Magyarország új ásványairól

Doktori értekezés

Szakáll Sándor

Miskolc - Bükkszentkereszt, 2013

Tartalomjegyzék

1.	Beve	ezetés	3
2.	Mon	ográfiák Magyarország ásványairól	4
3.	Új á	sványaink – új tudományos eredmények	6
	3.1.	Magmás kőzetekhez kapcsolódó ércesedések, ércindikációk	6
		3.1.1. Nadap, Meleg-hegy	6
		3.1.2. Pátka, Szűzvár	17
		3.1.3. Nagybörzsöny, Rózsa-hegy	18
		3.1.4. Recsk, Lahóca	31
		3.1.5. Recsk, mélyszint	33
		3.1.6. Parádfürdő, Etelka-külfejtés és Orczy-táró	37
		3.1.7. Parádfürdő, Fehér-kő	39
		3.1.8. Gyöngyössolymos, Nyírjes-bérc	44
		3.1.9. Mátraszentimre, Szent-Imre-akna	46
		3.1.10. Miskolc-Diósgyőr, Bagoly-hegy	48
	3.2.	Magmás kőzetekhez kapcsolódó egyéb ásványok	51
		3.2.1. Zeolitok andezitben	51
		3.2.2. Zeolitok bazaltban	55
		3.2.3. Katoit dácit lizarditos xenolitjában	57
		3.2.4. Y-RFF-ásvány plagiogránitból	58
		3.2.5. RFF-ásványok fonolitból	59
	3.3.	Üledékes kőzetekhez kapcsolódó ércesedések, ércindikációk	62
		3.3.1. Rudabánya	62
		3.3.2. Szabadbattyán	72
		3.3.3. Balatonfüred	75
	3.4.	Üledékes kőzetekhez kapcsolódó egyéb ásványok	77
		3.4.1. Széntelepek	77
		3.4.2. Agyagtelepek	84
		3.4.3. Édesvízi evaporitok	88
		3.4.4. Foszfátos üledékek	89
4.	Össz	zefoglalás	91
5.	Kösz	zönetnyilvánítás	95
6.	Hiva	atkozott irodalom	96
Füg	gelék	. A Magyarországon ismert ásványfajok	102

1. Bevezetés

Tudományos munkám irányát meghatározta, hogy 1980-ban a miskolci Herman Ottó Múzeumba kerültem, ahol szabad kezet kaptam, hogy egész Magyarország ásványainak gyűjtésével, rendszerezésével és tudományos földolgozásával foglalkozzak. Ennek során, az utóbbi mintegy 30 évben nemcsak a hazai ásványokban leggazdagabb, jól dokumentált gyűjteményt hoztuk létre munkatársaimmal együtt, hanem az anyag tudományos földolgozottsága is folyamatosan növekedett. E munkámat erősen inspirálta az a tény, hogy a hazai gyűjteményekben rosszul voltak képviselve hazai ásványtársulásaink. Az 1980-as években sorra zártak be ércbányáink, melyek a legváltozatosabb ásványegyütteseket produkálták évtizedeken keresztül a tudomány számára. De mára bezárásra ítélték kőfejtőink nagy részét is, melyek szintén sok, ma már pótolhatatlan anyagot nyújtottak számunkra. Ma már oda jutottunk, hogy a sokszor fölösleges rekultivációs tevékenység miatt hovatovább meddőhányókat sem lehet találni. Éppen emiatt a hazai anyagokban gazdag múzeumi gyűjteményünk pótolhatatlan forrás lesz a mindenkori kutatók számára.

A gyűjteményi anyag tudományos földolgozását két évtizeden át külső kutatóhelyek segítségével végeztük, tekintettel a múzeum minimális műszerezettségre. Új periódus kezdődött tudományos munkámban a Miskolci Egyetemre kerülve, hiszen a Műszaki Földtudományi Kar támogatásával és sikeres pályázatokkal nagyszabású műszerfejlesztések indultak az Ásvány- és Kőzettani Tanszéken. Ennek keretében modern röntgendiffrakciós, elektronmikroszondás, optikai és termoanalitikai laboratóriumokat hoztunk létre. A továbbiakban is nagy mennyiségben beérkező anyagokat ettől a periódustól kezdve jóval nagyobb léptékben vizsgálhattuk. Összességében a mintegy 30 év alatt elvégzett, hazai ásványokkal kapcsolatos tudományos földolgozó munkámat becslésem szerint a következő adatok jellemzik: több százezer minta fénymikroszkópos, több tízezer minta pásztázó elektronmikroszkópos és energiadiszperzív mikroszondás (SEM-EDS), több ezer minta röntgenpordiffrakciós (XRPD), végül több száz minta hullámhosszdiszperzív mikroszondás (WDS) és egyéb módszerekkel történt vizsgálata. Ezek eredményeként a jelenleg hazánkból ismert 600 ásványfaj közül mintegy 200 kimutatásában vettem részt (lásd a táblázatot a függelékben). Ebből négy ásvány a tudományra újnak adódott, publikálása megtörtént. Egy tudományra új ásvány adatsorát nemrég nyújtottuk be az IMA CNMMN felé, egy ásvány adatsora pedig beadás előtt áll.

Az ásványok meghatározásához a jelenleg világszerte általánosan használt két legalapvetőbb technikát használtam föl, egyik (XRPD) a kristályszerkezetre, míg a másik (SEM-EDS-WDS) a kémiai összetételre és a morfológiára adnak információkat. Az alapinformációkon kívül esetenként, különösen a tudományra új ásványok leírásakor más vizsgálati módszereket is igénybe vettem. Alábbi doktori dolgozatomat alapvetően a 2001-től (PhD dolgozatom megjelenése óta) megismert új adatokból állítottam össze. Genetikai alapon, lelőhelyenként mutatok be 50, hazánkból eddig ismeretlen, többnyire ritka ásványt, kiemelve a két alapvizsgálat adatait, kiegészítve rövid földtani bevezetővel és a paragenezis vázlatos bemutatásával.

A szövegben használt gyakoribb rövídítések:

XRPD – röntgenpordiffraktometria EDS – energiadiszperzív röntgenspektrometria WDS – hullámhosszdiszperzív röntgenspektrometria SEM – pásztázó elektronmikroszkópia FTIR – Fourier transzformált infravörös spektrometria Gandolfi kamerával készült XRPD felvételek táblázatainál: vs (nagyon erős), s (erős), m (közepes), w (gyenge), vw (nagyon gyenge)

2. Monográfiák Magyarország ásványairól

A középkortól napjainkig számos kötet foglalkozik a Magyarország területén előforduló ásványokkal (vö. Papp, 2002). Közülük fontosságuk miatt néhányat emelnék ki. Az első tudományos igénnyel készült nagy összefoglalás Tóth Mike nevéhez fűzik (Tóth, 1882). Ebben ábécé-sorrendben sorolja föl a történeti Magyarország területén akkor ismert ásványokat. Munkája elkészítése céljából végignézte kora legnagyobb hazai és osztrák gyűjteményeit. Terepi útjai során fölkereste a legfontosabb bányahelyeket. Az irodalmi adatok Agricola XVI. századi művével indulnak és 1881-el végződnek. Az egyes fajokon belül a lelőhelyeket vármegyék szerint, a Kárpátok ívét nyugatról keletre követve tárgyalja. Amint a kötet alcíme jelzi - "különös tekintettel termőhelyeik megállapítására" – Tóth Mike nagy gonddal törekedett arra, hogy minden szakirodalmi, gyűjteményi és terepi adat szerepeljen művében. A minden elérhető lelőhelyre kiterjedő adatgyűjtést, illetve a hozzá tartozó hivatkozásokat tekinthetjük a kötet legnagyobb értékének. Valójában egy kritikai megjegyzést tehetünk művével szemben, hogy nem kezelte megfelelő kritikával a különböző irodalmi forrásokból és gyűjteményekből származó adatokat. Mégha olykor komoly aggályai voltak egy-egy adattal kapcsolatban, gyakorlatilag minden elérhető információt beépített nagy művébe. Nem igazán tekintette céljának és tegyük hozzá nem is volt rá lehetősége, hogy az egyes szerzők által – sokszor mindennemű vizsgálat nélkül – közölt adatokat kritikailag értékelje, arra pedig végképp nem vállalkozhatott, hogy a kérdőjeles ásványokat újravizsgálja.

Ezzel együtt Tóth Mike könyve adatgazdagságának köszönhetően minden időben nélkülözhetetlen forrásmunka lesz minden kutató számára, aki Magyarország ásványaival akar foglalkozni.



1. ábra. Tóth Mike (1838–1932)

Hosszú évtizedek teltek el Tóth művének megjelenése után, amikor Koch Sándornak, a szegedi egyetem professzorának (korábban a budapesti természettudományi múzeum muzeológusának) tollából egy újabb monográfia jelent meg Magyarország ásványairól (Koch, 1966). Koch tudományos pályafutása során tudatosan készült arra, hogy hazánk ásványait egy nagy kötetben bemutassa. Eredetileg a történeti Magyarországra gondolt, de a történelem

közbeszólt, ezért a mai területrészre koncentrált (a II. világháború időszakáig összegyűjtött jegyzetei egyébként megsemmisültek.) A szegedi egyetemre kerülve teljes energiával kezdte újra a jelenlegi Magyarország ásványlelőhelyeinek végigjárását, a gyűjtött anyagok vizsgálatát és végezte az irodalmi adatok összegyűjtését. Ez a munka számos alapvető publikációt eredményezett, közöttük a mai országrész nagy érctelepeinek (pl. Rudabánya, Nagybörzsöny, Gyöngyösoroszi) teljességre törekvő ásványtani feldolgozását. A kötet felépítése genetikai alapú, a lelőhelyeket magmás, üledékes és metamorf ásványegyüttesek sorrendjében tárgyalja. Ezen belül a magmatitoknál korok szerint (idősebbtől a fiatalabb képződményekig), az üledékes kőzeteknél a törmelékes, vegyi és szerves üledékes kőzetek sorrendjében halad. Munkája minden irodalmi, terepi adatra és gyűjteményi forrásra kiterjed. Ezek mellett számos olyan információt közöl, melyek korábbi publikációkban még nem jelentek meg. A kötet bőségesen illusztrált kémiai elemzési adatokkal, fotókkal és kristályrajzokkal. Összességében – a mai nevezéktant alapul véve –, mintegy 180 hazai ásványfaj előfordulását mutatja be.



2. ábra. Koch Sándor (1896–1983)

Nem telt el hosszú idő és Koch alapvető műve egy újabb, bővített kiadásban újra megjelenhetett (Koch, 1985). Igaz ennek összeállításában koránál fogva személyesen már nem vett részt, a munka nagy részét kollégája, Mezősi József professzor végezte. Ez a második és átdolgozott (bővített) kiadás az 1966-1984 közötti időszakban megismert új ásványtani adatokkal lett gazdagabb. Amint az előszóban Grasselly Gyula akadémikus írja: "Erre az időszakra esik a hazai földtani kutatások régebben nem látott mértékű és eredményességű fellendülése, amely kutatások új meg új adatokkal gazdagították ásványkincseinkre vonatkozó ismereteinket." Ezen munkák során – nem kis részben a műszeres vizsgálati technikák fejlődésének köszönhetően –, alapvetően új ásványtani adatokkal lettünk gazdagabbak érctelepeink (pl. Kővágószőlős, Úrkút, Eplény, Nagybörzsöny, Rudabánya, Gyöngyösoroszi, Recsk, illetve bauxittelepeink) vonatko-zásában. Ezt jól tükrözi az átdolgozásban részt vevő kutatók névsora: Bárdossy György, Fazekas Via, Grasselly Gyula, Mezősi József, Nagy Béla, Selmeczi Béláné, Szabó Zoltán, Vincze János.

A kötet fölépítése követi az első kiadásét, a magmás, üledékes és metamorf ásványtársulások sorrendet veszi alapul. Természetesen az újabb információkat beépítve sokkal több illusztrációt tartalmaz, beleértve kémiai elemzési táblázatokat, ércmikroszkópi felvételeket. De megjelennek az újabb műszeres technikákat reprezentáló pásztázó elektronmikroszkópos és mikroszondás felvételek egyaránt. A kötet összességében – a mai nevezéktant figyelembe véve –, mintegy 260 ásványt mutat be.

Bár az utóbbi három évtizedben több kötet is foglalkozik hazánk ásványaival, közülük frissessége és adatgazdagsága miatt egyet emelnék ki (Szakáll et al., 2005). Ebben a kötetben egy rövid fejezet a hazai ásványegyüttesek genetikai típusait ismerteti hasonló felosztásban, mint Koch fent említett művei. Egy másik fejezet – eddig egyedülálló módon – a hazai talajásványokkal foglalkozik. A kötet legnagyobb fejezete pedig a rendszertant alapul véve mutatja be a 2005-ig ismert magyarországi ásványokat. Az egyes fajok leírása során a jellegzetes megjelenések, paragenezisek kerülnek bemutatásra, említés és irodalmi hivatkozás szintjén szinte minden lelőhely szerepel. A kötet 525 ásványfajt ismertet az ország területéről. Ehhez a részhez kapcsolódik egy függelék, mely a hazánkból korábban ugyan említett, de rendszertani okok miatt (érvénytelen fajok, keverékek, változatok) kimaradt, illetve a nem kellően meghatározott ásványfajokat közli.

Napjainkban a hazánkból ismert ásványok száma elérte a 600-at (lásd a táblázatot a függelékben), tehát előbb-utóbb újabb összefoglaló monográfiára lesz szükség, hogy az ismeretanyag közkinccsé kerüljön. Más kérdés, hogy lehet-e ilyen mértékű információnövekedés közepette a klasszikus Koch-féle monográfiákban gondolkodni, vagy újszerű módon, a mai kor tendenciáit figyelembe véve valamilyen elektronikus adatbázisban kell összegezni mai ismereteinket.



3. ábra. A Magyarországon ismert ásványfajok száma 1927 és 2012 között

3. Új ásványaink – új tudományos eredmények

3.1. Magmás kőzetekhez kapcsolódó ércesedések, ércindikációk

3.1.1. Nadap, Meleg-hegy

Egy víztartalmú réz-ólom-arzenát-szulfát: gartrellit (Menyhárt & Szakáll, 2010) és egy víztartalmú réz-vas-arzenát-foszfát-szulfát: arthurit

A Likas-kő környezetében megjelenő enargitos ércindikációról Kubovics (1958) közölt először részletes ásványtani és geokémiai adatokat. Az ércindikáció a gránit és kontaktpala érintkezési zónájában fejlődött ki. Erősen kovásodott kőzetekben hintett szulfidok, elsősorban enargit észlelhető. Tanulmányában megemlíti, hogy az enargit mállásából másodlagos Cuásványok (többek között rézarzenátokat említ) jöttek létre, de ezek közelebbi vizsgálatával nem foglalkozott. Az utóbbi két évtizedben gyűjtött anyagokon (melyek részben a kutatótáró hányójáról, részben a Likas-kő melletti szálban álló sziklákból származnak), XRPD és SEM-EDS-WDS vizsgálatokkal eddig közel 20-féle arzenátásvány jelenlétét bizonyítottuk. Ha ehhez

hozzátesszük, hogy mindezek egy kb. 10 méter hosszúságú táróból és néhány felszíni sziklából kerültek elő, ez a tény mutatja az arzenátok kémiai változatosságának határtalan lehetőségeit. Az itt kimutatott másodlagos ásványokról, változatos kation- és anionösszetételű arzenátokról, arzenát-szulfátokról, szulfátokról és más ásványokról az I. táblázat ad áttekintést.

Halogenidek	
	Klórargirit
Oxidok	
	Bindheimit
	Goethit
	Hematit
	Rosiait
	Sztibikonit
Karbonátok	
	Aurikalkit
	Azurit
	Malachit
	Cerusszit
Szulfátok	
	Alunit
	Anglesit
	Antlerit
	Barit
	Brochantit
	Jarosit
	Gipsz
Arzenátok	
és foszfátok	
	Arthurit
	Arzeniosziderit
	Bayldonit
	Báriumfarmakosziderit
	Beudantit
	Cornubit
	Cornwallit
	Gartrellit
	Kalkofillit
	Karminit
	Klinoklász
	Konikalkit
	Lavendulán
	Mimetezit
	Olivenit
	Parnauit
	Philipsbornit
	Piromorfit
	Segnitit
	Szkorodit

I. táblázat. A Lovasberény, likas-kői ércindikáció másodlagos ásványai

Közülük az alábbiakban röviden a gartrellitet és az arthuritot mutatom be.

A gartrellitet, – PbCu(Fe³⁺,Cu)(AsO₄)₂(OH,H₂O)₂, triklin – Nickel et al. (1989) az ausztráliai Ashburton Downs és Broken Hill lelőhelyekről írták le, ahol az ércesedések oxidációs zónájában fordul elő más arzenátok és foszfátok társaságában. Likas-kőn sárgászöld, pisztácia-

zöld bekérgezések, porszerű hintések, vagy 20-40 μm-es lemezekből álló gömbös halmazok a jellegzetes megjelenései (4–5. ábra).



4. ábra. A likas-kői gartrellit gömbös halmazai. Képszélesség 2,3 mm. Fotó: Tóth L.



5. ábra. A likas-kői gartrellit lemezekből összeálló gömbje. SEM felvétel

Meghatározása XRPD felvétellel történt. A felvételen a gartrellitet bizonyító legnagyobb reflexiók (d értékek Å-ben, az intenzitások %-ban): 2,948 (100) [2,962 - 100], 3,299 (83) [3,339 - 70], 2,899 (81) [2,915 - 70], 3,202 (73) [3,203 - 97], 2,509 (66) [2,522 - 64], 4,461 (37) [4,612 - 70] (szögletes zárójelben a típuslelőhely adatai vannak). A mikroszondás elemzés azonban lényegesen magasabb As- és kevesebb Pb-tartalmat mutat a típuslelőhely adataihoz képest (II. táblázat). A két elemzésből számított képletek:

1) $Pb_{0,73} Cu_{1,00} (Fe^{3+}_{0,47}Al_{0,32}Cu_{0,19})_{\Sigma=0,98} (As_{1,08}O_4)_2(OH) \bullet H_2O$

2) $(Pb_{0,68}Cu_{0,28})_{\Sigma=0.96}Cu_{1,00} (Fe^{3+}_{0.62}Al_{0,21}Cu_{0,17})_{\Sigma=1,00} (As_{1,02}O_4)_2(OH) \cdot H_2O.$

Azonban a gartrellit szűkebb rokonságába tartozó tsumcorit-csoport más ásványaihoz még távolabb állnak ezek az elemzési adatok. A likas-kői gartrellit szoros együttesben képződött más arzenátokkal. Az aggregátumok magjában esetenként cornubit, míg a szegélyén cornubit, malachit és báriumfarmakosziderit észlelhető. Ritkábban pedig konikalkittal mutat összenövést.

	1	2	3
PbO	28,99	26,94	36,53
CuO	16,85	20,52	14,02
Fe ₂ O ₃	6,65	8,79	10,33
Al ₂ O ₃	2,92	1,91	0,11
As ₂ O ₅	44,42	41,84	33,11
SO ₃	-	-	1,68
H ₂ O	n.d.	n.d.	4,47*
Σ	99,83	100	100,46

II. táblázat. A likas-kői gartrellit kémiai elemzése tömegszázalékban (WDS) – összehasonlításul a típuslelőhely adasora

3 – Ashburton Downs, Ausztrália (Nickel et al., 1989) *- különbségből számolva

Az arthurit – CuFe³⁺₂(AsO₄, PO₄, SO₄)₂(O, OH)₂ · 4H₂O, monoklin – sárga, tűs kristályokból álló, 0,4-0,8 mm-t elérő sugaras halmazai a legnagyobb ritkaságok közé tartoznak a lelőhelven (6. ábra). Szűkebb környezetében karminit és segnitit és beudantit jelenik meg. A típuslelőhelyen az arthurit - a cornwalli Hingston Down ércesedésének oxidációs zónájában -, almazöld bekérgezéseket alkot farmakosziderit és egy alunit-beudantit rokonságba tartozó ásvánnyal együtt (Davis & Hey, 1964). A likas-kői minta meghatározása XRPD felvétellel és mikroszondás elemzéssel történt (III-IV. táblázat). A kémiai elemzés az elméleti összetételhez képest lényegesen több As-t mutat, hiszen gyakorlatilag nem mutattunk ki S-t és P-ot az ásványban. A három mikroszondás elemzésből számított képletek:

- 1) $Cu_{1,07} Fe^{3+}_{1,85} As_{2,06} O_8 (OH)_2 \bullet 4H_2O$ 2) $Cu_{1,17} Fe^{3+}_{1,74} (As_{2,06} Si_{0,03} P_{0,01})_{\Sigma=2,10} O_8 (OH)_2 \bullet 4H_2O$
- 3) $Cu_{1.00} Fe^{3+}_{1.79} (As_{2.11}Si_{0.01})_{\Sigma=2.12} O_8 (OH)_2 \cdot 4H_2O$



6. ábra. A likas-kői arthurit tűs-sugaras halmazai. Fotó: Tóth L.

III. táblázat. A likas-kői arthurit XRPD adatsora (összehasonlításul az ICDD 00-036-0400 kártva adataival)

artl Lovas	hurit sberény	arthurit (ICDD 00-036-0400) Majuba Hill, Nevada, USA						
I (%)	d (Å)	I (%)	d (Å)	h	k	l		
89	10,14	75	10,14	1	0	0		
100	6,98	100	6,98	1	1	0		
7	5,09	12	5,077	2	0	0		
73	4,828	60	4,812	0	2	0		
26	4,489	40	4,492	2	1	0		
80	4,314	12	4,351	1	2	0		

dc_506_12

arth Lovas	nurit berény	arthurit (ICDD 00-036-0400) Majuba Hill, Nevada, USA						
I(%)	$d(\text{\AA})$	I(%)	$d(\text{\AA})$	h	k	1		
- (, ,)		45	4.305	1	1	1		
		10	3.491	2	2	0		
24	3,462	17	3.456	-1	2	1		
7	3,385	16	3.386	3	0	0		
12	3.065	18	3.056	1	3	0		
20	3,000	19	2,994	-2	2	1		
31	2,931	35	2,925	2	2	1		
47	2,816	50	2,812	-3	1	1		
17	2,776	25	2,767	3	2	0		
18	2,714	25	2,710	2	3	0		
19	2,670	12	2,664	1	0	2		
13	2,618	8	2,612	-1	1	2		
6	2,487	3	2,483	-2	0	2		
13	2,453	15	2,452	4	1	0		
6	2,338	4	2,333	2	1	2		
	,	12	2.218	4	1	1		
16	2,214	10	2.207	0	4	1		
7	2.154	7	2.151	2	2	2		
3	2.131	5	2.130	3	3	1		
6	2.107	5	2.106	-4	2	1		
4	2.076	3	2.071	-1	3	2		
6	2,062	7	2,060	4	2	1		
3	2,036	4	2,036	-2	4	1		
5	1 996	4	1 995	-3	2	2		
3	1.961	5	1.960	3	4	0		
5	1.894	6	1.8912	-4	3	1		
1	1,836	2	1,8372	3	4	1		
1	1,811	1	1,8100	4	1	2		
4	1,796	4	1,7926	-5	2	1		
7	1,740	3	1,7367	-2	1	3		
5	1,721	3	1,7208	4	2	2		
8	1,704	4	1,7056	2	5	1		
6	1,697	4	1,6990	1	2	3		
3	1,675	5	1,6725	3	5	0		
2	1,647	2	1,6465	-5	1	2		
2	1,618	1	1,6254	5	3	1		
4	1,612	5	1,6130	5	0	2		
2	1,598	2	1,5978	4	3	2		
1	1,583	1	1,5812	3	1	3		
5	1,532	4	1,5336	4	5	0		
4	1,525	4	1,5289	5	2	2		
2	1,519	2	1,5211	3	2	3		
2	1.500	1	1,5049	-5	4	1		
2	1,502	1	1,5023	2	5	2		
3	1,486	2	1,4871	-4	5	1		
5	1,472	4	1,4712	-6	0	2		
5	1,457	3	1,4574	-6	3	1		
4	1,451	4	1,4506	7	0	0		
2	1,446	2	1,4453	-3	5	2		
2	1,423	2	1,4231	6	0	2		

arthurit (ICDD 00-036-0400) arthurit Lovasberény Majuba Hill, Nevada, USA I (%) d (Å) I (%) d (Å) l h k 1,409 1,4081 2 6 1 1 1 2 1,392 1 1,3965 3 6 1 3 1,388 2 1,3884 7 2 0 2 1.379 1,3735 1 1 0 4 1,360 1,3630 -3 4 3 1 1 1 1,338 1 1,3462 -2 6 2 4 1,334 2 1.3337 6 4 1 3 1,325 2 1,3245 7 1 -1 1,279 1,2771 3 2 1 1 6 1,258 1,2582 5 2 2 6 0 1 1,232 1 1,2317 3 5 3

dc_506_12

Gandolfi-kamera

IV. táblázat. A likas-kői arthurit kémiai elemzése (WDS) - összehasonlításképpen a típuslelőhely adatsorával

	Fe ₂ O ₃	CuO	As_2O_5	P_2O_5	SO ₃	SiO ₂	H ₂ O	Σ
1	27,24	15,66	43,68	0,04	0	0	n.d.	86,62
2	24,65	16,46	41,98	0,08	0	0,33	n.d.	83,51
3	26,75	14,90	45,34	0,05	0,03	0,06	n.d.	87,15
4*	29,7	15,3	31,3	5,5	3,2	0	15	100

4* - Hingston Down (Davis & Hey, 1964)

Ólom-antimon-(arzén-ezüst)-szulfosók: zinkenit, plagionit, veenit, sorbyit (Szakáll et al., in press)

A Meleg-hegy déli részén, a Nadapi-táró fölötti kovásodott zónában lévő antimonindikációt Kubovics (1958) ismertette először részletes ásványtani és kémiai adatokkal alátámasztva. Megállapította, hogy az antimonitos anyag gazdag nyomelemekben, ezek: Au, Ag, Cu, Sn, Pb, As, Bi. Figyelemre méltó, hogy az Sb : Bi arány egyes mintákban 4 : 1 értéket ér el. A kémiai elemzési adatokból arra következtetett, hogy a nyomelemek döntően szulfosók formájában lehetnek jelen, vagy esetleg az antimonitba épülnek be. Az antimonitkristályok környezetében finom szálas, tűs-léces, igen apró, ércmikroszkóppal meghatározhatatlan szulfidcsomókat észlelt. Vizsgálataink szerint éppen ezek a tűk-szálak szövedékéből álló halmazok tartalmazzák a legtöbb Pb-Sb-As-szulfosót és színezik a kovásodott anyagot szürkére vagy lilásbarnára (7. ábra).



7. ábra. Meleg-hegyi Pb-Sb-(As-Ag)-szulfosók finom szövedéke kvarcban

Mikroszondás vizsgálatokkal kimutattam, hogy a Bi az antimonitban zónásan jelenik meg, de egyik zónában sem haladja meg az Sb mennyiségét, ezért a bizmutint önálló fázisként nem definiálhatjuk, az Sb helyettesítőjeként szerepel. A Cu az Sn-al alkot szulfidos vegyületet, az elemzési adatok szerint kuramit formájában. A legérdekesebbek az Pb-nak Sb-vel és As-al alkotott, változatos kémiai összetételű szulfosói, melyeket a Kubovics által említett, finom szálas halmazokban figyeltünk meg. A BSE képeken látható, hogy ezek a szulfosók szoros összenövéssel, sokszor mintegy zónás kifejlődésben jelennek meg (8. ábra). A BSE képek tanulmányozása alapján a következő kiválási ritmus rögzíthető: zinkenit \rightarrow plagionit \rightarrow sorbyit \rightarrow veenit.



8. ábra. Zinkenit (sötétszürke), plagionit (szürke), sorbyit (világosszürke) és veenit (legvilágosabb szürke) kvarcban (fekete). Meleg-hegy, antimon-indikáció. BSE felvétel

Ez a paragenezis rokonságot mutat a kanadai Madoc ércesedésének Pb-Sb-As-szulfosóival (Jambor, 1967; Jambor et al., 1982). A madoci paragenezis szulfosói: boulangerit, jamesonit, zinkenit, semseyit, geokronit, robinsonit, veenit, sorbyit, melyek láthatóan Pb-Sb-As-tartalmúak (Jambor et al., 1982). A Meleg-hegyen a mikroszondás elemzések alapján a következő ásványok jelenlétét rögzítettük (V–VIII. táblázatok).

	S	As	Ag	Sb	Pb	Bi	Σ
1	23,87	5,55	0,12	40,80	29,52	0	99,85
2	22,18	2,04	0,85	42,59	29,76	1,80	99,21
3	22,96	4,80	0,97	38,64	30,04	0	100,16
4	23,47	5,50	0,30	40,31	30,54	0	100,11
5	23,65	2,29	0,80	40,96	31,20	1,56	100,46
átlag	23,23	4,04	0,61	40,66	30,21	0,67	99,96
elméleti	22,86	0	0	45,48	31,66	0	100

	S	As	Ag	Sb	Pb	Bi	Σ
1	21,64	6,67	0	30,29	40,43	0	99,03
2	22,57	6,63	0,25	30,53	41,07	0	101,05
3	22,18	6,51	0,05	29,76	41,50	0	99,99
4	22,25	6,54	0,32	30,14	41,54	0	100,79
átlag	22,16	6,59	0,16	30,18	41,14	0	100,22
elméleti	21,33	0	0	38,12	40,55	0	100

VI. táblázat. A meleg-hegyi plagionit kémiai elemzése tömegszázalékban (WDS)

VII. táblázat. A meleg-hegyi sorbyit kémiai elemzése tömegszázalékban (WDS)

	S	As	Ag	Sb	Pb	Bi	Σ
1	21,02	5,50	0,43	26,62	47,26	0	100,83
2	20,98	5,27	0,17	26,68	47,51	0	100,61
3	21,10	5,32	0,17	26,63	47,75	0	100,98
átlag	21,03	5,36	0,26	26,64	47,51	0	100,81
Madoc*	20,7	3,5	0,17	26,3	46,6	0	98,47
-							

* Jambor et al. (1982)

VIII. táblázat. A meleg-hegyi veenit kémiai elemzése tömegszázalékban (WDS)

	S	As	Ag	Sb	Pb	Bi	Σ
1	19,56	0,54	0,24	29,67	50,85	0	100,85
2	19,30	0	0	30,55	51,06	0	100,92
3	19,47	0,10	0	29,83	51,13	0	100,52
átlag	19,44	0,21	0,08	30,02	51,01	0	100,76
Madoc*	21,2	7,9	0,09	19,1	51,2	0	99,47

* Jambor et al. (1982)

A zinkenit, plagionit és veenit jelenlétét nemcsak a mikroszondás elemzés, hanem az XRPD felvételek is megerősítik. Ezek bizonyító reflexiói a következők. Zinkenit – Pb₉Sb₂₂S₄₂, hexagonális – (a kvarccal nem átfedő reflexiók d értékei Å-ben): 3,41 (3,45), 2,99 (3,02), 2,79 (2,81), 1,79 (1,82). (zárójelben a németországi Wolfsberg zinkenit adatai) (Anthony et al., 1990). A meleg-hegyi zinkenitben a Pb és S mennyisége megfelel az elméletinek, viszont az Sb-t As helyettesíti 2-6 % mennyiségben és még kevés Bi és Ag is kimutatható (V. táblázat). Négy elemzés átlagából számított képlete: (Pb_{8,44}Bi_{0,18}Ag_{0,33})_{8,95}(Sb_{19,43}As_{3,12})_{22,55}S₄₂.

A plagionit – Pb₅Sb₈S₁₇, monoklin – jellemző reflexiói: 3,83 (3,87), 3,58 (3,60), 3,27 (3,26), 3,21 (3,21), 2,90 (2,91) (zárójelben a németországi Wolfsberg plagionit adatai) (Anthony et al., 1990). A plagionitban a zinkenithez hasonlóan 6-7%-ot elérő Sb \rightarrow As helyettesítés figyelhető meg, illetve ahhoz hasonlóan az Ag is kimutatható 1% alatti mértékben (VI. táblázat). Négy elemzés átlagából számított képlete: (Pb_{4.86}Ag_{0.24})_{5,10}(Sb_{6.14}As_{2.13})_{8.27}S₁₇.

A veenit – Pb₂(Sb,As)₂S₅, rombos – jellemző reflexiói: 3,79 (3,81), 3,41 (3,42), 3,28 (3,26), 3,03 (3,03), 2,74 (2,76) (zárójelben a típuslelőhely, a kanadai Madocból származó veenit adatai vannak (Anthony et al., 1990). A veenit esetében a fentiekhez képest fordított a helyzet, mert az As döntő részét Sb pótolja a szerkezetben. A Pb és S mennyisége viszont megfelel az irodalmi értékeknek (VIII. táblázat). Három elemzés átlagából számított képlete:

 $(Pb_{2,02}Ag_{0,01})_{2,03}(Sb_{2,03}As_{0,02})_{2,05}S_5.$

Bár a sorbyitet – $Pb_{19}(Sb,As)_{20}S_{49}$ monoklin – ez ideig XRPD vizsgálattal nem tudtuk igazolni kis mennyisége miatt, a kémiai elemzés és a paragenezis egyértelműen erre az ásványra utal (Jambor et al., 1982). Három elemzés átlagából számított képlete:

 $(Pb_{17,09}Ag_{0,17})_{17,16}(Sb_{16,40}As_{5,22})_{21,62}S_{49}.$

Fentiekből látható, hogy a meleg-hegyi Pb-Sb-(As)-szulfosókban a legtöbb esetben megfigyelhető az Sb-nek As általi helyettesítése, illetve kis mennyiségben az Ag (és esetenként a Bi) jelenléte. Azt a tendenciát, amit a madoci szulfosóknál Jambor et al. (1982) rögzített, mely szerint a korábbi kiválásoktól a későbbiek felé az Sb : As arány csökken, itt egyértelműen nem állapíthatjuk meg. Kísérő szulfidok: galenit, kalkopirit, pirit, markazit, pirargirit, akantit.

A meleg-hegyi szulfidok a felszín közelében jelentős mértékű mállást szenvedtek. Belőlük másodlagos szulfidok (akantit, covellin), oxidok (sztibikonit, bindheimit, goethit, hematit), arzenátok (beudantit, cornubit), karbonátok (malachit, azurit) és szulfátok (gipsz, jarosit) képződtek. A Bi döntően a sztibikonitban jelenik meg, itt az Sb-t helyettesíti, de mennyisége mindig kevesebbnek bizonyult nála. Az elemegyüttes, az ásványtársulás és a szöveti képek alapján az antimonit és a bizmuttartalmú antimonit kiválása korábban, magasabb hőmérsékleten mehetett végbe, ezt követte a Pb-Sb-(As)-szulfosók képződése. Utóbbiak más lelőhelyeken, így pl. a walesi Deganwy (Bevins et al., 1988), vagy a felvidéki Dúbrava ércesedéseiben (Chovan et al., 1992) egyaránt epitermás eredetűek.

Egy ólomtartalmú alunit-rokon ásvány: hinsdalit (Szakáll et al., 2007)

Az alacsony hőmérsékletű hidrotermás rendszerek egyik karakterisztikus ásványa az alunit. Rendszertanilag az alunit rokonságába sokféle ásvány tartozik. Általános képletük: $AB_3(TO_4)_2(OH)_6$, az "A" pozícióban általában egy vagy két vegyértékű kationok (leginkább K⁺, Na⁺, Ag⁺ vagy Ca²⁺, Pb²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺), míg a "B" pozícióban legtöbbször három (olykor két) vegyértékű kationok (leginkább Al³⁺ és Fe³⁺) foglalnak helyet. Kémiai változatosságukat az adja, hogy nemcsak az "A" és "B" pozícióban, hanem az anionban (a "T" pozícióban) is jelentős helyettesítések lehetnek (a szulfát-csoportban a ként leginkább a foszfor vagy az arzén helyettesítheti). Éppen emiatt nevezik újabban ezeket APS (alumínium-foszfát-szulfát) ásványoknak (Dill, 2001). Az APS-ásványokban lévő kémiai zónásság vizsgálata a kis méretek miatt csak elektronmikroszondás elemzésekkel lehetséges. A kémiai zónásság jelenlétéből vagy hiányából viszont genetikai információk nyerhetők. Az APS-ásványok "A" pozíciójába beépülő fémek például jelezhetik a mélyben lévő ércesedések kémiai karakterét, így indikátorásványoknak használhatók.

