

Magyarországi molibdenit előfordulások réniumentartalmának vizsgálata

Tudományos Diákköri dolgozat

Készítette: Jánvári Szabolcs

Témavezető: Dr. Molnár Ferenc



Eötvös Loránd Tudományegyetem
Földrajz- és Földtudományi Intézet
Ásványtani Tanszék
Budapest, 2024

Tartalom

1. Bevezetés, célkitűzés	1
2. A rénius geokémiája és előfordulása különböző ércleptépusokban	2
3. Mintaelőkészítés, mérési módszerek	3
4. A hazai paleozoós granitoidok molibdenit előfordulásai	4
4.1. <i>Mecseki Gránit Formáció</i>	4
4.2. <i>A Velencei-hegység gránitja</i>	8
5. A hazai paleogén korú rézporfíros ércsedések molibdenitjei	12
5.1. <i>Recsk-mélyszint</i>	12
5.2. <i>Pázmánd, Pázmánd-2. mélyfúrás</i>	12
6. A hazai neogén vulkanitok molibdenites előfordulásai	18
6.1. <i>Gyöngyösesorosi</i>	18
6.2. <i>Börzsöny, Márianosztra</i>	23
7. Összefoglalás, további kutatási tervek	24
8. Köszönetnyilvánítás	26
9. Irodalmi hivatkozások	26

1. Bevezetés, célkitűzés

A molibdenit a molibdén 1:2 részarányú szulfidja, egyben legfontosabb ércásványa. A molibdenit számos geológiai környezetben megjelenhet, kezdve gránitplutonok pegmatitos fázisától, a rézporfíros ércesedési rendszereken át egészen az alacsonyabb hőmérsékletű hidrotermás kiválásokig. Bár a molibdén, mint fém és ipari nyersanyag a dolgozat készültekor nem számít felhasználás és ellátási kockázat szempontjából kritikus elemnek az Európai Unióban, mégis kiemelt gazdasági figyelmet érdemelnek a molibdéndús ércek. Ez pedig annak köszönhető, hogy a molibdenit kristályrácsában 1:1 arányban helyettesítheti a molibdént a rénium.

A rénium kifejezetten ritkán dúsul a természetben, önálló ásványfázisokat csak igen elvétve alkot. Leginkább a molibdenit kristályrácsába beépülő, molibdént helyettesítő elemként ismerjük dúsulásait. Az ipar réniumszükségletét a molibdenites érc feldolgozásakor, melléktermékként nyerik ki. A réniumot rendkívüli mechanikai és kémiai ellenállóságú fémötvözetek gyártásakor alkalmazzák. Ilyen ötvözeteket használnak többek között repülőgépek hajtóműveiben is. A repülőgépgyártás fejlődésének és a harcászati újításoknak köszönhetően a rénium iránti érdeklődés is növekedést mutat (Yagi & Okabe 2024).

A rénium a szakirodalmi adatok alapján koránt sincs egyforma tömegszázalékos arányban jelen minden molibdenit dúsulásban, mennyisége igen széles skálán mozoghat. Némi támpontot ad az elem utáni nyersanyagkutatásban, hogy az egyes teleptípusoknak megfelelő földtani környezetek és a rénium feldúsulása között összefüggések figyelhetők meg (Barton et al. 2019).

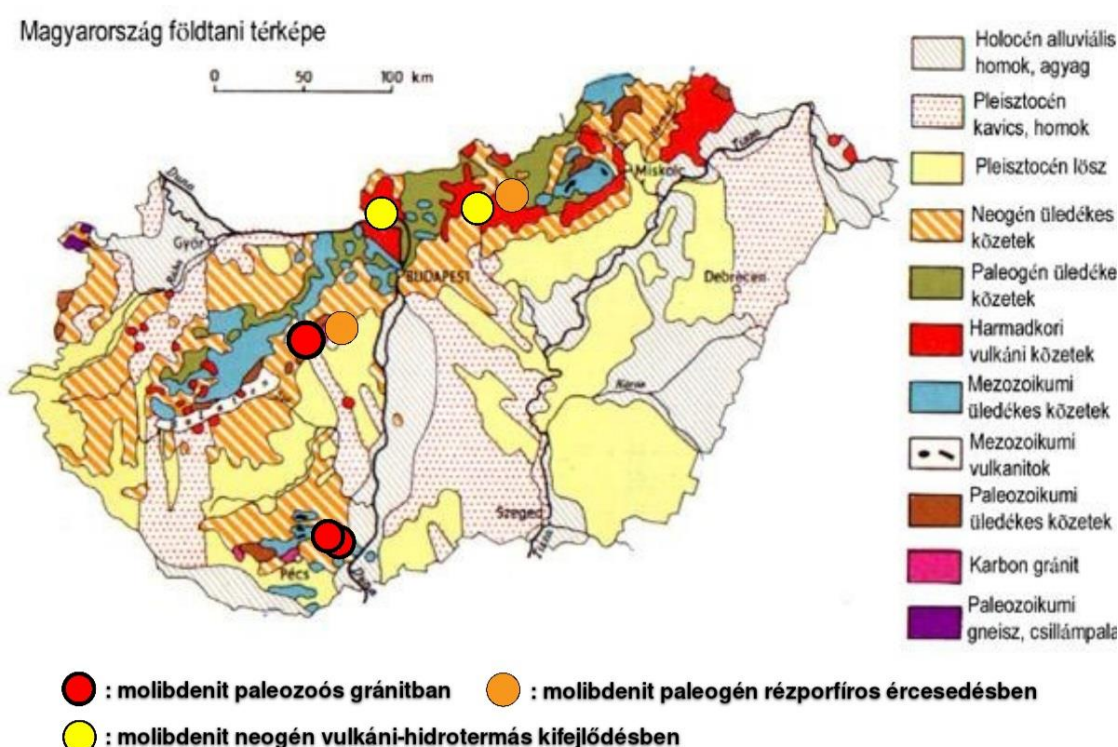
Munkám során a hazai molibdenit indikációk, rénium (és egyéb nyomelem) tartalmának vizsgálatával, a molibdenites társulások ásványtani-közetani leírásával genetikai következtetéseket szándékozok levonni, és összefüggéseket feltárni a rénium-koncentráció és az ércképződési környezet sajátosságai között.

A minták kiválasztása során figyelembe vettem az előzetes teleptani ismereteket az egyes hazai molibdenit előfordulásokat illetően, és igyekeztem a vizsgálatok előtt csoportosítani a mintákat genetikai tulajdonságaik alapján (1. táblázat és 1. ábra). Ilyen módon elkülönítésre került az alábbi három csoport: egy, a magyarországi paleozoós gránit-benyomulásokhoz kapcsolódó molibdenit indikációkból. Ide tartoznak a Mecsek és a Velencei-hegység előfordulásai. Teleptani szempontból a következő csoport a hazai, harmadidőszaki, intermedier szubvulkáni intrúziók kapcsán megjelenő molibdenit indikációk. Ezen kategória az ország több földtani

egységéből is magába foglal molibdenit előfordulásokat, Recsk és Pázmánd térségéből a paleogén korú rézporfíros ércesedéseket. A harmadik csoportba a neogén korú intrúzív-vulkáni egységek molibdenit előfordulásait soroltam, a Mátra és a Börzsöny területéről.

Tájegység:	Mecsek	Mecsek	Velencei-hegység	Velencei-hegység	Velencei-hegység	Mátra	Mátra	Börzsöny
Lelőhely:	Erdősmecske, Kisgeresdi-erdő, gránitkőfejtő	Bátaapáti, radioaktív hulladékártató	Velence, Retezi-lejtakna vágvég	Velence, Retezi-lejtakna, kvarcos erezés	Pázmánd, Pd-2. mélyfúrás	Recsk, mélyszint	Gyöngyösoroszi, Péter-Pál akna meddőhányó	Márianosztra, Cerina-bánya
Minta forrása:	ELTE TTK Ásványtani tanszék	Saját gyűjtés	ELTE TTK Ásványtani tanszék	vásárlás/ajándékozás	ELTE TTK Ásványtani tanszék	ELTE TTK Ásványtani tanszék	vásárlás/ajándékozás	vásárlás/ajándékozás

1. táblázat. A felhasznált minták tájegység, pontos lelőhely szerint

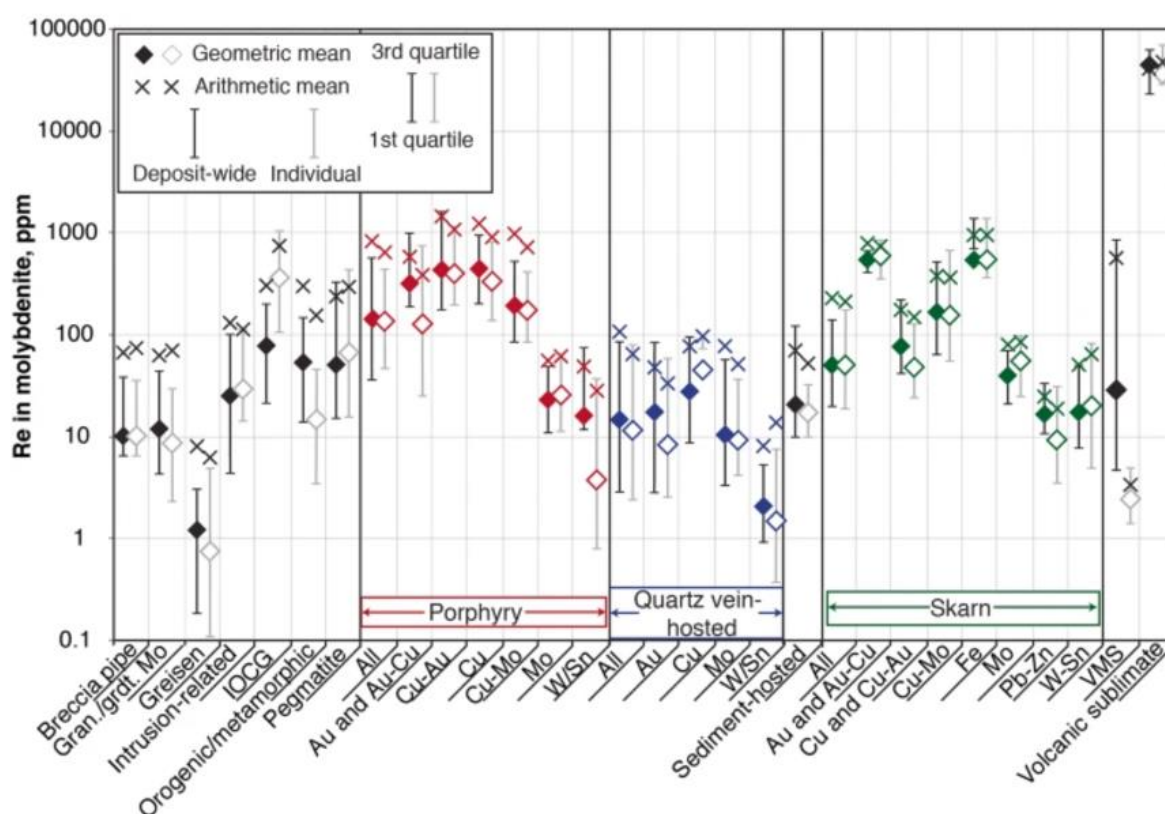


1. ábra. A vizsgált feltárások teletípus szerinti jelölésekkel, Magyarország földtani térképére felhelyezve

2. A rénius geokémiája és előfordulása különböző ércteleptípusokban

A rénius a Földön igen csekély mennyiségben fordul elő, gyakorisága mindössze 0,28 ppb a primitív földköpenyben (Tessalina et al. 2008). Ennél valamivel magasabb, 0,3-0,4 ppb körüli koncentrációértékkel van jelen az elem a kontinentális kéreg kőzetanyagában, illetve nagyjából 1 ppb körül a MORB bazaltokban (Sun et al. 2003). Rendkívül ritka elemről lévén szó, komolyabb, ipari szempontból hasznosítható dúsulásai is igen korlátozott számban ismertek.

Az elem szinte minden geológiai közegben megjelenhet molibdenitben nyomolemként, mivel iontöltése és rádiusza alapján a molibdént a rácsban helyettesíteni tudja. Ezen helyettesítés, és így a rénius koncentrációja rendszerint igen elenyésző mennyiség. A rénius koncentrációja erős kilengéseket mutat egyes telepek, valamint teleptípusok között. Igen magas réniuskoncentráció (akár több tízezer ppm) ismert bizonyos vulkáni szublimátumokban, valamint üledékes közettömegekhez kötődő molibdenites indikációkban (Barton et al. 2019). Ezek a teleptípusok hazánkban nem képviseltetik magukat. Szintén igen kiugró rénius értékek társulhatnak különböző magmabenyomulások környezetében kialakuló érces rendszerekben. Az intrúziók keltette fluidáramlási rendszerben rendszerint a szkarnos és a Cu-Mo porfíros ércesedési zónák rendelkeznek kiugróbb, esetenként már gazdasági szempontból is számon tartandó réniuskoncentrációval (2. ábra). A nemzetközi irodalmi adatok alapján kijelenthető, hogy a vizsgált rendszerek réniusmennyisége egyértelmű korrelációt mutat az ércesedést létrehozó intrúzió kemizmusával. Réniusdúsulás valószínűségének szempontjából a legideálisabbak az intermedier magmabenyomulások indukálta hidrotermás rendszerek (Barton et al. 2019).



