket tartalmazó monacit, apatit, bastnasit, allanit és a nehéz RFF+Y elemeket tartalmazó xenotim), 2) nyomelemként helyettesítéssel bizonyos ásványokban (pl. járulékos kőzetalkotó szilikátok), végül 3) a bauxitosodás eredményeként szabad ionokként, amelyek ad- vagy abszorbeálódnak az arra alkalmas szilárd és gél fázison (YANG et al. 2004; KANAZAWA & KAMITANI 2006; KARADAG et al. 2009). A kémiai mállás során – savas pH-n – a könnyű RFF elemek mobilizálódnak elsősorban a primer ásványokból (pl. a szilikátokból) és ionos formában megkötődnek minden szilárd és gél fázison (pl. agyagásványon, amorf-Al- és Fe-szemcsén), ami a rendszerben jelen van (Mordberg 1993). Ugyanakkor a kevésbé mobilisan viselkedő nehéz RFF+Y elemeket egyes autigén nehézásványok (pl. rutil, anatáz, titanit) "begyűjtik". A folyamatot RFY elemek kémiai mállás során bekövetkező frakcionációjaként lehet felfogni (MacLean et al. 1997). Ha azonban a pH neutrálisra vagy lúgosra vált, akkor

Ásványosztály	Név	Összetétel			
	Bastnasit-(Ce)	(Ce,La)F(CO <sub>3</sub> )			
V. Karbonátok	Bastnasit-(La)	(La,Ce)F(CO <sub>3</sub> )			
	Szinchizit-(Ce)	Ca(Ce,La)F(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			
	Szinchizit-(Nd)	Ca(Nd,La)F(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			
	Parisit-(Ce)	Ca(Ce,La) <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (CO3) <sub>3</sub>			
	Parisit-(Nd)	Ca(Nd,Ce,La) <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (CO3) <sub>4</sub>			
	Röntgenit-(Ce)	Ca <sub>2</sub> Ce <sub>3</sub> F <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>			
	Monacit-(Ce)	(Ce,La,Nd,Th)PO₄			
VIII. FOSZTATOK	Xenotim-(Y)	YPO₄			
IX Szilikátok	Cirkon	ZrSiO₄			

2. táblázat. A karsztbauxitok RFY-ásványai (Bárdossy 1977)

a könnyű RFF elemek mobilizációja lecsökken és ezért inkább a képződő apatitban és egyéb autigén foszfátásványban (xenotim, monacit) halmozódnak fel (BRAUN et al. 1990; MACLEAN et al. 1997; KARADAG et al. 2009). Ha a pH erősen lúgos, akkor a könnyű RFF elemek karbonátban (pl. bastnasit) stabilizálódnak. A fentieknek megfelelően a legerősebben mállott produktumokban a könnyű RFF elemek dúsulnak leginkább. Ezeknek a zónáknak a legkülső részén a Ce feloxidálódhat és cerianitként (CeO<sub>2</sub>) kiválhat, miközben a többi RFY oldódik és eltávozik a rendszerből (KARADAG et al. 2009; HANILCI 2013). A bauxitok RFY-ásványait a *2. táblázat* mutatja.

# 3. Bauxitok kémiai összetétele, fő- és gyakoribb nyomelemei

# 3.1. Főelemek

A bauxit fő kémiai alkotói az Al, Fe, Si, Ti. A Ca, Mg és P többnyire tizedszázaléknyi mennyiségben vannak jelen. A nyomelemek közül jelentős dúsulást mutathat a Ga, Cr, Ni, Co, Nb, Ta, U, Th, RFF, Y, Zr, Hf, valamint a V, Be, Mo, Mn, Zn és Cu (MordBerg 1993). Míg a karsztbauxitok és lateritbauxitok fő- és mikroelem-összetétele közel azonos, a nyomelem-összetételükben jelentős különbségek is lehetnek.

A főelemek közül a legfontosabb az alumínium. Az Al a bauxitosodás során, – oxigéngazdag vizes oldatban 4–9 pH mellett – az agyagásványok szilikátrácsából kilép és Al-hidroxid gélként lesz jelen a rendszerben, amiből a diagenezis során a korábban említett bauxitásványok képződnek (BARDOSSY 1977). A keletkezési viszonyoktól függően az  $Al_2O_3$  koncentráció tág határok között változhat (30–60 m/m %). A vas a bauxitokban goethitként és hematitként fordul elő, főleg a Fe-Mg-szilikátok mállásából származik. A bomláskor kialakuló ferri-hidroxid gél az Al-hidroxid géllel együtt mozog a rendszerben, így a bauxitban a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mennyisége szintén széles intervallumban mozoghat.

A szilícium az alumíniummal együtt savanyú (pH 4–6) környezetben kaolinitet alkot. A bauxitosodási folyamat előrehaladtával az agyagásványok mállása során képződő kovasav eltávozik a rendszerből (Bárdossy 1977), így a bauxitokban a SiO<sub>2</sub>-koncentráció erősen változó értéket mutat. A timföldgyártási technológia által elfogadható minőségű bauxitokban az SiO<sub>2</sub>-koncentráció az 5–15 m/m %-ot nem haladhatja meg. A titán koncentrációja erős korrelációt mutat az alumíniuméval, ami a bauxitosodási folyamatban mutatott hasonlóan nagyfokú immobilitással függ össze, a TiO<sub>2</sub> mennyisége általában 1 m/m %-nál nagyobb, ritkán akár 5 m/m %-ot meghaladó koncentrációban is megjelenik. A bauxit érc kémiai összetételének egy genetikai jellemzője az átalakulás átlagos kémiai indexe, a CIA (=chemical index of alteration (NESBITT & YOUNG 1982), amelyet az  $[Al_2O_3/(Al_2O_3+CaO^* +Na_2O+K_2O)]$  x100 arány fejez ki (CaO\* a kőzet szilikát ásványaiban megjelenő CaO-tartalmat jelenti). Az index a felsőkéregben leggyakrabban előforduló reaktív ásvány – a földpát – kémiai mállásának mértékét adja meg. A bauxitok CIA értéke általában 80 %-nál nagyobb (L1 et al. 2013).

A bauxit ipari minősége az ún. (kova)modulussal jellemezhető, ami az  $Al_2O_3/SiO_2$  m/m %-os hányadosa. Ha ez az arány 10 feletti, a bauxit kiváló minőségű, míg 2,6 modulus érték alatt a kőzet már nem nevezhető bauxitnak. A nagy Si-tartalom ugyanis a timföldgyártás költségeit jelentősen növeli. Az alumínium előállítása annál gazdaságosabb, minél tisztább, minél nagyobb Al-tartalmú bauxitot használnak, ami a modulussal jól jellemezhető. Általában igaz, hogy 40–45 m/m %  $Al_2O_3$ -tartalom mellett a bauxit már olyan kevés  $SiO_2$ -t tartalmaz, hogy alkalmas a timföld előállítására. A magyarországi kitermelt és felhasznált bauxitokra számolt átlagos modulus 7–10 közötti.

# 3.2. Nyomelemek

A bauxitokban előforduló nyomelemek közül elsősorban a Ga, Sc, RFY, továbbá az ún. nagy térerejű (High Field Strength - HFS) elemek (U, Th, Nb, Ta) komoly gazdasági jelentőséggel bírhatnak. E felismeréshez jelentős a magyar kutatók hozzájárulása (BARDOSSY et al. 1975; BÁRDOSSY 1977; MAKSIMOVIC & PANTÓ 1991). Más nyomelemekről (pl. Cr. Ni, Pb. Zn, Cu, Sn, Ag, Bi, Sr, Zr, Hf, V, Mo) némi rendszertelenséggel számos tanulmány közölt koncentráció-értékeket azzal a céllal, hogy a geokémiai adatokat felhasználja a bauxitok potenciális forráskőzetének kiderítésére és az ércképző folyamatok jellemzésére (pl. VALETON 1972; Komlóssy 1978; Mindszenty 1979; Bárdossy 1982; D'Argenio & Mindszenty 1995; Mordberg 2001). Több geokémiai diagram, - Ni-Cr (Schroll & Sauer 1968), Ga-Zr-Cr (OZLÜ 1983), Eu-anomália-TiO,/Al,O, és Eu-anomália-Ti/Cr (Mongelli 1997; MAMELI et al. 2007) –, különböző immobilis elemek arányai (MacLean & Kranidiotis 1987; MacLean & BARRETT, 1993; KURTZ et al. 2000; CALAGARI & ABEDINI 2007; LIU et al. 2012) és nyomelemek akkumulációs koefficiense (R) (Özlü 1983) épült be a szakmai köztudatba az elmúlt évtizedekben. A bauxitok geokémiai jellege elősegíti genetikájuk tisztázását és a lehetséges anvakőzet(ek) azonosítását (LIU et al. 2010; MESHRAM & RANDIVE 2010; WANG et al. 2010; ZARASVANDI et al. 2012; Li et al. 2013; Wei et al. 2013). A fenti célkitűzések megvalósításához a mikromineralógiai vizsgálatok további hasznos információt szolgáltatnak (Kiss 1955; SUSNJARA & SCAVNICAR 1978; DUNKL 1992; D'ARGENIO & MINDSZENTY 1995).

#### Ritkaföldfémek dunántúli bauxitjainkban

A bauxitos irodalomban legrégebb óta sikeresen alkalmazott nyomelem geokémiai eszköz a potenciális anyakőzet meghatározására az OzLU (1983) által ajánlott Ga-Zr-Cr háromszög-diagram és az ún. nyomelem akkumulációs diagram. Mindkét grafikon használhatósága abban rejlik, hogy tartalmazzák a mediterrán provincia 13, - francia, horvát, bosznia-hercegovinai, koszovói, bulgáriai és görög, továbbá Gánt-Halimba és Királverdő – jól ismert karsztbauxit telepeinek az adatait. Ezek a pontok a kémiailag jelentősen különböző ultrabázisos, bázisos, neutrális és savanyú kőzetek, – mint potenciális források – adott geokémiai mezejébe esnek, sejtetve az anyakőzet milyenségét. Ebben az összefüggésben Gántról, Halimbáról és az erdélyi Királyerdőről származó bauxitminták neutrális kemizmusú anyakőzetre utalnak. Szintén a bauxit forrásrégiójának meghatározására tett kísérletet MAMELI et al. (2007) a TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vs. Eu/Eu\* és a Ti/Cr vs. Eu/Eu\* kettős diagram bevezetésével. A diagram alapja az a tény, hogy a bauxitosodási folyamat során a titán, az alumínium és króm immobilis, így arányuk a mállás folyamán nem, vagy nehezen változik. További erős feltételezés, hogy a kőzetek Euanomáliája, – amit az Eu/Eu\* hányados fejez ki – a kémiai mállás során alig változik, azaz az Eu-anomália átöröklődik a forráskőzetből a bauxitba. MAMELI et al. (2007) megfontolása különösen olyan területeken alkalmazható sikeresen, ahol a regionális geológia jól ismert és a litológiai formációkról megfelelő geokémiai adatok állnak rendelkezésre.

Mordberg (1993) úttörőként kísérletet tett a bauxitásványok, valamint a különböző földtani korokban keletkezett bauxitok nyomelem jellemvonásainak bemutatására, felhasználva a Föld 140 bauxittelepének a kémiai adatait. Eszerint megállapítható, hogy a gibbsit jelentős Ga-, Zr- és Cr-ot, míg a böhmit és a diaszpor több Pb-t, Cu-t és Y-t képes akkumulálni. Az első elemcsoport a bauxitosodás során immobilis, míg a másik inkább mobilis elemnek tekinthető. A bauxitok Zr- és Mo-tartalma azonban ellentétesen változik a geológiai kor függvényében: a Zr-koncentráció csökken a korral, míg a Mo koncentrációja növekszik. Továbbá a kainozoikumi bauxitok, – amelyekben főleg gibbsit és böhmit van – Cr-, Cu- és V-tartalma nagyobb, mint az idősebb bauxitoké, amelyek mindhárom bauxitásványt tartalmazzák. A bauxitok sziderofil (pl. Cr) és litofil (pl. Zr) elem tartalmát Al/Fe arányuk kontrollálja, ezt pedig a geológiai felépítés és a környezeti feltételek szabályozzák (Mordberg 1993).

## 4. Mintavétel, elvégzett vizsgálatok

# 4.1. Mintagyűjtés, mintapreparálás

Kutatásunkhoz a mintavételeket a Magyar Alumínium Termelő és Kereskedelmi Zrt. (MAL Zrt.) egykori és jelenleg is aktív geológusai (Pataki Attila, Varga Gusztáv) segítségével a még

	Szabó	Csaba	et	al.
--	-------	-------	----	-----

Mintaszám	Lelőhely
166	Nyírád - Gábor
181	Nyírád - Gábor készlettér
168	Bakonyoszlop XI - lencse
169	Bakonyoszlop XI - lencse
171	Gánt - Bagolyhegy
172	Gánt - Bagolyhegy
174	Posusje - Bosznia-Hercegovina
175	Niksic - Montenegro
177	Halimba - felszín alatti
178	Halimba - felszín alatti
179	Halimba - felszín alatti
180	Halimba - külfejtés

3.1. táblázat. A vizsgált bauxitminták mintaszáma és származási helye

elérhető és nyitott bányabeli előfordulásokon Horváth Réka, Gerges Anita, Tóth Szabolcs, és ifj. Kasó Attila végezte. A bauxitminták közül 10 minta származott Magyarországról (valamint 1–1 minta Montenegróból és Bosznia-Hercegovinából). A hazai lelőhelyek feltárásaiból – valamint a két külföldi előfordulás esetében a MAL Zrt-hoz importált és deponált, feldol-

Mintaszám	Lelőhely	Szemcseméret	Megoszlás
166/3	Nyirád	nyers minta	_
166/1/1	Nyirád	> 1 mm	1,1%
166/1/2	Nyirád	1000 – 500 µm	1,5%
166/1/3	Nyirád	500 – 212 µm	11,1%
166/1/4	Nyirád	212 – 125 µm	5,4%
166/1/5	Nyirád	125 – 63 µm	7,7%
166/1/6	Nyirád	63 – 45 µm	4,0%
166/1/7	Nyirád	< 45 µm	69,2%
177/3	Halimba	nyers minta	_
177/1/1	Halimba	> 1 mm	41,5%
177/1/2	Halimba	1000 – 500 µm	6,9%
177/1/3	Halimba	500 – 212 µm	6,7%
177/1/4	Halimba	212 – 125 µm	4,3%
177/1/5	Halimba	125 – 63 µm	4,5%
177/1/6	Halimba	63 – 45 µm	2,4%
177/1/7	Halimba	< 45 µm	33,8%

3.2. táblázat. A vizsgált bauxitminták származási helye, a nedves szitálással előállított szemcseméret frakciók, illetve azok számozása

gozásra váró bauxitból – 20–20 kg-os mintát vettünk, a tervezett eljárástechnikai vizsgálatok anyagigényére is tekintettel (*3.1. táblázat*).

A vizsgált mintákat feleztük, az egyik mintafelet dokumentációként tároltuk. A másik mintafelet 2 mm alá daráltunk, amiből mintahomogenizálás után 250 g-ot porítottunk 75 mikrométer alá. Ezen reprezentatív porból különítettük el a kémiai és fázisanalitikai vizsgálatokhoz szükséges anyagmennyiségeket, amelyeket szükség esetén tovább porítottunk.

A mintákon további szemcsefrakciók szerinti elválasztást is végeztünk annak érdekében, hogy a mikroelem- és nyomelem eloszlások dúsíthatóságáról és kinyerhetőségéről információt szerezzünk. Az eredeti nyers mintákból 0,5 kg-ot kivéve, azokat öthetes áztatás-fellazítás után nedvesen szitáltuk. Az alkalmazott sziták: 1 mm, 500  $\mu$ m, 212  $\mu$ m, 125  $\mu$ m, 63  $\mu$ m és 45  $\mu$ m nyílásúak voltak. A nedves szitálás után az egyes frakciók a minta főszáma mellé rendre az /1/1 (1mm-től nagyobb), /1/2 (500–1000  $\mu$ m), /1/3 (212–500  $\mu$ m), /1/4 (125–212  $\mu$ m), /1/5 (63–125  $\mu$ m), /1/6 (45–63  $\mu$ m), /1/7 (45  $\mu$ m alatt) jelöléseket kapták (*3.2. táblázat*).

#### 4.2. Asványtani és kémiai vizsgálatok

A minták ásványtani, fázisanalitikai és bizonyos kémiai vizsgálatát a Miskolci Egyetem Ásványtani-Földtani Intézetében energiadiszperzív detektorral felszerelt pásztázó-elektronmikroszkóppal (SEM-EDX, JEOL JXA-8600 Superprobe), és röntgen pordiffraktométerrel (XRD, Bruker D8 Advance) berendezésekkel végeztük. A teljeskőzet minták további kémiai elemzése a Magyar Földtani és Geofizikai Intézet laboratóriumában Li-metaborátos feltárás után induktív csatolású plazmagerjesztéses-atomemissziós spektrométerrel és -tömegspektrométerrel (ICP-AES, Jobin Yvon Ultima-2C és ICP-MS, Perkin Elmer Elan DRC-II) történt.

A további kőzettani vizsgálatokhoz a kémiai összetétel és a kőzetszöveti jellemzők alapján részletes kőzettani vizsgálatra a nyirádi és a halimbai lelőhelyek bauxit mintáit választottuk ki. A fő fázisok meghatározása XRD alapján történt, míg a RFY-tartalmú fázisok azonosítására SEM-EDX vizsgálatokat végeztünk.

# 5. Eredmények

# 5.1. Asványfázisok

A röntgendiffrakciós vizsgálatok során azonosított ásványokat az 4. táblázat tartalmazza.

A szemcseméret szerinti frakciókra való bontás után, XRD vizsgálatok révén, az egyes frakciókban esetlegesen dúsuló fázisokat figyeltünk meg. A nyirádi bauxitból előállított frakciók nem mutattak jelentős változást sem a 166/3-as nyers mintához képest, sem a frakciók közötti ásványos összetételbeli vagy jelentős mennyiségbeli különbséget tekintve.

Mintaszám	Lelőhely	Böhmit	Hematit	Kaolinit	Anatáz	Rutil	Cirkon	Lepidokrokit
166/3	Nyírád - Gábor	XXX	XX	x	х	x	-	ny
166/1/1	Nyírád - Gábor	XXX	XX	x	x	x	-	ny
166/1/2	Nyírád - Gábor	XXX	xx	x	х	x	_	ny
166/1/3	Nyírád - Gábor	XXX	xx	x	х	x	_	ny
166/1/4	Nyírád - Gábor	XXX	XX	x	x	x	_	ny
166/1/5	Nyírád - Gábor	XXX	xx	x	х	x	-	ny
166/1/6	Nyírád - Gábor	XXX	xx	x	х	x	-	ny
166/1/7	Nyírád - Gábor	XXX	XX	x	x	x	_	ny
177/3	Halimba - felszín alatti	XXX	xx	х	х	x		ny
177/1/1	Halimba - felszín alatti	XXX	XX	-	х	x	ny	ny
177/1/2	Halimba - felszín alatti	xxx	xx	-	x	x	ny	ny
177/1/3	Halimba - felszín alatti	XXX	XX	-	x	x		ny
177/1/4	Halimba - felszín alatti	XXX	XX	-	x	x		ny
177/1/5	Halimba - felszín alatti	XXX	xx	-	x	x		ny
177/1/6	Halimba - felszín alatti	XXX	xx	x	x	x		ny
177/1/7	Halimba - felszín alatti	XXX	xx	x	x	x	-	ny

144

4. táblázat. A vizsgált bauxitmintákban röntgen-pordiffrakciós elemzéssel azonosított ásványfázisok és azok relatív gyakorisága (Jelmagyarázat: xxx - sok, xx - közepes, x - kevés, ny - nyomokban)


 ábra. A teljes minta ooidjában azonosított monacit (lekerekített), cirkon (megnyúlt) és Fe-oxid szemcsék (BSE kép) (halimbai bauxit, 177/3 minta)



4. ábra. A teljes minta ooidjában azonosított xenomorf xenotim-szemcse (BSE kép) (halimbai bauxit, 177/3 minta)





6. ábra. Xenotim-szemcse EDX spektruma (halimbai bauxit, 177/3 minta)

A halimbai minták esetén a nyers, 177/3-as minta összetételéhez képest az 177/1/1 és 177/1/2 mintákban kis mennyiségű cirkont azonosítottunk, ugyanakkor a kaolinit csak a 177/1/6 és a 177/1/7 mintákban jelent meg. A kaolinit dúsúlásával egyidejűleg ezekben változatlan a böhmit mennyisége. A teljes bauxitminták elektronmikroszkópos vizsgálata számottevő rit-kaföldfém-tartalmú ásványt csak a halimbai bauxit mintában mutatott, ezért a nedves szitálással nyert szemcsefrakciók közül a halimbai mintából nyert frakciókat vizsgáltuk tovább részletesen. A nyirádi mintákból csak a közepes és az igen kis szemcsefrakciókat elemeztük (166/1/4 és 166/1/7-es minták), mivel a halimbai mintákon azt tapasztaltuk, hogy a nagy szemcseméret frakciók és a teljes minta között nem mutatkozott jelentős különbség.