A Velencei-hegységben elsőként az alunitot mutatták ki a hegység keleti részén lévő paleogén magmatitokhoz kapcsolódva a pázmándi Cseplek-hegyen, Zsidó-hegyen, a nadapi Templom-hegyen és Meleg-hegyen (Vendl, 1912; Jantsky 1952). Bajnóczi et al. (2002) beható vizsgálatokkal foglalkoztak a Velenci-hegység keleti részében az alunit genetikájával és megállapították, hogy ott magmás-hidrotermás eredetű. Egyes alunitkristályok magjában woodhouseit összetételű APS-ásványt határoztak meg.

Ezzel szemben a Meleg-hegy DNy-i oldalán lévő erősen kovásodott, galenit-szfaleritkalkopirit-hintéses kőzet kilúgozott üregeiben fehér, 0,2-0,5 mm-es táblás kristályok, vagy ezekből összeálló legyezős halmazok formájában egy kémiailag zónás, alunitos-hinsdalitos ásványegyüttest találtunk (9. ábra). Az alunit és a hinsdalit – (Pb,Sr)Al₃(PO₄)(SO₄)(OH)₆, trigonális – elegykristályai a sejtes szerkezetű kovásodott kőzet üregeinek falán, illetve az apróbb üregeket teljesen kitöltve észlelhetők.

dc_506_12



9. ábra. A meleg-hegyi hinsdalit táblás kristályai. Képszélesség 1,8 mm. Fotó: Tóth L.



10. ábra. Hinsdalitszegélyű (fehér) és alunitmagvú (szürke) táblás termetű kristályok átmetszete a Meleg-hegyről. BSE felvétel

A kristályok c-tengelyre merőleges metszeteiről készült visszaszórt elektronképek jól mutatják a kristályok kémiai inhomogenitását (10. ábra). A kristályok döntő részének a magja kémiailag viszonylag inhomogén a minimális Pb \rightarrow K, illetve P \rightarrow S helyettesítés miatt. A magot követő zóna homogénnek tartható és az alunit összetételének felel meg. Az Pb- és ezzel együtt a P-tartalom a kristályok szegélyi zónájában hirtelen emelkedik meg. A BSE felvételeken az alunit (sötétszürke) - hindsdalit (fehér) határon jól látható, hogy az alunitként növekedett kristályok felszíne az újabb fluidumok visszaoldó hatása miatt erősen zegzugos, és erre az egyenetlen felszínre kristályosodott a hinsdalit. A mikroszondás elemzések alapján (IX. táblázat) a következők állapíthatók meg: az egyes zónákban a PbO-tartalom 0,71 és 41,38% között változik. Az SO₃- és P₂O₅-tartalom magas PbO-tartalomnál hasonló értéket mutat, míg alacsony PbOtartalomnál az SO3-tartalom egyre inkább dominánssá válik (a töltésegyensúly miatt). A Na2Otartalom 0 és 0,39 % között változik (a K2O-tartalommal együtt növekszik), hozzávetőleg 1% K₂O-tartalomig közel 0%. Mind a Na/K arány < 0.05 értéke, mind a mag és a szegély ilyen jellegű – az alunittól kifelé a Ca-, vagy Pb-gazdag APS-ásványok felé mutató –, zonalitása az eddigi analógiák alapján szupergén eredetet bizonyít (Dill, 2001). Ezt alátámasztják a meleghegyi hinsdalit-alunitos együttes szűkebb környezetében megfigyelt ásványok: kvarc, kaolinit, jarosit, hematit, goethit.

dc_506_12

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
SO ₃	14,34	14,88	13,31	18,25	23,32	29,16	33,05	37,73	37,64
P_2O_5	11,32	10,84	12,85	9,72	8,07	4,88	3,07	0,13	0,15
SiO ₂	0,10	0,11	0,09	0,07	0,14	0,07	0,00	0,00	0,00
Al_2O_3	27,95	27,33	24,57	27,15	31,10	31,45	35,80	33,99	33,88
Fe ₂ O ₃	0,00	0,19	0,65	0,53	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00
CaO	0,00	0,00	0,04	0,11	0,39	0,38	0,00	0,00	0,00
BaO	0,00	0,00	0,11	0,14	0,19	0,08	0,35	0,34	0,19
PbO	41,38	40,79	37,73	30,79	21,28	13,33	10,12	1,17	0,71
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,14	0,12	0,31	0,32	0,31	0,39
K ₂ O	0,49	0,43	0,09	1,84	2,13	6,27	3,34	8,45	9,95
Σ	95,58	94,57	89,44	88,74	86,74	85,93	86,05	82,22	82,91
			Kat	ionszámo	k 11 oxig	génre			
Na	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,05	0,05	0,04	0,05
Κ	0,06	0,05	0,01	0,21	0,23	0,63	0,31	0,78	0,92
Ca	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00
Ba	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01
Pb	1,04	1,04	1,00	0,76	0,48	0,28	0,20	0,02	0,01
ΣΑ	1,10	1,09	1,01	1,01	0,77	0,99	0,57	0,85	0,99
Al	3,09	3,04	2,85	2,93	3,04	2,91	3,10	2,91	2,89
Fe ³⁺	0,00	0,01	0,05	0,04	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
ΣΒ	3,09	3,05	2,90	2,97	3,04	2,91	3,10	2,92	2,89
S	1,01	1,05	0,98	1,25	1,45	1,72	1,82	2,06	2,04
Р	0,90	0,87	1,07	0,75	0,57	0,32	0,19	0,01	0,01
Si	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
ΣΤ	1,92	1,93	2,06	2,01	2,03	2,05	2,01	2,07	2,05

IX. táblázat. Meleg-hegyi hinsdalit és alunit kémiai elemzése tömegszázalékban (WDS)

Az XRPD felvételen a kvarc és a hinsdalit reflexiói a legnagyobbak, kisebb értékekkel a zunyit jelenléte is megfigyelhető (11. ábra).



11. ábra. A meleg-hegyi hinsdalit XRPD felvétele

3.1.2. Pátka, Szűzvár Egy ólom-molibdát: wulfenit

Az egykori Szűzvári-malom mellett feltárt kvarc-fluorittelér Pb-Zn-Cu-tartalmú szulfidjairól és másodlagos ásványairól Kiss (1954) közölt először részletes leírást. Munkájában a szulfidok mellett kiemelte a mállásukból származó kilúgozódott üregeket, melyeket sokszor másodlagos ásványok töltenek ki. Ilyen erősen kilúgozódott telérrészlet az egykori táróbejárattól pár méterre a felszínen ma is nyomozható. Az általam vizsgált wulfenit – PbMoO₄, tetragonális – ebből a környezetből került elő és legtöbbször piromorfittal együtt fordul elő. Általában 2-4 mm-es, halványsárga vagy fehér, táblás kristályokként észlelhető. A kristályok mérete azonban olykor elérheti a 2-4 cm-t is (12. ábra). Uralkodó forma a {001} bázis, kisebb lapokkal a következő formák vannak képviselve: {011}, {112}, {114} és {013}. A kisméretű dipiramisok váltakozó kifejlődésével jellegzetes, zegzugos megjelenésű kristályok ászlelhetők (12. ábra). Sokkal ritkábban jelenik meg dipiramisos termettel, ezek a kristályok azonban nem nagyobbak 1-2 mm-nél.



12. ábra. A Pátka, szűzvári wulfenit táblás kristályai piromorfittal. Fotó: Tóth L.

A röntgenpordiffrakciós felvétel jó egyezést mutat az ICDD 00-044-1486 kártya adataival – mind a d értékek, mind az intenzitások szempontjából (X. táblázat). A wulfenit tetragonális szimmetriájú, tércsoportja: $I4_1/a$. Az alábbi mérési adatokból számolt rácsállandók: a = 5,433 Å, c = 12,110 Å, V = 357,457 Å³.

X. táblázat. A Pátka, szűzvári wulfenit XRPD adatsora (összehasonlításul az ICDD 00-044-1486 kártya adataival)

wulf Pát	enit ka	wulfenit ICDD 00-044-1486					
d (Å)	I(%)	d(Å)	I(%)	h	k	l	
4,957	10	4,958	11	1	0	1	
3,244	100	3,245	100	1	1	2	
3,027	17	3,027	15	0	0	4	
2,717	18	2,718	20	2	0	0	
2,478	<1	2,479	1	2	0	2	
2,378	5	2,378	6	1	1	4	
2,212	3	2,212	3	1	0	5	
2,082	4	2,082	4	1	2	3	
2,022	24	2,022	22	2	0	4	
1,921	15	1,921	9	2	2	0	
1,791	10	1,791	5	3	0	1	

dc_506_12

wulfenit Pátka		wulfenit ICDD 00-044-1486					
I(%)	d(Å)	I(%)	h	k	l		
19	1,787	12	1	1	6		
1	1,715	1	2	1	5		
25	1,653	17	3	1	2		
15	1,622	8	2	2	4		
5	1,514	1	0	0	8		
2	1,496	1	3	2	1		
1	1,450	1	3	0	5		
	enit ka 19 1 25 15 5 2 1	enit IC ka IC I(%) d(Å) 19 1,787 1 1,715 25 1,653 15 1,622 5 1,514 2 1,496 1 1,450	enit kawulf ICDD 00-0I(%)d(Å)I(%)191,7871211,7151251,65317151,622851,514121,496111,4501	enitwulfenitkaICD 00-044-1I(%)d(Å)I(%)h191,78712111,71512251,653173151,6228251,5141021,4961311,45013	enitwulfenitICDD 00-044-1486ICDD 01-044-1486ICDD 01-044-1486 <t< td=""></t<>		

Bruker D8 Advance

A kémiai elemzés az elméleti összetételhez közelítő eredményt mutat, kivéve a minimális Ca \rightarrow Pb és (SO₄) \rightarrow (MoO₄) helyettesítést (XI. táblázat). Az elemzésből számolt képletek: 1) (Pb_{0,83}Ca_{0,03})_{Σ =0,86} (Mo_{1,04}S_{0,01})_{Σ =1,05}O₄; 2) (Pb_{0,81}Ca_{0,04})_{Σ =0,85} (Mo_{1,03}S_{0,01})_{Σ =1,04}O₄.

Leggyakoribb kísérője a piromorfit és cerusszit, melyek a wulfenitet követően kristályosodtak. Ritkábban bindheimit, malachit, azurit, anglesit, egészen ritkán plumbogummit és mimetezit kísérheti. A másodlagos ásványok kationegyüttese megfelel az ércesedés elsődleges szulfidjainak, a molibdén viszont a szűkebb környezet gránitjában gyakori molibdenit mállásából származhat. Érdemes megemlíteni, hogy ennek ellenére a Kiss (1954) által leírt, színképelemzéssel végzett nyomelem-vizsgálatok adatsora molibdént még nyomokban sem jelzett a szűzvári telérek oxidációs termékei között.

XI. táblázat. A Pátka, szűzvári wulfenit kémiai elemzése tömegszázalékban (ICP)

	1	2	elméleti
PbO	54,10	54,01	54,29
CaO	0,45	0,68	
MoO ₃	43,50	44,21	45,71
SO ₃	0,22	0,34	
Σ	98,27	99,24	100

3.1.3. Nagybörzsöny, Rózsa-hegy

Egy bizmut-szulfid-szelenid: ikunolit (Szakáll et al., 2012a)

A Nagybörzsöny környéki ércesedések több szakaszos képződésűek, változatos elemösszetételűek, a mezotermástól az epitermásig terjedő hőmérsékleti tartományban keletkeztek. Az ércesedési szakaszok jellemző elemei a következők: Cu-Fe-(Au-Mo), rézporfíros; Zn-Pb-Cu, mezotermás; Bi-Pb-Ag-As-(Au-Ag-Te-Se), hidrotermás; Zn-Pb-Ag-(Cu-Sb) és Au-Ag, epitermás (Nagy, 1984; 2002). Az ikunolit ásványegyüttese szorosan a Bi-Pb-As-(Au-Ag-Te-Se) szakasz bizmutos-bizmutinos-arzenopirites impregnációs és érkitöltéses ércesedési szakaszához kapcsolódik. Legjobb kifejlődései az Alsó- és Felső-Rózsa-táróból származnak. Itt meg kell említenem, hogy ikunolitot mikroszondás elemzéssel első ízben Papp Gábor mutatott ki Nagybörzsönyből, de adatait nem publikálta. Ebben a szakaszban az uralkodó szulfidásványok a bizmutin, bizmut és arzenopirit. Kísérő ásványok: pirit, markazit, arany, jonassonit, Bi-Pbszulfosók (cosalit, lilliannit, cannizzarit) és Bi-tellurid-szulfidok (joséit-A, ingodit). Az ikunolit - Bi₄(S,Se)₃, trigonális - a kovásodott, impregnációs érces zónákban, a kvarc érkitöltéseiben fordul elő legnagyobb mennyiségben arzenopirittel, bizmutinnel és bizmuttal szoros együttesben, ezektől fiatalabb kiválásként. Típuslelőhelyén, a japán Ikuno-bányában bizmutin, bizmut, arzenopirit, kassziterit, ferberit a fontosabb kísérő ásványai (Kato, 1959). Nagybörzsönyben lemezes kristályai, pikkelyes aggregátumai általában 0,5-1 mm körüliek, ritkán viszont elérik az 1-2 cm-t (13. ábra).

dc_506_12



13. ábra. A Nagybörzsöny, rózsa-hegyi ikunolit táblás halmazai bizmutinnal és arzenopirittel. Fotó: Tóth L.

A lemezes kristályok ólomszürkék, {0001} szerint kitűnően hasadnak, nem ritkán intenzív futtatási színekkel tarkítottak. Kisebb, néhány mm-es méretben kimutattuk a pirrhotinosszfalerites ércben is. Meghatározása XRPD vizsgálattal (XII. táblázat) és mikroszondás elemzéssel történt (Szakáll et al., 2012a). Az XRPD-felvételen a legnagyobb reflexiók 3 minta alapján a következők (Cu-K α_{1-2} , 40kV and 40mA): [d₁/d₂/d₃ (d_{calc})Å]: 3,024/3,027/3,029 (3,024); 2,214/2,216/2,215 (2,208); 3,272/3,269/3,280 (3,267); 2,071/2,073/2,074 (2,075) (zárójelben az ICDD 00-025-1175 kártya adatai vannak). Az ikunolit trigonális rendszerű *R*-3*m* tércsoporttal. Az elemi cella értékei a mért adatok alapján: (1) *a* = 4,149 Å, *c* = 39,261 Å, *V* = 585,34 Å³; (2) *a* = 4,143 Å, *c* = 39,449 Å, *V* = 586,44 Å³; (3) *a* = 4,149 Å, *c* = 39,397 Å, *V* = 587,39 Å³.



14. ábra. A Nagybörzsöny, rózsa-hegyi ikunolit (szürke) léces halmazai és más Bi-tartalmú ásványok arzenopirit (fekete) üregeiben. BSE felvétel

A mikroszondás elemzések széles kémiai változatosságot mutatnak a kén \rightarrow szelén, illetve a bizmut \rightarrow ólom helyettesítések vonatkozásában (XIII. táblázat). Már a BSE felvételen is jól megfigyelhető egyes kristályok kémiai zónássága (14. ábra). A helyettesítések (valójában a Se-

és Pb-tartalom erősen eltérő értékei alapján) két alapvető típust lehet megkülönböztetni. A szeléntartalom az egyik típusnál 1-2 tömeg%, míg a másiknál 5 tömeg% körüli értékeket mutat. Az utóbbi érték átvezet a laitakarit, Bi₄(Se,S)₃, irányába (15. ábra).

ikuno	ikunolit (szeléntartalmú),				ikunolit (szeléntartaln			talm	ú),
1	Nagybö	rzsö	ny	r	ICI	<u>)D 00-0</u>	25-1	175	1
d(Å)	I(%)	h	k	l	d(Å)	I(%)	h	k	l
					13,063	9	0	0	3
6,572	1	0	0	6	6,532	6	0	0	6
4,381	6	0	0	9	4,354	14	0	0	9
3,582	2	1	0	1	3,579	4	1	0	1
3,538	17	0	1	2	3,535	26	0	1	2
3,379	2	1	0	4	3,374	2	1	0	4
3,286	6	0	0	12					
3,272	17	0	1	5	3,267	30	0	1	5
3,031	100	1	0	7	3,024	100	1	0	7
2,905	2	0	1	8	2,898	2	0	1	8
2,218	76	0	1	14	2,208	33	0	1	14
2,076	73	1	1	0	2,075	27	1	1	0
2,033	10	1	0	16	2,024	3			
1,980	3	1	1	6	1,873	6	1	1	9
1,878	20	0	0	21					
1,876	20	1	1	9	1,866	7			
1,798	13	1	0	19					
1,791	10	2	0	2	1,789	6			
1,755	23	1	1	12	1,751	8	1	1	12
1,753	11	2	0	5					
1,729	2	0	1	20					
1,713	57	0	2	7	1,711	12	0	2	7
1,516	46	2	0	14	1,512	7	2	0	14
1,393	77	1	1	21	1,388	9			
1,359	8	0	2	19					
1,359	2	2	1	1	1,355	2	1	2	2
1,356	13	1	2	2					
1,340	14	1	2	5	1,338	2	1	2	5
1,321	73	2	1	7	1,320	7	2	1	7
1,311	33	1	0	28					
1,224	61	1	2	14	1,222	5	1	2	14
1,199	30	0	3	0	1,198	2	3	0	0

XII. táblázat. A nagybörzsönyi ikunolit XRPD adatai (összehasonlításul az ICDD 00-025-1175 kártya adatsora)

Bruker D8 Advance

XIII. táblázat. A nagybörzsönyi ikunolit vegyi összetétele tömegszázalékban (WDS)

	1	2	3	4	5
S	9,88	9,90	9,80	9,79	8,07
Se	1,24	1,16	1,15	1,39	5,58
Те	0,17	_	_	_	0,14
Pb	3,42	5,33	5,78	5,55	9,74
Bi	85,03	83,26	82,81	83,22	76,29
Σ	99,75	99,65	99,53	99,96	99,82

dc_506_12

S	2,85	2,86	2,86	2,84	2,34
Se	0,15	0,14	0,14	0,16	0,66
Te	0,01	-	-	I	0,01
Pb	0,15	0,24	0,26	0,25	0,44
Bi	3,77	3,70	3,71	3,70	3,40
S+Se	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Bi+Pb	3,92	3,93	3,97	3,95	3,84

A két alaptípus elemzési eredményeiből számított egy-egy kémiai képlet: 3) (Bi_{3,71}Pb_{0,26})_{3,97}(S_{2,86}Se_{0,14})₃; 5) (Bi_{3,40}Pb_{0,44})_{3,84}(S_{2,34}Se_{0,66})₃. Ilyen jellegű kémiai helyettesítések jól ismertek az irodalomban az ikunolittal kapcsolatban, legújabban a lengyelországi Rędziny ércesedéséből említenek hasonlót Parafiniuk et al. (2008). Figyelemre méltó még, hogy a nagybörzsönyi ikunolit 0,1-0,2 tömeg% körüli Te-t tartalmaz.



15. ábra. A Nagybörzsöny, rózsa-hegyi ikunolit elhelyezkedése a S-Se-Te diagramban

Egy ólom-bizmut-szulfosó: cannizzarit (Szakáll et al., 2012a)

Fentiekben említettem, hogy az ólom-bizmut-szulfosók a Bi-Pb-As-(Au-Ag-Te-Se), bizmut-bizmutin-arzenopirites impregnációs és érkitöltéses szakasz jellemző ásványai Nagybörzsönyben. Közülük elsőként a cosalitot Pantó (1949) említi ércmikroszkópos megfigyelései alapján. Az arzenopirites ércben lévő Pb-Bi-szulfosók szisztematikus mikroszondás elemzése során Nagy & Dobosi (1984) lilliannit és cosalit összetételű fázisokat találtak. Később Paar et al. (2006) a jonassonit leírása során, szintén mikroszondás elemzésre hivatkozva kérdőjellel cannizzaritot – Pb₄₆Bi₅₄S₁₂₇, monoklin – említettek.

Újabban nagyobb számban elvégzett mikroszondás elemzéseink a Pb-Bi-S-Se rendszerbe tartozó cannizzarit-wittit izomorf sorozat kémiai adatsorával jól egyeznek (XIV. táblázat). Mivel a cannizzarit és a wittit szerkezeti szempontból hasonlóak, megkülönböztetésük alapvetően a Se-tartalom alapján lehetséges. A 7-8 tömeg% alatti Se-tartalom cannizzaritra, míg az efölötti Se-tartalom wittitre utal (Mumme, 1980; Mozgova et al., 1992; Borodaev et al., 2000). Előbbi szerzők száz fölötti mikroszondás elemzés alapján megállapították, hogy a Se-nélküli cannizzarit és a Se-gazdag wittit (15-17% Se-tartalommal) között folyamatos elegysor lehetséges a S \rightarrow Se helyettesítésnek megfelelően. A Se-gazdag wittit egyébként kémiailag nagyon hasonló a proudithoz és a weibullithez, korrekt megkülönböztetésükhöz éppen ezért szerkezetvizsgálat szükséges. A Se-szegény fázisok viszont fenti szerzők szerint egyértelműen cannizzaritnak tarthatók. A nagybörzsönyi fázis Se-tartalma 0,06 és 1,28 tömeg% közötti. Megjegyzésre

érdemes, hogy a Te-tartalom szempontjából két típust mutattunk ki, egy Te-nélkülit és egy 0,15-0,33 tömeg% Te-tartalmút. A két típus átlagából számolt kémiai képletek: 1-5) Pb_{41,38}Bi_{54,45}(S_{123,6}Se_{3,4)127}; 6-8) Pb_{42,80}Bi_{55,40}(S_{123,8}Se_{2,7}Te_{0,5)127}.



16. ábra. A Nagybörzsöny, rózsa-hegyi cannizzarit (BiPbS) léces és tűs kristályai bizmutin (BiS), ikunolit (BiSeS) és bizmut (Bi) társaságában. BSE felvétel

Mozgova et al. (1992) a Nyevszkoje (Kelet-Szibéria, Oroszország) óntelep szulfosóinak vizsgálata során Se-gazdag wittitet, Se-gazdag bizmutint és Se-gazdag cosalitot találtak, egyúttal az Ag dúsulását is megfigyelték. Nagybörzsönyben egyik fenti ásvány sem mutat jelentősebb Sedúsulást. Az Ag viszont 4-5 tömeg% mennyiséget elérhet a nagybörzsönyi cosalitban/lillianitban (Nagy & Dobosi, 1984), de nem észleltük a cannizzaritban.

	S	Se	Te	Pb	Bi	Σ
1	16,43	1,19	-	35,80	47,09	100,51
2	16,05	1,03	-	35,24	47,07	99,39
3	16,31	1,07	-	34,98	47,18	99,55
4	16,11	1,11	-	35,73	47,09	100,24
5	16,39	1,28	-	35,72	46,58	100,01
átlag	16,26	1,14	-	35,49	47,00	99,94
6	15,97	0,76	0,29	35,86	46,03	98,90
7	16,20	0,96	0,15	35,63	47,76	100,70
8	16,01	0,79	0,33	36,28	46,11	99,51
átlag	16,06	0,84	0,26	35,92	46,63	99,71

XIV. táblázat. Nagybörzsönyi cannizzaritok kémiai elemzése tömegszázalékban (WDS)

Az XRPD-felvételeken megjelenő – cannizzaritra, de a szoros szerkezeti rokonsága miatt a wittitre és weibullitra –, egyaránt jellemző fontosabb reflexiók a következők (*d*-értékek Å-ben): 3,85 (3,82), 3,04 (3,01), 2,90 (2,87), 2,05 (2,03) (zárójelben a típuslelőhely, – Vulcano, Olaszország – adatai vannak) (Anthony et al., 1990).

Borodaev et al. (2000) részletesen vizsgálták a cannizzarit típuslelőhelye, az olaszországi La Fossa-kráter (Vulcano-sziget) magas hőmérsékletű fumaroláiban képződő cannizzarit és wittit morfológiáját. A cannizzarit nagyon vékony, levélszerűen hajlékony, vagy olykor egyenes vékony léces kristályok halmazaiból áll. A wittit léces, de inkább ridegen viselkedő kristályai

legtöbbször sűrűn rostozottak. Nagybörzsönyben (Alsó- és Felső-Rózsa-tárók) megfigyelésem szerint a cannizzarit mind egyenes léces, mind pedig görbült léces megjelenésű lehet, de egyik esetben sem észlelhető erőteljesebb rostozottság a kristálylapokon. Az arzenopirit-bizmutines érc üregeiben 0,5-1 mm-t elérő leveles-léces halmazok, illetve a kvarcerek üregeiben hajladozó léces aggregátumok egyaránt jellemző megjelenései.



17. ábra. A Nagybörzsöny, rózsa-hegyi cannizzarit meggörbült kristályainak kusza halmaza fluorapatit társaságában. Képszélesség 2,5 mm. Fotó: Tóth L.

A cannizzarit kísérőásványai Nagybörzsönyben: bizmutin, bizmut, cosalit, lillianit, ikunolit, míg a típuslelőhelyen, a La Fossa-kráterben (Olaszország): bizmutin, lillianit, heyrovskyit, ritkábban kirkiit és mozgovait (Borodaev et al., 2000). A legalaposabban vizsgált, hasonló elemösszetételű hidrotermás ércesedések ezekhez hasonló Pb-Bi-szulfosókkal a Kárpát-övezetben Rézbányán, Vaskőn és Dognácskán ismertek (vö. Ilinca, 2010).

Egy hidratált bizmut-szulfát: cannonit (Szakáll et al., 2010)

Az Alsó-Rózsa-táró bizmutinos-bizmutos ásványegyüttese gyakran mutat mállási jelenségeket. Ezekről először Nagy (1984) tudósított, a mállásterméket megjelenése és kémiai komponensei alapján bizmutokkerként említve.

A dúsabb bizmutin-bizmutos példányok üregeiben újabban változatos megjelenéssel fehér, színtelen vagy vajszínű, másodlagos bizmutásványok kerültek elő. Jellemző megjelenésük: 1) fehér, porszerű halmazok, laza bekérgezések, melyek 10-15 μm-es gömbökből állnak (ez megjelenése alapján nevezhető bizmutokkernek); 2) 0,2-0,4 mm-es hófehér gömbök, melyek 100-200 μm-es lemezekből állnak, 3) önálló, vékony táblás kristályok, 50-60 μm-es méretben; 4) önálló, léces termetű prizmás kristályok, 40-60 μm-es méretben, sokszor sugaras halmazokká csoportosulnak; 5) izometrikus kristályok, 10-20 μm-es méretben (18–20. ábra).

dc_506_12



18. ábra. A Nagybörzsöny, rózsa-hegyi cannonit gömbös aggregátumai bizmutin üregében. Fotó: Tóth L.



19. ábra. A Nagybörzsöny, rózsa-hegyi cannonit vékony táblás kristályai bizmutinon. SEM felvétel



20. ábra. A Nagybörzsöny, rózsa-hegyi cannonit léces kristályai. SEM felvétel

Minden fent említett típus az XRPD felvételek alapján cannonitnak – Bi₂O(OH)₂(SO₄), monoklin – bizonyult (XV. táblázat).

A cannonit típuslelőhelyén, az USA-beli Tunnel Extension-bánya (Marysvale, Utah) ércesedésében bizmutin és kuprobizmutit mállásából képződött (Stanley et al., 1992). Izometrikus vagy prizmás kristályait szoros együttesben covellin és kalkozin kíséri. Nagybörzsönyben bizmutin és bizmut mállásterméke, kíséretében pusztán kén- és gipszkristályokat lehetett megfigyelni. A cannonit monoklin rendszerű, tércsoportja: $P2_1/c$. Az alábbi felvételből számított rácsállandó: a = 7,731(4) Å, b = 13,890(8) Å, c = 5,702(3) Å, $\beta = 109,20(5)^{\circ}$.

canno	cannonit		nit (ICDD) vtension-bé	00-045. inva N	-1439) Iarvsve	ale
Nagybö	rzsöny	I unner E	Iltah Il	111 y a, 1v. [SA	1ai y 5 v c	ue,
I (%)	d (Å)	I (%)	d (Å)	h	k	1
77	7.28	30	7.30	1	0	0
49	6,89	30	6,94	0	2	0
48	6,45	30	6,45	1	1	0
54	5,00	35	5,02	1	2	0
12	4,862	5	4,87	-1	1	1
7	4,228	3	4,24	0	2	1
22	4,153	20	4,162	-1	2	1
11	3,886	10	3,896	1	3	0
74	3,627	60	3,644	1	1	1
56	3,496	40	3,513	2	1	0
43	3,450	60	3,466	0	4	0
33	3,301	25	3,314	1	2	1
100	3,202	100	3,206	-2	2	1
68	2,911	70	2,924	1	3	1
20	2,842	20	2,840	-2	3	1
48	2,776	50	2,782	-1	1	2
2	2,680	3	2,690	0	0	2
4	2,603	5	2,609	-2	0	2
5	2,557	5	2,558	-2	1	2
8	2,495	10	2,500	-2	4	1
7	2,453	5	2,460	0	5	1
24	2,421	25	2,423	3	0	0
7	2,387	10	2,389	3	1	0
9	2,302	10	2,308	0	6	0
12	2,280	20	2,290	1	0	2
5	2,227	10	2,225	-3	3	1
18	2,196	30	2,200	2	5	0
2	2,141	3	2,146	3	3	0
6	2,115	15	2,116	0	6	1
4	2,079	10	2,080	-2	4	2
		3	2,049	-3	4	1
46	1,980	90	1,984	3	4	0
15	1,943	25	1,945	-2	6	1
17	1,902	30	1,907	1	4	2
5	1,880	3	1,884	2	0	2
8	1,863	15	1,868	2	1	2
7	1,852	15	1,851	-2	1	3
14	1,819	30	1,822	3	5	0

XV. táblázat. A nagybörzsönyi cannonit XRPD adatsora (összehasonlításul az ICDD 00-045-1439 kártya adataival)

canne Nagybör	onit rzsöny	canno Tunnel E	cannonit (ICDD 00-045-1439) Tunnel Extension-bánya, Marysvale, Utah, USA					
I (%)	d (Å)	I (%)	d (Å)	h	k	l		
7	1,789	20	1,791	-4	1	2		
1	1,774	3	1,773	-4	3	1		
15	1,748	25	1,750	1	7	1		
21	1,731	35	1,733	0	2	3		
6	1,681	10	1,684	-3	2	3		
5	1,669	5	1,671	3	6	0		
4	1,654	5	1,656	2	4	2		
2	1,640	3	1,639	-1	8	1		
6	1,625	20	1,626	-3	3	3		
4	1,589	10	1,589	0	4	3		
2	1,571	3	1,575	-2	7	2		
18	1,558	40	1,561	-2	8	1		
6	1,511	10	1,514	-4	2	3		
13	1,499	20	1,501	-5	2	1		
8	1,487	10	1,489	4	3	1		
Gandolfi-ka	mora							

dc_506_12

Gandolfi-kamera

A mikroszondás elemzés eredményei (2-es típus) (9 pontelemzés átlaga): Bi₂O₃ 78,97, Fe₂O₃ 0,03, SO₃ 15,42, H₂O (számított) 3,26, összesen 97,68 tömeg%. Ebből számolt képlet: Bi_{1.88}O(S_{1,06}O₄)(OH)₂. A 4-es típus esetén (7 pontelemzés átlaga): Bi₂O₃ 78,96, Fe₂O₃ 0,05, SO₃ összesen 97,62 tömeg%. Ebből számolt képlet: 15,36, H₂O (számított) 3,25, Bi_{1,88}O(S_{1,06}O₄)(OH)₂.

Egy víztartalmú bizmut-réz-arzenát: mixit és egy víztartalmú ólom-cink-vas-arzenát: tsumcorit

Bár az arzén a rózsabányai ércesedésben az uralkodó vas-arzén-szulfid, az arzenopirit révén nagy mennyiségben képviselve van, a korábbi szakirodalom nem említett innen arzenátokat. Érdekes, hogy két arzén-oxidot viszont igen (ezek a claudetit és arzenolit), melyeket ezideig nem találtunk meg (Koch, 1966; Nagy, 1984).



21. ábra. Idiomorf arzenopiritkristályok (fehér) zónás vagy foltos átalakulása különféle arzenátokká (szürke árnyalatok) kvarcban (fekete). Nagybörzsöny, Rózsa-hegy csúcsa. BSE felvétel

A nagybörzsönyi ércesedés arzenátjairól (szkorodit, segnitit, arzeniosziderit) elsőként Szakáll et al. (1994) közöltek adatokat. Az utóbbi évek kutatásai során tovább növeltük az arzenátok számát és sok új ismerettel gazdagodtunk paragenezisüket tekintve. Az is kiderült, hogy a hintett arzenopirites érc a legnagyobb fokú elbontódást a Rózsa-hegy csúcsán lévő feltárásokban szenvedte el, döntő része különböző arzenátokká alakult át. Az átalakulás a kristályok szegélyétől a mag felé történt, sokszor oly módon, hogy mállási zónásságot eredményezett. A BSE képeken látható, hogy foltokban vagy zónásan alakult át a Fe-As-szulfid arzenátokká, leginkább a máshol is gyakori víztartalmú Fe-arzenáttá, szkorodittá. Kisebbnagyobb fokú szkoroditos átalakulás szinte minden nagybörzsönyi feltárásban (elsősorban az Alsó- és Felső-Rózsa-tárók anyagában) megfigyelhető (21. ábra).

Az oxidációs termékek között a leggyakoribb szkorodit mellett főként arzeniosziderit, segnitit/beudantit és farmakosziderit ismerhető föl. Ritkább a bayldonit, mimetezit, végül egészen ritka a mixit és tsumcorit. Közülük az utóbbiak – a hazánkban, sőt a Kárpát-övezetben is csak innen kimutatott –, mixit és tsumcorit vizsgálati adatait közlöm.

A mixit – BiCu₆(AsO₄)₃(OH)₆ · $3H_2O$, hexagonális – halványzöld vagy zöld, 0,1-0,3 mmes, léces vagy tűs kristályai sugaras halmazokká, kusza nemezszerű vagy gömbös aggregátumokká csoportosulnak (22. ábra).



22. ábra. A Nagybörzsöny, rózsa-hegyi mixit tűs-sugaras halmaza. Fotó: Tóth L.

