

Szulfidos ércindikáció Rakacaszendrőről Sulphide ore indication from Rakacaszend (N-Hungary)

SZAKÁLL SÁNDOR – KOVÁCS ÁRPÁD

ABSTRACT: The authors have recently shown the presence of a diverse mineral association in the paleozoic crystalline limestone. Not only primary sulphide minerals (galena, chalcopyrite, sphalerite, pyrite, tetrahedrite) were found but secondary (chalcocite, malachite, azurite, smithsonite, cerussite, goethite) and other minerals (orthoclase, monacite-(Ce), rutile, apatite, zircon) whose origin is momentarily uncertain. They could have formed from an acid magmatic body unknown so far but also from metamorphosed fine grained sediments. In accordance with our present mineralogical and geochemical knowledge of the region we suppose that this mineral association was formed by the interaction between the carbonate rock and the meso or epithermic solutions.

By comparison with the other ore deposits of the region this ore indication is resembling to the sulphide ore paragenesis of the iron ore deposit at Rudabánya.

The recent study also concerns with a Fe-Mn mineral association found at the same place, the formation of which is partly in connection with the above polymetallic mineral paragenesis.

Előzmények

A Szendrői-hegység tágabb térségében a következő szulfid-ásványokat hordozó paragenézisekről van tudomásunk. A Rudabányai-hegységben (Rudabánya, Martonyi, Tornaszentandrás, Varbóc, Telekesi-völgy) a vasérctelepekhez nemegyszer kapcsolódnak szulfidok, melyek vizsgálatával több kutató foglalkozott (KOCH, 1985, GATTER 1976). Lelőhelyünkhez legközelebb Martonyi ércesedése esik, ahol a szulfidokat részben a rakacaszendihez hasonló fajok képviselik (KOCH, 1950; SZAKÁLL, 1991).

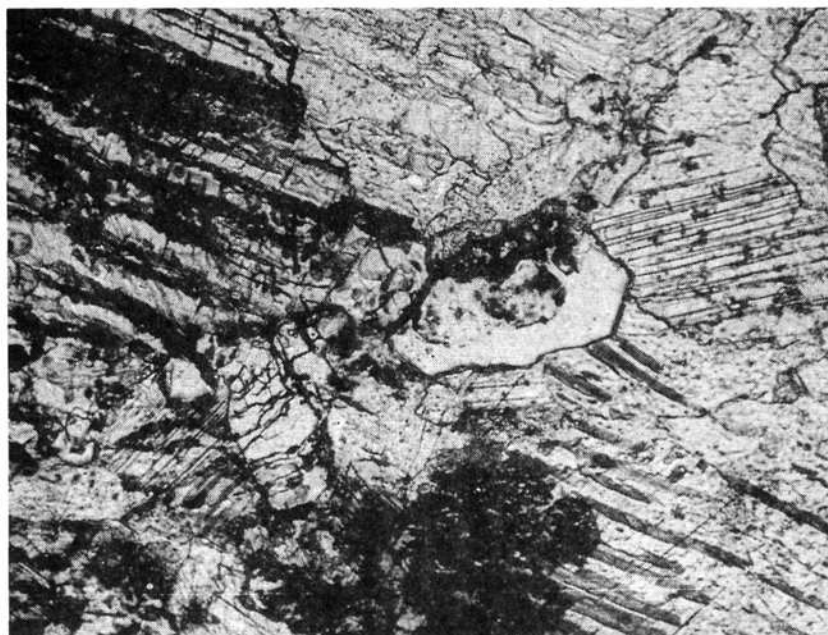
A Cseréháton CSÁKI (1976) két, metallogén elemekben dúsuló pásztát mutatott ki. Egyik a Felsőgagy-Irota-Edelény vonalában lévő "metalloidos" sáv, melyre a paleozóos agyagpalaiban az As, Sb dúsulása jellemző, másik ettől délre (Alsóvadász-Szikszó vonala), ahol a mélyebb szinteken "kalkofiles" sávot említ, melyben a Cu, Zn, Pb és Mo dúsulását mutatta ki. Utóbbi elemasszociáció ásványtársulását nem ismerjük, míg az irotai terület uralkodó szulfidásványa a pirrotin, pirit és arzenopirit.

A Szendrői-hegység területén található ércnyomokról JÁMBOR (1961) tett említést. Megállapította, hogy a paleozóos képződményekben – különösen az abban található kvarcitokban – nem ritkák a pirit-hintések, pirités erek. Abod mellett, agyagpala kvarcit ereiben pirit, kalkopirit jelenlétét figyelte meg. A kalkopirit felületén mállás eredményeként malachitot és kupritot talált.

