



Miskolci Egyetem
Műszaki Földtudományi Kar



A Sr-dúsulás ásványtani és geokémiai jellemzése a rudabányai baritos összletekben

TDK dolgozat

Fodor Péter

ME-MFK, Műszaki Földtudományi Alapszak

Témavezetők:

Dr. Kristály Ferenc, Tudományos főmunkatárs, ME-ÁFI

Kasó Attila, Geológus, Rotaqua Kft.

Eredetiségi nyilatkozat

„Alulírott Fodor Péter, a Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Karának hallgatója büntetőjogi és fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem és aláírásommal igazolom, hogy ezt a dolgozatot saját magam készítettem, a benne leírt vizsgálatokat – ha ezt külön nem jelzem – magam végeztem el, és az ismertetett eredményeket magam értem el. Adatokat, információkat csak az irodalomjegyzékben felsorolt forrásokból használtam fel. Minden olyan részt, melyet szó szerint, vagy azonos értelemben, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem.”

Miskolc, 2021. 11. 05.

.....

hallgató aláírása

Konzulensi nyilatkozat

Alulírott Dr. Kristály Ferenc és Kasó Attila a TDK dolgozatot beadásra alkalmasnak ítéljük.

Egyéb megjegyzések, ajánlás:

Miskolc, 2021. 11. 05.

.....

a konzulens aláírása

a konzulens aláírása

TARTALOMJEGYZÉK

1. Bevezetés.....	1.
2. Sr és hordozó ásványai, áttekintés.....	2.
2.1. Sr kémiai, geokémiai jellemzői	3.
2.2. Sr-hordozó ásványok, elemhelyettesítés	3.
2.3. Sr előfordulásai Magyarországon	3.
3. A vizsgált terület földtanának áttekintése	5.
3.1. A terület szerkezet földtani jellemzői	5.
3.2. Az ércesedés és környezetének közetei, viszonyai	5.
3.3. Az ércesedéshez köthető közettani formációk	7.
3.4. Az ércképző folyamatok és ércesedési fázisok	8.
3.5. A rudabányai nyersanyagkutatás- és bányászattörténet	9.
4. Vizsgált minták, vizsgálati módszerek	10.
4.1. Terepi mintagyűjtés, makroszkópos leírás	10.
4.2. Mintaelőkészítés	12.
4.3. Röntgen pordiffrakció (XRD)	13.
4.4. Hullámhossz diszperzív röntgenfluoreszcens spektrometria (WD-XRF)	14.
4.5. Pásztázó elektronmikroszkópia és energiadiszperzív röntgenspektrometria (SEM+EDX).....	14.
4.6. Korábbi mérési eredmények	15.
5. Eredmények bemutatása	16.
5.1. Ásványtani összetétel	16.
5.2. Fő- és nyomelem kémiai összetétel	19.
5.3. Szövetszerkezeti és mikrokémiai észlelések	20.
6. Diskusszió	25.
7. Következtetések	30.
8. Köszönetnyilvánítás	31.
9. Irodalomjegyzék	31.
10. Mellékletek	34.

1. Bevezetés

Az Európai Unióban számos ásvány és elem között a Sr és Ba is kritikus nyersanyagnak számít, ez nagy mértékben indokolja kutatásukat. Az Európai Bizottság (2020) kritikus nyersanyag besorolásának alapvetően két szempontja van, a gazdasági jelentőség és az ellátási kockázat. Jelenleg az Unió stronciumigényét 100%-ban Spanyolország fedezi, ami szerencsés, mivel az EU nincs kiszolgáltatva a külső importnak. Mégis kockázatos, hogy egyetlen forrás áll a rendelkezésre, szükség van tehát az ellátás bővítésére, hogy az Európai piaci szükségleteket ki lehessen elégíteni.

A stronciumnak számos felhasználási területe van, a legfontosabb hagyományos területek közé tartozik az üveggyártás, pirotechnikai eszközök és mágnesek gyártásához történő alkalmazása. A high-tech iparágakban a drónok, a robotok, az üzemanyagcellák előállításánál nélkülözhetetlen.

Világviszonylatban az elsődleges ásványi forrása a cölesztin (SrSO_4) fő termelők a 2019. évben Spanyolország (90 kt), Kína (50 kt), Mexikó (40 kt), Irán (37 kt) és Törökország (1 kt) a USGS adatbázis alapján (<https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020-strontium.pdf>). A szolgálat 2018-as évkönyvében szereplő, pár évre visszamenő adatai alapján elmondható, hogy 2014-hez képest nem folyamatosan, de csökkent az évente kitermelt ásvány mennyisége (285 kt-ról 219 kt-ra).

Magyarországi viszonylatban ritkábban találunk adatokat nyersanyag kutatásokban és indikáció vagy telepszintű dúsulásait sem ismerjük, Sr-ásványok előfordulása is ritka, bár legtöbb közettípusban jellemző nyomelemként megtalálható. Az egyik ismert, de kevésbé feldolgozott eset Rudabányán, a Fe- és színesfém ércekhez kapcsolódó baritos kőzetek. A barit teleptani kutatására történtek munkák, de a Sr adatainak feldolgozása még nem történt meg.

A dolgozat célja, hogy a Sr jelenlétét és eloszlását megfigyeljük Rudabányán a különböző barit-generációkban, illetve, hogy felkészüljek a részletesebb geokémiai és ásványtani kutatásra, amivel Rudabányán és ÉK-Magyarországon Sr-dúsulásokat és teleptani jellemzésüket el tudom végezni.

2. Sr és hordozó ásványai, áttekintés

2.1. Sr kémiai, geokémiai jellemzői

A stroncium a periódusos rendszer 38. eleme, az ötödik periódusba és az alkáliföldfémek csoportjába tartozik, relatív atomtömege 86,62g, elektronszerkezete $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2$. Friss vágási felülete fehér, ezüstös, de a levegő oxigénjével érintkezve rövid idő alatt sárgássá válik. Aprított formában levegőn spontán gyulladásra hajlamos, illékony sói a lángot karmazsinvörösre festik, ezért előszeretettel használják a pirotechnikai eszközök gyártásánál. Szilárd halmazállapotban a sűrűsége 2630 kg/m^3 , moláris térfogata $33,94 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Olvadáspontja 769°C , forráspontja 1384°C . Négy stabil izotópja van, a 84-es, 86-os, 87-es és 88-as tömegszámú. A $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotópok aránya használatos a radiometrikus kormeghatározásban és az izotópos nyomjelzésben. Az izotóp kiválóan alkalmas a kőzetek-fluidumok kölcsönhatásának és diagenetikus folyamatok kimutatására.

A Sr mérsékelten kompatibilis a köpeny ásványaival, inkább a kéregben dúsul. A földkéregbeli gyakorisága nagyjából 260 ppm, kisebb mértékben a felső és alsó kéreg határán elérheti a 230-350 ppm-et is. A tengervíz Sr-tartalma kb. 7,6 ppm, folyóvízben átlagosan 70 ppb található, de a felszín alatti fluidumok akár 2000 ppm Sr-ot is tartalmazhatnak. A kéregben a földpátok differenciálódása nagymértékű kimerülést eredményez, néhány gránitban például 10 ppm-nél is kevesebb Sr mutatható ki. Üledékes karbonátos környezetben a Ca^{2+} -iont ásványaiban helyettesítheti (Dill, 2010), akár 1000 ppm koncentrációban is (Simmons, 1998). Magmás kőzetekben a bazaltok tartalmazzák a legtöbb Sr-ot (100-1000ppm), az SiO_2 -tartalom növekedésével a Sr tartalom csökken, a riolitos kőzetekben akár 1 ppm alá csökkenhet mennyisége. Ennek oka, hogy a plagioklászokban és egyéb Ca-tartalmú szilikátokba is be tud épülni helyettesítéssel. Gyakran hoz létre dúsulásokat tengeralatti (sea floor) hidrotermás folyamatok során a barithoz kapcsolódva. A barit kialakulásához szükséges, hogy a Ba-gazdag hidrotermás fluidum a szulfát-gazdag tengervízzel érintkezzen (Jamieson et al, 2016).

A stroncium külső elektronszerkezete megegyezik a báriuméval (annak szerkezete $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$), ezért az ionjaik oxidációs száma megegyezik ($^{2+}$). A Sr ionrádiusza 2Å , a Ba ionrádiusza $2,15\text{Å}$, a kristályrádiuszok (Sr: $1,32\text{Å}$, Ba: $1,49\text{Å}$) különbsége $0,17\text{Å}$. Ezek elég csekély különbségek, ez elősegíti, hogy a stroncium a báriumot ásványaiban helyettesítse. A két elem további hasonlósága az ásványaik képződésének geokémiai környezete, ugyanis a Goldschmidt- (1937) féle osztályozás szerint mindkettő a litofil csoportba tartozik, tehát a Föld szilikátos részében található.

2.2. Sr-hordozó ásványok, elemhelyettesítés

A stroncium egyik leggyakoribb ásványa a cölesztin (SrSO_4), a barit-csoport tagja, ezért (és a hasonló ionrádiusz miatt) baritból (BaSO_4) is képződhet elemhelyettesítéssel. A két ásvány fizikai és morfológiai tulajdonságai is hasonlóak, akárcsak keletkezési körülményeik. Mindkét ásvány a rombos rendszerben kristályosodik, természetük változatos: táblás, lemezes, prizmás, léces, izometrikus, formákban gazdag. (Szakáll, 2011). A cölesztin moláris tömege $183,68\text{g/mol}$, ennek $47,7$ elemi tömeg%-a stroncium. Sűrűsége $3,95\text{g/cm}^3$, hasadása a (001) irányba tökéletes, a (210) irányba pedig jó. Kristályainak színe lehet kék, barna, zöld, szürke, szintelen átlátszó vagy áttetsző, üvegfényű. Hasadástól eltérő irányban a törése kagylós, keménysége 3-3,5 a Mohs-féle skálán. UV-aktív ásvány, rövid- és hosszú hullámhosszúságú UV alatt is sárgán, fehéren vagy kéken fluoreszkál. Képződése főként különböző üledékes környezetekhez köthető, például evaporitokhoz, széntelepekhez, homokkövekhez. Mészvázú fossziliákból diagenézis során kioldódhat és mészkövekben is dúsulhat, lencsés vagy repedéskitöltő fázisként. Kisebb mennyiségben hidrotermás képződményekben is megjelenik.

A Sr másik leggyakoribb ásványa a stroncianit (strontianit, SrCO_3). Az ásvány a rombos dipiramisos aragonit-csoportba tartozik. Megjelenése oszlopos, tömeges, álhatszöges. Moláris tömege $147,63\text{g/mol}$, mely $59,35\%$ -a Sr. Nevét is a kimondottan magas stroncium-tartalomról kapta. Sűrűsége $3,78\text{ g/cm}^3$, hasadása az (110) irányba jó. A kristályok szintelen, szürke, szürkésfehér, sárgás színben fordulhatnak elő, törése kagylós, átlátszósága átlátszó vagy áttetsző, üvegfényű. Rövid UV alatt fehér, hosszú UV alatt cseresznyepiros-fehér színű. Képződése másodlagosan a hidrotermás érctelérekhez köthető, gyakran mészkő, márga repedéseiben (Bognár, 1987).

A Sr nem kizárólag saját ásványaiban fordul elő, gyakran megfigyelhető más szulfát és karbonát ásványokban, ahová elemhelyettesítéssel épül be (Craig et al, 2017). Pablo (2020) vizsgálatai alapján a mm-es gipszkristályok (CaSO_4) 0.5M -os SrCl_2 oldat hatására egy napon belül teljesen átalakultak cölesztinné (SrSO_4). Ugyancsak szulfátos helyettesítési folyamatot említene Rudabányáról, a barithoz kapcsolódóan, de részletesebb kutatások nélkül (Németh 2013). Egy másik példa a Ba-Sr kapcsolatra a gyódi serpentinit, ahol Kovács (2007) egyik mintájában (7015) a többihez képest kétszeres Ba- és Sr-koncentrációt mutatott ki.

2.3. Sr előfordulásai Magyarországon

A strontianit (SrCO_3) hazánkban kevés helyen fordul elő, Szakáll (et al, 2016) három lelőhelyet említ. A komlói és a pécs-vasasi kőszéntelepek repedéseiben az aragonithoz hasonló

lécekből álló sugaras aggregátum vagy álhatszöges nyúlt oszlopok formájában fedezhető fel. A Bakony és Balaton-felvidék térségében a nagygyöbrői NG-1 jelű fúrás során a miocén üledékes összletben találtak strontianittal cementált törmelékes üledékes kőzetet. Az alapanyag tehát strontianit, benne kvarc és karbonát anyagú ősmaradványokkal, „bakteriopirittal”, illetve savanyú vulkáni reliktumokkal. Az Aggtelek-Rudabányai-hegységben Miklós (1987) szerint az alsótelekesi evaporittelep repedéseiben a strontianit együtt vált ki a cölesztinnel az aragonittal és a kalcittal. Az eddigi vizsgálatok alapján azonban magas Sr-tartalom mellett is csak cölesztin formájában fordult elő, ezért további vizsgálatok szükségesek.

A cölesztin (SrSO_4) a strontianitnál számottevően több helyen megtalálható. A kővágószőlős-bakonyai uránérctelep üreges zónáiban léces vagy oszlopos formában található meg, kalcit, dolomit és barit társaságában. Kiss (1961) a szürke és zöld homokkő repedéseiben említést tett cölesztinről szintelen lécek, oszlopok formájában. A pécsi István-aknában a kalcitos érkitöltésekben viszonylag ritka ásvány, megjelenése halványkék, 1-3 mm-es és táblás. Tóth M. (1882) a mogyorósbányai széntelepes összlet kalcitos repedéskitöltéseiből 5-8 mm-es, halványkék kristályok és rudas halmazok formájában cölesztint írt le, a későbbiekben viszont senki nem talált hasonló példányokat. A cölesztin jelen van a kiskaludai spessartitban, pár mm-es szemcsék formájában. (Szakáll et al, 2014) Budajenőn a mélyfúrásokban 250-360 m-en a vékony gipszrétegek mellett főleg karbonátok fordulnak elő, ritkán pár mm-es cölesztin szemcsék. (Jámbor, 1976; Ravasz, 1978; Ravasz és Solti, 1980). A recski érces terület szkarnos zónáiban ritka komponens a cölesztin, többnyire mm-es, ritkán 1-2 cm-es méretben van jelen. A Gyöngyösoroszi-Mátraszentimre ércesedés kísérő ásványa a kvarc, melynek lila (ametiszt) változatában fennőtt cölesztin található. A telérekben halványkék, táblás vagy prizmás természetű kristályokként, (Sztrókay, 1952) az altáró-szinten pedig a gipszben bennőtt kristály formájában fordul elő cölesztin. A korábban említett alsótelekesi evaporittelepben a mészkő és dolomit repedéseiben xenomorf és hipidiomorf, 1-2 mm-es kristályok formájában jelenik meg cölesztin. A gipszes-anhidrites kőzetekben állandó komponens, idiomorf, ritmikus növekedésű, max 1mm-es szintelen, táblás kristályt, vagy xenomorf szemcséket növeszt. Másodlagosan az aragonittúkkal együtt strontianit kíséretében képződhet. (Miklós, 1987).