2. ábra: Rénius ppm aránya különböző teleptípusokban. (Barton et al. 2019)

3. Mintaelőkészítés, mérési módszerek

A minták egy része saját terepi gyűjtésből származik, valamint ajándékozás és vásárlás révén kerültek hozzám. A minták másik része az Eötvös Loránt Tudományegyetem Ásványtani

Tanszékének gyűjteményéből származott. A mintapéldányokon elsőként sztereomikroszkópos megfigyeléseket végeztem Lacerta STM-45b típusú mikroszkóppal. Ezek után a molibdenitet tartalmazó kőzetdarabokat műgyantába ágyaztam, majd csiszoltam és políroztam. A csiszolási munkálatok kézzel, míg a polírozás gépi módszerekkel történt a lehető legsimább felület elérésének érdekében. Az ércmikroszkópiai preparátumok mellett a kutatásban felhasználásra kerültek már korábbi munkákhoz készített polírozott vékonycsiszolatok. A polírozott vékonycsiszolatok és a műgyantába ágyazott polírozott minták polarizációs mikroszkópos vizsgálatát követően részletes szöveti megfigyelések és összetételmérések történtek az ELTE TTK Földrajz- és Földtudományi Intézet elektronmikroszkóp laboratóriumában található AMRAY 1830i, EDAX PV9800 típusú, INCA energiadiszperzív rendszerrel felszerelt pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) felhasználásával. A vizsgálatokhoz a minták 17nm vastag szénréteggel lettek legőzölve. A standard nélküli energiadiszperzív kémiai elemzéseket 20 kV gyorsítófeszültség mellett, 1 nA mintaárammal, 1 μ m foltmérettel, 100 másodperces mérési idővel végeztük. Egy mintán ellenőrző méréseket végeztünk az AuroScience Kft. jóvoltából rendelkezésünkre bocsájtott Thermo Scientific Phenon XL CeB6 elektronforrással szerelt, beépített energiadiszperzív detektoros asztali pásztázó elektronmikroszkóppal. A vizsgálatokat környezeti (60 Pa) vákuumon, szenezetlen mintafelszínen, valamint nagyvákuumon 15 nm szénréteggel bevont mintán is elvégeztük. Ezen mérések 15 kV gyorsítófeszültséggel és 5 nA mintaáram beállítások mellett készültek, 7-8 mm közötti munkatávolsággal.

A mérések során esetleges hátráltató tényezőként kezeltem a molibdenit igen gyakran megfigyelhető, lemezesség szerinti összetételváltozását. Ezt kiküszöbölendő mintánként igyekeztem több lemezből is mérést végezni. Várakozásaimmal szemben a vizsgált példányok ritkán voltak zónások, a legtöbb példány visszaszórt elektron (BSE) képében sem észleltünk összetételi eltérésből fakadó intenzitáskülönbségeket.

4. A hazai paleozoós granitoidok molibdenit előfordulásai

4.1. Mecseki Gránit Formáció

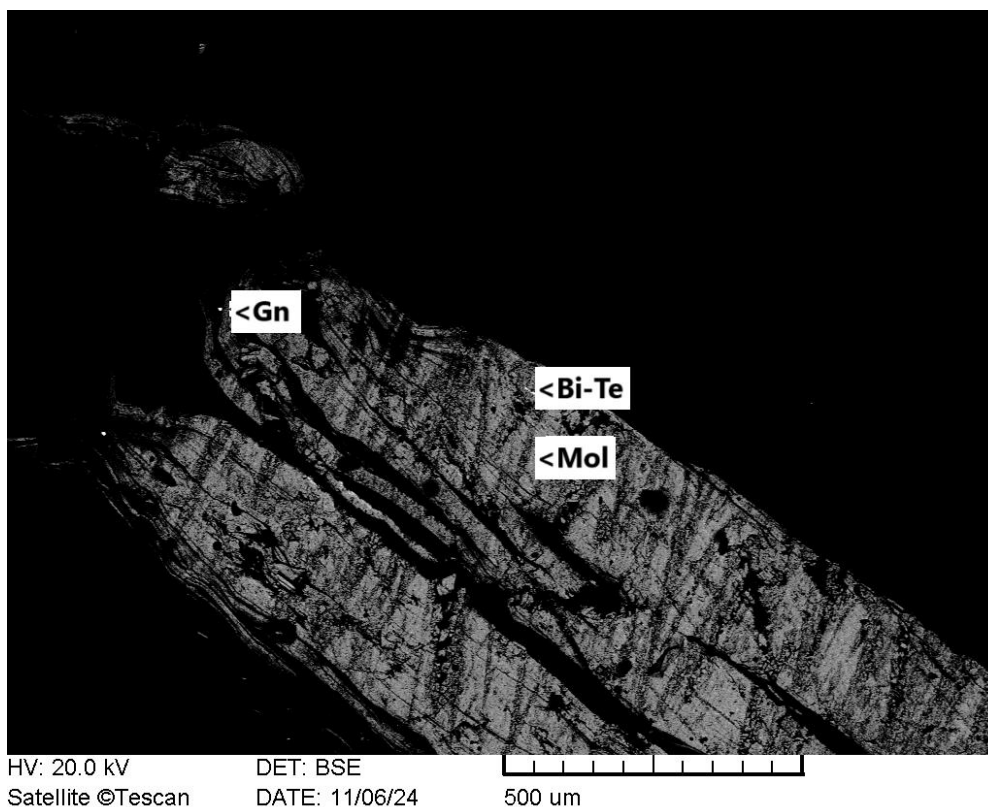
A Mecseki Gránit Formáció az ország délkeleti részén helyezkedik el, az úgynevezett Tiszai-egység részeként. A tektonikus komplexitás miatt a kőzettest eredeti kiterjedése jelen pillanatban nem ismert, annyi viszont bizonyos, hogy Erdősmecske-Mórág-Bátaapáti térségében számos feltárásban nyomozható és vizsgálható a formáció (Jantsky, 1979; Király, 2009). A gránittest petrográfiai szempontból igen változatos. A kőzettest jelentős részét monzogranit és monzonit, valamint egyéb keverékkőzetek alkotják. A granitoid testet több helyen is megfigyelhető másodlagos ásványos erek, pegmatitos zónák, illetve aplit erek

taglalják. Az aplitos erek szegélyzónája is sokszor pegmatitos jelleget mutat (Szakáll et al. 2016). A gránittest eredetét tekintve egy intrúzió, mely eltérő kemizmusú olvadékok keveredéséből jött létre (Király, 2009).

Vizsgálataim két feltárásból származó szulfidos mintákra terjedtek ki, az erdősmecskei, Kisgeresdi-erdő gránitkőfejtőből és bátaapáti radioaktív hulladéktároló vágataiból származó kőzetanyagból származó mintákra.

Az erdősmecskei mintát az ELTE TTK Ásványtani tanszék mintaraktárából vettük ki. A minta Kiss János egykori tanszékvezető gyűjtéséből származik. A gránit alapvető, üde kőzetalkotói (káliföldpát, biotit és kvarc) mellett szabad szemmel a molibdenit és vasoxidok porszerű halmaza volt azonosítható a mintában. A káliföldpát sajátalakú kristályokat alkot, a biotit és a kvarc xenomorf szemcsék formájában ismerhető fel. A molibdenit üde, centiméteres nagyságrendű lemezes aggregátumként van jelen. A vasoxid szövetileg kissé elkülönülten, a kézipéldány felszínén jelentkezett, egy repedés mentén. Eredete valószínűleg a felszíni mállásra vezethető vissza. A gránit fentebb említett alkotói mellett a fény- és elektronmikroszkópos vizsgálatok során albitos összetételű földpát, valamint akcesszórius elegyrészekként apatit, cirkon, titanit, tórium-foszfátok, valamint bastnaesit-(Ce) került azonosításra a mátrixban. Ezen ásványtársulás összességében beleilleszthető a Mórágai Gránit Formációról alkotott általános képbe. A vizsgálatok során különösen nagy figyelmet fektettem a szulfidásványok azonosítására. A molibdenit közvetlen környezetében illetve abban zárványként galenitet, bizmutit és egy bizmut-tellurid izometrikus, xenomorf szemcséit mutattam ki (3. ábra). A molibdenitben a réniump koncentráció nem érte el a kimutatási határt (mely esetünkben nagyjából fél tömegszázalék környékén feltételezhető), valamint egyéb esetleges nyomelem sem került azonosításra az alkalmazott SEM-EDS elemzések révén.

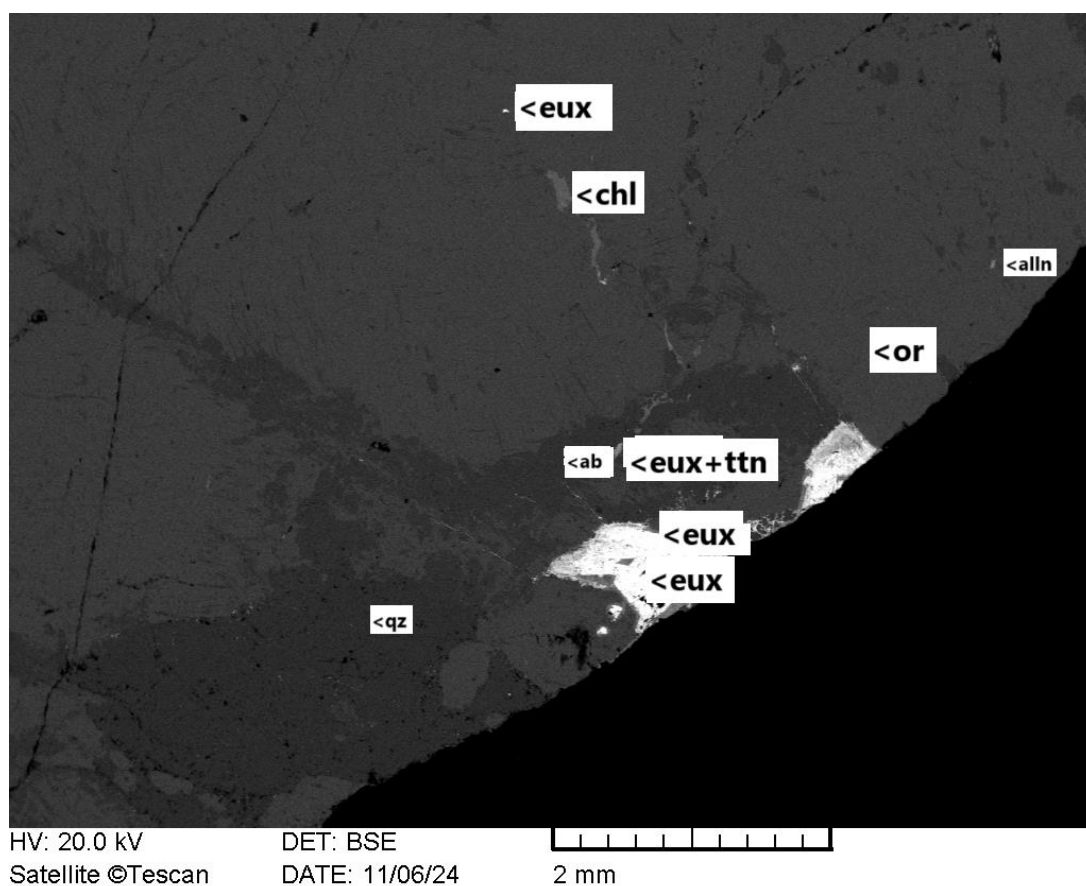
Ugyan a molibdenites mintában az említett szulfidásványokon túl egyéb hidrotermás átalakulásra utaló ásványfázisokat vagy szöveti bélyegeket nem sikerült megfigyelni, a feltárt ásványtársulás és a nyomelemek hiánya tovább erősíteni látszik a korábban publikálásra került ismereteket (Gatter & Török 2004; Szakáll et al. 2016) miszerint az ásványtársulást egy magas hőmérsékletű, hidrotermás folyamat hozta létre mely a gránit megszilárdulása után nem sokkal mehetett végbe.