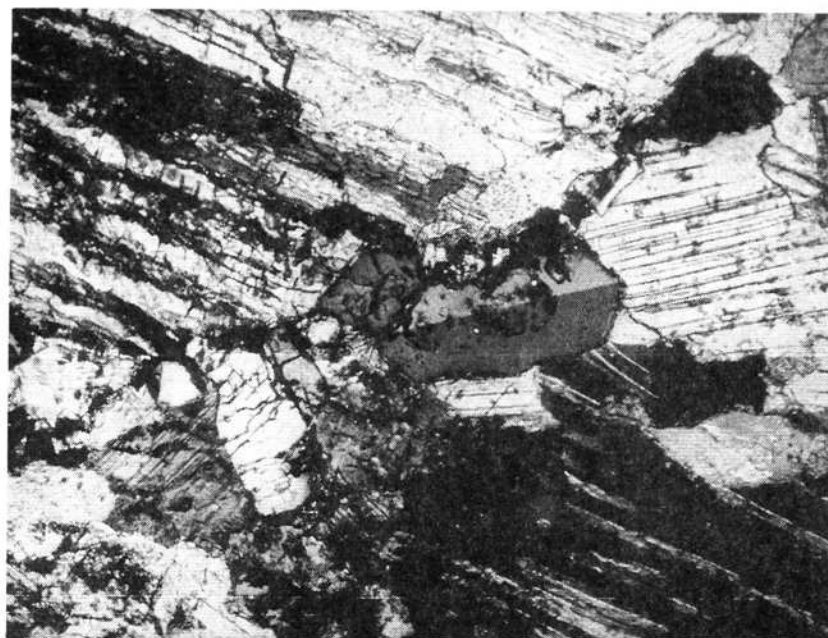
BÖJTÖSNÉ VARRÓK (1973) geokémiai vizsgálatai alapján a Szendrői-hegység devon kristályos mészkövében (ún. 1. sz. sorozat) az alábbi elemek dúsulnak: Co, Cu, Zn, illetve Ni, Sr, Ba.

Vizsgálati eredmények

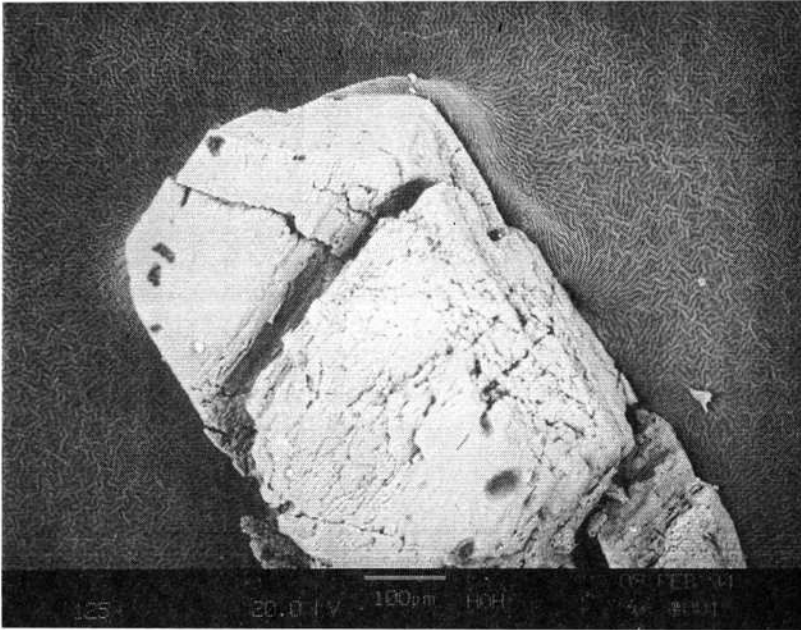
Rakacaszendrőtől délre, a Kopasz-hegyen kőfejtő tárja fel a paleozóos kristályos mészkövet. A kőfejtő keleti oldalában, nyitott repedésekhez kötött sötétbarna színű elváltozást Fe-Mn ásványok okozzák. Ettől 15 méterre a déli oldal aljában, a kristályos mészkőben lévő néhány cm-es zöld foltok hívták fel a figyelmet a szűkebb területen eddig egyedülálló fajgazdagságot mutató szulfidos érc indikációra.



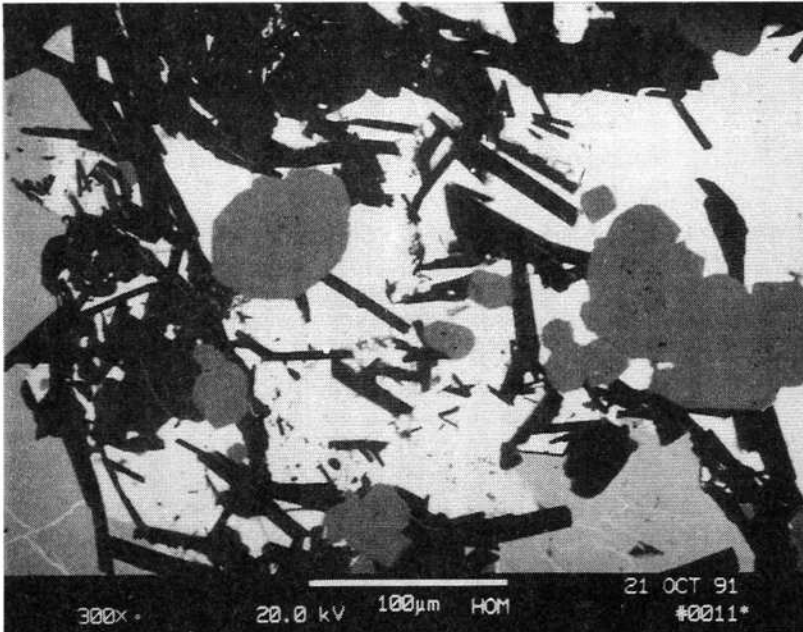
1. ábra. Ortoklász kristály kalcitban. 1 N, N=12,5. (Gatter I. felvétele). Orthoclase crystal in calcite. 1 N, N=12,5. (Photo Gatter I.)