3. A vizsgált terület földtanának áttekintése

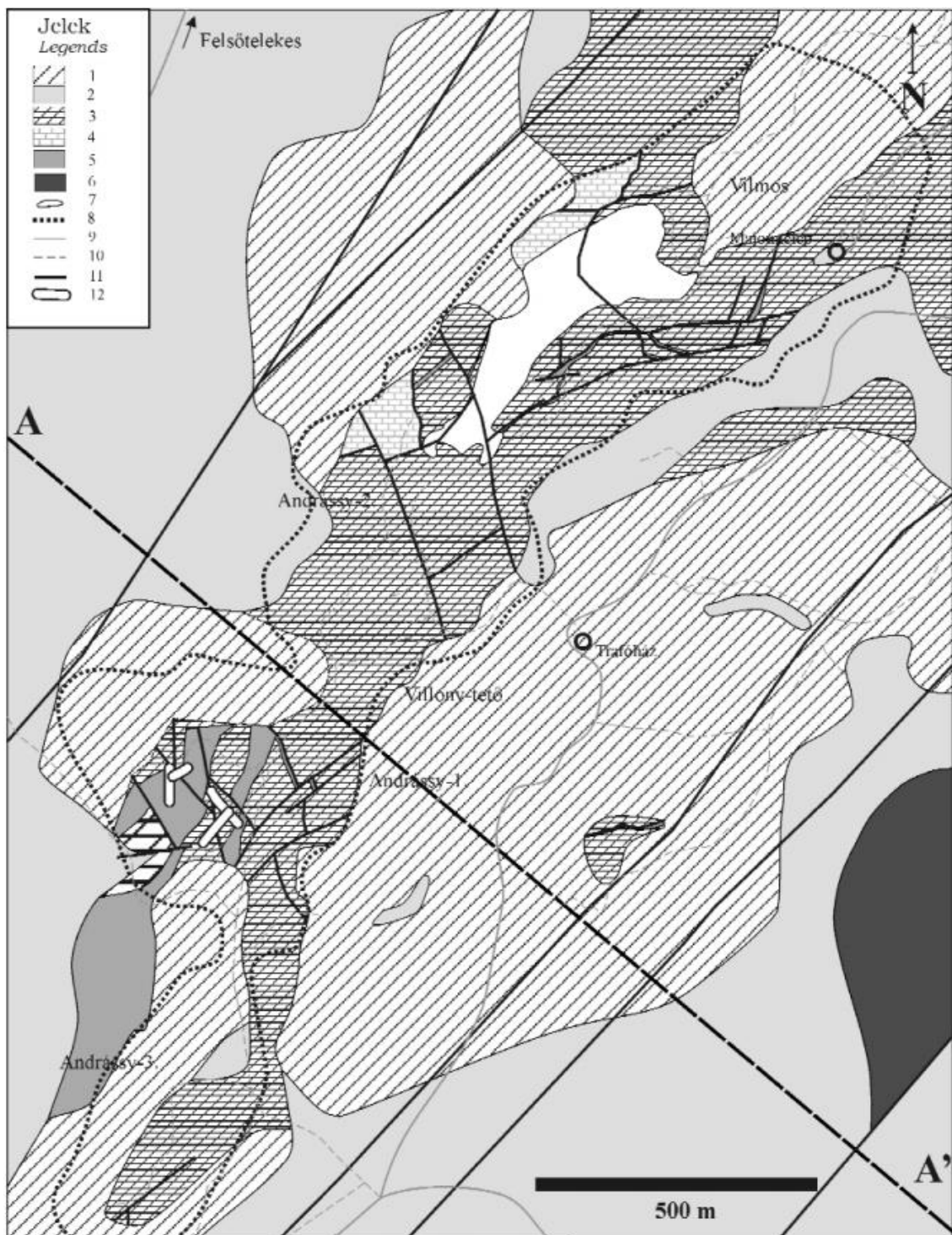
3.1. A terület szerkezet földtani jellemzői

A Rudabányai-hegység az Aggtelek-Rudabányai hegység része, mely a miocén elején került az Aggteleki-hegység mellé a Darnó-zóna DDNy-ÉÉK irányú vízszintes elmozdulási rendszere mentén, ezért külön szerkezeti egységnek tekinthető. Az imént említett vízszintes elmozdulások a területet három részre bontják, a legnyugatibb Szőlösardói egységre, a középső telekesi-, illetve a DK-i szuhogyi szegmensre. Mivel kutatási területem (az érces komplexum) a Szuhogyi-szegmenshez tartozik, a többi terület bemutatásától eltekintek. Határa ÉNY felől a rudabánya-martonyi vízszintes eltolódási zóna, DK felől pedig a Szendrői-hegység felé kialakult (valószínűleg vízszintes) eltolódási zóna. Mozgása során a szegmens DK-ÉK irányba jelentős közettömegeket morzsol le, ilyen a rudabányai (és martonyi) érces összlet is. A szegmens D-i része a takarós rétegek tekintetében nem ismert, Ny-ról K-felé először a tornai sorozat, ezt követően az „upponyi típusú” paleozoós kőzetek következnek. Ez utóbbira (eggenburgi) Szuhogyi Konglomerátum telepedett, ami később deformálódott. ÉK-en a takarós szerkezet bizonyítható. A bódvai sorozat kőzetei igazolják a szuhogyi szegmens Aggtelek-Rudabányai-hegységhez való tartozását (Földessy et al, 2010; Less et al, 2006).

3.2. Az ércesedés és környezetének kőzetei, viszonyai

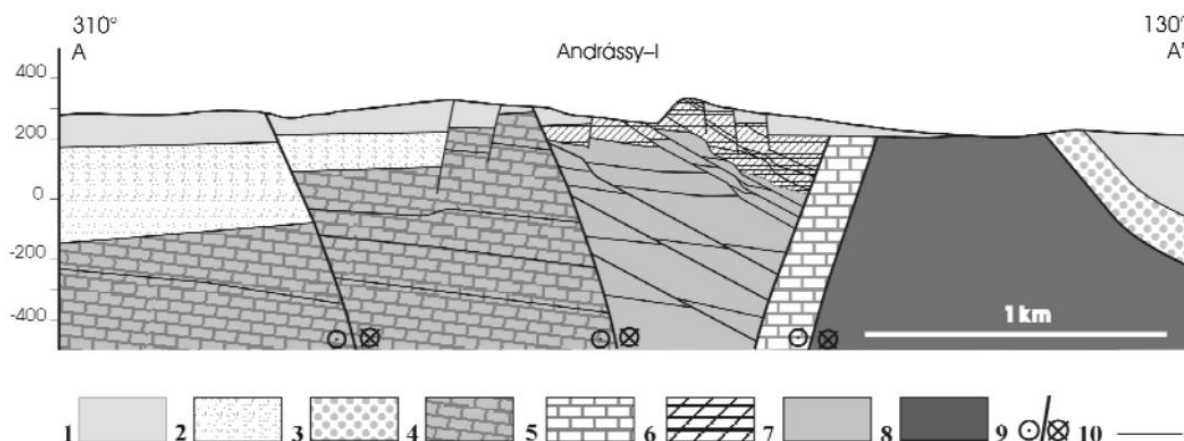
A Darnó-zóna ÉÉK-DDNy csapású fővetői az azt metsző szeizmikus reflexiós szelvényeken (Albu et al, 1985, Braun et al, 1989) is kivehetők. A fővetők a térséget pásztákra bontják, melyek 100–1000 m szélesek, és eltérő paleo- és mezozoós rétegsorokat tartalmaznak (1. ábra). A fővetők dőlése a DK-i oldalon NyÉNy-i irányú, az ÉNy-i oldalon KDK-i. Földessy (et al, 2010) alapján egy bonyolult, vetők által szabdalts és üledékfeltöltésekkel bonyolított tektonikájú területről van szó.

A pannóniai üledékek a miocén végén benyomuló Pannon- „beltó” folyóvízi, mocsári és tavi hordalékaiból, üledékeiből álló rétegsor, mely a medencékbe, azokat kitöltve telepedtek. A Szécsényi Slír Formáció magában foglalja a Putnoki Slírt, melyet homokos-agyagos kőzetlisztként ismerhetünk fel, általában rétegzetlen, illetve homogenizált (a bioturbáció miatt), és Báldi (1983) szerint tipikus slírfauna található benne. Báldiné Beke M. vizsgálatai alapján eggenburgi korú formáció.



1. ábra A rudabányai ércesedés földtani térképe (Földessy et al. 2010)

1 - Meddőhányó, feltöltés; 2 - Pannóniai üledékek; 3 - Dolomit, limonit, (ércesedett kőzetek); 4 - Alsó-triász lemezes mészkő; 5 - Alsó-triász agyagmárga, aleurolit, homokkő; 6 - Paleozoos agyagpala, kovapala; 7 - Bányató; 8 - Külfejtések pereme; 9 - Műút; 10 - Földút; 11 - Térképezett vetőzóna



2. ábra A rudabányai ércesedés reprezentatív földtani szelvénye, (Földessy et al. 2010)

1- Pannóniai üledékek (homok, aleurit, agyag, kavics, lignit), 2 – Szécsényi Slír F. (homok, aleurit), 3 - Szuhogyi Konglomerátum F. (kavics, aleurit), 4 – Felső-triász rétegsor (tűzköves mészkő, márga), 5 – Középső-triász rétegsor (platform fáciesű mészkő, tűzköves mészkő, márga), 6 – Alsó-triász ércesedett kőzetek (dolomit, sziderit, mészkő, márga) 7 – Permi-alsó-triász rétegsor, az ércesedett kőzetek feksze (homokkő, aleurit, agyagpala, evaporit), 8 – Upponyi-egység (agyagpala, kovapala, tufás mészkő), 9 – A Darnó-zóna fővetői (balos oldaleltolódás), 10 – Vetők

3.3. Az ércesedéshez köthető kőzettani formációk

A Szuhogyi Konglomerátum Formáció egy gyenge-közepesen kerekített, változó szemcseméretű törmelékből ciklikusan felépülő konglomerátum, mely valószínűleg szintén eggenburgi korú. Jelen van egy Felső-triász rétegsor is, tűzköves mészkő és márga előfordulásokkal. A Permi-alsó-triász rétegsor egy ismeretlen korú sorozat, mely az ércesedett kőzetek feksze, homokkő, aleurit, agyagpala és evaporit tartalommal. Jelen van továbbá az Upponyi-egységhez tartozó a Tapolcsányi Formáció és az Abodi Mészkő Formáció is (2. ábra).

Pantó (1957) szerint a rudabányai ércesedésben szerkezetileg több mint 1000 különálló ércetestből összeálló komplexumot sorolhatunk. Elsődleges érctelep a főként sziderites, ankerites, karbonátos pátvasérc (20% átlagos vasérc-tartalom, baritot is tartalmaz), másodlagos a főként goethites, hematitos barnavasérc, illetve a harmadik, döntően szideritet tartalmazó redukív típus szferosziderites érc (utólagos folyamatok hatására baritot is tartalmaz) (Less et al, 2006). Az érces összlet ásványvagyonát az 1. táblázat mutatja be. A baritos ásványvagyon mennyiségét a Rotaqua Kft. által elvégzett újraelvezések alátámasztották, a C2 kategóriájú földtani vagyon pedig egy nagyságrenddel többre is becsülhető.

1. táblázat: Rudabányai ásványvagyon, Földessy et al, 2010, KFH 1990 alapján

Érctípus	Ércvagyon	Átlagminőség
Barnavasérc	2,4 millió tonna	33,8 % Fe ₂ O ₃
Karbonátos vasérc	13,4 millió tonna	24,3 % Fe ₂ O ₃
Kovás vasérc	24,1 millió tonna	23,7 % Fe ₂ O ₃
Ankerit	3,2 millió tonna	21,8 % Fe ₂ O ₃
Rézérc	1,5 millió tonna	0,56 % Fe ₂ O ₃
Ólomérc	0,6 millió tonna	1,43 % Pb, 106 ppm Ag
Barit	284 ezer tonna	50,6 % BaSO ₄

3.4. Az ércképző folyamatok és ércesedési fázisok

Az ércesedés kialakulásának modelljét leginkább Pantó (et al, 1957) alapján lehet értelmezni, bár részleteiben feltehetően nem felel meg egy tényleges genetikai modellnek. Az összlet karbonátos kőzetei a heves, szerkezeti igénybevétel hatására nem voltak képesek képlékeny alakváltozást szenvedni, ezért, főként a lemezes mészkő és a pados dolomit, eltörték, darabolódtak, morzsolódtak. Az aprózódott kőzetanyagot ismételt torlódásos átmozgató hatás érte, ezáltal táblákká, pikkelyekké alakultak, melyek repedéseit márga töltötte ki. Az átmozgató a metasomatózis előfeltétele volt, a repedezett dolomittestet könnyen átjárták a fluidumok. Az ércesedés (vasérc képződés) a töredezettebb, repedezettebb területek esetén tökéletesebb, míg a kevésbé összetört kőzetanyagon gyengébb volt hatása. A rendszerben a márgának fontos ércsapdászó szerepe volt, hiszen a fluidumok terjedését korlátozta, elzárta. A bizonyítéka annak, hogy a márgába ágyazódás és a zúzódás is a metasomatózis előtt történt, a pártvasérccek szegélyének kialakulása. Az ércetest 0,2-2m vastagságú pereme a márgaérintkezéseken olyan szideritből áll, mely sávós barit- és szulfidfelhalmozódást tartalmaz (baritos pártszegély). Pantó (1957) nyomán Németh et al (2010) a többfázisú ércesedés folyamatát három fő részre osztotta. Az első az ércesedést létrehozó szakasz, a második a remobilizáló, breccsásító szakasz, a harmadik pedig a helyzetért és az oxidációs zóna létrehozásáért felelős szakasz. Pirigyi (2018) genetika szerint 6 különböző barit-típust különített el. Az első az alsó-triász korú rétegalkotó színgenetikus Pb-Zn-Cu és Fe ércesedéshez köthető, a második a szilikátos hematitos vasércben és krémpát dúsulásokhoz kapcsolatosan jelenik meg, a harmadik a metasomatikus pártvasércben jelentkezik, a negyedik típus a Baritos pártszegély, ötödik a Barit barnavasércben és a hatodik a barit – konkréciók pliocén üledékekben.

3.5. A rudabányai nyersanyagkutatás- és bányászattörténet

Rudabánya már a korai törtélemben ismert volt, a réz és bronzkorban a felszínen megjelenő termésréz, malachit és azurit gazdagsága miatt, majd a későbbi korokban vas és réz lelőhelyként. A 15. században ezüst-és rézbányászata révén a felső-magyarországi bányavárosok közé tartozott. 1872-től 1985-ig vasércbányászata volt a meghatározó. A XX. század második feléig Fe-ércként a karbonátos (sziderit és ankerit) és limonitos anyagot termelték ki. Az 1970-es évektől már felfigyeltek az addig nem kellően értékelt egyéb nyersanyagok előfordulására, például a barit, a gipsz, a rézérc és az ólomérc dúsulásaira is. Összesen mintegy 2700 mélyfúrás készült a területen. Ezek közül 1976-1985 között az Országos Érc- és Ásványbányák kutatási terve alapján kb. 120 kutatófúrást végeztek színesfémérc-kutatás céljából. A tágabb környezetben a MÁFI geokémiai elemzései komoly Ag-, Cu-, Mn-, Pb- és Zn dúsulást mutattak ki mind karbonátos, mind sziliciklasztos kőzetekben. Korpás et al, (1999) stabilizotópos vizsgálatai egy Mississippi Valley típusú színesfém-ércesedés lehetőségét tárták fel. 2007-től ezen kutatási előzményekre alapozva végzi nyersanyagkutató tevékenységét a Rotaqua Kft. a területen.

4. Vizsgált minták, vizsgálati módszerek

A dolgozat célkitűzésének eléréséhez egy nagyobb kémiai adatsort dolgoztam fel, amelyet a Rotaqua Kft. bocsátott rendelkezésemre. Az ásványtani összehasonlításhoz egyrészt korábbi mérési eredményeket használtam fel, másrészt típusmintákat és az általam terepen vételezett mintákat vizsgáltam. Ezeken a mintákon XRF vizsgálatok nem készültek, mivel a korábbi mintázásnak megfelelő típusok ásványtani leírását végeztem.