A halimbai minták esetében a SEM megfigyelések változatos összetételt tártak fel. A vizsgált minták szövete jellegzetesen ooidos és pizoidos. A gömbhéjas szerkezetekben általában a külső zónák Fe-tartalma nagyobb, mint a belső részeké. Ezekben többféle, terrigén ásványszemcsét sikerült azonosítani, mint például cirkont, monacitot, xenotimot, helyenként Fe-oxidot (*3. és 4. ábra*), anatázt és rutilt. Megfigyeléseink szerint a monacit gyakoribb, mint a xenotim. A monacit, xenotim és cirkon szemcsék megjelennek egyrészt az alapanyagban, másrészt az ooidok vagy pizoidok anyagában. A szemcsék mérete 5–10 µm körüli, alakjuk változó a szögletes megnyúlttól a lekerekített szemcséig. Többféle, eltérő ritkaföldfém-tartalmú monacitot és legalább ilyen változatos RFF-tartalommal bíró xenotim szemcsét sikerült azonosítani. A monacit, xenotim és cirkon szemcsék összetétele nem függ a mérettől és az előfordulástól. A monacitban a könnyű RFF-ek (*5. ábra*) jelentek meg, míg a xenotimban a nehéz RFF-ek dúsultak (*6. ábra*). A cirkon összetételében a megszokott Hf elemhelyettesítés volt kimutatható. Megemlítendő, hogy a cirkon mellett Zr-oxid szemcséket is észleltünk a mintában, ennek egyetlen eddig ismert ásványa a baddeleyit, amely alkáli és bázisos kőzetekben ritkán előforduló járulékos elegyrész.

SEM-vizsgálataink során a nyirádi minták változást alig mutató BSE-képein az alapanyagban azonosítható szemcseként cirkon jelenik meg, helyenként Fe-oxid, alaktalan formában és ritkán gömbös-vesés, rostos szerkezettel. Önálló RFY-tartalmú ásványfázisokat alig találtunk a mintákban. Ide sorolható az igen kis mennyiségű, 2–3 µm-es monacit.

# 5.2. Főelemek

A ICP-AES vizsgálatok során kapott eredményeket az 5.1. táblázat tartalmazza.

A magyarországi (Nyirád, Bakonyoszlop, Gánt, Halimba) bauxitok tanulmányozott mintái 38–52 m/m %  $Al_2O_3$ -t tartalmaztak. A mintákban 13–28 m/m %  $Fe_2O_3$ -t mutattak ki, ami megfelel a mediterrán provincia (olaszországi, montenegrói, törökországi) bauxitok  $Fe_2O_3$ -t tartalmának (Mongelli 1997; KARADAG et al. 2005; MAMELI et al. 2007; HANILCI 2013).

Li-metab	orátos feltárás, ICP-AES m/m %	sin				Mno		Mao	Nac	KO		6		6-0	4	1.0
Mintaszám	Lelőhely	3102		AI <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			UaU	MgO	Na <sub>2</sub> O	1020	F2U5	3	БаО	310	-=20	
166/3	Nyírád - Gábor	4,25	2,69	55,4	20,0	0,139	0,37	<0,15	0,19	0,20	<0,15	0,33	0,006	0,022	0,35	12,
181/3	Nyírád - Gábor készlettér	12,3	2,25	48,8	19,4	0,087	0,23	<0,15	0,08	<0,2	<0,15	0,10	<0,005	0,016	0,42	12,
168/3	Bakonyoszlop XI - lencse	0,81	2,13	43,2	28,5	0,327	0,91	0,42	<0,03	<0,2	0,179	0,07	<0,005	0,018	0,43	21
169/3	Bakonyoszlop XI - lencse	6,38	2,22	41,8	17,8	0,153	1,35	0,60	<0,03	<0,2	<0,15	6,72	0,006	0,017	1,16	24
171/3	Gánt - Bagolyhegy	8,29	2,09	47,3	22,1	0,068	0,20	0,55	<0,03	<0,2	0,306	0,03	<0,005	0,036	1,05	15
172/3	Gánt - Bagolyhegy	14,4	2,02	47,9	13,5	0,045	0,27	0,47	<0,03	<0,2	0,284	<0,06	0,007	0,065	0,90	14
174/3	Posusje - Bosznia-Hercegovina	1,16	3,31	55,0	23,6	0,134	0,62	<0,15	<0,03	0,22	<0,15	0,08	<0,005	0,012	0,36	12
175/3	Niksic - Montenegro	3,48	2,75	56,4	19,8	0,123	0,39	0,21	<0,03	<0,2	<0,15	<0,06	0,006	0,010	0,39	12
177/3	Halimba - felszín alatti	1,82	2,79	57,7	22,8	0,115	0,14	<0,15	<0,03	<0,2	0,191	<0,06	<0,005	0,034	0,45	12
178/3	Halimba - felszín alatti	3,98	2,73	52,1	22,6	0,249	0,56	0,21	<0,03	<0,2	0,270	<0,06	0,008	0,042	0,47	12
179/3	Halimba - felszín alatti	3,86	2,56	52,8	21,5	0,197	0,80	0,33	<0,03	<0,2	0,267	0,08	0,004	0,057	0,51	12
180/3	Halimba - külfejtés	4,85	2,56	54,6	19,8	0,070	0,15	<0,15	<0,03	<0,2	<0,15	<0,06	<0,005	0,012	0,28	12

5.1. táblázat. A vizsgált bauxitminták ICP-AES elemzéssel meghatározott főelem-összetétele

Szabó Csaba et al.





 ábra. Magyarországi és külföldi (szakirodalomból származó) bauxitok eloszlása Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> háromszög diagramban (ALEVA 1994 után módosítva).

Az elemzett hazai minták max. 15 m/m % SiO<sub>2</sub>-t tartalmaznak, míg a TiO<sub>2</sub>-tartalom 2–3 m/m % körüli (*5.1. táblázat*). A vizsgált bauxitok nagy többsége ferrites bauxit, kivéve a gánti mintákat és az egyik nyirádit, amelyek a "tiszta" bauxit mezőben foglalnak helyet az ALEVA (1994)-féle Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> (*7. ábra*) osztályozási diagramban.

Li-metab	orátos feltárás, ICP-AES mg/kg		0	0	NI:		7	
Mintaszám	Lelőhely		Cr	Cu		v	20	
166/3	Nyírád - Gábor	24,6	305	71,2	119	598	182	
181/3	Nyírád - Gábor készlettér	22,0	303	36,0	125	561	120	
168/3	Bakonyoszlop XI - lencse	34,9	343	62,6	139	494	125	
169/3	Bakonyoszlop XI - lencse	24,4	221	23,4	70,1	436	151	
171/3	Gánt - Bagolyhegy	32,0	343	51,4	164	674	260	
172/3	Gánt - Bagolyhegy	21,9	236	42,7	123	341	222	
174/3	Posusje - Bosznia-Hercegovina	43,2	687	37,1	200	499	208	
175/3	Niksic - Montenegro	32,0	312	36,9	100	298	294	
177/3	Halimba - felszín alatti	34,7	313	17,9	197	770	64,1	
178/3	Halimba - felszín alatti	48,2	289	32,5	164	601	54,3	
179/3	Halimba - felszín alatti	37,9	255	36,3	214	600	81,2	
180/3	Halimba - külfejtés	21,3	324	20,8	113	612	92,7	

5.2. táblázat. A vizsgált bauxitminták ICP-AES elemzéssel meghatározott nyomelem-összetétele

Li-metal	borátos feltárás, ICP-MS mg/kg	De	0		Δ.	Dh	7.	NIL	Ma	<b>A</b>		0	0 h	
Mintaszám	Lelőhely		Ga	Ge	AS	RD	Zr			Ag	Ca	Sn	50	re
166/3	Nyírád - Gábor	9,34	48,5	<0,25	66,9	1,46	547	51,4	21,5	0,14	0,24	13,5	2,43	<0,1
181/3	Nyírád - Gábor készlettér	5,15	45,0	0,59	36,2	4,81	269	33,0	13,4	<0,1	0,13	9,25	2,37	<0,1
168/3	Bakonyoszlop XI - lencse	4,42	45,4	0,42	36,7	0,64	274	25,4	6,40	<0,1	0,21	8,80	1,07	<0,1
169/3	Bakonyoszlop XI - lencse	6,42	41,9	0,58	30,4	8,67	69,9	7,07	8,01	<0,1	0,25	8,40	0,61	<0,1
171/3	Gánt - Bagolyhegy	9,88	40,7	0,72	23,4	3,08	82,9	13,0	5,84	<0,1	0,29	36,3	0,62	<0,1
172/3	Gánt - Bagolyhegy	7,64	39,9	0,80	14,3	4,87	84,1	18,9	5,29	<0,1	0,26	10,4	0,78	<0,1
174/3	Posusje - Bosznia-Hercegovina	6,84	46,1	<0,25	42,0	0,81	462	62,1	7,78	<0,1	0,16	11,7	1,84	<0,1
175/3	Niksic - Montenegro	5,65	49,3	0,55	21,2	9,03	381	39,4	2,32	<0,1	0,36	11,8	0,71	<0,1
177/3	Halimba - felszín alatti	8,78	55,0	1,18	70,8	1,68	305	34,0	9,96	<0,1	<0,1	9,30	2,22	<0,1
178/3	Halimba - felszín alatti	7,22	45,4	0,39	41,7	1,57	278	30,6	9,27	<0,1	<0,1	9,54	1,60	<0,1
179/3	Halimba - felszín alatti	9,23	49,5	0,75	43,1	3,57	224	28,0	9,23	<0,1	<0,1	9,02	1,80	<0,1
180/3	Halimba - külfejtés	5,27	46,8	0,33	31,2	0,58	341	37,9	14,0	<0,1	0,12	9,16	2,42	<0,1

5.3. táblázat. A vizsgált bauxitminták ICP-MS elemzéssel meghatározott nyomelem-összetétele

Szabó Usaba et al.



 8. ábra. Magyarországi és külföldi (szakirodalomból származó) bauxitok
Ni-Cr-koncentráció diagramja a potenciális forráskőzetek összetételének (★) tükrében (Schroll & Sauer 1968 után módosítva).



9. ábra. Magyarországi és külföldi (szakirodalomból származó) bauxitok eloszlása a Ga–Zr–Cr háromszög diagramban (ÖzLÜ 1983 után módosítva).

#### 5.3. Nyomelemek

A tanulmányozott hazai bauxitok nyomelemei közül (*lásd 5.2, 5.3, 5.4. táblázatban*) jelen munkában a forráskőzetre utaló kompatibilis Ni, Cr, a vizes közegben karakterisztikusan immobilis HFS (Zr, Hf, Nb, Ta, Th és Ga) elemek, továbbá a bauxitosodás során változó (mobilis-immobilis) tulajdonságot mutató RFY elemek eloszlását tanulmányoztuk.

A vizsgált magyar bauxitok Ni-tartalma 70–210 ppm, Cr-tartalma 220–340 ppm között változik. Ilyen koncentrációk mafikus kemizmusú forráskőzetekre jellemzők. Az összehasonlító adatokhoz képest ezek a mennyiségek Ni esetében közepes-nagy, Cr esetében pedig kicsi értéknek tekinthetők. Alkalmazva a SCHOLL & SAUER (1968)-féle Ni–Cr grafikont (8. *ábra*),



10. ábra. Magyarországi (Nyirád, Bakonyoszlop, Gánt, Halimba) és szakirodalomból (MAMELI et al. 2007; LIU et al. 2010; MESHRAM & RANDIVE 2010; ZARASVANDI et al. 2012; HALICI 2013; WEI et al. 2013) származó bauxitok Zr–Hf (a) és Nb–Ta (b) koncentráció diagramjai. A különböző színű egyenes vonalak az egyes területek mállási trendjét jelölik.

ami a különböző típusú bauxitokat különíti el a potenciális forráskőzetek függvényében, a vizsgált magyarországi bauxitok, – az egyik bakonyoszlopi minta kivételével – a karsztbauxit mezőben jelennek meg a 'bazalt' (mint lehetséges bázisos kemizmusú anyakőzet) közelében.

A bauxitok potenciális anyakőzetének definiálására az ÖzLÜ (1983) által ajánlott Ga– Zr–Cr diagramban (*9. ábra*) a tanulmányozott bauxitok mindegyike a mediterrán-típusú (franciaországi, horvátországi, bosznia-hercegovinai, koszovói, montenegrói, bulgáriai, magyarországi és görög) bauxitok (ÖzLÜ 1983) által kijelölt három, különböző kémiájú, – ultrabázisos, bázisos és neutrális – forráskőzet mezejére esik. Az egyik nyirádi bauxit neutrális kőzet, az egyik gánti bauxit ultrabázisos kőzet, a másik gánti és egy bakonyoszlopi bauxit ultrabázisos-bázisos, míg a bauxitok nagy többsége mafikus képződmény kemizmusára utaló forráskőzet lehetőségét veti fel. Ezt a nagy változatosságot a viszonylag állandó Cr (220–340 ppm) és Ga (40–55 ppm) koncentrációk mellett a Zr-tartalom jókora ingadozása (40–550 ppm) okozza (*5.2, 5.3. táblázat*). Feltűnő, hogy ÖzLÜ (1983) neutrális kémiájú anyakőzetet jelölt meg a gánti és halimbai bauxitra, amihez képest jelen vizsgálat, – különösen a gánti bauxit vonatkozásában – jelentős eltérést mutat (*9. ábra*).

A kémiai mállás során immobilis HFS-elemek a tanulmányozott magyarországi bauxitokban legkisebb mennyiségeket és az egyik legszűkebb koncentráció-tartományt mutatják (Zr: 40–550 ppm, Hf: 1–13 ppm, Nb 7–51 ppm és Ta: 0,4–3,7 ppm) az irodalmi összehasonlítás alapján. Ezekhez az adatokhoz leginkább a montenegrói, törökországi (HANILCI 2013) és iráni (ZARASVANDI et al. 2012) karsztbauxitok állnak közel. A geokémiai tulajdonságaikban nagyon hasonló Zr–Hf<sup>-</sup>és Nb–Ta elempárok viselkedése (*10. ábra*), – azaz az általuk meghatározott mállási egyenes meredeksége és kiterjedése – a magyarországi, törökországi és montenegrói karsztbauxitok esetében kitűnő egyezést mutat még a korrelációs faktorban is (R<sup>2</sup>), ami hasonló, kis HFS-elemtartalmú forráskőzetre (vélhetően mafikus, és/vagy mészalkáli neutrális kemizmusú képződményekre) és hasonló bauxitosodási folyamatokra utal.

## 5.4. A bauxitok RFY-tartalma

Az ICP-MS vizsgálatok során kapott elemkoncentrációkat az 5.4. táblázat tartalmazza.

Geokémiai értelemben a RFY a leginformatívabb elemcsalád, ha egy adott kőzet eredetének, keletkezési körülményeinek és folyamatainak a megismerése a cél. Ezen RFY elemek geokémiai ereje abban rejlik, hogy a legkisebb rendszámú (és legnagyobb ionrádiuszú) La-tól a legnagyobb rendszámú (és legkisebb ionrádiuszú) Lu felé fokozatosan gyengül inkompatibilitási (és mobilitási) képességük a legtöbb geokémiai folyamatban. A vizsgált magyarországi (Nyirád, Bakonyoszlop, Gánt, Halimba) bauxitok  $\Sigma$ RFY-tartalma 392–788 ppm között változik,

Li-metab	orátos feltárás, ICP-MS mg/kg		v		<u></u>		Nat	<b>6</b>	E	64	Th	<b>D</b> 2	
Mintaszám	Lelőhely	US		Ца	Ce	PI	Na	SII	Eu	Ga		Ъу	
166/3	Nyírád - Gábor	0,32	40,1	114	265	20,2	55,8	8,34	1,62	8,95	1,48	9,44	2,18
181/3	Nyírád - Gábor készlettér	0,47	34,0	117	250	23,2	75,2	13,7	2,35	10,4	1,40	7,60	1,58
168/3	Bakonyoszlop XI - lencse	<0,25	50,8	120	222	23,9	76,5	13,2	2,46	11,7	1,88	11,1	2,37
169/3	Bakonyoszlop XI - lencse	4,15	51,8	118	198	25,9	83,2	14,9	2,72	12,6	2,01	11,3	2,45
171/3	Gánt - Bagolyhegy	0,87	79,7	106	186	24,7	89,1	19,1	3,59	17,0	2,76	16,0	3,39
172/3	Gánt - Bagolyhegy	1,53	88,8	122	223	29,4	113	23,6	4,37	19,9	2,90	16,2	3,54
174/3	Posusje - Bosznia-Hercegovina	<0,25	56,9	113	158	21,3	70,4	13,1	2,39	11,6	1,90	11,3	2,51
175/3	Niksic - Montenegro	2,00	93,2	180	309	37,6	133	25,2	4,70	21,4	3,45	19,9	4,31
177/3	Halimba - felszín alatti	<0,25	79,4	234	249	45,2	159	26,2	4,86	24,5	3,49	18,3	3,69
178/3	Halimba - felszín alatti	<0,25	67,6	136	275	30,3	103	19,8	3,60	16,8	2,65	15,2	3,12
179/3	Halimba - felszín alatti	0,32	104	158	272	37,3	138	26,3	5,12	23,9	3,63	19,7	4,32
180/3	Halimba - külfejtés	<0,25	40,7	65,1	235	12,1	38,0	7,47	1,39	7,11	1,28	8,36	1,92

Li-metab	orátos feltárás, ICP-MS mg/kg	-	-					144	1	пь	- D:	Th	
Mintaszám	Lelőhely	Er	Erim	d Y D	Lu	нт	Та	vv		PD	ы		
166/3	Nyírád - Gábor	6,36	1,13	7,70	1,29	12,9	3,70	4,99	0,33	191	2,60	42,5	15,6
181/3	Nyírád - Gábor készlettér	4,69	0,82	5,38	0,87	6,58	1,65	3,72	0,38	145	1,37	37,0	11,1
168/3	Bakonyoszlop XI - lencse	6,66	1,14	7,63	1,26	6,17	1,65	3,47	0,22	104	1,13	37,3	18,8
169/3	Bakonyoszlop XI - lencse	6,96	1,14	7,56	1,21	1,14	0,43	2,85	1,21	75,1	1,29	36,8	20,9
171/3	Gánt - Bagolyhegy	9,22	1,51	9,03	1,47	1,93	0,61	3,58	0,17	82,7	1,73	37,9	22,2
172/3	Gánt - Bagolyhegy	9,02	1,48	8,20	1,36	3,21	1,01	3,30	0,37	86,2	1,55	36,5	15,0
174/3	Posusje - Bosznia-Hercegovina	7,11	1,24	7,59	1,26	12,8	2,89	5,51	0,38	120	3,15	49,9	5,70
175/3	Niksic - Montenegro	11,6	2,00	12,2	2,05	9,27	2,01	2,28	0,36	109	2,34	51,5	5,91
177/3	Halimba - felszín alatti	9,40	1,46	8,71	1,51	7,49	2,07	4,95	0,28	105	1,00	45,3	13,6
178/3	Halimba - felszín alatti	8,27	1,30	8,56	1,28	6,51	1,78	3,31	0,26	114	0,90	44,4	17,6
179/3	Halimba - felszín alatti	11,6	1,80	10,4	1,58	5,57	1,77	4, <b>1</b> 9	0,22	109	0,89	42,2	20,0
180/3	Halimba - külfejtés	5,48	1,00	6,61	1,08	8,23	1,82	4,15	0,39	<b>1</b> 10	1,63	42,4	11,6

5.4. táblázat. A vizsgált bauxitminták ICP-MS elemzéssel meghatározott nyomelem- és RFY-összetétele

ami megfelel a többi mediterrán-típusú (olaszországi, montenegrói, törökországi) és az iráni karsztbauxit (Karadag et al. 2009; Mondillo et al. 2011; Zarasvandi et al. 2012; Hanilci 2013)  $\sum$ RFY-tartalmának. Érdemes megjegyezni, hogy Bárdossy et al. (1975) szerint a  $\sum$ RFY koncentráció a magyarországi bauxitokban elérheti a 2700 ppm-t is, bár az ugyanezen szerzők által vizsgált lelőhelyek (Nyirád, Szőc, Kislőd, Nézsa) bauxitjairól erősen eltérő adatokat közöltek.