A meghatározás XRPD vizsgálattal történt (XVI. táblázat). A mikroszondás elemzés eredménye viszonylag állandó Bi-, de változó As- és Cu-tartalmat jelez. Figyelemre méltó a 2,5-6% közötti Fe- és különösen a Pb-tartalom (XVII. táblázat). A három elemzésre számolt képletek (az elemzések jóságát erősen befolyásolhatta az ásvány porózus jellege):

1) $(Bi_{0,80}Fe_{2,0,64}^{3+})_{\Sigma=1,44} (Cu_{5,41}Pb_{0,28}Ca_{0,16}Fe_{-0,15}^{3+})_{\Sigma=6,00} (As_{2,52}S_{0,14}Si_{0,02})_{\Sigma=2,68}O_{12} (OH)_6 \bullet 3H_2O$

2) $(Bi_{0,72}Fe^{3+}_{0,45}Ca_{0,15}Pb_{0,14})_{\Sigma=1,46}Cu_{6,05}(As_{2,70}S_{0,03}Si_{0,03})_{\Sigma=2,76}O_{12}(OH)_{6} \cdot 3H_2O$

3) $Bi_{0,71} (Cu_{5,04}Fe^{3+}_{0,43}Ca_{0,15}Pb_{0,13})_{\Sigma=5,75} (As_{3,06}S_{0,08}Si_{0,04})_{\Sigma=3,18}O_{12} (OH)_6 \bullet 3H_2O$

XVI. táblázat. A nagybörzsönyi mixit XRPD adatsora (összehasonlításul az ICDD 00-013-0414 kártya adataival)

mixit Nagybörzsöny		mix Ant	it (ICDD 00 on-bánya, I Németor)-013-0 Feketee szág	414) erdő,	
I (%)	d (Å)	I (%)	d (Å)	h	k	l
100	11,83	100	12,00	1	0	0
		30	6,91	1	1	0
		5	5,26	1	0	1
13	4,463	50	4,47	1	1	1

dc_!	506_	12
------	------	----

	.:.	mix	it (ICDD 00	-013-0	414)	
mix Nagyhöi	ll rzsöny	Ant	on-bánya, l	Teketee	erdő,	
Nagybu	250119		Németor	szág	1	I
I (%)	d (Å)	I (%)	d (Å)	h	k	l
12	4,183	50	4,18	2	0	1
8	3,936	40	3,93	3	0	0
29	3,563	80	3,57	2	1	1
2	3,403	20	3,41	2	2	0
10	3,270	50	3,27	3	0	1
15	2,952	70	2,95	0	0	2
8	2,865	60	2,86	3	1	1
6	2,706	60	2,70	3	2	0
1	2,645	20	2,64	2	0	2
10	2,573	60	2,57	4	1	0
20	2,465	90	2,46	2	1	2
2	2,237	30	2,23	2	2	2
1	2,197	30	2,19	3	1	2
2	2,118	40	2,11	5	1	0
2	2,085	40	2,08	4	2	1
2	1,994	30	1,992	5	1	1
1	1,965	10	1,961	6	0	0
		30	1,934	4	3	0
		5	1,887	5	2	0
		5	1,866	2	0	3
2	1,841	30	1,840	4	3	1
4	1,803	50	1,797	5	2	1
4	1,781	50	1,777	4	2	2
3	1,723	40	1,719	5	1	2
2	1,702	30	1,702	2	2	3
1	1,686	30	1,683	7	0	0
3	1,639	50	1,634	4	4	1
2	1,620	50	1,619	4	3	2
2	1,593	40	1,590	5	2	2
		10	1,573	6	2	1
		20	1,561	7	1	0
		30	1,536	6	1	2
2	1,478	40	1,477	0	0	4
		20	1,465	1	0	4
		30	1,440	6	3	1

Gandolfi-kamera

XVII. táblázat. A Nagybörzsöny, rózsa-hegyi mixit kémiai elemzése tömegszázalékban (WDS) – összehasonlításul a típuslelőhely adatsora

	Fe ₂ O ₃	CuO	As_2O_5	PbO	Bi ₂ O ₃	CaO	SO_3	SiO ₂	H ₂ O	Σ
1	5,28	35,84	24,13	5,22	15,49	0,73	0,92	0,11	n.d.	87,74
2	3,28	43,57	28,11	2,74	15,10	0,75	0,25	0,16	n.d.	93,98
3	2,97	34,87	30,53	2,55	14,39	0,74	0,59	0,20	n.d.	86,84
4*	_	44,23	29,51	_	12,25	0,83	_	_	11,06	100,45

4*- Jáchymov, Csehország (Anthony et al., 2000)

A tsumcorit – Pb(Zn,Fe³⁺⁾₂(AsO₄)₂(OH, H₂O)₂, monoklin – sárga, 0,05-0,1 mm-es, táblás kristályai néhány alkalommal kerültek elő a kovásodott kőzet üregeiben segnitit/beudantit társaságában. Meghatározása XRPD-felvétellel és EDS-elemzéssel történt (XVIII–XIX. táblázat). Csak az XRPD felvétel alapján ásványunk a közeli szerkezeti rokonságban lévő néhány tsumcorit-csoportbeli ásvánnyal még azonosítható lenne. Azonban az EDS-elemzés – figyelembe véve a főalkotó Pb-t és Zn-t, illetve a 9-11% közötti Fe₂O₃-tartalmat –, a tsumcorit jelenlétét igazolhatja. A két elemzésből számított képletek:

1) $Pb_{0,92} (Zn_{1,20}Fe^{3+}_{1,01})_{\Sigma=2,21} (As_{0,97}O_4)_2 (OH) \bullet H_2O$ 2) $Pb_{0,92} (Zn_{1,26}Fe^{3+}_{1,01})_{\Sigma=2,27} (As_{0,96}O_4)_2 (OH) \bullet H_2O$

tsumcorit		tsumcorit (ICDD 00-025-0399)					
Nagybö	rzsöny		Tsumeb, N	amíbia	1		
I (%)	d (Å)	I (%)	d (Å)	h	k	l	
W	6,90	20	6,87	0	0	1	
VW	5,03	15	5,04	-1	1	0	
S	4,68	90	4,66	-1	1	1	
VW	4,49	30	4,47	-2	0	1	
W	4,14	20	4,12	2	0	0	
VW	3,617	15	3,620	1	1	1	
W	3,447	15	3,420	0	0	2	
S	3,260	100	3,244	-1	1	2	
m	3,171	30	3,178	0	2	0	
m	3,023	60	3,021	2	0	1	
m	2,880	90	2,863	0	2	1	
m	2,744	70	2,742	-3	1	1	
W	2,558	50	2,573	-3	1	2	
W	2,515	15	2,516	3	1	0	
W	2,338	40	2,331	-2	2	2	
VW	2,241	20	2,242	-4	0	2	
VW	2,192	35	2,182	2	2	1	
VW	2,072	25	2,063	4	0	0	
W	2,020	30	2,016	-1	3	1	
w (d)	1,905	20	1,903	1	3	1	
W	1,844	35	1,841	-4	2	1	
	1 727	10	1,736	3	1	2	
W	1,/3/	30	1,730	-4	0	4	
W	1,724	10	1,720	-5	1	1	
W	1,705	35	1,700	-4	2	3	
VW	1,627						
W	1,584						
VW	1,513						
VW	1,497						
VW	1,475						
VW	1,444						
VW	1,403						
VW	1,373						

XVIII. táblázat. A nagybörzsönyi tsur	mcorit XRPD adatsora
(összehasonlításul az ICDD 00-025-0	0399 kártya adataival)

Gandolfi-kamera

	1	2	3*		
As_2O_5	36,8	36,2	34,80		
PbO	33,8	33,8	31,66		
Fe ₂ O ₃	13,3	13,2	10,99		
ZnO	16,1	16,8	14,69		
H ₂ O	n.d.	n.d.	4,40		
Σ	100	100	99,13		
3 * - Tsumeb, Namíbia (Anthony et al., 2000)					

XIX. táblázat. A nagybörzsönyi tsumcorit kémiai elemzése tömegszázalékban (EDS) – összehasonlításul a típuslelőhely adatsora

Ezen ritka arzenátok képződéséhez az ércesedésben az arzenopirit mellett kisebb mennyiségben jelenlévő galenitnek, kalkopiritnek és bizmutinnak a hozzájárulása kellett.

Egy ólom-volframát: stolzit

A nagybörzsönyi ércesedés geokémiai vizsgálata során először Nagy (1971) figyelt föl a volfrám jelenlétére. Megállapítása szerint a volfrám az arzenopirites ércesedési szakasz jellegzetes nyomeleme és egy magas képződési hőmérsékletre utaló elemegyüttessel – W, Bi, Co, Ni, Ag, U – jellemezhető. Ásványos formában ebből a hat elemből kettőt (U, Ni) még nem mutattunk ki Nagybörzsönyben. Volfrámtartalmú fázisokat ebben a magas hőmérsékletű hidrotermás, Bi-Pb-As-W-(Au-Ag-Te) elemekkel jellemzett szakaszban, ténylegesen a bizmutinos-arzenopirites ércekhez kapcsolódóan először Szakáll et al. (1995) figyeltek meg hübnerit, ferberit és scheelit formájában. Bár ezek kémiailag sokkal stabilisabb vegyületek a szulfidoknál, az előbbi volfrámtartalmú ásványok is szenvedtek kisebb-nagyobb mértékű mállást, különösen a Felső-Rózsa-táró és a Rózsa-hegy csúcsán lévő feltárásokban. Egy kivétellel azonban ezideig nem tudtunk jól definiálható másodlagos volfrámásványt kimutatni a területen. Sokkal inkább a vas-oxidos mállási kérgekben dokumentálható a volfrám jelenléte, ezekben feltehetően adszorpció útján koncentrálódik. Az eddigi egyetlen kivétel egy ólomvolframát, a stolzit – PbWO₄, tetragonális, – mely ritkán került elő 0,4 mm-es, halványsárga gyémántfényű, táblás kristályok formájában a Rózsa-hegy csúcsához közeli feltárások kovásodott kőzetéből (23. ábra). Kvarcon fenn-nőtt, bázis által dominált kristályát sárgásbarna, finom szemcsés segnitit borítja.



23. ábra. A Nagybörzsöny, rózsa-hegyi stolzit tetragonális táblás kristálya

Meghatározása XRPD felvétellel és EDS-elemzéssel történt (XX–XXI. táblázat). A két elemzésből számított képletek: 1) $Pb_{1,10} W_{0,97} O_4$; 2) $Pb_{1,08} W_{0,97} O_4$.

stolzit		stolzit (ICDD 00-019-0708)							
Nagybörzsöny		szintetikus							
Ι	d (Å)	I (%)	d (Å)	h	k	l			
S	3,240	100	3,248	1	1	2			
W	3,015	20	3,012	0	0	4			
VW	2,726	30	2,732	2	0	0			
m	2,024	35	2,024	2	0	4			
W	1,928	16	1,931	2	2	0			
W	1,784	20	1,7820	1	1	6			
VW	1,655	35	1,6606	3	1	2			
m	1,627	16	1,6258	2	2	4			

XX. táblázat. A nagybörzsönyi stolzit XRPD adatsora (összehasonlításul az ICDD 00-019-0708 kártya adataival)

Gandolfi-kamera

XXI. táblázat. A nagybörzsönyi stolzit kémiai elemzése tömegszázalékban (EDS)

	1	2	elméleti
PbO	52,3	51,5	50,95
WO ₃	47,7	48,5	49,05
Σ	100	100	100

3.1.4. Recsk, Lahóca

Egy tudományra új víztartalmú réz-mangán-arzenát: klajit

A recski Lahóca magas szulfidációs fokú, epitermás Cu-Au-As ércesedése másfél évszázada ismert, mely egyébként az enargit első európai lelőhelye. Az ércesedés uralkodó szulfidásványai a luzonit, enargit, pirit és tetraedrit/tennantit (Sztrókay, 1944). A másodlagos ásványokat a felhagyott vágatokban nagy tömegben képződő szulfátok és a csupán kis mennyiségben megjelenő arzenátok és foszfátok képviselik. Utóbbiak között az Rm-48 lejtakna enargitos ércének repedéseiben egy eddig ismeretlen, a lindackerit rokonságába tartozó Cu-Mn-arzenátot mutattunk ki, mely a klajit nevet kapta. A nevet Klaj Sándor pécsi gyűjtőről kapta, aki a több ezer figyelemre méltó mintát bocsátott az évek során rendelkezésünkre, köztük a róla elnevezett példányt is (Szakáll et al., 2011). A klajit az enargitos ércben fordul elő egyéb másodlagos ásványok (jarosit, gipsz és egy ismeretlen Ca-Cu-arzenát) társaságában. Az enargit és feltehetően Mn-tartalmú tennantit mállásterméke. Zöldessárga, sárgászöld, 0,5 mm-t elérő kéve vagy legyező alakú halmazai 0,01-0,3 mm-es, léc alakú kristályokból állnak (24–26. ábra).

A lindackerit-csoport ásványainak általános képlete: $MCu_4(AsO_4)_2(AsO_3OH)_2 \cdot 9-10H_2O$. Ha M = Cu, az éppen a csoport névadója, a lindackerit (Hybler et al., 2003) (XXII. táblázat). A recski ásványban M = Mn. A hullámhossz diszperzív mikroszondás elemzés eredménye (7 mérés átlaga): MnO 5,67; CuO 32,03; CaO 0,41; As₂O₅ 44,40; H₂O (számított) 17,49. Az elemzésből számított kémiai képlete: (Mn_{0,82}Cu_{0,10}Ca_{0,08})_{$\Sigma=1,00$} Cu_{4,05}As_{3,98}O₁₄(OH)₂ · 9H₂O, egyszerűsített képlete: MnCu₄(AsO₄)₂(AsO₃OH)₂ · 9H₂O. A klajit elhelyezkedését a Cu-Ca-Mn diagramban a 27. ábra mutatja.

Az XRPD-felvétel 9 legerősebb reflexiója a következő: $[d_{hkl}$ Å-ben $(I_{észl} \%, hkl)$] 10,39 (100, 001), 2,916 (64, 202), 2,708 (29, -113), 3,616 (28, 0-21), 3,050 (28, 0-22 és 211), 3,956 (27, 020) és 3,110 (24, 122). A felvétel alapján a klajit a lindackerit-ásványok szerkezeti analógja, triklin rendszerű, *P*-1 tércsoportú, rácsállandói: a = 6,441(3), b = 7,983(4), c = 10,562(3) Å, $\alpha = 85,28(4)^{\circ}$, $\beta = 80,63(5)^{\circ}$, $\gamma = 84,80(4)^{\circ}$, V = 532,4(3) Å³, Z = 1

dc_506_12



24. ábra. A recski klajit kéve alakú halmaza enargit és kvarc üregében. Fotó: Tóth L.



25. ábra. A recski klajit legyező alakú halmaza (Kl) enargit (En) és kvarc (Q) társaságában. Recsk, Rm-48 lejtakna. BSE felvétel



26. ábra. A recski klajit {010} szerint táblás kristályai. Képszélesség 250 μm. SEM felvétel



27. ábra. A klajit elhelyezkedése a Cu-Ca-Mn diagramban

XXII. táblázat. A klajit és rokonsága

klajit	lindackerit	pradetit	veselovskýit	ondrušit
Recsk HUN	Jáchymov CZE	Cap Garonne FRA	Jáchymov CZE	Jáchymov CZE
MnCu ₄ (AsO ₄) ₂	$CuCu_4(AsO_4)_2$	$CoCu_4(AsO_4)_2$	$ZnCu_4(AsO_4)_2$	$CaCu_4(AsO_4)_2$
$(AsO_3OH)_2 \cdot 9H_2O$	$(AsO_3OH)_2 \bullet 10H_2O$	$(AsO_3OH)_2 \bullet 9H_2O$	$(AsO_3OH)_2 \bullet 9H_2O$	$(AsO_3OH)_2 \bullet 10H_2O$

3.1.5. Recsk, mélyszint

Két víztartalmú réz-klorid: atacamit, eriokalkit

Az egykori Recsk mélyszinti (-690 m-es és -890 m-es szinteken) vágatokban fakadó hidrotermákból kivált ásványokkal egyedül Kiss & Jánosi (1993) foglalkozott részletesen, különös tekintettel a Mg-tartalmú fázisokra. Kémiai elemzésekkel rögzítették a forróvizes oldatok kémiai komponenseit, megállapítva azok hidrokarbonátos, szulfátos és kloridos karakterét. A vízből kivált ásványok kationjainak egy része véleményük szerint a kísérő üledékekből (Na, Ca, Mg), más része a kísérő vulkanitokból (Na, K), míg megint más részük (Cu, Zn) az érces képződményekből származik. A kloridot a kísérő karbonátos üledékekből származtatják. A kloridokkal kapcsolatban megállapították, hogy azok uralkodó vegyülete a kősó, de adatok nélkül említést tesznek a hidrohalitról is. A -890 m-es szinten gyérebben talált zöldes vagy kékes színű kloridos kiválásokból szintén közelebbi adatok nélkül, illetve kérdőjelesen említenek atacamitot és eriokalkitot. Magam XRPD és EDS vizsgálatokkal a kloridos kiválásokban biztosan kimutattam mind az atacamitot, mind az eriokalkitot. Ezek legfontosabb adatait közlöm az alábbiakban.

Az atacamit – Cu₂Cl(OH)₃, rombos – a leggyakoribb Cu-klorid a földkéregben, rézérctelepek oxidációs zónájában képződik, különösen arid éghajlaton. Számos esetben vulkáni fumarolák kiválásai között is megfigyelték. Recsken, a mélyszinti recens hidrotermák kiválásai között smaragd- vagy sötétzöld xenomorf szemcsék, szabálytalan aggregátumok, bekérgezések (melyek esetenként 1-2 cm-es felületet borítanak), illetve olykor porszerű hintések formájában jelenik meg. (Érdemes megjegyezni, hogy a Recsk, mélyszinti zöld kiválásokból malachitot és brochantitot, sőt más zöld ásványokat is említettek Kiss & Jánosi (1993) közelebbi adatok nélkül.) A recski atacamit meghatározása XRPD vizsgálattal történt (XXIII. táblázat). Az atacamit rombos szimmetriájú, tércsoportja: *Pnam*, a felvételből számított rácsállandói:

a = 6,056 Å, b = 9,073 Å, c = 6,877 Å, V = 377,911 Å³. Az EDS-elemzés Cu és Cl jelenlétét igazolta. Szűkebb környezetében halit, blödit és tamarugit ismerhető föl. Talán leglátványosabbak a blödit és halit keverékéből álló 5-10 cm-es, fehér cseppköveken látható zöld atacamit-hintések vagy bekérgezések (28. ábra).

ataca	mit,	atacamit,						
Rec	sk	ICDD 00-025-0269						
d(Å)	I(%)	d(Å)	I(%)	h	k	l		
5,481	100	5,480	100	0	1	1		
5,037	79	5,030	70	1	1	0		
4,064	10	4,050	12	1	1	1		
3,211	6	3,220	7	1	2	1		
2 0 2 8	24*	3,040	5	0	3	0		
5,028	24	3,010	8	2	0	0		
2,840	39	2,836	50	1	1	2		
2,769	96	2,779	50	0	3	1		
2,771	88	2,759	55	2	0	1		
2,740	28	2,742	25	0	2	2		
2,706	39	2,711	20	1	3	0		
2,651	12	2,641	14	2	1	1		
2,518	53	2,525	14	1	3	1		
2,519	51	2,515	40	2	2	0		
2,268	20*	2,278	70	0	4	0		
2,273	19*	2,265	45	2	0	2		
2,204	25	2,198	17	2	1	2		
2,140	26	2,141	11	2	3	0		
2,126	49	2,130	25	1	3	2		
2.042	20	2,043	17	2	3	1		
2,045	50	2,029	5	2	2	2		
1,971	12	1,964	12	3	1	0		
1,827	43	1,829	11	0	3	3		
1,828	38	1,824	35	2	0	3		
1,817	83	1,817	25	2	3	2		
1,807	44	1,812	9	1	4	2		
1,792	17	1,788	10	2	1	3		
1,755	9	1,777	2	3	2	1		
1,738	17	1,758	10	2	4	1		
1,719	16	1,747	13	1	5	0		
1 710	12	1,717	20	0	0	4		
1,710	12	1,706	10	3	1	2		
1,608	46	1,606	55	0	2	4		
1,564	9	1,563	13	2	3	3		
1,557	19	1,561	9	2	5	0		
1,558	17	1,560	9	1	4	3		
1,551	22	1,556	25	1	5	2		
1 500	0	1,522	5	2	5	1		
1,309	0	1,507	7	3	3	2		
1,493	11	1,488	13	4	1	0		
1,473	8	1,473	11	3	4	1		
1,479	9	1,472	11	4	0	1		

XXIII. táblázat. A Recsk, mélyszinti atacamit XRPD adatsora (összehasonlításul az ICDD 00-025-0269 kártya adataival)

ataca Rec	mit, sk	atacamit, ICDD 00-025-0269						
d(Å)	d(Å) I(%)		I(%)	h	k	l		
		1,451	5	1	3	4		
1,420	15	1,424	5	2	4	3		
		1,418	9	2	2	4		
1 2 9 4	24	1,390	25	0	6	2		
1,384	24	1,381	7	3	4	2		
1,381	35	1,372	13	0	4	4		
1,370	25	1,358	14	0	1	5		

* átfedésben kalcittal Bruker D8 Advance



28. ábra. A Recsk, mélyszinti atacamit foltszerű megjelenése egy halit-blödit együttes cseppköves halmazán

Az eriokalkit – CuCl₂ • 2H₂O, rombos – általában vulkáni fumarolák terméke, vagy arid klímán lévő rézérctelepek bányavágataiban oxidációs termékként jelenik meg. Ezzel szemben Recsken rézben és kloridokban gazdag hidrotermákból képződött. Kékeszöld vagy sárgászöld aggregátumai 2-4 mm-t érnek el és halit, tamarugit, illetve hexahidrit társaságában észlelhetők (29. ábra). Közvetlen környezetében atacamitot nem mutattunk ki. Ritkábban vastag táblás kristályait is megfigyeltük, melyek szoros összenövéssel fejlődtek ki (30. ábra).



29. ábra. A recski eriokalkit aggregátumai

dc_506_12



30. ábra. A recski eriokalkit táblás kristályai. SEM felvétel

AZ EDS elemzés az anyagban Cu és Cl jelenlétét igazolta. Az XRPD felvétel jó egyezést mutat az ICDD 00-033-0451 kártya adataival (XXIV. táblázat). Az eriokalkit rombos szimmetriájú, tércsoportja *Pbnm*, a felvételből számolt rácsállandók: a = 7,420 Å, b = 8,092 Å, c = 3,751 Å, V = 225,255 Å³.

erioka	lkit,	eriokalkit,					
Recs	sk	ICD	D 00-03	33-0	451		
d(Å)	I(%)	d(Å)	I(%)	h	k	l	
5,469	100	5,467	100	1	1	0	
4,046	51	4,050	56	0	2	0	
3,751	10	3,750	11	0	0	1	
3,710	6	3,708	6	2	0	0	
3,348	21	3,346	21	1	0	1	
3,093	33	3,093	40	1	1	1	
2,735	13	2,734	14	2	2	0	
2,638	67	2,638	82	2	0	1	
2,579	17	2,578	18	1	2	1	
2,535	14	2,534	17	1	3	0	
2,366	7	2,365	9	3	1	0	
2,210	22	2,209	29	2	2	1	
2,100	11	2,100	13	1	3	1	
2,065	5	2,064	5	3	0	1	
2,023	20	2,024	22	0	4	0	
2,001	35	2,001	17	3	1	1	
1,876	5	1,874	5	0	0	2	
1,855	11	1,854	14	4	0	0	
1,839	4	1,839	5	3	2	1	
1,823	6	1,822	6	3	3	0	
1,781	4	1,781	4	0	4	1	
1,774	8	1,774	9	1	1	2	
1,731	3	1,731	5	1	4	1	
1,686	6	1,686	9	4	2	0	
1,674	4	1,673	5	2	0	2	

XXIV. táblázat. A Recsk, mélyszinti eriokalkit XRPD adatsora
(összehasonlításul az ICDD 000330451 kártya adataival)
erioka Recs

d(Å)
1,663
1,659
1,640
1,639
1,605
1,581
1,508
1,495
1,470
1,460
1,457
1,445
1,402
1,367

Bruker D8 Advance

3.1.6. Parádfürdő, Etelka-külfejtés és Orczy-táró Egy türkiz-rokonságba tartozó planerit-aheylit-faustit elegykristály (Szakáll et al., 2012b)

A parádfürdői alacsony szulfidációs fokú ércesedés jellegzetes másodlagos ásványai a foszfátok, melyek a kovás érkitöltések repedéseiben jelennek meg többek között az Etelkakülfejtés és az Orczy-táró anyagából. Korábban a wavellit és variszcit volt a területről kimutatva (Koch, 1966; Szakáll et al., 2005). Egy másik foszfát, mely 0,2-0,5 mm átmérőjű, halvány zöldessárga gömbökből álló aggregátumokat alkot és az XRPD-felvételek alapján a türkiz rokonságába tartozik (Szakáll et al., 2012b) (31. ábra). A BSE felvételek alapján láthatóan kémiailag homogén, a gömbök szegélyén jarosit kristályok helyezkednek el (32. ábra).



31. ábra. Planerit (planerit-aheylit-faustit elegykristály) gömbös halmazai jarosit-bevonattal. Parádfürdő, Etelka-külfejtés

dc_506_12



32. ábra. Egy parádfürdői planerit (planerit-aheylit-faustit elegykristály) gömbjének metszete a szegélyén jarosit-kristályokkal. BSE felvétel

XXV.	táblázat. A	parádfürdői	planerit-aheylit	t-faustit elegyk	ristály kémiai	elemzése tömeg	gszázalékban (WDS)
					2				e

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
P_2O_5	35,89	36,02	36,48	36,69	36,25	36,53	36,00
Al ₂ O ₃	39,23	38,26	37,49	37,98	39,04	38,32	39,26
FeO	1,75	1,62	1,58	1,80	1,76	1,56	1,51
CuO	1,29	1,34	1,14	1,19	1,13	0,79	1,14
ZnO	2,38	2,23	2,36	2,09	2,28	2,03	2,00
Σ	80,54	79,47	79,05	79,75	80,46	79,23	79,91
		K	ationszámo	ok 20 oxigé	enre		
Fe ²⁺	0,20	0,18	0,18	0,20	0,20	0,18	0,17
Cu	0,13	0,14	0,12	0,12	0,11	0,08	0,12
Zn	0,24	0,22	0,24	0,21	0,22	0,20	0,20
[]	0,43	0,46	0,46	0,47	0,47	0,54	0,51
ΣΑ	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Al	6,19	6,10	5,99	6,02	6,15	6,08	6,20
Р	4,06	4,12	4,19	4,18	4,10	4,17	4,09

A türkiz-csoport ásványainak általános képlete: $A_{0-1}B_6(PO_4)_{4-x}(PO_3OH)_x(OH)_8 \cdot 4H_2O$. A csoport ásványainál a két vegyértékű "*A*" és a három vegyértékű "*B*" pozícióba számos kation beépülhet. Azt is kimutatták azonban, hogy az "*A*" pozíció nincs mindig maradéktalanul kitöltve és a kationhiányos végtag a planerit lett az újradefiniálás után (Foord & Taggart, 1998). A parádfürdői ásványban ezt a pozíciót háromféle kation tölti be, melyek ráadásul összességében csak félig töltik ki a rendelkezésre álló helyeket. A hullámhossz diszperzív mikroszondás elemzés alapján ebben a pozícióban Zn \approx Fe²⁺ > Cu. Hét elemzés átlaga: (tömeg%-ban): Al₂O₃ 38,51; P₂O₅ 36,27; FeO 1,65; CuO 1,14; ZnO 2,20; H₂O (számított) 20,23. Az elegykristály kémiai képlete ebből számolva: (Zn_{0,21}Fe_{0,18}Cu_{0,11})Al_{5,91}(PO₄)₄(OH)_{6,73} • 5,07H₂O (XXV. táblázat). Tekintettel arra, hogy az "*A*" pozíció félig betöltött és a "*B*" pozíciót egyedül az Al tölti be, ez a planerit-aheylit-faustit végtagok közé eső szilárd oldat, melynél a végtagok ideális kémiai képlete: aheylit, (Fe²⁺)Al₆(PO₄)₄(OH)₈ • 4H₂O; faustit, (Zn)Al₆(PO₄)₄(OH)₈ • 4H₂O és planerit, $\Box Al_6(PO_4)_2(PO_3OH)_2(OH)_8 \cdot 4H_2O$ (Szakáll et al., 2012b). Ha a mérési eredményeket az "*A*" pozíciónak megfelelően a Fe-Zn- \Box síkra vetítjük látható, hogy az elegykristályunk egyértelműen a planerit mezőbe esik (33. ábra).



33. ábra. A parádfürdői planerit "A" kationpozíciójának összetétele a Fe-Zn-D síkra vetítve

Az XRPD-felvétel szerint az alábbi észlelt reflexiók a planerittel, illetve az aheylittel egyeznek: 6,773 Å, 3,088 Å és 2,931 Å (ezek a planerittel a 00-050-1654 kártya alapján), illetve a 4,802 Å, 2,057 Å és 2,014 Å értékeknél lévő reflexiók az aheylittel egyeznek (a 00-050-1653 kártya alapján). A mért elemösszetétel jól tükrözi a parádfürdői ércesedés uralkodó szulfidjait (kalkopirit, tetraedrit/tennantit, pirit, szfalerit), hiszen ezek mállása biztosította az "*A*" pozíció elemeit. Az Al és a P a kőzetalkotók mállásából származik. A parádfürdői planerit a Kárpátövezet egyik elsőként megismert, türkiz-csoportba tartozó ásványa.

3.1.7. Parádfürdő, Fehér-kő

Egy víztartalmú kalcium-réz-antimon-arzenát-klorid: richelsdorfit és egy víztartalmú réz-alumínium-arzenát-szulfát: kalkofillit

A Fehér-kő évszázadok óta ismert, fakóércekben (és minden bizonnyal ezüstben) gazdag ércesedését számos kutatás feltárta. Ércásványaival és teleptani viszonyaival Kisvarsányi (1954) foglalkozott behatóbban, aki megállapította, hogy az uralkodó ércásvány tetraedrit/tennantit, gyérebben galenit, szfalerit és kalkopirit jelenik meg. A parádfürdői fakóércek mikroszondás elemzését később Dobosi & Nagy (2000) végezték el. Megállapították, hogy a Fehér-kőbe hajtott Egyesség-táróban a fakóérc egyértelműen arzéndomináns, méréseikből számolva az Sb/(Sb+As) arány 0 és 0,2 közötti, ezt az értéket csak kivételesen és kis mértékben lépi át. A kationpozíciókban Cu, Zn, Fe és Mn lett kimutatva. Az Egyesség-tárótól pár méterre keletre a felszínre is kibukkan egy szulfidhintéses kvarc-barittelér. Ebben a szulfidok felszín közeli oxidációja során – tekintettel azok változatos kation-összetételére – sokféle másodlagos fázis keletkezett. Ebben a tennantit-tetraedrit szilárd oldat, kalkopirit, szfalerit és galenit mállásából számos arzenát, szulfát, oxid és karbonát vált ismeretessé az utóbbi években (XXVI. táblázat).

Arzenátok	
	Cornubit
	Kalkofillit
	Mimetezit
	Olivenit
	Richelsdorfit
	Szkorodit
	Segnitit/beudantit

XXVI. táblázat. A Parádfürdő, fehér-kői ércesedés másodlagos ásványai

dc_506_12

Szulfátok	
	Jarosit
	Gipsz
Karbonátok	
	Azurit
	Malachit
	Smithsonit
Oxidok	
	Kuprit
	Goethit
	Sztibikonit
	Bindheimit

Legérdekesebbek a réztartalmú arzenátok, közülük a hazánkban először itt észlelt richelsdorfit – $Ca_2Cu_5Sb^{5+}(AsO_4)_4(OH)_6Cl \cdot 6H_2O$, monoklin. Típuslelőhelyéről, a Richelsdorfhegységről (Németország) kapta nevét, ahol permi homokkőben lévő rézérctelep oxidációs zónájában írták el (Süsse & Schnorrer-Köhler, 1983). Fakóérc mállásterméke, kísérői duftit és tirolit.

A Fehér-kő déli részén lévő feltárásban a richelsdorfit égszínkék és világos tintakék árnyalataiban jelenik meg (34. ábra). 10-25 µm-es pikkelyei, pszeudotetragonális táblás kristályai gömböket vagy bekérgezéseket formáznak (36. ábra). Sb-tartalmú tennantit mállásából képződött, megfigyelhető, hogy első ritmusban a felületén jelenik meg, további mállással annak teljes anyaga átalakulhat richelsdorfittá. Olykor tennantit utáni richelsdorfit-álalakok is előfordulnak. Szűkebb környezetében antimon-oxidok (sztibikonit, bindheimit, de sokszor változatos kationhelyettesítésekkel, melyek további vizsgálatot igényelnek) (35. ábra), cornubit, mimetezit és szkorodit ismerhető föl. Meghatározása XRPD vizsgálattal történt (XXVII. táblázat).



34. ábra. A Parádfürdő, fehér-kői richelsdorfit gömbös halmazai kvarcban. Fotó: Tóth L.

dc_506_12



35. ábra. A parádfürdői richelsdorfit pikkelyekből álló gömbös halmazai (szürke), a magjukban Sb-Pb-oxidokkal (fehér és világoszürke). BSE felvétel



36. ábra. A parádfürdői richelsdorfit táblás kristályai legyező alakú halmazokká csoportosulnak. SEM felvétel

XXVII. táblázat. A parádfürdői richelsdorfit XRPD adatsora (összehasonlításul az ICDD 00-046-1462 kártya adataival)

richels Parádi	dorfit fürdő	richelsdorfit (ICDD 00-046-1462) Triembach-Le-Val, Vogézek, Franciaország				
I (%)	d (Å)	I (%)	d (Å)	h	k	l
100	13,13	100	13,20	0	0	1
7	8,49	< 5	8,53	-1	1	1
6	7,49	5	7,47	1	1	1
27	6,97	20	6,92	2	0	0
		5	6,623	0	0	2
31	6,26	30	6,260	0	2	1
9	5,31	5	5,320	-2	0	2
35	4,96	30	4,963	2	2	0
28	4,41	25	4,413	0	0	3

richels Parádi	dorfit fürdő	richelse Trien	richelsdorfit (ICDD 00-046-1462) Triembach-Le-Val, Vogézek, Franciaország						
I (%)	d (Å)	I (%)	d (Å)	h	k	l			
33	4,26	20	4,261	-2	2	2			
		< 5	3,823	-1	3	2			
12	3,746	< 5	3,732	2	2	2			
14	3,552	10	3,552	0	4	0			
8	3,444	< 5	3,454	4	0	0			
6	3,301	< 5	3,303	3	3	0			
9	3,212	5	3,200	4	0	1			
57	3,123	90	3,132	-2	4	1			
20	3,027	10	3,024	-4	2	2			
6	2,948	< 5	2,955	-2	4	2			
23	2,829	30	2,841	-3	3	3			
29	2,771	35	2,776	-4	2	3			
19	2,712	25	2,706	5	1	0			
5	2,656	< 5	2,647	0	0	5			
6	2,581	5	2,564	5	1	1			
7	2,539	5	2,537	-5	1	3			
21	2,484	20	2,476	-4	4	0			
5	2,437	< 5	2,434	-4	4	2			
4	2,329	< 5	2,338	3	5	1			
11	2,228	10	2,236	2	6	0			
5	2,166	< 5	2,179	2	6	1			
7	2,129	< 5	2,141	5	1	3			
6	2,105	< 5	2,108	0	2	6			
4	1,967	5	1,973	6	2	2			
9	1,945	10	1,945	2	4	5			
		< 5	1,903	1	7	2			
4	1,862	< 5	1,859	-3	7	1			
2	1,825	< 5	1,821	7	3	0			
11	1,778	35	1,775	6	4	2			
17	1,763	20	1,764	7	3	1			

dc_506_12

Gandolfi-kamera

Az elvégzett mikroszondás elemzés jó egyezést mutat a típuslelőhely adataival, kivéve a kevesebb As-tartalmat (XVIII. táblázat). A két elemzésből számolt képletek:

1) $Ca_{1,98} Cu_{5,06} Sb^{5+}_{1,04} As_{4,05} O_{16} (OH)_6 (O_{0,52}Cl_{0,48})_{\Sigma=1,00} \bullet 6H_2O$ 2) $Ca_{1,95} Cu_{5,03} Sb^{5+}_{1,03} As_{4,06} O_{16} (OH)_6 (Cl_{0,58}O_{0,42})_{\Sigma=1,00} \bullet 6H_2O$

XXVIII. táblázat. A parádfürdői richelsdorfit kémiai elemzése tömegszázalékban (WDS)

	CaO	CuO	As_2O_5	ZnO	Cl	Sb_2O_5	H ₂ O	$-O = Cl_2$	Σ
1	8,68	31,41	36,33	0,03	1,34	13,10	n.d.	-0,30	90,59
2	8,61	31,48	36,69	0,03	1,62	13,11	n.d.	-0,37	91,17

Sokkal ritkábban észlelhető a lelőhelyen a világoskék, átlátszó, 0,1-0,2 mm-es hexagonális táblás kristályokként megjelenő kalkofillit – Cu₁₈Al₂(AsO₄)₄(SO₄)₃(OH)₂₄ · 36H₂O, trigonális (37. ábra). Ennek szűkebb környezetében csak cornubit figyelhető meg. A cornubit vaskos tömegeinek repedéseiben vagy önállóan jelenik meg.

dc_506_12



37. ábra. Parádfürdő, fehér-kői álhexagonális táblás kalkofillit-kristályok. Fotó: Tóth L.