4.1. Terepi mintagyűjtés, makroszkópos leírás

A mintagyűjtés helyeit a szakirodalmak (pl. Szakáll Sándor: Rudabánya ásványai) áttekintésével, illetve a Rotaqua Kft által elvégzett kutatófúrások Sr-észlelései alapján határoztam meg. A barit genetikai típusaira jellemző felszíni előfordulásokat mintáztam. Az első minta egy fehér, pókháló-szerűen repedezett baritos kőzet, mely repedéseiben limonit kiválás megfigyelhető (A-II-1-A, 3. *ábra*). A gyűjtés helyének EOVS koordinátái Y:767367, X:339398, Z: Balti felett:166. A második mintában fehér, pár mm-es, durvakristályos barit és limonitos rétegek váltakoznak (A-II-2-A, 4. *ábra*), Pantó (1957) sávós baritnak nevezte. A lelőhely koordinátái Y:767339, X:339536, Z:172. A harmadik mintám egy szürke, feltehetően galenites-baritos sávós kőzet (A-II-2-B, 5. *ábra*). A negyedik általam gyűjtött és vizsgált minta egy durvakristályos, nagy tisztaságú, idiomorf, üregben fennőtt kristályos barit, melyet az Andrassy-II bányaterület meddőhányójáról ex-situ gyűjtöttem (A-II-5, 6. *ábra*). Vizsgálataim kiterjedtek korábban, nem általam gyűjtött reprezentatív mintákra is, amelyek jelenlegi begyűjtése nem lehetséges, az egyik egy karbonátos-limonitos cementtel összekötött, durvaszemcsés barit kristályokat tartalmazó breccsa (FP-RB1). A breccsa vizsgálata azért fontos, mert több generáció szemcséit is hordozza. A breccsás kőzetet három részletben vizsgáltam, egy szemcsevázú, egy mátrixvázú és egy vegyes mintát különítettem el (rendre FP-RB1-A, FP-RB1-B, FP-RB1-C, 7. *ábra*). A másik pedig egy durvakristályos, nagy tisztaságú barit (FP-RB2, 7. *ábra*).



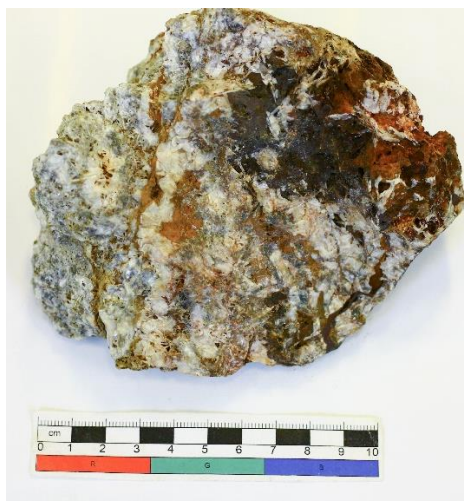
3. ábra: A-II-1-A minta kézipéldánya és a mintavételezés helye



4. ábra: A-II-2-A minta kézipéldánya és a mintavételezés helye



5. ábra: A-II-2-B minta kézipéldánya és a mintavételezés helye



6. ábra: FP-RB-5, a meddőhányóról gyűjtött minta kézi példánya



7. ábra: FP-RB1-A, B, C (bal, balról jobbra) és FP-RB2 (jobb) minták műgyantába ágyazás előtt.

4.2. Mintaelőkészítés

A röntgen-pordiffrakciós (XRD) és röntgenfluoreszcens spektrométeres (XRF) mérésekhez a mintát először acélbetétes mozsárban aprítottam 1 mm-es szemcseméret alá, majd az XRF méréshez szükséges 64 μm alatti tartomány eléréséhez porcelánmozsarat használtam, végül az XRD elemzésre alkalmas, 5 μm alatti szemcseméretet achátmozsárban történő porítással állítottam elő. A pásztázó elektron-mikroszkópos és energiadiszperzív röntgenspektrométeres (SEM+EDX) vizsgálatokhoz polírozott felületi csiszolatokat készítettem. Ehhez először a vizsgálni kívánt felület mentén elvágtam a mintát, majd Debus Délia segítségével műgyantába ágyazva 3 nap száradás után a felületet először nedves durvacsiszolással (210-es, 400-as, 600-as és 1000-es poron), majd száraz (1200-as és 2400-as) csiszolópapírral készítettem elő. A csiszolt felületet RotaPol készüléken 6, 3, 1 és $\frac{1}{4}$ μm -es gyémánt szuszpenziót használva políroztam.

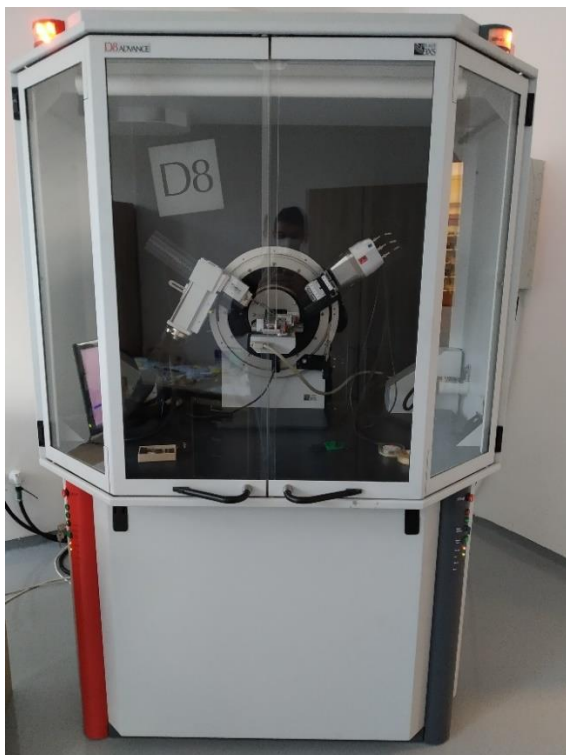
4.3. Röntgen pordiffrakció (XRD)

A mérés lényege, hogy a röntgensugarak a kristályráccsal kölcsönhatva diffrakciót szenvednek. A Bragg-egyenlet segítségével a diffrakció szögéből kiszámíthatjuk az ásványra jellemző rácssíkcseregek távolságát, amely egy olyan egyedi adatkészlet, ami az adott ásvány azonosításához használható. Az XRD vizsgálatok előnye, hogy a kristályos és amorf alkotók azonosításán túl a vizsgált minta ásványtani összetételét kvantitatív módon meg lehet vele határozni. A mennyiségi összetétel meghatározása a Rietveld-illesztéssel is végezhető. További előnye, hogy már nagyon kis mennyiségű minta (0,1 mg) esetén is használható.

$$\text{Bragg-egyenlet: } n\lambda = 2d \sin\theta$$

(λ : a röntgensugár hullámhossza; d : a rácssíkok közötti távolság; θ : diffrakciós szög; n : a diffrakció rendje)

Méréseimet a Miskolci Egyetemen egy Bruker D8 Advance (Cu-K α) gépen végeztem (8. ábra), Cu K-alfa sugárzással, 40 kV és 40 mA generátor beállításokkal. A készüléket Bragg-Brentano geometriában használtuk, primer és szekunder 2,5°-os axiális Soller résekkel. A rögzítést LynxEye XE-T helyzetérzékelő detektorral (PSD) végzi, 1D és nagy



a)



b)

8. ábra A vizsgálatok elvégzéséhez használt készülékek, a) XRD, b) XRF

energiafelbontású üzemmódban. A mérés a $2-70^\circ(2\theta)$ szögtartományban, $0,007^\circ(2\theta)/24$ sec rögzítési közökkel történt.

A mérni kívánt porpreparátumot szilícium mintatartóba kell helyezni, majd azt a mintatartó síkjába egy üveglappal gondosan bele kell simítani. A kristályos alkotók azonosítását DiffracPlus EVA szoftverrel, Search/Match algoritmus futtatásával végeztem, ICDD PDF2 adatbázisból. A sikeres azonosítás alapja, hogy hiteles adatbázist kell használnunk, és hogy a gép által kiszámított és javasolt találatot észszerűen, átgondolva kell elfogadni, vagy éppen elutasítani. A mennyiségi összetételt Rietveld illesztéssel, TOPAS4 szoftverben határoztam meg Dr. Kristály Ferenc segítségével. Ugyanezzel az eljárással a vizsgált ásványok rácsparamétereit is számolni tudjuk, ami fontos információt ad a Sr-Ba helyettesítésre.

4.4. Hullámhossz diszperzív röntgenfluoreszcens spektrometria (WD-XRF)

Az XRF vizsgálat elve, hogy röntgen gerjesztés hatására az atomok belső elektronhéjairól elektron lökődik ki, a vakancia helyére pedig egy külső héjról ugrik be egy elektron, amely az energiáját karakterisztikus röntgenfoton formájában adja le, az újabb létrejött üres hely helyére kaszkádszerűen ugranak be az elektronok. A röntgenfotonok energiája és hullámhossza a kibocsátó elemre jellemző. Ha a detektálást a röntgenfotonok hullámhossza szerint oldjuk meg, hullámhossz-diszperzív mérésről beszélünk. A mennyiségi meghatározás menetét a Mosely törvény írja le. A méréshez a $63\text{ }\mu\text{m}$ alatti porból 6 g-ot 105°C -os szárítószerkenyben tömegállandóságig szárítunk, majd ebből 4 g-ot 1 g Cereox ragasztóval achát mozsárban keveréket készítünk. Ezt követően a keverékből pelletet préselünk. A mérési módszer előnye, hogy az XRD méréshez használt porminta alkalmas az XRF mérésre is. A kimutatási határa jobb (kb. 10-100 ppm), a SEM+EDX mérések esetében, ráadásul az átlagminta teljes összetételét adja meg. A mérések egy Rigaku SuperMini200 készüléken készültek (8. ábra), 200 W-os Pd röntgensővel, 50 kV gyorsító feszültség és 4 mA áramerősség alkalmazásával, LiF200 / PET / XR25 kristályokkal, a kiértékeléssel együtt Dr. Móricz Ferenc végezte.

4.5. Pásztázó elektronmikroszkópia és energiadiszipatív röntgenspektrometria (SEM+EDX)

A pásztázó elektronmikroszkópia, vagy elektron-mikroszkópia egy olyan anyagvizsgálati módszer, ahol a mintát fókuszált elektronnyalábbal bombázzuk, majd annak visszaszóródásából, elnyeléséből esetleg másodlagos részecske gerjesztéséből alkotjuk meg az

anyagra jellemző képet. Kvalitatív és kvantitatív adatokat kaphatunk a minta összetételéről az elektronmikroszkópba épített energia-diszperzív röntgenspektrométer segítségével. A hullámhossz diszperzív rendszertől az különbözteti meg, hogy a detektáláskor a röntgenfotonok energiáját mérjük, az összes kimutatható elemet egyszerre. A SEM+EDX előnye, hogy kiválóan alkalmas módszer közettszövet vizsgálatára, szemcséket közvetlenül, tulajdonképpen felnagyítva láthatjuk, arról konkrét, célzott helyekről percek alatt kaphatunk megbízható mennyiségi és minőségi kémiai elemzést.

Méréseimet a Miskolci Egyetemen egy Jeol JXA 8600 Superprobe W-katódos elektronmikroszkóppal végeztem Dr. Kristály Ferenc segítségével, az alkalmazott gyorsítófeszültség 20 kV a mintaáram 20 nA volt, W filamentummal és C vezetőréteggel. A kémiai méréseket 1 μm átmérőjű elektronnyalábbal végeztük, Si-drift félvezető (RemiX GmbH) detektorral. Az energiadiszperzív spektrumokon az elemek azonosítását a csúcsok energiája szerint végeztem, a mennyiségi számolásokhoz polinom függvénnyel illesztett háttérrel és dekonvolúciót alkalmaztam. A rögzített képek közül a visszaszórt elektron képeket (BSE) használtam, mivel a kémiai összetétel által meghatározott átlagrendszám szerint jól megkülönböztethetők az eltérő ásványok.

4.6. Korábbi mérési eredmények

A korábbi kutatások során eddig 24 mélyfúrás mélyült le, összesen kb 2800 fm hosszúsággal, és 1050 m mintázott szakasszal. Ugyancsak elkészült mintegy 50 feltárás, 480 fm kutatóárok és 5 km² talajgeokémiai mintázáshoz kapcsolódó dokumentáció és kémiai elemzés. A kémiai elemzéseket döntő részben az ALS Global laboratórium végezte Au, illetve királyvizes feltárásból ICP_OES, AES, MS módszerekkel 35 elemre. Az elemzések mindig tartalmaztak Sr-ra vonatkozó adatokat, ebből a Rotaqua Kft. kutatása során 61 olyan mintát vetettek górcső alá, melyek makroszkópos leírásában a barit szerepelt, de ezt a kémiai elemzések nem igazolták. Ezen vizsgálatokat a ME ÁFI laboratóriuma végezte. Pirigyi András (szintén a Rotaqua Kft. kutatása folyamán) 8 felszíni, eltérő előfordulási típusú kézi példányt gyűjtött, melyen teljes kémiai elemzést végeztek (ME ÁFI).

A 61 újraelemzett mintán csak WDXRF mérések készültek, Pirigyi (2018) komplex geokémiai vizsgálata XRF, XRD és SEM+EDX módszerek alkalmazásával történt, melyek eredményei rendelkezésemre állnak.

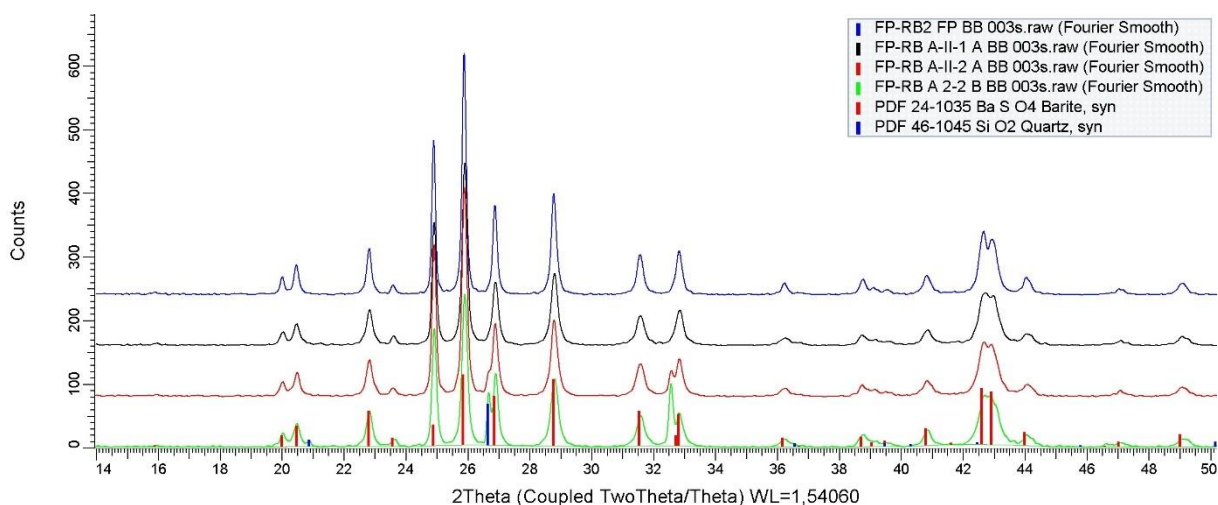
5. Eredmények bemutatása

5.1. Ásványtani összetétel

A durva kristályos szingenetikus barit (FP-RB2 minta) röntgen-pordiffrakciós vizsgálata is igazolja azt a makroszkóposan is látható tulajdonságát, hogy nagy tisztaságú. A Search/Match algoritmus szintetikus barit kártyájával összehasonlítva a görbe csúcsai kismértékű eltérést mutatnak nagyobb szögek felé, tehát kisebb d -érték – rácssíkserreg távolságok felé. Nagy tisztasága miatt ezen mintát összehasonlító alapként használtam a többi XRD görbe kiértékelése során.

Egy másik viszonylag nagy tisztaságú, de repedezett baritos kőzet a A-II-1-A minta, ennek pókhálószerű repedéseiben vékony, okker (limonitos) lerakódás látható. Ezt az anyagot az XRD mérés csekély mennyisége vagy amorf állapota miatt nem mutatja ki (9. ábra). A sávos kifejlődésű mintából (A-II-2-A) a porpreparátumot a mintán makroszkóposan felfedezhető baritos és limonitos-karbonátos rétegek átlagából készítettem, a kőzetben megfigyelhető arányokat szem előtt tartva. A vizsgálat baritot és sziderit is kimutatott, ez a rétegeknek megfelelően a fehér, illetve limonitos összetételnek felel meg (9. ábra). A limonitos elváltozás a sziderit felszíni oxidációjának lehet az eredménye.