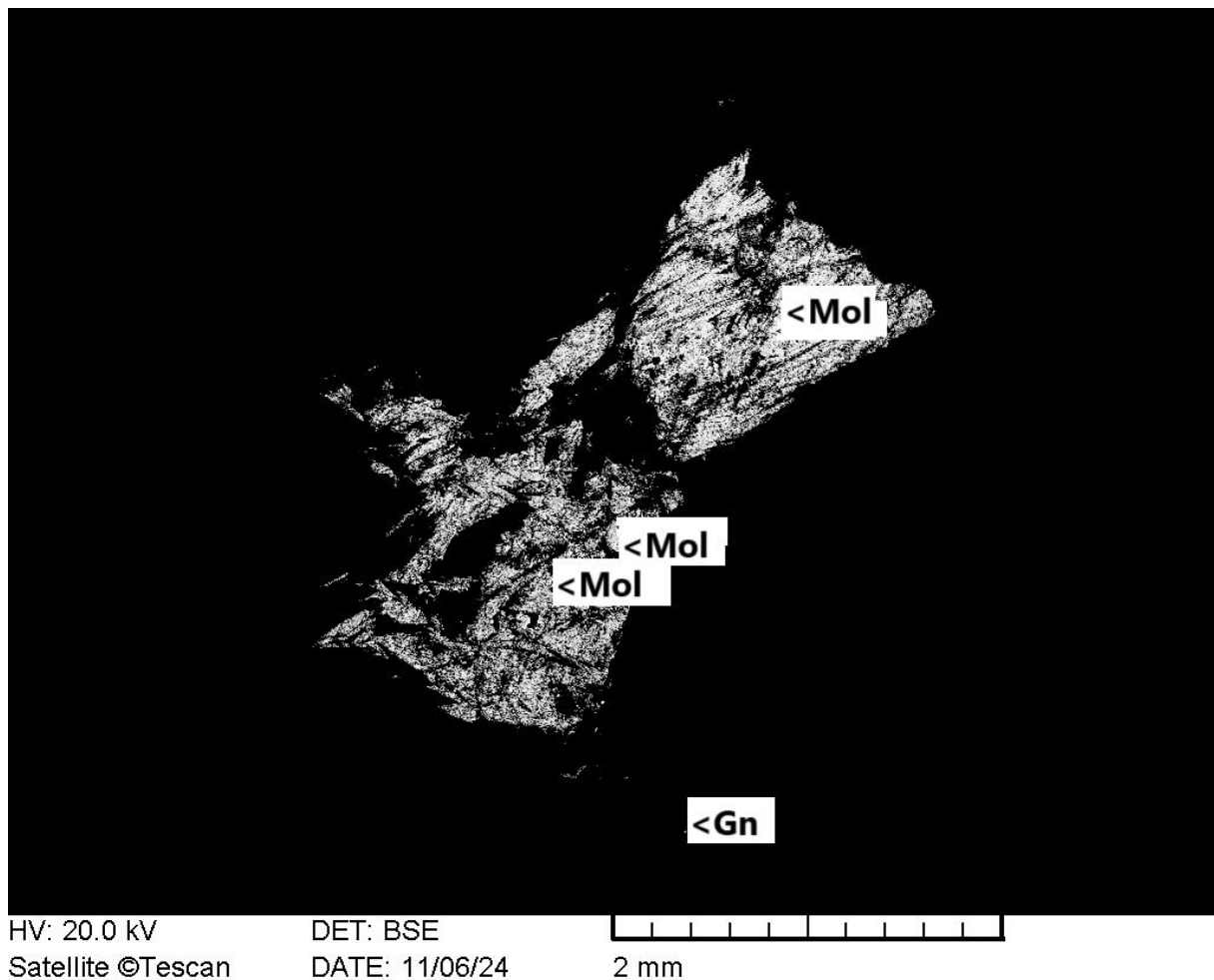
3. ábra. Molibdenit lemezes aggregátuma galenittel és tellurid zárványokkal Erdősmeckéről.
(gn: galenit; Bi-Te: bizmut-tellurid; mol: molibdenit)

A Bátaapáti melletti radioaktív hulladéktároló vágathajtási munkálatai során keletkezett meddőhányóról származó mintákat magam gyűjtöttem. A minták pontos, bányabeli helyzete ugyan nem megállapítható, szöveti és ásványtani tulajdonságaik azonban igen karakterisztikusak. A példányok első ránézésre aplitos szövetűnek tűnnek, felismerhető ásványok szabadszemmel és sztereomikroszkóp alatt csupán a hússzínű káliföldpát, kvarc és molibdenit. SEM-EDS vizsgálattal ezen paragenézisben is sikerült kimutatni az albitot és a kvarcot. Az erdősmeckei mintához képest a klorit is képviselteti magát, megfigyeléseim szerint biotit utáni átalak formájában. Ezeken túl itt is találkoztam a Mórágai Gránitra jellemző akcesszórius ásványokkal, melyek a következők: titanit, allanit és euxenit. Az akcesszóriák szabálytalan alakú szemcsékként foglalnak helyet a kvarc-földpát mátrixban (4. ábra). A szulfidos ásványtársulás jelen esetben jóval szegényesebb, mint Erdősmeckén, mivel a molibdenit mellett itt csupán piritet és galenitet sikerült azonosítani. A molibdenit lemezes, a többi szulfidhoz képest nagy méretű (akár cm nagyságrend) aggregátumokként jelenik meg. A pirit és a galenit jóval mm alatti, izometrikus xenomorf szemcsékként található a molibdenit közvetlen társaságában (5. ábra). A molibdenit kimutatható réniumentartalommal nem rendelkezik.

Az ásványtársulás összetételéből és a szöveti bélyegek alapján arra lehet következtetni, hogy míg az erdősmecskei molibdenit egy, a gránit kristályosodása után nemsokkal kezdődő hidrotermás rendszer terméke, addig Bátaapátiban egy pegmatoid kifejlődéssel van dolgunk. Réniumtartalom szempontjából egyik ércesedési típus sem kifejezetten kedvező. További genetikai vizsgálatok szempontjából előnyös lehetne a molibdenit Sn-W tartalmának meghatározása érzékenyebb analitikai eljárásokkal (pl. hullámhossz-diszperzív elektronmikroszkopos mérések, lézerablációs ICM-MS mérések) mivel ezek is karakterisztikus bélyegekként szolgálhatnak (Ciobanu et al. 2013).



4. ábra. A bátaapáti mintákban észlelt ritkaföldfémekben dús ásványtársulás. (qz: kvarc, eux: euxenit, chl: klorit, kfs: káliföldpát, ab: albit, tit: titanit)

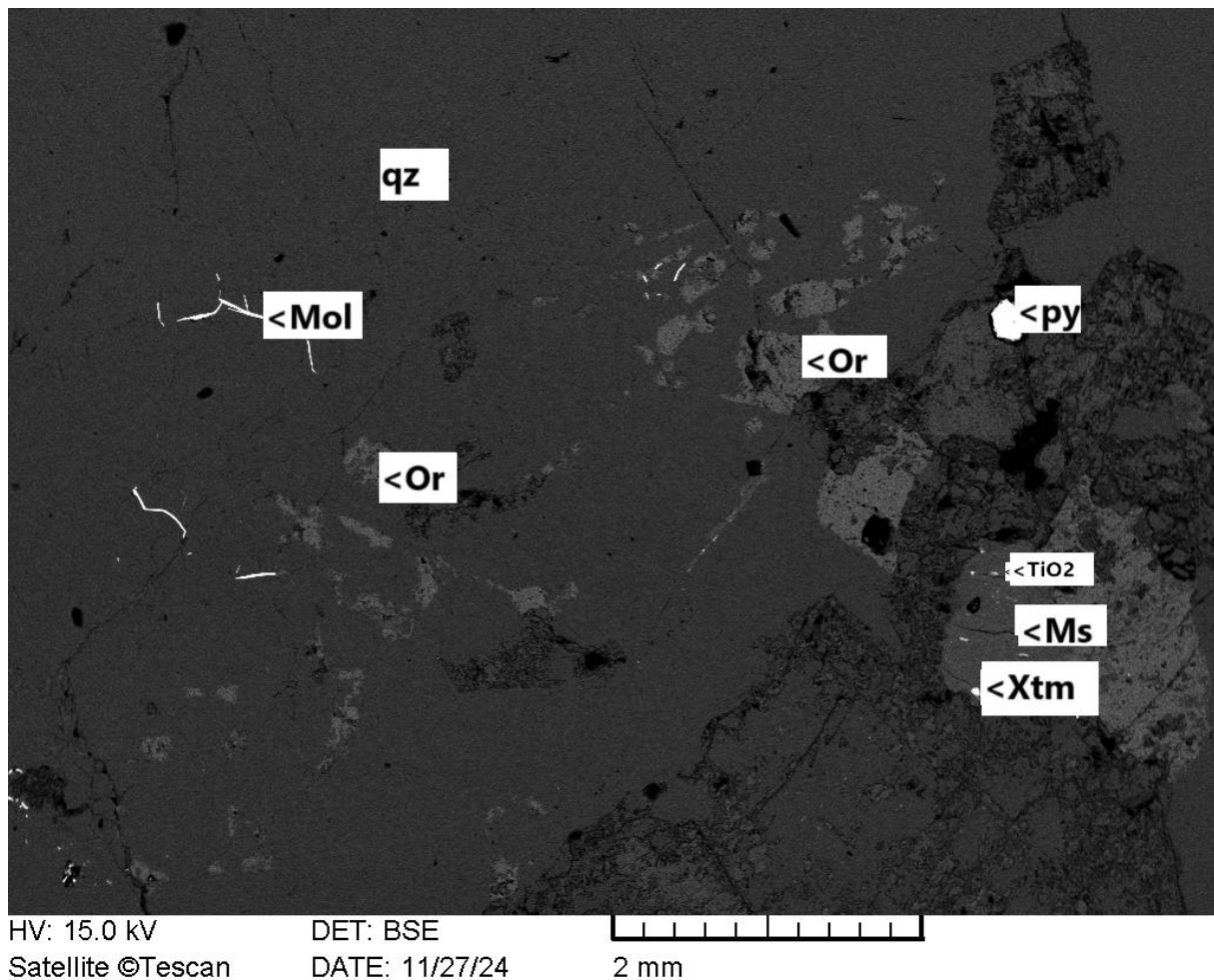


5. ábra. Molibdenit aggregátum kevés galenittel Bátaapátiból. (mol: molibdenit, gn: galenit)

4.2 A Velencei-hegység gránitja

A Velencei-hegység területén régóta ismeretes a molibdenit előfordulása (Földvári, 1947). Bár a hegység számos feltárásából került leírásra az ásvány, a legismertebb és legjelentősebb dúsulás a Nadap és Velence határán található Bence-hegyen, kifejezetten a molibdenit ipari célú kutatása okán hajtott Retezi-lejtaknából került megismerésre (Jantsky, 1957). A dolgozatban feldolgozott, műszeres vizsgálatra került példányok ezen kutatások időszakából származnak. A lejtaknából a molibdenit két fő megjelenése került leírásra. Az ásvány megtalálható a gránitban futó, kvarc-molibdenit stockwerk erezésben, valamint a lejtakna vájvégén harántolt kontakt palaköpenyben (Molnár, 1997).

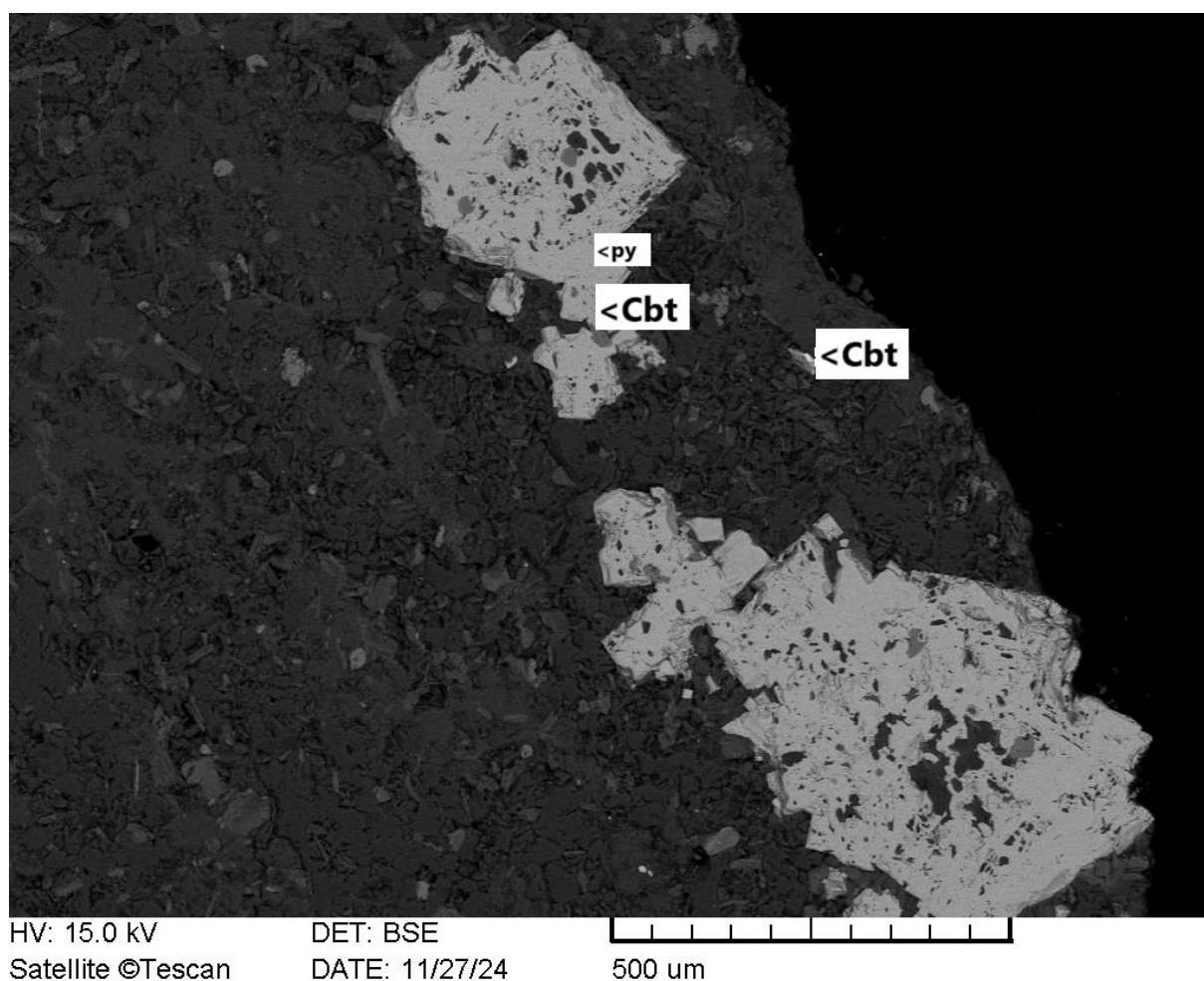
A molibdenit tartalmú kvarcerezések mentén a makroszkóposan azonosítható gránit elegyrészek (káliföldpát részben sajátalakú kristályai, kvarc alaktalan szemcséi) mellett EDS segítségével xenotim és titánoxidok kerültek azonosításra. Feltűnő volt továbbá a muszkovit jelenléte is. A kvarcos érben a molibdeniten és a kvarcon kívül csupán piritet találtam (6. ábra).



