

MISKOLCI EGYETEM
MIKOVINY SÁMUEL FÖLDTUDOMÁNYI DOKTORI ISKOLA
Doktori Iskola vezetője:
Prof. Dr. Szűcs Péter
egyetemi tanár

**AZ ANTIMON, MINT KRITIKUS ELEM PARAGENEZISEINEK
VIZSGÁLATA MAGYARORSZÁGI LELŐHELYEKRŐL**

Doktori (PhD) értekezés tézisei

KÉSZÍTETTE:
Papp Richárd Zoltán
geológus mérnök

TUDOMÁNYOS TÉMAVEZETŐ:
Dr. Zajzon Norbert
egyetemi docens

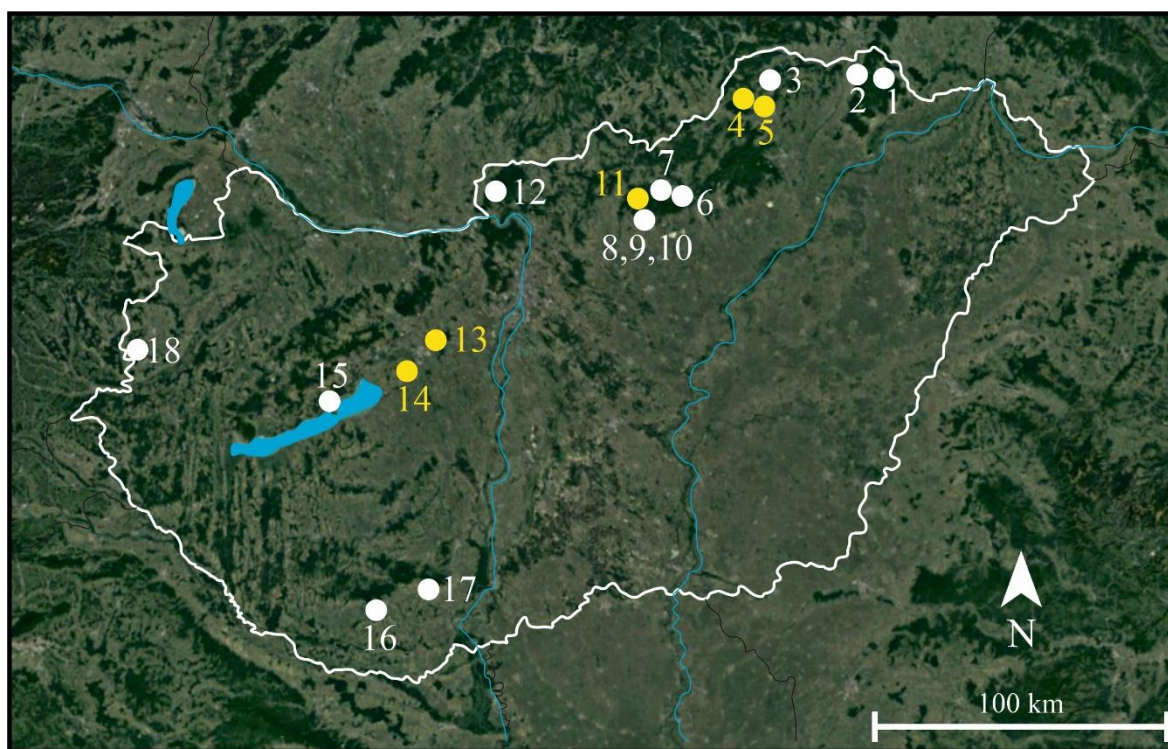
2022. május

1. Bevezetés, célkitűzések

Az antimon geokémiai szempontból kevésbé gyakori elem a földkéregben, átlagos mennyisége 0,65 ppm (Dill, 2010), emiatt már a 30 000 tonnát elérő lelőhelyek is jelentős telepnek számítanak. Világviszonylatban összesen 3 óriás, telep van, amelyek vagyona egyenként meghaladja a 300 000 tonnát (Xikuangshan, Kína; Bolíviai Sb-öv; Kadamzhai, Tadzsikisztán), emellett 21 kisebb, de jelentős lelőhely ismert világszerte (Móricz, et al., 2013).

Különböző felhasználási módjai miatt – melyek közül kiemelendő a napelemek előállításához nélkülözhetetlen nyersanyag – az Európai Unió számára kritikus ásványi nyersanyag.