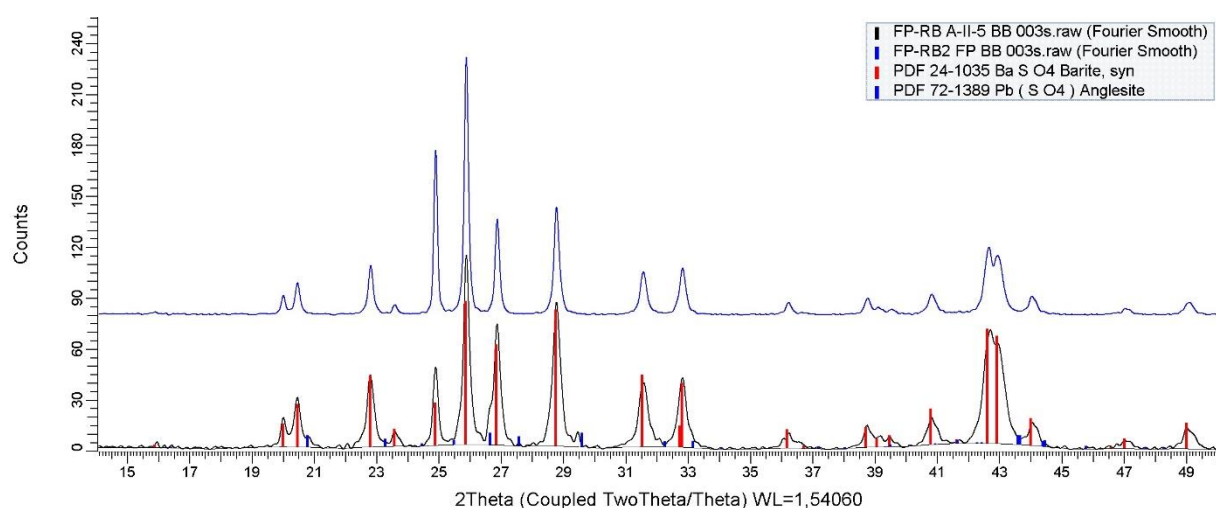
A szürke-fehér sávos kőzetben (A-II-2-B minta) a barit jelenléte beigazolódik, illetve kimutatható még kvarc és sziderit is, a szürke színt adó elem viszont a kimutatási határ alatt van, ezért annak ásványtani meghatározása nem volt lehetséges (9. ábra). Korábbi vizsgálatok (Németh et al. 2013) szerint azonban ez a kőzettípus Pb-Zn ércesedést hordoz, főleg galenit (PbS) és szfalerit (ZnS) tartalommal.



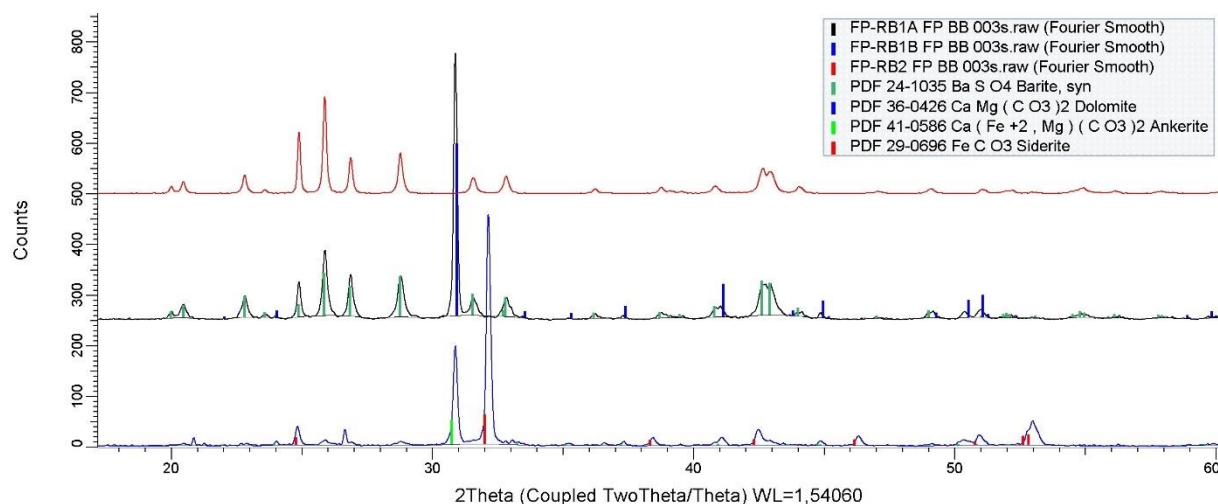
9. ábra: A saját gyűjtésű minták XRD görbéi, a PDF számok az adatbázis referenciák

Az üreges, limonitos kitöltésű minta (A-II-5) üregeiben megjelenő fennőtt, idiomorf barit kristályokat porítottam le, a barit mellett anglezit (PbSO_4) volt kimutatható (10. ábra).

Egy különleges kifejlődése a baritos kőzeteknek a breccsás szövet-szerkezet, ezt több mintán is vizsgáltam. Először a breccsás minta szemcséit (FP-RB1-A) helyeztem a fókuszba, a mérések alapján elmondható, hogy a barit mellett a dolomit is egyértelműen jelen van a klasztkban (11. ábra). Egy másik mintaként a breccsa mátrix anyagát (FP-RB1-B) készítettem elő, a mérések alapján a cement anyaga döntően sziderit és ankerit (11. ábra).



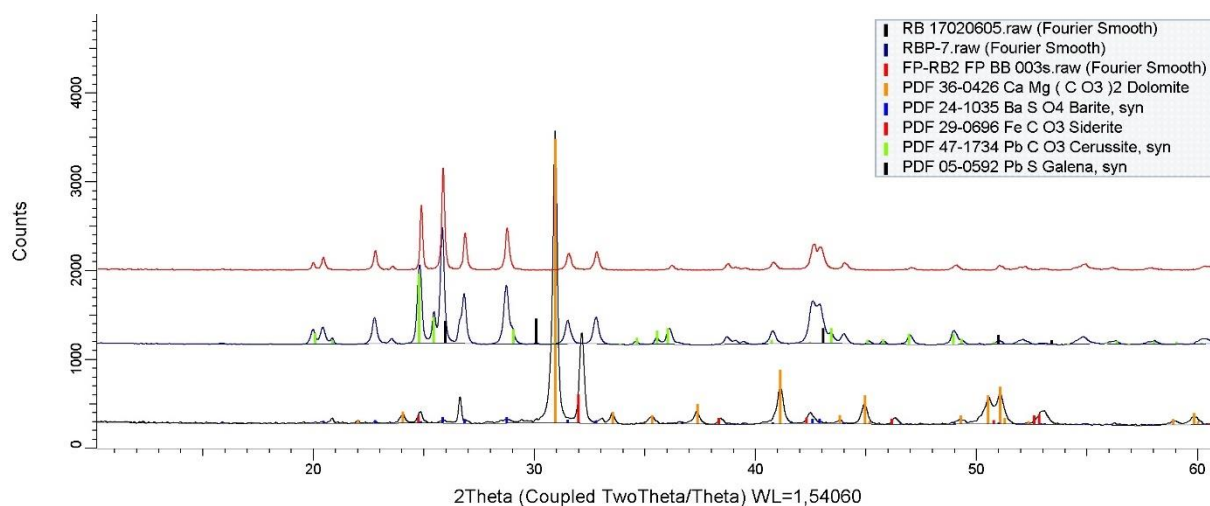
10. ábra: Az A-II-5-ös minta spektruma a FP-RB2-es spektrumhoz viszonyítva, a PDF számok az adatbázis referenciák



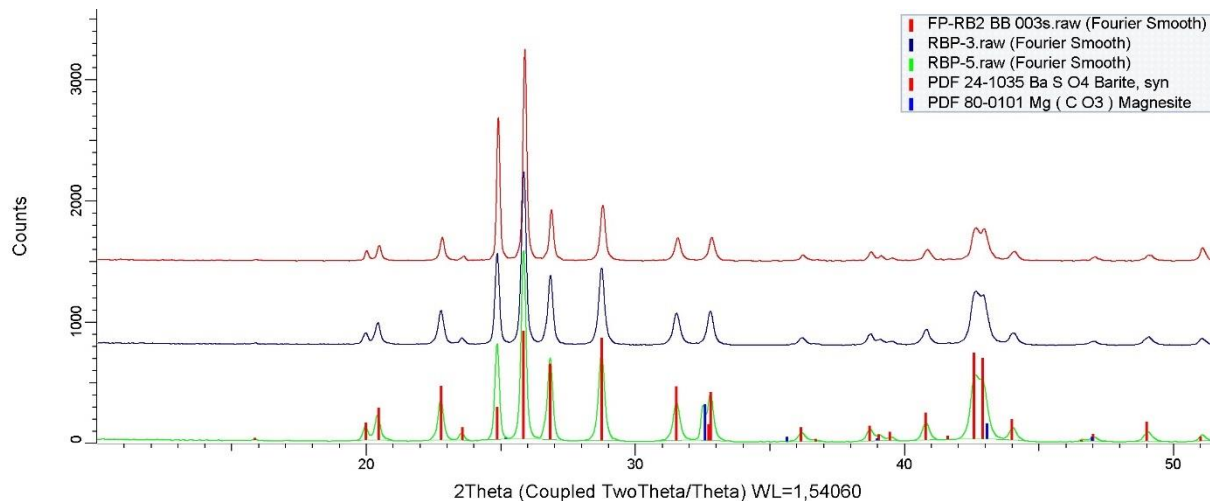
11. ábra: A breccsás minták és az FP-RB2-es minta összehasonlítása, a PDF számok az adatbázis referenciák

A nagy tisztaságú, FP-RB2 jelű mintát összehasonlítottam a Rotaqua Kft, illetve Pirigyí András által korábban megvizsgált mintákkal is, ahol a kiválasztás szempontja a Sr-tartalom volt (Dr. Móricz Ferenc XRF mérései alapján). A 12. ábra alacsony Sr-tartalmú minták XRD görbéit tartalmazza, az RBP-7-es (középső görbe) a barit mellett cerusszitot (PbCO_3) tartalmaz,

míg a másik, RB 17020605 jelű minta barit csúcsai alacsonyak, mellette dolomit és sziderit van jelen, hasonlóan korábbi megfigyelésekhez (Bodor, 2014). A magasabb Sr-tartalmú minták döntően baritot tartalmaznak (13. ábra), az RBP-5-ös görbén viszont a kereső algoritmus magnezitet is talált. Az általam észlelet $d_{(104)}$ rácssíksereg távolság értéke 2,745 Å, ami jól közelíti 2,76-2,78 Å tartományt, de kisebb Fe-tartalomra utal.



12. ábra: Az alacsony Sr-tartalmú minták és az FP-RB2-es minta spektruma



13. ábra: A magas Sr-tartalmú minták és az FP-RB2-es minta spektruma

5.2. Fő- és nyomelem kémiai összetétel

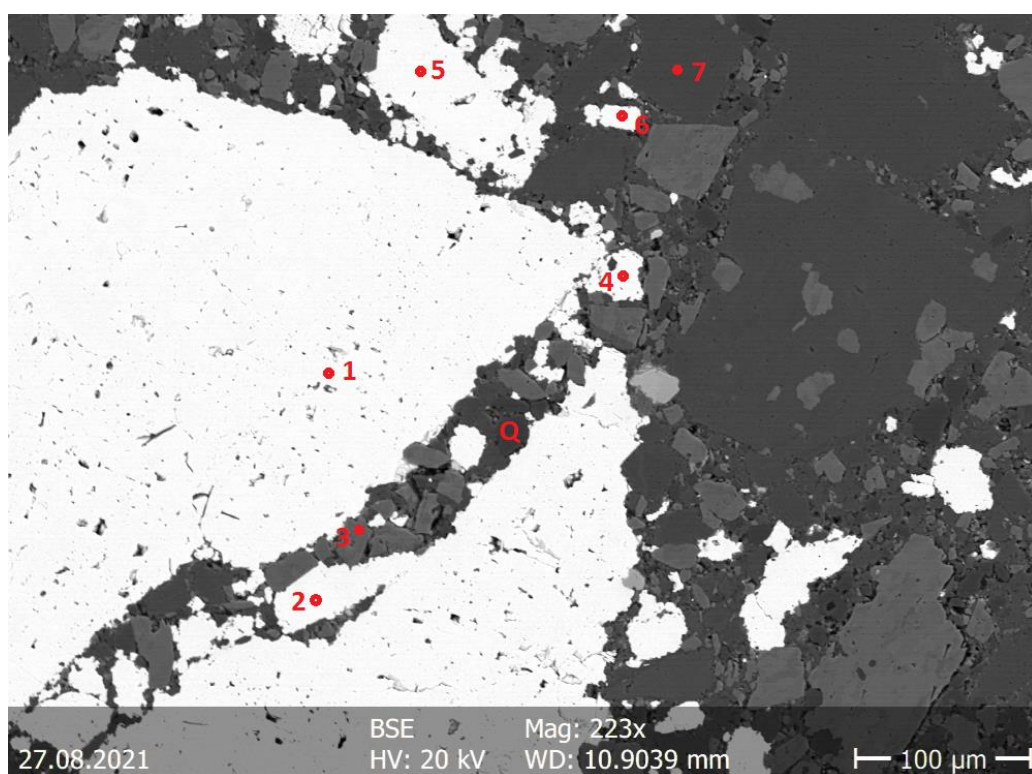
A Rotaqua Kft. 61 mintán végzett XRF vizsgálatot, ebből 12 jellemző, általam reprezentatívnak ítélt eredményt mutatok be az 2. táblázat segítségével, ahol a kiválasztás szempontja a Ba- és Sr-tartalom volt. A teljes mérési adatsort a I. Melléklet tartalmazza. A kiválasztási és elrendezési szempontom alapvetően a csökkenő Sr-tartalom volt, szerepelnek magas (~2000 ppm), közepes (~1000 ppm) és alacsony (~100 ppm) értékek. Mellette pedig a fontosabb főelemek értékeit is kiemeltem, ami többnyire meghatározza a kőzet jellegét. Például a ROT RB 10-57-es minta leginkább szulfátos (baritos), az RB 30043 minta szilikátos, a ROT RB 1-7-es minta karbonátos. Ezek alapján kapcsolatot lehet teremteni a kőzet ásványtani összetétele és a Sr-tartalom között, ezt a diszkusszió című fejezetben vizsgálom meg alaposabban.

2. táblázat: Az XRF mérési adatok redukált táblázata

	SiO ₂ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	S (%)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Ba (%)	Sr (ppm)	Zr (ppm)
RB 10-57	15,0	0,12	0,17	3,08	14,5	69	273	45,40	2418	302
RB 10-104	12,6	0,14	0,23	1,94	14,8	76	190	47,30	2119	268
RB 27008-10	7,7	1,34	1,45	8,33	14,3	4209	53	36,90	1902	239
RB 10-92	6,6	0,64	2,48	1,84	16,2	15	2985	36,70	1710	200
RB 3-6	4,8	1,95	6,66	4,94	11,7	129	1577	33,70	1031	123
RB 1-8	4,4	3,78	0,14	17,7	8,9	196	586	23,20	1000	124
RB 4-17	6,0	3,98	0,13	8,62	11,8	224	287	24,30	979	127
RB 30043	44,7	2,85	0,40	7,30	3,3	773	116	10,10	938	188
RB 10-87	40,8	6,97	11,6	4,75	1,9	49	296	0,46	119	63
RB 1-7	2,3	9,07	12,70	33,3	3,3	9977	340	2,72	95	13
RB 4-22	30,8	7,82	14,80	6,30	0,25	33	716	0,56	50	35
RB 6-1	10,1	0,81	1,82	47,3	0,054	N	N	0,17	<10	<10

5.3. Szövetszerkezeti és mikrokémiai észlelések

SEM+EDX vizsgálatot az FP-RB1-C jelű mintán végeztem, amelyben a karbonátos-limonitos, breccás barit szemcséi és a cementanyag nagyjából egyenlő arányban vannak jelen. Néhány szöveti képet a II. Melléklet tartalmaz, a fontosabbakat itt mutatom be. A minta első BSE felvételén (14. ábra) látható világos területek (1;2;4;5;6) változó méretű (10 µm - 500µm), törött szemcséjű, kis mértékben lekerekített baritot jelölnek, eltérő Sr-tartalommal (3. táblázat). Emellett a minta tartalmaz hipidiomorf vastartalmú dolomitot (7), mely szemcsék mérete maximum pár száz mikrométer, pár 10 µm-es, xenomorf kvarcot (Q) és hipidiomorf Fe-Mg karbonát (3), amelyben a Fe-tartalom 31,87 atom% a Mg pedig 13,90 atom%.