Meghatározása XRPD felvétellel (XXIX. táblázat) és mikroszondás elemzéssel történt (XXX. táblázat). Kémiai elemzése némi As- és Cu-többletet mutat egy cornwalli minta adataihoz képest. A három elemzésből számított képletek:

1) $(Cu_{16,29}Al_{0,85}Fe^{3+}_{0,22}Zn_{0,02})_{\Sigma=17,38}Al_{2,00} (As_{5,29}S_{1,78}Si_{0,25})_{\Sigma=7,32}O_{28} (OH)_{24} \cdot 36H_2O$ 2) $(Cu_{17,24}Al_{0,76}Fe^{3+}_{0,22}Zn_{0,03})_{\Sigma=18,25}Al_{2,00} (As_{5,22}S_{1,55}Si_{0,28})_{\Sigma=7,05}O_{28} (OH)_{24} \cdot 36H_2O$ 3) $(Cu_{19,27}Fe^{3+}_{0,23}Al_{0,11}Zn_{0,03})_{\Sigma=19,64}Al_{2,00} (As_{4,07}S_{2,14}Si_{0,29})_{\Sigma=6,50}O_{28} (OH)_{24} \cdot 36H_2O$

kalko	kalkofillit		llit (ICDD 0	0-039-	1356)	
Parádf	ürdő	El Tenien	te-bánya, R	ancagu	i <mark>a, Ch</mark> il	e
Ι	d (Å)	I (%)	d (Å)	h	k	l
vs	9,516	100	9,51	0	0	3
m	5,675	7	5,68	1	0	4
S	4,745	55	4,756	0	0	6
mw	3,904	6	3,907	0	2	4
m	3,601	13	3,615	2	0	5
W	3,170	17	3,174	0	0	9
vw	3,105	6	3,112	3	0	0
mw	2,742	20	2,733	1	1	9
m	2,685	25	2,691	2	2	0
S	2,587	45	2,591	2	2	3
VW	2,500	3	2,505	0	1	11
VW	2,430	4	2,435	1	3	4
ms	2,343	30	2,344	2	2	6
vw	2,272	3	2,270	2	0	11
VW	2,224	4	2,220	2	1	10
VW	2,178	5	2,178	1	1	12
VW	2,128	2	2,134	3	2	1
m	2,053	20	2,054	2	2	9
VW	1,994	3	1,992	0	1	14
VW	1,951	2	1,953	0	4	8
VW	1,892	7	1,891	3	0	12
W	1,867	8	1,869	2	0	14
W	1,784	15	1,785	2	2	12
W	1,716	11	1,713	4	1	9
VW	1,629	3	1,630	5	1	4

XXIX. táblázat. A Parádfürdő, fehér-kői kalkofillit XRPD adatsora (összehasonlításul az ICDD 00-039-1356 kártya adataival)

dc_506_12

kalko Parád	əfillit fürdő	kalkot El Tenier	kalkofillit (ICDD 00-039-1356) El Teniente-bánya, Rancagua, Chile				
Ι	<i>d</i> (Å)	I (%)	d (Å)	h	k	l	
m	1,555	19	1,5544	6	0	0	
m	1,534	20	1,5343	6	0	3	
m	1,479	11	1,4773	2	3	14	
VW	1,371	7	1,3665	2	0	20	

Gandolfi-kamera

XXX. táblázat. A parádfürdői kalkofillit kémiai elemzése tömegszázalékban (WDS) – összehasonlításul egy cornwalli minta adatsora

	SO ₃	Fe ₂ O ₃	CuO	As ₂ O ₅	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O	Σ
1	5,53	0,68	50,26	23,57	0,07	5,64	0,59	n.d.	86,33
2	4,66	0,65	51,33	22,44	0,08	5,27	0,64	n.d.	85,07
3	6,21	0,65	55,45	16,92	0,08	3,89	0,64	n.d.	83,84
4*	7,98	_	46,56	13,26	_	3,48	_	28,21	100,13

4*- Cornwall, Anglia

3.1.8. Gyöngyössolymos, Nyírjes-bérc

Egy bizmut-tellurid-szelenid: kawazulit és egy víztartalmú bizmut-tellurát: montanit

A Nyírjes-bérc DK-i részén lévő, erősen kovásodott kőzetekhez kapcsolódó Bi-Te ércindikációról először Kiss (1960) tudósított. Vizsgálatai során a szulfidok köréből tetradimitről és bizmutinról tesz említést. Ezek mállástermékeként a közvetlen környezetükben citromsárga, porszerű halmazokat figyelt meg, melyet telluritként határozott meg. A sárga, porszerű, ún. tellúrokkernek nevezett környezetben Kiss (1960) Te-tartalmú, fémszerű szemcséket is talált, melyeket tellúrnak határozott meg. Dódony & Gatter (1987) a minták újravizsgálata során a bizmutint nem észlelték. Újabban gyűjtött anyagok mikroszondás elemzése és az XRPD felvételek a telluridok között a kawazulit, míg a mállástermékben a montanit jelenlétét igazolták (az utóbbi ismeretlen kristályszerkezete miatt kérdőjeles minősítésű).

A kawazulit – Bi₂Te₂Se, trigonális – egyrészt 0,5-2 mm-es pikkelyek, másrészt finom lemezes halmazok formájában egyaránt kimutatást nyert. Meghatározása részben XRPD felvétellel történt (XXXI. táblázat). Egyes felvételeken a kawazulit mellett kis mennyiségben még tetradimit és tellurobizmutit is azonosítható. A kawazulit trigonális rendszerű, tércsoportja *R-3m*. Az alábbi felvételből számított rácsállandók: a = 4,279 Å, c = 29,852 Å, V = 473,542 Å³.



38. ábra. Kawazulit (fehér) a szemcsehatárok és hasadási síkok mentén montanittá (szürke) alakult át. Gyöngyössolymos, Nyírjes-bérc. BSE felvétel

kawaz	zulit,	kawazulit,					
Nyírjes	s-bérc	IC.	DD 00-0)29-()247	-	
d(A)	I(%)	d(A)	I(%)	h	k	l	
9,951	5	9,950	4	0	0	3	
4,975	15	4,980	14	0	0	6	
3,678	9	3,680	9	1	0	1	
3,597	1	3,600	1	0	1	2	
3,320	4	3,320	3	1	0	4	
3,149	100	3,150	100	0	1	5	
2,798	2	2,798	2	1	0	7	
2,630	4	2,630	4	0	1	8	
2,488	1	2,488	1	0	0	12	
2,325	33	2,325	35	1	0	10	
2,190	7	2,190	5	0	1	11	
2,140	28	2,140	30	1	1	0	
1,990	5	1,991	5	0	0	15	
1,966	5	1,966	5	1	1	6	
1,952	5	1,952	5	1	0	13	
1,850	1	1,850	1	0	2	1	
1,770	14	1,770	16	2	0	5	
1,660	1	1,660	1	2	0	8	
1,622	1	1,623	1	1	1	12	
1,574	7	1,575	8	0	2	10	
1,530	1	1,531	1	2	0	11	
1,457	8	1,458	9	1	1	15	
1,442	1	1,442	1	0	2	13	
1,399	1	1,399	1	2	0	14	
1,385	0	1,385	2	0	1		
1,364	11	1,364	12	1	2	5	

XXXI. táblázat. A nyírjes-bérci kawazulit XRPD adatsora (összehasonlításul az ICDD 00-029-0247-es kártya adataival)

Bruker D8 Advance

Az elvégzett mikroszondás elemzés kevés Pb \rightarrow Bi, illetve jelentősebb Sb \rightarrow Bi helyettesítést mutat (XXXII. táblázat). Az anionpozícióban a Se aránya kisebb, ezzel szemben a S és különösen a Te részesedése nagyobb az elméleti összetételhez viszonyítva. Ez mintegy jelzi a más szerzők által sok elemzési adattal megállapított tényt, minthogy a kawazulit és tetradimit között az S \rightarrow Se helyettesítéssel korlátlan elegysor lehetséges (vö. Cook et al., 2007).

	1	2	3	4*
Bi	52,1	55,8	51,9	55,40
Pb	0,20	0,30	0,31	
Те	36,4	35,2	36,4	31,90
Se	5,90	6,30	6,0	9,90
Sb	2,94	0,32	2,87	
S	1,53	1,39	1,55	0,10
Σ	99.07	99 31	99.03	97 30

XXXII. táblázat. A nyírjes-bérci (és összehasonlításul a Kawazu-bányai) kawazulit kémiai elemzése tömegszázalékban (WDS)

4* - Kawazu-bánya, Japán (Anthony et al., 1990)

A telluridok mállásából származó, azokat övező, vagy sokszor azzá már teljesen átalakult anyag az XRPD vizsgálat és EDS elemzés szerint a montanittal – $Bi_2TeO_6 \cdot 2H_2O$, ismeretlen kristályrendszerű – azonosítható, de telluritot és tellúrt nem tudtunk kimutatni benne. A rosszul kristályos szerkezetű montanitnak a 3 legnagyobb reflexiója jelenik meg a felvételen (a montanit ICDD 38-417 kártyáját figyelembe véve), ezek (Å-ben): 3,521 – erős (3,54 – 100); 2,604 – közepes (2,60 – 90), 1,919 – gyenge (1,892 – 80).

A nyírjes-bérci montanit rendszerint citromsárga vagy sárgásbarna színű, porszerű vagy porózus halmazok, filmszerű bevonatok és vastagabb bekérgezések formájában jelenik meg. Nem ritkán az elsődleges Bi-telluridok már teljes egészében átalakultak montanittá. A szűkebb környezetben lévő többi szulfid (pirit, arzenopirit) mállásából jarosit, gipsz, szkorodit, pikrofarmakolit és goethit képződött. A montanit Bi-telluridok (főleg tetradimit) mállásterméke a világ minden más lelőhelyén. Legismertebb kárpáti előfordulása a felvidéki Erdősurányban van, itt tetradimit kristályokat kérgez be, sőt olykor a tetradimit már teljesen montanittá alakult át (Sejkora et al., 2004).



39. ábra. A nyírjes-bérci montanit gömbös felszínű bekérgezései. SEM felvétel

3.1.9. Mátraszentimre, Szent Imre-akna

Víztartalmú cink-szulfátok: bianchit és gunningit (Szakáll & Kristály, 2011).

A mátraszentimrei ércesedés ásványtani-teleptani jellemzőit Nagy & Barbácsi (1966) ismertette részleteiben. Megállapították, hogy az uralkodó szulfidok a pirit, szfalerit és galenit. Az időközben bezárt bánya vágatait az elmúlt években rekultivációs célokból újra nyitották. Az 1. és 2. szint egyes szakaszaiban nagy mennyiségben keletkeznek ma is szulfátok. A recens szulfátos és oxidos kiválások kémiai szempontból az érctelep uralkodó szulfidos komponenseinek (pirit, markazit, szfalerit, galenit) mállástermékei. Kivétel közülük az ólom, mely a galenit mállásából vízben oldhatatlan anglesitté alakul át, így nem jelenik meg a bányavágatok falán. A kiválások között tömegében a vas-szulfátok (melanterit, rozenit, szomolnokit, voltait), a kalcium-szulfát (gipsz) és kálium-vas-szulfát (jarosit) uralkodnak. Nem elhanyagolható mennyiségben vannak jelen különböző vas-oxid-hidroxidok, melyek döntő része goethit, kisebb része pedig rossszul kristályos állapotú. Érdekes a cink megjelenése, mely egyrészt a vas-szulfátokba épül be (pl. cinktartalmú melanterit jelenléte), de olykor önállóan képez szulfátokat, akkor is legtöbbször némi vastartalommal (bianchit, gunningit). Mi történik a szulfátok kiszáradásával, vízvesztésével? Egyrészt kisebb víztartalmú szulfátokká dehidratálódnak, aztán oxidokká alakulnak át.

A szulfátokon végzett ICP elemzések alapján a következők állapíthatók meg: az ezüst, higany, antimon, arzén és ólom a vízoldékony szulfátokban minimális mennyiségben észlelhető.

A kadmium kis mennyiségben – geokémiai jellegének megfelelően – a cinkdomináns szulfátokban jelenik meg (cinktartalmú melanterit, bianchit, gunningit). A rezet domináns módon nem mutattuk ki, de a melanteritben mindig jelen van (ez ásványtani szempontból átmenet a cinkmelanterit felé). A kőzetalkotók mállásából származó kalcium, alumínium, magnézium a gipsz, illetve a halotrichit, hexahidrit szerkezetében figyelhető meg.

Legnagyobb mennyiségben gipsz, melanterit, cinktartalmú melanterit és halotrichit jelenik meg a vágatok falán. De egyes pontokon – különösen a 2. szint K-i csapásvágatában – gyűjtött mintákban kimutattunk innen eddig ismeretlen, víztartalmú cinkszulfátokat, a bianchitot és ennek dehidratációjával képződött gunningitet.



40. ábra. Bianchit göcsörtös felszínű bekérgezései a 2. szint vágatának falán. Mátraszentimre, Szent-Imre lejtakna. Képszélesség 4,5 cm



41. ábra. A mátraszentimrei gunningit porózus halmaza

A bianchit a hexahidrit rokonságába tartozó szulfát – $(Zn,Fe^{2+})(SO_4) \cdot 6H_2O$, monoklin – tipikusan bányabeli feltárások falán jelenik meg a világ más részein is kivirágzások, bekérgezések formájában. A kieserit rokonságába tartozó gunningit – $(Zn,Mn^{2+})(SO_4) \cdot H_2O$, monoklin – hasonló bányabeli feltárásokban ismert, de szárazabb környezetben képződik. Sokszor megfigyelhető múzeumi példányokon, ebben az esetben is bianchit vízvesztésének terméke.

Mátraszentimrén a bianchit üvegfényű, narancssárga bekérgezések, míg a gunningit annak felületén vízvesztéssel keletkező fehér, fénytelen, porózus halmazok formájában figyelhető meg (40-41. ábra). A meghatározás alapja mindkét ásvány esetében az XRPD felvétel (42. ábra) és kémiai elemzés (XXXIII. táblázat). Velük szoros együttesben elsősorban Fe- és Mg-szulfátok mutathatók ki. Bányanedvesen a magasabb víztartalmúak, így rozenit és hexahidrit, míg kiszáradva szomolnokit és starkeyit.



W 606 - File: W 606.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 60.000 ° - Step: 0.010 ° - Step time: 0.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 11 s - 2-Theta: 4.000 _____Operations: Import

W 606 - File: W 606 szaraz.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 50.500 ° - Step: 0.010 ° - Step time: 0.8 s - Temp:: 25 °C (Room) - Time Started: 11 s - 2-Thet Operations: Y Scale Add 125 | Y Scale Add 114 | Import

■01-075-0949 (I) - Bianchite, syn - Zn(SO4)(H2O)6 - Y: 13.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 9.98100 - b 7.25000 - c 7.24.28000 - alpha 90.000 - beta 98.450 - ga

T 00-016-0699 (I) - Rozenite - FeSO4 4H2O - Y: 5.16 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.94500 - b 13.59000 - c 7.94000 - alpha 90.000 - beta 98.450 - ga

d 01-074-1331 (A) - Gunningite - ZnSO4(H2O) - Y: 11.69 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 6.93000 - b 7.58400 - c 7.50300 - alpha 90.000 - beta 116.230 - gamma 90.
01-034-0331 (A) - Szomolnokite, syn - Fe(SO4)(H2O) - Y: 5.96 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 5.17600 - b 5.17600 - c 7.60800 - alpha 107.570 - beta 107.570 - ga

42. ábra. A mátraszentimrei bianchit (zöld diffraktogram – bányanedves anyag) és gunningit (kék diffraktogram – kiszáradó anyag) XRPD felvétele

XXXIII. táblázat. A mátraszentimrei bianchit kémiai elemzése (ICP)

Al ₂ O	3	CaO	ZnO	FeO	CdO	MgO	SO ₃
0,55		0,25	23,77	7,17	0,09	0,52	32,21

3.1.10. Miskolc-Diósgyőr, Bagoly-hegy Egy hidratált ólom-vas-foszfát-szulfát: corkit és egy víztartalmú vas-foszfát: foszfosziderit (Szakáll et al., 2012d)

A diósgyőri Fényeskő-völgy fejében, a Bagoly-hegy északi oldalán lévő feltárásokban triász korú metariolithoz kapcsolódó ércindikációról nem tudunk korábbi információkat. A metariolitot ért szericites-aduláros-kovás jellegű, hidrotermás eredetű kőzetelváltozásokhoz kis mennyiségben kapcsolódnak szulfidok. Ezek a pirit, szfalerit, galenit és kalkopirit, melyek nagyobb részben a felszín közeli elhelyezkedésük miatt erőteljes mállást szenvedtek, csak roncsokban maradtak meg. A szulfidok felszín közeli mállásával az erősen összetöredezett zónákban jöttek létre a másodlagos szulfátok, szulfát-foszfátok és foszfátok. A szulfidok és a kőzetalkotók komponenseinek oldatba jutása után a másodlagos kiválások képződése megfigyeléseink szerint jarosittal indult. Ezt követte az ólom- és foszfáttartalmú jarosit, majd esetenként plumbojarosit képződése. A szulfidok mállása eredményezte kezdeti savas környezet neutrálissá, végül lúgossá válásával, illetve az oldatok foszfáttartalmának növekedésével kezdődött a szulfát-foszfátok és foszfátok kiválása. Ennek sorrendje megfigyeléseink szerint a következő: ólom-vas-foszfátok szulfát (corkit), majd ólom-alumínium- és vas-foszfátok (plumbogummit, foszfosziderit, strengit?). Hasonló kiválási ritmusról tesznek említést Dutrizac & Chen (2010), akik 100 és 150 °C-on végzett kísérletek alapján a pH és az oldatok szulfát- és foszfáttartalmának változtatásával

figyelték meg a képződő termékeket. Az erőteljesen kilúgozódott, vas-oxidokban gazdag zónákban végül egy vas-alumínium-foszfát, a kakoxén is megjelenik. A corkitnak és a foszfoszideritnek ez az első előfordulása a Kárpát-övezetben.

A corkit – PbFe₃(PO₄)(SO₄)(OH)₆, trigonális – halvány olajzöld vagy halvány pisztáciazöld bekérgezések, gömbös halmazok és földes tömegek formájában jelenik meg (43. ábra). Egészen ritkán 0,05-0,1 mm-es, olajzöld romboédereivel is találkoztunk. A corkit-bekérgezésekkel szoros együttesben, azokat megelőzve, a kémiailag zónás felépítésű jarosit – ólomtartalmú jarosit – plumbojarosit gyakran megfigyelhető a visszaszórt elektronképeken (44. ábra). A meghatározás XRPD felvétellel történt (XXXIV. táblázat).



43. ábra. A diósgyőri corkit olajzöld bekérgezése barna jarosit társaságában



44. ábra. Ólomtartalmú jarosit (világosszürke), jarosit (sötétszürke) és corkit (fehér) összenövése. Diósgyőr, Bagoly-hegy. BSE felvétel

XXXIV. táblázat. A diósgyőri corkit és foszfosziderit XRPD felvétele – összehasonlításul a foszfosziderit ICDD 00-033-0666 és a corkit ICDD 00-017-0471 kártya adataival

foszfos corkit -	ziderit, Diósgyőr	f ICI	foszfosziderit ICDD 00-033-0666				corkit ICDD 00-017-0471			1	
d(Å)	I(%)	d(Å)	I(%)	h	k	l	d(Å)	I(%)	h	k	l
6,503	15	6,51	12	0	1	1					
6,343	4										
5,856	11						5,871	11	1	0	1

dc_506_12

foszfos	ziderit,	f	oszfosz	vider	it			corl	kit	0.47	1
corkit -	Diósgyőr			133-(1000)		JD 00-0	JT7-	047	1
d(A)	l(%)	d(A)	I(%)	h	k	l	d(A)	l(%)	h	k	<i>l</i>
5,559	2	4 000	20	0	2	0	5,563	2	0	0	3
4,891	28	4,899	20	0	2	0					
4,666	/3	4,6//	45	1	1	0					
4,552	16	4,561	11	-1	0	1					
4,338	51	4,355	46	0	0	2					
4,117	1/	4,135	8	-1	1	1					
4,024	3	4,107	13	1	1	1	2 (21	10	1	1	0
3,666	/	2.605	22	1	2	0	3,621	10	1	1	0
3,601	35	3,605	32	1	2	0	2 474	2	1	0	
3,492	3	2 2 2 2	26		-		3,474	2	1	0	4
3,334*	26	3,338	26	-1	2	1	2 0 2 5	1.4	,	1	-
3,028	16						3,035	14	1	1	3
2,957	3				_		2,935	5	2	0	2
2,781	100	2,786	50	-1	2	2	2,782	100	0	0	6
·		2,784	100	1	3	0					
2.657	4	2,661	2	2	0	0					
, 		2,648	3	1	3	1					
2,562	26	2,568	13	2	1	0					
2,535	5	2,539	3	1	0	3					
2,502	5						2,507	5	0	2	4
2.454	11	2,458	8	2	1	1					
_,		2,458	8	1	1	3					
2 336	11	2,340	8	1	3	2	2,347	3	2	1	1
2,550		2,339	8	2	2	0					
2,278	6						2,285	4	2	0	5
2.252	12	2,254	6	2	2	1					
2,202	12	2,254	6	1	2	3					
2,223	11	2,225	10	1	4	0	2,229	9	1	0	7
2,205	3						2,206	3	1	1	6
2,122	8	2,126	6	0	1	4					
2,064	4	2,067	2	-2	2	2					
		2,014	9	-1	3	3	2,061	3	2	1	4
2,009	24	2,011	19	-2	3	1					
		2,004	16	2	3	1					
1,954	5						1,957	4	3	0	3
1,930	2						1,933	2	1	2	5
1,811	8	1,814	6	2	2	3	1,81	7	2	2	0
1,784	1	1,763	2	2	4	1					
1,762	4										
1,735	3						1,737	2	2	0	8
		1,715	4	-3	1	1					
1,709	7	1,711	4	1	3	4					
		1,709	6	3	1	1					
1,686	4	1,688	2	-2	3	3	1,681	3	2	1	7
1,679	3	1,668	17	3	2	0	1,671	7	3	0	6

Bruker D8 Advance

* átfedésben kvarccal

A foszfosziderit – Fe³⁺PO₄ • 2H₂O, monoklin – fehér, piszkosfehér porózus bekérgezéseket, szabálytalan aggregátumokat vagy földes tömegeket alkot, jarositon és ritkábban corkiton figyelhető meg (45. ábra). A kémiailag viszonylag homogén jarosit-bekérgezéseken lévő porózus, laza foszfosziderit-halmazokban sokszor apró, xenomorf vas-oxid szemcsék helyezkednek el (46. ábra). Meghatározása XRPD felvétellel történt (XXXIV. táblázat). Az EDS elemzés vasat és foszfort mutatott ki a mintából.



45. ábra. Foszfosziderit fehér halmazai jarosit üregeiben. Diósgyőr, Bagoly-hegy



46. ábra. Jarosit (világosszürke) hurka alakú halmazainak üregeit foszfosziderit (szürke) tölti ki. Benne elszórtan xenomorf szemcsékként vas-oxidok (fehér) láthatók. Diósgyőr, Bagoly-hegy. BSE felvétel

3.2. Magmás kőzetekhez kapcsolódó ásványok

3.2.1. Zeolitok andezitben

Cowlesit Pilisszentlászlóról (Szakáll et al., 2006b)

A Visegrádi-hegység andezitjének hólyagüregeiben és repedéseiben ritkán figyelhetők meg zeolitok. (Egyetlen, igaz világviszonylatban jól ismert kivétel a területen a dunabogdányi Csódi-hegy.) Közöttük a gyakoribbak a kabazit és sztilbit, ritkábban jelenik meg a heulandit és az analcim (Tóth et al., 1999). Éppen ezért volt meglepetés, hogy a pilisszentlászlói Pálbükk felhagyott kőfejtőjében – bár roppant kis mennyiségben – egy hazánkban eddig ismeretlen zeolitot, a cowlesitet sikerült kimutatni.

A pálbükki andezit üregeiben a cowlesit – Ca[Al₂Si₃O₁₀] • 6H₂O, rombos – fehér, laza, 0,5-1 mm-t elérő halmazai léces kristályok sugaras elhelyezkedéséből állnak. Az üregek falán a legkorábbi, magas hőmérsékletű fázisokat az uralkodó kőzetalkotók (plagioklászok, amfibolok, magnetit, ilmenit, hematit) kristályai képviselik. A hidrotermás eredetű, világ más részein is eléggé ritka zeolit, a cowlesit kalcittal, kabazittal együtt képződött, melyeket sokszor vékony szmektitbevonat takar. Meghatározása XRPD felvétellel (XXXV. táblázat) és mikroszondás elemzéssel történt (XXXVI. táblázat).

cowl	esit	cowle	esit (ICDD	00-029	-0286)	
Pilisszer	ntlászló	(Goble, Oreg	on, US	Α	
Ι	d (Å)	<i>I</i> (%)	d (Å)	h	k	l
VS	15,15	100	15,2	0	1	0
W	12,44	5	12,6	0	0	1
		5	11,3	1	0	0
W	8,46	10	8,4	1	0	1
VW	7,64	15	7,62	0	2	0
W	5,68	7	5,67	1	2	1
		5	5,52	1	0	2
		17	5,08	0	3	0
		7	4,70	0	3	1
		3	4,50	2	2	0
vw	4,16	5	4,16	2	0	2
W	3,80	35	3,81	0	4	0
		15	3,75	3	0	0
		10	3,65	0	4	1
VW	3,27	5	3,25	3	2	1
W	3,12	10	3,16	2	4	0
VW	3,06	20	3,052	0	5	0
VW	2,953	35	2,964	0	5	1
		25	2,934	3	3	1
W	2,826	5	2,819	4	0	0

XXXV. táblázat. A pilisszentlászlói cowlesit XRPD adatsora (összehasonlításul az ICDD 00-029-0286 kártya adataival)

Gandolfi-kamera

A pilisszentlászlói cowlesit vegyi elemzésének adatsora eléggé hasonló más lelőhelyű cowlesitekéhez. A tetraéderes kationok aránya és a Si/(Si+Al+Fe) arány eléggé állandó. A tetréderes hálón kívüli kationok között mindig a Ca uralkodik, amint ezt Vezzalini et al. (1992) nagyszámú mintán elvégzett mikroszondás elemzésekkel bizonyították. Az eddigi elemzési adatok alapján tehát a cowlesitek kémiai összetétele egy szűk kémiai tartományban mozog. Ezt támasztja alá a pilisszenlászlói cowlesit kémiai elemzése. A hét mérés átlagából számított képlete a következő: $(Ca_{0.91}Na_{0.12}K_{0.01}Mg_{0.01})_{\Sigma=1.05}$ [Si_{3.06}Al_{1.93}O₁₀] • 5,65H₂O.

	7 mérés átlaga	Goble,
	/ meres atlaga	USA**
CaO	11,59	12,86
BaO	0,014	-
FeO	0,052	-
SrO	0,030	-
K ₂ O	0,058	-
Na ₂ O	0,82	0,70
MgO	0,11	-

XXXVI. táblázat. A pilisszentlászlói cowlesit kémiai elemzése tömegszázalékban (WDS) – összehasonlításul a típuslelőhely adatsora

dc_506_12

	7 márás átlaga	Goble,
	/ meres atlaga	USA**
Al_2O_3	22,37	24,32
SiO ₂	41,80	42,73
H ₂ O	23,14*	22,80
Σ	100,00	103,41
	1 // 1 / 1	

* különbségből számolva ** Anthony et al. (1995)

Tschernichit Markazról (Fehér et al., in prep)

A Közép-Mátra andezitjének hólyaüregeiben egyes feltárásokban nem ritkák a zeolitok. Ezek leggyakrabban a kabazit, sztilbit, heulandit és mordenit, ritkábbak a stellerit és phillipsit/harmotom elegykristályok (Vass, 1998). A markazi Mraznica-tető egyik feltárásában stellerit társaságában ritkán egy világviszonylatban is ritka zeolitot, a tschernichitet mutattuk ki. A tschernichit típuslelőhelye Goble, Oregon (USA), ahol bazalt hólyagüregeiben képződött (Boggs et al., 1993). Az üregek falán, mint legkorábbi kiválások a magas hőmérsékleten képződött kőzetalkotók kristályaival találkozhatunk, ezek: plagioklászok, káliföldpátok, magnetit, apatit, kvarc. Ezekre települnek a tschernichit – Ca[Al₂Si₆O₁₆] • 8H₂O, tetragonális – dipiramis és bázislappal kombinált, sokszor izometrikus termetű, színtelen, üvegfényű kristályai, melyek 0,5-1 mm-t érnek el (47. ábra). A kristályokat végül vas- és mangán-oxidok és/vagy szmektitek boríthatják be.



47. ábra. A markazi tschernichit tetragonális dipiramis és bázislap kombinációjából álló kristálya. Képszélesség 1,5 mm. Fotó: Tóth L.

A meghatározás XRPD vizsgálattal (XXXVII. táblázat) és mikroszondás elemzéssel (XXXVIII. táblázat) történt. A mikroszondás elemzések átlagából számított képlete: $(Ca_{0,76}K_{0,07}Mg_{0,03}Na_{0,01}Fe_{0,01})_{\Sigma=0,88}$ [Si_{6,29}Al_{1,72}O₁₆] • 2,65H₂O. Figyelemre méltó, hogy a víztartalom jóval kevesebb az elméleti értéknél. Ennek oka lehet, hogy mérés közben elment a víz egy része, de Boggs et al. (1993) alapján lehetséges egy kis víztartalmú változata is a tschernichitnek.

tscher	nichit	tschernichit (ICDD 00-046-1396)				
Mai	rkaz		Goble, Ore	gon, US	SA	-
I (%)	d (Å)	I (%)	d (Å)	h	k	l
26	12,43	10	12,5	0	0	2
47	11,86	32	11,6	1	0	1
4	6,23	7	6,24	0	0	4
1	5,60	2	5,63	1	0	4
3	4,976	2	4,97	0	0	5
2	4,689	2	4,74	2	1	3
2	4,452	2	4,45	2	2	1
18	4,230	14	4,22	3	0	1
100	4,029	100	4,03	3	1	0
14	3,570	13	3,569	3	2	0
9	3,494	7	3,500	2	0	6
9	3,337	5	3,333	1	1	7
17	3,155	16	3,156	3	1	5
18	3,065	15	3,062	2	2	6
7	2,989	7	2,990	3	0	6
3	2,810	2	2,818	2	0	8
13	2,726	10	2,730	3	3	4
2	2,618	2	2,617	4	2	4
4	2,527	5	2,527	3	2	7
2	2,445	3	2,439	3	3	6
2	2,226	2	2,220	5	2	4
11	2,112	16	2,114	6	0	2
1	1,909	1	1,9035	1	0	13
1	1,870	2	1,8693	5	1	9
2	1,776	2	1,7802	6	4	1
4	1,667	3	1,6634	2	2	14
2	1,536	1	1,5298	5	1	13
2	1,527	3	1,5227	5	5	9
2	1,518	3	1,5164	5	3	12
2	1,398	1	1,3947	9	0	4

XXXVII. táblázat. A markazi tschernichit XRPD adatsora (összehasonlításul az ICDD 00-046-1396 kártya adataival)

Gandolfi-kamera

XXXVIII. táblázat. A markazi tschernichit kémiai elemzése tömegszázalékban (5 elemzés átlaga) WDS – összehasonlításul a típuslelőhely adatsora

	Markaz	Goble**
SiO ₂	67,34	54,09
Al_2O_3	15,61	15,43
MgO	0,23	0,51
CaO	7,54	8,27
FeO	0,07	0,26
SrO	0,06	n.d.
BaO	0,01	n.d.
Na ₂ O	0,03	0,22
K ₂ O	0,57	n.d.
H ₂ O	8,54*	22,7
Σ	100,00	101,48

* különbségből számolva

** - Goble, Oregon, USA (Boggs et al., 1993)

3.2.2. Zeolitok bazaltban

Egy tudományra új zeolit Bazsiból: kabazit-Mg (Montagna et al., 2010)

A Balaton-felvidék üregkitöltő zeolitjairól bár a XIX. század eleje óta tudunk (vö. Beudant, 1822), de részleteiben elsősorban Mauritz (1933, 1937, 1955) munkássága óta ismerjük őket. A bazalt hólyagüregeiben hidrotermás úton keletkezett zeolitok közül itt uralkodó elterjedésűek a phillipsit-sor, illetve a nátrolit és rokon ásványai. Ritkábbak az analcim, kabazit, thomsonit. Legújabban Kónya (2009) foglalta össze a Balaton-felvidéki zeolitokra vonatkozó ismereteinket számos mikroszondás elemzés figyelembe vételével. A zeolitok pontos meghatározása enélkül ugyanis nem lehetséges, tekintettel arra, hogy a fajszintű besoroláshoz szükséges a kationok mennyiségének pontos meghatározása (Coombs et al., 1998). Éppen a nagyszámú és gyakorlatilag minden itt előforduló zeoliton elvégzett mikroszondás elemzések hívták föl a figyelmet egy eddig ismeretlen, a szerkezeti vázon kívül Mg kation-dominanciájú kabazitra a kabazit-soron belül.

A tudományra új kabazit-Mg a bazsi Kalapos-tető bazalt-kőfejtőjében került elő, leírása Montagna et al. (2010) tanulmányában történt meg. A bazsi bazalt hólyagüregeiben korai kiválásként – mint a legtöbb feltárásban –, a magas hőmérsékleten képződött uralkodó kőzetalkotók (apatit, augit, plagioklászok, magnetit, ilmenit) kristályai jelennek meg. Ezt követik a hidrotermás ásványok, melyek között kétféle paragenezist különböztettünk meg: 1) főként rostos zeolitok (nátrolit, gonnardit, thomsonit, kevesebb analcimmal, gismondinnal, kalcittal és szmektittel; 2) karbonátok (aragonit, kalcit) kevés zeolittal (phillipsit-sor, kabazit-sor) és szmektittel. Ez utóbbi paragenezisben jelenik meg a kabazit-Mg. Érdemes megjegyezni, hogy még az itt előforduló kabazitok döntő többsége sem Mg-domináns, hanem K- vagy Cadomináns. A kabazit-Mg, miként a többi kabazitok, a plagioklászok és a vulkáni üveg hidrotermás átalakulásának terméke, de a képződés minden bizonnyal különösen magas Mg-tartalmú oldatok jelenlétében történt. Szűkebb környezetében Mg-gazdag szmektit, aragonit és phillipsit figyelhető meg.



48. ábra. A bazsi kabazit-Mg romboéderes kristálya. SEM felvétel



49. ábra. A bazsi kabazit-Mg színtelen, üvegfényű romboéderekből álló aggregátumai szmektit bekérgezésen. Képszélesség 3,5 mm

Romboéderes kristályai 0,1-0,4 mm nagyságúak, színtelenek, erős üvegfénnyel (48–49. ábra). Keménysége, a hasadás hiánya, törése megegyezik a kabazit-sor többi ásványéval. Mért sűrűsége: 1,98 g/cm³, számított sűrűsége: 1,958 g/cm³. Optikailag pozitív, anizotróp, törésmutató értékei: $\omega = 1,465(5)$, $\varepsilon = 1,469(5)$ (546 nm). A sűrűsége és a törésmutatója egyaránt alacsonyabb, mint más kabazitoké.

A mikroszondás elemzés az alábbi eredményeket adta (XXXIX. táblázat). Az elemzések során megfigyelhető volt, hogy a Mg-tartalom a kristályok különböző zónáiban eléggé állandónak bizonyult, mialatt más szerkezeti vázon kívüli kation, például a K mennyisége nagy variabilitást mutatott. Az elemzésekből nemcsak a szerkezeti vázon kívüli kationok mennyiségi sorrendje látható, hanem az is, hogy a Si/Al arány is változó lehet. Éppen a kabazit-Mg esetén tapasztalható a legmagasabb Si/Al arány, (ezzel szemben a legalacsonyabb Si/Al arányt a kabazit-Sr mutatja).