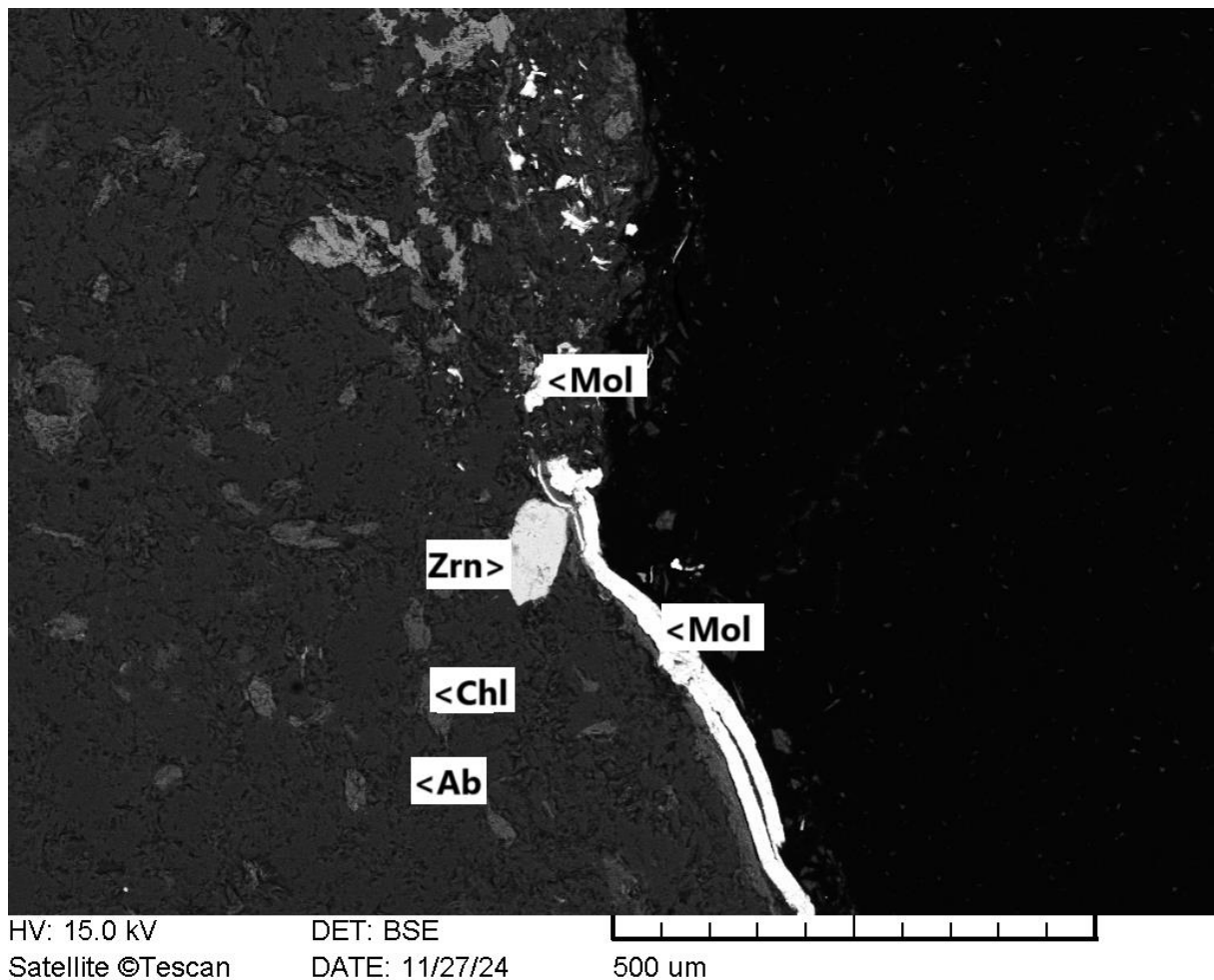
6. ábra: A Retezi-lejtakna stockwerk típusú erezésének SEM-BSE felvétele. (mol: molibdenit, Or: káliföldpát, py: pirit, xtm: xenotim, ms: muszkovit)

A kontakt pala hintett molibdenitje mellett szabad szemmel is jól látható, hexaédres kristályokként felismerhető volt a pirit. A molibdenit a pala elválási lapjai mentén, maximum fél centiméteres vékony lemezekként fordul elő. A BSE vizsgálatok alapján a kőzetmátrix ásványai klorit, albit valamint kvarcként lettek azonosítva, akcesszórius elegyrészként cirkon is megfigyelhető volt. A cirkon kivételével az ásványfázisok apró, alaktalan halmazokat, szemcséket képeznek, nem igazán figyelhető meg morfológiai bélyeg rajtuk. Egyéb szulfidásványként azonosítottuk a korábbi szakirodalomban nem említett kobaltint, mely egyaránt jelen van a pirit zárványaként, valamint önálló szemcséként is a mátrixban (7. ábra). A pirit megjelenése a molibdenittel ellentétben nem követi a pala elválási síkjait, attól függetlenül jelenik meg. A molibdenit kimutatható réni tartalommal nem rendelkezik. Az azonosított fázisok mind paragenézis, mind szöveti tulajdonságai alapján megegyeztek a korábban már leírt (Molnár 1997) társulásoknak, egyedüli kivétel és újdonság a kobaltin azonosítása volt. Mivel a kobaltin csak a kontakt palából vételezett mintában került

azonosításra, a feltételezésem az, hogy az a palaköpeny sajátja. Már ismert, hogy a pirit és a molibdenit egyazon kristályosodási folyamat eredménye (Molnár, 1997) és tudjuk a kobaltin szöveti helyzete alapján, hogy annak kiválása megelőzte a másik két szulfidásványét (7. ábra). A mintákon végzett szöveti és ásványtani megfigyelések, valamint a bennük található molibdenit szemcsék relatíve alacsony réniumentartalma megerősíteni látszik Molnár (1997) fluidzárványvizsgálatokkal felállított genetikai modelljét, mely szerint a Retezi-lejtakna molibdenitje a gránitintrúzió posztmagmás folyamataihoz köthető hidrotermás hatás eredménye.



7. ábra: Sajátalakú, hexagonális pirit kobaltin zárvánnyal, valamint annak önálló szemcséjével a Retezi-lejtakna kontakt palájában. (cbt: kobaltin, py: pirit)



8. ábra: Molibdenit lemezes aggregátuma kontakt palában, sajátalakú cirkonnal a Retezi-lejtaknából (mol: molibdenit, ab: albit, chl: klorit, zrn: cirkon)

Kutatásomat igyekeztem bővíteni a régebbi irodalmakból (Jantsky, 1957) ismert Nadap melletti Meleg-hegyen hajtott, 300 méter körüli vágathosszúságú kutatótáróból dokumentált molibdenit előfordulás anyagával. A jelenleg még nyitott és bejárható táróból a leírások alapján megkeresett szulfidos indikációból újabb mintákat vételeztem. Az elővizsgálatok alapján kiderült, hogy a példányokban nincs molibdenit, egyedüli szulfidásványként a pirit részben sajátalakú, magas arzéntartalmú kristályai úsznak az erőteljes kovásodáson és agyagosodáson átesett mátrixban.

5. A hazai paleogén korú rézporfíros ércesedések molibdenitjei

5.1. Recsk-mélyszint

Hazánk területén több, harmadidőszaki intermedier szubvulkáni intrúzióhoz kötődő rézporfíros ércesedési rendszer ismert. Ezek közül legjelentősebb a Recsk-mélyszint néven közismertté vált, igen jelentős mértékben feltárt és tanulmányozott előfordulás.

A Recsk-mélyszinti előfordulás tanulmányozása, feltérképezése hazai mértékkel igen előrehaladott állapotban van. Az évek alatt számos kutató foglalkozott az ércesedéssel, több projekt épült az telep tanulmányozására.

Az ércesedés egy paleogén korú (oligocén), dioritos összetételű intrúzióhoz köthető hidrotermás rendszerben alakult ki, melyhez igen kiterjedt kőzetátalakulási zónák is tartoznak. A dioritos kőzettömeg geokémiáját tekintve szubdukciós eredetű, emelkedett káliumtartalmú karakterisztikával jellemezhető. A diorittest közvetlen környezetében jelentős szkarnosodás figyelhető meg, valamint igen kifejezett Cu-Mo porfíros zóna is lehatárolható (Földessy et al. 2008; Takács et al. 2017; Biró et al. 2024).

Molibdenit egyaránt található a szkarnos és a porfíros zónákban, valamint az úgynevezett karbonáthelyettesítési (metaszomatikus) zónában is. A recski molibdenitekről már igen precíz összetételi adatok állnak rendelkezésre (Biró et al. 2024). A legjelentősebb, és a munkám szempontjából is fontos rénius aránya az alábbiak szerint változik:

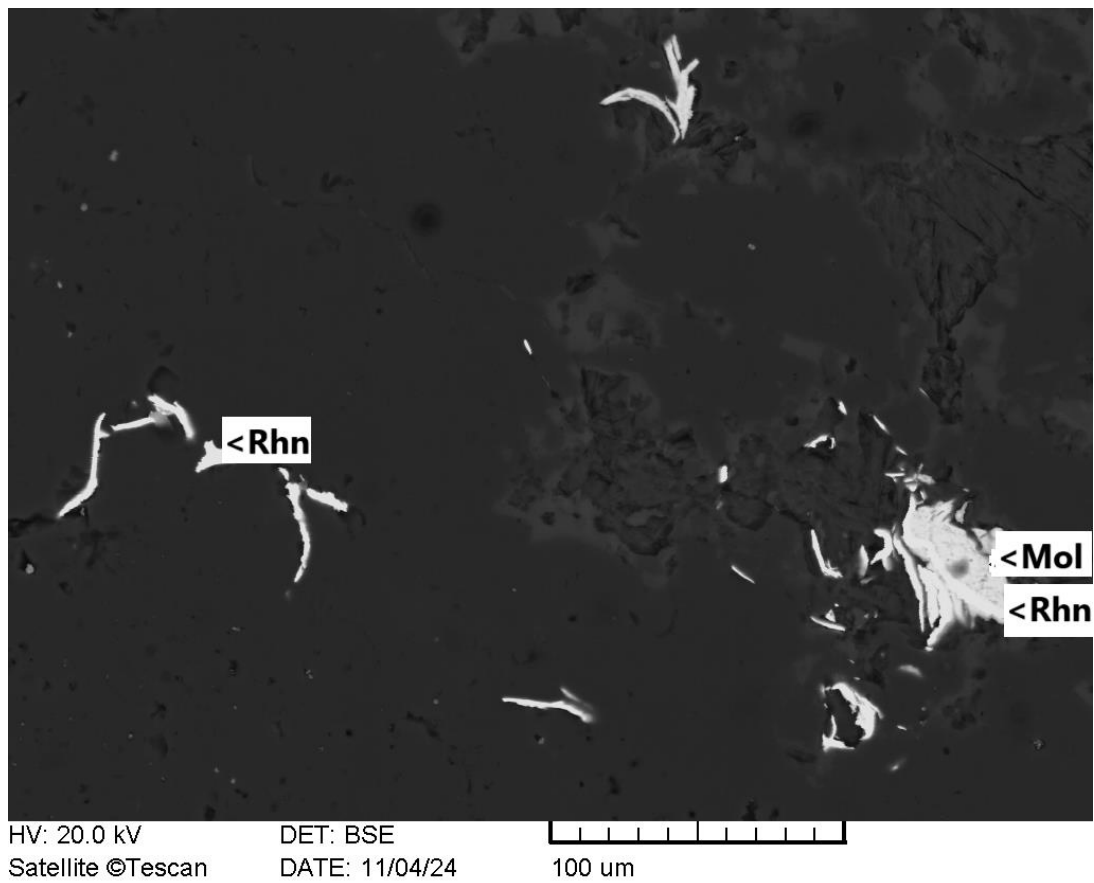
A rénius koncentrációja a karbonáthelyettesítési zónában a legalacsonyabb, ahol is a 0,125 tömegszázalék határt nem lépi át. Ez a koncentráció mellesleg az általunk használt SEM-EDS berendezés kimutatási határa alatt található. Valamivel magasabb, 0,0026- 1,86 tömegszázalék rénius mutatható ki a szkarnos érc molibdenitjéből. (Biró et al. 2024) Ez a mennyiség általam is detektálható koncentrációt jelez, és többé-kevésbé egybeeső adat Barton és társai 2019-ben közölt munkájával (Barton et al. 2019).