A kutatásom egyik legfőbb célja az volt, hogy különböző magyarországi lelőhelyek (1. ábra) antimontartalmú ásványait, azok paragenézisét vizsgáljam, majd az eredmények segítségével pontosítsam a hazai nyersanyaglelőhelyek genetikáját, valamint a rendelkezésemre álló adatok publikálása nyomán elősegítsem az esetleges új külföldi érctelepek megtalálását. Az előforduló szulfosó ásványok ismerete elengedhetetlen a pontos paragenetikai kép kialakításához, a lelőhelyek leírásához. Ennek okán munkám egyik kiemelkedően fontos célja volt a kiválasztott területeken található szulfosó ásványok vizsgálata is, mivel ilyen célú kutatómunka – a téma komplexitásából, a nagyműszeres háttér hiányából, valamint az alacsony mintaszám miatt – az elmúlt évtizedekben nem történt Magyarországon.



1. ábra - Magyarországi szulfosó előfordulások (Papp & Zajzon, 2018) (1: Füzérradvány, 2: Telkibánya, 3: Tornaszentandrás, 4: Rudabánya, 5: Martonyi, 6: Recsk, 7: Parádfürdő, 8: Gyöngyösoroszi, 9: Károlytáró, 10: Gyöngyössolymos, 11: Mátraszentimre, 12: Nagybörzsöny, 13: Velencei-hegység, 14: Szabadbattyán, 15: Balatonfüred, 16: Erdősmecske, 17: Kővágószőlős, 18: Felsőcsatár

Az ábrán sárgával jelölt területek antimon ásványait a doktori kutatásom során vizsgáltam.

Mivel a szulfosók egy igen komplex és sokrétű ásványcsoportot alkotnak, ezért elsősorban az antimontartalmú fázisok azonosítását részesítettem előnyben, amelyeket a legújabb tudományos eredmények alapján határoztam meg.

Doktori kutatásom során öt magyarországi lelőhely (Meleg hegy – Velencei hegység, Szabadbattyán, Mátraszentimre, Rudabánya, Martonyi) antimontartalmú ásványtársulását határoztam meg különös tekintettel a szulfosó ásványokra (Papp & Zajzon, 2018) (**1. ábra**). Munkám révén a kapott adatok segítségével pontosítani kívántam a telepek genetikáját, analógiákat keressek a Kárpátok és Alpok vonulataiban (Benkó, et al., 2010; 2014a; 2014b; Hargitainé Molnár, 2019), valamint kapcsolatokat keressek a különböző hazai ércesedések között.

2. Alkalmazott módszerek

A kutatásom során a mintáimon végzett előzetes sztereomikroszkópos és reflexiós optikamikroszkópos megfigyelések után energia diszperzív (EDX) spektrométerrel szerelt pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok segítségével határoztam meg a bennük található legtöbb ásványt. Ez utóbbi technológia rendkívül gyors méréseket tesz lehetővé, azonban hátrányai közé tartozik, hogy nem minden esetben lehetséges a pontos kémiai összetétel meghatározása. Ennek oka, hogy az egyes elemek karakterisztikus csúcsai a vizsgált spektrumon belül hasonló energiára esnek és az így kapott csúcsok átfedésben vannak egymással. Ilyen átfedésben lévő elemcsoportok például a kén-ólm-bizmut. Mivel az általam vizsgált ércesedésekben az imént említett elemek nagy mennyiségben dúsulnak, valamint a vizsgált ásványokban előszeretettel fordulnak elő együtt, ezért egy olyan módszert kellett választani, amely segítségével ezek az összetevők elkülöníthetők egymástól, valamint így pontos mennyiségi elemzést végezhető.

A választás az elektron mikroszondára (EPMA) esett, amelyben lehetőség nyílik nagyságrendekkel jobb energiafelbontású mérések elvégzésére általában egyszerre több hullámhossz diszperzív (WDX) spektrométer segítségével. Ennek hátránya, hogy egy időpontban, egy spektrométerrel mindössze egy elem mérhető. A mérendő elemek számával a mérési idő növekszik, ami egyes könnyen illó összetevők jelenlétében, valamint elektron sugár hatására instabillá váló fázisok esetén az adatok pontatlanságához vezet.

A WDX mérések bonyolultsága és időbeli hosszúsága miatt a mintáimban található fázisokat elsődlegesen EDX módszerrel vizsgáltam, majd csak bizonyos, előre kiválogatott ásványok WDX mérése készült el. A munkám során így közel tízezer EDX mérés készült, valamint körülbelül 400 WDX analízis történt.