	1	2	3	4	5	6
BaO	0,00	0,05	0,00	0,09	0,04	0,00
FeO	0,00	0,03	0,04	0,01	0,00	0,01
SrO	0,19	0,27	0,35	0,26	0,27	0,28
K ₂ O	2,17	2,77	2,61	2,34	2,86	2,43
CaO	3,23	2,73	2,53	2,79	2,71	2,69
SiO ₂	59,21	56,18	56,19	57,35	57,04	57,93
Na ₂ O	0,27	0,32	0,25	0,24	0,25	0,26
MgO	2,90	2,66	2,79	2,63	2,64	2,68
Al_2O_3	17,60	17,86	16,75	17,77	17,92	18,22
H ₂ O	14,43	17,13	18,49	16,52	16,27	15,50
Σ	85,57	82,87	81,51	83,48	83,73	84,50
0	24	24	24	24	24	24
Ва	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Fe	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Sr	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02
Κ	0,42	0,55	0,53	0,46	0,57	0,47
Ca	0,52	0,46	0,43	0,46	0,45	0,44
Si	8,93	8,81	8,93	8,88	8,84	8,86

XXXIX. táblázat. A bazsi kabazit-Mg kémiai elemzése tömegszázalékban (WDS)

dc_506_12

	1	2	3	4	5	6
Na	0,08	0,10	0,08	0,07	0,08	0,08
Mg	0,65	0,62	0,66	0,61	0,61	0,61
Al	3,13	3,30	3,14	3,24	3,27	3,28
	13,75	13,87	13,80	13,76	13,84	13,77

Az elemzésekből számított képlete (24 szerkezeti vázon belüli O-atomra számolva): $(Mg_{0,67}K_{0,52}Ca_{0,48}Na_{0,08}Sr_{0,03})_{\Sigma 1,78}[(Al_{3,16}Si_{8,89})_{\Sigma 12,05} O_{24}] \cdot 9,51H_2O$. Ebből az egyszerűsített képlet: $(Mg_{0,7}K_{0,5}Ca_{0,5}Na_{0,1})_2[Al_3Si_9O_{24}] \cdot 10H_2O$.

Montagna et al. (2010) tanulmánya foglalkozik a kabazit-Mg szerkezetvizsgálatával is, mely információkhoz nemcsak XRPD felvételeket, hanem egykristály szerkezetvizsgálati adatokat is igénybe vettünk. Ennek alapján megállapítást nyert, hogy a különböző szerkezeti vázon kívüli kationok nem változtatják meg a kabazit szimmetriáját, mely ebben az esetben is trigonális, tércsoportja $R\bar{3}m$. A XL. táblázat mutatja a kabazit-sor jelenleg ismert ásványait.

Név	Képlet	a (Å)	c (Å)
Kabazit-Ca	$(Ca_{1,86} Na_{0,03} K_{0,20} Mg_{0,02} Sr_{0,03}) Al_{3,94} Si_{8,03} O_{24} \bullet 13,16 H_2 O$	13,790(5)	15,040(4)
Kabazit-Na	$(Na_{3,11}K_{1,05}Ca_{0,19}Mg_{0,06}Sr_{0,05}) Al_{4,53}Si_{7,40}O_{24} \bullet 11,47 H_2O$	13,863(3)	15,165(3)
Kabazit-K	$(K_{2,06}Na_{0,98}Ca_{0,46}Mg_{0,10}Sr_{0,01}) Al_{4,37}Si_{7,60}O_{24} \bullet 11,42 H_2O$	13,849(3)	15,165(3)
Kabazit-Sr	$(Sr_{1,08}Ca_{0,92}K_{0,68}Na_{0,30}Ba_{0,02}) Al_{4,62}Si_{7,28}O_{24} \bullet 11,06 H_2O$	13,715(6)	15,09(1)
Kabazit-Mg	$(Mg_{0.67}K_{0.52}Ca_{0.48}Na_{0.08}Sr_{0.03})[Al_{3.16}Si_{8.89}O_{24}] \cdot 9,51H_2O$	13,7655(7)	14,7379(7)

XL. táblázat. A kabazit-sor ásványai

3.2.3. Katoit dácit lizarditos xenolitjában (Ferro et al., 2003)

A csódi-hegyi szerpentines xenolitokról először Erdélyi et al. (1961) adtak részletes ásványtani leírást. Vizsgálataik szerint ezek ásványos összetételében szerpentinásványok, kalcit, brucit és klorit vesznek részt. Érdemes megemlíteni, hogy ebből az anyagból egy tudományra új szerpentinásványt is leírtak, amit hidroantigoritnak neveztek el. Erdélyi típusanyaga azonban Papp et al. (1999) vizsgálatai alapján nem tartalmaz antigoritot, ezzel szemben döntően ortokrizotilból áll. A hidroantigoritot az IMA korábban sem fogadta el érvényes ásványfajnak. A szerpentines kőzetzárványokat később Papp & Szakáll (1999) is részletesen vizsgálta. A xenolitok dácittal érintkező kontakt-zónájában sok esetben mutattak ki hidrogrosszulár-jellegű fázisokat. A hidrogrosszulár nevezéktanát korábban Passaglia & Rinaldi (1984) alakították ki. Ezen nevezéktan alapján a grosszulár név jelöli a vízmentes (OH-mentes) szélső tagot, az OHtartalmúak közül az 50% vagy annál nagyobb grosszulártartalmú ásvány neve hibschit, az 50% alattié katoit. Az egész ásványsornak, illetve ismeretlen SiO₄/(OH)₄ arányú tagjának a neve hidrogrosszulár. Az előbbi gondolatsor azonban múlt időben értendő, mert az IMA által az utóbbi években felállított, a gránátok nevezéktanát újraértelmező bizottság napjainkban tett ajánlása alapján az SiO₄/(OH)₄ arány szerint (az 50%-os szabálynak megfelelően) csak két érvényes ásványfaj lehetséges a katoit-grosszulár sorban: az egyik szélsőtag az (OH)₄ helyettesítés nélküli grosszulár, melynek ideális képlete: Ca₃Al₂(SiO₄)₃, míg a másik az (SiO₄) anion nélküli katoit, melynek ideális kémiai képlete: Ca₃Al₂(O₄H₄)₃. Egy hidrogrosszulár-sorba tartozó fázis pontos meghatározásához tehát a jövőben is kvantitatív mikroszondás elemzés szükséges. (A helyzet pikantériája, de a kémiai komponensek alapján logikus, hogy a katoit ezek után az oxidok osztályába tartozik.)

A csódi-hegyi hidrogrosszulárok a lizarditos xenolit érintkezési zónájában (mely 1 mm és 1 cm-es vastagság között változik), sávokban jelennek meg. A xenolitban az uralkodó szerpentinásvány a lizardit és jelentős mértéket ér el benne egy szmektitszerű fázis. Az XRPD és EDS felvételek alapján a következő gránát-hidrogránát típusokat észleltük: 1) halvány rózsaszín,

0,2-0,4 mm-es, olykor izometrikusnak látszó szemcsék az alapanyagban: hidrogrosszulárok; 2) mézsárga, esetenként rombdodekaéder-lapokkal határolt, 0,1 mm-es kristályok, melyek az andradit-grosszulár-sorba tartozó fázisok, tehát nem hidrogrosszulárok; 3) színtelen, üvegfényű, 0,05-0,1 mm-es, hajlott lapú oktaéderekből álló kristályok és bekérgezések, melyek katoittal voltak azonosíthatók.

A közöttük legritkább fázis, a katoit részletes vizsgálatáról Ferro et al. (2003) közöltek adatokat. A mikroszondás elemzés eredménye (tömeg%-ban): SiO₂: 16,54, Al₂O₃: 25,47, CaO: 40,76, FeO: 0,55, H₂O: 16,68 (utóbbi a különbségből számolva, mert közvetlenül vizet a kis mennyiség miatt nem lehetett mérni). Az elemzésből számított kémiai képlete: Ca_{2,95}Fe_{0,03}Al_{2,03}(SiO₄)_{1,12}(OH)_{7,51}, rácsállandója: a = 12,286 Å. Érdemes megemlíteni, hogy Ferro et al. (2003) szerkezetfinomítást is végeztek a dunabogdányi katoit-mintákon, illetve foglalkoztak a hidrogránátok nevezéktani kérdéseivel.

3.2.4. Y-RFF-ásvány plagiogránitból

Egy víztartalmú kalcium-ittrium-RFF-karbonát: kamphaugit-(Y) Szarvaskőről (Fehér et al., 2003)

A szarvaskői ofiolitos komplexumban a Tóbérci-kőfejtő feltárt egy savanyú magmás differenciátumot, mely döntően plagiogránitból áll. Ebben a nyomelemvizsgálatok könnyű RFF elemek és Y dúsulásaként pozitív anomáliát mutattak ki. A RFF-ek dúsulása itt elsősorban fluorapatithoz kapcsolódik (Péntek, 2004). Az összes RFF- és Y-tartalom a fluorapatitban 3400 és 9200 ppm között szór, köztük a Ce és Y a leggyakoribbak, melyeket a Nd és La követnek a koncentrációk tekintetében. Emellett RFF-ek ásványalkotóként részt vesznek az epidot-csoportba tartozó allanit-(Ce)-ben fölépítésében is, melyeket sikerült kimutatni a a tóbérci-kőfejtő anyagában.

A plagiogránit repedéseiben a hidrotermás eredetű ásványok közül elsősorban kalcit, heulandit és laumontit ismeretes, de ritkán egy 0,2-0,4 mm-t elérő, fehér gömbös halmazokként észlelhető fázis is megfigyelhető. A gömbös halmazok a SEM-felvételek alapján 10-20 µm-es táblás kristályokból állnak (50. ábra).



50. ábra. A szarvaskői kamphaugit-(Y) táblás kristályai. SEM felvétel. Képszélesség 60 μm

Az elvégzett XRPD felvételek és mikroszondás vizsgálatok alapján az ásvány kamphaugit-(Y) – $Ca_2(Y,RFF)_2(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 3H_2O$, tetragonális. Az XRPD felvétel jó egyezést mutat az ICDD 00-049-1818 kártya adataival (XLI. táblázat).

kampha	ugit-(Y)	kamphaugit-(Y) (ICDD 00-049-1818)						
Szarv	vaskő	Kola-félsziget, Oroszország						
Ι	d (Å)	I (%)	d (Å)	h	k	l		
S	6,344	100	6,17	1	0	2		
W	5,438	20	5,48	0	0	4		
W	5,126	20	5,18	1	0	3		
m	4,405	90	4,44	1	0	4		
m	3,534	80	3,54	2	0	2		
W	3,295	30	3,285	2	1	1		
W	3,198	50	3,199	2	1	2		
m	2,906	20	2,910	1	0	7		
m	2,835	80	2,854	2	1	4		
m	2,742	60	2,735	0	0	8		
S	2,637	90	2,645	2	2	0		
W	2,449	70	2,466	2	1	6		
mw	2,033	40	2,033	3	2	2		
W	1,926	30	1,938	3	2	4		
120	1 200	80	1,900	2	2	8		
1115	1,690	80	1,888	2	0	10		

XLI. táblázat. A szarvaskői kamphaugit-(Y) XRPD adatsora (összehasonlításul az ICDD 00-049-1818 kártya adataival)

Gandolfi-kamera

Hat ponton készült mikroszondás elemzés a kristályokból, ennek alapján a szarvaskői kamphaugit-(Y) kémiailag eléggé homogénnak tartható. A pontelemzésekből számolt átlagok (tömeg%-ban): CaO: 20,07, Y₂O₃: 29,72, La₂O₃: 0,10, Ce₂O₃: 0,93, Pr₂O₃: 0,33, Nd₂O₃: 2,13, Sm₂O₃:1,55, Eu₂O₃: 0,53, Gd₂O₃: 3,26, Tb₂O₃: 0,63, Dy₂O₃: 4,91, Ho₂O₃: 0,99, Er₂O₃: 2,74, Tm₂O₃: 0,50, Yb₂O₃: 1,65, Lu₂O₃: 0,43, Σ 70,47. Ebből az alábbi képlet számolható:

 $\begin{array}{l} Ca_{1,94}(Y_{1,43}Dy_{0,14}Gd_{0,10}Er_{0,08}Nd_{0,07}Sm_{0,05}Yb_{0,05}Ce_{0,03}Ho_{0,03}Eu_{0,02}Tb_{0,02}Pr_{0,01}Tm_{0,01}Lu_{0,01})_{\Sigma 2,05}\\ (CO_3)_{4,03}(OH)_{1,97} \bullet xH_2O. (A CO_3 \acute{es} OH a töltésegyensúlyból lett számolva, míg a víz mennyiségét a kis mennyiség miatt közvetlenül nem tudtuk mérni.) Az XRPD felvételből viszont indirekt módon következtetni lehet a víztartalomra Rømming et al. (1993) szerint. Ennek alapján a víztartalom valószínűleg 3H_2O, vagy annál kevesebb lehet képletegységenként.$

A szarvaskői kamphaugit-(Y) alacsony hőmérsékletű hidrotermás kiválás a plagiogránit repedéseiben. Az elsődleges Y-tartalmú (és RFF-tartalmú) ásványok, minden bizonnyal az epidot-csoportba tartozó allanit-(Ce) és a fluorapatit, melyeket jól ismerünk a metagabbró járulékos kőzetalkotói között. A kamphaugit-(Y) változatos földtani körülmények között képződik a világban (pegmatitokban, szkarnos érctelepekben, vulkanitokban stb.), de minden esetben kései hidrotermás eredetű.

3.2.5. RFF-ásványok fonolitból

Egy víztartalmú Ba-Na-RFF-FeTi-szilikát, joaquinit-(Ce) és egy víztartalmú Sr-RFF-karbonát, ancilit-(Ce) Hosszúhetényből

A mecseki fonolit a RFF-elemek (és már az előzetesnek mondható vizsgálatok alapján a RFF-tartalmú ásványok) valóságos tárháza, ami egyáltalán nem meglepő, hiszen a RFF-ek geokémiai okokból alkáli magmás kőzetekben gyakran koncentrálódhatnak. A mecseki fonolitokban alapvetően a könnyű RFF-elemek dúsulását mutatta ki Viczián (1970) nyomelemvizsgálatokkal. A bázisos magmatitokhoz képest 5-10-szeres dúsulását rögzítette a következő RFF-elemeknek: Ce, La, Nd. Megállapítása szerint a mecseki fonolitok geokémiai során először Nagy (2003) említett a mecseki fonolitokból RFF-ásványokat, ezek: britolit-(Ce), bastnäsit-(Ce) és nakareniobszit-(Ce). Magunk a fonolit kőzetalkotói közül mikroszondás

elemzéssel az eudialitban találtunk rendszeresen 1-4 tömeg% közötti mennyiségben RFFelemeket (Ce > La > Nd mennyiségi sorrendben).

Újabban elvégzett mikroszondás elemzéseink és XRPD felvételeink az előzőektől különböző RFF-es paragenezist igazoltak. Ezek a fő kőzetalkotókat követő késői kiválások ritkán jelennek meg a fonolit üregeiben plagioklászok, káliföldpátok és Na-piroxének társaságában. Barna, sárgásbarna, zsírfényű léces vagy táblás termetű kristályaik jellegzetes legyezős aggregátumokat alkotnak, melyek 0,4-0,8 mm nagyságúak (51. ábra).



51. ábra. A hosszúhetényi joaquinit-(Ce) gyantabarna leveles halmaza. Képszélesség 1,5 mm. Fotó: Papp Cs.



52. ábra. A hosszúhetényi joaquinit-(Ce) (szürke), egy ismeretlen joaquinit-(Ce)-rokon ásvány (sötétszürke) és ancilit-(Ce) (fehér) halmaza. BSE felvétel

A vizsgált fázisok kémiailag egyértelműen joaquinit/ortojoaquinit összetételűek (XLII. táblázat). Azonban a joaquinit-csoport kémiailag megegyező ásványai monoklin és rombos sorozatban is előfordulhatnak. Ezért meghatározásukhoz nem elégséges a mikroszondás elemzés. Ennek érdekében XRPD felvételt készítettünk, melynek alapján ásványunk joaquinit-(Ce) – Ba₂NaCe₂Fe²⁺Ti₂Si₈O₂₆(OH) • H₂O, monoklin (XLIII. táblázat). (Érdemes megjegyezni, hogy bár a joaquinit-(Ce) és az ortojoaquinit-(Ce) felvételein a reflexiók hasonló d értékeknél helyezkednek el, az intenzitásokban jelentős különbségek vannak, így a két polimorf az XRPD felvétellel megkülönböztethető egymástól.) A BSE képen (52. ábra) ugyanakkor jól látható, hogy kétféle kémiai komponensű fázis alkotja a legyezős halmazokat. Az egyik a joaquinit-(Ce), a másik egy eddig ismeretlen, kémiailag a joaquinithez közel álló fázis. Utóbbi (a joaquinithez

képest) minimális mennyiségű Na-ot tartalmaz, kevesebb a Ba- és Ti-tartalma, viszont jelentősen magasabb 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, a 7. mikroszondás adatsor alapján ancilit-(Ce) tölti ki (XLII. táblázat). Bár ez a fázis roppant kis mennyiségben van jelen, az egyetlen joaquinit átfedése nélküli 100-as reflexiója 4,347 d értéknél megjelenik az XRPD felvételen (XLIII. táblázat).

	(1-2)	(3-6)	(7)
SiO ₂	33,26	33,66	1,30
TiO ₂	8,51	5,14	0,54
ThO ₂	0,13	4,22	0,94
Y_2O_3	0,02	0,40	0,20
La_2O_3	8,16	6,06	18,33
Ce_2O_3	11,01	8,97	26,46
Pr ₂ O ₃	0,79	0,75	2,09
Nd_2O_3	1,65	1,73	5,40
Sm_2O_3	0,13	0,23	0,59
Eu_2O_3	0,24	0,26	0,00
Gd ₂ O ₃	0,00	0,12	0,36
Tb ₂ O ₃	0,00	0,01	0,03
Dy ₂ O ₃	0,04	0,09	0,15
Ho ₂ O ₃	0,02	0,04	0,12
Er_2O_3	0,00	0,00	0,43
Tm_2O_3	0,07	0,05	0,00
Yb ₂ O ₃	0,07	0,09	0,18
Lu_2O_3	0,00	0,00	0,00
Nb ₂ O ₅	4,56	9,01	0,99
CaO	0,07	1,67	4,43
FeO	3,81	5,44	0,31
SrO	0,85	0,34	9,01
BaO	21,25	14,02	0,49
Na ₂ O	2,03	0,70	0,00
Σ	96,67	93,00	72,35

XLII. táblázat. A hosszúhetényi joaquinit-(Ce) (1-2), ismeretlen joaquinit-(Ce)-rokon ásvány (3-6)
és ancilit-(Ce) (7) kémiai elemzése tömegszázalékban (WDS)

A monoklin rendszerű joaquinit-(Ce) ideális képlete: NaBa₂Ce₂Fe²⁺Ti₂Si₈O₂₆(OH) • H₂O. A hosszúhetényi joaquinit-(Ce)-nek a XLII. táblázat 1-2. elemzéséből számított képlete: Na_{0,94} Ba_{1,99} (Ce_{0,96}La_{0,72}Nd_{0,14}Pr_{0,07}Eu_{0,02}Sm_{0,01}Tm_{0,01}Yb_{0,01}Th_{0,01})_{Σ =1,94} (Fe_{0,76}Sr_{0,12}Ca_{0,02})_{Σ =0,90} (Ti_{1,53}Nb_{0,49})_{Σ =2,02} Si_{7,96} O₂₆ (OH) • H₂O. Ebből látható, hogy a hosszúhetényi anyag jó kémiai egyezést mutat az ideális összetétellel, egyedüli kivétel a Ti-nak Nb általi nem jelentéktelen mértékű helyettesítése. A BSE felvételeken mint fentebb említettem megfigyelhető, hogy a joaquinit-(Ce)-vel szorosan összenőve megjelenik egy minden bizonnyal joaquinit-rokon, minimális Na- és magas Nb-tartalmú fázis, melynek a XLII. táblázat 3-6. elemzéséből számított képlete:

 $Na_{0,33}(Ba_{1,32}Ca_{0,43}Fe_{0,09}Sr_{0,05})_{\Sigma=1,89}$

 $Ce_{0,79}La_{0,54}Nd_{0,15}Pr_{0,07}Y_{0,05}Sm_{0,02}Eu_{0,02}Gd_{0,01}Dy_{0,01}Yb_{0,01}Th_{0,23})_{\Sigma=1,90}$

 $Fe_{1,00} (Nb_{0,98}Ti_{0,93})_{\Sigma=1,91} Si_{8,09} O_{26} (OH) \cdot H_2O$. Ennek a fázisnak talán az alábbiakban adható meg az ideális képlete: $Ba_2Ce_2Fe^{2+}(NbTi)Si_8O_{26}(OH) \cdot H_2O$. Vagyis a Na⁺ gyakorlatilag hiányzik a szerkezetből és a töltéskülönbséget a Ti⁴⁺ helyének felére beépülő Nb⁵⁺ kompenzálhatja. A legfiatalabb kiválásként képződött ancilit-(Ce) ideális képlete SrCe₃(CO₃)₄(OH)₃ \cdot H₂O (Pekov et al., 1997).

A 7. elemzésből számított képlet:

 $(Sr_{0,64}Ca_{0,31}Fe_{0,03}Ba_{0,02})_{\Sigma=1,00}$

 $(Ce_{1,18}La_{0,82}Nd_{0,23}Pr_{0,09}Sm_{0,02}Er_{0,02}Y_{0,01}Gd_{0,01}Dy_{0,01}Yb_{0,01}Ca_{0,27}Si_{0,16}Ti_{0,05}Nb_{0,05}Th_{0,03})_{\Sigma=2,96}$

 $(CO_3)_4$ (OH)₃ • H₂O. Ez láthatóan Ca-tartalmú, így átmenetet mutat a kalcioancilit-(Ce) irányába (Pekov et al., 1997).

A joaquinit-csoport ásványai elsősorban alkáli magmás kőzetekben otthonosak. Legfontosabb és legjobban tanulmányozott lelőhelyeik Grönlandon (Ilímaussaq), Kanadában (Mont Saint-Hilaire) és Oroszországban (Kola-félsziget) találhatók (Anthony et al., 1995). Az ancilit-(Ce) lelőhelyei nagyjából megegyeznek a joaquinit-csoport ásványaival.

joaquii Hosszí	nit-(Ce)	joaquinit-(Ce)			
			I-070-1004		
<i>a</i> (A)	1	<i>a</i> (A)	1(%)		
6,83	W	6,92	50		
6,51	VW	6,62	20		
5,87	VW				
5,59	VW	5,57	30		
4,859	VW	4,843	20		
4,454	S	4,441	95		
4,347	VW				
3,576	W	3,551	40		
3,317	mw	3,290	60		
3,017	mw	3,105	40		
2,963	m	2,947	100		
2,861	W	2,883	85		
2,802	mw	2,815	20		
2,631	m	2,612	60		
2,429	W	2,425	30		
2,328	VW	2,335	20		
2,279	W	2,267	30		
2,226	mw	2,220	30		
1,883	mw	1,887	30		

XLIII. ábra. A hosszúhetényi joaquinit-(Ce) XRPD felvétele (összehasonlításul az ICDD 01-070-1864 kártya adataival)

Gandolfi-kamera

3.3. Üledékes kőzetekhez kapcsolódó ércesedések, ércindikációk

3.3.1. Rudabánya

Egy hidratált réz-klorid: claringbullit és egy víztartalmú réz-klorid-szulfát: connellit (Szakáll et al., in press)

Az érctelep oxidációs zónájának jellemző, de kis mennyiségben megjelenő ásványai a halogenidek. Közöttük leggyakoribbak az ezüsttel alkotott halogénvegyületek (klórargirit, brómargirit és jódargirit), de esetenként réz-halogenidek is előfordulnak (paratacamit) (Szakáll & Kovács, 1995). Amíg a fenti halogenidek limonitban és erősen kovásodott limonitban fordulnak elő az Adolf-bányarészen, addig az utóbbi években kupritban is sikerült réz-halogenideket kimutatni, ezek a connellit és a claringbullit.

A claringbullit – Cu₄Cl(OH)₇, hexagonális – 0,2-0,5 mm-es világoskék, gyöngyházfényű pikkelyes halmazai masszív kuprit üregeiben fordulnak elő. Meghatározása XRPD felvétellel és EDS elemzéssel történt (XLIV. táblázat; 53. ábra). A claringbullit hexagonális szimmetriájú,

tércsoportja: $P6_3/mmc$, a felvételből számított rácsállandója: a = 6,677(3) Å, c = 9,225(7) Å, V = 356,2(4) Å³.

A kémiai elemzés szerint Cu- és Cl-tartalmú és 1-2% fluort tartalmaz, mely minden bizonnyal a klórt helyettesíti. A típuslelőhelyen (Nchanga-külfejtés, Zambia) szintén kupritban észlelték, teljesen hasonló megjelenéssel (Fejer et al., 1977).

claring	gbullit,	claringbullit, Nchanga külfejtés, Zamb				
Ruda	bánya	(Fejer	et al., 1977) -	ICDD	29-539)
d (Å)	I(%)	d (Å)	Ι	h	k	1
5,788	100	5,75	VVS	1	0	0
4,897	22	4,89	S	1	0	1
4,628	20	4,58	S	0	0	2
3,597	6	3,59	mw	1	0	2
3,338	3	3,336	W	1	1	0
2,892	26	2,889	ms	2	0	0
2,707	72	2,700	VVS	1	1	2
2,446	51	2,445	VS	2	0	2
2,297	7	2,276	m	0	0	4
		2,178	VVW	2	1	0
2,136	8	2,133	mw	1	0	4
2,103	7	2,099	W	2	0	3
		1,891	VW	1	1	4
1,799	16	1,797	ms	2	0	4
1,780	16	1,775	m	3	0	2
		1,749	VVW	1	0	5
1,669	24	1,669	ms	2	2	0
1,635	1	1,630	VW	3	0	3
1,603	3	1,604	VW	3	1	0
1,583	7	1,583	mw	2	1	4
1,571	5	1,568	W	2	2	2
		1,540	VVW	2	0	5
1,514	2	1,514	w	3	1	2
		1,475	vvw (b)	3	0	4
1,446	3	1,445	w	4	0	0
1,393	2	1,392	W	1	1	6
1,379	8	1,378	mw	4	0	2
1,353	12	1,352	ms	2	0	6
1,326	1	1,327	vw	3	2	0

XLIV. táblázat. A rudabányai claringbullit XRPD adatsora (összehasonlításul az ICDD 29-539 kártya adataival)

Gandolfi-kamera



53. ábra. A rudabányai claringbullit ED spektruma

A connellit – Cu₁₉Cl₄(SO₄)(OH)₃₂ • H₂O, hexagonális – ehhez hasonló környezetben jelenik meg, némileg nagyobb gyakorisággal. Sötét azúrkék színű 0,2-0,4 mm-es prizmás kristályok vagy kusza tűs halmazok megjelenésének jellemzői. A SEM felvételek szerint prizmás kristályai hexagonális szimmetriájúak (54. ábra).



54. ábra. A rudabányai connellit nyúlt prizmás kristályai kuprittal. SEM felvétel

Meghatározása XRPD felvétellel (XLV. táblázat) EDS elemzéssel (55. ábra) történt. A connellit hexagonális szimmetriájú, tércsoportja: $P6_3/mmc$, a felvételből számolt rácsállandója: a = 15,81(2) Å, c = 9,16(2) Å, V = 1984(6) Å³.

Mindkét réz-halogenid képződésének alapja a primer Hg-tartalmú tennantit és Ag-tartalmú szulfidok mállása, illetve a halogenidek jelenléte az oxidációs zónában.

XLV	táblázat A	rudahánvai	connellit XRPD	adatsora	(összehasonlításul	az ICDD	8-135	kártva	adataival
TLV.	uuuuuu. A	ruuubunyui	connenn AM D	uuuisoru	osszenusonnusui	$u_2 ICDD$	0-155	пинуи	uuuuuvui

conne Rudab	ellit ánva	connellit (ismeretlen lelőhely) ICDD 8-135							
d (Å)	I(%)	d (Å)	d (Å) I(%) I		k	1			
13,647	73	13,7	99	1	0	0			
7,947	100	8,0	100	1	1	0			
6,879	5	6,9	10	2	0	0			
5,496	19	5,51	59	2	0	1			
5,198	35	5,20	69	2	1	0			
4,578	13	4,59	59	0	0	2			
4,335	14	4,35	59	1	0	2			
3,970	4	3,98	20	1	1	2			
3,814	18	3,82	59	2	0	2			
3,434	15	3,48	59	3	1	1			
3,232	23	3,27	89	3	0	2			
		2,96	20	3	2	1			
2,859	8	2,85	20	4	1	1			
2,747	34	2,75	99	4	0	2			
2,631	11	2,62	69	5	0	1			
2,597	12	2,59	59	3	2	2			
2,507	22	2,51	79	4	1	2			
2,476	11	2,46	10	5	1	0			
2,382	5	2,38	40	3	1	3			
2,289	38	2,29	99	0	0	4			

dc_506_12

connellit Rudabánya		connellit (ismeretlen lelőhely) ICDD 8-135					
d (Å)	I(%)	d (Å)	I(%)	h	k	1	
2,258	12	2,25	50	4	3	0	
2,196	9	2,19	50	3	2	3	
2,095	4	2,09	40	2	1	4	
2,044	3	2,04	40	6	0	2	
1,979	7	1,97	50	4	2	3	
		1,91	20	7	0	1	
		1,855	20	6	2	1	
		1,811	50	4	3	3	
		1,799	50	5	3	2	
1,759	7	1,754	69	5	4	0	
		1,725	10	6	3	0	
		1,673	20	7	2	0	
		1,644	10	7	2	1	
1,618	14	1,613	89	4	0	5	
1,585	7	1,580	59	3	2	5	
		1,546	40	6	4	1	
		1,520	20	7	3	1	
1,489	8	1,488	79	2	0	6	
		1,464	10	2	1	6	
		1,443	20	9	0	2	
1,425	4	1,419	40	8	1	3	
1,394	5	1,392	50	4	0	6	
		1,371	20	3	2	6	
		1,354	40	10	0	1	
		1,333	10	5	0	6	
1,316	5	1,313	70	4	2	6	

Gandolfi-kamera



55. ábra. A rudabányai connellit ED spektruma

Ezüst-higany-szulfohalogenidek: perroudit, capgaronnit, iltisit (Szakáll, 2001)

A rudabányai érctelep igazi különlegességei, melyeket eddig csak az Adolf-bánya kovásodott limonitjában sikerült megfigyelni. Ezek az ásványok világviszonylatban is ritkának számítanak. Mindhárom típuslelőhelye a franciaországi Cap Garonne bánya (a perroudité még Broken Hill és Coppin Pool, Ausztrália). Képződésük a Cap Garonne bányában Ag-Hg-tartalmú

tennantit mállásának eredménye halogenideket tartalmazó oldatok jelenlétében (Sarp et al., 1987; Mason et al., 1992). Az Adolf-bánya jelenkori feltárásai limonitos és kovásodott limonitos kőzettesteket tárnak föl, melyekben változatos paragenezis figyelhető meg. Megvannak roncsokban, bizonyos elsődleges szulfidok, mint a tennantit, mely esetenként Hg- és Agtartalmú, a kalkopirit és az Ag-tartalmú galenit. A másodlagos ásványokat döntően malachit, azurit, cerusszit, kalcit és barit képviseli, de a külfejtés területén itt jelennek meg viszonylag legnagyobb gyakorisággal Ag-halogenidek (klórargirit, brómargirit és jódargirit) és egy Agamalgám, a moschellandsbergit (Szakáll & Kovács, 1995; Szakáll 2001). Ezeknél jóval ritkábban, egy erősen kovásodott, cerusszitosodott, finom eloszlású cinnabarittól és hematittól vöröses árnyalatú, nagy szívósságú kőzettípusban pár m²-es területen található az Ag-Hgszulfohalogenideket rejtő paragenezis. Ezeknek a – szulfidokkal és halogenidekkel egyaránt rokonságot mutató – érdekes és ritka ásványoknak a vizsgálata nemcsak kicsiny méretük, de az elektronsugarakkal szembeni instabilitásuk miatt is elég nehézkes.

A perroudit – $Hg_5Ag_4S_5(Cl,I,Br)_4$, rombos – átlátszó, vörös színű, gyémántfényű, 0,1-0,5 mm-t elérő, nyúlt prizmás vagy tűs kristályai (56. ábra) fény hatására feketévé változnak. A fény hatására érzékeny fázis elbomlik és a kristályok felületén ezüst-oxid bevonat jön létre. A meghatározást XRPD felvétel és EDS elemzés bizonyítja (XLVI. táblázat).



56. ábra. A rudabányai perroudit vörös, nyúlt prizmás kristálya kvarcon, malachit társaságában. Fotó: Tóth L.

perroudit + cinnabarit Rudabánya		perro Cap	oudit (ICDI Garonne, 1	cinnabarit (ICDD 00-006-0256) szintetikus				
I (%)	d (Å)	I (%)	d (Å)	h	k	l	I (%)	d (Å)
19	5,000	25	5,01	2	2	0		
11	4,359	5	4,36	4	0	0		
27	4,253	< 5	4,303	0	0	1		
9	4,161	< 5	4,17	1	0	1		
3	4,057	< 5	4,052	0	1	1		
29	3,944	60	3,945	1	1	1		
7	3,709	30	3,694	2	3	0		
21	3,445	25	3,458	3	0	1		
100	3,348						100	3.359
11	3,261	< 5	3,264	2	2	1		
7	3,164						30	3.165

XLVI.	táblázat. A	rudabányai p	erroudit XRP	D adatsora	(összehasoi	nlításul az	ICDD 0	00-042-1336	kártya
		és a d	cinnabarit ICI	DD 00-006-	0256 kártya	a adataiva	ıl)		

perroudit + cinnabarit Rudabánya		perro Cap	oudit (ICDI Garonne, 1	cinnabarit (ICDD 00-006-0256) szintetikus				
I (%)	d (Å)	I (%)	d (Å)	h	k	l	I (%)	d (Å)
46	3,009	100	3,012	1	4	0		
35	2,967	80	2,965	4	3	0		
9	2,884	< 5	2,885	2	4	0		
22	2,865						95	2.863
16	2,734	30	2,740	4	2	1		
8	2,707	< 5	2,710	5	0	1		
11	2,634	35	2,638	3	3	1		
13	2,448	30	2,446	7	1	0		
3	2,418	5	2,423	1	5	0		
2	2,371						10	2.375
3	2,306	< 5	2,307	7	2	0		
7	2,123	< 5	2,130	0	5	1		
6	2,070						25	2.074
3	2,060	5	2,060	2	5	1		
2	2,027						12	2.026
6	1,979						35	1.980
4	1,925	10	1,931	4	0	2		
3	1,902						4	1.900
3	1,855	5	1,850	9	2	0		
4	1,839	5	1,834	4	2	2		
3	1,766						20	1.765
6	1,734						25	1.735
6	1,677						25	1.679
3	1,431						8	1.433
1	1,345						12	1.344
1	1,303						10	1.305
2	1,255						8	1.258

dc_506_12

Gandolfi-kamera



57. ábra. A rudabányai capgaronnit fekete, prizmás kristályai kvarcon. Fotó: Tóth L.

A capgaronnit – HgS • Ag(Cl,Br,I), rombos – átlátszatlan, fekete, félig fémes fényű, 0,1-0,5 mm-es, nyúlt pizmás vagy tűs kristályok formájában ismerhető föl (57. ábra). Kristályai sokszor léces termetűek és jellegzetesen sűrűn rostozottak. A meghatározást XRPD felvétel és EDS elemzés támasztja alá (XLVII. táblázat).