A bemutatott adatok C1 kondritra normálva a *11.a. ábra*, míg PAAS (poszt-archaikumi ausztráliai pala (McLENNAN 1989)-ra normálva a *11.b. ábra* láthatók, ahol a hazai bauxitok RFY lefutása jó egyezést mutat az összehasonlításra használt mediterrán-provincia (Olasz-ország, Montenegró, Törökország) és az iráni karsztbauxitok RFY mintázatával. Mindez a forráskőzet(ek) és/vagy a bauxitosodási folyamat nagyfokú hasonlóságát jelzi az említett régión belül. A C1 kondritra normált mintasereg (*11.a. ábra*) a könnyű RFF-től a nehéz RFF+Y elemek felé haladva fokozatos koncentráció-csökkenést mutat, amit egyes mintákban negatív, másokban pozitív Ce-anomália és egységes negatív Eu-anomália egészít ki.



ábra. Magyarországi és külföldi (szakirodalomból származó) bauxitok RFY-eloszlása.
(a) az értékek C1 kondritra normáltak (McDoNOUGH & SUN 1995),
(b) az értékek PAAS-ra (Post-Archaean Australian Shale) normáltak (McLENNAN 1989).

Ez utóbbi tulajdonság a PAAS-ra normált diagramon (*11.b. ábra*) nem jelenik meg, ami arra utal, hogy ez a geokémiai jellemvonás (az Eu-hiány) a forrás kőzet(ek)ből öröklődött át a bauxitokba, azaz a bauxitosodási folyamat nem, vagy alig kontrollálta az Eu elemeloszlást. Ezzel szemben a Ce pozitív és negatív anomália megjelenik mindkét elemeloszlási diagramon, ami egyértelműen a bauxitosodási folyamat redox-viszonyainak a változásával (azaz a folyamat tetten érhető finom lépéseivel) van összefüggésben. A pozitív Ce-anomália nagyobb Eh, a negatív Ce-anomália kisebb Eh értéken végbement kémiai mállást jelez, azaz a felszínen és felszín alatt lejátszódó átalakulásra utal (BRAUN et al. 1990; KARADAG et al. 2009).

A modern kontinentális kérget képviselő PAAS  $\sum$ RFY összetételéhez képest a halimbai minták mutatják a legnagyobb  $\sum$ RFY dúsulást, ami a könnyű RFF-re (La $\rightarrow$ Gd) 5–6x-os (a Ce kivételével, ami 3,5x-os), míg a nehéz RFF+Y-re (Tb $\rightarrow$ Lu) 3,5–5x-ös. A legkisebb  $\sum$ RFY érték 1–2x-es, ami egy halimbai mintára és a nyirádi bauxitokra jellemző. Ez a dúsulási tartomány megfelel a mediterrán-típusú bauxitok döntő többségének, azok tengelyébe esik (Bárdossy 1977; Özlű 1983; D'Argenio & Mindszenty 1995).

# 6. Összefoglalás

A magyarországi karsztbauxitok még ma is figyelemreméltó ásványi nyersanyagot képviselnek. A bauxitok keletkezési körülményei kiváló akkumulációs lehetőséget biztosítanak a RFY elemek számára. A 12 db. bauxitmintából a részletes ásványtani és geokémiai vizsgálatra kiválasztott nyirádi és halimbai minták terrigén cirkon, xenotim és monacit szemcséi közül a monacitban a könnyű RFF, míg a xenotimban a nehéz RFF voltak kimutathatók. Ezek az alapanyagban, továbbá az ooidok és pizoidok anyagában is megjelennek azonos kémiai öszszetétellel, de változatos alakkal és koptatottsággal, ami az eltérő mértékű szállításra, esetleg részben autigén képződésre utal.

A geokémiai vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a tanulmányozott magyarországi bauxitok anyakőzete a különböző nyomelem geokémiai módszerek alkalmazásával bázisos–neutrális kémiai összetételű magmás, esetleg üledékes képződménynek adódik, amely magában hordozza a  $\Sigma$ RFY elemek 3–6-szoros dúsulását a modern kontinentális felsőkéreghez képest.

A vizsgált dunántúli (Nyirád, Bakonyoszlop, Gánt, Halimba) bauxitok  $\sum$ RFY-tartalma 392–788 ppm között változik, ami megfelel a többi mediterrán-típusú és az iráni karsztbauxit  $\sum$ RFY-tartalmának.

A bauxitosodási folyamat során elsősorban a változó pH és Eh szabta meg, hogy a RFY elemek milyen arányban és módon (pl. ionos formában bauxitásvány vagy Fe-hidroxid-felülethez kötődve, bauxitásványban helyettesítésként vagy terrigén és/vagy autogén monacitban, xenotimban) jelennek meg a bauxitokban. Ez esetenként, – a körülmények szerencsés alakulása során – további másodlagos RFY elemdúsulást eredményezhetett. Ezért a hazai bauxitok további részletes kutatásra alkalmas, potenciális RFY hordozóknak tekinthetők. Emiatt jelentős figyelmet érdemelnek a bauxit-feldolgozási technológia melléktermékeként keletkező vörösiszapok is, amelyek még nagyobb koncentrációban tartalmazzák a RFY-eket.

## Köszönetnyilvánítás:

Köszönettel tartozunk Mácsai Ceciliának a geokémiai adatbázis létrehozásáért, Liptai Nórának az igényes ábrák rajzolásáért és Zajzon Norbertnek a gondos lektorálásért.

## Irodalom

ALEVA, G.J.J. 1994: *Laterites: Concepts, Geology, Morphology and Chemistry.* International Soil Reference and Information Centre (ISRIC). Wageningen, The Netherlands, 169p.

BARDOSSY, GY., PANTÓ, GY. & VÁRHEGYI GY. 1975: Rare metals of Hungarian bauxites and conditions of their utilization. *Travaux, ICSOBA*, **13**, 221–231.

BARDOSSY GY. 1977: Karsztbauxitok. Akadémiai Kiadó, Budapest, 413p.

BARDOSSY, GY. 1982: Karst bauxites, bauxite deposits on carbonate rocks. Developments in Economic Geology, Elsevier Scientific Publication, Amsterdam, 14, 441p.

BARDOSSY, GY. & ALEVA, G.J.J. 1990: *Lateritic bauxites*. Developments in Economic Geology, Elsevier Scientific Publication, Amsterdam, **27**, 624p.

BRAUN, J.J., PAGEL, M., MULLER, J.P., BILONG, P., MICHARD, A. & GUILLET, B. 1990: Ce anomalies in lateritic profiles. *Geochimica et Cosmochimica'Acta*, 54, 781–795.

BRIMHALL, G.H., LEWIS, C.J., AGUE, J.J., DIETRICH, W.E., HAMPEL, J., TEAGUE, T. & RIX, P. 1988: Metal enrichment in bauxites by deposition of chemically mature Aeolian dust. *Nature*, **333**, 819–824.

CALAGARI, A.A. & ABEDINI, A. 2007: Geochemical investigations on Permo-Triassic bauxite horizon at Kanisheeteh, east of Bukan, West-Azarbaidjan, Iran. *Journal of Geochemical Exploration*, **94**, 1–18.

COMBES, P.J. 1990: Typologie, cadre géodynamique et genése des bauxites françaises. *Geodinamica* 'Acta, 4, 91–109.

COMBES, P.J., OGGIANO, G. & TEMUSSI, I. 1993: Geodynamique des bauxites sardes, typologie, génese et controle paleotectonique. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Serie II* **316**, 403–409.

D'ARGENIO, B. & MINDSZENTY, A. 1995: Bauxites and related paleokarst: tectonic and climatic event markers at regional unconformities. *Eclogae geologica Helvetiae*, **88**, 453–499.

Dobosi G., Polgári M., Sipos P., Török K., Bartha A., Fügedi U. & Jordán GY. 2012: A Föld

ritkaföldfém-lelőhelyei és a hazai lehetőségek vizsgálata. *Bányászati és Kohászati Lapok. BANYASZAT* **145(2),** 8–16.

DUNKL, I. 1992: Origin of the Eocene-covered karst bauxites of the Transdanubian Central Range (Hungary) evidence from Early Eocene volcanism. *European Journal of Mineralogy*, **4**, 581–595.

HANILCI, N. 2013: Geological and geochemical evolution of the Bolkardagi bauxite deposits, Karaman Turkey: Transformation from shale to bauxite. *Journal of Geochemical Exploration*, **133**, 118–137.

HORBE, A. & COSTA, M. 1999: Geochemical evolution of a lateritic Sn-Zr-Th-Nb-Y-REE-bearing ore body derived from apogranite: the case of Pitinga, Amazonas-Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, **66**, 339–351.

KANAZAWA, Y. & KAMITANI, M. 2006: Rare earth minerals and resources in the world. *Journal of Alloys* and *Compounds*, **408**, 1339–1343.

KARADAG-MUZAFFER, M., KÜPELI, S., ARYK, F., AYHAN, A., ZEDEF, V. & DOYEN, V. 2009: Rare earth element (REE) geochemistry and genetic implications of the Mortas bauxite deposit (Seydis–ehir/ Konya -SouthernTurkey). *Chemie der Erde*, **69**, 143–159.

Kiss, J. 1955: Recherches sur les bauxites de la Hongrie. Acta Geologica Academiae Scientiarum Hungaricae, **3**, 45–88.

Komlóssy, G. 1970: The Iszkaszentgyörgy bauxite (SE Bakony Mts., Hungary). Problems of genesis and mineral formation. *Annales Instituti Geologici Publici Hungarici*, **54**, 347–358.

KOMLÓSSY, GY. 1978: Mineralogie, geochimie et genetique des bauxites du Vietnam du Nord. *Acta Geologica Academiae Scientiarum Hungaricae*, **20(3-4)**, 199–244.

KURTZ, A.C., DERRY, L.A., CHADWICK, O.A. & ALFANO, M. 2000: Refractory element mobility in volcanic soils. *Geology*, **28**, 683–686.

LASKOU, M. 1991: Concentrations of rare earths in Greek bauxites. Acta Geologica Hungarica, 34 (4), 195–404.

LI, Z., DIN, J., XU, J., LIAO, C., YIN, F., LU, T., CHENG, L. & LI, J. 2013: Discovery of the REE minerals in the Wulong-Nanchuan bauxite deposits, Chongqing China: Insights on conditions of formation and processes. *Journal of Geochemical Exploration*, **133**, 88–102.

LIU X., WANG, Q., DENG, J., ZHANG, Q., SUN, S. & MENG, J. 2010: Mineralogical and geochemical investigations of the Dajia Salento-type bauxite deposits, western Guangxi, China. *Journal of Geochemical Exploration*, **105**, 137–152.

MACLEAN, W.H. & KRANIDIOTIS, P. 1987: Immobile elements as monitors of mass transfer in hydrothermal alteration: Phelps Dodge massive sulfide deposit. Matagami. Quebec. *Economical Geology*, **82**, 951–962.

MacLEAN, W.H. & BARRETT, T.J. 1993: Lithogeochemical techniques using immobile elements. *Geochemical Exploration, 48,* 109–133.

MacLEAN, W.H., BONAVIA, F.F. & SANNA, G. 1997: Argillite debris converted to bauxite during

karst weathering: evidence from immobile element geochemistry at the Olmedo Deposit, Sardinia. *Mineralium Deposita*, **32**, 607–616.

MAKSIMOVIC, Z.J. & PANTO G. 1991: Contribution to the geochemistry of the rare earth elements in the karst-bauxites deposits of Yugoslavia and Greece. *Geoderma*, **51**, 93–109.

MAMELI, P., MONGELLI, G., OGGIANO, G. & DINELLI, E. 2007: Geological, geochemical and mineralogical features of some bauxite deposits from Nurra (Western Sardinia, Italy): insights on conditions of formation and parental affinity. *International Journal of Earth Sciences*, **96**, 887–902.

MAYES, W.M., JARVIS, A.P., BURKE, I.T., WALTON, M. & GRUIZ, K. 2011: Trace and rare earth element dispersal downstream of the Ajka red mud spill, Hungary. "*Mine Water – Managing the Challenges*" *IMWA Aachen, Germany,* URL: http://www.imwa.info/docs/imwa\_2011/IMWA2011\_Mayes\_321. pdf

McLENNAN, S.M. 1989: Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary process. In: Lipin, B.R., McKay, G.A. (eds.): Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements. *Review in Mineralogy, Mineralogical Society of America*, **21**, 169–200.

MESHRAM, R.R. & RANDIVE, K.R. 2010: Geochemical study of laterites of the Jamnagar district, Gujarat, India: Implications on parent rock, mineralogy and tectonics. *Journal of Asian Earth Sciences*, **42**, 1271–1287.

MINDSZENTY, A. 1979: Mineralogical study of the Lang Son bauxite (North Vietnam). *Altalános Földtani Szemle*, **13**, 95–128.

MONDILLO, N., BALASSONE, G., BONI, M. & ROLLISON, G. 2011: Karst bauxites in the Campania Apennines (southern Italy): a new approach. *Periodico di Mineralogia*, **80**, 3 (Spec. Issue), 407–432.

MONGELLI, G. 1997: Ce-anomalies in the textural components of Upper Cretaceous karst bauxites from the Apulian carbonate platform (southern Italy). *Chemical Geology*, **140**, 69–79.

MORDBERG, L.E. 1993: Patterns of distribution and behaviour of trace elements in bauxites. *Geochemical and Isotopic Record of Continental Weathering*, **107**, 241–244.

MORDBERG, L.E. 2001.: Mineralogy and geochemistry of trace elements in bauxites: the Devonian Schugorsk deposit, Russia. *Mineralogical Magazine*, **65**, 81–101.

MORELLI, F., CULLERS, R., LAVIANO, R. & MONGELLI, G. 2000: Geochemistry and palaeoenvironmental significance of Upper Cretaceous clay-rich beds from the Peri-adriatic Apulia carbonate platform, southern Italy. *Periodico di Mineralogia*, **69**, 165–183.

MUTAKYAHWA, M.K.D., IKINGURA, J.R. & MRUMA, A.H. 2003: Geology and geochemistry of bauxite deposits in Lushoto District, Usambara Mountains, Tanzania. *Journal of African Earth Sciences*, **36**, 357–369.

NESBITT, H.W. & YOUNG, G.M. 1982: Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, **299**, 715–717.

ÖZLÜ, N. 1983: Trace element contents of karst bauxites and their parent rocks in the Mediterranean belt. *Mineralium Deposita*, **18**, 469–476.

PANTÓ GY. 1980: *Ritkaföldfémek geokémiája és néhány alkalmazási területe*. Doktori értekezés tézisei. Kézirat. MTA, Budapest.

Pye, K. 1988: Bauxites gathering dust. Nature, 333, 300-301.

SCHROLL, E. & SAUER, D. 1968: Beitrag zur Geochemie von Titan, Chrom, Nikel, Cobalt, Vanadium und Molibden in Bauxitischen gestermenund problem der stofflichen herkunft des Aluminiums. *Travaux du ICSOBA*, **5**, 83–96.

STEFÁNIAY, V.1981: Bauxitmintákritkaföldfémtartalmánakmikroszondásvizsgálataéstömegspekrográfiai adatokkal való összesítés alapján együttes értékelése /433/1980/1981 év. Aluminiumipari Tervező és Kutató Intézet. Jelentés. Kézirat. Országos Földtani és Geofizikai Adattár, Budapest. 111p.

SUSNJARA, A. & SCAVNICAR, B. 1978: Heavy minerals as provenance indices of Tertiary bauxites in Dalmatia (Yugoslavia). *Proc. 4th Intern. Cong. Int. Comm. Stud. Baux. Alum., Athens*, **2**, 822–836.

SZANTNER F., KNAUER J. & MINDSZENTY A. 1986: Bauxitprognózis - A karsztbauxitok prognózisának tudományos alapjai és gyakorlati megvalósulása. *MIA Veszprémi Akadémiai Bizottsága, Veszprém*, 472p.

VALETON, I. 1972: Bauxites. Development in Soil Sciences. Elsevier, Amsterdam, 226p.

WANG, Q., DENG, J., LIU, X., ZHANG, Q., SUN, S., JIANG, C. & ZHOU, F. 2010: Discovery of the REE minerals and its geological significance in the Quyang bauxite deposits, West Guangxi, China. *Journal of Asian Earth Sciences*, **39**, 701–712.

WOLSKA, E., SZAJDA, W. & PISZORA, P. 1992: Determination of solid solution limits based on the thermal behavior of aluminium substituted iron hydroxides and oxides. *Journal of Thermal Analysis*, **38**, 2115–2122.

YANG, J.C., WANG, F.L., LI, D.S., FEI, Y.C. & WANG, L. 2004: Investigation on occurrence and trend of rare and rare-earth elements associated in bauxite. *Mining and Metallurgy*, **13**, 89–92.

ZARASVANDI, A., CARRANZA, E.J.M. & ELLAHI, S.S. 2012: Geological, geochemical, and mineralogical characterictics of the Mandan and Deh-now bauxite deposits, Zagros Fold Belt, Iran. *Ore Geology Reviews*, **48**, 125–138.

# MECSEKI SZÉNTELEPEKHEZ KÖTŐDŐ RITKAFÖLDFÉM ANOMÁLIÁK

Horváth Réka Miskolci Egyetem, Ásványtani-Földtani Intézet E-mail: horvathreka88@gmail.com

1. A vizsgált terület földtani felépítése	162
2. Mintavételezés, elemzési módszerek	162
3. Kőzettani vizsgálatok	164
4. Geokémiai eredmények	165
5. A ritkaföldfém-dúsulások lehetséges értelmezése	169
6. Összefoglalás	169
Irodalomjegyzék	170

## 1. A vizsgált terület földtani felépítése

A Mecseki Kőszén Formáció a Mecsek-hegység ÉK részén, Pécstől Ófaluig nyomozható. A képződmény fekvője a Karolinavölgyi Homokkő Formáció, fedője a Vasasi Márga Formáció. A Mecseki Kőszén képződése a késő-triászban kezdődött (rhaeti emelet), de a szénképződés fő fázisa a kora-jura hettangi és szinemuri emeletre tehető (NAGY 1969). A kőszénképződés limnikus környezetben indult meg, majd a hettangi idején folyamatosan egyre inkább paralikus kifejlődésűvé vált a transzgresszió előrehaladtával. Tehát a kőszenes összlet a képződési környezet alapján három fő részre osztható: az alsó szakasz limnikus (α-telepek), a felső paralikus kifejlődésű (γ-telepek), míg a középső tagozat (β-telepek) a kettő közti átmenetet képviseli (Némedi-Varga 1995).