Bizonyos minták esetében a WDX elemzések alapján meghatározott ásványokat a Raman spektroszkóp segítségével is vizsgáltam, így igazolva a kapott eredményeimet.

A minták vizsgálatai döntően a Miskolci Egyetemen (ME), részben a pozsonyi Dionýz Štúr Geológiai Intézetben (DSGI) és részben az Eötvös Loránd Tudományegyetem Ásványtani Tanszékének Raman laboratóriumában (ELTE-TTK) készültek.

Az elvégzett vizsgálatok:

- Sztereo-és reflexiós optikai mikroszkópia (ME)
- Fókuszált plazma sugaras pásztázó elektron mikroszkópia (PFIB-SEM) (ME)
- Elektronsugaras mikroanalízis (EPMA) (ME, DSGI)
- Raman spektroszkópia (ELTE-TTK)

A Miskolci Egyetemen történt elektron mikroszondás vizsgálatokat egy JEOL JXA-8600 Superprobe berendezéssel, felújított SAMX vezérlőrendszerrel, 10-20 kV gyorsítófeszültséggel és 20 nA-es mintaárammal készültek. A mérések során PAP korrekció volt alkalmazva (Pouchou & Pichoir, 1984). A pozsonyi mérések kivitelezéséhez egy Cameca SX-100 elektron mikroszonda volt használva. A felvételek 25 kV gyorsítófeszültség és 10 nA mintaáram mellett készültek. A mérések során használt analizátor kristályok és sztenderdek listáját az 1. Táblázat tartalmazza.

1. Táblázat - A különböző elemek méréséhez alkalmazott analizátor kristályok és sztenderdek

Elemen	Analizátor kristály	Sztenderd
As La	TAP/TAP	GaAs/GaAs
Ag La	PET/LPET	Ag/Ag
S Ka	PET/LPET	MnS ₂ /CuFeS ₂
Cu La/Ka	TAP/LLIF	Cu ₃ Se ₂ /CuFeS ₂
Sb La	PET/LLIF	Sb ₂ S ₃ /Sb
Bi Ma/La	PET/LLIF	Bi/Bi
Fe Ka	LIF/LLIF	FeS ₂ /CuFeS ₂
Pb Ma	PET/LPET	PbS/PbS
Zn La/Ka	TAP/LLIF	Zn/ZnS
Hg La	LIF/LLIF	HgS/HgS

Raman-spektroszkópos mérésekre egy minta esetében került sor az Eötvös Loránd Tudományegyetem Ásványtani Tanszékén az ELTE TTK FFI Műszerközpont HORIBA Jobin Yvon LabRAM HR UV-Vis-NIR konfokális Raman-mikrospektrométerével, egy Olympus BXFm mikroszkóp segítségével. A gerjesztés egy Nd:YAG frekvenciakétszerezett lézer 532 nm-es (zöld) emissziójával történt, mely egy 100-szoros nagyítású (0,9 NA) objektívvel lett fókuszálva. A minta érzékenysége miatt a mérések csökkentett lézerintenzitással zajlottak. A spektrométer fókusz távolsága 800 mm, az optikai rács rácssűrűsége 1800 vonal/mm volt. A kalibrációhoz a Rayleigh-vonal lett használva.

A szulfosó ásványok közül külön figyelmet fordítottam a magyar szakirodalomban „andorit”-ként hivatkozott ásványra (Krenner, 1892; Krenner, 1894), amely a tudomány mai állása szerint legalább két különböző fázisra bontható; andorit IV és VI (korábbi elnevezéssel kvatrandorit és senandorit (Sawada, et al., 1987)).

Az andorit az egyik szélső tagja az andorit-fizélyit sornak. Ezek az ásványok az antimongazdag tagjai a lillianit homeotíp sorozatnak és általában az antimonit után válnak ki a kristályosodási periódus végén. Pontos meghatározásukhoz Makoviczky és Karup-Møller (1977a; 1977b) a lillianit sorozat osztályozásáról szóló munkájában található számolást használtam analógiaként, ami a fázisok homológ értékén, helyettesítés százalékán és helyettesítési paraméterén alapszik. A számolásaim helyességét egyéb szerzők munkái alapján ellenőriztem vissza (Makovicky & Karup-Møller, 1977a; 1977b; 1977c; Kostov & Minčeva-Stefanova, 1981; Mořlo, et al., 2008; Ozdín & Sejkora, 2009; Pršek, et al., 2009).