A recski ércesedés legkiugróbb (akár 4,47 tömegszázalék) rénius tartalmú molibdenitjeit a Cu-Mo porfíros ércetest tartalmazza. A molibdenitek erős lemezenkénti zónásságot mutatnak, mely olykor egészen szélsőséges is lehet. A réniusban legdúsabb zónákból a réniit mikrométeres nagyságú zárványai is kimutatásra kerültek. (Biró et al. 2024)

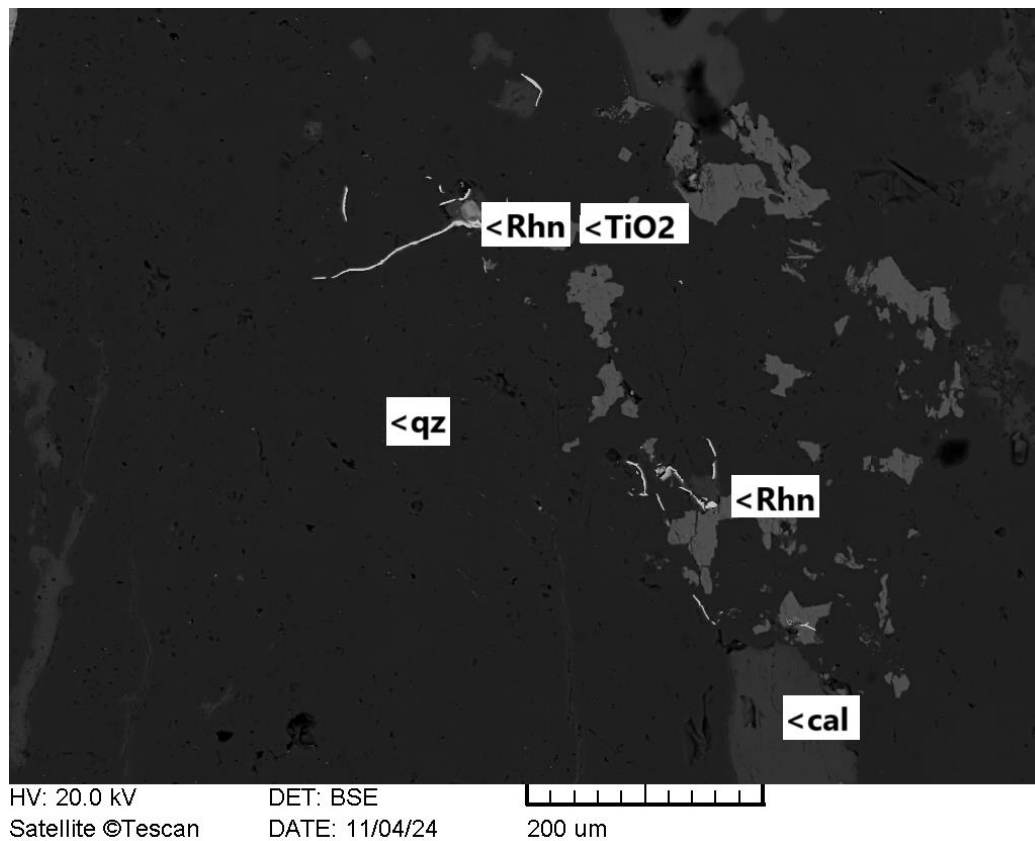
5.2. Pázmánd, Pázmánd-2. mélyfúrás

A recski dioritos összetételű intrúzióhoz kapcsolódó rézporfíros ércelőforduláshoz hasonló ismert a Velencei-hegység keleti részében, Pázmánd térségében is. A felszíni kibukkanásokkal

nem rendelkező intrúzió viszonylagos központi szakaszán mélyített Pázmánd-2. sz. (Pd-2) mélyfúrás anyagával vizsgálható a képződmény (Dudko et al. 1989; Molnár et al. 2003). Ugyan a terület kevésbé megkutatott mint Recsk, az 1200 méter mélységet elérő fúrási anyag tanulmányozásával a két ércesedés egymással összevethető. A vizsgálatokhoz már egy korábbi projekthez elkészített, válogatott vékonycsiszolatos mintasorozatot használtam a fúrás érces mélységközeiből. A fúrás 880-881 méter közé eső szakasza erősen átalakult kőzetanyagot tár fel. Az eredeti kőzet a csiszolatokból nem meghatározható, olyan erős annak agyagászványos (illites) és kovás átalakulása. A mintákban szépen leírható és megfigyelhető maga a hidrotermális kvarcerek ércászvány paragenézise. Az erek a vizsgálatok alapján kvarcos-karbonátos kitöltésűek némi káliföldpáttal, melyekben az alábbi ércászványokat sikerült azonosítani: kalkopirit, szfalerit, pirit, altait, terméstellúr, molibdenit és réniit (10. ábra). A réniit kifejezetten nagy gyakoriságú az erekben, melyekben száz mikronos nagyságrendű, vékony, hajlott lemezes aggregátumok formájában jelenik meg. További eltérés a recski mintákhoz képest a molibdenit és a réniit szöveti viszonya. A réniit erős túlsúllyal szerepel a molibdenithez képest. A molibdenit és a réniit egymással nem zónás viszonyban van, meglepő módon egymástól jól elhatárolhatóak a BSE képen mutatott intenzitások alapján is. (9. ábra) A molibdenit általunk mért réniiumtartalma 0.61 tömegszázalék volt, mely nem sokkal van a kimutatási határunk fölött. Ezzel szemben a mintában azonosított réniit kémiailag tiszta ReS_2 .

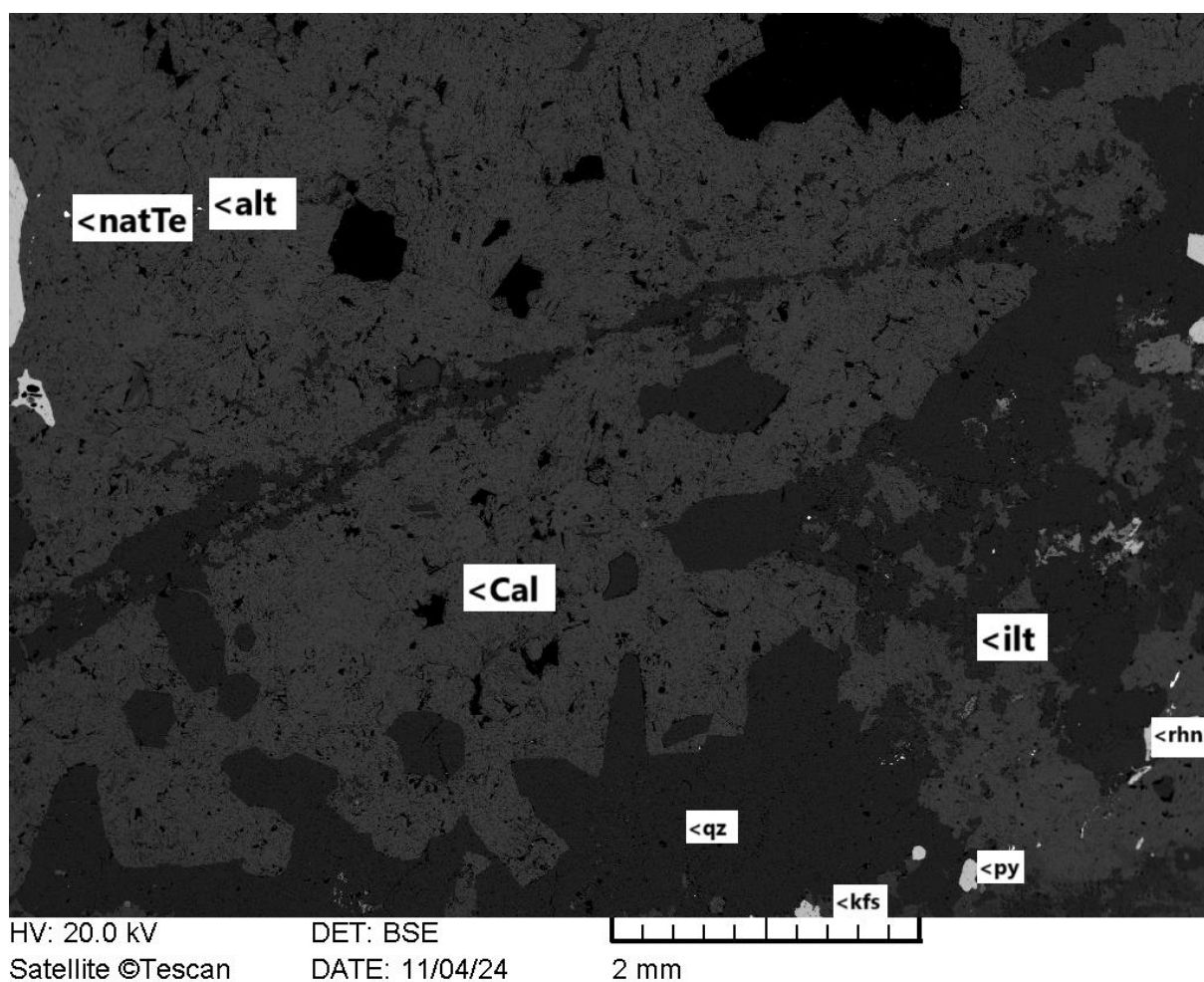


9. ábra. Réniit és molibdenit lemezei egymás mellett, feltűnő kontrasztkülönbséggel a Pd-2. fúrás 880. méteréből. (rhn: réniit, mol: molibdenit)



10. ábra. Réniit kvarcos érköltésben kalcit és titánoxidok társaságában (Pd-2. 880 m). (cal: kalcit, rhn: réniit, qz: kvarc, TiO₂: titánoxid)

A paragenézis szerves részét képezik a különböző tellúrásványok. A tellúr egyaránt jelen van természetes formában valamint különböző ólom-telluridokként, főként altaitban. (11. ábra)

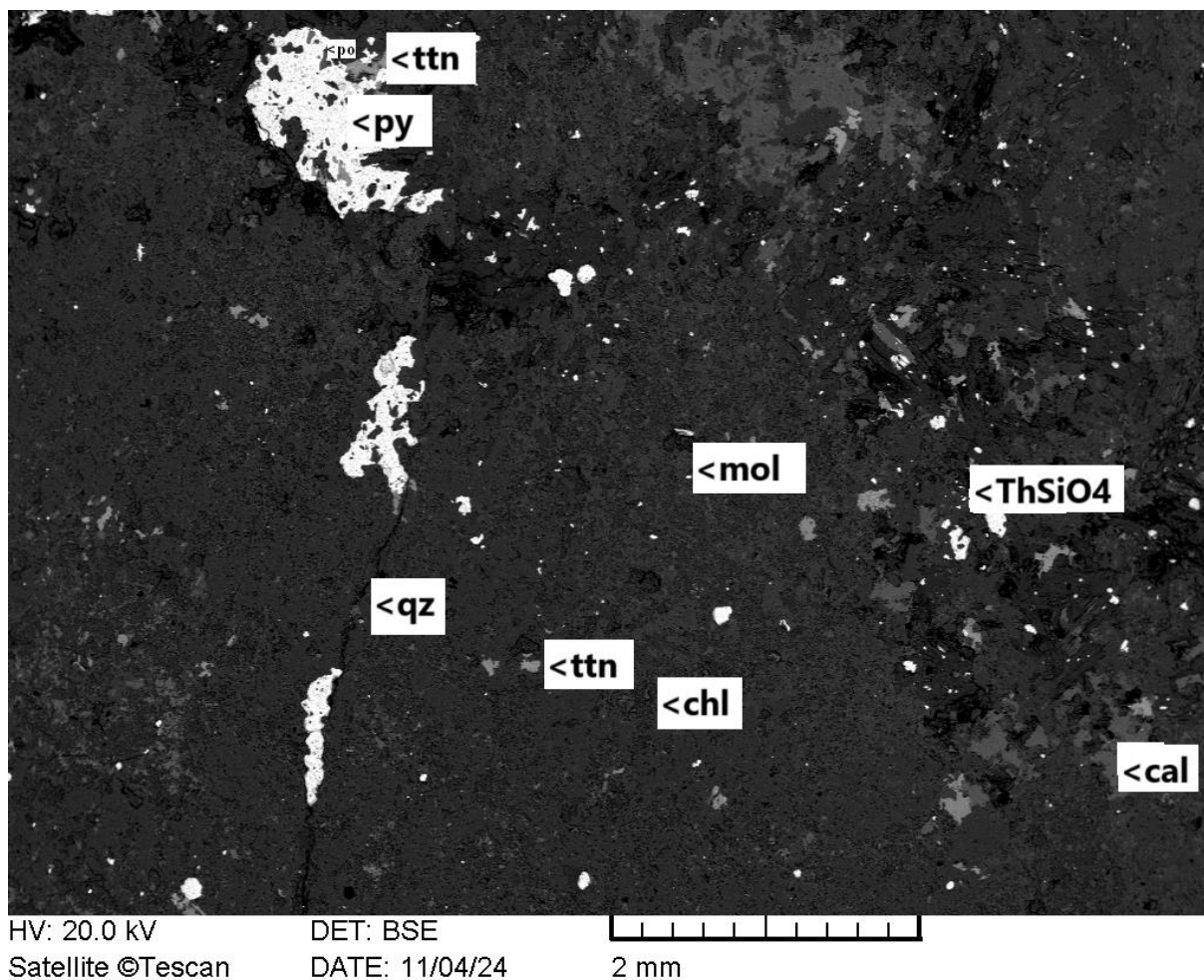


11. ábra. Kalkopirités érkítöltés réniittel és telluridokkal. (Pd-2. 880 m)

(natTe: terméstellúr, alt: altait, cal: kalcit, qz: kvarc, ilt: illit, rhn: réniit, py: pirit, or: káliföldpát)

A fúrás 880 méteréből származó példányokon, melyben a vizsgálatok során a réniitet kimutattuk ellenőrző méréseket végeztünk az AuroScience Kft. által rendelkezésünkre bocsájtott asztali pásztázó elektronmikroszkóppal. Az ellenőrző mérések megerősítették a korábbi eredményeket, a réniit valóban kémiaailag tisztának bizonyult.