RudabányaBroken Hill, Új-Dél-Wales, Ausztrália $I (\%)$ $d (Å)$ $I (\%)$ $d (Å)$ h k 1006,406706,37020114,657204,67120194,517204,51001663,762903,76101543,615903,61111603,353103,39200183,276403,2921062,992302,998220342,868402,894140602,6501002,644230102,46822120252,255702,25400202,127302,127320	capga	ronnit	capgaronnit (ICDD 00-025-1326)							
I (%) d (Å) I (%) d (Å) h k l 100 6,406 70 6,37 0 2 0 11 4,657 20 4,67 1 2 0 19 4,517 20 4,67 1 2 0 19 4,517 20 4,51 0 0 1 66 3,762 90 3,76 1 0 1 54 3,615 90 3,61 1 1 1 60 3,353 10 3,39 2 0 0 18 3,192 40 3,19 0 4 0 6 2,992 30 2,898 2 2 0 34 2,868 40 2,894 1 4 0 60 2,650 100 2,644 2 3 0 10 2,468 2 2 <t< th=""><th>Ruda</th><th>bánya</th><th>Broken</th><th>Hill, Uj-Dé</th><th>l-Wales</th><th>, Auszti</th><th>rália</th></t<>	Ruda	bánya	Broken	Hill, Uj-Dé	l-Wales	, Auszti	rália			
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	I (%)	d (Å)	I (%)	d (Å)	h	k	l			
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	100	6,406	70	6,37	0	2	0			
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	11	4,657	20	4,67	1	2	0			
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	19	4,517	20	4,51	0	0	1			
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	66	3,762	90	3,76	1	0	1			
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	54	3,615	90	3,61	1	1	1			
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	60	3,353	10	3,39	2	0	0			
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	18	3,276	40	3,29	2	1	0			
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	18	3,192	40	3,19	0	4	0			
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	6	2,992	30	2,998	2	2	0			
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	34	2,868	40	2,894	1	4	0			
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	60	2,650	100	2,644	2	3	0			
20 2,309 2 4 0 25 2,255 70 2,254 0 0 2 0 2,127 30 2,127 3 2 0			10	2,468	2	2	1			
25 2,255 70 2,254 0 0 2 0 2,127 30 2,127 3 2 0			20	2,309	2	4	0			
0 2127 30 2127 2 2 0	25	2,255	70	2,254	0	0	2			
7 2,127 30 2,127 3 2 0	9	2,127	30	2,127	3	2	0			
8 2,032 50 2,036 2 5 0	8	2,032	50	2,036	2	5	0			
7 1,875 40 1,877 2 0 2	7	1,875	40	1,877	2	0	2			
20 1,834 0 4 2			20	1,834	0	4	2			
8 1,736 20 1,743 1 7 0	8	1,736	20	1,743	1	7	0			
30 1,695 4 0 0			30	1,695	4	0	0			
5 1,635 40 1,634 1 7 1	5	1,635	40	1,634	1	7	1			
7 1,583 30 1,583 3 1 2	7	1,583	30	1,583	3	1	2			

XLVII. táblázat. A rudabányai capgaronnit XRPD adatsora (összehasonlításként az ICDD 00-025-1326 kártya adataival)

Gandolfi-kamera

Az iltisit – HgS • Ag(Cl,Br,I), hexagonális – vörös, gyémántfényű, hexagonális táblás kristályai 10-50 µm-es méretet érnek el és gyakran a kristályok összenövése révén zegzugos körvonalúak (58-59. ábra). A roppant kis mennyiségben és parányi méretekben jelenlévő fázisról megfelelő minőségű XRPD felvétel nem készült, a kristálymorfológia, az EDS felvétel (60. ábra) és az unikális paragenezis bizonyítja jelenlétét. Kísérő ásványok összességében: cinnabarit, hematit, goethit, tennantit, kalkozin, moschellandsbergit, higany, cerusszit, malachit, kuprit, klórargirit, brómargirit, jódargirit, akantit. Képződése, miként a típuslelőhelyen, Hg-tartalmú tennantit, cinnabarit, Ag-tartalmú galenit, akantit, illetve halogenidekben gazdag oldatok egymásra hatására történt. Az itteni Ag-halogenidek és Ag-Hg-szulfohalogenidek létrejöttében nagy szerepe lehet a rudabányai érctelep oxidációs zónája hosszú és komplex történetének, különös tekintettel a hosszú, száraz évszakokkal jellemezhető periódusokra.

dc_506_12



58. ábra. A rudabányai iltisit vörös, hexagonális táblás kristálya



59. ábra. A rudabányai iltisit hexagonális táblás kristályai nyúlt prizmás capgaronnit társaságában. SEM felvétel



60. ábra. A rudabányai iltisit ED spektruma

Egy hidratált réz-nitrát: gerhardtit (Szakáll et al., in press)

Ez az első információnk nitrátásványról hazai érctelep oxidációs zónájából. Hogy éppen Rudabányán jelenik meg, annak fő oka az lehet – az egyes feltárásokban relatíve gyakori halogenidekkel együtt –, hogy az érctelep hosszú ideig volt felszínen, ráadásul az oligocénmiocén időszakban az érces képződmények hosszú, arid éghajlatú periódusok hatásának voltak kitéve (v.ö. Gołębiowska et al., 2010). Az ilyen éghajlat pedig kedvez a halogenidek és nitrátok képződésének. Minden bizonnyal sokkal több halogenid vagy nitrát képződhetett Rudabányán, de a vízben oldékonyak már nem maradtak meg napjainkig. A gerhardtit – $Cu^{2+}_2(NO_3)(OH)_3$, rombos – smaragdzöld, sötétzöld táblás kristályai (1-2 mm-esek), illetve {001} sz. kitűnő hasadást mutató tömegei masszív kuprit üregeiben helyezkednek el az Adolf-bányrész limonitjában (61. ábra).



61. ábra. A rudabányai gerhardtit egy irányban kitűnően hasadó vaskos tömege kuprit és vas-oxi-hidroxidok társaságában. Képszélesség 2,5 mm

A kupritban a gerhardtit mellett gyakrabban laza, porszerű bevonatokként észlelhető, rosszul kristályos vas-oxi-hidroxidok és malachit jelenik meg. A gerhardtit meghatározása XRPD felvétellel történt (XLVIII. táblázat).

gerhardtit Rudabánya		gerhardtit (ICDD 00-014-0687) Kalabi, Jadotville, Katanga, Zaire						
I (%)	d (Å)	I (%)	<i>d</i> (Å)	h	k	l		
100	6,91	100	6,91	0	0	2		
4	4,58	10	4,561	0	1	2		
2	4,35	10	4,351	1	0	2		
31	4,12	50	4,121	1	1	0		
3	3,944	10	3,950	1	1	1		
34	3,542	50	3,539	1	1	2		
89	3,450	60	3,454	0	0	4		
5	3,073	10	3,070	1	1	3		
		20	3,038	0	2	0		
13	3,005	20	3,006	0	1	4		
9	2,935	20	2,939	1	0	4		
41	2,794	60	2,797	2	0	0		
		10	2,785	0	2	2		

XLVIII. táblázat. A rudabányai gerhardtit XRPD adatsora (összehasonlításul az ICDD 00-014-0687 kártya adataival)

dc_506_12

gerhardtit		gerhardtit (ICDD 00-014-0687)						
Rudabánya		Kalabi, Jadotville, Katanga, Zaire						
I (%)	<i>d</i> (Å)	I (%)	<i>d</i> (Å)	h	k	l		
5	2,738	30	2,743	2	0	1		
32	2,670	60	2,669	1	2	0		
75	2,622	80	2,624	1	2	1		
44	2,587	70	2,595	2	0	2		
		10	2,541	2	1	0		
		20	2,520	0	1	5		
41	2,490	50	2,493	1	2	2		
19	2,387	40	2,391	2	0	3		
86	2,309	80	2,310	1	2	3		
57	2,173	50	2,174	2	0	4		
		20	2,155	0	1	6		
27	2,111	30	2,114	1	2	4		
6	2,074	5	2,006	0	3	1		
4	1,968	10	1,973	2	2	2		
63	1,918	60	1,923	1	2	5		
		5	1,875	0	1	7		
2	1,848	20	1,852	0	3	3		
		5	1,838	1	3	2		
32	1,776	40	1,780	1	1	7		
2	1,748	5	1,742	1	2	6		
23	1,726	30	1,727	0	0	8		
2	1,704	20	1,708	2	1	6		
	1,579	40	1,589	3	2	0		
72		80	1,579	3	2	1		
		20	1,569	1	3	5		
4	1,548	20	1,550	3	2	2		
21	1,518							
28	1,501							
27	1,483							
15	1,468							
3	1,449							
7	1,391							
13	1,378							
8	1,369							
19	1,330							
15	1,310							
5	1,296							
4	1,281							
4	1,268							
10	1,245							
7	1,237							

Gandolfi-kamera

A kémiai komponenseket (Cu, N, O) EDS elemzéssel mutattuk ki. A nitrát- és hidroxilcsoport kimutatását FTIR felvétel igazolja (62. ábra). A gerhardtit a világ más részein (pl. Arizona, USA vagy Katanga, Zaire) is ehhez hasonlóan rézérctelepek oxidációs zónájában jelenik meg, legtöbbször kuprit, malachit, réz-szulfátok és réz-kloridok (connellit, claringbullit, atacamit) társaságában (Anthony et al., 1997).

dc_506_12



62. ábra. A rudabányai gerhardtit FTIR felvétele

3.3.2. Szabadbattyán

Egy hidratált ólom-réz-kromát-arzenát: fornacit és egy hidratált ólom-réz-kromát-foszfát: vauquelinit (Szakáll & Molnár, 2003)

A szabadbattyáni ólomércesedés részletes ásványtani-teleptani vizsgálatáról Kiss (1951) tanulmánya tudósított először. Az uralkodó ércásvány a galenit, míg a tetraedrit, pirit és szfalerit csak kis mennyiségben ismert. A tektonikailag erősen zavart területen a felszín közeli oxidációs körülmények miatt a szulfidok döntő része jelentős mállást szenvedett, átalakult oxidokká, szulfátokká, karbonátokká vagy foszfátokká. A leggyakoribb mállástermék a cerusszit és a bindheimit, de nem ritka a piromorfit, malachit, kuprit és azurit sem. A Földvári Aladár által az 1950-es években gyűjtött minták újravizsgálata során még két, eddig innen ismeretlen, krómtartalmánál fogva egzotikus ásványt mutattunk ki, egyik a fornacit, másik a vauquelinit (Szakáll & Molnár, 2003).

Felvetődik a kérdés, hogy honnan származik a két ásvány keletkezéséhez szükséges króm? Jantsky (1960-1962) kéziratos jelentésében már említette, hogy az Szb-2 sz. fúrásban anomális mennyiségű krómot mutattak ki. A króm dúsulása geokémiailag leginkább ofiolitokhoz kapcsolódik. Eddigi ismereteink szerint a tágabb földtani környezetben, a Gerecse jura mészkövének oldási maradékában mutattak ki krómtartalmú spinelleket, melyeket éppen ofiolitokból származtatnak (B. Árgyelán & Császár, 1998). Bár ez látszólag kevésnek tűnik ezen ásványok képződéséhez, ezen kívül jelenleg nincsenek információink más, számításba vehető krómforrásról a Szabadbattyáni-rög tágabb környezetében. A fornacit létrejöttéhez szükséges arzén az elsődleges szulfidokból (tetraedrit-tennantit és enargit), a vauquelinit képződéséhez szükséges foszfor pedig minden bizonnyal az üledékes karbonátokban ismert foszfordúsulásokból származtatható (hasonlóan az itt jóval gyakoribb piromorfithoz).

A fornacit – $Pb_2Cu(AsO_4)(CrO_4)(OH)$, monoklin – és vauquelinit – $Pb_2Cu(PO_4)(CrO_4)(OH)$, monoklin – minden esetben cerusszittal kitöltött repedésekben észlelhető, szűkebb kíséretükben bindheimit és malachit jelenik meg. A fornacit 20-60 µm-es gyantabarna, sötétbarna, vékony táblás vagy léc alakú kristályai kusza halmazokat alkotnak (63. ábra).
dc_506_12



63. ábra. A szabadbattyáni fornacit táblás kristályai. BSE felvétel

Meghatározása XRPD felvétellel és mikroszondás elemzéssel történt. A XRPD-felvétel bizonyító erejű reflexiói (d értékek Å-ben): 3,29 (3,31), 2,99 (2,98), 2,78 (2,80) (zárójelben a típuslelőhely adatai vannak) (Anthony et al., 2000). Összevetve a kémiai adatokat az ideális formulával, az anionpozíciókban érdekes helyettesítéseket láthatunk (XLIX. táblázat). Az ideális összetételhez képest kevesebb As-t részben a P, részben a Nb kompenzálhatja, a hasonlóan kevesebb Cr-ot pedig részben az Sb, részben a Si helyettesítheti. A kation-arányok ezzel szemben közelítőleg megfelelnek az elméleti összetételnek. Az elemzésből számolt képlete: $Pb_{2,22} Cu_{1,02} (As_{0,81}Cr_{0,69}Sb_{0,15}P_{0,15}Si_{0,13}Nb_{0,05})_{\Sigma=1,98} O_8 (OH).$

XLIX. táblázat. A szabadbattyáni fornacit kémiai	i elemzése tömegszázalékban	(WDS)
--------------------------------------------------	-----------------------------	-------

	1
PbO	60,89
CuO	10,02
As_2O_5	11,43
P_2O_5	1,35
CrO ₃	8,54
Sb ₂ O ₅	3,06
Nb ₂ O ₅	0,83
SiO ₂	0,94
H ₂ O	n.d.
Σ	97,06

A vauquelinit pisztáciazöld vagy sárgászöld, 0,2-0,4 mm-es ék alakú vagy vékony táblás kristályok formájában jelenik meg cerusszitos érkitöltésekben, szintén bindheimites-malachitos környezetben (64. ábra).

dc_506_12



64. ábra. A szabadbattyáni vauquelinit táblás kristályokból álló aggregátumai. BSE felvétel

	1	2	3
PbO	65,86	65,62	65,33
CuO	11,56	11,35	11,26
P_2O_5	8,40	9,34	8,18
As ₂ O ₅	0,40	0,47	0,36
CrO ₃	10,97	11,86	12,15
Sb ₂ O ₅	0	0	0
Nb ₂ O ₅	2,43	2,34	1,72
SiO ₂	1,34	1,29	1,47
H ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.
Σ	100,96	102,27	100,47

L. táblázat. A szabadbattyáni vauquelinit kémiai elemzése tömegszázalékban (WDS)

Meghatározása XRPD felvétellel és mikroszondás elemzéssel történt (L. táblázat). Az XRPD felvétel bizonyító reflexiói (d értékek Å-ben): 4,69 (4,73), 3,308 (3,305), 2,898 (2,890), 2,301 (2,306) (zárójelben az ICDD 13-302-es kártya adatai vannak). A kémiai elemzési adatokból látható, hogy miként a fornacitnál, itt is az anionpozícióban vannak érdekes helyettesítési jelenségek. A P hiányát, miként az más lelőhelyű vauquelinitnél is gyakori, az As kompenzálja. Az elméleti összetételnél lényeges kevesebb Cr-ot részben Nb, részben talán Si helyettesítheti. A CrO₃-tartalom egyébként más lelőhelyű vauquelinitek esetén is széles szórást mutat, 10-17% közötti értékekkel (Guillemin & Prouvost, 1951). A három elemzésből számított képletek:

1) $Pb_{2,15} Cu_{1,06} (P_{0,86} Cr_{0,80} Si_{0,16} Nb_{0,13} As_{0,03})_{\Sigma=1,98} O_8 (OH)$

2) $Pb_{2,05} Cu_{1,00} (P_{0,92}Cr_{0,83}Si_{0,15}Nb_{0,12}As_{0,03})_{\Sigma=2,05} O_8 (OH)$

3) $Pb_{2,12} Cu_{1,02} (Cr_{0,88}P_{0,83}Si_{0,18}Nb_{0,09}As_{0,02})_{\Sigma=2,00} O_8 (OH)$

Összességében megállapítható, hogy mind a fornacit, mind a vauquelinit esetében hasonló elemhelyettesítések történtek (kivéve az Sb-t, mely csak a fornacitban volt kimutatható). Felvetődik még egy kérdés, honnan származik a nióbium? Geokémiai szempontból a Nb az alkáli magmás kőzetek pegmatitjaiban dúsul legnagyobb mennyiségben, de bizonyos mértékben granitoidok pegmatitjaiban is koncentrálódhat. Ilyen módon kézenfekvőnek látszik, hogy a velencei-hegységi granitoidokban keressük a Nb forrását. Ezek a helyettesítések azt mutatják, hogy a szabadbattyáni ércesedés kémiai elemei sokféle forrásból származnak, alátámasztva azt a tényt, hogy az érctelep földtani szempontból roppant változatos környezetben helyezkedik el.

3.3.3. Balatonfüred

Egy hidratált réz-cink-arzenát-antimonát: sabelliit (Szakáll et al., in press)

A balatonfüredi hajógyári kőfejtőben feltárt alsótriász dolomitból először Papp & Mándy (1955) publikált egy főként kalkopirittel, galenittel és kevesebb szfalerittel, illetve másodlagos kalkozinnal jellemzett ércindikációt. Megfigyelték, hogy a szulfidok mállásából azurit, malachit és cerusszit keletkezett. Újabb mintákból magam tetraedritből álló fészkeket mutattam ki, melyek egyik mállásterméke jelentősen különbözött a fentiektől. Világoskék vékony bekérgezések, gömbös-vesés halmazok formájában ismerhető föl. Szűkebb kíséretében rosszul kristályos Cu-arzenátok és azurit jelenik meg (65–66. ábra).



65. ábra. Sabelliit világoskék, gömbös felszínű bekérgezése azurittal. Balatonfüred, Hajógyári-kőfejtő



66. ábra. Sabelliit parányi pikkelyekből álló bekérgezése rosszul kristályos Cu-arzenátokkal körülvéve. Balatonfüred. BSE felvétel

A meghatározás alapja az XRPD felvétel (LI. táblázat) és a mikroszondás elemzés (LII. táblázat). A sabelliitet – Cu₂Zn(AsO₄,SbO₄)(OH)₃; trigonális – Olmi et al. (1995) írta le az olaszországi Is Murvonis-bánya (Igleisias bányavidék, Szardínia) oxidációs zónájából. Ott ehhez hasonlóan tetraedrit mállásából származtatják és azurit, malachit kíséretében fordul elő. A sabelliit trigonális rendszerű, tércsoportja: *P-3*. A felvételből számított rácsállandója: a = 8,201 Å, c = 7,315 Å, V = 426,068 Å³. A három mikroszondás elemzésből (LII. táblázat) számított képletek:

- 1) $(Cu_{1,97}Zn_{0,02})_{\Sigma=1,99}Zn_{1,00} (As_{0,82}Sb_{0,14}Si_{0,06})_{\Sigma=1,00}O_4 (OH)_3$
- 2) $(Cu_{1,85}Zn_{0,44})_{\Sigma=2,29}Zn_{1,00} (As_{0,63}Sb_{0,18}Si_{0,10})_{\Sigma=0,91}O_4 (OH)_3$
- 3) $Cu_{2,06} Zn_{1,15} (As_{0,71} Sb_{0,18} Si_{0,04})_{\Sigma=0,93} O_4 (OH)_3$

LI. táblázat. A balatonfüredi sabelliit XRPD adatsora (összehasonlításul az ICDD 00-048-1891 kártya adataival)

sabel Balator	lliit, füred	IC	sabel	liit, 148-1	891	
d(Å)	I(%)	d(Å)	I(%)	h	k	l
7.315	13	7.330	42	0	0	1
7,102	24	7,150	7	1	0	0
5,096	<1	5,110	18	1	0	1
4,101	51	4,110	55	1	1	0
3,658	37	3,660	52	0	0	2
3,577	27	3,580	49	1	1	1
3,252	5	3,250	31	1	0	2
3,195	11	3,200	46	2	0	1
2,729	6	2,726	29	1	1	2
2,684	23	2,688	29	1	2	0
2,548	31	2,548	15	0	2	2
2,520	100	2,522	100	1	2	1
2,367	8	2,369	26	0	3	0
2,252	<1	2,253	28	0	3	1
2,164	16	2,166	88	1	2	2
2,096	0	2,096	25	1	1	3
2,050	1	2,054	12	2	2	0
1,974	3	1,974	18	2	2	1
1,902	1	1,901	18	3	1	1
1,829	1	1,828	7	0	0	4
1,805	9	1,805	92	1	2	3
1,734	1	1,733	23	1	3	2
1,725	4	1,725	23	0	4	1
1,670	1	1,670	26	1	1	4
1,626	4	1,626	18	2	0	4
1,590	2	1,591	22	3	2	1
1,569	<1	1,569	9	2	2	3
1,550	34	1,550	100	4	1	0
1,532	5	1,532	8	3	1	3
1,511	7	1,513	85	1	2	4
1,488	1	1,489	17	3	2	2
1,463	5	1,462	11	0	0	5
1,447	1	1,448	16	0	3	4

Bruker D8 Advance

LII. táblázat. A balatonfüredi sabelliit kémiai elemzése tömegszázalékban (WDS) – összehasonlításképpen a típuslelőhely adatsora

	CuO	As_2O_5	ZnO	Sb_2O_5	SO ₃	SiO ₂	H ₂ O	Σ
1	39,82	23,76	21,03	5,68	0,05	0,87	n.d.	91,21
2	37,11	18,12	29,47	7,29	0,04	1,50	n.d.	93,53
3	40,12	19,83	22,86	6,95	0,05	0,60	n.d.	90,41
4*	43,56	23,04	19,48	6,59	_	0,71	6,05	99,46

4* - Is Murvonis-bánya, Szardínia, Olaszország (Olmi et al., 1995)

3.4. Üledékes kőzetekhez kapcsolódó ásványok

3.4.1. Széntelepek

Egy tudományra új víztartalmú Ca-Al-karbonát Mányból: kochsándorit (Sajó & Szakáll, 2007)

A Tatabányai-szénmedence telepeiben a XX. század eleje óta ismert képződmények az ún. huszárzsinórok. Ezek a kőszénben lévő fehér, sárgásfehér színű, mogyorónyi vagy annál kisebb méretű, gömbszerű konkréciók zsinórszerűen követik egymást, innen származik a bányászok által adott találó név. Vizsgálatukkal behatóan Vadász (1941) tanulmánya foglalkozik. Megállapítása szerint a gumók a következő ásványokból állnak: gibbsit, böhmit, kalcit és alumohidrokalcit. A mányi 10/A aknából 2000 körül a meddőhányóra kikerült anyagban hasonló képződmények fordultak elő, melyek részletes ásványtani vizsgálata a Vadász által említetteken kívül egy tudományra új ásványt eredményezett. Ez kémiai szempontból igaz, hogy az alumohidrokalcithoz hasonló, de szerkezetileg a dundasit szűkebb rokonságába tartozik (LIII. táblázat).

név	képlet	kristályrendszer	tércsoport
Dundasit	$PbAl_2(CO_3)_2(OH)_4 \bullet H_2O$	Rombos	Pnma
Petterdit	$PbCr_2(CO_3)_2(OH)_4 \bullet H_2O$	Rombos	Pnma
Dresserit	BaAl ₂ (CO ₃) ₂ (OH) ₄ •H ₂ O	Rombos	Pnma
Stronciodresserit	$SrAl_2(CO_3)_2(OH)_4 \bullet H_2O$	Rombos	Pnma
Kochsándorit	CaAl ₂ (CO ₃) ₂ (OH) ₄ •H ₂ O	Rombos	Pnma
Alumohidrokalcit	$CaAl_2(CO_3)_2(OH)_4 \cdot 3H_2O$	Triklin	P*
Paraalumohidrokalcit	$CaAl_2(CO_3)_2(OH)_4 \bullet 6H_2O$?	_

LIII. táblázat. A kochsándorit szűkebb és tágabb rokonsága

A kochsándorit tűs-léces kristályokból álló, 0,5-1 mm-t elérő gömbös halmazokként jelenik meg a szénben (67-68. ábra). A gömbös halmazok nagyobb, akár 1-2 cm-t elérő aggregátumokká kapcsolódhatnak össze. Ezek pedig önállóan, vagy egymáshoz kapcsolódva a szén repedésében zsinórszerűen helyezkednek el. Léces kristályain megfigyelt formák: {100}, {110} és {001}. Az ásvány szerkezetvizsgálata röntgenpordiffrakciós vizsgálattal történt. Ezzel nyert bizonyítást, hogy ásványunk dundasit-rokonságú (Sajó & Szakáll, 2007). Az XRPD felvétel 6 legerősebb vonala (d_{hkl} Å-ben I_{észl} %-ban, hkl): 5,915 (100, 201), 7,861 (87, 101), 4,372 (85, 102), 7,783 (62, 200), 2,957 (47, 402), 2,945 (44, 501).

A kochsándorit rokonaihoz hasonlóan rombos szimmetriájú, tércsoportja *Pnma*, rácsállandói: a = 15,564(6) Å, b = 5,591(4) Å, c = 9,112(4) Å, V = 792,9(3) Å³. Már az előzetesen elvégzett EDS elemzések jelezték, hogy az Al mellett csak Ca található a kationpozíciókban, ha ez igaz, akkor a dundasit-csoporton belül egy új fajjal állunk szemben. A mennyiségi elemzésekből számított képlete: Ca_{0,9}Al₂(CO₃)_{1,9}(OH)₄ • 1,3H₂O. Az egyszerűsített kémiai képlete: CaAl₂(CO₃)₂(OH)₄ • H₂O. Érdemes megemlíteni, hogy a csoportban a víz mennyiségének közvetlen mérése termoanalitikával először ennél az ásványnál történt meg.

A mányi eocén széntelep feküjében triász mészkő helyezkedik el. A szűkebb környezetben bauxittelepeket ismerünk. Éppen ezért nem véletlen, hogy a Tatabányai-szénmedencében az Aloxidos konkréciók eléggé elterjedtek a telepekben. A széntelep szingenetikus ásványai: böhmit, pirit/markazit, agyagásványok és részben kalcit. Ezek mállásából létrejött másodlagos ásványok: gibbsit, felsőbányait, rozenit, gipsz, rosszul kristályosodott vas-oxid-hidroxidok, alumohidrokalcit, paraalumohidrokalcit és kochsándorit. Utóbbi három ásvány létrejöttéhez a böhmit és kalcit mállása szolgáltatta az alapanyagot. Ezt a folyamatot támasztja alá, hogy a kochsándorit aggregátumai sokszor láthatók mállásnak indult böhmit szűkebb környezetében. Érdemes megemlíteni, hogy Tatabányáról a múlt század 40-es éveiben gyűjtött, huszárzsinór jellegű képződményekben kalcittal szorosan összenőve szintén kimutattunk kochsándoritot 0,5-1 mm-es, fehér gömbös képződményekként.



67. ábra. Kochsándorit tűs-sugaras halmazai. Mány, 10/A akna. Képszélesség: 3 mm



68. ábra. A mányi kochsándorit tűs-sugaras halmaza. SEM felvétel

Egy tudományra új víztartalmú ammónium-szulfát Pécs-Vasasról: ammóniomagneziovoltait (Szakáll et al., 2012c)

A mecseki kőszéntelepek számos helyen, így Pécs-Vasas térségében kibukkannak a felszínre. A telepek felszíni kibúvásaihoz emberemlékezet óta szulfátos kivirágzások (és szulfátos vizek) kapcsolódnak, melyeket dokumentáltan Kitaibel leírásából ismerünk (Kitaibel, in Gombocz, 1945). A szénbányászat XVIII. századi megindulása óta mind a vágatokban, mind a külfejtésekben szintén minden bizonnyal jelen voltak. Vizsgálatukkal először Noskené Fazekas & Nagyné Melles (1969) foglalkozott, vas-szulfátokat mutattak ki. Az első ammóniumtartalmú szulfátokról a területről Szakáll & Kristály (2009) írása tudósított. Ebben az írásban már említést

tettek egy ammóniumtartalmú, voltaittal rokon fázisról. Erről az anyagról a további vizsgálatok alapján kiderült, hogy a voltait ammónium-analógja, és ennek megfelelően, mint új ásvány-aspiráns került az IMA illetékes bizottsága elé. Az elfogadás után megtörtént a publikációja (Szakáll et al., 2012).

Az ammóniomagneziovoltait – $(NH_4)_2Mg_5Fe^{3+}_3(SO_4)_{12} \cdot 18H_2O$, köbös – üvegfényű, világosbarna, halványszürke, üvegfényű, 0,05-0,1 mm-t elérő kubooktaéderes vagy oktaéderes kristályai általában szorosan összenőve fordulnak elő (69-70. ábra). Minden esetben más szulfátok, legtöbbször tschermigit, hexahidrit, kieserit és pickeringit kísérik szoros együttesben. Keménysége a Mohs-féle skálán 2-3 körüli. Mért sűrűsége 2,55 g/cm³. Optikailag izotrop, törésmutatója 1,60.



69. ábra. Ammóniomagneziovoltait kristályaiból álló bekérgezés Pécs-Vasasról



70. ábra. Pécs-vasasi ammóniomagneziovoltait kubookteéderes kristályai. SEM felvétel

A kémiai elemzés eredménye (az ammónia spektrofotométerrel, a víz termoanalitikával, a többi elem mikroszondával lett mérve): SO₃ 47,56; Al₂O₃ 3,31; Fe₂O₃ 12,28; FeO 5,94; MnO 1,18; MgO 7,02; K₂O 0,05; (NH₄)₂O 3,11 és H₂O (számított) 17,72; összesen 98,17 tömeg%. Az ebből számított képlete: $[(NH_4)_{2,18} \text{ K}_{0,02}]_{\Sigma=2,20}$ (Mg_{3,19}Fe²⁺_{1,51}Mn_{0,30})_{$\Sigma=5,00$}(Fe³⁺_{2,81}Al_{1,19}) $_{\Sigma=4,00}$ S_{10,87}O_{44,70} • 18H₂O. (Ebből származik a fentebb látható egyszerűsített képlet.)

Az XRPD felvétel 6 legerősebb vonala (d_{hkl} Å-ben $I_{észl}$ %-ban, hkl): 5,59 (100, 422), 3,420 (72, 800), 3,562 (66, 731), 1,7836 (25, 15.3.1), 1,5582 (25, 16.6.4) és 6,85 (24, 400). Az ammóniomagneziovoltait szerkezeti szempontból a voltait analógja (LIV. táblázat). Köbös

szimmetriájú, tércsoportja: Fd3c, rácsállandója: a = 27.260(2) Å, V = 20257(2) Å³. A FTIR felvétele teljesen megegyezik a voltaittal, kivéve a ~ 1430 cm⁻¹o-nél lévő abszorpciós csúcsot, mely az NH₄⁺ csoportra jellemző és a voltaitnál nincs jelen (71. ábra).



71. ábra. Voltait (piros), ammóniomagneziovoltait (zöld) és szintetikus ammóniomagneziovoltait (kék) FTIR felvétele

Név	Képlet	Kristály rendszer	Tércsoport	a [Å]	c [Å]
Voltait	$K_2Fe^{2+}{}_5Fe^{3+}{}_3Al[SO_4]_{12}\cdot 18H_2O$	Köbös	Fd3c	27,25	_
Cinkovoltait	$K_2Zn_5Fe^{3+}_3Al[SO_4]_{12}$ ·18H ₂ O	Köbös	Fd3c	27,18	-
Pertlikit	$K_2^{M2}(Fe^{2+},Mg)_2$ $M^{M3}(Mg,Fe^{3+})_4^{M1}Fe^{3+}_2Al[SO_4]_{12}\cdot 18H_2O$	Tetragonális	$I4_1/acd$	19,21	27,216
Ammóniomagnezio -voltait	$[NH_4]_2Mg_5Fe^{3+}_3A1[SO_4]_{12}$ ·18H ₂ O	Köbös	Fd3c	27,35	_

LIV. táblázat. Az ammóniomagneziovoltait és rokonsága

Ammóniumtartalmú szulfátok Pécs-Vasasról: ammóniojarosit, mohrit, clairit, boussingaultit, jefremovit, mascagnin, godovikovit, letovicit, millosevichit, koktait, sabieit, pirakmonit (Szakáll & Kristály, 2008)

A mecseki széntelepek (Komló és Pécs-Vasas) meddőhányóin képződött és részben ma is képződő ammóniumtartalmú szulfátokkal Szakáll & Kristály (2008) tanulmánya foglalkozott először. Az ammóniumtartalmú szulfátok döntően a széntelepek szerves anyagai és a mállásnak indult szulfidok kölcsönhatásának eredményei mindenütt a világon. Ilyen eredetűek a mecseki meddőhányókon is. A felépítésükben az ammónium mellett a kőzetalkotók gyakori kationjai (Al, Fe, Mg, Ca) vesznek részt változatos kombinációkban. Változatosságukat a hidratációs állapotuk is nagyban megnöveli, mely alapvetően a képződési hőmérsékletnek a függvénye. Megjelenésük roppant változatos: vaskos, porózus, likacsos vagy földes halmazok, illetve bekérgezések vagy filmszerű bevonatok formájában egyaránt elterjedtek. Az üregekben a legtöbb ammóniumtartalmú szulfát jól fejlett, bár kicsiny (1-2 mm-es) kristályok formájában jelenik meg. Jellemzőjük, hogy együtt képződnek, sokszor olyannyira szoros együttesben, hogy szinte lehetetlen tiszta fázisokat preparálni. Vizsgálatukra XRPD felvételek és SEM/EDS elemzések a legalkalmasabbak.

A leggyakoribb közöttük a tschermigit, mely nagy (akár dm-es), vaskos vagy porózus tömegekben és 1-2 mm-es, színtelen oktaéderes kristályok formájában ismert. További kimutatott ammóniumtartalmú szulfátok a területen (gyakorisági sorrendben): mascagnin, clairit,

mohrit, boussingaultit, ammóniojarosit, sabieit, godovikovit, jefremovit, koktait, millosevichit, pirakmonit. Hasonló, bár fajokban szegényebb parageneziseket újabban a világ számos lelőhelyéről említenek (pl. Csehország, Lengyelország, Japán, Franciaország területéről), melyek hasonló módon, lassan égő szenes meddőhányókon keletkeznek (Začek et al., 1995; Parafiniuk & Kruszewski, 2009; Shimobayashi et al., 2011).

Meg kell említeni, hogy az ammónium-szulfátokat sokféle más szulfát kíséri, így a pécsvasasi területen kimutatást nyertek az alábbiak: alunogén, halotrichit, pickeringit, ferricopiapit, copiapit, gipsz, metavoltin, hexahidrit, starkeyit, kieserit, butlerit, mikasait, timsó-(K), timsó-(Na), voltait. Az alábbiakban két ammóniumtartalmú szulfát, a clairit és boussingaultit adatsorát mutatom be.

A clairitet eredetileg a dél-afrikai Lone Creek Fall barlang recens szulfátos kiválásaiból írta le Martini (1983). Pirit oxidációjából származó vas-szulfátok és barlangi szerves anyagok ammónium-tartalmának kölcsönhatása eredményezte létrejöttét. Alacsony (2 körüli) pH-jú környezetben képződött.

A clairit – $(NH_4)_2(Fe,Mn)_3(SO_4)_4(OH)_3 \cdot H_2O$, triklin – a pécs-vasasi területen a tschermigit egyik leggyakoribb kísérője, sárga, citromsárga aggregátumok formájában jelenik meg (72. ábra). Az aggregátumok 2-40 µm-es, hatszöges táblás kristályok szabálytalan összenövéséből állnak (73. ábra).