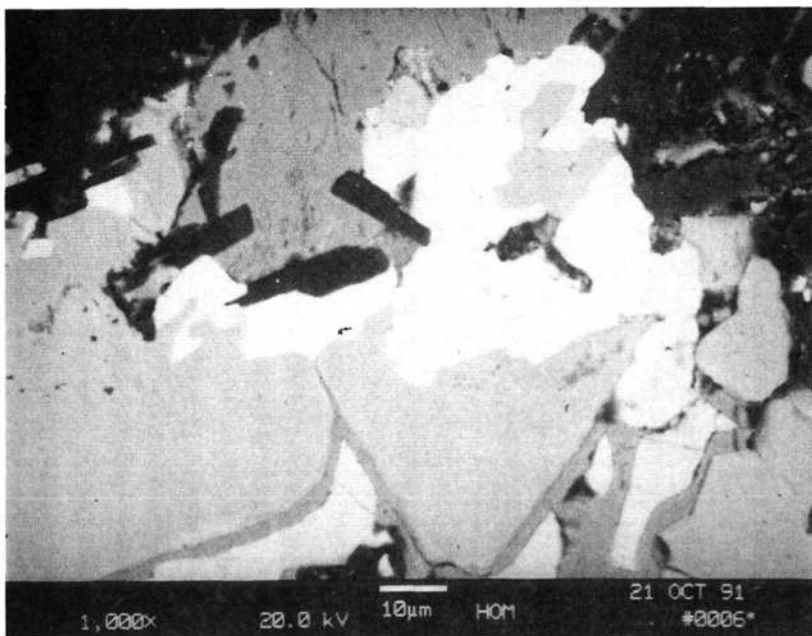
2. ábra. ua. mint 1. ábra, de + N-lal. The same than Fig.1. but + N.



3. ábra. Oszlopos ortoklász kristály. Pásztázó elektronmikroszkópos felvétel. Columnar orthoclase crystal. SEM photo.



4. ábra. Ortoklász oszlopos kristályai (fekete) galenittel (fehér) és pirittel (szürke). Kompozíciós elektronkép. Masses of monacite-(Ce) (white) with sphalerite (gray) and orthoclase (black). Compositional electron image.



5. ábra. Monacit-(Ce) halmazai (fehér) szfalerittel (szürke) és ortoklásszal (fekete). Kompozíciós elektronkép. Masses of monacite-(Ce) (white) with sphalerite (gray) and orthoclase (black). Compositional electron image.

Az ásványtársulás a nagyszemű – a szulfidok környezetében feltehetően átkristályosodott – kalcit kristályokból álló kristályos mészkőben azon a pontokon volt a legsűrűbben megfigyelhető, ahol apró pirit-hintések, pirit erek jelentek meg. Összességében néhány m²-en találtunk polimetallikus ásványtársulást. A mikroszkópos, ércmikroszkópos, elektronmikroszondás, pásztázó elektronmikroszkópos (AMRAY 1830i, EDAX 9900 energiadiszperzív mikroszonda) és röntgenpordiffrakciós (SIEMENS D500) vizsgálatok alapján az alábbiakról számolunk be.

A polimetallikus ércindikáció ásványai három különböző képződési csoportra oszthatók:

1. a kőzetalkotó ásványok, melyek a paragenézis legkorábban kivált fázisai,
2. a szulfidok és a velük együtt képződött kísérő ásványok,
3. a szulfidokból másodlagosan képződött ásványok.