Az andorit homológ érték (N) a következő módosított egyenlettel lett számolva:

$$N = -1 + \frac{1}{Sbi + \frac{Pbi}{2} - \frac{1}{2}}$$

, ahol $Sbi = Sb/(Ag + Sb + Pb)$ $Pbi = Pb/(Ag + Sb + Pb)$; $Sb = Sb + Bi + As$; $Ag = Ag + Cu$ és $Pb = Pb + Zn + Hg + Cd$.

Az andorit Ag-Sb helyettesítési százalék (L%) a következő módon számolható:

$$L\% = 1 - \frac{2Sbi - Pbi - 1}{6 \left(Sbi + \frac{Pbi}{2} - \frac{5}{6} \right)} * 100$$

, a helyettesítési paraméter (x) a következőképpen alakul:

$$x = \frac{L\% * (N - 2)}{200}$$

Ezek az egyenletek az andoritsor ideális tagjára ($PbAgSb_3S_6$) lettek számolva.

Az andoritsor mindössze néhány jól meghatározott ásványt tartalmaz, amelyek kémiai összetétele és kirstályszerkezete jól azonosított, elemhelyettesítése – azaz a helyettesítési százalék (L%) – az elméleti ideális összetételek alapján számolható (**2. Táblázat**).

2. Táblázat - Az andoritsor ásványainak kémiai összetétele, tércsoportjuk, helyettesítési százalékuk (L%), valamint andorit homológ értékük (N) (Mořlo, et al., 2008; Pařout, 2017)

Ásványnév	Kémiai összetétel	Tércsoport	L%	N
uchucchacuaít	$Pb_3MnAgSb_5S_{12}$	<i>Pmmm</i>	And ₅₀	4
fizélyít	$Ag_5Pb_{14}Sb_{21}S_{48}$	<i>P2_{1/n}</i>	And _{62,5}	4
ramdohrit	$(Cd,Mn,Fe)Ag_{5,5}Pb_{12}Sb_{21,5}S_{48}$	<i>P2_{1/n}</i>	And _{68,75}	4
andorit IV	$Ag_{15}Pb_{18}Sb_{47}S_{96}$	<i>P2</i>	And _{93,75}	4
andorit VI	$AgPbSb_3S_6$	<i>Pmn2₁</i>	And ₁₀₀	4
arzenkvatrandorit	$Pb_{12,8}Ag_{17,6}Sb_{38,08}As_{11,52}S_{96}$	<i>P2_{1/b}</i>	And ₁₁₀	4
roscsinit	$Pb_{10}Ag_{19}Sb_{51}S_{96}$	<i>Pnma</i>	And ₁₁₅	4
oscarkempffit	$Pb_4Ag_{10}Sb_{17}Bi_9S_{48}$	<i>Pnca</i>	And ₁₂₄	4
klinooscarkempffit	$Pb_6Ag_{15}Sb_{21}Bi_{18}S_{72}$	<i>P2_{1/b}</i>	And ₁₂₅	4
jasrouxit	$Pb_4Ag_{16}Sb_{24}As_{16}S_{72}$	<i>P-1</i>	And _{136,5}	4

3. Vizsgált minták

A munkám folyamán összesen 20 db olyan polírozott felszínű tömbi mintát vizsgáltam meg, amelyben találtam antimontartalmú fázisokat. Az így megmért mintákban összesen 36 db szemcse található. Ezek mellett 15 db olyan minta előkészítése és mérése történt meg, amelyek utólag nem tartalmaztak a dolgozatomból releváns fázist, így azokat az eredményeket a munkám során nem tárgyalom. Az antimontartalmú fázisokat is tartalmazó mintákon elvégzett vizsgálatokat a **3. Táblázat** tartalmazza.

3. Táblázat - Az előkészített minták egyedi azonosítói és a rajtuk elvégzett vizsgálatok listája

	Minta azonosító	Fénymikroszkóp	PFIB-SEM	SEM-EDX	EPMA EDX	EPMA WDX	Pozsony WDX	Raman
1	Polyanka 2019	X	X		X		X	
2	Rb-A-I Szfalerit		X	X			X	
3	Rb-Vilmos	X	X		X		X	
4	Rb-Manó-Polyánka	X			X		X	
5	Rb-Szulfosók				X			
6	HOM-17659	X	X	X			X	
7	MÁFI-10947	X	X	X			X	
8	MAFI-uj				X	X		
9	Szabadbattyán I		X	X	X			
10	Szabadbattyán II		X	X			X	
11	Martonyi-1	X	X	X			X	
12	Martonyi-2	X	X	X	X		X	
13	Mszi_1				X	X		
14	Mszi_6		X		X	X		
15	Mszi_7	X	X		X	X		
16	Mh1	X	X		X	X		
17	Mh2	X	X	X	X	X	X	X
18	Mh3	X				X		
19	Meleg-hegy 4	X	X	X	X	X		
20	Meleg-hegy okkerek	X	X	X	X		X	