A fúrás 612 méteréről származó mintában szintén sikerült azonosítani a molibdenit előfordulását. E mintában a molibdenit réniiumot csak kis koncentrációban (~0,6 tömegszázalék), a SEM-EDS kimutatási határa közeli mennyiségben tartalmazott. A mintában a molibdenit társaságában a következő ércásványok fordulnak elő: kalkopirit, szfalerit, pirit és hematit. Továbbiakban, főként a közetmátrix elegyrészeként megjelenik a monacit, apatit, tremolit, klorit káliföldpát kvarc és különböző tórium-szilikátok mint meddőásvány. (12. ábra)



12. ábra. A Pázmánd 2 (612 m) minta szöveti képe. Megfigyelhetők a szulfidos érkítöltések és hintések. A molibdenit apró, lemezes aggregátumként van jelen. (ttn: titanit, py: pirit, qz: kvarc, chl: klorit, cal: kalkopirit, ThSiO₄: tóriumoszilikát, mol: molibdenit)

Külön megemlítenő, hogy bár a földrajzi közelség indokolná a Retezi-lejtakna és a Pd-2 fúrás molibdenites indikációinak genetikai rokonságát, az előbbi feltárás molibdenitje nem rendelkezett általunk kimutatható réniump koncentrációval, pedig amennyiben valóban egy fluidáramlási rendszerrel állnánk szemben joggal várhatnánk a réniump karakterisztikus jelenlétét mindkét előfordulásban. Ez alapján feltételezhető, hogy a két mintavételi pont eltérő ércesedési események terméke. Ez összhangban van Molnár (2004) munkájának eredményeivel, aki erre már más megközelítéssel és vizsgálati módszerekkel rávilágított. Ugyanakkor a reniit molibdenit melletti önálló fázisként való megjelenése és ércásvány-paragenezise a Pd-2 fúrás mélyebb részéről származó mintában teljesen elűt a fúrás felsőbb részében tapasztalt, molibdenithez kapcsolódó kismértékű réniump dúsulástól, mely különbség arra utalhat, hogy a Velencei-hegység paleogén intrúziójában a rézporfíros ércesedés kialakulásának eltérő fázisaiban a különböző fizikai-kémiai paraméterekhez köthetően változik

a rénius rejtett, vagy önálló ásványként történő megjelenése. E paraméterek közül a hőmérséklet mellett a redox viszonyoknak lehet jelentős szerepe, mivel a renius ásványtársulása tellúrban gazdag redukzív környezetre utal, míg a kis rénius tartalmú molibdenites ércásvány paragenézisben a szulfidok mellett a hematit is megjelenik. Továbbá az indikáció magas réniuskoncentrációja összefüggésben lehet az azt kialakító oldatok magas klórtartalmával (Voudouris et al. 2009).

6. A hazai neogén vulkanitok molibdenites előfordulásai

6.1. Gyöngyösesorszi

A gyöngyösesorszi ércesedésből származó minták a Péter-Pál akna közvetlen környezetéből kerültek elő. Az ásványnak és a paragenézisnek irodalma jóval szegényesebb, mint akár a Recsk, akár a Pázmánd térségében megismert előfordulásoknak. Az indikációval és annak ásványparagenézisével Lóránth (2009) foglalkozott behatóbban. Az általam vizsgált molibdenites minta azonos forrásból származik, mint az előbb említett kutatásban göröcső alá került példányok.

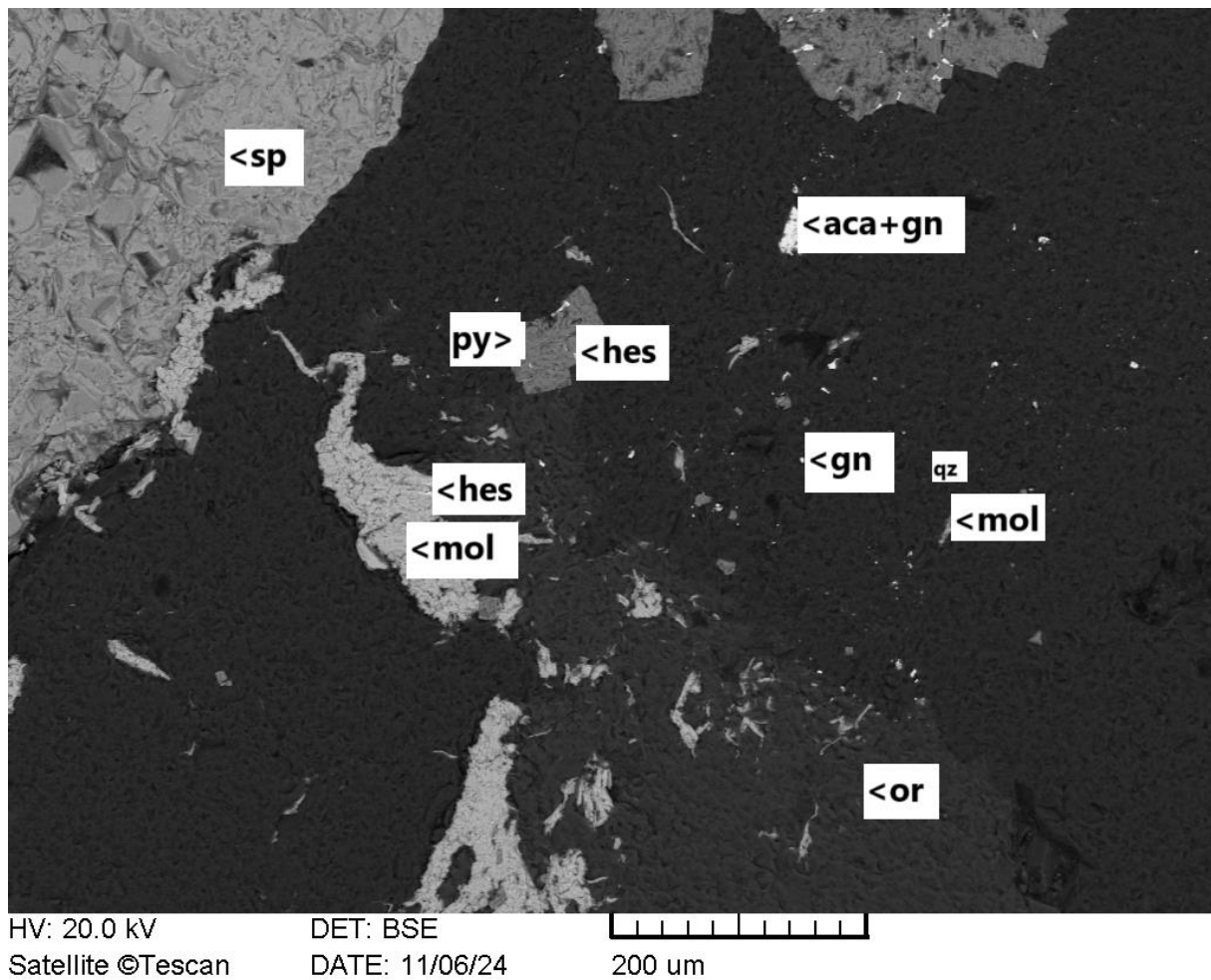
A mintán már makroszkóposan is megfigyelhető a közetmátrix erősen átalakult mivolta, annak fő tömegét kovaanyag, valamint fehér agyagásványok adják. A minta központi részén halad át egy fakószürke, enyhén kékes kvarcér, melyben szabad szemmel is látható a molibdenit hintett jelenléte. A BSE eredmények alapján a közetmátrixban és a kvarcérben is jelen van a káliföldpát, szabálytalan alakú aggregátumok formájában (16. ábra). Meddőásványként a kalcit is megjelenik. A molibdenit mellett az alábbi szulfidásványokból álló paragenézist sikerült rögzíteni: pirit, szfalerit, kalkopirit, galenit, ezüst szulfidok és telluridok. Továbbá észlelésre kerültek titánoxidok is.

A telluridok sztöchiometriájuk alapján hessitnek feltételezhetőek. A hessit megtalálható a molibdenit és a pirit zárvényaiként egyaránt. A molibdenit ezen mintában is pár milliméteres, lemezes aggregátumok formájában jelenik meg. A pirit szintén maximum hasonló mérettartományú, sokszor hexaéderes kristályokat képez. A pirit zárvényaiból (hessit, molibdenit – 14. ábra) feltételezhető annak utolsó szulfidfázisként történő kiválása. A molibdenit a hessit után, vagy vele párhuzamosan kristályosodhatott, mivel annak lamellái között a tellurid megjelenik (15. ábra). A kalkopirit és a szfalerit a többi szulfidfázisnál jóval nagyobb mérettartományban mozgó szemcsék formájában figyelhető meg (13. ábra) Zárvényokként a kalkopirit is tartalmaz molibdenitet és ezüstásványokat. A fázisok szöveti viszonyaiból (és az ásványtársulás sokszínűségéből) következtetni vélek arra, hogy két

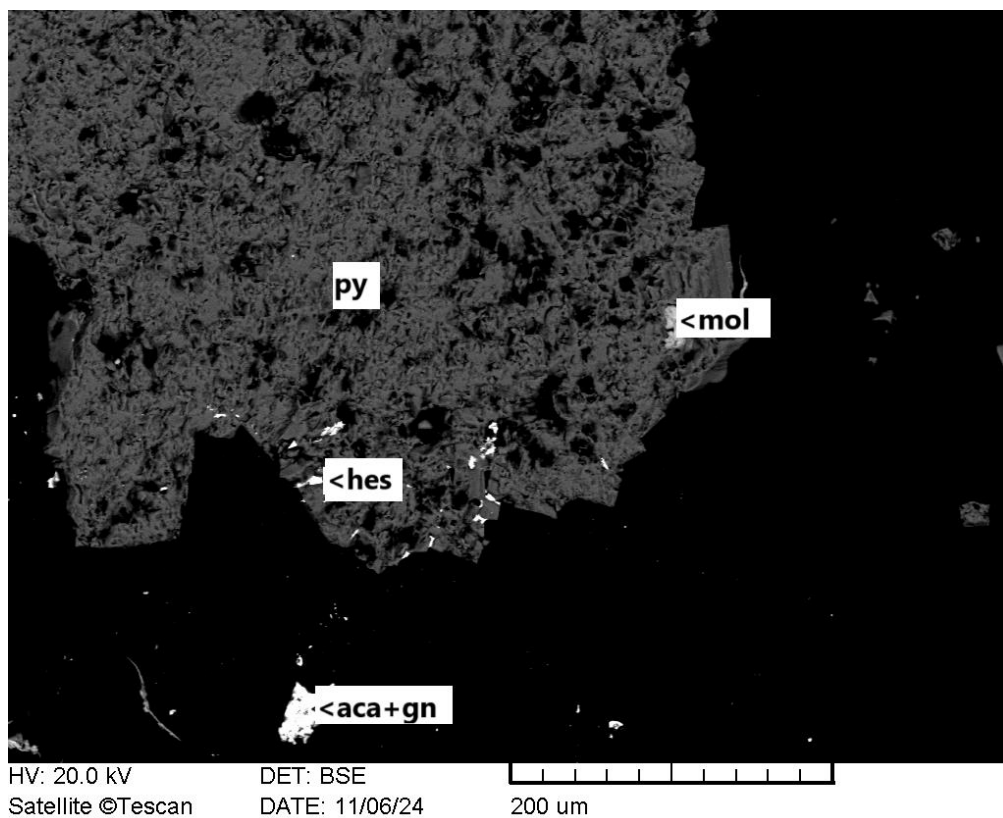
egymástól eltérő ércesedési szakasszal állunk szemben. Elsőként megjelenő ásványtársulás a molibdeinit-ezüstásványok - (pirit? -galenit?), másodikként egy, a térségre jóval jellemzőbb kalkopirit-szfalerit-pirit társulást sejtek. A mintában jelenlévő káliföldpát eredetét tekintve szinte kizárt, hogy az átalakult kőzetanyagból származzon, de az nem megállapítható, hogy melyik paragenézishez köthető.