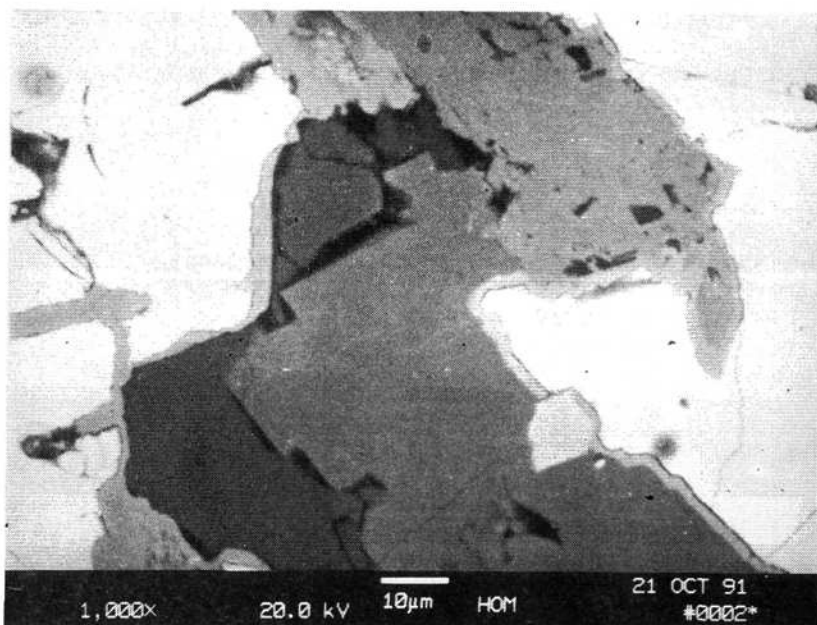
Az első csoport ásványai lehetnek magmás eredetűek, de képződhettek a metamorfózis során, illetve epigén úton. Közöttük a legnagyobb mennyiségben egy – a kvalitatív mikroszonda elemzés alapján – K, Al, Si tartalmú fázis fordul elő, mely a polarizációs mikroszkópi megfigyelés alapján káliföldpátnak minősül (jól megfigyelhető a kristályokon például a karlsbadi ikerképződés) (1–2. ábra). A kristályos mészkő oldási maradékának pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálata során a kiválogatott káliföldpát-kristályok a morfológia alapján ortoklásznek tarthatók (3. ábra). Ezt támasztja alá a transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálat is, mely alapján – minthogy a kristályokban kriptopertietes szételegyedés és ikresedés tapasztalható a – káliföldpát ortoklásznek minősül. Ennek nyúlt oszlopos, léces, vagy zömök termetű kristályai 10-1000 μ-os méretűek, színtelenek, és a szulfidokban – elsősorban szfaleritben, galenitben, illetve a kalcitban – bőven találhatóak (4. ábra).

A *monacit-(Ce)* xenomorf megjelenésű, 10-100 μ -os halmazai legtöbbször szfaleritben figyelhetők meg (5. ábra). A kvalitatív mikroszkonda-vizsgálat alapján a ritkaföldfémek közül cériumot tartalmaz legnagyobb mennyiségben.

A következő fajokkal a metszetekben csak néhány alkalommal találkoztunk: a *rutil* zömök oszlopos kristályai elérik a 100 μ -t (6. ábra). A *cirkon* nyúlt-oszlopos kristálya 30 μ -os méretű (7. ábra). Az *apatit*-csoport egyik tagja 100-200 μ -os zömök kristályokat alkot (közelebről nem határoztuk meg) (6. ábra). Megfigyeltünk egy pontosabban nem azonosítható – Mg, Al, Si tartalmú – szilikátásványt is xenomorf szemcsékként. A mikroszkonda felvételekből megállapítható, hogy ezek az ásványok alkotják a legkorábbi kiválásokat, de nem zárható ki, hogy esetenként együtt képződtek a szulfidokkal (például a pirit legidősebb generációjával).

A második csoport ásványait elsősorban szulfidok alkotják. Közülük legnagyobb mennyiségben a *pirit* jelenik meg. Több generációját meg tudtuk különböztetni, az első generáció valószínűleg az első csoport ásványaival azonos (vagy talán korábbi) kiválású, a későbbi generációk közül van amelyik egyidejű a többi szulfiddal, és van amelyik azoknál is később képződött. (8. ábra). Általában finom hintéseket, ereket alkot, nem ritkán idiomorf kristályai is megfigyelhetők. Ezek hexaéderes vagy pentagonododekaéderes termetűek, illetve ezen két forma kombinációjából állanak. Nagyságuk maximum 1-3 mm. A pirit ércmikroszkóp alatt jól megfigyelhetően, az apró repedések mentén szinte mindig átalakulóban van goethitté (9. ábra). Nem ritkák pirit utáni goethit pszeudomorfózásai sem.

A *szfalerit* 1-2 cm-es foltokban jelenik meg, világosbarna színű. A kvalitatív mikroszkonda vizsgálat szerint minimális vasat tartalmaz, ami összefügg belső reflexének világos színével. Zsúfolva van apró repedésekkel, ezek és a hasadási síkok, illetve a szemcsék szélein gyakorlatilag mindenütt 1-2 μ -os mállási kéreg övezi, mely a mikroszkonda elemzések és az ércmikroszkópi jelek alapján smithsonittal azonosítható (10. ábra).



6. ábra. Rutil oszlopos kristály (szürke) apatittal (sötétszürke) kalcittal (fekete) szfaleritben (fehér). Kompozíciós elektronkép. Columnar crystal of zircon (white) whit chalcopyrite (white) – the border of chalcopyrite whit chalcocite – and sanidine (black). Compositional electron image.

A galenit cm-es foltokban található, legtöbbször szfalerittel és tetraedrittel. Az egyes szemcsék szegélyén, illetve a hasadási síkok mentén általában cerusszitá alakult (11. ábra).

A tetraedrit cm-t elérő csomói galenittel, szfalerittel nem ritkák (12. ábra). A kvalitatív mikroszkopos elemzés alapján Cu, Zn, Fe, Sb, S tartalmú, a Cu, Zn és Fe tartalom általában változó. As-t nem észleltünk az elemzések során.

A kalkopirit elsősorban pirittel vagy szfalerittel fordul elő, szegélyén nemegyszer kalkozinná alakult, malachitosodott, ritkábban azuritosodott.