A minták jellemzően négy különböző magyarországi gyűjteményből származnak:

- Miskolci Egyetem Ásványtani és Földtani Intézetének gyűjteménye
- Herman Ottó Múzeum Ásványtára
- Magyar Állami Földtani Intézet (MÁFI, ma Magyar Bányászati és Földtani Szolgálat - MBFSZ) gyűjteménye

Mivel a minták nem saját terepi gyűjtésből származnak, ezért a lelőhely pontosabb beazonosítása csak az alátétcédulák segítségével, és az ott rögzített adatok mértékéig volt lehetséges. A terepi mintavételezés hiányának oka, hogy valamennyi vizsgálni kívánt terület a felszínen teljes egészében átmozgatott, esetleg meddőhányó, így in-situ minták gyűjtése ilyen módon nem lett volna lehetséges. Sok esetben az antimontartalmú fázisok igen ritkák, így a terepi gyűjtés nem lett volna eléggé hatékony. Mindemellett egy másik fontos szempont volt, hogy a gyűjteményekben a példányok előzetes azonosítása megtörtént, így a vizsgálataim számára sokkal könnyebb volt a potenciálisan antimontartalmú fázisokat is rejtő példányokat kiválasztani.

4. Eredmények

4.1. Meleg-hegy

A lovasberényi Meleg-hegyről származó minták alapanyaga kvarc, és kalcit. Mintánkként eltérő mennyiségben tartalmaz járulékos elegyrészként piritet/markazitot, különböző vas-oxidokat, szfaleritet, anglezitet, akantitot, elektrumot és termésaranyat.

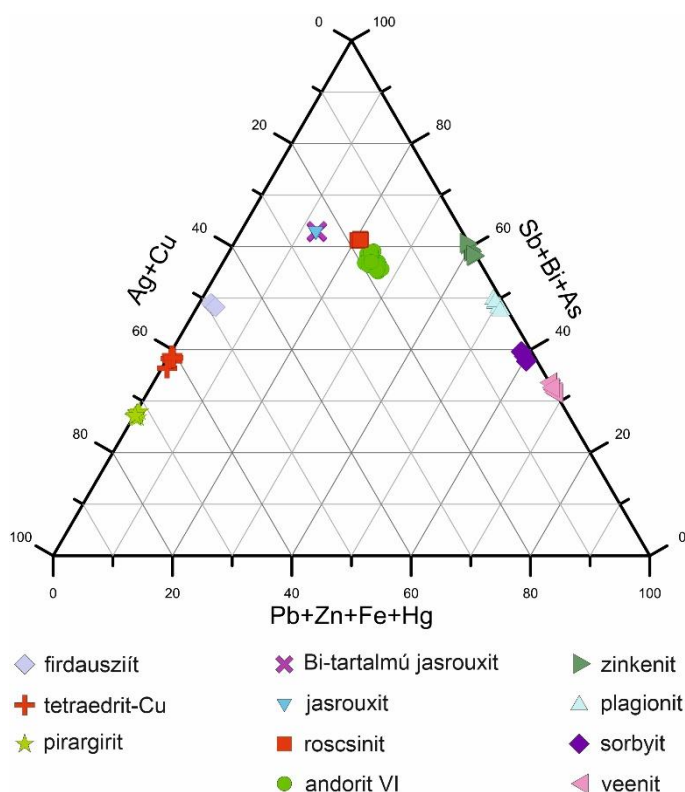
Antimontartalmú ásványok tekintetében a **4. táblázatban látható** fázisok lettek azonosítva a területről (Papp & Zajzon, 2020).