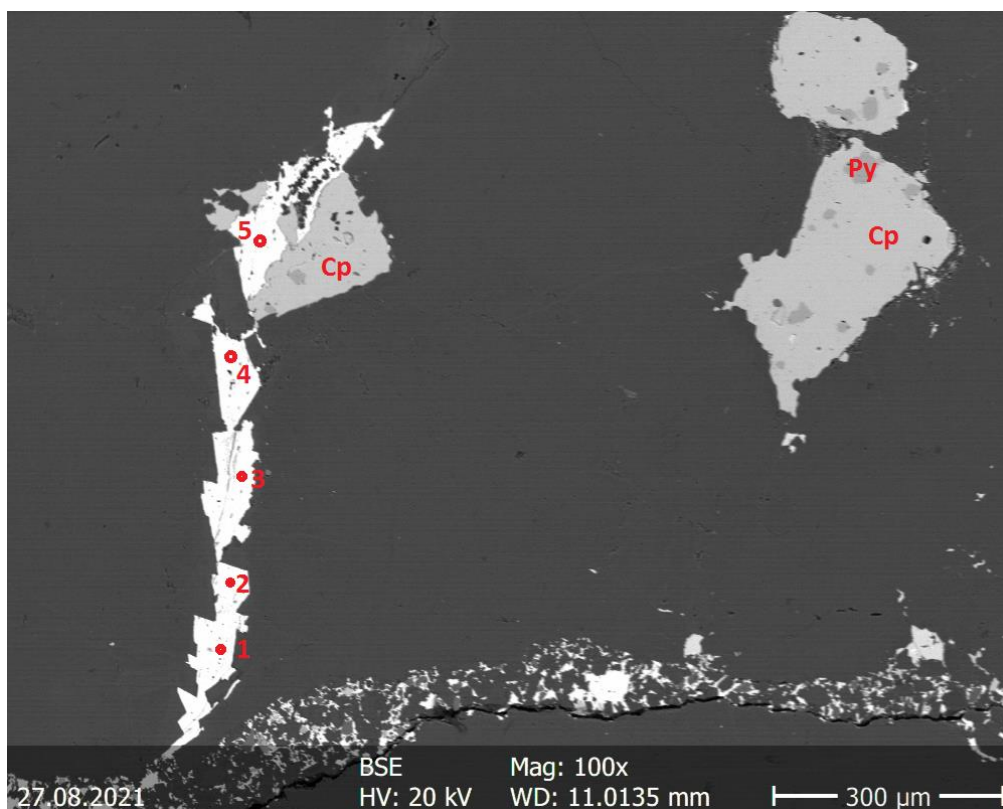


14. ábra: FP-RB1-C-1a, BSE felvétel

3. táblázat: A 14. ábra baritos klasztjainak EDX eredménye (tömegszázalék, standard nélküli mérés)

Mintavételi pont	Sr	Ba	S	O
1	0,4	62,91	14,66	22,03
2	0,27	62,92	14,70	22,06
4	0,89	62,40	14,66	22,06
5	1,28	61,49	14,93	22,30
6	0,96	61,69	14,75	22,23

A második vizsgált területen (15. ábra) a világos színnel jelölt foltok idiomorf és xenomorf, 100 mikron alatti, kerekítetlen barit szemcsék (1-5), melyek Sr-tartalmát a 4. táblázat tartalmazza. A 2. pont eredményeit kihagytam az értelmezésből, mivel nem sikerült a környező elemektől mentes mérést végezni. Az 5-ös pontnál jól látható, hogy kalkopirit (Cp) nőtt össze. A kalkopirit kissé kerekített, 100-300 μm -es formában jelenik meg, és kb. 50 mikronos xenomorf pirit zárványokat tartalmaz (Py).

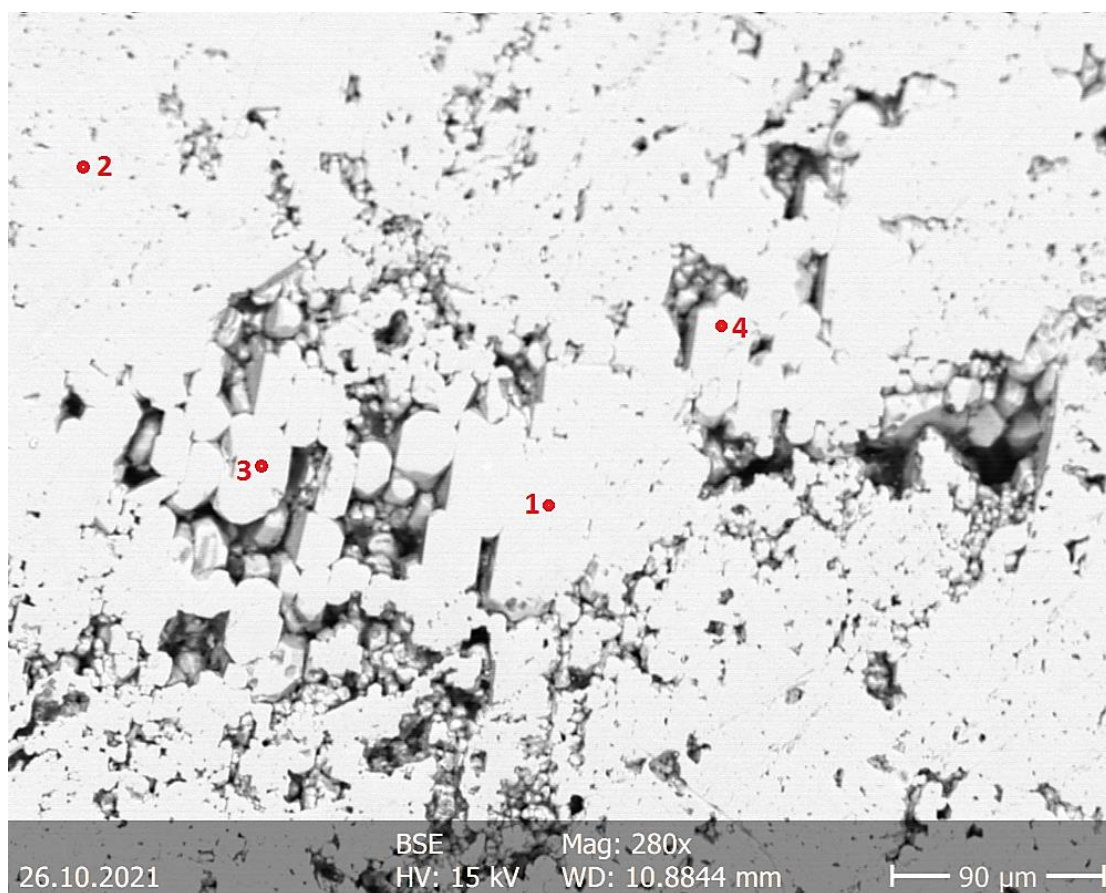


15. ábra: FP-RB1-C-4 BSE felvétel

4. táblázat: Az FP-RB1-C-4 BSE felvétel baritos szemcsék összetétele (tömegszázalékban, standard nélküli mérés)

Mintavételi pont	Sr	Ba	S	O
1	1,46	60,45	15,41	22,68
3	0,66	61,75	15,15	22,44
4	0,81	61,84	15,02	22,34
5	1,28	61,07	15,17	22,48

Az FP-RB2-es minta elektronmikroszkópos vizsgálata során az első elemzett területét a 16. ábra mutatja be. A felvételen üregekben lévő idiomorf, 30-50 mikronos, gömbös barit kristályok láthatók, az EDX elemzések alapján egységesen alacsony Sr-tartalommal (5. táblázat).

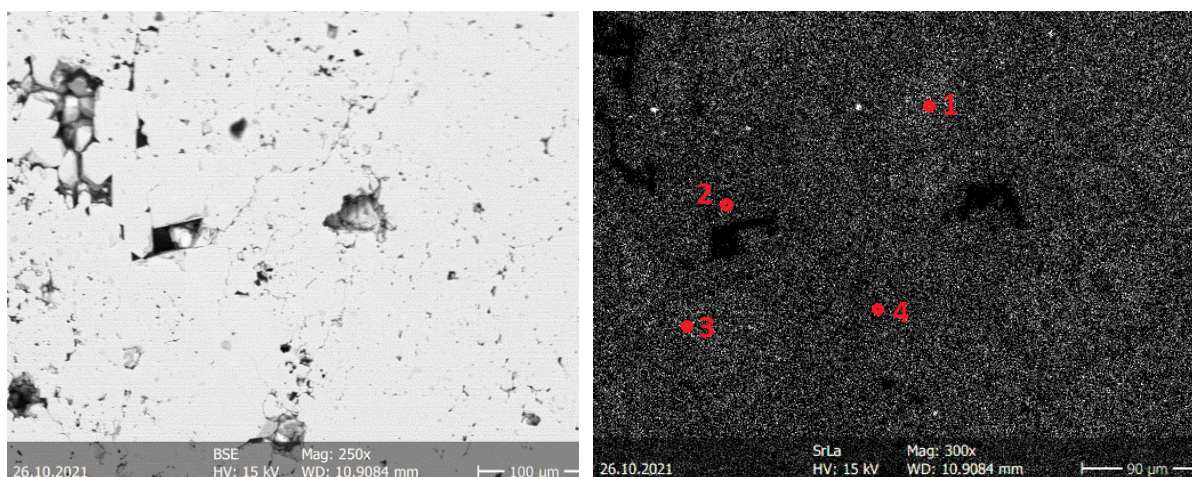


16. ábra: FP-RB2-2 BSE felvétel

5. táblázat: FP-RB2-2 elemzett pontjainak összetétele (tömegszázalékban, standard nélküli mérés)

Mintavételi pont	Sr	Ba	S	O
1	0,19	59,63	13,30	26,88
2	0,32	59,42	13,33	26,93
3	0,24	59,64	13,27	26,85
4	0,17	59,61	13,33	26,92

A második elemzett részt a 17. ábra tartalmazza, ahol az elemtérképen sűrűbben jelzett dúsulásoknál (fehér pontok) több, a ritkább területeken kevesebb Sr mérhető (6. táblázat). A módszer hátránya, hogy a Sr L-alfa vonala nagyon közeli energiával jelenik meg, mint a Si K-alfa vonala, így a nagyobb Si-tartalomnál átfedés alakulhat ki. Ennek következménye, hogy az elemtérképen a legnagyobb dúsulás (nagyobb fehér foltok) nem stronciumot, hanem kvarcot jelöl. A terület szövetszerkezete nagyjából megegyezik az előzővel.

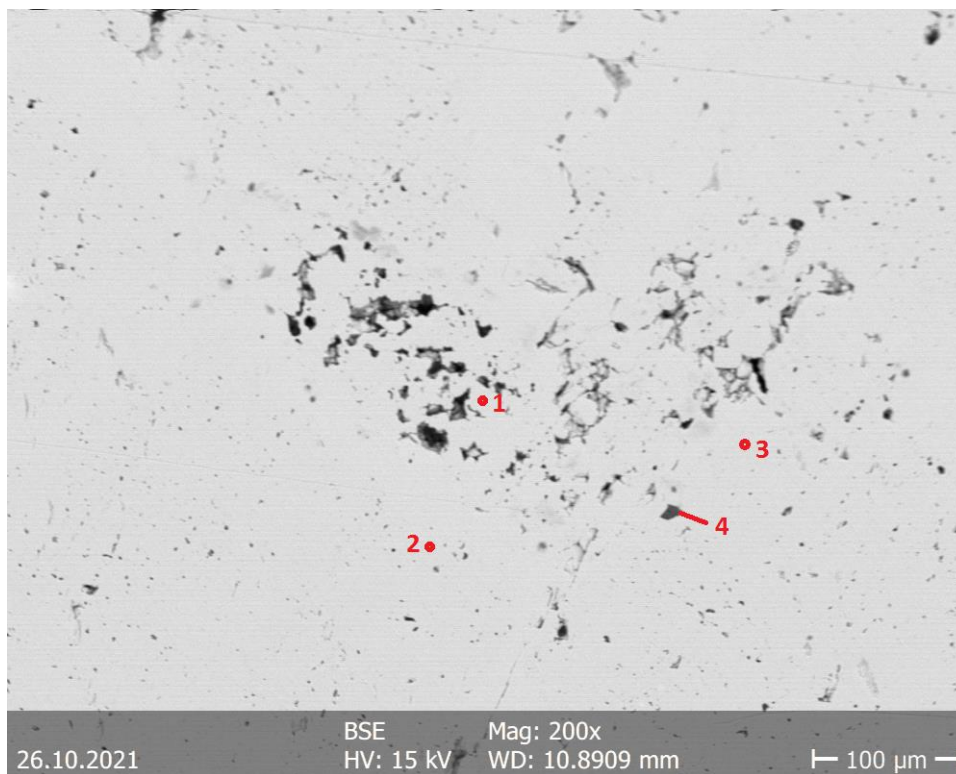


17. ábra: FP-RB2-3 elemtérkép és BSE felvétel

6. táblázat: FP-RB2-3 elemtérkép elemzett pontjainak összetétele (tömegszázalékban, standard nélküli mérés)

Mintavételi pont	Sr	Ba	S	O
1	1,04	58,37	13,46	27,13
2	0,24	59,50	13,33	26,93
3	1,85	57,41	13,50	27,24
4	0,23	59,57	13,31	26,90

A harmadik bemutatni kívánt területen (18. ábra) az 1-es, 2-es, 3-as pontokban jól kivehető egykristályok nem látszódnak, viszont általánosan magas a Sr-tartalom (7. táblázat). A 4-es elemzett pont 10-20 μm -es, anhidrit tartalmú szemcse.



18. ábra: FP-RB2-4 BSE felvétel

7. táblázat: FP-RB2-4 elemzett baritos pontjainak Sr-tartalma

Mintavételi pont	Sr	Ba	S	O
1	1	58,38	13,47	27,15
2	0,77	59,03	13,29	26,91
3	1,38	57,94	13,49	27,19

6. Diskusszió

A Sr-tartalmú szulfátos, illetve karbonátos kőzetekben cölesztin (SrSO_4) vagy strontianit (SrCO_3) önálló ásványként nem fordult elő, viszont a röntgen-pordiffrakciós spektrumból következtethetünk a Sr jelenlétére. Az XRD görbéken a barit csúcsai kisebb $d(\text{\AA})$ -értékek felé tolódtak el, ami egy kisebb rádiuszú ion beépülésével magyarázható. A Sr ionrádiusza kisebb, mint a Ba esetében, így a helyettesítés a rácssíkok közötti távolság csökkenésével jár. Az én mintáim esetében a magasabb Sr-tartalmú minták rácssíkseregeinek távolsága kisebb, mint az elméleti érték, alacsonyabb Sr-tartalom esetén pedig átlagosan

nagyobb a $d(\text{\AA})$ értéke az elméleti, szintetikus bariton mért adattól, ami igazolja a fenti felvetést (8. táblázat).