72. ábra. Sárga clairit aggregátumok tschermigiten. Pécs-Vasas, külfejtés



73. ábra. Clairit hatszöges táblás kristályai Pécs-Vasasról. SEM felvétel

Kimutatása XRPD felvétellel történt (LV. táblázat). A kémiai komponenseket EDS elemzés (Fe- és S-tartalom, illetve FTIR felvétel (ammónium-tartalom) bizonyítja. A clairit triklin rendszerű, tércsoportja *P*-1 vagy *P*1, rácsállandói az alábbi felvétel alapján (az első adatsor az ICDD 00-039-1388 kártyára vonatkozik):

a(Å)	b(Å)	c(Å)	α(°)	β(°)	γ(°)	térfogat (Å ³)
9,368	9,15	52,61	88,15	90	118,36	3965,67
9,391	9,31	52,56	89,07	89,89	118,81	4025,99

Pécs-V	asas	ts ICDI	cherm) 00-0(igi)7-(t)02	2	bo ICD	ussing D 00-0.	ault 35-0	it)77	1	ICD	clair D 00-0	it 39-1	1388	8
d(Å)	I(%)	d(Å)	I(%)	h	k	-1	d(Å)	I(%)	h	k	1	d(Å)	I(%)	h	k	1
17,689	47											17,517	80	0	0	3
8,804	45											8,759	100	0	0	6
8,255	10											8,229	13	1	0	0
												7,832	11	0	1	2
												7,747	6	0	1	-2
7,856	5											7,337	15	-1	1	3
7,32	7						7,277	7	1	1	0	7,29	16	1	-1	3
7,07	46	7,067	44	1	1	1										
6,506	2											6,505	5	0	1	5
6,302	4						6,302	7	0	2	0					
6,127	11	6,12	7	2	0	0										
5,933	4						5,934	5	0	0	1					
5,838	2											5,839	5	0	0	9
5,479	50	5,474	64	2	1	0										
5,376	51						5,369	81	0	1	1					
5,152	28						5,146	44	1	2	0					
5,002	30	4,997	38	2	1	1										
4,759	7											4,758	14	1	1	0
4,457	11						4,456	13	2	0	0					
4,325	100	4,327	100	2	2	0	4,32	62	0	2	1	4,379	12	0	0	12
4,263	56						4,262	68	-1	2	1					
4,209	90						4,207	100	-2	0	1					
4,139	30						4,138	47	1	1	1	4,114	19	2	0	0
4,084	54	4,08	69	2	2	1										
3,992	6						3,99	7	-2	1	1					
3,801	73						3,801	88	1	3	0					
3,692	28	3,69	36	3	1	1										
3,599	12						3,597	19	1	2	1					
3,495	5											3,495	10	0	2	8
3,432	17						3,429	25	0	3	1	3,444	25	-2	2	8
3,401	14	3,395	12	2	3	0	3,4	22	-1	3	1					
3,346	16															*
3,274	53	3,271	54	3	2	1						3,279	39			
3,152	45						3,151	72	0	4	0					
3,057	39	3,06	46	4	0	0	3,053	40	2	1	1	3,059	79	-3	2	0
3,014	27						3,012	39	-1	1	2					
2 07	22	2,969	23	4	1	0	2,973	36	-2	3	1					
2,91	23						2,954	14	-3	1	1					

LV. táblázat. Pécs-vasasi clairit, boussingaultit és tschermigit XRPD felvétele – összehasonlításképpen a tschermigit, boussingaultit és clairit ICDD kártya adatsorával

dc_506_12

Pécs-V	asas	ts ICDI	cherm) 00-00	igi()7-(t)02	2	bo ICD	ussing: D 00-03	ault 35-0	it)77	1	clairit ICDD 00-039-1388			3	
d(Å)	I(%)	d(Å)	I(%)	h	k	l	d(Å)	I(%)	h	k	l	d(Å)	I(%)	h	k	l
2.00	10						2,892	27	3	1	0					
2,89	18	2,885	23	4	1	1										
2,81	32	2,808	35	3	3	1	2,815	31	2	2	1					
2,784	29						2,783	45	0	4	1					
2,737	26	2,737	33	4	2	0	2,737	40	-3	2	1	2,769	9	2	1	9
2,672	10	2,671	12	4	2	1	2,684	4	0	2	2					
2,61	10	2,61	12	3	3	2										
2,574	6						2,573	9	2	4	0					
2,559	6						2,558	9	1	4	1					
2,519	11						2,519	17	2	3	1					
2,5	8	2,498	7	4	2	2						2,501	18			
2,462	18						2,462	22	-3	3	1					
2,426	3						2,426	4	3	3	0					
2,402	6	2,4	5	4	3	1										
2,384	2						2,383	4	-2	3	2					
2,356	9	2,356	12	5	1	1	2,348	2	3	1	1					
2,324	7						2,323	11	-3	2	2					
2,274	7	2,273	4	2	5	0						2,288	1			
2,228	14	2,235	13	5	2	1	2,227	19	2	4	1	2,227	26	3	-4	1
2,189	5						2,187	7	-3	4	1	2,217	7	-4	1	5
2,182	5						2,18	6	-4	2	1					
2,162	17						2,162	22	3	4	0					
2,131	10	2,131	8	4	4	1	2,131	15	-2	4	2					
2,101	11	2,099	12	4	3	3	2,101	15	4	2	0					
2,08	2															
2,07	6	2,069	6	5	3	1	2,077	3	3	3	1					
2,042	8	2,04	10	6	0	0	2,045	5	-2	0	3					
2,014	8	2,012	11	6	1	0	2,018	4	-2	1	3					
1,987	8	1,986	10	6	1	1	1,995	2	-4	2	2					

Bruker D8 Advance

A boussingaultit – $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot H_2O$, monoklin – fehér bekérgezések, gömbös halmazok, vagy színtelen táblás kristályok formájában jelenik meg. Ezek általában 50-100 µm-esek, de ritkán 1-2 mm-t is elérhetnek (74–75. ábra). Tschermigit, mohrit, clairit és mascagnin a leggyakoribb kísérői.



74. ábra. Boussingaultit apró táblás kristályokból álló gömbös halmazai. Pécs-Vasas

dc_506_12



75. ábra. Boussingaultit (vastag táblás) és mascagnin (vékony táblás) együttese Pécs-Vasasról. SEM felvétel

Kimutatása XRPD felvétellel történt (LV. táblázat). A kémiai komponenseket EDS elemzés (Mg-S-tartalom) és FTIR felvétel (ammónia) igazolta.

3.4.2. Agyagtelepek Víztartalmú fluoroszulfátok: khademit és wilcoxit Felsőpetényből (Szakáll et al., in press)

A cserháti felsőtriász mészkövek hidrotermás kiválásai között a fluorit bár nem gyakran, de több feltárásból kimutatást nyert. A csővári és a keszegi kőfejtőkből pár mm-es hexaédereit ismerjük, első említése Jugovics (1912) tanulmányából ismert. Feltehetően sokkal elterjedtebb a fluorit ezeknek a képződményeknek a hidrotermás kiválásai között, csak a feltárások hiányában kevés róla az információ. Ennek ismeretében nem meglepő, hogy a hasonló képződménybe hajtott felsőpetényi nemesagyagbánya V. tárójának főtéjén megjelenő fehér, laza recens kiválások komponensei között, igaz ritkán, de fluortartalmú szulfátok is megjelennek. Az általánosan elterjedt szulfátos kiválás ezekben a feltárásokban a gipsz. A fluor tehát jellemző, bár kis mennyiségben megjelenő eleme a térség hidrotermáinak. A fluoro-szulfátok jelenléte azt mutatja, hogy a fluor a ma is mozgó oldatokban jelen van. A fluoro-szulfátokat tartalmazó bekérgezések uralkodó fázisa gipsz, mely 1-3 mm-es prizmás kristályokból álló kusza halmazokat képez. Emellett még jarosit kíséri ezt a szulfátos ásványegyüttest. Az XRPD felvételek szerint a fluoro-szulfátos bekérgezések egyik komponense khademit és/vagy rostit (LVI. táblázat).

kha Felse	demit, őpetény	k ICDI	khademit, ICDD 00-026-101							
d(Å)	I(%)	d(Å)	I(%)	h	k	l				
4,245	100	4,247	100	2	2	0				
4,181	88	4,179	70	0	2	2				
3,955	4	3,956	4	2	2	1				
3,900	47	3,901	50	2	0	2				
3,399	6	3,401	4	0	3	2				
3,348	10	3,351	16	2	2	2				
3,264	6	3,268	10	0	4	0				

LVI. táblázat. A felsőpetényi khademit XRPD adatsora (összehasonlításképpen az ICDD 00-026-1011 kártya adataival

kha	demit,	khademit,					
Felse	őpetény	ICDI) 00-02	26-1	01	1	
d(Å)	I(%)	d(Å)	I(%)	h	k	l	
3,051	14	3,050	2	1	2	3	
2,993	8	2,996	2	3	1	2	
2,964	4	2,965	1	2	1	3	
2,818	6	2,821	1	2	4	0	
2,799	7	2,802	4	0	4	2	
2,782	3	2,783	2	3	2	2	
2,759	7	2,760	9	2	2	3	
2,739	15	2,741	16	3	3	1	
2,728	18	2,730	60	2	4	1	
2,707	8	2,706	9	4	0	1	
2,664	3	2,665	1	0	1	4	
2,650	7	2,652	4	4	1	1	
2,503	7	2,502	13	2	4	2	
2,486	4	2,487	4	4	0	2	
2,447	7	2,447	8	2	0	4	
2,415	3	2,416	2	3	2	3	
2,405	4	2,407	2	2	1	4	
2,354	4	2,355	5	0	5	2	
2,323	4	2,324	4	4	2	2	
2,312	4	2,313	3	2	5	1	
2,298	3	2,298	6	4	3	1	
2,291	3	2,292	6	2	2	4	
2,214	4	2,215	1	4	0	3	
2,170	3	2,169	2	2	5	2	
2,109	4	2,110	7	1	1	5	
2,098	6	2,098	10	3	5	1	
2,083	12	2,083	10	3	2	4	
2,031	11	2,030	20	1	2	5	
1,988	5	1,989	6	1	6	2	
1,982	3	1,982	3	2	5	3	
1,884	3	1,885	2	0	5	4	
1,868	6	1,869	2	4	2	4	
1,863	3	1,863	1	6	0	0	
1,791	3	1,791	1	6	2	0	
1,779	3	1,780	1	4	3	4	
1,748	3	1,748	6	0	2	6	
1,726	4	1,726	6	2	0	6	
1,702	3	1,701	2	6	2	2	
1,674	6	1,674	10	4	4	4	

Bruker D8 Advance

Mivel a két ásvány szerkezeti szempontból közeli rokonságban áll egymással, ezért a meghatározáshoz a fluor mennyiségének megállapítása szükséges. A két szulfátásvány ugyanis a pótanionban különbözik egymástól: a khademit $Al(SO_4)F \cdot 5H_2O$, míg a rostit $Al(SO_4)(OH) \cdot 5H_2O$ képlettel jellemezhető a két ásvány újradefiniálása alapján (Cesbron & Bayliss, 1988). A fluor mérését félkvantitatív EDS elemzéssel végeztem (76. ábra), s mivel mennyisége több ponton ellenőrizve mintegy 3-4% körülinek adódott, az ásvány khademitnek tartható.



76. ábra. A felsőpetényi khademit ED spektruma

A khademit fénymikroszkópban tejfehér bekérgezésekként, illetve léces kristályokként figyelhető meg. A SEM-felvételeken láthatóan halmazait finom szálas krisztallitok kusza tömege alkotja (77-78. ábra). Esetenként gömbös halmazokat formáz gipsszel szoros együttesben. Ehhez hasonló megjelenésben fordul elő iráni típuslelőhelyén, Saghand érctelepének szulfátos kiválásai között is (Bariand et al., 1973).



77. ábra. A felsőpetényi khademit gömbös bekérgezése színtelen gipszkristályokkal



78. ábra. A felsőpetényi khademit táblás kristályai (kiszáradás miatt porózusak). SEM felvétel

A khademit mellett ritkán észlelhető egy másik fluortartalmú szulfát is. Ennél a kationpozícióban Al mellett Mg (és kisebb mennyiségben Mn) rögzíthető az EDS felvétel alapján (79. ábra). Az XRPD vizsgálattal azonosított wilcoxit – MgAl(SO₄)₂F • 18H₂O, triklin – hófehér, dendrites aggregátumok és laza bekérgezések formájában észlelhető. A SEM-felvételek alapján 10-20 µm-es xenomorf szemcsék vagy pikkelyek halmazaként jelenik meg (80. ábra). Magas víztartalmát leadva aggregátumai erősen porózus szövetűek.



79. ábra. A felsőpetényi wilcoxit ED spektruma



80. ábra. A felsőpetényi wilcoxit pikkelyes halmazai kiszáradási repedésekkel és gipszkristályokkal. SEM felvétel

A meghatározás alapja XRPD felvétel, ennek wilcoxitra jellemző reflexiói (*d*-értékek Åben, az I %-ban): 4,94 (4,99, 100), 5,64 (5,64, 90), 4,43 (4,36, 60), 3,63 (3,64, 30) (zárójelben az ICDD 00 035-0575 kártya adatai vannak). A wilcoxit a felsőpetényihez igen hasonló paragezisben – gipsz, khademit és lannonit társaságában – ismert a típuslelőhelyén, az újmexikói (USA) Lone Pine-bánya ércesedésének recens szulfátos kiválásai között (Williams & Cesbron, 1983). Itt tejfehér, legömbölyödött élű kristályok, illetve részleges oldódást mutató krétaszerű, porózus képletek formájában jelenik meg. A Lone Pine-bányában pirites-fluoritos érctestek mállásából származtatják mindhárom fluoro-szulfátot. A Lone Pine-bánya wilcoxitja 0,5% alatti Fe-oxidot és Mn-oxidot, illetve 3-4% fluort tartalmaz. Érdemes megjegyezni, hogy lannonitnak megfelelő elemeket (Ca-Mg-Al-S-F) tartalmazó szulfátos fázist a felsőpetényi kiválások között is kimutattunk EDS-elemzéssel, de XRPD vizsgálattal eddig nem tudtuk jelenlétét igazolni.

3.4.3. Édesvízi evaporitok (talajfelszíni sókivirágzások) Egy nátrium-karbonát-szulfát: burkeit és egy nátrium-hidrogén-karbonát: nahkolit az Alföldről (Szakáll et al., 2006a)

Magyarország síkvidékei is rendelkeznek néhány ásványtani érdekességgel, hiszen például talajfelszíni sókiválások sokfelé (Alföld, Kisalföld stb.) megtalálhatók. Sőt bármily meglepő, ezek voltak az első, ásványokkal kapcsolatos információk (az arany és a kősó mellett) a középkori Magyarországon (lásd Papp, 2002). Az évszázadok során elsősorban kémiai vagy gyógyászati szempontból történtek vizsgálatok ezeken az anyagokon, de ipari hasznosításuk is jól ismert (pl. szappangyártás). A sókivirágzások behatóbb ásványtani vizsgálata mintegy 40 éve kezdődött és főként az XRPD technikán alapult. Mivel a kivirágzásokban sokféle komponens megjelenik, ezért a röntgenpordiffrakciós fázisanalízist SEM-EDS mérésekkel egészítik ki. Az utóbbi évtizedben nagy léptékben megtörtént a hazai sókivirágzások ásványtani vizsgálata. Szendrei et al. (2006) szerint közel 180 helyszínt jártak végig, ennek során mintegy 40 ponton találtak talajfelszíni sókiválásokat. Az elvégzett nagyszámú ásványtani vizsgálatok alapján megállapítható, hogy ezeket döntően - gyakorlatilag egyetlen pontot kivéve - Na-tartalmú ásványok alkotják. Anion-összetételüket tekintve Na-karbonátok, Na-szulfátok és Na-klorid (kősó) lehetnek közöttük. A meghatározott fázisok elsősorban egy kationt tartalmaznak, a kettős sók nagyon ritkák. A leggyakoribb sóásványtársulások az alábbiak: gipsz-thénardit, thénardittrona, illetve gipsz-thénardit-trona.

Európában, a sztyepp zónában más (legalábbis tudományosan feldolgozott és publikált) előfordulásról nem tudunk. Döntően Na-karbonátokból álló sókivirágzások (termonátrit-trona és nátron-termonátrit vagy trona sóásványokkal) hazánkon kívül egyébként csak Indiából vannak publikálva (Datta et al., 2002). A hazai Na-karbonátos paragenezisek jellemző sóásványai Szakáll et al. (2006a) alapján: trona, termonátrit és nátron. Ezzel szemben a Na-szulfátosaké: thénardit és mirabilit. Minden lelőhelyen előfordulhat a gipsz és a kősó. Egy ponton ismertek Mg-tartalmú sóásványok, ezek: blödit, epsomit és hexahidrit. E munka során először mutattuk ki hazánkban a burkeitet és a nahkolitot. E két sóásvány sós talajokban, illetve száraz éghajlatú sóstavak szegélyi részein ismert a világban. Hazánkban is ilyen módon fordulnak elő.

A burkeit – Na₆(CO₃)(SO₄)₂, rombos – apaji és tatai felszíni sókivirágzásos talajmintákban jelent meg, mellette melanteritet és egy jarosit-szerkezetű fázist (feltehetően jarosit vagy hidrónium-jarosit) sikerült kimutatni. Xenomorf krisztallitjai néhány µm-es méretűek. Ennek a Na-karbonát-szulfátnak a képződését nagyban elősegíthette a szűkebb környezet szulfátos karaktere. A nahkolitot – NaHCO₃, monoklin – a Petőfiszállás melletti Péteri-tó partján lévő sókérgek egyik mintájában határoztuk meg XRPD vizsgálattal (81. ábra), melyet itt más Na-karbonátok kísérnek. Az EDS-felvételen a Na mellett kevés Ca volt észlelhető. Zömök prizmás kristályai 10-25 µm-es méretet érnek el (82. ábra).





81. ábra. A petőfiszállási nahkolit XRPD felvétele



82. ábra. Petőfiszállási nahkolitkristályok. SEM felvétel. Képszélesség 60 µm

3.4.4. Foszfátos üledékek

Egy víztartalmú réz-vanadát: volborthit Dédestapolcsányból (Szakáll & Sajó, 2003)

Az Upponyi-hegység paleozóos agyagpala-területén folyó uránkutatások során Elsholtz et al. (1974) másodlagos foszfátokat mutattak ki. Geokémiai vizsgálataik alapján megállapították, hogy a foszfor dúsulása bizonyos korrelációt mutat az uránnal. A foszfátos képződményekben az urán minimuma egy nagyságrenddel magasabbnak bizonyult a többi kőzethez viszonyítva. Bükki uránkutatásokból viszont azt tudjuk, hogy az urán és a vanádium gyakorisági maximuma hasonló koncentráció-tartományban helyezkedik el. Bár az upponyi-hegységi foszfátos üledékekben a vanádium mennyiségét sajnos nem mérték, nincs okunk kételkedni abban, hogy a foszfor és vanádium dúsulása itt is mutathat bizonyos fokú korrelációt. Ezt támasztja alá, hogy éppen a másodlagos foszfátokban gazdag Dédestapolcsány melletti Rágyincs-völgy agyagpala lejtőtörmelékeiben sikerült hazánkban először egy víztartalmú réz-vanadátot, a volborthitot kimutatnunk (Szakáll & Sajó, 2003).

A volborthit – $Cu_3V_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$, monoklin – citromsárga, sárgászöld, olivazöld vagy sötétzöld, porszerű vagy porózus halmazai, bekérgezései, gömbös vagy cseppköves aggregátumai az erősen mállott agyagpala repedéseiben fordulnak elő Al-foszfátokkal és Fe-

oxidokkal együtt (83. ábra). A SEM felvételek szerint jól kristályos típusai legtöbbször 10-40 µm-es pikkelyekből állnak, a legnagyobb lemezek elérik a 0,3-0,5 mm-t (84. ábra).



83. ábra. A dédestapolcsányi volborthit gömbös halmazai crandalliton. Fotó: Tóth L.



84. ábra. A dédestapolcsányi volborthit pikkelyes halmazai parányi tűk szövedékéből épülnek föl. SEM felvétel. Képszélesség 0,3 mm

Az XRPD felvételek alapján megállapítható, hogy vannak közöttük kevésbé és vannak jól kristályos kifejlődések. Utóbbiak döntően a sötétzöld, finom kristályos megjelenésűek között találhatók. A felvételek *d*-értékei jó egyezést mutatnak az ICDD 26-1119 kártya adataival, csak az intenzitásokban vannak némi különbségek. A felvételből számított rácsállandók: a = 10,604 Å; b = 5,879 Å; c = 7,202 Å; $\beta = 94,81^{\circ}$. A mikroszondás elemzés (4 mérés átlaga) az alábbi eredményt adta: CuO = 40,97; V₂O₅ = 35,14; P₂O₅ = 0,64; Al₂O₃ = 1,14; Cl = 0,41. (A víz mennyiségének mérésére a kevés anyagból nem volt lehetőség.) A kísérő ásványok mind másodlagos eredetűek, ezek: goethit, hematit, jarosit, Al-foszfátok (kingit, crandallit, wavellit, vashegyit), illetve rosszul kristályos szerkezetű vas-foszfátok (utóbbiak meghatározása ezért nehézségekbe ütközik). A volborthit genetikája a világ más részein is eléggé hasonló a dédestapolcsányihoz, legtöbbször foszfátokkal kísért üledékes urántelepek, uránindikációk oxidációs zónájában jelenik meg (Guillemin, 1956). Így ismert a hozzánk legközelebbi lelőhelyen, egy üledékes eredetű foszfátokkal kísért uránindikációban, egyetlen másik kárpáti lelőhelyén, a felvidéki Kociha feltárásaiban (Novák et al., 2003).

4. Összefoglalás

Dolgozatomban az utóbbi 10 évben a hazai ásványok vizsgálata során elért új tudományos eredményeimből válogattam. Alapvetően a két alapvizsgálat (XRPD, SEM-EDS-WDS) adatsoraival mutatom be az eddig Magyarországról ismeretlen, négy esetben pedig a tudományra is újnak bizonyult fázisokat. Az adatokat vázlatos földtani háttérrel, külföldi analógiák bemutatásával és a paragenezisek rövid bemutatásával egészítettem ki. A dolgozatban ilyen módon bemutatott új eredményeim az alábbiak.

Számos ritka arzenátot, foszfátot és szulfátot azonosítottunk a Likas-kői enargitos ércindikációban, ilyen a gartrellit (Menyhárt & Szakáll, 2010) és az arthurit (Szakáll et al., in prep). Az enargit oxidatív átalakulásából Kubovics (1958) még csupán réz-arzenátokról tesz említést. Ezek részletes ásványtani vizsgálata újabban arzenátok, foszfátok és szulfátok széles sorát eredményezte. Ennek alapján megállítható egy Pb-Fe-domináns és egy Cu-domináns arzenátos sorozat. A közel 20-féle arzenát a Kárpát-övezet egyik leggazdagabb ilyen jellegű lelőhelyévé teszi a likas-kői enargitos ércindikációt.

Eddig ismeretlen Pb-Sb-(As)-(Ag)-szulfosók együttesét (zinkenit, plagionit, veenit, sorbyit) mutattam ki a Meleg-hegyi antimon-indikációból (Szakáll et al., in prep). A meleg-hegyi antimon-indikáció elemegyüttesét ásványtani és geokémiai vizsgálatok alapján korábban Kubovics (1958) tisztázta. Mikroszondás vizsgálatainkkal számos Pb-Sb-(As)-(Ag) szulfosót rögzítettünk. A szulfosók kémiai összetételében határozott tendencia mutatkozik az Sb \rightarrow As helyettesítésben. Emellett ennél kisebb arányban Bi és Ag is megjelenik a szerkezetben. A paragenezis tanulmányozása alapján a szulfidos kiválások két ritmusban történtek, elsőként az antimonit kiválását rögzíthetjük, míg második ritmusban történt a fenti szulfosók kiválása. Végeredményben a Kubovics (1958) által kimutatott egyes elemekhez ásványos fázisokat tudtunk hozzárendelni.

Hinsdalitot és hinsdalit-alunit elegykristályokat mutattam ki a Meleg-hegy polimetallikus ércindikációjából (Szakáll et al., 2007). A kristályok kémiai zonalitásával igazoltam, hogy a területen egyes APS-ásványok nemcsak hidrotermás eredetűek, miként Bajnóczi et al. (2002) rögzítette, hanem szupergén folyamatok termékei is lehetnek (Dill et al., 2001). Mikroszondás elemzések alapján mennyiségileg jellemezni tudtam a Pb \rightarrow K, illetve P \rightarrow S helyettesítési folyamatokat.

Hazánkban első molibdátként wulfenitet jelenlétét rögzítettem a Pátka, szűzvári ércesedésből (Szakáll et al., in press). A szűzvári ércesedés másodlagos ásványait Kiss (1954) ismertette részleteiben, de nem tett említést még az elvégzett nyomelemvizsgálatok alapján sem a Mo dúsulásáról az oxidációs zónában. A wulfenit a kovásodott telérekben főként piromorfittal együtt ismert. Megjelenése közvetlen bizonyíték a velencei-hegységi gránit Mo-tartalmának mobilizációjára. Kémiai elemzésével igazoltam a terület ércesedésének másodlagos foszfátjaira is annyira jellemző Pb \rightarrow Ca helyettesítést.

A Nagybörzsöny melletti Rózsa-hegyi ércesedés hidrotermás eredetű, Bi-Pb-Ag-As-(Au-Ag-Te-Se) elemekkel reprezentált szakaszának ásványegyüttesében kimutattam egy Bi-szulfidszelenidet, az ikunolitot (Szakáll et al., 2012a) és egy Pb-Bi-szulfosót, a cannizzaritot (Szakáll et al., in prep). Jellemeztem kémiai karakterüket, helyettesítési jellegzetességeiket. Az ikunolitnál megállapítottam a rendszeres Pb \rightarrow Bi és S \rightarrow Se helyettesítést. Ezen belül megkülönböztettem egy Se-gazdag és egy Se-szegény változatot. A magas Se-tartalmú típus jelenléte jelzi az ikunolit - laitakarit közötti átmenetet. A cannizzarit Se-szegény, így egyértelműen elhatárolható szoros szerkezeti rokonaitól a wittittől és weibullittól (Borodaev et al., 2000).

Első alkalommal határoztam meg nagybörzsönyi Bi-szulfidok és bizmut mállásából származtatható Bi-szulfátot, a cannonitot (Szakáll et al., 2010) és egy Bi-Cu-tartalmú arzenátot, a mixitet (Szakáll et al., in prep). Ugyaninnen kimutattunk egy ritka, víztartalmú Pb-Zn-Fe-arzenátot, a tsumcoritot. A Bi-szulfidok és a bizmut a rózsa-hegyi Bi-Pb-Ag-As-(Au-Ag-Te-Se)

elemekkel reprezentált ércesedési szakasz jellemző ásványai, melyek mállástermékei korábban nem voltak kellőképpen vizsgálva. A cannonitnak világviszonylatban is ritka, változatos kifejlődéseit rögzítettük, de kémiailag nagy homogenitású. Ezzel szemben a rózsa-hegyi mixit kémiai szempontból nagy változatosságot mutat. Nemcsak az As-, Cu- mennyiségében, de a Fe és különösen a Pb szempontjából.

Először mutattam ki volframátot, a stolzitot a nagybörzsönyi ércesedésből (Szakáll et al., in prep). Ércgenetikai jelentőségű, hiszen a volfrám az ércesedés magas hőmérsékletű hidrotermás szakaszainak jelenlétét igazoló kémiai elemekhez tartozik (Nagy, 1971). Ezen folyamat során képződött ferberit és hübnerit mállásából jött létre az általam kimutatott Pb-volframát. Vizsgálataim azt is bizonyították, hogy a volfrám az oxidációs viszonyok között elsősorban a vas-oxid-hidroxidokhoz kötődik, feltehetően adszorptív módon. Önálló ásványos fázisként csak ritkaságként észlelhető.

Tudományra új ásványként írtunk le a recski Lahóca ércesedéséből egy Cu-Mn-arzenátot, a klajitot (Szakáll et al., 2011). Az arzenátok ritka, kis mennyiségben képződő, de karakterisztikus ásványai a Lahóca szulfidjaiból (luzonit, enargit, tennantit) képződött oxidációs termékeknek. Közöttük a legérdekesebb klajit a lindackerit rokonságába tartozik. Feltehetően enargti-luzonit és Mn-tartalmú tennantit mállásának eredménye.

Réz-kloridokat (atacamit és eriokalkit) határoztam meg a recski mélyszint jelenkori hidrotermáinak képződményeiből (Szakáll et al., in press). Bár Kiss & Jánosi (1993) korábban említett kloridokat, közöttük réz-kloridokat ilyen képződményekből, de említésüket nem támasztották alá adatokkal. A réz-kloridok jelenléte egyenes következménye a kloridokban gazdag hidrotermáknak és az ércesedés réz-domináns jellegének.

Először mutattam ki a türkiz rokonságába tartozó fázisokat a parádfürdői Orczy-táró és Etelka-külfejtés ércesedéséből (Szakáll et al., 2012b). Másodlagos foszfátok jelenléte a parádfürdői ércesedésekben Koch (1966) óta jól ismert. Amíg azonban korábban főként Alfoszfátokról történik említés, addig ezek a türkiz-rokon fázisok változatos kationegyüttesüknél fogva tarhatók érdekesnek. Ezeket a mikroszondás vizsgálatok alapján planerit-aheylit-faustit elegykristályokként határoztam meg. Az "A" pozíció betöltetlensége, és a "B" pozíció Aldominanciája miatt a fázis planeritnek tartható (Foord & Taggart, 1998).

Számos eddig ismeretlen arzenátot, közöttük víztartalmú kalcium-réz-antimon-arzenátkloridot, a richelsdorfitot és víztartalmú réz-alumínium-arzenát-szulfátot, a kalkofillitet határoztam meg a parádfürdői Fehér-kő ércindikációjából (Szakáll et al, in prep). Korábban jól ismert volt, hogy az ércesedés uralkodó szulfidjai a fakóércek, melyek éppen itt határozottan Asdomináns jellegűek (Dobosi & Nagy, 2000). Ezek felszín közeli mállásának termékei a kimutatott arzenátok, melyek jól tükrözik az elsődleges szulfidok kationösszetételét. A kémiai elemzések alapján a parádfürdői richelsdorfit adatsora jól egyezik az irodalmi adatokkal, ezzel szemben a kalkofillit erősen As-gazdag.

A nyírjes-bérci bizmut-telluridos indikációból új fázisokként kimutattam a kawazulitot és a montanitot (Szakáll et al., in prep). Az elsőként Kiss (1960) által leírt Bi-Te ásványegyüttesből vizsgálataink szerint a tetradimit jelen van, de a másodlagos telluritot nem tudtuk igazolni. A tetradimitet kísérő kawazulitban a mikroszondás elemzés kevés Pb \rightarrow Bi helyettesítést és jelentősebb Sb \rightarrow Bi helyettesítést igazolt. Az anionpozícióban a Se aránya az elméleti összetételhez képest kisebb, ezzel szemben a S és különösen a Te részesedése nagyobb. Ez az adat is jelzi a más szerzők által korábban (v.ö. Cook et al., 2007) megállapított tényt, minthogy a kawazulit és tetradimit között az S \rightarrow Se helyettesítéssel korlátlan szilárd oldatsor lehetséges. A telluridokból képződött oxidációs termék bár némi kémiai inhomogenitást mutat a Bi-Te tekintetében, egyértelműen a rosszul kristályos természetű montanittal azonosítható.

A mátraszentimrei ércesedés vágataiban ma is képződő szulfátos paragenezisben két víztartalmú cink-szulfát, a bianchit és a gunningit jelenlétét igazoltam (Szakáll & Kristály, 2011). Az ércesedés ásványos összetételét alapul véve (Nagy & Barbácsi, 1966), minthogy az

egyik uralkodó szulfid a szfalerit, nem meglepő az oxidációs folyamatokkal létrejött cinkszulfátok jelenléte. Kémiai vizsgálatokkal megállapítottam, hogy ezekben kis mennyiségben kadmium, réz és vas jelenik meg.

A diósgyőri (Bagoly-hegy) ércindikáció másodlagos kiválásai között foszfátokat, szulfátfoszfátokat és szulfátokat ismertem föl, köztük a hazánkból eddig ismeretlen corkitot és foszfoszideritet (Szakáll et al., 2012c). A hintett módon megjelenő szulfidok felszín közeli mállásával az erősen összetöredezett zónákban jöttek létre a másodlagos szulfátok, szulfátfoszfátok és foszfátok. A szulfátok képződése jarosittal indult. Ezt követte az ólom- és foszfáttartalmú jarosit, majd esetenként a plumbojarosit képződése. A szulfidok mállása eredményezte kezdeti savas környezet neutrálissá, végül lúgossá válásával, ezzel egy időben az oldatok foszfáttartalmának növekedésével kezdődött a szulfát-foszfátok, végül a foszfátok kiválása. Ennek sorrendje megfigyelésem szerint a következő: ólom-vas-foszfát-szulfát (corkit), ólom-alumínium- és vas-foszfátok (plumbogummit, foszfosziderit, strengit?). Végül az erőteljesen kilúgozódott, vas-oxidokban gazdag zónákban egy vas-alumínium-foszfát, a kakoxén jelenik meg.

A mátrai és visegrádi-hegységi andezit hólyagüregeiből két ritka, eddig hazánkból ismeretlen zeolitot mutattunk ki, a cowlesitet (Szakáll et al., 2006) és tschernichitet (Fehér et al., in prep). A cowlesit kémiai szempontból megegyezik az eddig ismert lelőhelyek anyagával, alátámasztva azt az állítást, hogy kémiailag kis változékonyságot mutat (Vezzalini et al., 1992). A tschernichitnek néhány lelőhelyét ismerjük a világban, de azok nem andezitben jelennek meg. Kémiai szempontból nem mutat különbséget az irodalmi adatokkal, kivéve a kevesebb víztartalmat, mely igazolhat egy másik tschernichit-változatot, melyről Boggs et al. (1993) már említést tett.

Egy tudományra új zeolitot, a kabazit sor szilikátvázon kívül Mg-domináns tagját írtuk le a bazsi Kalapos-tető bazaltjának hólyagüregeiből (Montagna et al., 2010). A zeolitok nevezéktanában nagy fontosságú a szilikátvázon kívül elhelyezkedő kationok mennyiségi aránya (Coombs et al., 1997). A kabazit-Mg esetében ebben a pozícióban a Mg a domináns kation, éppen ezért lehetett anyagunkat új ásványként benyújtani és elfogadtatni. Képződésében nagy szerepe lehetett a szűkebb környezet hidrotermás oldatainak magas Mg-tartalmában. Ezt bizonyíthatja az, hogy a kabazit-Mg kristályai magas Mg-tartalmú szmektitekkel bélelt hólyagüregekben helyezkednek el.

A Csódi-hegyi dácitban lévő lizarditos xenolitok szegélyén többféle gránát és hidrogránát mellett kimutattuk és részletesen jellemeztük a katoitot, a hidrogrosszulár sor ideálisan (SiO₄)mentes tagját (Ferro et al., 2003). Magmás kőzetek szilikátos xenolitjainak jellegzetes ásványai a hidrogránátok. A Csódi-hegyen mind kémiai, mind szerkezeti szempontból többféle típusa megjelenik. Közülük behatóan a legritkábbal, a katoittal foglalkoztunk, ennek keretében mikroszondás elemzés, egykristály szerkezetvizsgálat készült az anyagról. A tanulmány egyúttal a hidrogránátok nevezéktanának problematikáját is bemutatja a vizsgálati eredmények és korábbi tanulmányok tükrében (v.ö. Passaglia & Rinaldi, 1984).

A szarvaskői ofiolit-komplexum savanyú differenciátumában, a plagiogránit repedéseiben először mutattunk ki önálló, Y-tartalmú ásványt, a kamphaugit-(Y)-t (Fehér et al., 2003). Az ofiolitos komplexumban korábbi munkák a könnyű RFF-elemek és Y dúsulását már igazolták (Péntek, 2004). Ezeket mikroszondás elemzésekkel elsősorban a kőzetalkotó apatitokban észlelték. Ásványalkotó mennyiségben emellett megjelennek az allanit-(Ce)-ben, és kimutathatók egyes esetekben az epidotban is. A kamphaugit-(Y) a kőzetalkotók hidrotermás mállásából fölszabadult komponensekből képződött, kristályosodott ki a plagiogránit repedéseiben.

Egy új RFF paragenezis tagjaiként joaquinit-(Ce) és ancilit-(Ce) jelenlétét rögzítettem a hosszúhetényi fonolitból (Szakáll et al., in prep). Viczián (1970) igazolta először, hogy a mecseki fonolitokban a könnyű RFF-elemek (közöttük elsősorban a Ce, La és Nd), illetve az Y

dúsulást mutatnak. Későbbi mikroszondás elemzésekkel Nagy (2003) britolit-(Ce), bastnäsit-(Ce) és nakareniobszit-(Ce) jelenlétét bizonyította. A joaquinit-(Ce) és ancilit-(Ce) kései RFFásványok, melyek a fonolit üregeiben jelennek meg, minden bizonnyal az elsődleges RFFtartalmú kőzetalkotók (pl. eudialit) hidrotermás mállása által keletkeztek. Figyelemre méltó, hogy a joaquinit-(Ce)-vel szorosan összenőve, egy azzal kémiailag rokon, de bizonyos komponensekben attól jelentősen különböző, nem kizárt, hogy egy eddig teljesen ismeretlen fázist azonosítottunk.