4. táblázat - A meleg-hegyi mintákban található antimontartalmú ásványok

Ásványnév	Képlet
antimonit	Sb_2S_3
bizmuttartalmú antimonit	$Sb_{1,6-1,9}Bi_{0,1-0,4}S_3$
tetraedrit-Cu	$Cu_6(Cu_{3,75-3,81}Ag_{0,19-0,25}Cu_{1,19-1,66}Zn_{0,05-0,17})Sb_{3,45-3,73}As_{0,05-0,29}S_{13}$
jasrouxít	$Cu_{0,96-1,08}Ag_{14,56-14,63}Pb_{4,06-4,11}(Sb_{24,64-27,76}As_{15,25-15,34})S_{72}$
bizmuttartalmú jasrouxít	$Cu_{0,69-0,80}Ag_{14,51-14,61}Pb_{4,08-4,12}(Sb_{24,65-24,85}Bi_{0,15-0,18}As_{15,05-15,43})S_{72}$
firdausziit	$Cu_{0,02-0,03}Ag_{7,73-7,89}Pb_{0,14-0,22}Sb_{4,94-5,20}Bi_{0,16-0,19}As_{2,35-2,51}S_{16}$
andorit VI	$Ag_{1,01-1,12}Cu_{0-0,07}Pb_{0,74-0,86}Zn_{0-0,01}Hg_{0-0,01}Fe_{0-0,01}Sb_{2,26-2,68}Bi_{0,11-0,35}As_{0,11-0,46}S_6$
roscsinit	$Ag_{16,68-17,71}Cu_{0-1,04}Pb_{10,28-10,55}Zn_{0-0,15}Hg_{0-0,15}Fe_{0-0,07}Sb_{39,41-40,22}Bi_{5,26-5,74}As_{5,734-6,13}S_{96}$
zinkenit	$Pb_{8,60-9,26}Bi_{0,61-0,73}As_{3,54-3,83}Sb_{18,13-19,25}S_{42}$
plagionit	$Ag_{0,18-0,28}Pb_{4,74-4,96}As_{0,52-0,87}Sb_{7,3-7,93}S_{17}$
veenit	$Ag_{0,01-0,02}Pb_{1,95-2,02}As_{0,52-0,64}Sb_{1,16-1,32}S_5$
sorbyit	$Ag_{0,85-0,99}Pb_{15,60-16,41}As_{3,61-4,01}Sb_{14,65-15,86}S_{49}$
pirargirit/pirosztilpnit	$Ag_{2,80-3,11}Sb_{0,95-1,03}Fe_{0,01-0,06}S_3$
sztibikonit/senarmontit	Sb_2O_3
schafarzikit	$FeSb_2O_4$
tripuhyit	$FeSbO_4$
	PbSb-oxid
	PbFeAsCu(Sb)-oxid
oxiplumboroméit/ rosiait/	PbFeSbAsAg-oxid
	FeCuAsAgSbPb-oxid
	SbPbAg-oxid

Látható, hogy a területen, a korábban leírtakhoz hasonlóan szulfid és szulfosó fázisok az antimontartalmú ásványok, azonban a feltárás egyes területeiből származó ásványok oxidként vannak jelen. Az oxidok utólagos átalakulás eredményei, erre bizonyíték a „Meleg-hegy okkerek” mintában található antimonit utáni átalakok.

Szulfid és szulfosó ásványok tekintetében a terület óriási változatosságot mutat. A mérések során azonosított szulfid és szulfosó fázisokban a különböző töltésű kationokat (Me^+ (Ag + Cu), Me^{2+} (Pb + Zn + Fe + Hg) és Me^{3+} (Sb + Bi + As)) a **2. ábra** látható háromszögdiagram mutatja. Ez alapján könnyen csoportosíthatók az ásványok.



2. ábra – A meleg-hegyi mintákban azonosított szulfosó ásványok ($\text{Ag}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{S}$) – ($\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{As}_2\text{S}_3$) – ($\text{PbS} + \text{HgS} + \text{FeS} + \text{ZnS}$) (at%) háromszög diagramja, amely az azonosított fázisok kémiai különbözőségét mutatja be.

4.2. Szabadbattyán

Az általam vizsgált szabadbattyáni minták alapanyaga kvarc, kalcit, galenit és anglezit. Ezeken felül a szemcsékben járulékos elegyrészként található még cerusszit, különböző csillámok, covellin, kalkozin, PbCu-oxidok, PbCu-szulfátok.

Antimontartalmú fázisok közül négy ásványt sikerült azonosítanom, azonban ezek egyike sem szulfid vagy szulfát (**5. táblázat**).