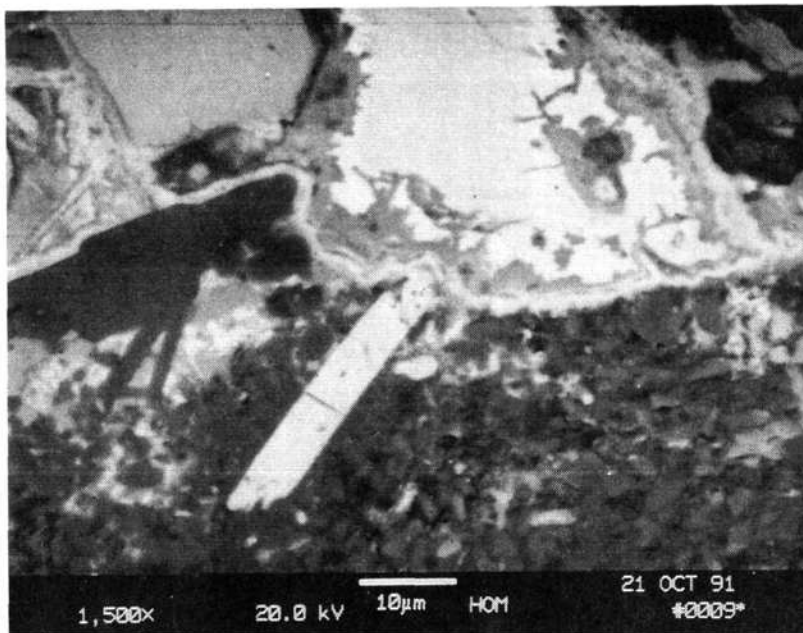
A szulfidokkal együtt, mintegy azokat kísérve kalcit és jóval ritkábban barit vált ki. Utóbbi átlagosan 100 μ -os aggregátumokat képez.

A harmadik csoport ásványai a második csoport tagjaiból képződtek másodlagosan, mállás útján. Legnagyobb mennyiségben a malachit észlelhető, elsősorban kalkopirit, tetraedrit szegélyén, kéregszerű kiválásként. Az azurit apró, mm alatti zömök kristályokban, vagy kéregszerű képződményként ismeretes. A kalkozin a mikroszkopos felvételeken a kalkopirit szegélyén pár μ -os sáv formájában jelenik meg.

A szfalerit bomlásának eredményeként smithsonit, míg a galenitből cerusszit képződött néhány μ -os sávokban.

Kevés földes megjelenésű goethit és egy meghatározatlan Mn-oxid-(hidroxid) zárja a másodlagos kiválások általunk ismert sorát.

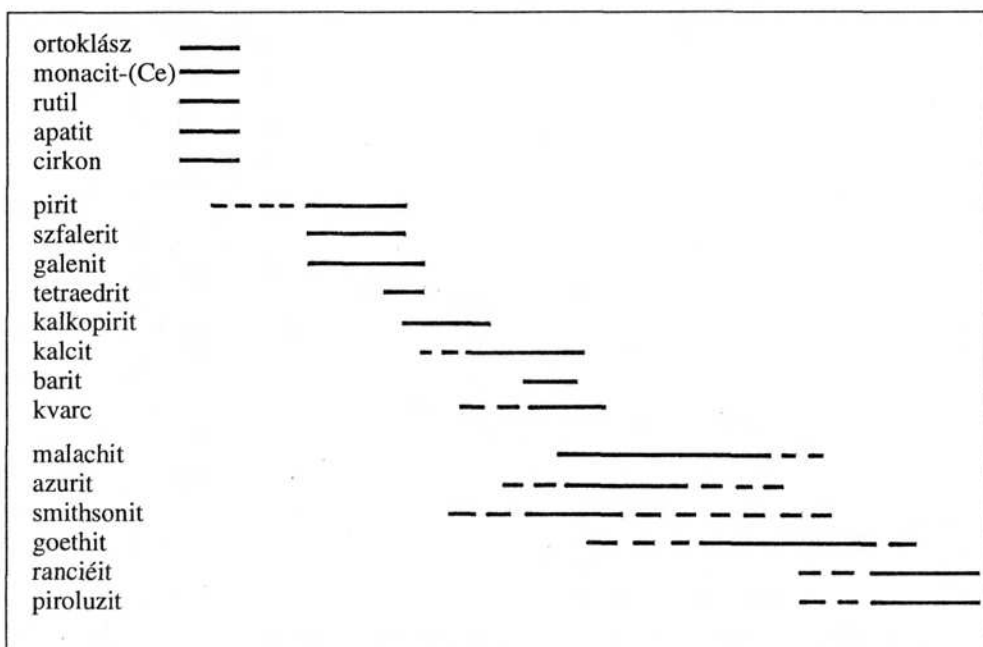
A kőfejtő keleti oldalában, egy nyílt hasadérendszer sötétbarna volt a Fe-és Mn-oxidoktól. A repedésekben a következő ásványokat találtuk: a kalcit kéregként, vagy 3–4 mm-t elérő romboéderez (0221) termetű kristályokként jelent meg.