A kőszénmedence több részmedencéből tevődött össze, DNy-ról ÉK felé a fiatalodás sorrendjében a részmedencék: Pécsbánya, Szabolcs, Hosszűhetény, Vasas, Béta, Komló és Váralja-D.

A szenes kifejlődésben kialakult törmelékes rétegsorok eredetével kapcsolatban az alábbiak feltételezhetők. A késő-triász–kora-jura idején a karbon korú gránitos összlet a felszínen helyezkedett el, mállásnak kitett helyzetben. A terület feltehetően kis reliefkülönbségekkel rendelkezett. A törmelékanyag folyóvízi szállítás során érkezett a kőszénmedencébe. A folyók vélhetően meanderező jellegűek voltak, deltasíkságon terültek szét, majd torkolltak az előrenyomuló tengerágba (NAGY 1969).

A Mecseki Kőszén Formáció vastagsága jelentős területi különbségeket mutat, mely vastagságkülönbség a szinszediment félárok szerkezetből adódik: a DNy-i területen eléri az 1200 m-t (8–10%-a műrevaló szénréteg), míg ÉK felé egyre vékonyodik, vastagsága 150–200 m-re tehető (műrevaló szénréteg 15–22%) (NAGY 1969).

A területen a kréta időszak elején magmatizmus zajlott, ami a kőszéntelepbe nyomult alkáli bazalt telérek formájában jelenik meg. A szillek a kőszénrétegeket kokszosították.

# 2. Mintavételezés, elemzési módszerek

A mintavételezés három területen zajlott (*1. ábra*): a DNy-i területen Pécs-Szabolcson (2 fúrás) és a Pécs-vasasi külfejtésben, míg az Északi-pikkelyben Nagymányok területén (Nagymányok-30. sz. fúrás). Pécs-Szabolcson 97 mintát gyűjtöttünk, melyből 17 kompozit mintát képeztünk azonos litológiai csoportosítással. Pécs-Vasason (*2. ábra*) 16 minta, Nagymányo-kon 8 minta került begyűjtésre. A mintákat főelemekre és nyomelemekre ICP-MS és ICP-OES (Li-metaborátos feltárás, az elemzést az MFGI és ALS-Global végezte) módszerrel elemeztük.



Egyes szemcséken és polírozott felületű mintákon minőségi kémiai elemzést végeztünk energiadiszperzív spektrometriával (EDX) (JEOL JXA-8600 Superprobe mikroszonda RemX vezérlőelektronikával, 15 kV, 20 nA). Számos mintán röntgen-pordiffrakciós (XRD) elemzés készült Bruker AXS D8 Advance diffraktométerrel (Cu Kα, 40 kV, 40 mA, 2–70°(20), Bragg-Brentano geometria, Vantec-1 detektor 2° ablakkal, 0,007°(20)/155 sec).



2. ábra. A Pécs-vasasi külfejtés. Fotó: Gerges A.

# 3. Kőzettani vizsgálatok

A legnagyobb nyomelem, – ritkaföldfém (továbbiakban RFF), Nb, Ta, Hf, Zr – koncentrációt mutató, – a szén közbetelepüléseként megjelenő – agyagos-aleurolitos, finoman laminált tufitmintát SEM–EDX és XRD vizsgálatnak vetettük alá. A kőzet uralkodó elegyrészei az XRD vizsgálatok alapján a kvarc (42,7t%), illit/szmektit (15,2t%), albit (15,1t%), ankerit (13,4t%), sziderit (4,7t%), kaolinit (3,8t%) és kalcit (0,1t%). A többi minta fő kőzetalkotó elegyrészei a kvarc és albit, emellett sziderit és kisebb mennyiségben kalcit. Viszonylag gyakori a pirit megjelenése. A sziderit (romboéder) és pirit gyakran saját alakú kristályokat alkot. Egyes mintákban káliföldpát utáni pszeudomorfózaként kaolinit észlelhető. Akcesszórikus elegyrészként szfalerit és alárendelten galenit sajátalakú kristályokként, albitos környezetben barit, illetve közel izometrikus megjelenésű cirkonszemcsék jelennek meg. Figyelemre méltó, hogy zömök prizmás termetű, feltehetően törmelékes eredetű, magas Nb-tartalmú rutilkristályokat is megfigyeltünk. Ritkán, kis mennyiségben és parányi méretekben (10 μm) CaCeNdLa-tartalmú RFFkarbonátokat is észleltünk (*3. ábra*), melyeket a félkvantitatív EDX-elemzés alapján a szinchizit-csoport tagjaként azonosítottunk. A szemcsék alakja nyúlt vagy szabálytalan. Megjelenésük nem kapcsolódik repedés-, illetve üregkitöltésekhez.



3. ábra. Megnyúlt, kémiailag zónás szinchizit-szemcse. BSE felvétel.

# 4. Geokémiai eredmények

Vizsgálataink során Nb, Ta, Zr, Hf és alárendelten Ga mellett feltűnő pozitív RFF-anomáliát tapasztaltunk mindhárom mintázott területen, ám a RFF-koncentráció területi változékonysága elhanyagolható a többi elem területi eloszlásához képest (*1. táblázat*). Az átlagos  $\Sigma$ RFF-oxid értékek (a továbbiakban RFO) Pécs-Szabolcson 1186 ppm, Pécs-Vasason 1031 ppm és Nagymányokon 1244 ppm (~0,1-0,12%). Pernyében a  $\Sigma$ RFO átlagosan 1567 ppm-re (~0,15-0,17%) dúsul fel. Ezen értékek összevethetőek a világ különböző pontjairól ismert, szenekhez kötődő RFF-dúsulásokkal (SEREDIN & FINKELMAN 2008, DAI et al. 2010).

Az elemdúsulások, így a RFF-ek is elsősorban a feketekőszén–agyagos feketekőszén rétegekhez, illetve a feketekőszén–agyagkő kontaktushoz kötődnek, az alkáli bazalt rétegekben koncentrációjuk megfelel a világátlag értékeknek (*2. táblázat*). Az alkáli bazalt esetében pozitív Eu-anomália jelenik meg PAAS-ra (Post Archaean average Australian sedimentary

#### Horváth Réka

Elem	Feketekőszén átlag a feketekőszén világátlaghoz em viszonyítva (dúsulási tényező)									
	Pécs-Szabolcs Pécs-Vasas Nagymányok									
Nb	31	13	13							
Та	28	11	11							
Hf	10	6	4							
Zr	12,04*	10	8							
Ga	5 4 3									
∑RFF átlag	8 7 8									

 táblázat. A mecseki feketekőszénhez kötődő jelentősebb elemdúsulások részterületenként a dúsulási tényezők tükrében

\* - a Zr a mintákban nagy értéket mutatott (>500 ppm)

rock) (4. *ábra*). Ezzel szemben a szenes és agyagos minták esetében jelentős negatív Eu-anomália jelentkezik a diagramon (4. *ábra*).

A diagramokról leolvasható a könnyű (LRFF: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) és nehéz (HRFF+Y) RFF-ek közötti eltérés: a könnyű RFF-ek, elsősorban a La és Ce magasabb koncentráció-értékekkel jelentkeznek a mintákban. Kivételt képez a Pécs-vasasi feketekőszén, ahol a többi mintától eltérően, a LRFF/HRFF arány kisebb.

Mindkét ábrán jól látszik a világátlagtól való eltérés: a világátlag értékek (SEREDIN & FINKELMAN 2008) alacsonyabb koncentráció-értékekkel jelentkeznek a mecseki mintákhoz képest és a görbék lefutása is különböző. A világátlag értékek LRFF/HRFF aránya kisebb, tehát a HRFF enyhe dúsulása tapasztalható LRFF-hez képest, illetve Eu-anomália nem jelentkezik.

	Világátlag Seredin&F	(ppm) (for inkelman 2	rás: 2008)			Pécs-Szab	ocs				Pé	Nag	Nagymányok		
elem neve	felső kontinentális kéreg	üledékes közetek	fekete köszén	feketekőszén (fényesség 60-90 %) átlag	feketeköszén átlaghoz viszonyítva (dúsulás mértéke)	feketekőszén (fényesség <60%) átlag (ppm)	feketekőszén átlaghoz viszonyítva (dúsulás mértéke)	agyagkő átlag (ppm)	agyagkő üledékes közetek átlagához viszonyítva (dúsulás mértéke)	alkáli metabazalt átlag (ppm)	alkáli metabazalt átlag felső kont.kéreg átlaghoz viszonyitva (dúsulás mértéke)	feketekőszén átlag (ppm)	feketekőszén átlag feketekőszén átlaghoz viszonyítva (dúsulás mértéke)	léketekő szén átlag (ppm)	feketeköszén világátlaghoz viszonyítva (dúsulás mértéke)
La	30	32	11	94	9	112	10	121	4	36	1	129	12	107,12	9,74
Ce	64	52	23	189	8	216	9	248	5	73	1	252	11	204,80	8,90
Pr	7,1	6,8	3,4	20	6	23	7	26	4	10	1	26	8	22,92	6,74
Nd	26	24	12	68	6	81	7	90	4	39	2	91	8	82,56	6,88
Sm	4,5	5,5	2,2	12	5	14	7	15	3	8	2	16	7	16,58	7,54
Eu	0,9	0,94	0,43	1	3	2	4	1	2	2	2	2	4	2,28	5,30
Gd	3,8	4	2,7	10	4	13	5	12	3	7	2	14	5	13,16	4,87
ТЬ	0,6	0,69	0,31	1	5	2	6	2	3	1	2	2	8	1,96	6,32
Dy	3,5	3,6	2,1	8	4	10	5	10	3	5	1	14	7	10,32	4,91
Ho	0,8	0,92	0,57	2	3	2	4	2	2	1	1	3	5	2,01	3,52
Er	2,3	1,7	1	5	5	6	6	6	3	2	1	8	8	5,50	5,50
Tm	0,3	0,78	0,3	1	2	1	3	1	1	0	1	1	5	0,81	2,71
Yb	2,2	2	1	4	4	5	5	5	3	2	1	8	8	5,00	5,00
Lu	0,3	0,44	0,2	1	3	1	4	1	2	0	1	1	6	0,74	3,72
Y	22	29	8,2	46	6	57	7	55	2	21	1	78	10	52,20	6,37
ΣLRFF	132,5	121,24	52,03	384	37	449	44	502	20	168	10	516	49	436,26	45,1
ΣHRFF	35,8	43,13	16,38	77	35	97	44	94	21	40	11	131	62	91,7	42,93
ΣRFF	168,3	164,37	68,41	461	72	545	88	596	42	209	21	647	111	527,96	88,03
LRFF/HRFF	3,7	2,81	3,18	5	1	5	1	5	1	4	1	4	1	4,76	1,05

2. táblázat. A mecseki minták átlagos RFF-tartalma területenként és kőzettípusonként,

a dúsulási tényező értékének feltüntetésével





#### 5. A ritkaföldfém-dúsulások lehetséges értelmezése

A területen tapasztalt pozitív RFF és Nb, Ta, Zr, Hf anomália (kisebb koncentrációban Ga) megjelenését kétféle módon magyarázhatjuk:

1) A folyók és tengervíz RFF-tartalma extrém alacsony (ELDERFIELD & GREAVES 1982; HOYLE et al. 1984). A RFF-ek nagy része törmelékes szemcseként szállítódhat, ugyanis a lantanidák vízben oldhatatlanok. Az üledékes kőzetek legmeghatározóbb tényezője a lehordási terület, vagyis az üledékes kőzet RFF-koncentráció értékei tükrözik a lehordási terület geokémiai jellemvonásait (FLEET 1984; McLENNAN 1989). A RFF-ek szuszpendált kolloidok formájában folyóvízzel szállítódhattak a forrásterületről az üledékgyűjtő medencébe, majd az üledékgyűjtő medencébe érkezve a pH (pH  $6 \rightarrow$  pH 8) és a redox-viszonyok (oxidatív  $\rightarrow$ reduktív) változása miatt a szerves anyag (huminsavak) és agyagásványok felületén kicsapódhatnak (BIRK & WHITE 1991).

A negatív európium anomália feltehetően átöröklődik az üledék forráskőzetéből (SE-REDIN & FINKELMAN 2008), például a gránitból (lásd A vizsgált terület földtani felépítése c. fejezetet), melynek mállása a szénképződéssel egyidőben zajlott. Ezt támasztja alá, hogy az alkáli bazalt intrúzió pozitív Eu-anomáliát mutat (lásd *5. ábra*), tehát kizárható annak a lehetősége, hogy a széntelepek folytonosságát megszakító teleptelérek okoznák a szénrétegek és az agyagos meddő RFF-dúsulását.

2) A szakirodalomban számos említés ismert szenes összlethez kötődő Nb-Ta-Zr-Hf-RFF-Ga polimetallikus elemdúsulásokról (pl. SEREDIN & FINKELMAN 2008, DAI et al. 2010, DAI et al. 2014), melyben jelentős szerepet játszhat az agyagásványosodott alkáliákban dús vulkáni hamu – tonstein (SEREDIN & FINKELMAN 2008, DAI et al. 2010) – közberétegzés is. Ám ennek esetleges léte, illetve fennállása esetén a hozzájárulás mértéke további vizsgálatokat tesz szükségessé.

Előzetesen valószínűsíthetjük, hogy akár a fent ismertetett két hatás együttesen eredményezte a területen a jelentős RFF- és nyomelem-dúsulást. Ám a genetika pontos tisztázására további vizsgálatok (pl. agyagásvány-elemzés, XRD, SEM–EDX) szükségesek.

# 6. Összefoglalás

A korábbi, mecseki kőszénhez kötődő üledékes RFF-dúsulásokra irányuló kutatásokat (kutatástörténeti összefoglalás: lásd FEKETE et al. 2013) vizsgálataink megerősítik: területileg jelentéktelen változékonyságú pozitív RFF-anomáliát tapasztaltunk a Mecseki Kőszén Formációhoz kapcsolódóan. Kőzettípusonkénti eloszlásban viszont jelentős különbségek észIrodalom

lelhetők: a RFF-ek elsősorban a feketekőszénhez, az agyagos feketekőszénhez, illetve az agyagkőhöz, vagy a feketekőszén-agyagkő kontaktushoz kötődnek. A ritkaföldfémek a feketekőszén világátlaghoz képest átlagosan 7–8-szoros dúsulást mutatnak. További vizsgálatok szükségesek azonban a genetika tisztázására és annak eldöntésére, hogy pontosan milyen fázisokhoz vagy szöveti elemekhez kötődnek a ritkaföldfémek.

## Irodalomjegyzék

BIRK, D. & WHITE, J. C. 1991: Rare earth elements in bituminous coals and underclays of the Sydney Basin, Nova Scotia: Element sites, distribution, mineralogy. *International Journal of Coal Geology*, **19**, 219–251.

DAI, S., ZHOU, Y., ZHANG, M., WANG, X., WANG, J., SONG, X., JIANG, Y., LUO, Y., SONG, Z., YANG, Z. & REN, D. 2010: A new type of Nb(Ta)-Zr(Hf)-REE-Ga polymetallic deposit in the late Permian coalbearing strata, eastern Yunnan, southwest China: Possible economic significance and genetic implications. *International Journal of Coal Geology*, **83**, 55–63.

DAI, S., LI, T., SEREDIN, V.V., WARD, C.R., HOWER, J.C., ZHOU, Y., ZHANG, M., SONG, X. & ZHAO, C. 2014: Origin of minerals and elements in the Late Permian coals, tonsteins, and host rocks of the Xinde Mine, Xuanwei, east Yunnan, China. *International Journal of Coal Geology*, **121**, 53–78.

DAI, S., LUO, Y., SEREDIN, V.V., WARD, C.R., HOWER, J.C., ZHAO, L., LIU, S., ZHAO, C., TIAN, H. & ZOU, J. 2014: Revisiting the late Permian coal from the Huayingshan, Sichuan, southwestern China: enrichment and occurrence modes of minerals and trace elements. *International Journal of Coal Geology*, **122**, 110–128.

ELDERFIELD, H. & GREAVES, M.J. 1982: The rare earth element elements in seawater. *Nature*, **296**, 214–219.

EVENSEN, N.M., HAMILTON, P.J. & O'NIONS, R.K. 1978: Rare earth abundances in chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**, 1199–1212.

FEKETE SZ., SZAKÁLL S., TOMFA R. & MOLNÁR J. 2013: Ritkaföldfémek. IN: LESS GY.( szerk.): Stratégiai fontosságú ásványi nyersanyagok I. CriticEl Monográfia Sorozat I, Miskolc, 155–207.

FLEET, A.J. 1984: Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements. IN: HENDERSON P. (ed.) *Rare earth element geochemistry*. Elsevier, 343–373.

GROMET, L.P., DYMEK, R.F., HASKIN, L.A. & KOROTEV, R.T. 1984: The "north American Shale Composite": its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 2469–2482.

HASKIN, M.A. & HASKIN, L.A. 1966: Rare earths in European shales: a redetermination. *Science*, **154**, 507–509.

Irod	ai	on	
11 000	Cr I	011	

HOYLE, J., ELDERFIELD, H., GLEDHILL, A. & GREAVES, M. 1984: The behaviour of the rare earth elements during the mixing of river and sea waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 143–149.

McLENNAN, S.M. 1989: Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. IN: LIPIN, B.R. & McKAY, G.A. (eds.): *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements. Reviews in Mineralogy*, **21**, 169–200.

NAGY E. 1969: A Mecsek hegység alsóliász kőszénösszlete, Földtan – Ősföldrajz. *Magyar Allami Földtani Intézet Évkönyve*, **51/2**, 289–319.

NAGY E. & FORGÓ L. (szerk.) 1967: A Keleti-Mecsek feketekőszén összletének prognózistérképe. Szerkesztette: A mecseki Szénbányászati Tröszt, az Országos Kutató- és Fúró Vállalat Dunántúli Üzemvezetőségének Komlói Kirendeltsége és a Magyar Állami Földtani Intézet Dél-Dunántúli Osztálya Adatainak felhasználásával. 1:50000.

NÉMEDI VARGA Z. (szerk.) 1995: A mecseki feketekőszén kutatása és bányaföldtana. Micropress Kft., Miskolc, 472p.

SEREDIN, V.V. & FINKELMAN, R.B. 2008: Metalliferous coals: A review of the main genetic and gechemical types. Review article. *International Journal of Coal Geology*, **76**, 253–289.

TAYLOR, S.R. & MCLENNAN, S.M. 1985: *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell Scientific Publ., Oxford, 312p.

# RITKAFÖLDFÉMEK A RUDABÁNYAI ÉRCESEDÉS FÖLDTANI KÖRNYEZETÉBEN

Földessy János, Németh Norbert Miskolci Egyetem, Ásványtani-Földtani Intézet E-mail: foldfj@uni-miskolc.hu

1. Geológia, kutatástörténet	174
2. Saját vizsgálatok	176
2.1. Geokémia	176
2.2. Asványtan	176
3. Következtetések	178
Irodalomjegyzék	179

#### 1. Geológia, kutatástörténet

Rudabánya városától ÉK-re egy kb. 1 km széles, ÉÉK–DDNy-i irányban elnyúló sávban kerül felszínre az a kőzetegyüttes, amely az itt ősidők óta bányászott érceket tartalmazza (a lelőhely és a bányászat történetéről bővebben: PANTó et al. 1957, HADOBÁS 2001). A fő termékek a középkorban az (ólomérchez kötődő) ezüst és a réz, majd az újkorban a vas ércei voltak, de az 1985-ben bezárt vasércbányában a limonit, a sziderit, a réz- és ólomércek mellett barit ásványvagyont is nyilvántartottak. A sáv egy regionális vetőzónában, a Darnó-zónában fekszik, határait a zóna fővetői képezik (*1. ábra*).