A molibdenitben az EDS vizsgálatok során a recski porfíros mintákhoz hasonlatos, több tömegszázaléknyi (0,24-4,22 tömegszázalék) réniump koncentráció került kimutatásra. A molibdenitben zónásságot nem figyeltem meg a felvételeken.

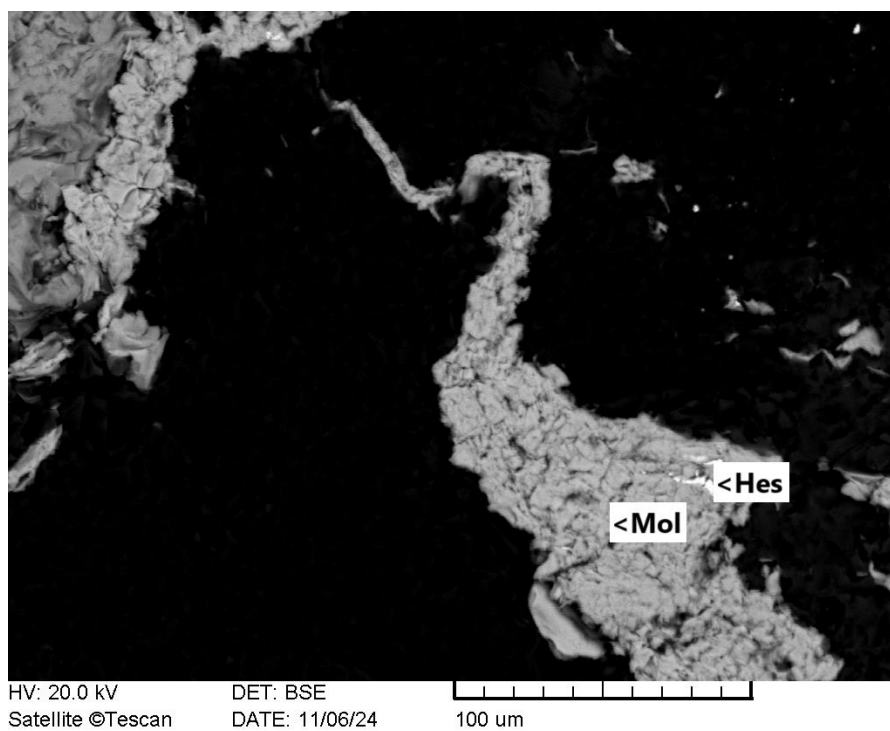
A minta kiugró réniump koncentrációja, az ásványtársulás és annak szöveti képe a rézporfíros ércesedési rendszer jellemzőit hordozza. A feltételezésemet tovább erősíti a Gys-5. mélyfúrásban korábban leírt, neogén vulkáni intrúzióhoz köthető ásványosodás, ércesedés. Ezen mélyfúrásban ugyan molibdenit nem került leírásra, a telluridok itt is képviseltetik magukat (Molnár et al. 2003, Lóránth 2009). A minta karbonát és káliföldpát tartalma egyaránt magyarázható egy porfíros ércesedés érhálózatainak tipikus meddőásvány társulásával, vagy egy alacsonyabb hőmérsékletű, átmeneti szulfidizációs fokú ércesedés okozta kőzetátalakulással. Az, hogy a két ércesedési lépcső két különálló, és egymásra szuperponálódó geológiai folyamat eredménye, vagy ugyanazon rendszer különböző fázisainak terméke a jelenlegi vizsgálatok szintjén nem megállapítható, ennek megválaszolására specifikus kutatási munkálatokra lenne szükség. A mintában észlelt réniump koncentráció és a szöveti bélyegek alapján viszont jogosan feltételezhető a molibdenit rézporfíros ércesedési rendszerhez való kapcsolata



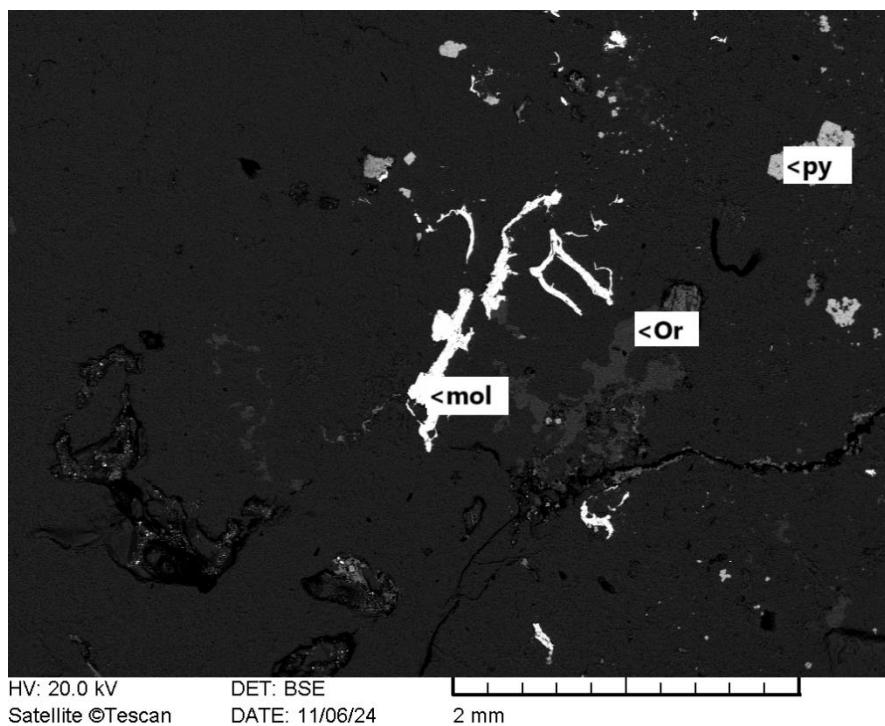
13. ábra. Molibdenit lemezes aggregátuma, sajátalakú pirit hessit zárvánnyal, kvarcos-káliföldpátos mátrixban szfalerittel a Péter-Pál akna hányójáról. (mol: molibdenit, sp: szfalerit, hes: hessit, py: pirit, gn: galenit, qz: kvarc, aca: ezüst-szulfid)



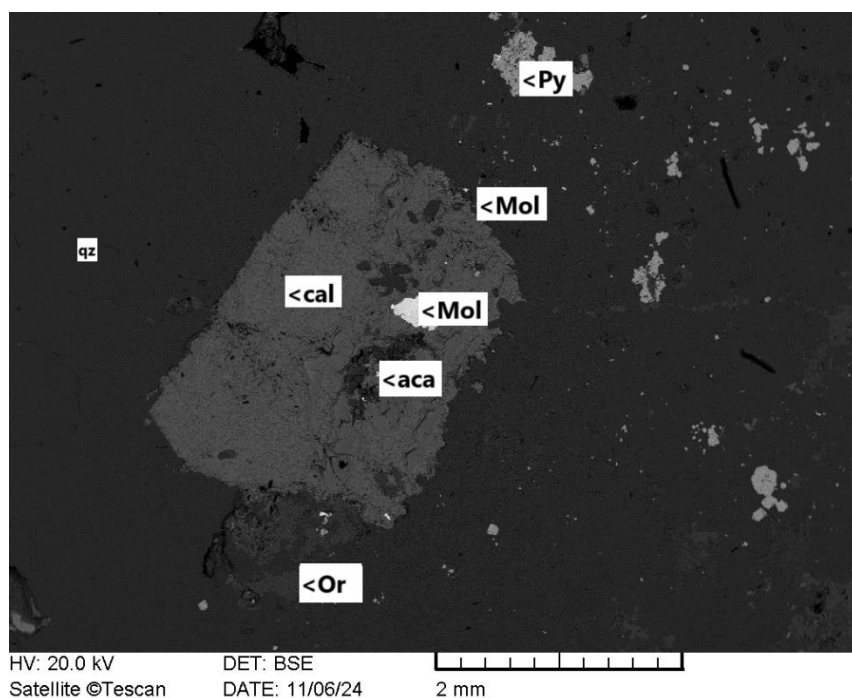
14 .ábra. Pirit hessit és molibdenit zárvánnyal (Péter-Pál akna). (py: pirit, hes: hessit, mol: molibdenit, aca+gn: ezüstsulfid és galenit)



15. ábra. Molibdenit lamellái közé ékelődő hessit zárványok (Péter-Pál akna). (mol: molibdenit, hes: hessit)



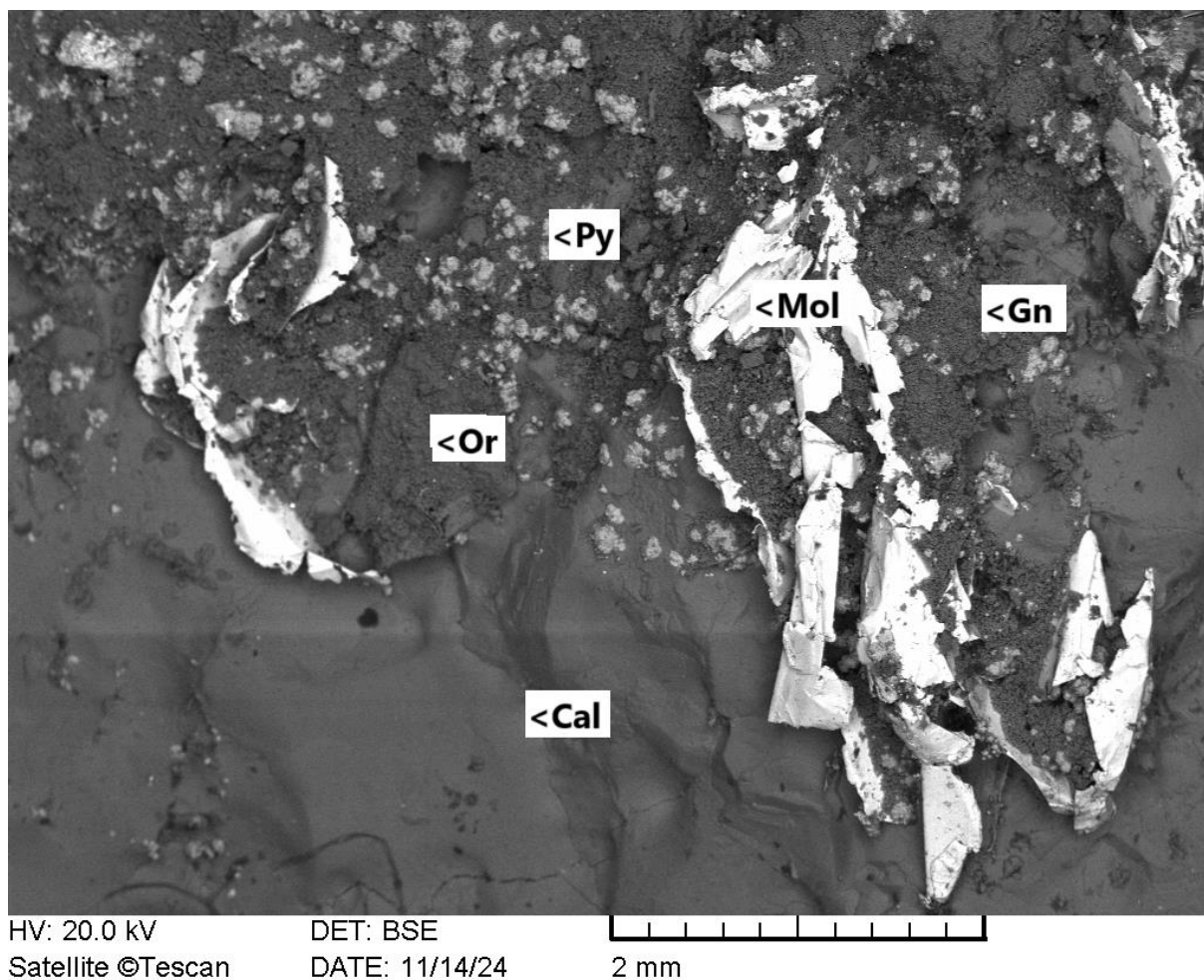
16. ábra. Molibdenit lemezek kvarcos-karbonátos-agyagos mátrixban sajátalakú pirittel (Péter-Pál akna). (mol: molibdenit, or: káliföldpát, py: pirit)



17. ábra. Kalkopirit molibdenit és ezüstsulfid zárványokkal, pirittel, kvarc-káliföldpát mátrixban (Péter-Pál akna). (qz:kvarc, mol: molibdenit, cal: kalcit, Or: káliföldpát, py: pirit, aca: ezüstsulfid)

6.2. Börzsöny, Márianosztra

A börzsönyi molibdenites ércindikáció, Márianosztra határában, a Cerina-kőfejtőben került leírásra (Gatter, 1979). A bánya üde, szürkésbarna andezitet tár fel, melyet ritkán vasoxidos és karbonátos kitöltésű erek, törések szabdalnak. A karbonátos telérkéek vastagsága ritkán éri el a centiméteres nagyságrendet. Az előfordulásból a bánya rekultivációja óta mintákat gyűjteni nem nagyon lehetséges. Munkámhoz egy régi gyűjtésű, ásványgyűjtőktől származó példányt használtam. Mivel az ásványgyűjtők a molibdenites darabokat az esztétikai szempontból történő preparálás során a karbonátok híg sósavval történő eltávolításával tették látványosabbá, a mintából ércmikroszkópiai csiszolatot, öntvényt nem tudtam készíteni. Ezért a minta csiszolás-polírozás nélkül került SEM-EDS vizsgálatra. A karbonátos ércitöltésben a sav által jobban ért részekben kitűnnek a kalcit alól a plagioklász földpát sajátalakú kristályai. Ezekre települnek a molibdenit és a pirit szintén sajátalakú kristályai (18. ábra). A molibdenitben a rénius koncentrációja a kimutatási határ alatt van. Megfigyeléseim összhangban vannak a község kőfejtőiből korábban észlelt molibdenit indikációkkal. A rénius kimutatási határ alatti koncentrációja ugyan önmagában nem elég a pontos genetika meghatározására, de a nyomelem alacsony dúsulása és az ásványtársulás megerősíteni látszik a korábbi feltételezést, miszerint az ércindikáció egy viszonylag alacsony hőmérsékletű, hidrotermás hatás eredménye (Gatter 1979).