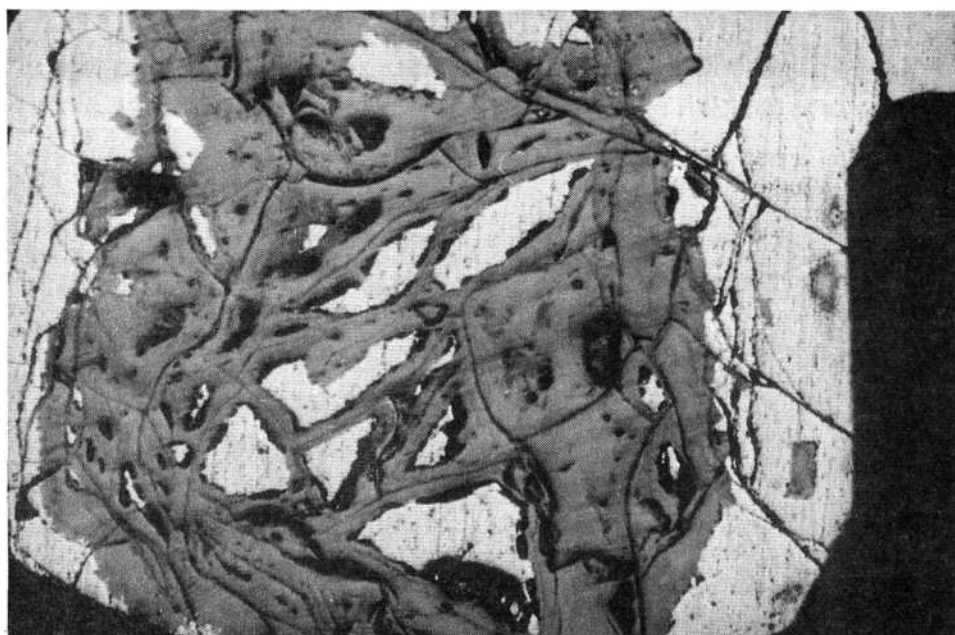
7. ábra. Cirkon oszlopos kristálya (fehér) kalkopirittel (fehér) – kalkopirit szegélyén kalkozinnal – és ortoklásszal (fekete).

Kompozíciós elektronkép.

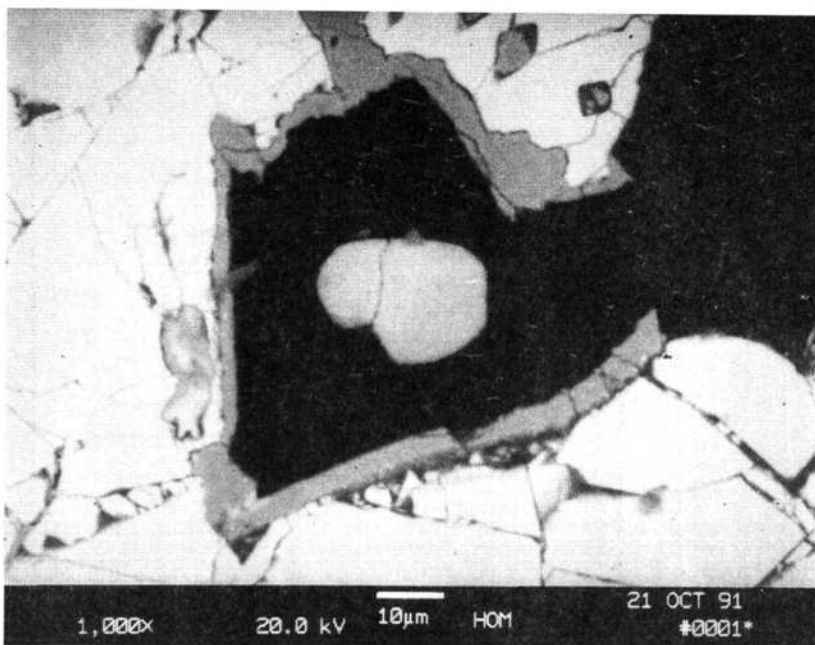
Columnar crystal of zircon (white) with chalcopyrite (white) – the border of chalcopyrite with chalcocite – and orthoclase (black). Compositional electron image.



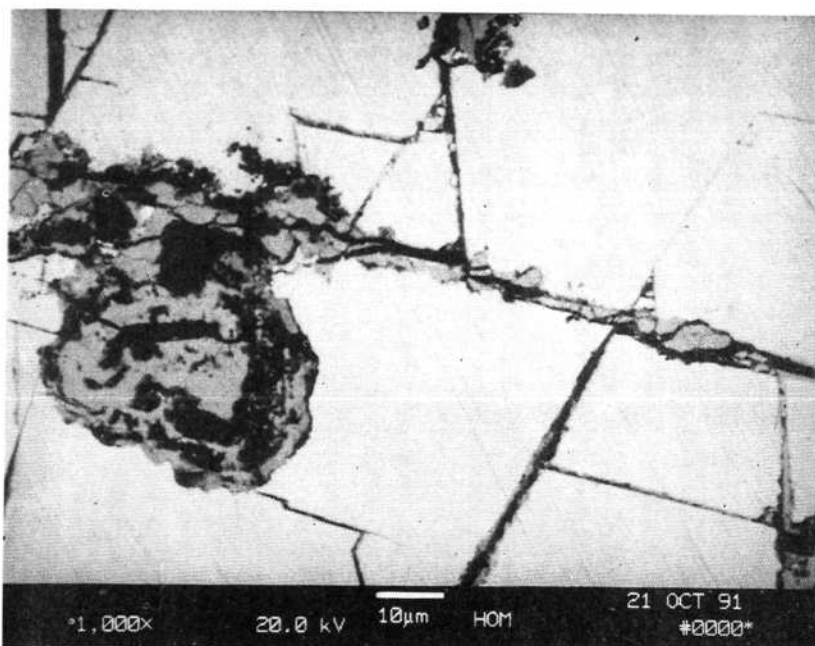
8. ábra. A rakacszendi ércindikáció ásványainak kiválási sorrendje. Succession of minerals of of Rakacszend ore indication