Jelenlegi szerkezetét a zóna menti mozgások alakították ki: a masszívabb karbonátos kőzetek és homokkövek általában 10–100 méteres nagyságrendbe eső átmérőjű, breccsásodott testeket alkotnak, amelyek gyakran finomszemcsés, kissé karbonátos, uralkodóan sziliciklasztos mátrixba vannak ágyazva. A zavartság és az ércesedésekkel összefüggő elváltozások ellenére az Aggteleki-hegységre (a Szilicikumra) jellemző alsótriász rétegsor kőzetei ismerhetőek fel bennük. A csupán néhány fúrás által elért evaporitos bázis fölött (Perkupai Evaporit F.) homokkő és aleurolit (Bódvaszilasi Homokkő F.), meszes aleurolit és mészkő (Szini Márga és Szinpetri Mészkő F), majd tömeges dolomit (Gutensteini F.) következik (a földtani felépítésről bővebben: PANTÓ 1956, SZENTPÉTERY & Less 2006) (1. ábra).

A kőzetegyüttesben több telepképződési folyamat is lejátszódott. A legkorábbi valószínűleg már az üledékképződéssel egyidejűleg hozott létre sztratiform cink-ólomérctelepeket az alsó-triász korú reduktív fáciesű finom szemcsés karbonátos-sziliciklasztos rétegekben szfaleritből, galenitből, piritből és baritból álló paragenezissel (NÉMETH et al. 2013). Valószínűleg már a blokkos feldarabolódás után került sor a dolomit ankeritesedését és szideritesedését okozó vasas metaszomatózisra (PANTÓ 1956). A folyamat a sziliciklasztos feküt kevésbé érintette, de az aleurolitban és homokkőben is megyannak a nyomai sziderites-magnezites fészkek formájában (PANTÓ 1956, BODOR et al. 2013). A sziderittömbökre jellemző a vas- és réztartalmú szulfidok (pirit, kalkopirit, bornit és fakóércek) hintetten vagy erekben, törések mentén való megjelenése is. Különösen a tömbök szegélyén és egyes vetők mentén jellemző ez a dúsulás tömeges barit, valamint galenit és szfalerit előfordulása kíséretében (PANTÓ 1956). Az érces tömegnek valószínűleg a Darnó-zóna oligocén-miocén aktivitásával összefüggő kihantolódása során a repedezett kőzetegyüttesben kiterjedt oxidációs öv jött létre igen változatos ásványtársulással, melynek jellemző tagjai a goethit, hematit és malachit (az ásványtársulásról bővebben: Szakáll 2001), végül pedig ezt is érintette egy kései, alacsony hőmérsékletű



1. ábra. Az Aggtelek-Rudabányai hegységnek a fejezetben említett RFF-előfordulásai

szulfidképződés – ez utóbbi folyamatok minden bizonnyal a már meglévő érces anyag fémtartalmának remobilizációjával mentek végbe.

Nincs adat arról, hogy a rudabányai érctelep területéről származó bármely anyag ritkaföldfém (továbbiakban RFF) tartalmának vizsgálatára korábban sor került volna. A Rudabányai-hegység geokémiai vizsgálata (CsALAGOVITS 1973) sem terjedt ki ezekre az elemekre. A Bayan-Obo-i (Kína) metaszomatikus Fe-érctelep a világ legfontosabb RFF-ércesedése. Rudabányának ezen ércesedéssel mutatott genetikai hasonlóságai, és RFF tekintetében teljes ismeretlensége tette indokolttá a terület kutatását RFF-re a CriticEl projekt keretében. Ezen kutatások előrehaladását foglalja össze jelen tanulmány.

# 2. Saját vizsgálatok

## 2.1. Geokémia

A 2007–2013-as évek között folytatott színesfémérc-kutatás keretében számos geokémiai elemzést végzett az ALS Global laboratórium királyvizes feltárással, ICP-AES módszerrel 35 elemre, melyek között szerepelt a Sc és a La, előbbi 1 ppm, utóbbi 10 ppm kimutatási határral. Hat homokkőmintáról az összes RFF-eket tartalmazó nyomelemzés is készült ugyanott.

775 db anyagminta érckutató fúrások általában 1 m-es szakaszainak felezett magjaiból származott; ezek az átlagminták döntően az ércesedéssel érintett triász karbonátos és sziliciklasztos kőzetanyagból valóak, csak kis számban van köztük nem ércesedett mellékkőzetből és fedőüledékekből származó minta. 440 db talajmintát a bányaterülettől ÉK-re Felsőtelekes, Alsótelekes, valamint Szuhogy közötti területről gyűjtöttünk az érchordozó kőzeteket fedő málladékból.

A fúrási minták több mint felében, általában a karbonátos kőzetekben a La koncentrációja kimutatási határérték alatt maradt.. A legmagasabb, 20–30 ppm-es értékek aleurolit és márga breccsájában, valamint a fedő (harmadidőszaki) homokkőben fordultak elő. A talajban ezzel szemben a 20 ppm körüli érték volt jellemző, 40 ppm-es maximummal. A La eloszlása negatív korrelációban állt a Ca és az Mg eloszlásaival, ami a fúrási mintákkal összhangban arra utal, hogy a karbonátos kőzetek málladéka jellemzően kisebb La-tartalmű.

A Sc a fúrási mintákban 10 ppm alatti értékeket ért el, 133 esetben nem volt kimutatható. Alacsony értékek tapasztalhatóak általában a karbonátokban és a limonitban, viszont 10 ppm körüli értékek jellemzőek a sziliciklasztos kőzetek pirites sziderit-magnezitfészkeire. Egy ilyen fészekben jelentkezett az egyetlen kimutatott dúsulás (59 ppm 1 m-en, 33 ppm további 0,4 m-en). A talajban a Sc mindig kimutatható volt, viszont a 8 ppm-et sehol sem haladta meg a koncentrációja. Általában az Al, Be, Cr és V elemek eloszlásával állt korrelációban.

# 2.2. Asványtan

A Bódvaszilasi Homokkőben Bodor (2014) egy mintában idiomorf xenotim-szemcséket talált a krémpátnak nevezett sziderit kötőanyagában. A szideritben a xenotim mellett hintett lemezes hematit és néhány vékony kvarc–kassziterit ér jelenlétét tapasztalta a SEM–EDX vizsgálatok alapján. Öt homokkőminta nyomelemvizsgálata is elkészült. Ezek kondritra normált RFF-diagramját a 2. ábrán mutatjuk be.



 ábra. Bódvaszilasi homokkő kondritra normált RFF-eloszlása.
Jelmagyarázat: BH/1 – Perkupai típusfeltárás (finom szemcsés homokkő), T11/3, T11/4 – (agyagkő-aleurolit, T-11 fúrás),

- T11/6 (finom szemcsés homokkő, T-11 fúrás ).
- T14A/4 (finom szemcsés homokkő, T-14/A fúrás ).
  - T14A/5 (agyagkő-aleurolit, T-14/A fúrás ),

FKK - felső kontinentális kéreg átlaga (BODOR 2014).



3. ábra. Xenotim-szemcse limonitos átitatódású pliocén homokkőben. BSE-kép.

Amint az ábrán látható, a képződmény RFF-tartalma alig tér el a földkéreg átlagától. Az érctelep területén és anyagán kívül is jelentkeznek RFF-nyomok. Szalai (szóbeli közlés) Zubogynál, pannon fedőüledékekkel borított területen homokkő törmelékdarab anyagában (SZM06 minta), limonitos (goethites) átitatódású sávokban talált törmelékes(?) xenotimot, gyakori 10–20 µm-es szemcsékben (*3. ábra*). Ugyanebben a mintában egyidejű kiválásúnak tűnő barit, illetve nyomokban termésarany észlelhető. Ebből az anyagból RFF-ekre vonatkozó kémiai elemzésekkel még nem rendelkezünk.

Külön program keretében mintáztunk olyan egyéb fosszilis, vasban dús mállási bekérgezéseket, amelyek feltételezéseink szerint a lepusztult vas- és színesfém ércesedés anyagát áthalmozva tartalmazzák. A három felszíni és három mélyfúrási (Rb-463) mintában mért RFF-adatok a homokkőben mért alacsony koncentrációkhoz képest dúsulást nem mutattak.

# 3. Következtetések

Az előfordulás környezetéből RFF-dúsulások kimutatására vizsgálatok nem készültek. A kínai Bayan-Obo óriás RFF-előfordulás földtani felépítésének több eleme hasonló Rudabánya földtanához (pl. többszörös vasdúsulás, sziderites metaszomatózis) (ZHANG et al. 2002). Ennek alapján indokolt a terület ilyen szempontú részletesebb átértékelése. A környezet egyes kőzeteiben azonosítottuk RFF-ásványok jelenlétét, de jelentősebb dúsulás eddig nem vált ismertté. A könnyű elérhetőség miatt a fiatal üledékekbe történt áthalmozás bizonyított folyamata jelenthet esetleg gazdaságilag is pozitív értékű feldúsulást, de ez további kutatást igényel.

#### Irodalomjegyzék

BODOR, S., FÖLDESSY, J., KRISTÁLY, F. & ZAJZON, N. 2013: Diagenesis and ore forming processes in the Bódvaszilas Sandstone of the Rudabánya ore deposit, NE Hungary. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, **8**/4, 147–153.

BODOR S. 2014: Az alsó-triász sziliciklasztos képződmények szerepe a rudabányai vas- és színesfémércesedések létrejöttében. PhD értekezés. Kézirat. Miskolci Egyetem.

CSALAGOVITS I. 1973: A Rudabánya környéki triász összlet geokémiai és ércgenetikai vizsgálatának eredményei. *Magyar Allami Földtani Intézet Évi Jelentése 1971-ről*, 61–90.

HADOBÁS S. 2001: *A rudabányai vasércbányászat történetéről*. In SZAKÁLL S.: Rudabánya ásványai. Kőország Kiadó, Budapest. 13–47.

NÉMETH, N., FÖLDESSY, J., KUPI, L. & IGLESIAS, J.G. 2013: Zn-Pb mineralization types in the Rudabánya ore bearing complex. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences* 8/1, 47–58.

PANTÓ G. 1956: A rudabányai vasércvonulat földtani felépítése. Magyar Állami Földtani Intézet Évkönyve, 44/2, 329–637.

PANTÓ E., PANTÓ G., PODÁNYI T & MOSER K. (PANTÓ E. & PANTÓ G. szerk.) 1957: *Rudabánya ércbányá-szata*. Országos Magyar Bányászati és Kohászati Egyesület, Budapest, 421p.

SZAKÁLL S. 2001: Rudabánya ásványai. Kőország Kiadó, Budapest, 176p.

SZENTPÉTERY I. & LESS GY. (szerk.) 2006: *Az Aggtelek-Rudabányai hegység földtana*. Magyarázó az Aggtelek-Rudabányai-hegység 1988-ban megjelent 1:25000 méretarányú fedetlen földtani térképéhez. Magyar Állami Földtani Intézet, Budapest, 92p.

ZHANG, P., TAO, K., YANG, ZH., YANG, X. & SONG, R. 2002: Rare earths, niobium and tantalum minerals in Bayan Obo ore deposit and discussion on their genesis. *Journal of Rare Earths* **20**, 81–86.
# A FEHÉRVÁRCSURGÓI ÜVEGHOMOK ELŐKÉSZÍTÉSI MEDDŐJÉNEK ALAPVIZSGÁLATA KRITIKUS ELEMEK KINYERÉSE ÉRDEKÉBEN

 $\mathbf{N}$ agy  $\mathbf{S}$ ándor

Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet E-mail: ejtnagys@uni-miskolc.hu

Csőke Barnabás, Gombkőtő Imre, Pap Zoltán, Kaliczné Papp Krisztina, Szép László, Duber Nikolett Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet

> Zajzon Norbert, Kristály Ferenc, Márkus Izabella Miskolci Egyetem, Ásványtani-Földtani Intézet

1. Bevezetés	182
2. A fehérvárcsurgói üveghomok-előfordulás	182
3. A fő nehézásványok és leválasztásuk technológiája	183
4. A fehérvárcsurgói előkészítési technológia	184
5. Elemzési módszerek	185
6. Mintavétel és alapvizsgálatok	186
6.1. Mintavétel	186
6.2. Szemcseméret és sűrűségelemzés	186
7. Alkotó ásványok meghatározására irányuló alapvizsgálatok az FCS2 mintával	<b>18</b> 7
7.1. Minták feldolgozása	187
7.2. Minták elemzése	189
7.3. Minták ásványos összetételére irányuló vizsgálatok	190
8. Technológiai alapvizsgálatok és értékelésük az FCS5 mintán	194
8.1 Az FCS5 minta kémiai elemzése	194
8.2 Technológiai vizsgálatok	194
8.3. Termékek elemzése	197
9. Eredmények, összefoglalás	200
Köszönetnyilvánítás	201
Irodalomjegyzék	202

Nagy Sándor et al.

#### 1. Bevezetés

Üveghomokok bányászatára olyan képződmények alkalmasak, ahol a kvarc mellett a többi ásványfázis mennyisége jelentősen lecsökken a különböző homokokban, homokkövekben. Ilyen képződmények a jól érett homokok, amiből a földpát jelentős része már elmállott és az agyagfrakció kimosódott. Itt az ultrastabil nehézásványok (cirkon, rutil, turmalin) viszonylagosan dúsulnak, amit a homokok bányászata során leválasztanak nehézfrakcióként. Ez a nehézfrakció jelentősen dúsít számos kritikus nyomelemet.

A CriticEl projekt keretén belül végzett, jelen fejezetben is bemutatott vizsgálatok célja a fehérvárcsurgói üveghomok bányászata és tisztítása során keletkező nehézásványokat tartalmazó meddő ásványos és kémiai összetételének meghatározása és az ásványok dúsíthatóságának vizsgálata, így a lehetőség felmérése a kritikus elemeket ipari mennyiségben is tartalmazó nyersanyagok előállíthatóságának. Az alapvizsgálatok eredményeire épülve kísérleti technológiát dolgoztunk ki a nehézásványok kinyerésére, dúsítására, amit meg is valósítottunk laboratóriumi méretben. A kapott termékeket itt is elemzésnek vetettük alá, értékeltük a szeparációs folyamatokat, az eredmények alapján javaslatot teszünk a további dúsíthatóságra, illetve a kinyerhető nehézásványokra.

#### 2. A fehérvárcsurgói üveghomok-előfordulás

A fehérvárcsurgói üveghomok-előfordulás a Bakony és a Vértes hegységet elválasztó Móriárokban az Iszkaszentgyörgy–Magyaralmás–Csákberény ívben helyezkedik el (Kun 1989). Felsőtriász dolomitra települő pannon homokos sorozatban, a felsőpannonban képződött üveghomok. A pannon beltenger partközeli részén rakódott le, a parti hullámverés jó átmosást biztosított (VÉGH 1968, WEB1).

Az üveghomokok, öntödei homokok a földtörténet különböző periódusaiban hullámveréses, sekélytengeri területen lelhetők fel, ahol a homok kvarcszemcséi közül az egyéb anyagok (szerves anyag, agyag, limonit) kimosódnak, s így tisztán kvarcból álló, nagy tisztaságú, fehér "üveghomok" vagy a kevésbé tiszta, maximum 2% egyéb, főleg nehézásványt tartalmazó "öntödei homok" keletkezik (VARJÚ 1966, WEB1). Üveggyártásra a tiszta, fehér, 0,1–0,5 mm szemcseméretű 0,08–0,01 t% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-tartalmú homok alkalmas. Fehérvárcsurgón a bányászat jelenleg (2014-ben) is folyik az Üveg-Ásvány Bányászati Ipari Kft. üzemében.

A fenti keletkezési folyamat gyakran a homokban a víz által elszállítani nem képes nehézfém-, ritkafém-, ritkaföldfém-ásványok (magnetit, ilmenit, rutil, cirkon, monacit, számos esetben arany és ezüst stb.) feldúsulásával jár, amelyek az üveghomokban nem kívánatosak, ugyanakkor jelentősebb dúsulásukkal a homokok (torlatok) értékes ércelőfordulásoknak tekinthetők. Az üvegipari hasznosítás megköveteli a nehézfém-, ritkafém-ásványok csaknem tökéletes leválasztását, következésképpen az előkészítési meddő jelentősebb mennyisége esetén értékes ritkafém-ásványforrássá válik (HALÁSZ 1959, DEMETER 1962).

#### 3. A fő nehézásványok és leválasztásuk technológiája

A fő értékes ásványoknak a meddőásványoktól való elválasztásának alapja a fizikai tulajdonságaikban meglévő különbség. Minél nagyobb a tulajdonságbeli eltérés, annál tökéletesebb lehet az értékes alkotók koncentrátumokba való dúsítása. A fehérvárcsurgói homokban előforduló főbb ásványok fontosabb fizikai sajátságait az *1. táblázat* foglalja össze, amelyből megállapítható, hogy a nehézásványok meddőásványoktól való leválasztása a sűrűség alapján, míg egymástól való elválasztásuk a mágneses és vezetőképesség szerinti eljárásokkal oldható meg. Ezen eljárások kombinációjára épül a monacitos torlat-homokokra gyakorlatban is alkalmazott technológiai törzsfa (*1. ábra*).

Ásvány	Kémiai összetétel, %	Sűrűség,	Mágnesez-	Vezető-					
		ρ [kg/dm³]	netoseg	kepesseg					
	Nehézásványok: $\rho = 4 -$	7 kg/dm <sup>3</sup>	-						
Magnetit	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5,5-6,5	EM	JV					
Ilmenit	FeTiO <sub>3</sub>	4,5-5,5	EM, M	JV					
Monacit	(Ce,La,Th)PO <sub>4</sub>	4,9–5,4	М	NV					
Rutil	TiO <sub>2</sub>	4,2	NM*	JV					
Cirkon	ZrSiO <sub>4</sub>	4,6–4,7	NM	NV					
	Közepesen nehéz ásványok: p	y = 3 - 4  kg/d	m <sup>3</sup>						
Gránátok (pl.:grosszulár)	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (Kationok:Fe <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> )	3,4–3,7	KM, GyM	FV					
Epidot	$Ca(Fe^{3+},Al)Al_2(SiO_4)(Si_2O_7)O(OH)$	3,5	GyM	NV					
Turmalin	Na(Li,Al,Mn,Mg,Fe) bór szilikát	3,2-3,3	GyM	NV					
	Könnyű ásványok: ρ <	3kg/dm <sup>3</sup>							
Kvarc	SiO <sub>2</sub>	2,65	NM	NV					
Földpátok	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (pl. Ortoklász)	2,6	NM	NV					
Jelölések: EM-e mágneses,	Jelölések: EM-erősen mágneses, M-mágneses, KM-közepesen mágneses NM-nem-mágneses, GyM-gyengén mágneses, JV-jóvezető, FV-félvezető, NV-nemvezető; *500 °C-on való pörköléssel (valamint Fe beépülésével) mágnesesezhetővé válik								

 táblázat. A fehérvárcsurgói homok főbb ásványainak kémiai és fizikai jellemzői (BÖHM 1972, GUPTA 2003, WILLS 2006)



1. ábra. Monacitos homok előkészítésének tipikus törzsfája (Bőhm 1972, Gupta 2003, Wills 2006 nyomán)

Az 1. *ábra* szerinti technológiákban a sűrűség alapján történő elődúsítást elsőként rendszerint a nagy tömegarányt képviselő magnetit és ilmenit leválasztását szolgáló gyengemezős mágneses szeparálás követi. Ezután a rutil, a monacit és a cirkon, két módon is elválasztható egymástól: a) amikor elsőként a monacitot választjuk le erősmezejű mágneses szeparálással, majd a maradékból a vezető rutilt választjuk el a nemvezető cirkontól elektrosztatikus szeparálással, vagy b) elsőként elektrosztatikus szeparálással leválasztjuk a vezető rutilt, majd a maradékból a mágneses monacitot választjuk el a nem-mágneses cirkontól erősmezős mágneses szeparálással. Az első megoldás a kedvezőbb tekintettel arra, hogy mágneses szeparálást nedvesen célszerű elvégezni, az elektrosztatikus szeparálás előtt pedig az anyagot ki kell szárítani. De ez esetben gondolni kell arra, hogy az ilmenit összetételétől függően lehet erősen, közepesen, esetleg gyengén mágnesezhető, így továbbiakban esetleg a monacitot az ilmenittől is meg kell tisztítani elektrosztatikus szeparálással (lásd *1. ábra*).