18. ábra. Molibdenit lemezes kristályai, savval maratott kalcit alól kibúvó káliföldpát kristályok, valamint pirit és galenit apró, szintén sajátalakú kristályai. (cal: kalcit, gn: galenit, or: káliföldpát, py: pirit)

7. Összefoglalás, további kutatási tervek

A molibdenit igen elterjedt ércásvány, mely a rénius egyedüli forrásaként tartandó számon. A molibdenit ugyan rendkívül sokféle paragenézisben jelen lehet kisebb-nagyobb mennyiségben, gazdasági szempontból említésre méltó réniudúsulás kevés esetben köthető hozzá. A rénius említésre méltó mennyiségben a vulkáni kigázosodások érintette kőzettestekben, VMS telepekben, továbbá Cu-Mo porfíros és szkarnércekben található (Barton et al 2019). A dolgozatban összefoglalt vizsgálati eredmények alapján megállapítható, hogy a felsorolt teleptípusok közül réniukutatás szempontjából hazánkban a rézporfíros és a szkarnos ércípusok a leginkább perspektivikusak.

Munkámban tájékozódó mérések segítségével igyekeztem megállapítani a hazai molibdenitek esetleges kiugró réniukoncentrációit és feltérképezni azok ásványparagenézisét. A nyert

adatokat és a már meglévő teleptani ismereteinket összevetve igyekeztem új genetikai következtetéseket levonni, illetve azokat más szemszögből megközelíteni és alátámasztani. Munkám során bebizonyosodott, hogy a hazai molibdenitek réniuskoncentrációjának teleptípus-függősége megegyezik a szakirodalomban elvártakkal. Különlegesen magas réniumanomáliára lettem figyelmes a Pázmánd-2 mélyfúrás 880 méterénél feltárt rézporfíros ércindikációban, ahol is a molibdenit helyett már a réniit (rénium-szulfid) mutat egyértelmű túlsúlyt. Az előfordulás további vizsgálatokra (egyéb nyomelem, teljesközet geokémia) mindenképpen érdemes lenne. A vizsgálatok során sikerült több hazai molibdenit indikáció szöveti bélyegei és réniumtartalma alapján genetikai következtetéseket tenni, melyek rendszerint egybevágóak más kutatások eredményeivel (2. táblázat).

Lelőhelycsoport:	Paleozoós granitoid				Paleogén korú rézporfíros ércesedések		Neogén vulkanitok	
Lelőhely:	Mecsek, Erdősmecke	Mecsek, Bátaapáti	Velencei-hegység, Retezi-lejtakna		Mátra, Recsk	Velence-hegység, Pázmánd, Pd-2 mélyfúrás	Mátra, Gyöngyösoroszi	Börzsöny, Márianosztra
Befogadó kőzet típusa:	üde gránit (monzogranit/gránit)	gránit aplítos szöveti bélyegekkal	enyhén mállott gránit	kontakt pala	dioritos intrúzió	dioritos intrúzió	erősen átalakult kőzetmátrix	biotitamfibólandezit
Érc típus:	Magas hőmérsékletű hidroterma	pegmatoid indikáció	Posztmagmás, magas hőmérsékletű hidroterma		részporfír	részporfír	részporfír	alacsony hőmérsékletű hidroterma
Ércparagenezis:	molibdenit, galenit, bizmutin, bizmut-tellurid	molibdenit, pirit, galenit	molibdenit, pirit	molibdenit, pirit (kobaltin)	molibdenit, pirit, kalkopirit, galenit, pirrhotin, szfalerit, tennantit, Bi-szulfidok	molibdenit, kalkopirit, szfalerit, pirit, alait, terméstellúr, réniit	molibdenit, pirit, galenit, AgS, hessit, szfalerit	molibdenit, pirit, galenit
Molibdenit Re tartalma (tömegszázalék):	kimutatási határ alatt	kimutatási határ alatt	kimutatási határ alatt	kimutatási határ alatt	0-max. 4.47	min. 0.61, max 75	Min. 0.24, max. 4.22	kimutatási határ alatt
Réniit előfordulása:	-	-	-	-	+	++	-	-

2. táblázat. A kutatás eredményei táblázatos formában szemlélítve

Ugyan jelen ismereteink alapján a réniumtartalom genetikai bélyegeknél tekinthető a molibdenit esetében, önmagában ennyi adat ismerete alapján nem lehet pontosan meghatározni a minta genetikáját. Ennek oka főként a molibdenit esetleges lemezenkénti összetételi változása, valamint az, hogy bizonyos, egymástól erősen eltérő tektonikai helyzetben előforduló ércesedések hasonló réniuskoncentrációt produkálhatnak. Éppen ezért a molibdenit réniumtartalma csupán előzetes háttérismeretek (a terület geotektonikai viszonyai) mellett adhat támpontot a genetikát illetően. Ezek hiányában szükséges egyéb nyomelemek (Sn, W, Cu, Se stb) koncentrációjának ismerete, valamint az ásványtársulás összetételének és szöveti bélyegeinek megfigyelése.

A vizsgálataimhoz használt SEM-BSE adatokat tovább lehetne, és érdemes is pontosítani egy precízebb, mikroszondás mérőszorozattal. Ezzel főként a hazai paleozoós granitoidok ércindikációi kapcsán remélnék plusz információt nyerni, mivel azok esetében a számos potenciális teleptípus közötti várt koncentrációkülönbség jóval a 10000 ppm alatti tartományban várható. Ezen 10-100 ppm-es nagyságrendű, de genetikai bélyegként alkalmazható koncentrációváltozások kimutatására a mikroszondás mérések már képesek lennének.

A mérések során esetleges nehézség lehet a molibdenit lemezesség szerinti összetételbeli változása. Ezt kiküszöbölendő a vizsgálati pontokat érdemes úgy megválasztani, hogy amennyiben lehetséges a lemezek c tengelyre merőleges metszetén végezzük a vizsgálatokat, több mérési pont kiválasztásával. A c tengelyre merőleges metszet a molibdenit lemezek esetleges rétegenkénti zónásságának észrevétele szempontjából kedvező.

A mikroszondás elemzések elvégzése mellett további terveim között szerepel különböző réniumkoncentrációval bíró mintapéldányok reflexióképességének vizsgálata, azok összehasonlítása a réniit és a tiszta molibdenit reflexióképességével, a mért adatok segítségével pedig kapcsolatot keresni a réniumtartalom, valamint a reflexió között. Amennyiben sikerülne konkrét kapcsolatot találni, és a reflexiós adatokból becsülhető lenne a molibdenit réniumtartalma akkor a munkámmal a vizsgálatok műszerigényességét szándékoznám csökkenteni.

8. Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani Dr. Molnár Ferenc tanár úrnak kimagasló szakmai segítségéért, Biró Máténak a műszeres vizsgálatokért, valamint Baloghné Dr. Kiss Gabriella tanárnőnek a mintaelőkészítésben történő segítségnyújtásért.

9. Irodalmi hivatkozások:

Barton F. I., Rathkopf C. A., Barton M.D. (2019) Rhenium in Molybdenite: a Database Approach to Identifying Geochemical Controls on the Distribution of a Critical Element – Mining, Metallurgy and Exploration, Volume 37, pages 21–37 DOI:10.1007/s42461-019-00145-0

- Biró M., Raith J.G., Feichter M., Hencz M., B. Kiss. G., Virág A., Molnár F., (2024) Comparative study of sulfides from porphyry, skarn and carbonate replacement mineralization at the Recsk porphyry mineralized complex, Hungary – Minerals 14(9), 956., <https://doi.org/10.3390/min14090956>
- Ciobanu C.L., Cook N.J., Kelson C.R. , Guerin R., Kalleske N., Danyushevsky L., (2013) Trace element heterogeneity in molybdenite fingerprints stages of mineralization - Chemical Geology Volume 347, 6 June 2013, Pages 175-189
- Dudko A., Daridáné Tichy M., Majkuth T., (1989) A Kelet-Velencei paleovulkán szerkezete – Általános Földtani Szemle 24, 135-148.
- Földessy J., Szabó G, (2008) The mineralizations of the Recsk Deep and Lahóca—short geological overview. - Publications of the University of Miskolc, Series A: Mining 73. 85-98.
- Földvári A. (1947): A molibdén Velencei-hegységi előfordulásának teleptani viszonyai. — A Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése 1947-ről B (Beszámoló a vitaülésekről) 9 (1–6), pp. 39–58.
- Gatter I. (1979) Újabb molibdenitlelőhely a Börzsöny-hegységből – Földtani Közlöny 109. 120-127.
- Gatter I., Török K. (2004) Mineralogical notes and fluid inclusion studies on quartz-feldspar granite pegmatites and quartz veins from Mórág and Erdősmecske granitoid, S-Hungary. - Acta Mineralogica-Petrographica, Szeged 45, 39–48.
- Jantsky B. (1957) A Velencei-hegység földtana. — Geologica Hungarica series Geologica 10, pp. 1–170.
- Jantsky B. (1979) A mecseki gránitosodott kristályos alaphegység földtana. Géologie du socle cristallin granité de la Montagne Mecsek - Magyar Állami Földtani Intézet évkönyve 60. köt. 1. füz.
- Király E. (2009) Magmatic Evolution of the Mórág Granite (SE Transdanubia, Hungary) - Annual Report of the Geological Institute of Hungary
- Lóránth Cs. (2008) Bizmut-Telluridos ásványtársulás Gyöngyösorosziból – Diplomamunka, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Ásványtani Tanszék

Molnár F. (1997) Újabb adatok a Velencei-hegység molibdenitjének genetikájához: ásványtani és folyadékzárvány vizsgálatok a Retezi-lejtakna ércesedésén – Földtani Közlöny 127/1-2, 1-17.

Molnár F., Gatter I., Zelenka T., Pécskay Z., Bernadett B. (2003) Metallogeny of Paleogene and Neogene volcanic belts in Hungary. In: Eliopoulos D. et al (eds), Mineral exploration and sustainable development – Conference: 7th Biannual SGA Meeting Volume: Proceedings of the 7th Biannual SGA Meeting, Balkema, Rotterdam, vol. 2., 1205-1208.

Sun W, Bennett V. C., Eggins S. M, Kamenetsky V. S., Arculus R. J. (2003) Enhanced mantle-to-crust rhenium transfer in undegassed arc magmas – Nature 422, 294-297
<https://doi.org/10.1038/nature0148>

Szakáll S, Fehér B, Tóth L (2016) Magyarország ásványai – Geolitera Kiadó

Takács Á., Molnár F., Turi J., Mogessie A., C.Menzies J., (2017) Ore Mineralogy and Fluid Inclusion Constraints on the Temporal and Spatial Evolution of a High-Sulfidation Epithermal Cu-Au-Ag Deposit in the Recsk Ore Complex, Hungary – Ore Geology 112 (6) 1461-1481.
<https://doi.org/10.5382/econgeo.2017.4517>

Tessalina S. G., Yudovskaya M. A., Chaplygin I. V., Birck J-L., Capmas F., (2008) Sources of unique rhenium enrichment in fumaroles and sulphides at Kudryavy volcano - Geochimica et Cosmochimica Acta Volume 72, Issue 3, 1 February 2008, Pages 889-909

Voudouris P., Melfos V., Spry P., Bindi L. (2009) Rhenium-rich molybdenite and rheniite (ReS₂) in the Pagoni Rach-Kirki Mo-Cu-Te-Ag-Au deposit northern Greece: implications for the rhenium geochemistry of porphyry-style Cu-Mo and Mo mineralization. – The Canadian Minerologist 47(5): 1013-1036 DOI:10.3749/canmin.47.5.1013

Yagi R., Okabe T. H., (2024) Review: Rhenium and its smelting and recycling technologies – International Material Reviews volume 69. issue 2
<https://doi.org/10.1177/09506608241229042>