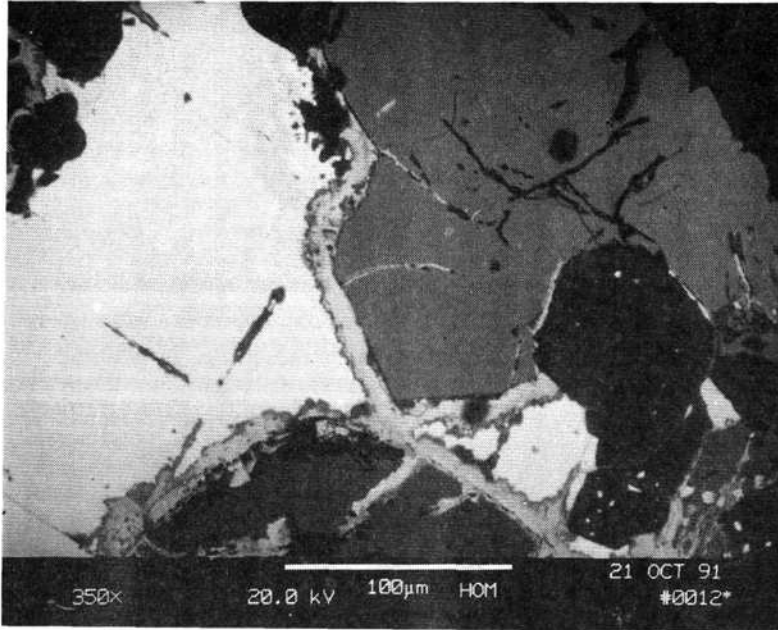
9. ábra. Pirit repedések mentén goethitté alakul. Ércmikroszkópi kép.
Pyrite become goethite along gap. Ore microscope photo.



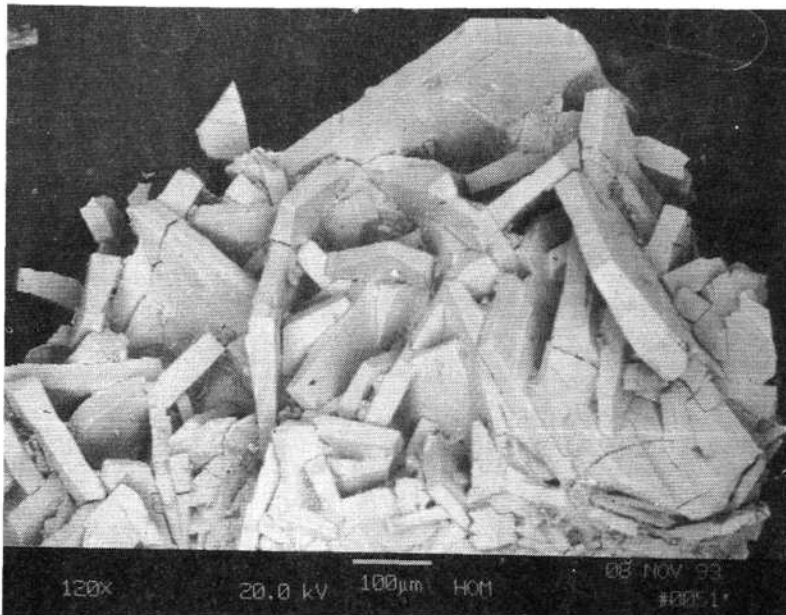
10. ábra. Szfalerit (fehér) szegélyén smithsonittá (szürke) alakul. Kompozíciós elektronkép.
 Sphalerite (white) on border become smithsonite (gray). Compositional electron image.



11. ábra. Galenit (fehér) hasadási síkok mentén cerusszittá alakul. Kompozíciós elektronkép.
 Galena (white) become cerussite along cleavage. Compositional electron image..



12. ábra. Tetraedrit (sötétszürke) galenittel (fehér) cerusszittal (szürke) és pirittel (fekete). Kompozíciós elektronkép. Tetrahedrite (dark gray) with galena (white), cerussite (gray) and pyrite (black). Compositional electron image.



13. ábra. Piroluzit táblás kristályai. Pásztázó elektronmikroszkópos felvétel. Tabular pyrolusite crystals. SEM photo.

A *goethit* földes vagy vaskobak megjelenésű, ennek gömbjei pár mm-esek. Nem ritkák az idiomorf pirit-kristályok után képződött goethit pszeudomorfózák. A legnagyobbak mérete eléri az 1 cm-t, melyek pentagondodekaéderes termetűek.