# 4. A fehérvárcsurgói előkészítési technológia

A ma alkalmazott (részben Tarján Gusztáv által korábban javasolt) technológia szerint a kavicsfrakció leválasztását követően a <5 mm-es részt két lépcsőben hidrociklonokkal iszaptalanítják, besűrítik, a sűrűzagyot ezt követően hátráltatott ülepedésű áramkészülékeken <0,1; 0,1–0,2 és 0,2–0,8 mm-es szemcsefrakciókra bontják, melyeket spirálokon elődúsítanak (leválasztva a nehézfém-ásványok jó részét). Végül a kis sűrűségű előtisztított üveghomokot nagy gradiensű nedves mágneses szeparálással (HGMS) és flotálással további tisztítási műveleteknek vetik alá. Jelenleg tehát a meddőre kerülő anyagok: a >5 mm nagyságú szemek, az időszakosan üzemeltetett flokkulálással leválasztott iszap, a spirálok által leválasztott nehézásvány-tartalmú nagysűrűségű frakció, a HGMS szeparálás mágneses terméke, továbbá az időszakosan üzemeltetett flotáló-berendezés habterméke. Ezek közül az utolsó három anyag egy közös kifolyón távozik az iszaptározó kazettába.

#### 5. Elemzési módszerek

#### Mágneses és elektrosztatikus szeparálás

A gyengemezős mágneses vizsgálatokat a CE 138 Mechanobr típusú indukált hengeres szeparátoron végeztük. A gerjesztő áram 0,1–0,5–5A (gyenge, közepes és erős mező). A Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet (NyKE Intézet) által épített nagy térintenzitású, nagy térerőgradiensű nedves mágneses szeparátorral végeztük az erősmezős mágneses szeparálásokat (HGMS). A mágneses szeparátorokkal történt szisztematikus szétválasztási vizsgálatok során az alkalmazott módszer szerint a legkisebb térerő értékkel kezdtük a mérést, minden további lépcsőben a feladás a megelőző lépcső "nemmágneses" terméke volt (HGMS esetén: 0,1 A, 0,2 A, 0,5 A és 1 A). A NyKE Intézetben lévő ERIEZ gyártmányú elektrosztatikus dobszeparátorral a mágneses szeparátorokhoz hasonló elven végeztük a szeparálási vizsgálatokat, kezdve a legjobban vezető szemcsék leválasztásával.

#### Röntgen-pordiffrakciós (XRD) és pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálatok

A Miskolci Egyetem Ásványtani-Földtani Intézetében az alap és a technológiai vizsgálatok során nyert termékek ásványos összetételének vizsgálata történt meg. A röntgen-pordiffrakciós felvételek egy Bruker AXS D8 Advance diffraktométeren készültek. Az optikai megfigyelésekhez egy Zeiss steREO Discovery v20 mikroszkóp, PlanApo 1x objektív, AxioCam MRc 5 kamerát használtunk. A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokat egy remX vezérléssel felszerelt JEOL JXA-8600 Superprobe készüléken végeztük (SDD energiadiszperzív detektor, 15 kV, 20 nA).

#### Kémiai elemzés

Az elemzéseket az MTA Természettudományi Kutatóközpontjának Anyag- és Környezetkémiai Intézete végezte.

#### 6. Mintavétel és alapvizsgálatok

#### 6.1. Mintavétel

2012 végén és 2013 folyamán több alkalommal történt mintavétel (Csöke et al. 2013): az Üveg-Ásvány Kft. 1. sz. meddőkazettájából 8–10 m-re lehatolva 2 mintavételi területen, kanalas markolóval (FCS1); a kazetta inhomogén minősége miatt több jellegzetes pontból. Az 1. számú meddőkazettán kívül is történt mintavétel, többek között a jelenlegi technológiai folyamatból kifolyó meddő anyagáramból, pontosabban a főként a spirálokból lejövő nehéztermékből az üzem külön is gyűjtött számunkra egy nagyobb tömegű nehézásványokban dúsabb mintát (FCS2, FCS5). A továbbiakban a mintákon végzett eljárástechnikai alap és részletes vizsgálatokról számolunk be.

#### 6.2. Szemcseméret és sűrűségelemzés

Első lépésként a minták szemcseméret-elemzése, illetve szemcsefrakciókra való bontása, a szemcsefrakciók átlagsűrűségének piknométeres mérése történt meg (2. táblázat).

Szemcseméret	Átlagos sűrűség Tömeghányad								
[mm]	[kg/m <sup>3</sup>		_	_		[t%]			
	FCS1	FCS2	FCS3	FCS4	FCS5	FCS2	FCS3	FCS5	
>0,5	N.a.	2660	2610	N.a.	2650	31,84	1,58	14,71	
0,25-0,5	N.a.	2660	2660	2640	2660	10,86	2,96	8,62	
0,125-0,25	2640	2680	2780	2650	2690	38,29	36,37	19,77	
0,063-0,125	2650	3040	3020	2660	3210	17,40	55,28	51,47	
<0,063	2440	3010	2870	2510	4070	1,61	3,81	5,43	

2. táblázat. FCS jelű minták szemcsefrakcióinak átlagos sűrűsége (FCS1-FCS5) és tömeghányadai (FCS2, FCS3 és FCS5)

A 2. táblázat adatai alapján megállapítható:

- A minták szemcseméret-eloszlásában, az FCS2-jelű minta kivételével, a 0,063–0,125 mm és 0,125–0,25 mm-es szemcsefrakciók képviselik a döntő anyaghányadot. A nehézásványokat a <0,25 és különösen a <0,125 mm-es frakciók hordozzák.

 Az FCS1 és FCS4 minták a dúsítási alapvizsgálat céljára érdektelenek, hiszen bennük a nehézásványok mennyisége elenyésző.

- Azt is megállapíthatjuk, hogy a meddő homok >0,25 mm-es része gyakorlatilag már nem tartalmaz nehézásványokat, ezért e frakciót az üzemi méretű technológiában egy ívszitával, – a technológiai folyamat érdemi első lépéseként – célszerű majd leválasztani.  Az is kitűnik, hogy a mai technológiából kilépő nehézásványokban dúsabb, üveghomok-előkészítés szempontjából meddőanyag a legelőnyösebb, mind az üzemi méretű feldolgozás, mind pedig részletesebb laboratóriumi eljárástechnikai elvi jellegű alapvizsgálatokra.

 A lerakott (régi) meddő újrafeldolgozásakor két egymást követő sűrűség szerinti elődúsítás szükséges a meddő-homok csekély nehézásvány-tartalma miatt. Ez azonban azzal az előnnyel is jár, hogy a meddőben lévő kvarchomokot is visszanyerjük az első lépcsőben, amit a mai technológiai soron továbbtisztíthatunk.

#### 7. Alkotó ásványok meghatározására irányuló alapvizsgálatok az FCS2 mintával

### 7.1. Minták feldolgozása

A 2. táblázat adatainak megfelelően az FCS2 minta esetében a relatíve nagyobb átlagsűrűséggel rendelkező legfinomabb <0,063 mm frakción és az eggyel durvább 0,063–0,125 mm frakción folytattunk le megfelelő elővizsgálatokat a 2. ábrán feltüntetett módon.



2. ábra. FCS2 minta dúsíthatósági vizsgálati műveletsora

#### 0-0,063 mm-es frakció dúsítási vizsgálata

A <0,63 mm frakcióból dekantáló hengerrel leválasztottuk a <20 μm-es szemcséket. A leválasztott iszaptartalom a feladott anyagmennyiség 27%-át tette ki. A megmaradt iszapmentesített frakció átlagsűrűsége 3,63 kg/dm<sup>3</sup>-re nőtt.

Az iszapmentesített, nagy sűrűségű frakción HGMS szeparálást végeztük el, az elválasztó térben lévő mátrix d=5mm acél golyókból állt. A termékek tömegkihozatala és átlagsűrűsége a következőképpen alakult: 22,95t%/4,81 kg/dm<sup>3</sup>; 17,27t%/4,47 kg/dm<sup>3</sup>; 23,14t%/4,36 kg/dm<sup>3</sup>; 14,02t%/4,15 kg/dm<sup>3</sup>; 8,37t%/3,65 kg/dm<sup>3</sup>. A nem-mágneses frakció átlagsűrűsége 3,04 kg/dm<sup>3</sup> (Csőke et al. 2013, ZAJZON et al. 2013).

#### 0,063–0,125 mm-es frakció vizsgálata

Sűrűség szerinti és mágneses, valamint a vezetőképesség szerinti dúsíthatósági vizsgálatokat a 0,063–0,125 mm szemcsefrakcióval folytattuk le. A 0,063–0,125 mm feladott frakciót először 3 kg/dm<sup>3</sup> sűrűségnél nátrium-polivolframáttal nehézközeges úsztatással elválasztottuk. A nehézközeges úsztatás nehézterméke (jele: FCS2/0,063–0,125 mm/>3 kg/dm<sup>3</sup>) száraz gyengemezős mágneses szeparátoron került szétválasztásra, amelyből 3 mágneses és egy nem-mágneses termék keletkezett (*3. táblázat*). A nem-mágneses termék (lásd később, továbbiakban FCS2/0,063–0,125 mm/>3 kg/dm<sup>3</sup>/NM részminta), amely egyúttal monacit–rutil– cirkon tartalmú kollektív koncentrátum (elő)tisztítását kb. 4 kg/dm<sup>3</sup> sűrűségnél mikroszérrel végeztük el. A mikroszérelésből kapott FCS2/63–125 $\mu$ m/>3 kg/dm<sup>3</sup>/NM/NT nehézterméket tovább vizsgáltuk elektrosztatikus dobszeparátoron. A dobszeparátorra azonos tömegáram mellett történt a feladás, az elektródák feszültségének (U=10–15–20–25 kV) állításával.

Áramerősség	Mágneses	Mágneses termék	Nem-mágneses	Feladás
I, [A]	térerő,	tömegkihozatala	termék tömegkih.	
	H, [kA/m]	k <sub>M</sub> , [%]	k <sub>NM</sub> , [%]	
0,1	28 (352 Oe)	4,6	95,4	100,0
0,5	139 (1747 Oe)	9,3	90,7	100,0
5	605 (7604 Oe)	65,7	34,3	100,0
Áramerősség				•
I, [A]	Termék	Termékek tömegkil	nozatala, teljes feladási	ra <u>,</u> k, [%]
0,1	Mágn. termék -1	4,6		
0,5	Mágn. termék -2	8,9		
5	Mágn. termék -3	56,8		
	Nem-mágn.	29,7		
Osszesen		100,00		

3. táblázat. Mágneses szeparálás eredménye, FCS2/0,063-0,125 mm/>3 kg/dm3 részminta

#### 7.2. Minták elemzése

FCS2/0,063-0,125 mm/>3 kg/dm<sup>3</sup>/NM frakció mikroszéres sűrűség szerinti szeparálásának termékei

A mérés eredményeképpen megállapíthatóak:

- A sűrűség szerinti elválasztásnak megfelelő viselkedést figyelhetünk meg: a nehézásványok szegényednek a szér könnyűtermékében.

 A mikroszér közvetlen feladása a nehézközeges úsztatás >3 kg/dm³ frakciójának nem mágneses terméke, amelyben már zömmel a közepes (epidot, kianit, gránátok, turmalin) és a nagysűrűségű (monacit, rutil, cirkon és kevés ilmenit) ásványok találhatók (4. táblázat).
 Ezért a szér könnyű termékébe zömmel a közepes sűrűségű ásványok kerülnek. Következésképpen a Ca, A1 elemek – szemben korábban az nehézközeges úsztatásosnál tapasztaltakkal – most a kb. <4 kg/dm³ kis sűrűségű termékbe dúsulnak.</li>

*FCS2/63-125µm/>3 kg/dm³/NM/NT frakció vizsgálata elektrosztatikus dobszeparátorral* A végtermékek egy rutilban dús vezető termék és egy nemvezető nagy cirkontartalmú végtermék (*3. és 4. ábra*).



3. ábra. Az I = 25 kV feszültség mellett kapott (rutilban dús) vezető termék (FCS2/63-125µm/>3 kg/dm³/NM/NT részminta)



4. ábra. Az I = 25 kV feszültség mellett kapott nemvezető nagy cirkon-tartalmú végtermék (FCS2/63-125µm/>3 kg/dm³/NM/NT részminta)

Nagy	Sándor	et	al
------	--------	----	----

Minta jele:	I_FC2_01	I_FC2_02
Termékek:	0,063–0,125 mm	Könnyűtermék
Ce [mg/kg]	194	58,1
$\Sigma$ RFF,[mg/kg]	497,78	142,4
L1 [mg/kg]	3,71	3,32
T1 [mg/kg]	9200	1380
$\Sigma(\text{RFF, Li, Ti}), [mg/kg]$	9701,49	1525,72

 táblázat. Mikroszérelés feladásának eredeti szitafrakciója és könnyű termékének kémiai elemzési adatai,

mintaanyag: FCS2, (FCS2/0,063-0,125 mm/>3 kg/dm3/NM Nem-mágneses )

#### 7.3. Minták ásványos összetételére irányuló vizsgálatok

#### A minták sztereomikroszkópos vizsgálata

A sztereomikroszkópos vizsgálatok célja a különböző ásványfajok azonosítása, leírása és ezek elkülönítése volt, amely a fény, átlátszóság, és a szemcse-morfológia alapján történt. Mintánként a különböző színű és morfológiájú szemcsékből 3–4 darab került kiválogatásra, és további részletes SEM-EDX vizsgálatra. Annak ellenére, hogy az 5A Mágneses minta döntően ilmenitből áll, legváltozatosabb ásványos összetételt ez a minta mutatta. Ebben pisz-táciazöld, sárga és színtelen átlátszó, alaktalan szemcséket és kékben-lilában irizáló, alaktalan szemcsék figyelhetők meg. Ezek szín és kristálytani sajátosságok alapján nem voltak beazonosíthatók.

## A minták energiadiszperzív spektrométeres (EDX) elemzése

EDX-elemzésekkel, – mely félkvantitatív kémiai összetétel megállapításával segít az egyes fázisokat azonosítani – a zöld szemcsék epidotnak, a sárgák sztaurolitnak, az áttetsző, színtelen szemcsék cirkonnak és az opak, lekerekített, néha irizáló felületű szemcsék pedig ilmenitnek bizonyultak. Ezeken kívül narancssárga alaktalan rutilokat, rózsaszín alaktalan monacitot (melyek egy része az EDX-elemzések alapján gránátnak mutatkozott) és fehér színű szemcséket szeparáltunk el, amelyeket kvarcként azonosítottunk. A barnásszürke, áttetsző, erősen pleokroós zömök háromszöges (álhatszöges) átmetszetű prizmás szemcsék turmalinok (feltehetően drávit). A másik két minta – a 0,5 A Mágneses és 0,1 A Mágneses termék – összetétele hasonló volt, csak a különböző ásványok aránya változó, mindkét mintát javarészt ilmenit, kevesebb rutil és nagyon kevés sztaurolit, kvarc és cirkon alkotja. A zöld színű epidot összetételű szemcsék, valamint a rózsaszín gránát és monacit ezekben nem voltak megtalálhatók. A mikroszér utáni könnyűminta jelentős részét a színes ásványok alkották, ezek mellett kevesebb ilmenit és

rutil is volt jelen. Ebben a mintában a fehér, optikai mikroszkóppal kvarcnak azonosított szemcsék egy része kianitnak és plagioklásznak bizonyult az elektronmikroszkópos vizsgálatok alapján, valamint ez a minta sokkal több turmalint tartalmazott, mint az 5A mágneses minta. Ez a minta néhány búzavirágkék, átlátszó szemcsét is tartalmazott, amelyekről az EDX-elemzések során kiderült, hogy két fázist képviselnek, így lehetnek kianitok vagy korundok (zafír) is.

Minden optikailag elkülönülő csoportból több egyedi reprezentatív szemcsének szénkorongra való preparálását követően, valamint polírozott felületű preparátumokon az alábbi ásványokat azonosítottuk (ZAJZON et al. 2013): ilmenit, rutil-anatáz, cirkon, monacit (Ce>La>Nd, ThO<sub>2</sub> 1–5 t%, *5. táblázat*), xenotim ( $\Sigma$ HRFO 19 t%, UO<sub>2</sub> 0,67 t%) (*3. ábra*), apatit-(Cl), titanit, turmalin (drávit), kianit, sztaurolit, epidot-klinozoisit, almandin, grosszulár, káliföldpát, anortit, korund (zafír) és kvarc.

Tapasztalataink szerint sok ilmenit van a mintákban. Ezek általában erősen koptatottak, kerekítettek. Kémiai összetételüket tekintve több csoportot lehet elkülöníteni (*5. ábra*), egyezésben az XRD adatokkal. Van teljesen sztöchiometrikus 1:1 csak vasat és titánt tartalmazó, van csak vas- és titántartalmú, de nem 1:1 arányú fázis, van sok magas magnézium-, illetve kevés mangán-tartalmú (MgO: 2–4 t% átlagosan 2,95 t%, MnO: 0,65–0,99 t%, átlagosan 0,81 t%), illetve gyakori az alacsonyabb Mg- és Mn-tartalmú ilmenit (MgO: 0,7–1,5 t% átlagosan 1,1 t%, MnO: 0,5–0,9 t%, átlagosan 0,7 t%). A:jelentős Mn-helyettesítéses ilmenit is gyakori, ahol az MnO-tartalom 4–6–9 t%, de egy szemcsében elérte a 20 t%-ot, éppen átlépve a pirofánit összetételbe (ennél Mn 31,94 a%, Fe 31,25 a%). Van néhány vegyesen kevesebb Mg-, Al- és Si-helyettesítést tartalmazó ilmenit is. Egy esetben az ilmenit 2 t%-os Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-tartalma érdemel említést.

A titán-oxidok (rutil, anatáz) között is van csak tisztán titántartalmú, valamint van pár t% vasat tartalmazó is, de a legérdekesebb, amikor nióbium is megjelenik a fázisban. A szilikátok között megjelenik nagy mennyiségű cirkon, amin jól látszik, hogy több generációs, koptatott, ép, illetve zömök és nyúlt termetű egyaránt van. A többi ásvány, kianit, sztaurolit, epidot–klinozoisit, almandin, káliföldpát, anortit és kvarc megjelenése, és összetétele nem hordoz semmi szokatlant, ami említésre érdemes lenne. Egyedül egy gránátszemcsében volt érdekesen magas a mangántartalom (12,8 t% MnO), grosszulár szintén előfordul.

Az egyik legfontosabb kritikus elemtartalmú ásványnak, a monacitnak a kémiai összetételét az EDX-elemzés alapján az 5. táblázat tünteti fel.

Az üzemi mérések szerint a nehézásványok a nyershomokban 0,5–0,7 %-ot képviselnek, 70–80 % kvarchomok kihozatal mellett keletkező meddőben a várható nehézásványtartalom 3–4 %-ra becsülhető.