5. táblázat - A szabadbattyáni mintákban található antimontartalmú ásványok

Ásványnév	Képlet
litargit / massicot	$\text{Pb}_{0,96}\text{Cu}_{0,01}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_1$
rosiait	$\text{Pb}_{1,97}\text{Sb}_{2,14}\text{O}_6$
oxiplumboroméit	$\text{Sb}_{2,42-2,65}\text{Pb}_{2,29-2,59}\text{Fe}_{0,46-0,48}\text{Cu}_{0,06-0,37}\text{S}_{0,06-0,03}\text{O}_{14}$ $\text{Pb}_{1,86-2,19}\text{Sb}_{1,11-1,94}\text{Cu}_{0,66-1,25}\text{Fe}_{0,25-0,42}\text{S}_{0,27-0,66}\text{O}_7$
ismeretlen fázis	$\text{Pb}_{2,87-3,59}\text{Cu}_{2,01-2,68}\text{S}_{1,82-2,02}\text{Sb}_{0,89-1,21}\text{Fe}_{0,17-0,26}\text{Ag}_{0,00-0,02}\text{O}_{13}$

A táblázatban látható, hogy PbO (litargit/massicot) is leírásra került, azonban ennek antimontartalma elenyésző (0–0,91 Ox%).

Az SbPb-oxidok esetén a fázisazonosítás az összetételbeli változások miatt nehéz, az oxiplumboroméitként azonosított ásványok emiatt két képlettel szerepelnek. Ezen kívül a táblázatban ismeretlen fázisként szerepel egy SbPb-oxid, amely az elektronmikroszondával mért összetétele alapján nem volt azonosítható.

A felmerült ásványhatározási problémák az egyes ásványszemcsékben előforduló szételegyedésnek köszönhetőek. Ezek a fázisok jellemzően anglezitek körül találhatóak, és a kialakulás során bekövetkező hidrotermás átalakulásokhoz köthetőek.

4.3. Mátraszentimre

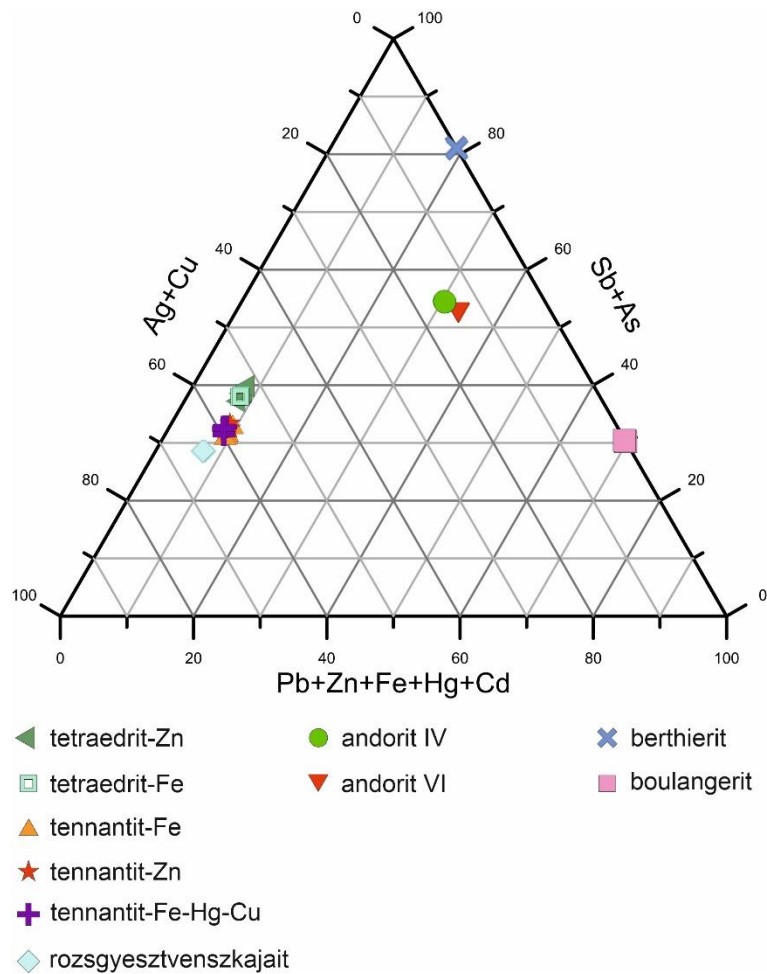
Az általam vizsgált mátraszentimrei minták alapanyaga kvarc vagy galenit. Ércásványként galenit, szfalerit, kalkopirit, antimonit, arzenopirit. További elegyrészként találhatóak a mintában pirit/markazit, sziderit, dolomit, ankerit és anglezit.