8. táblázat A barit fontosabb XRD csúcsainak maximum értéke, a Sr-tartalmat tükröző elcsúszással, Sajjad et al (2011) alapján

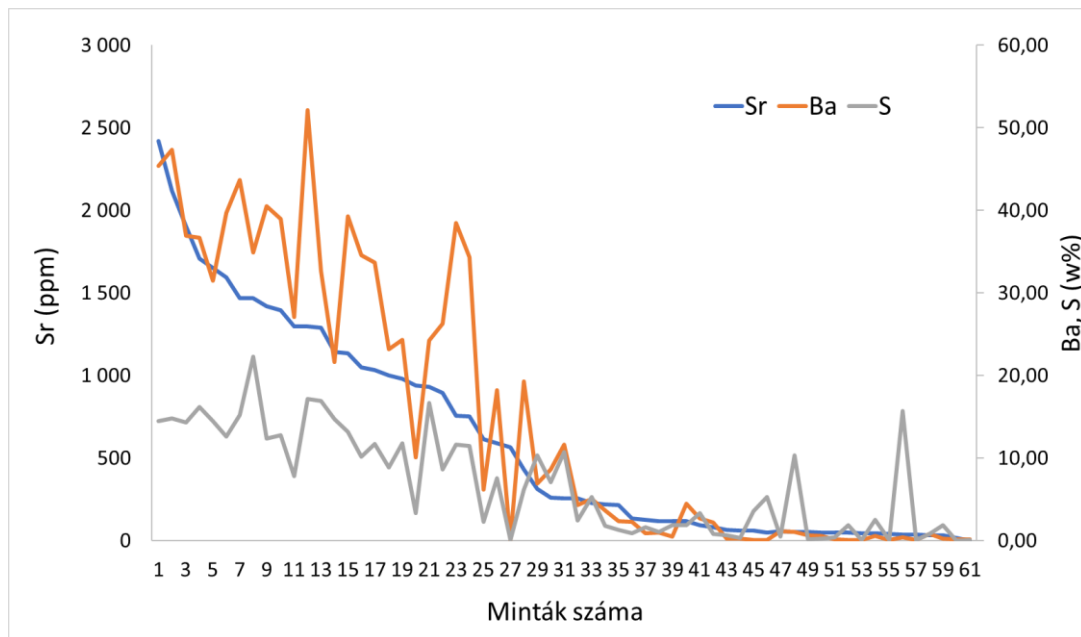
(hkl)	elméleti	durvakr	maxSr	minSr	sample 2	sample3
(101)	4,339	4,337	4,341	4,343	4,308	4,287
(021)	3,445	3,439	3,442	3,444	3,409	3,414
(121)	3,102	3,099	3,102	3,104	3,079	3,076
(122)	2,211	2,209	2,209	2,211	2,196	2,203

Pirigyi (2018) XRD és XRF vizsgálatai alapján is megállapítható, hogy azon minták, melyek XRD görbéin a csúcsok az elméleti szögértéktől a magasabb felé térnek el, több stronciumot is tartalmaznak.

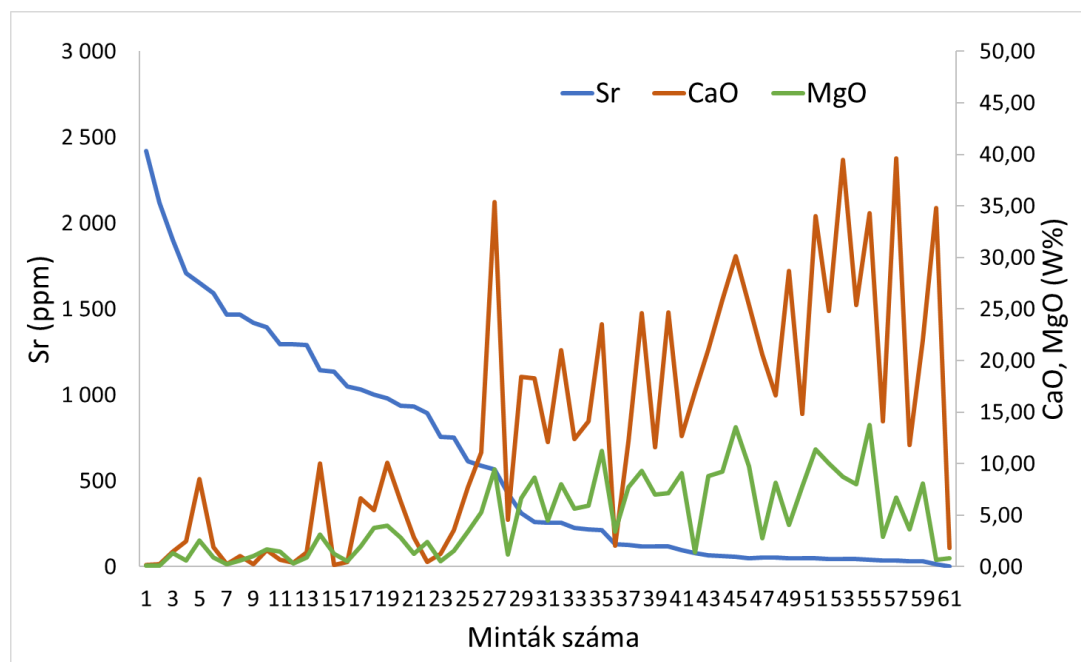
A Ca és Mg dúsulása az ásványtani eredmények szerint karbonátos kőzetet takar (kalcit és dolomit), ilyen esetben a Sr koncentráció elenyésző. A Pb-dúsulás a szulfidos ércesedéshez köthető, keletkezése az elsődleges barittal egyidejű (pátszegély), a Sr mégsem dúsul a szulfidos ércásványokban. A Sr jelentős dúsulásai a SEM+EDX mérések alapján a Ba-hoz és a S-hez kapcsolódik, vagyis a barithoz köthető. A pontelemzések értékeit összevetve szakirodalmi adatokkal a Sr 1-2 W%-os előfordulása átlagosnak mondható, Jamieson et al (2016) ICP-ES méréssel, 80-90 W% Ba-tartalom mellett, akár 10-13% Sr jelenlétét mutatta ki.

A 61 mintán elvégzett XRF mérések adatai alapján készült diagramok jól szemléltetik, hogy a Sr melyik elem mennyiségi változására mennyire érzékeny. Például a Sr-Ba-S görbék elég jól közelítik egymást, vagyis a csökkenő Ba- és S- tartalommal csökken a barit mennyisége, ami a Sr mennyiségének lecsökkenését is jelenti (19. ábra). A barit mennyiségének csökkenését az XRD görbék alapján is megbízhatóan észleltem.

A Ca- és Mg-tartalom (karbonátos kőzetek) fordított arányban áll a Sr-tartalommal, tehát a karbonátok képződése során minimális a Sr-helyettesítés, amely főleg a Ca helyére szokott beépülni (20. ábra). Ez is erősíti, hogy a dúsulása nem köthető karbonátos kőzetekhez.

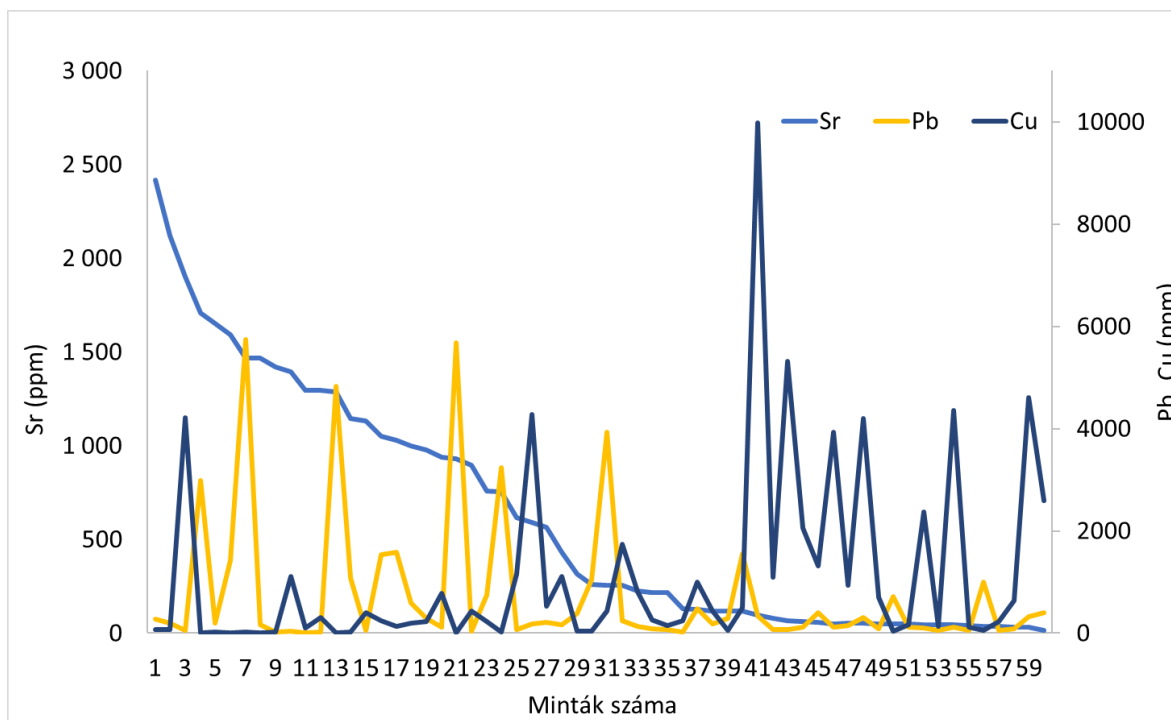


19. ábra: Sr-Ba-S eloszlása az XRF mérések alapján



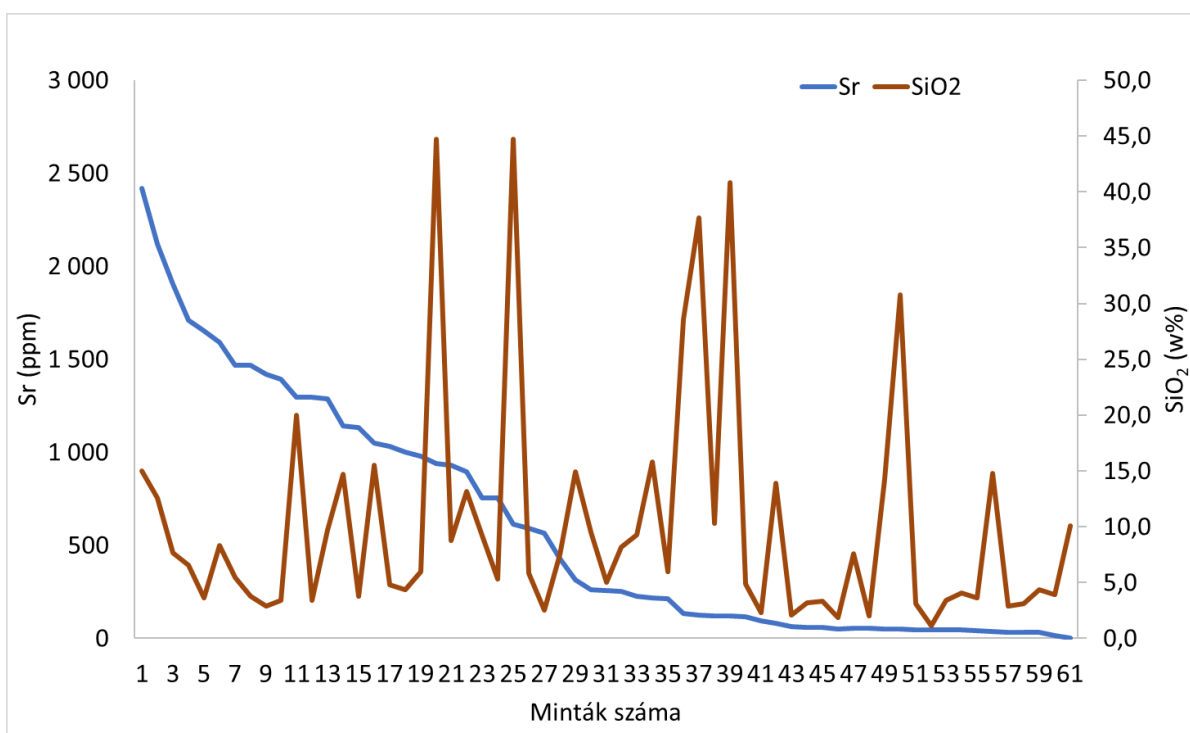
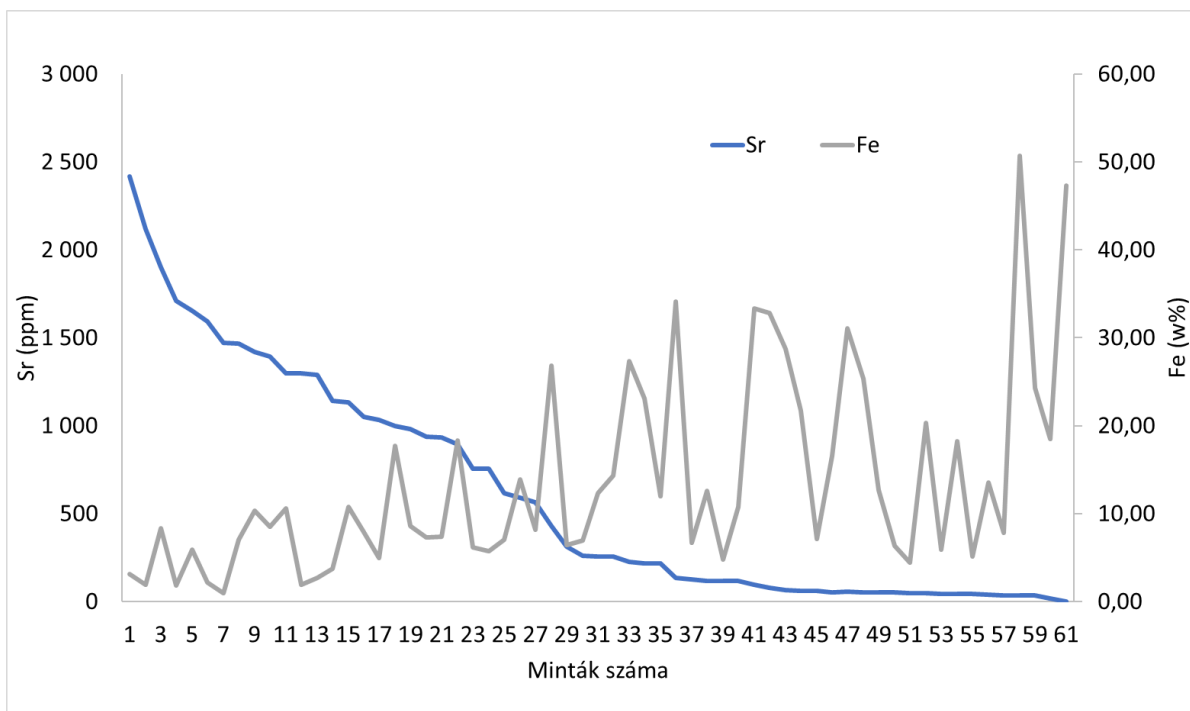
20. ábra: Sr-Ca-Mg eloszlása az XRF mérések alapján

A szulfidos érceknél különböző az összefüggés, a Pb kiemelkedő értékei magas Sr-tartalomnál jelentkeznek, viszont alacsony Pb-tartalom mellett is találkozhatunk magas Sr-értékekkel. Ez is alátámasztja, hogy a galenites ércesedés barit kísérője hordozza a Sr-ot. Az alacsonyabb Pb-dúsulások viszont a karbonátos mátrix szulfidos ércesedését jelölik (Németh et al, 2016), így ott sem barit, sem Sr-dúsulás nem jelentkezik. Az emelkedő Cu-tartalmak megerősítik ezt a megállapítást (21. ábra).



21. ábra: Sr-Pb-Cu eloszlása az XRF mérések alapján

A Sr mennyiségére nincs hatással a Si változása, köztük semleges a viszony. Hasonló a kapcsolat a vassal is, tehát a Sr-dúsulás a vasérchez sem köthető, akár karbonátos akár oxidos (22. ábra).