	1	r	T	I .	r	[	I	ſ	r	l I	r	ſ	[	1
t <sup>0</sup> o	h7*	2_17	m2_1	$m2_2^+$	m3_1	$m3_2^{++}$	m4	m4_1**	m4_2	m4_3	m1	m2	m3	átlag:
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	28.28	32,59	33,50	30,41	32,63	36,18	34,87	33,48	32,51	34.95	33,98	32.29	33.09	30,63
CaO	1,63	0,70	0,79	1,29	0,22	0,57	0,63	1,33	0,60	1,05	0,98	0,77	0.22	0,77
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,96	17,70	16,48	16,87	17,50	13,87	16,45	14,15	17,31	14,99	16,82	16,24	21,31	15,40
$Ce_2O_3$	33,06	33,53	32,88	30,33	35,66	31.21	31.65	32.80	33.49	31,21	31,33	32,83	37.58	30,54
$Nd_2O_3$	9,61	10,35	10,56	8,98	10,12	11,53	11,29	11,85	11,43	11,72	10,79	12,60	6,73	9,83
$\mathrm{Sm}_2\mathrm{O}_3$		0,92	2,04	4,70	0,83	3,69	2,57	1.28	1,62	2,21	1.41	1,43		1,62
ThO <sub>2</sub>	4,11	4,15	3,76	4,95	2,74	2,05	1,70	4,61	2,79	3,87	4,69	3,75	1,06	3,16
a <sup>0</sup> .0														
Р	14,43	17,45	17,73	16,75	17,44	18,52	18,13	17,59	17,38	18,13	17,87	17,34	17,59	16,17
Ca	1,05	0,47	0,53	0,90	0,15	0,37	0,42	0,89	0,41	0,69	0,65	0,52	0,15	0,51
La	3,55	4.13	3,80	4,05	4.07	3.09	3,73	3.24	4.03	3,39	3.85	3,80	4.93	3,55
Ce	7,30	7,76	7,52	7,20	8,24	6,91	7,12	7,45	7,74	7,00	7,12	7,62	8,64	6,97
Nd	2.07	2.34	2,36	2.09	2.28	2.49	2,48	2,63	2,58	2,56	2.39	2,85	1.51	2,19
Sm		0.20	0,44	1.05	0.18	0.77	0,54	0.27	0,35	0.47	0.30	0.31		0,35
Th	0,56	0,60	0,53	0,73	0,39	0,28	0,24	0,65	0,40	0,54	0,66	54,00	0,15	4,27

192

5. táblázat. A monacitok kémiai összetétele, EDX elemzések.

 $(*F: 1,3 t\%, Al_2O_3: 2,14 t\% SiO_2: 3.93 t\%; ** S: 0.27 t\%; + Gd_2O_3: 2.58 t\%; + Gd_2O_3: 0.89 t\%)$ 

A fehérvárcsurgói üveghomok előkészítési meddőjének alapvizsgálata ...



5. ábra. a: monacit és xenotim szemcsék (fehér) uralkodóan ilmenit (szürke) között;
b: erősen Ti-oxiddá alakuló ilmenit szemcse; c: rutilrácsok ilmenitben;
d: W- és kevés Mn-tartalmú ilmenit világos cirkon-zárvánnyal; e: átlagos ilmenit-szemcse (BSE felvételek); f-j EDX elemtérkép ilmenit-szemcsékről, ft BSE-felvétel;
g: Fe-elemtérkép; h: Mg-elemtérkép; i: Ti-elemtérkép; j: Mn-elemtérkép.

#### Nagy Sándor et al.

Kis térerős mágneses szeparálás (0,1 és 0,5A gerjesztés) mellett a mágneses termékben az ilmenit dominál (lásd a *6. ábrát* is), a gyengén, illetve közepesen mágneses monacit a legnagyobb térerő (I=5A) melletti mágneses termékben volt megfigyelhető. A *6. ábra* alapján a termékek közötti minőségbeli eltérés nyilvánvaló (ilmenit dúsulása a mágneses termékben).



6. ábra. Az I = 0,1A áramerősségű mágneses termék végtermék
(a) és az I = 5A áramerősségű nem-mágneses végtermék,
(b) FCS2/0,063–0,125 mm/>3 kg/dm<sup>3</sup> részminta mágneses szeparálása

#### 8. Technológiai alapvizsgálatok és értékelésük az FCS5 mintán

#### 8.1 Az FCS5 minta kémiai elemzése

Az FCS5 jelű dúsabb nehézfémtartalmú minta szemcseméret-frakcióinak kémiai elemzése megtörtént *(6. táblázat)*, különös tekintettel a ritkafémekre. A táblázat összegzett értékeket (pl.  $\Sigma$ RFF-ek összesen a <0,125 mm-es frakcióban: 826 mg/kg), valamint a cérium (<0,125 mm-es frakcióban: 345 mg/kg) és az összegzett elemcsoportok szemcseméret-frakciókban való megoszlását is tartalmazza.

Megfigyelhető, hogy a nehézelemek (illetve ásványaik) kisebb méretfrakcióban való természetes dúsulása egyértelmű, s ez különösen igaz a ritkaföldfémekre, ugyanakkor a legfinomabb <0,063 mm frakció kis tömegaránya miatt a nehézelemek döntő hányadát mégis a durvább 0,063–0,125 mm frakcióban találjuk. Nióbium nem mutatható ki a mintákban (<0,2 mg/kg).

## 8.2 Technológiai vizsgálatok

A *6. táblázat* adatai, illetve az FCS2 mintával végzett elővizsgálatok alapján az FCS5 minta esetében kialakított technológiai vizsgálatok sorozatát a *7. ábrán* tüntettük fel.

			F 1 1/	D/ 1/:01
Minta jele:	1_FC5_00	1_FC5_01	Feladas	Dusulasi fok
			(számított)	
Szemcseméret:	<0,063	0,063-0,125	<0,125 mm	<0,063 mm
	mm	mm		frakcióban
Tömeghányad,%	9,54	90,46	100,00	-
Ce [mg/kg]	1 690	203	344,91	4,5
Ce-megoszlás, %	46,76	53,24	100,00	_
Eu [mg/kg]	7,85	0,04	0,79	9,9
Gd [mg/kg]	84,10	31,80	36,79	2,3
La [mg/kg]	868,00	128,00	198,60	4,4
Nd [mg/kg]	549,00	95,60	138,85	4,0
Pr [mg/kg]	138,00	36,60	46,27	3,0
Sm [mg/kg]	88,20	20,20	26,69	3,3
Yb [mg/kg]	6,52	2,28	2,68	2,4
Zr [mg/kg]	23,30	27,10	26,74	0,87
ΣRFF, [mg/kg]	3455,97	544,62	826,28	4,2
RFF-megoszlás,				
%	39,94	60,06	100,00	_
Li [mg/kg]	3,49	3,97	3,92	0,9
Ti [mg/kg]	20000,00	11100,00	11949,06	1,7
Ti-megoszlás, [%]	15,96	84,04	100	_

A fehérvárcsurgói üveghomok előkészítési meddőjének alapvizsgálata ...

6. táblázat. Szemcseméret-frakciók kémiai elemzési adatai, mintaanyag: FCS5

Az FCS5 mintából szabályos mintakisebbítést követően az FCS5/<0,125mm/ frakciót kézi/gépi szitálással állítottuk elő. A frakció agyag és iszaptartalmának leválasztására a minimális iszaptartalom miatt nem volt szükség. A frakción nehézásvány leválasztást végeztünk 3 kg/dm<sup>3</sup> sűrűségű nátrium-polivolframáttal (FCS5/<0,125mm/>3kg/dm<sup>3</sup>/). A sűrűségfrakciók kémiai elemzésének adatait a *7. táblázatban* találjuk meg. A nehézterméket kémiai és mikroszkópos elemzés után mágnesesen szeparáltuk. A mágneses szeparálás fő célja egyrészt tiszta ilmenit frakció előállítása, másrészt egy nem mágneses frakció relatív dúsítása is (HGMS szeparátor). Először végeztünk egy dúsíthatósági vizsgálatot (MSz. I), majd ez alapján egy kéttermékes mágneses szeparálást 1 A áramerősségen (MSz. II.). Mind a mágneses (FCS5/<0,125mm/NI/>3kg/dm<sup>3</sup>/M) és nem mágneses (FCS5/<0,125mm/NI/>3kg/dm<sup>3</sup>/ NM) termék esetében elektrosztatikus szeparátorral történt a minták további szétválasztása. A mágneses termék szeparálásának célja a mágneses frakció szétválasztása vezető és nem ve-



7. ábra. FCS5 minta dúsíthatósági vizsgálati műveletsora

zető termékké, a monacit dúsításának érdekében. A mérést a HGMS mágneses szeparálásból kapott mágneses termék ¼ részével végeztük, melynek tömege: 128,2 g, ebből 105,2 g került feladásra. A feladást megelőzően a minta 15 percen át infralámpa alatt volt, ezt követően exikátorban volt 40 percet, annak érdekében, hogy teljesen száraz minta kerüljön feladásra. A méréssort 5, 10, 15, 20 és 25 kV feszültségen végeztük.

Az 1 A áramerősségen leválasztott nem mágneses terméket (FCS5/<0,125mm/>3kg/ dm<sup>3</sup>/NM) elektrosztatikus szeparátorra vezettük 150 °C-on történő hőkezelést követően, teljesen száraz állapotban.

Az ilmenit-frakció (FCS5/<0,125mm/>3kg/dm³/Ilmenit) jelen vizsgálatsorban további feldolgozásra nem kerül.

A	fehérvárcsurvói	üveghomok	előkészítési	meddőiének (	alanvizsgálata
α.	jener var courgor	uvegnomon	ciones2itesi	menabyener c	napvizszanana

Minta jele:	I_FC5_02	I_FC5_03	Feladás
Sűrűségfrakció	>3 kg/dm <sup>3</sup>	<3 kg/dm <sup>3</sup>	
Tömeghányad,%	51,33	48,67	100,00
Ce [mg/kg]	579,00	2,00	298,16
Ce-kihozatal, %	99,67	0,33	100,00
ΣRFF,[mg/kg]	1393,02	4,96	717,42
RFF-kihozatal, %	99,66	0,34	100,00
Li [mg/kg]	2,07	1,41	1,75
Ti [mg/kg]	6070	31,9	3131,26

7. táblázat. Sűrűség-frakció kémiai elemzési adatai, mintaanyag: FCS5

## 8.3. Termékek elemzése

*FCS5/<0,125mm/>3kg/dm<sup>3</sup>/ frakció ásványtani és kémiai értékelése* Az elemzés adatai bizonyítják, hogy

- A nehézközeges úsztatásos sűrűség szerinti elválasztáskor a ritkafémek és ritkaföldfémek a nehéztermékben feldúsulnak, kihozatalaik a nehéztermékbe gyakorlatilag teljes: >99 %.

 - A Ca és Al, melyek a közepes, 3–4 kg/dm<sup>3</sup> sűrűségű gránátok, epidot, turmalin, kianit fő alkotói szintén dúsulnak a >3 kg/dm<sup>3</sup> sűrűségű termékben.

- A K és Na viszont a kis sűrűségű földpátok, csillámok fő alkotója, így a <3 kg/dm<sup>3</sup> sűrűségű termékben dúsul fel (a *7. táblázatban* nem került feltüntetésre).

 A Si mind a kis sűrűségű, mind a közepes sűrűségű ásványok fontos alkotója (sőt számos nehézásványnak, mint pl. a cirkon), következésképpen mind a két termékben relatív jelentős a mennyisége.

Az optikai mikroszkópos és az SEM-EDX-elemzést elvégeztük az FCS5/<0,125mm/ >3kg/dm<sup>3</sup>/ mintán is. A minta hasonlít az FCS2 mintához, ilmenitben igen gazdag, a fent ismertetett ásványtársulás jellemzi: ilmenit, rutil-anatáz, cirkon, monacit, drávit (turmalin), kianit, sztaurolit, epidot–klinozoisit, almandin, káliföldpát, anortit, korund (zafír) és kvarc.

#### Mágneses dúsíthatósági vizsgálatok (MSz I.) termékei

A termékek kémia összetétel elemzésének adatait, és az ebből számolt kihozatalokat tartalmazza az 8. *táblázat*. A táblázatban kiemeltük a monacitban jelen lévő elemeket, megfigyelhető, hogy ezek (Ce, La és Nd) kihozatalai a termékekben közel azonosak, így feltételezhető, hogy mind egy adott ásványban, a monacitban van jelen.

Nagy Sándor et al.

Nehézközeges szétválasztás >3000 kg/m <sup>3</sup> termékének mágneses szeparálása HGMS-el (MSz I.)										
Minta	01251	im	01251	im	0125um		0125um		0125um	
neve	MAGN.	0,1A	MAGN.	0,2A	MAGN. 0	,3А	MAGN. I	A	NEW W	AGN.
Tömeg- hányad, %	25,	1	20,	4	24,5	,	7,7	-	22,	3
	Összetétel, mg/kg	Kihozatal, %								
Ce	183	9	324	13	912	46	1750	27	102	5
La	98	10	163	13	454	45	898	28	47	4
Nd	89	11	138	14	371	44	674	26	41	5
$\Sigma$ (Ce, La, Nd)	370	10	625	14	1737	45	3322	27	190	4
ΣRFF	499	11	778	14	2009	44	3721	26	230	5
Li	2	24	2	20	2	24	3	11	2	21
Ti	12000	33	12200	28	11000	30	6600	6	1030	3
Nb	20	40	16	26	11	22	11	7	3	5

8. táblázat. Mágneses szétválasztás termékeinek kémiai összetétele

A 9. táblázat tartalmazza a mágneses szétválasztás (MSz I.) termékeinek kristályos fázis összetételét (XRD elemzés). A röntgen-pordiffrakciós elemzés a monacit tekintetében összhangban van a kémiai elemzéssel, a 0,2–1 A érték közt lévő mindkét frakcióban megjelenik a monacit az XRD-felvételeken (0,2 illetve 0,4 t% arányban).

#### Kéttermékes mágneses szeparálás (MSz II.) termékei

A termékek tömegkihozatalai és átlagsűrűségei az alábbi *10. táblázatban* láthatók. A *11. táblázat* tartalmazza a termékek ásványos összetétel elemzését és a szemcseméret frakciók, valamint a könnyű termék adatait, ezen felül a >500  $\mu$ m-es, a 125–250  $\mu$ m-es, a <125  $\mu$ m-es frakciók, valamint a nehézközeges szétválasztás könnyű termékeinek összetételeit.

Kéttermékes mágneses szeparálás mágneses termékének elektrosztatikus szeparálása A monacit nem dúsul egyik termékben sem olyan mértékben, hogy kimutatható legyen az XRD-elemzés számára, ezért a későbbiekben a mágneses szeparálás során csak a monacitban leggazdagabb frakciókat kell továbbvezetni az elektrosztatikus szeparátorra. Kéttermékes mágneses szeparálás nem mágneses termékének elektrosztatikus szeparálása

A termékeket ásványos összetételük megállapítása céljából XRD-vizsgálatnak vetettük alá, az eredmények a *12. táblázatban* láthatök.

Minta	HGMS	HGMS	HGMS	HGMS	HGMS	nehéz
leírása	0,1A m.t	0,2A m.t.	0,5A m.t.	1A m.t.	nem m.t.	termék
Ásvány	Összetétel [	%]	_	_	_	_
kvare	2,5	7,0	5,2	13,2	58,7	18,7
cirkon	1,6	2,2	3,6	7,0	10,0	4,1
ilmenit	65,1	81,4	62,5	7,9	0,2	44,2
rutil	3,8	5,7	9,3	17,6	9,1	6,7
sztaurolit		2,4	6,6	25,5		
anatáz		1,3	2,4	2,4	1,1	1,2
hematit			1,3	2,0		0,3
monacit			0,2	0,4		
turmalin				8,4		
klórapatit				1,9	0,5	
cristobalit				0,8		
kianit					14,4	
pszeudo-						2,3
brookit. (Fe)						
kalcit						0,4
amorf	27,0	0,0	9,0	13,0	6,0	22,0

9. táblázat. Mágneses szeparálás termékeinek ásványos összetétele

Termék neve	Tömeg, m [g]	Tömegkih., [%]	Frakció átlags., $\rho_{f} [kg/m^{3}]$
MAGN. T.	561,5	69,46	4283
NEM MÁGN. T.	246,9	30,54	3199
Összesen	808,4	100,00	

10. táblázat. Elválasztás HGMS-el 1 A áramerősségnél

#### Nagy Sándor et al.

Minta leírása	>500 µm	könnyű	125-250	<125 µm	MSz II.	MSz II.
		termék	μm		nem m.t.	m. t.
Ásvány			Osszete	etel [%]		
kvarc	89,3	73,9	90,3	64,3	52,5	5,0
spessartin Fe	0,5	-	-	-	-	_
dolomit	0,2	Ι	-	-	-	—
cirkon	-	Ι	-	2,1	15,6	3,3
ilmenit	-	Ι	4,9	29,0	8,2	76,2
rutil	-	0,6	0,8	4,3	18,3	-
anatáz	_	Ι	-	-	4,5	-
hematit	—	-	-	-	0,8	_
biotit 1M	-	2,1	-	-	-	_
berlinit	_	6,3	-	-	-	-
pszeudobrookit	-	Ι	-	-	-	2,0
(Fe)						
kalcit	_	_	_	_	_	0,3
amorf	10,0	17,0	4,0	_	_	7,0

11. táblázat. Minták ásványos összetétele

vezető termék (5kV)	zető termék vezető termék nem vezető termék (10kV, 15kV, 20kV) (20kV)						
Ásvány / t%		Ásvány / t%		Ásvány / t%		Ásvány / t%	
rutil	18,4	rutil	16,4	rutil	10,8	gahnit	1,2
cirkon	14,1	cirkon	5,0	cirkon	11,2	albit	0,7
kvarc	49,4	kvarc	56,9	kvarc	60,1	pszeudo-	
anatáz	3,3	anatáz	3,1	anatáz	2,4	brookit (Fe)	0,6
strontianit (Ca)	0,1	strontianit (Ca)	0,1	sztaurolit	5,4	digenit	0,1
ilmenit	7,5	ilmenit	9,6	ilmenit	2,6		
perovszkit	1,3	perovszkit	0,9	perovszkit	0,9		
amorf	6,0	amorf	8,0	amorf	4,0		

12. táblázat. Elektrosztatikus szeparálás termékeinek XRD elemzése

# 9. Eredmények, összefoglalás

A vizsgálatok alapján megállapítható, hogy jelentős titán-oxid (ilmenit, rutil, anatáz) tartalmú koncentrátum állítható elő a bemutatott technológiával (MSz. I. esetén a 0,2–0,5 A frakcióban 88,4 t%). Az ilmenit és rutil valószínűleg tovább tisztítható a mágneses tulajdonságaikban lévő eltérés alapján. A HGMS szeparálás (MSz. II.) nem mágneses termékében jelentősen dúsult a cirkon (15,6 t%). Ennek a frakciónak a további tisztításával a cirkon-tartalom tovább növelhető.

A monacit a várakozásoknak megfelelően a HGMS szétválasztás mágneses frakciójában dúsult, azonban a monacit-tartalom nem haladta meg a 0,4 t%-ot (FCS5 minta, MSz I., mágneses termék 1 A).

Az eddig elvégzett vizsgálatok eredményei bizonyítják a fehérvárcsurgói üveghomok-előkészítés meddőjének jelentőségét. Egyrészt számos ritkaföldfém hordozója, emellett jelentős titántartalommal rendelkezik. Az ásványtani és kémiai vizsgálatok igazolták a legértékesebb alkotónak a könnyű ritkaföldfémeknek és ásványuknak a monacitnak a jelenlétét. Az eddigi eljárástechnikai dúsíthatósági alapvizsgálatok az általános előkészítéstechnikai tapasztalatoknak megfelelnek, és jogos reményt adnak e meddőből az értékes komponensek kinyerésére. Fontos feladat a finom szemcsés anyagra a megfelelő berendezés kiválasztása, szükséges esetben a meglévők továbbfejlesztése, ezért egy félüzemi méretű kísérleti fázis nem kerülhető el, s ezzel párhuzamosan a meddőkazetták anyagát részletesebb mintavételnek, valamint kémiai és ásványos vizsgálatnak célszerű alávetni (ezek a jelen projekt kereteit már meghaladják). Amennyiben a kitermelésre váró készletről, annak minőségéről van megfelelő fúrási sűrűséggel adat, akkor a napjainkban folyamatosan keletkező technológiai előkészítési meddő mennyiségét és minőségét meg lehet becsülni. Mindezek együtt lehetőséget adnak a részletes műszakigazdasági értékelésre.

Monacitban dús mágneses frakciók további dúsítási lehetőségei a háromtermékes mágneses szeparálás (a monacitban legdúsabb mágneses frakciók kinyerése), a több lépcsős elektrosztatikus szeparálás, vagy a flotálás.