A Mn- ásványokat – az elvégzett röntgendiffraktométeres vizsgálatok alapján – két faj képviseli. A *piroluzit* pár mm vastag erekben és mm-es táblás kristályokban jelenik meg (13. ábra). A *ranciéit* laza földes halmazokban vagy nyalábos képződményként észlelhető. A *kvarc* ritka tagja a paragenézisnek, cm-t elérő zömök kristályai tejfehérek, lapokban szegények. Csupán a (1010) és (1011) forma határolja a kristályokat.

A *malachit* mm-es túsugaras nyalábokban, illetve túkből összeálló gömbös halmazokban fordul elő ritkán.

A rakacaszendi ércnyomokkal kapcsolatosan két kérdés vetődik fel; kapcsolhatjuk-e a térségben ismert más szulfidos ércindikációk valamelyikéhez, illetve ad-e valamilyen bizonyítékot az ércanyag származásával kapcsolatosan.

A térség szulfidos paragenéziseivel összehasonlítva, a rakacaszendi polimetallikus ércindikáció csupán csak a rudabányai vasércvonulatban talált szulfidos paragenézisekkel vethető össze. A hozzá legközelebbi Martonyin például szinte az összes itt megismert szulfid megtalálható, kivéve a szfaleritet. A rakacaszendi polimetallikus ércnyomokat – hasonlóan Martonyihoz, Tornaszentandrásához, a Telekesi-völgyhez és Rudabányához – a regionális metasomatikus folyamatok egyik megnyilvánulásának tarthatjuk.

Az ércanyag származásával kapcsolatban is nyújt új információkat. Tudjuk, hogy ez a probléma milyen sok megválaszolatlan kérdést okozott a rudabányai ércvonulatban (CSALAGOVITS, 1973). NAGY (1982) talált káliföldpát (szanidin?) kristályokat rudabányai szulfidokban. Szerinte ez viszonylag magas képződési hőmérsékletet és savanyu magmás képződményt jelez a szulfidok kiválása szempontjából.

Nem hagyható azonban figyelmen kívül az a körülmény sem, hogy ezek az ásványok képződhettek üledékes kőzetek diagenézise során is. A kérdés eldöntéséhez az ortoklász további – elsősorban folyadékzárvány – vizsgálatára van szükség. A szulfidok megjelenése nem meglepő, ha figyelembe vesszük, hogy GATTER (1987) folyadékzárvány-vizsgálatai alapján a térség harántrepedéseiben nagy klorid-ion koncentrációjú oldatokra utaló nyomok találhatóak, melyek elősegíthették a fémionok mobilizálódását.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetünket fejezzük ki a Mn-ásványok RTG-vizsgálatáért az ELTE Ásványtani tanszék munkatársainak és az ortoklász TEM-vizsgálatáért Dódony Istvánnak (ELTE). Megköszönjük Gatter Istvánnak (ELTE) a kéziratához, a polarizációs mikroszkópi vizsgálatokhoz és néhány következtetéshez nyújtott tanácsait.

Irodalom

- BÖJTÖSNÉ VARRÓK K. (1973): Az észak-magyarországi paleozóos képződmények geokémiai vizsgálata. MÁFI Évi Jel. az 1971. évről. 91-99.
- CSALAGOVITS I. (1973): A Rudabánya környéki triász összlet geokémiai és ércgenetikai vizsgálatának eredményei. MÁFI Évi Jel. az 1971. évről. 61-91.
- CSÁKI F. (1976): A Csereháti-dombvidék paleozóos képződményeinek komplex földtani vizsgálata. Egyetemi doktori értekezés. Kézirat. ELTE.
- GATTER I. (1976): A Rudabányától ÉÉK-re levő Telekesi-völgy kalkopirit, hematit, mangán-érc indikációinak ásványtani – ércteleptani vizsgálata. Szakdolgozat. Kézirat. ELTE.

- GATTER I. (1987): A Szendrői-hegység epimetamorf képződményeiben levő kvarc szegregációk áttekintő fluid zárvány vizsgálata és földtani értékelése. Kézirat, ELTE
- JÁMBOR Á. (1961): A Szendrői- és az Upponyi-hegység összehasonlító földtani vizsgálata. MÁFI Évi Jel. az 1957-58. évről 103-119.
- KOCH S. (1985): Magyarország ásványai. (szerk. Mezősi J.) Akadémiai kiadó. Budapest. 562.
- KOCH S.-GRASSELY Gy.-DONÁTH É. (1950): Magyarországi vasércelőfordulások ásványai. Acta Miner. Petr., 5, 1-41.
- NAGY B. (1982): A rudabányai ércesedés összehasonlító ércgenetikai vizsgálata. MÁFI Évi Jel. az 1980. évről. 45-59.
- SZAKÁLL S. (1991): Ásványtani vizsgálatok még le nem írt gyűjteményi mintákon a Bodrog és Bódva közé eső területen. Kutatási jelentés. Kézirat. Herman Ottó Múzeum.

Dr. SZAKÁLL Sándor
Herman Ottó Múzeum Ásványtára
H-3525 MISKOLC
Kossuth u. 13.

KOVÁCS Árpád
Miskolci Egyetem, Fémtni tanszék
H-3529 MISKOLC
Egyetemváros.