22. ábra: Sr-Fe és Sr-Si eloszlás az XRF mérések alapján

Hogy a kapcsolatok erősségét számszerűsítsem, készítettem egy korrelációs táblázatot (9. táblázat). A görbevonalak alapján levont következtetések ez alapján is helytállóak, a korreláció a S és Ba esetén szoros, a Zr esetében majdnem eléri az 1-et, ami a legszorosabb az összes vizsgált elem közül. Még egy pozitív, de nem túl erős korreláció látható a Pb-vel, az

összes többi esetben a korreláció kisebb-nagyobb mértékben negatív, a diagramok alapján leírtaknak megfelelően.

9. táblázat: Korrelációs együttható

Elem	Sr	Ba
Ba	0,92	1
S	0,79	0,87
Mg	-0,70	-0,66
Ca	-0,74	-0,80
Fe	-0,52	-0,42
Pb	0,24	-0,08
Cu	-0,29	0,15
Si	-0,01	-0,08
Zr	0,97	0,83

Pirigyi (2018) XRF mérései azt is kimutatták, hogy a fiatalabb (pannon), az ércesedéshez közvetlenül nem köthető, a bányatérségtől kb. 4 km-re található, üledékes, 4-5 cm-es barit-konkréciók is viszonylag magas (kb. 1000 ppm) Sr-tartalommal bírnak. Ez azt is jelenti, hogy a Sr-hordozó fluidumok hatása az egészen fiatal típusokban is számottevő.

A Sr egyik valószínű forrása a white smoker, ami egy 260-300 °C-os lúgos fluidumot kibocsátó hidrotermás kürtő (Arndt, 2015). Erre utal a Ba és Ca erős negatív korrelációja is, ami Jamieson et al (2016) szerint a tengerfenéki hidrotermás kürtők kiválásaira jellemző. A koncentráció változás lehetséges oka lehet a fluidumok hőmérséklete szerinti Sr-tartalom csökkenése vagy az átitató képesség változása, esetleg a Sr és Ba helyettesítés hőmérsékleti viszonyai.

Bár az ércetest közvetlen közelében és kontaktusában található Perkupai Evaporit formációból leírták a Sr jelenlétét (Miklós, 1987), barit, vagy Ba-tartalmú ásványok nem voltak megfigyelve. Ellenben a rudabányai ércetestben a Sr csak a baritos összletekben jelenik meg, így azt feltételezem, hogy a Ba és Sr forrása azonos földtani folyamat volt, amely kizárja az evaporitot, mint ezen elemek forrását.

7. Következtetések

A korábbi kutatásoknak megfelelően igazolni tudtam a Sr jelenlétét a baritban, genetikai típusonként eltérő mennyiségben. Az eloszlása lokálisan, mikrométeres tartományban is nagyon változik, ezt elemtérképezéssel ki tudtam mutatni.

A barit összetételében egyéb, EDX-szel kimutatható helyettesítő elemet nem észleltem. A karbonát ásványok összetételében a Sr, ha jelen van, nem éri el az EDX kimutatási határát. Az XRD mérésekkel sziderit, ankerit és dolomit jelenlétét észleltem, mint a mellékkőzet ásványai. A cerusszit a galenit karbonátos átalakulásából származik.

Az eredményeim alapján a tengeralatti hidrotermás kürtők, white smoker típusú kiválásokhoz való hasonlóság merült fel, a későbbi kutatásaim során erre kell további alátámasztó vagy cáfoló vizsgálatokat végezni.

Fontos külön kiemelni, hogy cölesztin nem észlelhető ásványfázisként kiválva. Ugyanakkor whiterit – BaCO_3 – jelenlétét én sem észleltem, ennek genetikai jelentőségére is fényt kell derítenem a további vizsgálataimmal.

Bár az átlagkőzet elemzések és eloszlási diagramok szerint a Sr-tartalom nem tűnik túl jelentősnek, a nagy tisztaságú barit esetében jelentős dúsulás észlelhető. Így jövőbeli kutatásaim során az ÉK-Magyarországi térség egyéb Sr-előfordulásai mellett itt is a genetikai folyamatok felderítésén túl a kinyerhetőség és hasznosíthatóságot is vizsgálni fogom.

8. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, Dr. Kristály Ferencnek, aki szakértelmével, tanácsaival és koordináló tevékenységével nagyon sokkal hozzájárult a dolgozat elkészüléséhez. Köszönöm Kasó Attilának, hogy a Rudabányán szerzett sokéves tapasztalatát és tudását a terepen is a lehető legnagyobb mértékben átadta nekem, illetve, hogy a Rotaqua Kft. elemzési adatait a rendelkezésemre bocsátotta. Hálás vagyok Debus Déliának, hogy amellet, hogy a mintaelőkészítésben aktívan segített, arról is gondoskodott, hogy a néha szürke laboratóriumi munkálatok mindig vidáman teljenek.

Földessy János professzor emeritusz úrnak köszönöm, hogy segített a témaválasztásban és a konzulensek kiválasztásában, illetve, hogy az ÚNKP pályázaton a témavezetőm lett.

Kutatásomat az ÚNKP program keretén belül az Innovációs és Technológiai Minisztérium, valamint a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alap támogatásával végeztem.



9. Irodalomjegyzék

Albu I., Braun L., és Szalay I. (1985): Az Aggtelek–Rudabányai-hegység geofizikai előkutatása. — MÁELGI Évi Jelentése 1984-ről

Arndt N. (2015): White Smoker, Encyclopedia of Astrobiology, Springer, 2654-2655

Báldi T. (1983): Magyarországi oligocén és alsó-miocén formációk (Akadémiai Kiadó, Budapest, 1983)

Bodor S., Földessy J., Kristály F, Zajzon N. (2013): Diagenesis and ore forming processes in the Bódvaszilas Sandstone of the Rudabánya ore deposit, NE Hungary. Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences 8(4): 147-153

Bodor S. (2014): Az alsó-triász sziliciklasztos képződmények szerepe a rudabányai vas- és színesfém-ércesedések létrejöttében (PhD dolgozat, Miskolci Egyetem) (<http://midra.uni-miskolc.hu/document/17781>)

Bognár L. (1987): Ásványhatározó (Gondolat Könyvkiadó 1987)

Braun L., Petrovics I. és Szalay I. (1989): A Szuha-völgye és a Darnó-öv reflexiós szerkezetkutatása. — MÁELGI Évi Jelentése 1987-ről, 39–41

Craig A. J., Nadine M. P., és M. M. Miller (2017): Critical Mineral Resources of the United States—Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply, D fejezet (U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, 2017)

Dill H.G. (2010): The “chessboard” classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and geology from aluminum to zirconium, *Earth-Science Reviews* 100, 263–267

Európai *Bizottság*: a bizottság közleménye az európai parlamentnek, a tanácsnak, az európai gazdasági és szociális bizottságnak és a régiók bizottságának, Reziliencia a kritikus fontosságú nyersanyagok terén: a nagyobb biztonsághoz és fenntarthatósághoz vezető út feltérképezése

Földessy J., Németh N., és Gerges A. (2010): A rudabányai színesfém-ércesedés újrakutatásának előzetes földtani eredményei, *Földtani közlöny*, 140/3, 281–292

Földessy J., Németh N., Kupi L., Majoros P. és Gerges A. (2010): A múltból, a jövőbe: Rudabánya újra jelentős érclelőhelyünk, *A Miskolci Egyetem -Közleménye, A sorozat, Bányászat*, 79. kötet, 17–26

Hegman N., Pekker P., Kristály F. és Váczi T. (2011): *Nanometrológia* (Miskolc, 2011)

Hofstra, A. H., Korpás L., Csalagovits I., Johnson, C. A. és Christiansen, W. D. (1999): Stable isotopic study of the Rudabánya iron mine, a carbonate-hosted siderite, barite, base-metal sulfide replacement deposit. — *Geologica Hungarica series Geologica* 24, 295–302.

J. W. Jamieson, M. D. Hannington, M. K. Tivey, T. Hansteen és N. M.-B. Williamson (2016): Precipitation and Growth of Barite within Hydrothermal Vent Deposits from the Endeavour Segment, Juan de Fuca Ridge, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 173, 64–85

Jámbor, Á. (1976): Üledékes kéntelep a Zsámbéki-medence szarmata sorozatában. *MÁFI Évi Jelentése az 1974-es évről*, 301–306.

Kiss, J. (1961): A mecseki uránérctelep ásványos alkata és genezise. I-II. Kandidátusi értekezés, MTA Kézirattár, Budaest.

Kovács G (2007): A gyódi serpentin test fejlődéstörténete és környezetföldtani vonatkozásai (PhD dolgozat, Szegedi Tudományegyetem)

Lakatos J., Bánhidi O., Lengyel A., Lovrity Z., Muránszky G. (2011): Analitikai kémia Anyagmérnököknek (Nemzeti Tankönyvkiadó, 2011)

Less Gy., Kovács S., Szentpétery I., Grill J., Róth L., Gyuricza Gy., Sásdi L., Piros O., Réti Zs., Elsholz L., Árkai P., Nagy E., Borka Zs., Harnos J. és Zelenka T. (2006): Az Aggtelek–Rudabányai-hegység földtana (Budapest, 2006)

Miklós, G. (1987): Az alsótelekesi gipsz- és anhidrit-előfordulás ásvány-kőzettani, földtani-teleptani és hegységszerkezeti vizsgálata. Egyetemi doktori értekezés, Nehézipari Műszaki Egyetem, Földtan-Teleptani Tanszék, Miskolc.

N. Németh, J. Földessy, L. Kupi és J. G. Iglesias (2013): Zn-Pb MINERALIZATION TYPES IN THE RUDABÁNYA ORE BEARING COMPLEX, Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences, February 2013, Vol. 8. No. 1, 47 - 58

Németh N., Földessy J. és Turi J. (2017): Ore geology of the copper sulfide mineralization in the Rudabánya ore-bearing complex, Central European Geology, Vol. 60/1, 53–72

Pablo F. (2020): The Formation of Barite and Celestite through the Replacement of Gypsum, Minerals 2020, 10, 189

Pantó G., Pantó E., Podányi T. és Moser K. (1957): Rudabánya ércbányászata (Budapest, 1957)

Pirigyi A. (2018): Forms, geochemistry, and genesis of barite mineralization, Rudabánya, MSc thesis, University of Miskolc

Ravasz Cs. (1978): A budajenői kéntartalmú evaporitok ásvány-kőzettani vizsgálata. Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése az 1976. évről, 178-188.

Ravasz Cs. és Solti, G. (1980): Sulphur-, gypsum, and alginite-bearing strata in the Zsámbék Basin. Acta Mineralogica-Petrographica, 24, 191-207

Sajjad A., Yaseen I. és Rick U. (2011): Phase and microstructural characterization of hazara barite, pakistan, JPMS Conference Issue Materials, 30-34

Simmons E.C. (1998) Strontium: Element and geochemistry, Geochemistry, Encyclopedia of Earth Science, 598-603

Szakáll S. (2005): Ásványrendszertan (Miskolci Egyetemi Kiadó, 2005)

Szakáll S. (2011): Ásvány-és kőzettan alapjai (Miskolci Egyetemi Kiadó, 2011)

Szakáll S., Fehér B. és Tóth L (2016).: Magyarország ásványai, (GEOLITERA SZTE TTIK, 2016)

Szakáll S., Fehér, B., Kristály, F. és Zajzon, N. (2014): A pátkai Szűzvári-malom fluorit-kvarc-polimetallikus ércesedésének ásványparagenezise. In: Molnár, J. (Ed.): A Pátka-Szűzvár egykori fluorit- és ércelőfordulásunk újraértékelése CriticEl monográfia sorozat 3. Milagrossa, Miskolc, 95-130.

Sztrókay K. I. (1952): Cölesztin Gyöngyösorszi érceléireiből. Földtani Közlöny, 82, 304

Tóth M. (1882): Magyarország ásványai (Hunyadi Mátyás Intézet, Budapest, 1882), 568

V. M. Goldschmidt (1937): The Principles of Distribution of Chemical Elements in Minerals and Rocks

<http://crystallmaker.com/support/tutorials/atomic-radii/index.html>

ásványtani információk: www.webmineral.com

USGS adatbázis: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020-strontium.pdf> ,
2018 Minerals Yearbook U.S. Department of the Interior U.S. Geological Survey
STRONTIUM

10. Mellékletek

I. Melléklet: Az eloszlási diagramokhoz használt teljes XRF táblázat

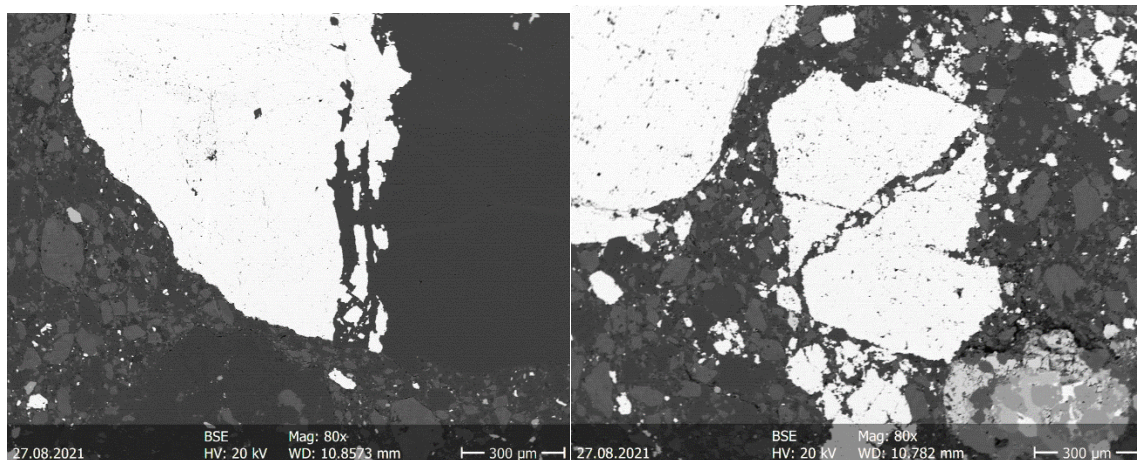
Minta		FŐELEMEK												NYOMELEMEK											
		Si O ₂	Al O ₃	Mg O	Ca O	N a ₂ O	K ₂ O	Fe O ₃	Mn O	Ti O ₂	P ₂ O ₅	F	S	Cu	Zn	P b	R b	Sr	B a	Számított Barit	As	Cr	Co	Ni	Zr
mértékegység		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
51	ROT RB 10-57	15,0	0,3	0,12	0,17	0,19	0,08	3,08	na	na	<0,005	0,3	14,5	69	0,21%	27,3	<1,0	2,41	45,4	7715,7 30%	17,7	<1,0	<1,0	<1,0	3,02
55	ROT RB 10-104	12,6	0,3	0,14	0,23	0,21	0,09	1,94	na	na	<0,005	0,3	14,8	76	0,18%	19,0	<1,0	1,11	47,3	8038,6 35%	12,0	<1,0	<1,0	<1,0	2,68
18	RB 27008-10	7,7	0,8	1,34	1,45	0,18	0,06	8,33	0,37	na	0,09	N	14,3	42,09	0,03%	53,0	<1,0	1,19	36,9	6271,1 55%	2,5	1,0	1,0	1,0	3,9
54	ROT RB 10-92	6,6	1,0	0,64	2,48	0,28	0,27	1,84	0,00	na	0,0	0,3	16,2	15	0,67%	98,5	<1,0	1,71	36,7	6237,1 65%	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0
50	ROT RB 4-24	3,6	0,4	2,55	8,53	0,21	0,11	5,94	0,25	na	0,0	0,3	14,5	27	0,28%	20,4	<1,0	1,65	31,5	5353,4 25%	4,1	1,0	1,0	1,0	2,07
39	ROT RB 3-23	8,3	1,5	0,86	1,89	0,42	0,44	2,18	na	na	0,0	0,3	12,6	15	1,297%	42,7	<1,0	1,59	39,7	6747,0 15%	2,2	1,2	1,0	1,0	1,95
48	ROT RB 4-20	5,5	0,7	0,22	0,26	0,31	0,20	0,92	na	na	0,0	0,3	15,2	18	0,574%	74,4	<1,0	1,46	43,7	7426,8 15%	7,8	1,0	1,0	1,0	1,52
19	RB 27011	3,8	1,2	0,61	1,03	0,19	0,13	7,02	0,08	na	0,0	N	22,3	90	0,12%	16,4	<1,0	1,14	34,9	5931,2 55%	8,1	1,0	1,0	1,0	1,87
16	RB 26053-54	2,9	1,0	1,07	0,26	0,16	0,04	10,3	0,40	na	0,0	N	12,4	25	0,02%	31,0	<1,0	1,14	40,5	6882,9 75%	<1,0	1,1	1,0	1,0	1,8
12	RB 27001-3	3,4	0,6	1,70	1,63	0,16	0,07	8,53	0,45	na	0,0	N	12,8	15	0,02%	38,0	<1,0	1,13	39,0	6628,0 50%	1,0	1,0	1,0	1,0	1,7
4	RB 5-39	2,0	6,0	1,44	0,71	0,40	0,66	10,6	0,45	na	0,0	N	7,8	99	0,02%	14,0	<1,0	1,12	27,1	4605,6 45%	<1,0	2,6	1,0	1,0	1,8
15	RB 26049-52	3,4	0,2	0,30	0,38	0,25	0,06	1,89	0,03	na	<0,005	N	17,2	31	0,02%	27,0	<1,0	1,12	52,1	8854,3 95%	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	1,68
56	ROT RB 10-176	9,7	1,8	0,92	1,43	0,37	0,47	2,71	0,05	na	0,0	0,3	16,9	13	1,379%	83,2	<1,0	1,28	32,6	5540,3 70%	1,9	1,2	1,0	1,0	3,6
32	ROT RB 1-16	14,7	3,8	3,09	10,0	0,21	1,08	3,76	0,08	na	0,0	0,3	14,7	23	0,681%	81,2	<1,0	1,14	21,6	3670,9 20%	7,0	1,9	1,0	1,0	1,46
17	RB 26057-58	3,8	0,2	1,26	0,19	0,16	0,01	10,8	0,45	na	0,0	N	13,2	39	0,01%	58,0	<1,0	1,11	39,3	6679,0 35%	2,5	1,1	1,0	1,0	1,46
40	ROT RB 3-26	15,5	3,3	0,53	0,46	0,19	0,92	7,92	na	na	0,0	0,3	10,2	24	0,132%	52,8	<1,0	1,05	34,6	5880,2 70%	2,3	1,6	1,0	1,0	1,31