A vizsgálatok során megállapítható, hogy a monaciton túl az ilmenit és a cirkon is jól dúsítható a vizsgált meddőben. Ezek az ásványok ugyan nem tartalmaznak kritikus elemeket, viszont nagyobb mennyiségben megtalálhatók a meddőben, keresett ipari nyersanyagok, és igen nagy tisztaságban egyszerűen előállíthatók. Ezen ásványok tisztán előállítva jelentős piaci értéket képviselhetnek.

#### Köszönetnyilvánítás

A monográfia fejezet, és a kapcsolódó vizsgálatok az Üveg-Ásvány Bányászati Ipari Kft.-vel együttműködésben készültek.

#### Irodalomjegyzék

Irodalomjegyzék BOIM J., CSÓRE B. & PARKANYI I. 1972: A ritkafémek dúsításának külföldi tapasztalata és ha-zai lehetőségei, I. Országos Ritkafém Konferencia 1972. augusztus 31-szeptember I, Miskole, 129–160. CSÓKE B., BÖHM J., GOMBRÖTO I., NAGY S., KALICZNÉ PAPP K. & PAP Z. 2013: A fehérvárcsurgói Cooke D., Donad J., Otsankolo F., Nosi A., KALLZah LIW K. & LIV E. 2013. A prenervatingon inhefzäskväyn-tatimi előkészitis medőb eljívatschnikai vizsgálata és előkészitésének techmo-lógiai konceptiája. Kutatási jelentés ("CriticEl" - TÅMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0005 azo-nosító számú projekt), Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet. DEMETER L. 1962: A fehérvárcsurgói üveghomok előkészítőmű bővítése. Kutatási zárójelentés. Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet. GUPTA, C.K. 2003: Chemical Metalurgy: Principles and Practice. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 6-63, 111-182. HALASZ A. & BORBELY F. 1959: Fehérvárcsurgói kvarchomok flotációs nemesítése. Kutatási záróje-lentés. Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet. Kux B. 1989: A Velencei-hegység érc- és ásványbányászata. 25 éves az Országos Érc- és Asványbányák. Pannon Nyoñida, Veszpreñi, 239=242. -----Szep L. 2013: Fehérvárcsurgói homok nehézfrakciójának előkészítéstechnikai vizsgálata, BSc szakdolgozat, Miskolci Egyetem, MFK. szakdolgozat, Miskolci Egyetem, MFK. Varzu GY, 1966: Nemérces ásványi nyersanyagok. In Jantsky B. (szerk.): "Jsvánuhelepeink/földíta-\_\_\_\_ Valoo O T. FOO. Penteces as vary in pesanyages. In Antissy D. Soft, J. as Varguerepenn, Journey an. Miszaki Kony Kiado, Buddess I 314–315.
WILLS, B.A. & Mossi, T.N. 2006: Will's Mineral Processing Technology. *Mineral Processing Technology* (ed. Napier-Munn, T.). ELSEVIER, Amsterdam. 225–421. - -- - - --\_ . . ZAJZON N., KRISTALY F. & MARKUS I. 2012: A fehérvárcsurgói üveghomok nehézásvány vizsgálata. Kutatási részjelentés ("CriticEI" - TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0005 azonosító számú projekt). Miskolci Egyetem, Ásványtani-Földtani Intézet." Visith S-né 1968: Nemércek földtana. Tankönyvkiadó, Budapesi. 283p. - --WEB1: Miskolci Egyetem Földtan-Teleptan Intézeti Tanszékének honlapja: http://föld1.ftt.uni-miskolc.hu/~földshe/telep05.htm, Letöltés dátuma: 2013. december 10. 

202

Sector Control - 1

Rectard ST, Rectarder 78, 63, 200 metrik (\* 1994), 200 metrik song di kanadaran Bradita inak periodak di 1915 - Antonio State Martin State (\* 1995), 2010 - Antonio State (\* 1996), 2010 - Antonio State (\* 1997), 2010 1913 - Antonio State (\* 1997), 2010 - Antonio State (\* 1997), 2010

ny ny mananany amin'ny mananany amin'ny faritr'o ana amin'ny faritr'o ana amin'ny faritr'o amin'ny faritr'o ami Ny INSEE dia mampina mandritry amin'ny faritr'o amin'ny faritr'o amin'ny faritr'o amin'ny faritr'o amin'ny farit

# RITKAFÖLDFÉMEK A CSEREHÁT NÉHÁNY FÖLDTANI KÉPZŐDMÉNYÉBEN

Földessy János Miskolci Egyetem, Ásványtani-Földtani Intézet E-mail: foldfj@uni-miskolc.hu

Németh Norbert Miskolci Egyetem, Ásványtani-Földtani Intézet

1. Geológia, kutatástörténet	204
2. Vizsgálati módszerek	201
3. Saját vizsgálatok	206
3.1. Geokémia	206
3.2. Asványtan	207
4. Következtetések	208
Irodalomjegyzék	209

#### 1. Geológia, kutatástörténet

A Cserehát dombvidékének fedetlen paleozoos (devon–karbon), anchi-epimetamorf kőzetekből álló részét a földtani szakirodalom Szendrői-hegységnek nevezi. Ennek a DK-i peremén helyezkedik el az Irota, Gadna és Felsővadász falvak által határolt érckutatási terület. Az 1960-as évek végén végzett légi mágneses és radiometrikus mérések által itt kimutatott anomáliák (ERKEL et al. 1967) felkeltették az uránkutatásokat végző MÉV érdeklődését. A vállalat által mélyített fúrások (Irota Ir-1, – Ir-9) maganyagában színesfém- és vas-szulfidok, – többek között az erősen mágneses pirrhotin – jelenléte vált ismertté (Csáki 1976). A területen kimért mágneses anomália forrását is ennek tulajdonították (SzaLAY et al. 1987). A szulfidok megtalálhatóak a MÁFI 1988-as, 600 m mélységű Felsővadász Fv-1 fúrásában és a Gadna-1 (Gn-1) kutatófúrásban is, melyek maganyagát a rákóczibányai mintaraktárban őrzik.

A kétszeresen palás, redőzött rétegsor magas szervesanyag-tartalmú, sötétszürke fillitből, aleurolitpalából, metahomokkőből és világosabb színű kovapalából áll; a széntartalmat gyakran grafitnak nevezték, pl. Radócz (1969) az Alsóvadász-1 szerkezetkutató fúrás 1035– 1220 m-es alsó szakaszán. A kőzetanyagból hidrotermális elváltozásra utaló jeleket (Raincsákné Kosáry 1978, Árkai et al. 2012), a fedőjéből pedig jarositos homokkövet (Jámbor 1960) írtak le. Közvetlen koradatok híján rétegtani helye kétséges; tekintették a paleozoos rétegsor legfiatalabb (Raincsákné Kosáry 1978) és legidősebb (Fülöp 1994) formációjának is Irotai Formáció néven, de nem zárható ki a Szendrői Fillit Formációval való azonosítása sem (Koroknai 2004, Árkai et al. 2012).

Az e formációnak megfelelő fáciesű ún. "fekete palák" számos esetben szingenetikus színes- és nemesfémtelepeket hordoznak a platinacsoport fémeinek (továbbiakban PGE = platinum group elements) dúsulásaival együtt (VINE & TOURTELOT 1970). Ez és a lehetséges további hidrotermális dúsulás indította a ME Ásványtani-Földtani Intézetét és a Rotaqua Kft-t arra, hogy érckutatásba fogjon a területen. Ennek keretében részletesen újratérképeztük a területet (NÉMETH 2012), és a feltárásokból mintákat gyűjtöttünk geokémiai elemzésre. Felszíni, szelvény menti geo-mágneses (CzegléDI 2012) és magnetotellurikus (NADASI 2013) mérésekkel vizsgáltuk és az eredmények alapján térbeli modellel közelítettük meg az anomáliát (*1. ábra*). Ezen kutatás során változatos ritkaföldfém (továbbiakban RFF) tartalmú ásványtársulásra bukkantunk (CzegléDI 2013), ami a CriticEl projekt célkitűzéseinek tükrében indokolta, hogy az eddig is komplex (PGE, grafit, színesfém) kutatást kiterjesszük a RFF-ekre is. Ezen RFF-vizsgálatok (még kezdeti fázisban lévő) új eredményeit foglalja összejelen tanulmány. Ritkaföldfémek a Cserehát néhány földtani képződményében



 ábra. Az irotai kutatások helyszíni térképe.
 A fekete téglalap alakú terület a Rotaqua Kft. kutatási területe.
 A zöld poligon vonalak a földi mágneses mérések bejárt útvonalait, a sárga négyszög a mágneses értelmezés térrészét jelöli.
 A piros pontok a korábbi MÉV fúrások (Irota 1-9) helyzetét mutatják be. A kék vonalak korábbi MÉV geoelektromos mérések szelvényvonalai.
 A vörös poligon vonal a területet átharántoló szeizmikus reflexiós szelvény nyomvonala.

#### 2. Vizsgálati módszerek

Az előfordulás anyagán a Rotaqua Kft. sokoldalú geokémiai vizsgálatokat (főleg az Au és kalkofil elemek) végzett. Megtörtént: (1) a felszíni feltárások szilánkmintázása, (2) a felszíni talajgeokémia, (3) a Felsővadász-1 és Gadna-1 mélyfúrás anyagának újramintázása.

Több új mintát vettünk részben a devon metamorf pala oxidációs övéből, illetve a fedő pliocén jarositos homokkő anyagából. A RFF-tartalom előtérbe kerülésekor ezeket és a korábban kalkofil elemekre megvizsgált mintákat RFF-elemzésre is elküldtük a Magyar Földtani és Geofiziai Intézetbe (ICP-MS módszer). Az ásvány-kőzettani vizsgálatokhoz optikai, röntgen-pordiffrakciós (XRD) és pásztázó elektronmikroszkópos (SEM-EDX) technikát használtunk fel.

#### 3. Saját vizsgálatok

#### 3.1. Geokémia

53 elemről rendelkezünk elemzési adatokkal 15 db felszíni szilánk, 9 db Gn-1 és 51 db Fv-1 fúrásból származó kőzetmintából.

A Felsővadász-1 fúrásban (156,5–595,0 m), a Gadna-1 fúrásban (8,8–70,9 m), illetve a külszínen a Rotaqua geológusai részletes mintázást végeztek, és az alaphegységi szakasz teljes hosszában (összesen 79 db pontminta) ICP-AES geokémiai elemzést készíttettek. Ebben az elemzési sorozatban a RFF-elemeket csak a Ce, La, (Y, Sc) képviselte. A kapott koncentráció-értékeket (mg/kg-ban), illetve a 0,5-nél nagyobb korrelációs együtthatók értékeit az *l*. *táblázatban* foglaljuk össze:

Flom	Átlan (ma/ka)	Korrelációs együttható											
Lietti	Allag (IIIg/Kg)	(mg/kg)	Ce	La	Sc	Y	Be	Co	Fe	Ge	Pb	Sr	Th
Ce	66	147	х	х	х	х	<	<	<	0,84	<	<	0,66
La	34	75	0,96	х	х	х	<	<	<	0,87	<	<	0,65
Sc	3	10	<	<	х	х	0,73	0,5	0,79	<	<	<	<
Y	13	70	<	0,51	<	х	0,51	<	<	0,51	0,52	0,55	<

 táblázat. A Felsővadász-1 és Gadna-1 mélyfúrások mintáin végzett kémiai elemzések eredményeinek statisztikai korrelációja, csak a >0,5-nél nagyobb együtthatók feltüntetésével

Ezen adatok szerint a Ce, La illetve a Sc, Y külön-külön csoportot alkot, az első Th, Ge mellett egymással erős kapcsolatban jelentkezik, a második csoport Be, Fe elemtársulásban, gyenge La, Ge, Pb, Sr kapcsolatban fordul elő.

Jellegzetes területi eltérések is mutatkoznak, melyet a Gadna-1 fúrás magasabb, a Felsővadász-1 fúrás alacsonyabb, illetve a felszíni feltárások még alacsonyabb átlagos Ce és La koncentráció-értékei tükröznek (a Sc és Y eloszlások e tendenciát nem követik) (2. táblázat).

Értékek (mg/kg-ban)	Ce	La	Sc	Y
Külszín	45	29	6	17
Felsővadász 1	66	34	3	11
Gadna 1	106	50	3	18

2. táblázat. A különféle mintacsoportok elemzett RFF-tartalmának átlagértékei

#### 3.2. Asványtan

A Szendrői-hegység eddig átvizsgált fillit, szericitpala és grafitos pala kőzetmintáiban nagy gyakorisággal fordulnak elő RFF-ásványok. Eddig mindhárom újravizsgált mélyfúrási mintaanyagban (Felsővadász-1, Irota-9, Szendrőlád-6) többféle RFF-tartalmú fázist azonosítottunk részben optikai mikroszkóppal, részben SEM–EDX-elemzésekkel.

A leggyakoribb RFF-ásvány a monacit, illetve RFF-karbonátok (valószínűleg szinchizit és parisit), ritkábbak a szilikátok (RFF-tartalmű allanit és torit). Ezeket Czeglédi (2013) ismertette először, később Turi (2014) is leírta (2. *ábra*). A Felsővadász-1 fúrásból származó mintákban Czeglédi (2013) elenyésző mennyiségben pontosabban még nem azonosított Y-Nb-oxidokat is kimutatott.



1N

+N

 ábra. Arzenopirit (apy) szemcse a karbonátos-kovás agyagpalában. Az arzenopirit szemcse mellett rostos-sugaras klinoklor (cl) látható. A sötét "pamacsok" főként karbonátos szegélyű hipidiomorf apatit (apt) és ritkábban monacit (mon) szemcsék. Fv-1 fúrás, 514.8 m. (Czeglédi 2013).

A RFF-ásványok mérete 0,001–0,35 mm között változó, xenomorf, gyengén lekerekített szemcsék. Részben karbonát-kitöltésű üregek szegélyén, részben piritszemcsék közötti repedések kitöltéseként, részben allanit vagy RFF-karbonátokra ránövekedett szemcsék formájában jelentkeznek. Az előzetes értelmezésünk szerint a legkorábbi RFF-ásványok behordódott törmelékként kerültek az üledékes kőzetbe. A kőzetanyag a diagenezis után a metamorfózis folyamán ható vagy későbbi, a metamorf kőzeteket is érintő hidrotermális metaszomatózis hatása alá is került, és ez a RFF-ásványok kioldódását, illetve ismételt kiválását is okozhatta.

Az előfordulás centrumában a paleozoós metamorfitokra fiatal pliocén üledékes kőzetek települnek, ezek egy részében a kötőanyagban jelentős mennyiségű jarosit jelentkezik.

A Cinceg-tetői jarositos homokkő osztályozott, kerekítetlen, közel monomikt anyagának kötőanyagát agyagásványok, jarosit és arzenátok alkotják. A homokkőben nagyméretű (> 0,1 mm) törmelékes szemcsékben monacitot azonosított Csomor & Miklós (2012) (3. *ábra*).



3. ábra. Törmelékes monacit-szemcse (fehér) jarositos homokkőben (CSOMOR & MIKLÓS 2012)

A homokkő alatti, vele érintkező, mállott, oxidált metamorf pala feltárás vas-oxidokban dús anyagában jelentős mennyiségű, finom szemcsés, szórt RFF-ásványt azonosított mikroszondával CSOMOR (2014).

#### 4. Következtetések

A Gadna-1 fúrás rétegsora agyagásvány-csillám együttesének ásványtani vizsgálata, a sziderit, illetve a kaolinit és szmektit gyakori jelenléte alapján valószínűsített hidrotermális eredetű retrográd elváltozás (Árkai et al. 2012) kapcsolatban állhat az elsődleges RFF-ásványok mobilizációjával.

Az Irota környéki pannon üledékes rétegsor homokkövének jarositos kötőanyaga (JÁM-BOR 1960, CSOMOR & MIKLÓS 2012) lehet olyan erősen savas hidrotermális oldat feláramlásának következménye, amely egyúttal jelentős mennyiségű RFF-elemet is oldatba vihetett és a felszín közelébe szállított, másodlagos RFF-dúsulást hozva létre. A fiatal üledékes kőzetekből azonban RFF-elemzéseket még nem készítettünk. Ezért javasoljuk az irotai fiatal üledékes rétegsor részletes geokémiai vizsgálatát ilyen dúsulás felderítése érdekében.

#### Irodalomjegyzék

ÁRKAI, P., ABAD, I., NIETO, F., NÉMETH, T., HORVÁTH, P., K. KIS, V., JUDIK, K. & JIMÉNEZ-MILLÁN, J. 2012: Retrograde alterations of phyllosilicates in low-grade metapelite: a case study from the Szendrő Paleozoic, NE-Hungary. *Swiss Journal of Geosciences* **105**/**2**, 263–282.

CZEGLÉDI B. 2012: Mi okozza az irotai mágneses anomáliát? Érckutatás a Cserehát területén. *Diáktudo-mány, a Miskolci Egyetem tudományos diákköri munkáiból* **4**, 10–14.

Czeglédi B 2013: A Gadna-Irota terület kutatási adatainak, geokémiai és geofizikai viszonyainak együttes értékelése. *MSc Diplomaterv*, Kézirat, Miskolci Egyetem.

CSÁKI F. 1976: A Csereháti-dombvidék paleozoos képződményeinek komplex földtani vizsgálata. *Egyetemi doktori értekezés*, ELTE, Budapest. 111p.

CSOMOR T.Á. & MIKLÓS R. 2012: Jarosit homokkőben – egy csereháti speciális kőzetfajta ásványtani vizsgálata. *TDK dolgozat*, Miskolci Egyetem, Műszaki Földtudományi Kar. 25p.

CSOMOR T.Á. 2014: Az irotai jarositos homokkő ásványtani és geokémiai vizsgálata. *BSc Szakdolgozat.* Kézirat. Miskolci Egyetem

ERKEL A., BENDERNÉ KELEMEN O., SZABÓ Z., SZILÁRD J., HOBOT J., KIRÁLY E., LÁNYI J. & SZALAY I. 1967: Komplex geofizikai kutatás a Csereháton. *Magyar Állami Eötvös Loránd Geofizikai Intézet Évi Jelentése 1965-ről*, 65–102.

Fülöp J. 1994: Magyarország geológiája. Paleozoikum II. Akadémiai Kiadó, Budapest. 9-65.

JAMBOR Á. 1960: Jarosit-kötőanyagú homokkő a Szendrői-hegység DK-i peremén. *Földtani Közlöny* **90/3**, 363–368.

KOROKNAI B. 2004: Tektonometamorf fejlődés az Upponyi- és Szendrői-paleozoikumban. *PhD érteke*zés, ELTE, Budapest. 239p.

NADASI E. 2013: Az Irota környékén végzett magnetotellurikus mérések feldolgozása és értelmezése. *TDK dolgozat*, Miskolci Egyetem, Műszaki Földtudományi Kar. 47p.

NÉMETH, N. 2012: Geological observations in the Cserehát, between Irota and Gadna. *Geosciences and Engineering, A Publication of the University of Miskolc* 1/1, 261–269.

RADÓCZ GY. 1969: Előzetes jelentés a csereháti alapfúrások eredményeiről. *Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése 1967-ről*, 281–285.

RAINCSÁKNÉ KOSÁRY Zs. 1978: A Szendrői-hegység devon képződményei. *Geologica Hungarica, Series Geologica* 18, 7–113.

T 1 1		/1
Ivodal	ampon	706
nouui	Unifegy	20n

SZALAY I., BRAUN L., PETROVICS I., SCHÖNVISZKY L. & ZALAI P. 1987: Észak-Magyarország geofizikai előkutatása – Szendrői-hegység előkutatása. *Magyar Allami Eötvös Loránd Geofizikai Intézet Évi Jelentése 1987-ről*, 35–39.

TURI J. 2014: A Szendrőlád-6 jelű fúrás mintáinak vizsgálata. Kutatási jelentés. Kézirat. Miskolci Egyetem.

VINE, J.W. & TOURTELOT, E.B. 1970: Geochemistry of black shale deposits – a summary report. *Economic Geology* **65**, 253–272.