Újabb kloridokat mutattam ki a rudabányai ércesedés oxidációs zónájából, egy réz-kloridot, a claringbullitot és egy réz-klorid-szulfátot, a connellitet (Szakáll et al., in press). A kloridok ritka, de jellemző komponensei a rudabányai ércesedésnek. Korábban számos Ag-klorid (klórargirit, brómargirit, jódargirit) került meghatározásra (Szakáll & Kovács, 1995). A réz-kloridok közül a korábban ismert paratacamit a limonitban, míg az újabban kimutatott connellit és claringbullit, miként a világban máshol is, kupritokban jelenik meg.

Világritkaságnak számító Ag-Hg-szulfohalogenides paragenezist igazoltam a rudabányai ércesedés kovásodott limonitjából, melyet a perroudit, capgaronnit és iltisit reprezentál (Szakáll, 2001; Szakáll et al., in prep). Miként a típuslelőhelyeken (Cap-Garonne és Broken Hill) (Sarp et al., 1987; Mason et al., 1992), Rudabányán is minden bizonnyal Ag-tartalmú tennantit és cinnabarit mállása, illetve kloridokban gazdag oldatok szolgáltatták a kémiai komponenseket. A paragenezis, miként az Ag-halogenidek esetében, egy erősen kovásodott limonitban jött létre.

Először mutattam ki nitrátásványt, egy víztartalmú réz-nitrát, a gerhardtit képében a rudabányai érctelepből (Szakáll et al., in prep). Egy réz-nitrát megjelenése az egyes feltárásokban relatíve gyakori halogenidekkel együtt alátámasztja azt az állítást, hogy az érctelep hosszú ideig volt felszínen, ráadásul az oligocén-miocén időszakban az érces képződmények hosszú, arid éghajlatú periódusok hatásának voltak kitéve (v.ö. Gołębiowska et al., 2010). Az ilyen éghajlat pedig, miként más lelőhelyeken is, kedvez a halogenidek és nitrátok képződésének.

Először mutattunk ki kromát-aniont tartalmazó ásványokat hazánkból, egy hidratált Pb-Cukromát-arzenátot, a fornacitot és egy hidratált Pb-Cu-kromát-foszfátot, a vauquelinitet a szabadbattyáni érctelepből (Szakáll & Molnár, 2003). A kromáttartalmú ásványok elég egzotikusak az érctelepek oxidációs zónájában, létrejöttükhöz Cr-tartalmú oldatok szükségesek. Ez a lelet fölhívja a figyelmet arra, hogy a szabadbattyáni ércesedés tágabb körzetében lennie kell valamilyen Cr-tartalmú (minden bizonnyal kromitot tartalmazó) képződménynek. Az elemösszetétel, beleértve az elemhelyettesítőket (pl. Nb) azt jelzi, hogy a szabadbattyáni ércesedés kémiai elemei sokféle forrásból táplálkoztak, az érctelep földtani szempontból változatos környezetben helyezkedik el.

A balatonfüredi polimetallikus ércindikációból egy ritka, hidratált réz-cink-arzenátantimonátot, a sabelliitet mutattam ki (Szakáll et al., in prep). Az ércindikáció ásványtani jellemzését először Papp & Mándy (1955) végezte el. Bár a másodlagos ásványegyüttesben a malachit és azurit uralkodnak, ritkán a sabelliit is megjelenik, minthogy kémiai komponensei az elsődleges szulfidokból a képződéséhez rendelkezésre álltak.

Egy tudományra új víztartalmú Ca-Al-karbonátot, a kochsándoritot írtuk le a mányi eocén széntelepből (Sajó & Szakáll, 2007). A tatabányai széntelepekben található Ca-Al-tartalmú karbonátokkal, melyek a huszárok zsinórjához hasonlóan helyezkednek el először Vadász (1941) foglalkozott és ezek fő komponenseként az alumohidrokalcitot határozta meg. Részletes XRPD vizsgálatainkkal tisztáztuk a mányi huszárzsinórok ásványos összetételét és eközben találtunk rá egy addig ismeretlen fázisra. A dundasit rokonságába tartozó kochsándorit a szén üregeiben, repedéseiben jelenik meg, és létrejöttéhez nagymértékben hozzájárulhatott a mányi telep földtani környezete. Hiszen a széntelep feküjében triász mészkő helyezkedik el. A szűkebb környezetben pedig bauxittelepeket ismerünk. A szénképződés során tehát minden komponens

adva volt a különböző hidratált Ca-Al-karbonátok (alumohidrokalcit, paraalumohidrokalcit és kochsándorit) létrejöttéhez.

Egy tudományra új víztartalmú ammónium-szulfátot, az ammóniomagneziovoltaitot találtuk meg és írtuk le a Pécs-vasasi széntelep külfejtéséből (Szakáll et al., 2012d). A pécs-vasasi külfejtés meddőhányóján lassú égéssel sokféle szulfát és más ásványok képződése zajlik napjainkban (de a felszínre kibukkanó széntelepek szulfátos kivirágzásairól, szulfátos vizeiről már a XVIII. századtól vannak információink). A szulfidok, elsősorban a pirit és markazit mállásából felszabaduló kén, a kőzetalkotók kationjai, illetve a szerves anyag ammóniája kölcsönhatásából létrejövő szulfátok változatos kation-összetételűek és változatos hidratációs állapotúak. Közöttük sikerült találni egy olyan voltaittal azonos szerkezetű fázist, melyben a K-t gyakorlatilag teljesen ammónia, a vas egy részét pedig Mg helyettesíti. Az új ásványt a benyújtás után az IMA illetékes bizottsága nagy többséggel megszavazta.

Világviszonylatban ritkaságként eddig 13 ammónium-tartalmú szulfát jelenlétét rögzítettük a Pécs-vasasi széntelep külfejtéséből (Szakáll & Kristály, 2008; Szakáll et al., in prep). A külfejtésben és a meddőhányón évek óta nagy változatosságban képződnek ammónium-tartalmú szulfátok. Létrejöttükben a lassan égő meddőhányó kőzetalkotói, a széntelep vas-szulfidjai és a szerves anyagok ammóniája vesz részt. Bár közülük számosat először barlangi környezetből írtak le (Martini, 1983), az újabb publikációk szerint szénbánya meddőhányók égésénél is sokszor jelen vannak (v.ö. Parafiniuk & Kruszewski, 2009; Shimobayashi et al., 2011). Vizsgálatainkkal szinte minden eddigi, hasonló környezetből említett ammónium-szulfátot igazoltunk.

Két ritka víztartalmú fluoroszulfátot, a khademitet és wilcoxitot azonosítottam a felsőpetényi nemesagyagbányából (Szakáll et al., in prep). Az agyagbányát kísérő triász mészkőben a szűkebb térségben számos helyen ismerünk fluoritot (Jugovics, 1912). A fluor tehát jellemző, bár kis mennyiségben megjelenő eleme az itteni hidrotermáknak. A jelenkori képződésű fluoroszulfátok azt bizonyítják, hogy a fluor a ma is mozgó oldatokban jelen van. Ugyanakkor a fluoroszulfátokat tartalmazó kiválások uralkodó fázisa a területen jól ismert gipsz.

A hazai édesvízi evaporitok (sziksós kivirágzások) ásványos összetételének monografikusa feldolgozása közben két, hazánkból eddig ismeretlen ásványt, egy nátrium-karbonát-szulfátot, a burkeitet és egy nátrium-hidrogén-karbonátot, a nahkolit mutattuk ki (Szakáll et al. 2006). Az utóbbi évtizedben nagy léptékben megtörtént a hazai sókivirágzások ásványtani vizsgálata. Ennek keretében közel 180 helyszínt jártak végig és mintegy 40 ponton találtak talajfelszíni sókiválásokat (Szendrei et al., 2006). Az elvégzett ásványtani vizsgálatok alapján megállapítható, hogy ezeket döntően Na-tartalmú vegyületek alkotják. Anion-összetételüket tekintve karbonátok, szulfátok és kloridok (kősó) lehetnek közöttük.

Hazánk első vanadátját, egy víztartalmú réz-vanadát, a volborthit előfordulását igazoltuk a dédestapolcsányi foszfátos üledékekből (Szakáll & Sajó, 2003). A vanádium dúsulása üledékes eredetű uránércesedésekben gyakori jelenség. Hazánkban a bükki uránkutatásoknál figyeltek föl az urán és a vanádium egyidejű dúsulására. Az Upponyi-hegység paleozóos agyagpala-területén folyó uránkutatások során Elsholtz et al. (1974) másodlagos foszfátokat mutattak ki. Ezekhez a foszfátokhoz is kapcsolódik némi urán-dúsulás. Ebben a környezetben jelenik meg ritkán az általunk azonosított volborthit.

5. Köszönetnyilvánítás

Magyarország és a Kárpátok ásványaival történő ismeretségem a debreceni Kossuth Lajos Tudományegyetemen kezdődött a könyvtárban, a gyűjteményben és persze az egyetemen kívüli szabadidőmben a terepen. Ehhez a munkához hasznos útmutatásokat kaptam Székyné Fux Vilma professzornőtől és Kulcsár László egyetemi docenstől. A miskolci Herman Ottó Múzeumba kerülve Szabadfalvi József megyei múzeumigazgatóm roppant nagyvonalú volt, hiszen megengedte, hogy Borsod-Abaúj-Zemplén megyénél kissé nagyobb területtel foglalkozzak. A szakmai fejlődéshez alapvetően az akkoriban Kiss János professzor vezette budapesti ELTE Ásványtani Tanszéke közössége nyújtott stabil hátteret. Szoros munkakapcsolatom azóta is tart az akkor többnyire még pályakezdő, kiváló szakemberekkel: Dódony István, Gatter István, Molnár Ferenc, Papp Gábor, Weiszburg Tamás. Nagy előrelépést jelentett tudományos munkámban a múzeumi ásványtár bővülő csapata, élén Fehér Bélával és Jánosi Melindával. Más kutatóhelyek kutatói közül ki kell emelnem Sajó Istvánt (MTA Központi Kémiai Kutatóintézet) és Földvári Máriát (Magyar Állami Földtani Intézet), akikkel mintegy 25 esztendeje folyamatos munkakapcsolatban vagyok.

Tudományos pályafutásom egyetemi periódusát meghatározta a Műszaki Földtudományi Kar egykori vezetése Bőhm József dékánnal az élen, akik nagy szerepet játszottak abban, hogy az Ásvány- és Kőzettani Tanszéken az utóbbi 10 évben nagyszabású laborfejlesztések indultak. Ennek eredményeként elmondhatjuk, hogy napjainkra műszerekkel az egyik legjobban felszerelt tanszék lettünk a földtudományok területén az országban. A műszerek azonban nem sokat érnek kreatív kutatók nélkül. A tanszéken az utóbbi 10 évben lezajlott generációváltásnak köszönhetően fiatal kutatók dolgoznak. Közvetlen kollégáim közül szükséges kiemelnem Kristály Ferencet, Mádai Ferencet, Zajzon Norbertet és a múzeum alkalmazásában álló, de az egyetemi kutatómunkába is integrálódott Fehér Bélát, akik nélkül nem lehetett volna előre lépni a nagyszámban beérkező minták vizsgálatában. Végül meg kell említenem a Földessy János professzor vezette Földtan-Teleptani Tanszék kollektíváját, akikkel a kezdetektől korrekt munkakapcsolatban vagyok. Földessy János ipari kapcsolatainak köszönhető, hogy az időközben intézetté szerveződött közösség nyugodt anyagi és szakmai körülmények között tudta végezni kutatómunkáját.

A tudományos hátteret biztosító intézmények és személyek után megköszönöm az amatőr mineralógusok, az ásványgyűjtők közösségének fáradhatatlan munkáját, amivel minták tömegét bocsátották rendelkezésemre. Közülük a dolgozat témái szempontjából ki kell emelnem Bódy Bencét, Gyombola Gábort, Horváth Istvánt, Horváth Tibort, Klaj Sándort, Koller Gábort, Körmendy Reginát, Ott Csabát, Papp Csabát, Tavas Lászlót és Tóth Lászlót.

Végül köszönöm Családom: néhai édesapám és édesanyám, feleségem és két lányom megértését, amiért a terepi utak, mikroszkópok és más műszerek mellett eltöltött időkben nem velük lehettem.

6. Hivatkozott irodalom

- Anthony, J.W., Bideaux, R.A., Bladh, K.W. & Nichols, M.C. (1990): Handbook of mineralogy. Vol. I: Elements, sulfides, sulfosalts. Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona.
- Anthony, J.W., Bideaux, R.A., Bladh, K.W. & Nichols, M.C. (1995): Handbook of mineralogy. Vol. II: Silica, silicates. Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona.
- Anthony, J.W., Bideaux, R.A., Bladh, K.W. & Nichols, M.C. (1997): Handbook of mineralogy. Vol. III: Halides, hydroxides, oxides. Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona.
- Anthony, J.W., Bideaux, R.A., Bladh, K.W. & Nichols, M.C. (2000): Handbook of mineralogy. Vol. IV: Arsenates, phosphates, vanadates. Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona.
- B. Árgyelán G. & Császár G. (1998): Törmelékes krómspinellek a gerecsei jura képződményekben. Földt. Közl., 128, 321–360.
- Bajnóczi, B., Molnár, F., Maeda, K., Nagy, G. & Vennemann, T. (2002): Mineralogy and genesis of primary alunites from epithermal systems of Hungary. Acta Geol. Hung., 45, 101–118.

- Bariand, P., Berthelon, J.P., Cesbron, F. & Sadrzadeh, M. (1973): Un nouveanu sulfate hydraté d' aluminium: la khademite de Saghand (Iran). C.R.Acad. Sci. Paris, ser.D, 277, 1585– 1588.
- Beudant, F.S. (1822): Voyage minéralogique et geologique en Hongrie pendant l'année 1881. I-III. Paris.
- Bevins, R.E., Alderton, D.H.M. & Horák, J.M. (1988): Lead-antimony mineralization at Bwlch Mine, Deganwy, Wales. Mineral. Mag., 52, 391–394.
- Boggs, R.C., Howard, D.G., Smith, J.V. & Klein, G.L. (1993): Tschernichite, a
- new zeolite from Goble, Columbia County, Oregon. Am. Mineral., 78, 822-826.
- Borodaev, Y.S., Garavelli, A., Garbano, C., Grillo, S.M., Mozgova, N.N., Organova, N.I., Trubkin, N.V. & Vurro, F. (2000): Rare sulfosalts from Vulcano, Aeolian Islands, Italy. Can. Mineral., 38, 23–34.
- Cesbron, F.P. & Bayliss, P. (1988): Mineralogical nomenclature: khademite. Mineral. Mag., 52, 133–134.
- Chovan, M., Arvensis, J. & Ragan, M. (1992): Strieborná mineralizácia na Sb ložisku Dúbrava. Zbor. "Stříbrné minerální asociácie v Československu", Donovaly, 43-50.
- Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Wagner, T. & Stanley, C. (2007): Minerals of the system Bi-Te-Se-S related to the tetradymite archetype: review of classification and compositional variation. Can. Mineral., 45, 665–708.
- Coombs, D.S., Alberti, A., Armbruster, T., Artioli,G., Colella, C., Galli, E., Grice, J.D., Liebau, F., Mandarino, J.A., Minato, H., Nickel, E.H., Passaglia, E., Peacor, D.R., Quartieri, S., Rinaldi, R., Ross, M., Sheppard, R.A., Tillmanns, E. & Vezzalini, G. (1998): Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Mineral and Mineral Names. Mineral. Mag., 62, 533–571.
- Datta, S., Thibault, Y., Fyfe, W.S., Powell, M.A., Hart, B.R., Martin, R.R. & Tripthy, S. (2002): Occurrence of trona in alkaline soils of the Indo-Gangetic Plains of Uttar Pradesh (U.P.), India. Episodes, 25, 236–239.
- Davis, R.J. & Hey, M.H. (1964): Arthurite, a new copper-iron arsenate from Cornwall. Mineral. Mag., 33, 937-941.
- Dill, D.H. (2001): The geology of aluminium phosphates and sulphates of the alunite group minerals: a reviews. Earth-Science Reviews, 53, 35–93.
- Dobosi G. & Nagy B. (2000): Compositional variation of fahlore minerals in the hydrothermal ore deposits of Hungary. MÁFI Évi Jel. 1994–1995/II.-ről, 231–273.
- Dódony I. & Gatter I. (1987): A közép-mátrai ércesedések és indikációk ásványtani-teleptanigenetikai értékelés. Kutatási jelentés, Kézirat, ELTE Ásványtani Tanszék.
- Dutrizac, J.E. & Chen, T.T. (2010): The behaviour of phosphate during jarosite precipitation. Hydrometallurgy, 120(1-4), 55–65.
- Elsholtz L., Selmecziné Antal P. & Selmeczi B. (1974): Kingit előfordulás Magyarországon. Földt. Közl., 104, 328–335.
- Erdélyi J., Koblencz V. & Nemesné Varga S. (1961): A hidrocsillámok új szerkezeti szabályai. Hidroantigorit, új szerpentin-ásvány és metakolloid brucit a dunabogdányi Csódi-hegyről. MÁFI Évi Jel. 1957–58-ról, 317–343.
- Fehér, B., Szakáll, S. & Nagy, G. (2003): Kamphaugite-(Y) a rare hydrous Ca-Y-carbonate mineral from Szarvaskő, Bükk Mts., Hungary. Acta Mineral.-Petrogr., Abstr. Ser. 1, 30.
- Fehér B., Szakáll, S. & Koller, G. (in prep): Tschernichite, a rare zeolite mineral from Markaz, Hungary. The first occurrence in andesite.
- Fejer, E.E., Clark, A.M., Couper, A.G. & Elliott, C.J. (1977): Claringbullite, a new hydrated copper chloride. Mineral. Mag., 41, 433–436.

- Ferro, O., Galli, E., Papp, G., Quartieri, S., Szakáll, S. & Vezzalini, G. (2003): A new occurrence of katoite and re-examination of the hydrogrossular group. Eur. J. Mineral., 15, Foord, E.E. & Taggart, J.E. (1998): A reexamination of the turquoise group: the mineral aheylite, planerite (redefined), turquoise and coeruleolactite. Mineral. Mag., 62, 93–110.
- Gołębiowska, B., Pieczka, A., Rzepa, G., Matyszkiewicz, J., Krajewski, M. (2010): Iodargyrite from Zalas (Cracow area, Poland) as an indicator of Oligocene–Miocene aridity in Central Europe. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 296, 130–137.
- Gombocz, E. (1945): Diaria Itinerum Pauli Kitaibelii 1. Mitteilungen der Ungarischen Naturwissenschaftlichen Museums. Budapest.
- Guillemin, C. (1956): Contribution a la Minéralogie des Arsénates Phosphates et Vanadates de Cuivre. Bull. Soc. Franc. Minéral. Cristallogr., 79, 219–275.
- Guillemin, C., Prouvost, J. (1951): Etude de la serie: fornacite-vauquelinite. Bull. Soc. Franc. Minéral. Cristallogr., 74, 432–438.
- Hybler, J., Ondruš, P., Císařová, I., Petříček, V. & Veselovský, F. (2003): Crystal structure of lindackerite, (Cu, Co, Ni)Cu₄(AsO₄)₂(AsO₃OH)₂ • 9H₂O, from Jáchymov, Czech Republic. Eur. J. Mineral., 15, 1035–1042.
- Ilinca, G. (2010): Classic skarn localities of Romania: contact metamorphism and mineralization related to Late Cretaceous magmatism. Acta Mineral.- Petrogr., Field Guide Series, Vol. 23., 50p.
- Jambor, J.L. (1967): New lead sulfantimonides from Madoc, Ontario, Part I. Can. Mineral. 9, 7–24.
- Jambor, J.L., Laflamme, J.H.G. & Walker, D.A. (1982): A re-examination of the Madoc sulfosalts. Mineral. Record, 13, 93–100.
- Jantsky B. (1952): A Velencei-hegység hidrotermális ércesedése. MTA Műszaki Tud. Oszt. Közlem., 5(3), 69–83.
- Jantsky (1960-1962): Szabadbattyáni metaszomatikus ércesedés újabb vizsgálata. Kézirat. MGSz Adattár.
- Jugovics L. (1912): Ásványtani közlemények. [Rókahegyi barit és csővári fluorit]. Ann. Mus. Nat. Hung., 10, 593–598.
- Kato, A. (1959): Ikunolite, a new bismuth mineral from the Ikuno mine, Japan. Mineral. J., 2, 397–407.
- Kiss J. (1951): Szabadbattyáni Szárhegy földtani és ércgenetikai adatai. Földt. Közl., 81, 264–274.
- Kiss J. (1954): A Velencei hegység É-i peremének hidrotermális ércesedése. MÁFI Évi Jelentése 1953-ról, 111–139.
- Kiss, J. (1960): A new ore occurrence in the environment of Nagygalya-Nagylipót-Aranybányafolyás (Mátra Mountains, NE-Hungary). Ann. Univ. Sci. Bp. Eötvös Nom., Sect. Geol., 3, 55–81.
- Kiss, J. & Jánosi, M. (1993): Mg-minerals of recent hydrothermal formations of the Cuporphyric mineralization at Recsk, Hungary. Acta Mineral.-Petrogr., 34, 7–19.
- Kisvarsányi G. (1954): Parádfürdő környéki ércesedés. Földt. Közl., 84, 191–200.
- Koch S. (1966): Magyarország ásványai. Budapest: Akadémiai Kiadó. 419p.
- Koch S. (1985): Magyarország ásványai. 2., átdolgozott kiadás (szerk.: Mezősi J.). Budapest: Akadémiai Kiadó. 562p.
- Kónya P. (2009): Ásványtani és paragenetikai vizsgálatok a Bakony-Balatonfelvidék bazaltjainak üregkitöltő ásványain és üledékes kőzetzárványain. PhD értekezés. Miskolci Egyetem. 303p.
- Kubovics I. (1958): A sukorói Meleg-hegy hidrotermális ércesedése. Földt. Közl., 88, 299-314.

- Martini, J.E.J. (1983): Lonecreekite, sabieite, and clairite, new secondary ammonium ferric-iron sulphates from Lone Creek Fall Cave, near Sabie, Eastern Transvaal. Ann. Geol. Surv. S. Africa, 17, 29–34.
- Mauritz B. (1933): A balatonvidéki bazaltok zeolitásványai. Mat. Termtud. Értes., 50, 636-648.
- Mauritz B. (1937): A halápi és gulácsi bazalt hólyagüregeiben keletkezett ásványok. Math. Termtud. Értes., 55, 924–937.
- Mauritz, B. (1955): Recent observations dealing with the zeolite minerals of the basalt rocks in the Highlans of the Lake Balaton. Acta Mineral.-Petrogr., 8, 37–40.
- Mason, B., Mumme, W.G. & Sarp, H. (1992): Capgaronnite, HgS·Ag(Cl,Br,I), a new sulfidehalide mineral from Var, France. Am. Mineral., 77, 197–200.
- Menyhárt, A. & Szakáll, S. (2010): Gartrellite and other arsenates from Likas-kő, Velence Hills (Hungary). Acta Mineral-Petrogr., Szeged, Abstr. Ser. 6., 134.
- Montagna, G., Bigi, S., Kónya, P., Szakáll, S. & Vezzalini, G. (2010): Chabazite-Mg: a new natural zeolite of the chabazite series. Am. Mineral., 95, 939–945.
- Mozgova, N.N., Moëlo, Y., Borodaev, Yu.S., Nenashea, S.N. & Efimov, A.V. (1992): Wittite with Se-rich cosalite and bismuthinite from Nevskoe tin deposit (Magadan district, Russia). Mineral. Petrol., 46, 137–153.
- Mumme, W.G. (1980): Seleniferous lead-bismuth sulfosalts from Falun, Sweden: weibullite, wittite and nordströmite. Am. Mineral., 65, 789–796.
- Nagy B. (1971): Jelentés a nagybörzsönyi hidrotermális ércesedés geokémiai vizsgálatáról. MÁFI Évi Jelentése 1969-ről. 245–270.
- Nagy B. (1984): A Börzsöny-hegységi hidrotermális ércesedések komplex ércföldtani és geokémiai vizsgálata. Kandidátusi értekezés, Kézirat, MTA Kézirattár, Budapest.
- Nagy B. (2002): Adatok a Börzsöny hegységi nemesfém-ércesedések és indikációk ásványtani és geokémiai ismeretéhez. Földt. Közl., 132, 401–422.
- Nagy B. & Barbácsi Á. (1966): A mátraszentimrei hidrotermális ércesedés ásványparagenetikai vizsgálata. MÁFI Évi Jel. 1964-ről, 403–421.
- Nagy B. & Dobosi G. (1984): A nagybörzsönyi Rózsabánya egyes érceinek mikroszondás vizsgálata. MÁFI Évi Jel. 1982-ről, 431–467.
- Nagy G. (2003): Nacareniobsite in phonolithes int he Mecsek Mts. (Hungary) second occurrence in the world? Acta Mineral.- Petrogr., Abstr. Series 1, 75.
- Nickel, E.H., Robinson, B.W., FitzGerald, O. & Birch, W.D. (1989): Gartrellite, a new secondary arsenate mineral from Ashburton Downs, W.A. and Broken Hill, N.S.W., Austral. Mineral., 4, 83–89
- Noskené Fazekas G. és Nagyné Melles M. (1969): Kőzettan. Meddő kőzetek és kőszéntelepek szervetlen ásványai. In Nagy E. (szerk.): A Mecsek hegység alsóliász kőszénösszlete. MÁFI Évkv., 51(2), 319–407.
- Novák F., Pauliš P., Ševcu J., Kopista J. & Zeman M. (2003): Koninckit, evansit, vashegyit a volbortit z Kocihy u Rimavské Soboty (Slovensko). Bull. Mineral. petrolog. odd. NM v Prahe, 11, 159–166.
- Olmi, F., Santucci, A. & Trosti-Ferroni, R. (1995): Sabelliite, a new copper-zinc arsenateantimonate mineral from Sardinia, Italy. Eur. J. Mineral., 7, 1325–1330.
- Paar, N.H., Putz, H., Topa, D., Roberts, A., Stanley, C.J. & Culetto, F.J. (2006): Jonassonite, Au(Bi,Pb)₅S₄, a new mineral species from Nagybörzsöny, Hungary. Can. Mineral., 44, 1127–1136.
- Pantó G. (1949): A nagybörzsönyi ércelőfordulás. Földt. Közl., 79, 421–433.
- Papp F. & Mándy T. (1955): Rézércnyomok Balatonfüreden. Földt. Közl., 85, 457–459.
- Papp G. (2002): A magyar topografikus és leíró ásványtan története. Topogr. Mineral. Hung., 7, 444p.

- Papp G. & Szakáll S. (1999): A Csódi-hegyi szerpentines kőzetzárványok ásványai. Topogr. Mineral. Hung. 6, 103–126.
- Papp G., Dódony I., Földvári M. & Lovas Gy. (1999): A dunabogdányi "hidroantigorit". Topogr. Mineral. Hung., 6, 127–136.
- Parafiniuk, J., & Kruszewski, Ł. (2009): Ammonium minerals from burning coal-dumps of the Upper Silesian Coal Basin (Poland). Geol. Quart., 53, 341–356.
- Parafiniuk, J., Pieczka, A. & Golebiowska, B. (2008): Compositional data for ikunolite from Rędziny, Rudawy Janowickie, Lower Silesia, Poland. Can. Mineral., 49, 1305-1315.
- Passaglia, E. & Rinaldi, R. (1984): Katoite, a new member of the Ca₃Al₂(SiO₄)₃ Ca₃Al₂(OH)_{4x} series and a new nomenclature for the hydrogrossular group of minerals. Bull. Minéral., 107, 605–618.
- Pekov, I.V., Petersen, O.V. & Voloshin, A.V. (1997): Calcio-ancylite-(Ce) from Ilímaussaq and Narssarssuk, Greenland, Kola Peninsula and Polar Urals, Russia; ancylite-(Ce) – calcioancylite-(Ce) an isomorphous series. Neues Jahrb. Mineral., Abh., 171, 309–322.
- Péntek A. (2004): Magmás, hidrotermális és metamorf folyamatok rekonstrukciója a Szarvaskői Egység gabbrópegmatitjaiban. Szakdolgozat. Kézirat ELTE Ásványtani Tanszék.
- Rømming, C., Kocharian, A.K. & Raade, G. (1993): The crystal structure of kamphaugite-(Y). Eur. J. Mineral., 5, 685–690.
- Sajó, I. & Szakáll, S. (2007): Kochsándorite, a new Ca-Al carbonate mineral species from the Mány coal deposit, Hungary. Can. Mineral., 45, 479–483.
- Sarp, H., Birch, W.D., Hlava, P.F., Pring, A., Sewell, D.K. & Nickel, E.H. (1987): Perroudite, a new sulfide-halide of Hg and Ag from Cap-Garonne, Var, France, and from Broken Hill, New South Wales, and Coppin Pool, Western Australia. Am. Mineral., 72, 1251–1256.
- Sejkora, J., Litochleb, J., Černý, P. & Ozdín, D. (2004): Bi-Te minerálna asociácia zo Župkova (Vtáčnik, Slovenská republika). Mineralia Slovaca, 36, 303–316.
- Shimobayashi, N., Ohnishi, M. & Hiroyuki, M. (2011): Ammonium sulfate minerals from Mikasa, Hokkaido, Japan: boussingaultite, godovikovite, efremovite and tschermigite. J. Mineral. Petrogr. Sci., 106, 158–163.
- Stanley, C.J., Roberts, A.C., Harris, D.C., Criddle, A.J. & Szymański, J.T. (1992): Cannonite, Bi₂O(OH)₂SO₄, a new mineral from Marysvale, Utah, USA. Mineral. Mag., 56, 605–609.
- Süsse, P. & Schnorrer-Köhler, G. (1983): Richelsdorfit, Ca₂Cu₅Sb[Cl/(OH)₆/(AsO4)]₄ 6H₂O, ein neues Mineral. Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., 145–150.
- Szakáll S. (2001): Rudabánya ásványai. Budapest: Kőország Kiadó. 176p.
- Szakáll, S. & Kovács, Á. (1995): Silver minerals from Rudabánya. Acta Mineral.-Petrogr., 36, 5–15.
- Szakáll, S., Kristály, F. (2008): Ammonium sulphates from burning coal dumps at Komló and Pécs-Vasas, Mecsek Mts., South Hungary. Mineralogia, Special Papers, 32, 155.
- Szakáll S. & Kristály F. (2011): A mátraszentimrei vágatokban lévő szulfátok ásványtani és kémiai vizsgálata. Kutatási jelentés. Kézirat. Miskolci Egyetem.
- Szakáll S. & Molnár F. (2003): A szabadbattyáni ólomércesedés elsődleges és másodlagos ásványai. Topogr. Mineral. Hung., 8, 145–175.
- Szakáll, S. & Sajó, I. (2003): Volborthite, a hydrous copper-vanadate from phosphate-bearing argillites in Dédestapolcsány, Uppony Mts. (N-Hungary). Ştudia Univ. Babeş-Bolyai, Ser. Geol., Spec. Issue, 121.
- Szakáll, S., Birch, W. D., Kovács, Á. & Postl, W. (1994): Arsenate minerals from Hungary. Acta Mineral.-Petrogr., 35, 5–25.
- Szakáll S., Dill, H.G. & Melcher, F. (2007): Hinsdalit, egy új APS-ásvány a Velenceihegységből (Nadap, Meleg-hegy). Acta GGM DEBRECINA. Geol. Geomorph. Phys. Geogr. Series, 2, 33–36.

- Szakáll S., Dódony I. & Kovács Á. (1995): Volfrámásványok a nagybörzsönyi ércesedésből. Folia Hist.-nat. Mus. Matraensis, 20, 3–12.
- Szakáll, S., Fehér, B. & Vezzalini, G. (2006b): Occurrence of cowlesite in andesite at Pilisszentlászló, Pilis Mts., Hungary. Acta Mineral-Petrogr., Szeged, Abstr. Ser. 5, 113.
- Szakáll, S., Fehér, B., Kristály, F. & Bigi, S. (2010): Morphological varieties of cannonite from Nagybörzsöny (Hungary). Acta Mineral-Petrogr., Szeged, Abstr. Ser. 6., 436.
- Szakáll, S., Fehér, B., Bigi, S. & Mádai, F. (2011): Klajite from Recsk (Hungary) the first Mn-Cu mineral. Eur. J. Mineral., 23, 829–835.
- Szakáll, S., Fehér, B., Kristály, F. & Zajzon, N. (in press): New mosaic-like mineralogical data from the Carpathian-Pannonian region 1. Földt. Közl.
- Szakáll, S., Fehér, B., Kristály, F. & Zajzon, N. (in prep): New mosaic-like mineralogical data from the Carpathian-Pannonian region 2. Földt. Közl.
- Szakáll S., Gatter I. & Szendrei G. (2005): A magyarországi ásványfajok. Budapest: Kőország Kiadó. 427p.
- Szakáll S., Kovács-Pálffy P., Sajó I. & Kovács Á. (2006a): Magyarországi sókivirágzások ásványtani vizsgálata. Topogr. Mineral. Hung., 9, 47–60.
- Szakáll, S., Kristály, F. & Zajzon, N. (2012b): Minerals of turquoise group from Sândominic, Gurghiu Mts., Romania and from Parádfürdő, Mátra Mts., Hungary. Acta Mineral-Petrogr., Szeged, Abstr. Ser. 7., 133.
- Szakáll S., Kristály F., Zajzon N., Németh N. & Fehér B. (2012d): Másodlagos foszfátok és szulfátok a diósgyőri Fényeskő-völgy kovásodott metariolitjában. Herman Ottó Múzeum Évkönyve, 50, 33-58.
- Szakáll, S., Sajó, I., Fehér, B. & Bigi, S. (2012c): Ammoniomagnesiovoltaite, a new voltaiterelated mineral from Pécs-Vasas, Hungary. Can. Mineral., 50, 65–72.
- Szakáll, S., Zajzon, N. & Kristály, F. (2012a): Unusual ikunolite from Nagybörzsöny ore deposit, Börzsöny Mts., Hungary. Acta Mineral-Petrogr., Szeged, Abstr. Ser. 7., 134.
- Szendrei G., Tóth T., Kovács-Pálffy P., Sajó I., Szakáll S. & Kovács Á. (2006): A talajfelszíni sókivirágzások elterjedése Magyarországon. Topogr. Mineral. Hung., 9, 61–77.
- Sztrókay, K. I. (1944): Erzmikroskopische Beobachtungen an Erzen von Recsk (Mátra Bánya) in Ungarn. Neues Jahrb. Mineral. Abh., 79, 104–128.
- Tóth E., Weiszburg T., Lovas Gy. & Szakáll S. (1999): A dunabogdányi Csódi-hegy zeolitjai. Topogr. Mineral. Hung., 6, 141–160.
- Tóth M. (1882): Magyarország ásványai. Budapest: Hunyadi Mátyás Intézet. 565p.
- Vadász E. (1941): Ásványkiválások a tatabányai eocén barnakőszénképződésben. Mat. Termtud. Értes., 60, 495–518.
- Vass T. (1998): A Gyökerestető (Észak-nyugat Mátra) és néhány rokon mátrai zeolitos-kovás zóna ásvány-kőzettani vizsgálata, különös tekintettel a sztilbit-stellerit ásványcsoportra. Szakdolgozat, Kézirat, ELTE Ásványtani Tanszék.
- Vendl A. (1912): A nadapi alunit. Mat. Termtud. Értes., 31, 95–101.
- Vezzalini, G., Artioli, G., Quartieri, S. & Foy, H. (1992): The crystal chemistry of cowlesite. Mineral. Mag., 56, 575–579.
- Viczián I. (1970): Adatok a mecseki fonolit geokémiájához. Földt. Közl., 100, 311-314.
- Williams, S.A. & Cesbron, F.P. (1983): Wilcoxite and lannonite, two new fluosulphates from Catron Country, New Mexico. Mineral. Mag., 47, 37–40.
- Zaitsev, A.N., Wall, F. & Le Bas, M.J. (1998): REE-Sr-Ba minerals from the Khibina carbonatites, Kola Peninsula, Russia: their mineralogy, paragenesis, and evolution. Mineral. Mag., 62, 225–250.
- Začek, V., Oplustil, S., Mayova, A. & Meyer, F.R. (1995): Die Mineralien von Kladno in Mittelböhmen, Tschechische Republik. Mineralien-Welt 6(1), 13–30.