36	ROT RB 3-6	4,8	0,8	1,95	6,66	0,26	0,26	4,94	0,183	na	0,020	<0,3	11,7	12,9	0,491	157	<10	103	33,70	5727,315%	<10	10	<10	<10	123
29	ROT RB 1-8	4,4	0,3	3,78	5,47	0,14	0,01	17,7	0,672	na	0,014	<0,3	8,9	19,6	0,242	586	<10	100	23,20	3942,840%	63	15	<10	<10	124
46	ROT RB 4-17	6,0	1,1	3,98	10,1	0,13	0,30	8,62	0,373	na	0,023	<0,3	11,8	22,4	0,101	287	<10	979	24,30	4129,785%	71	13	<10	<10	127
26	RB 30043	4,4	10,3	2,85	6,38	0,40	1,75	7,30	0,325	0,183	0,072	N	3,3	77,3	0,080	116	32	938	10,10	1716,495%	14	45	<10	158	8
52	ROT RB 10-86	8,8	1,8	1,26	2,81	0,19	0,46	7,35	0,262	na	0,020	<0,3	16,7	14	0,608	568	<10	932	24,20	4112,790%	32	17	<10	<10	92
13	RB 27004-7	1,3	0,9	2,43	0,49	0,14	0,01	18,3	0,877	na	0,007	N	8,6	44,0	0,003	320	<10	895	26,30	4469,685%	10	16	<10	<10	15
41	ROT RB 3-29	9,2	1,3	0,50	1,26	0,32	0,36	6,18	0,010	na	0,028	<0,3	11,6	22,9	0,771	745	<10	750	38,50	6543,075%	83	11	<10	<10	0
38	ROT RB 3-21	5,3	0,8	1,57	3,54	0,42	0,28	5,75	0,029	na	0,025	<0,3	11,5	19	0,820	323	<10	754	34,30	5829,285%	64	13	<10	<10	81
25	RB 30042	4,4	11,4	3,38	7,71	0,41	2,03	7,03	0,300	0,346	0,103	N	2,3	11,56	0,019	471	615	6,18	1050,291%	26	53	<10	26	4	
45	ROT RB 3-34	5,8	0,3	5,26	11,1	0,08	0,01	13,9	0,694	na	0,012	<0,3	7,6	27,7	0,012	176	<10	590	18,20	3093,090%	28	18	<10	<10	7
7	RB 6-2-3	2,5	0,7	9,47	35,4	0,04	0,23	8,14	0,454	0,016	0,061	N	0,4	53,0	0,261	205	<10	566	0,06	10,537%	10	20	<10	<10	0
58	ROT RB MINTA 1	7,5	0,4	1,15	4,53	0,06	0,01	26,8	1,260	na	0,018	<0,3	6,2	11,1	0,013	165	<10	430	19,30	3280,035%	16	24	<10	<10	8
33	ROT RB 3-1	1,4	3,6	6,65	18,4	0,08	1,28	6,43	0,250	na	0,065	<0,3	10,3	44	0,133	381	<10	314	6,94	1179,453%	36	24	<10	<10	9
37	ROT RB 3-7	9,5	2,4	8,66	18,3	0,10	0,93	6,94	0,249	na	0,052	<0,3	7,1	41	0,252	104	<10	261	8,66	1471,767%	68	21	<10	<10	5
31	ROT RB 1-14	5,0	0,8	4,51	12,1	0,20	0,15	12,3	0,655	na	0,024	<0,3	10,7	42,7	0,957	930	<10	256	11,60	1971,420%	43	28	<10	<10	7
21	1702060 12	8,2	1,4	7,97	21,0	0,05	0,26	14,3	0,769	na	0,041	N	2,4	17,35	0,070	245	<10	255	4,32	734,184%	21	39	<10	<10	8
20	1702060 1	9,3	1,7	5,63	12,4	0,05	0,30	27,3	1,236	na	0,034	N	5,3	80,6	0,014	127	<10	227	5,07	861,647%	52	32	<10	<10	5
22	1702060 3	1,5	4,0	5,93	14,1	0,05	1,17	23,1	1,258	0,016	0,058	N	1,8	25,9	0,43	81	<10	218	3,65	620,318%	38	40	<10	<10	7
24	1702060 5	6,0	1,5	11,2	23,5	0,04	0,49	12,0	0,682	na	0,045	N	1,3	15,0	0,012	710	<10	215	2,38	404,481%	21	33	<10	<10	3
5	RB 5-41-42	2,8	10,6	3,43	2,01	0,23	0,93	34,1	1,182	0,397	0,083	N	0,92	24,9	0,007	220	<10	133	2,27	385,787%	10	69	<10	118	5
30	ROT RB 1-9	3,7	12,0	7,73	12,2	0,10	4,29	6,71	0,279	0,337	0,150	0,3	1,6	1,00	0,92	487	<10	127	0,92	155,844%	84	55	<10	24	3

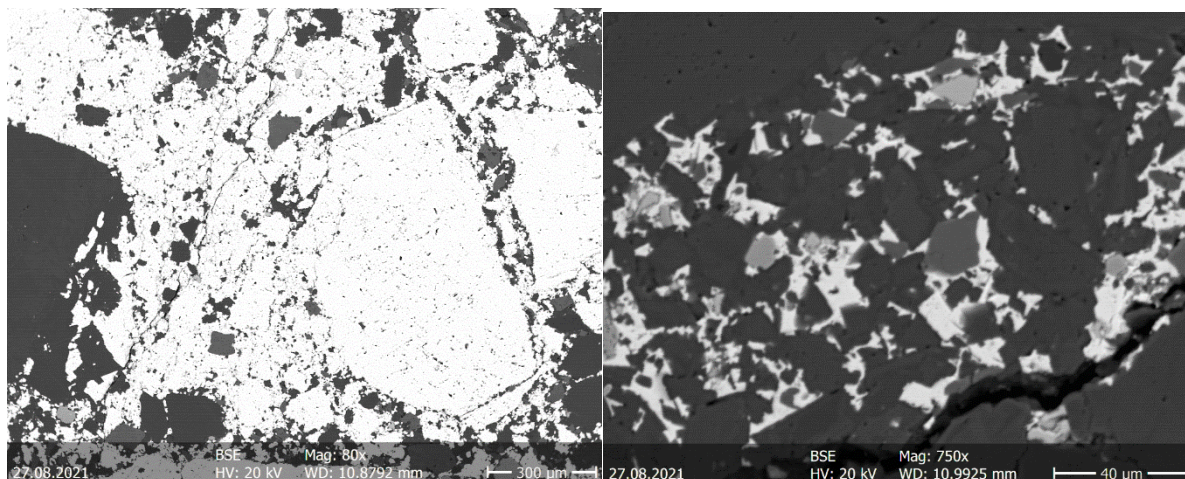
10	RB 17001-2	1 0,3	2 6	9 29	24 ,6	0 09	0 88	12 ,6	0,87 7	0,0 51	0,0 69	N	1 09	43 8	0,0 43 %	18 5	< 1 0	11 9	0 99	168,93 0%	4 5	3 1	< 1 0	< 1 0	2 2
53	ROT RB 10-87	4 0,8	13 ,4	6 97	11 ,6	0 11	4 80	4 75	0,22 2	0,3 91	0,1 64	< 0,3	1 9	49	0,0 31 %	29 6	1 0 3	11 9	0 46	77,667 %	7 4	5 5	< 1 0	2 7	6 3
42	ROT RB 3-30	4 9	0 4	7 13	24 ,7	0 23	0 12	10 ,8	0,49 8	na	0,0 40	< 0,3	1 9	49 3	0,8 68 %	1 55 9	1 0 0	11 8	4 51	766,47 5%	1 4	2 1	< 1 0	< 1 0	1 0
28	ROT RB 1-7	2 3	0 7	9 07	12 ,7 0	0 03	0 04	33 ,3	1,04 2	na	0,0 28	< 0,3	3 3	97 7	0,0 79 %	34 0	1 0	95	2 72	462,26 4%	1 3	7 1	< 1 0	< 1 0	1 3
14	1008050 06-10	1 3,9	3 1	1 42	17 ,0	0 04	0 75	32 ,8	1,30 6	0,0 27	0,0 66	N	0 84	10 88	0,0 40 %	75	< 1 0	80	2 23	378,98 9%	5 6	3 8	< 1 0	< 1 0	1 8
11	RB 17006-7	2 1	0 7	8 76	21 ,1	0 03	0 05	28 ,7	0,68 8	.00 5	0,0 74	N	0 68	53 16	0,0 18 %	66 0	1 0	65	0 27	45,207 %	1 0	3 1	< 1 0	< 1 0	1 2
59	ROT RB MINTA 2	3 2	0 8	9 25	25 ,9	0 01	0 15	21 ,7	0,55 1	0,0 15	0,0 57	< 0,3	0 32	05 3	0,0 23 %	12 5	1 0	61	0 22	37,899 %	8 4	2 4	< 1 0	< 1 0	1 1
3	RB 5-21- 23	3 3	0 9	13 ,5 7	30 ,1	0 04	0 29	7 13	0,30 3	0,0 18	0,0 43	N	3 6	13 23	0,1 74 %	39 4	< 1 0	60	0 06	10,707 %	1 3	2 2	< 1 0	< 1 0	< 1 0
1	RB 5-16- 17	1 9	0 5	9 71	25 ,4	0 01	0 03	16 ,6	0,53 6	<0 5	0,0 32	N	5 3	39 37	0,0 12 %	11 2	1 0	50	0 05	7,818 %	9 4	2 5	< 1 0	< 1 0	< 1 0
23	1702060 4	7 6	0 9	2 75	20 ,6	0 03	0 15	31 ,1	1,01 1	0,0 05	0,0 81	N	0 5	93 9	0,0 40 %	14 3	1 0	55	1 11	188,64 5%	9 8	3 1	< 1 0	< 1 0	< 1 0
35	ROT RB 3-5	2 0	0 4	8 17	16 ,6	0 01	0 01	25 ,3	0,74 3	na	0,0 23	< 0,3	10 ,3	4 20	0,0 37 %	30 2	1 0	54	1 04	176,74 8%	1 9	2 7	< 1 0	< 1 0	< 1 0
57	ROT RB 1008050 12	1 4	3 8	4 06	28 ,7	0 04	1 24	12 ,7	1,42 4	0,0 90	0,0 88	< 0,3	0 2	70 1	0,0 35 %	88 0	1 0	51	0 61	103,83 9%	4 4	2 8	< 1 0	< 1 0	2 1
49	ROT RB 4-22	3 0	8 5	7 82	14 ,8	0 25	3 46	6 30	0,41 5	0,2 60	0,1 06	0 3	0 25	33	0,9 81 %	71 6	4 6	50	0 56	94,662 %	1 8	3 3	< 1 0	2 5	3 5
44	ROT RB 3-32	3 1	0 9	11 ,3 6	34 ,0	0 02	0 30	4 43	0,38 2	0,0 20	0,0 45	< 0,3	0 44	16 8	0,0 30 %	11 0	1 0	48	0 17	29,061 %	3 4	2 1	< 1 0	< 1 0	< 1 0
2	RB 5-18- 20	1 1	0 4	10 ,0 4	24 ,8	0 03	0 01	20 ,3	0,64 8	0,0 05	0,0 30	N	1 88	23 69	0,0 16 %	10 5	1 0	47	0 04	6,628 %	1 3	0 7	< 1 0	< 1 0	< 1 0
9	RB 16- 20-21	3 4	0 6	8 73	39 ,5	0 01	0 19	5 91	0,36 6	0,0 15	0,0 71	N	0 1	13 9	0,0 27 %	55 0	1 0	45	0 07	12,236 %	1 3	1 9	< 1 0	< 1 0	1 0
47	ROT RB 4-18	4 1	0 7	8 01	25 ,4	0 02	0 14	18 ,2	0,83 4	na	0,0 31	< 0,3	2 5	36 0	0,0 19 %	11 1	1 0	44	0 53	90,753 %	4 6	2 4	< 1 0	< 1 0	< 1 0
27	ROT RB 16022	3 6	0 8	13 ,7 6	34 ,3	0 01	0 27	5 15	0,37 1	0,0 23	0,0 73	< 0,3	0 09	11 3	0,0 11 %	60 0	1 0	42	0 04	7,308 %	1 2	1 9	< 1 0	< 1 0	1 0
34	ROT RB 3-3	1 4	2 5	2 89	14 ,1	0 11	1 06	13 ,5	0,19 0	0,0 94	0,0 59	< 0,3	15 ,7	56	0,6 56 %	1 00 8	1 0	38	0 41	70,019 %	4 7	3 2	< 1 0	< 1 0	1 0
61	ROT RB MINTA 4	2 9	0 5	6 73	39 ,6	0 01	0 12	7 79	0,42 1	0,0 12	0,0 64	< 0,3	0 1	22 3	0,0 16 %	58 0	1 0	35	0 06	10,707 %	2 2	2 0	< 1 0	< 1 0	< 1 0
60	ROT RB MINTA 3	3 1	0 3	3 63	11 ,8	0 01	0 01	50 ,7	2,14 6	na	0,0 35	< 0,3	0 78	63 1	0,0 14 %	79 0	1 0	34	0 84	143,26 8%	7 2	3 6	< 1 0	< 1 0	< 1 0

[illegible]

II. Melléklet: Átnézeti SEM-BSE felvételek a breccsás mintáról



Dolomittal összenőtt barit klaszt (balra), illetve tektonikusan töredezett hipidiomorf barit kristályok és a mátrixban növekedett későbbi xenomorf barit kiválások (jobbra).



Baritklaszatok másodlagos finomszemcsés baritcementben (balra), repedéskitöltő és sajátalakú barit kristályok a dolomitos kőzet alkotóiként (jobbra).