A területen az antimontartalmú ásványok közül az antimonit mellett a szulfosók dominálnak (**6. táblázat**). Antimon-oxid nem került azonosításra.

6. táblázat - A mátraszentimrei mintákban található antimontartalmú ásványok

Ásványnév	Képlet
antimonit	Sb_2S_3
andorit IV	$Ag_{0,8-0,9}Pb_{1,05-1,12}Zn_{0,03-0,10}Cd_{0-0,2}Sb_{2,82-2,94}As_{0,01-0,04}S_6$
andorit VI	$Ag_{0,87-0,93}Pb_{0,91-0,95}Zn_{0,02-0,1}Fe_{0-0,02}Sb_{2,86-2,95}As_{0-0,03}S_6$
boulangerit	$Fe_{0,0-0,2}Cu_{0,0-0,03}Zn_{0,34-0,47}Pb_{5,07-5,13}Sb_{3,85-3,89}S_{11}$
rozsgyesztvenszkajait-Zn	$Ag_{10,47-10,81}Fe_{0,0-0,1}Zn_{1,72-2,12}As_{0,29-0,39}Sb_{3,91-4,12}S_{13}$
tetraedrit-Zn	$Fe_{0,0-0,03}Ag_{0,0-0,03}Zn_{1,36-1,47}Cu_{10,32-10,71}Sb_{3,68-4,02}S_{13}$
tetraedrit-Fe	$Pb_{0,00-0,02}As_{0,03-0,08}Fe_{1,56-1,74}Cu_{10,18-10,35}Sb_{3,71-3,79}S_{13}$
tennantit-Fe	$Zn_{0,02-0,08}Fe_{1,58-1,47}Cu_{10,18-10,30}Sb_{1,00-1,20}As_{2,92-3,06}S_{13}$
tennantit-Zn	$Fe_{0,03-0,13}Zn_{1,38-1,46}Cu_{10,32-10,45}Sb_{1,12-1,16}As_{2,97-3,19}S_{13}$
tennantit-Fe-Hg-Cu	$Fe_{0,24-0,34}Hg_{0,36-0,37}Cu_{10,24-10,39}Sb_{1,04-1,14}As_{2,91-3,15}S_{13}$
berthierit	$Fe_{0,99-1,03}Sb_{1,97-2,01}S_4$

Szulfosó ásványok tekintetében a területen a tetraedrit csoport ásványai dominálnak. Ezen ásványok kémiai változatossága szembeötlő. Jellemzően a réz mellett vas- és cinkdominás fázisok találhatóak, de elvétve előfordul nagy higanytartalmú tennantit is. Ezek mellett a tetraedrit csoport ezüstdomináns faja is képviselteti magát (rozsgyesztvenszkajait-Zn) és az andorit csoport ásványai (andorit IV-VI). A mérések során azonosított szulfid és szulfosó fázisokban a különböző töltésű kationokat (Me^+ (Ag+Cu), Me^{2+} (Pb+Zn+Fe+Hg) és Me^{3+} (Sb+Bi+As)) a **3. ábra** látható háromszögdiagram mutatja. Ez alapján könnyen csoportosíthatók az ásványfajok.



3. ábra - A mátraszentimrei mintákban azonosított szulfosó ásványok ($\text{Ag}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{S}$) – ($\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{As}_2\text{S}_3$) – ($\text{PbS} + \text{HgS} + \text{FeS} + \text{ZnS}$) (at%) háromszög diagramja, amely az azonosított fázisok kémiai különbözőségét mutatja be.

4.4. Rudabánya

Az általam vizsgált rudabányai minták alapanyaga kvarc, kalcit, sziderit és galenit volt. Ezek mellett ércásványként kalkopirit, szfalerit, Fe-oxidok (hematit, goethit) található, egyéb járulékos elegyrészként és meddőként pedig pirit/markazit, anglezit, barit, cerusszit, hematit, goethit, dolomit és különböző csillámok lettek azonosítva.

Antimontartalmú fázisok tekintetében Sb-szulfid, Sb-szulfosók és különböző Sb-oxidok található Rudabányán, azonban utóbbiak ásványfaj szintű azonosítása a rendelkezésre álló mintaanyagból nem volt lehetséges (7. táblázat).

7. táblázat - A rudabányai mintákban található antimontartalmú ásványok

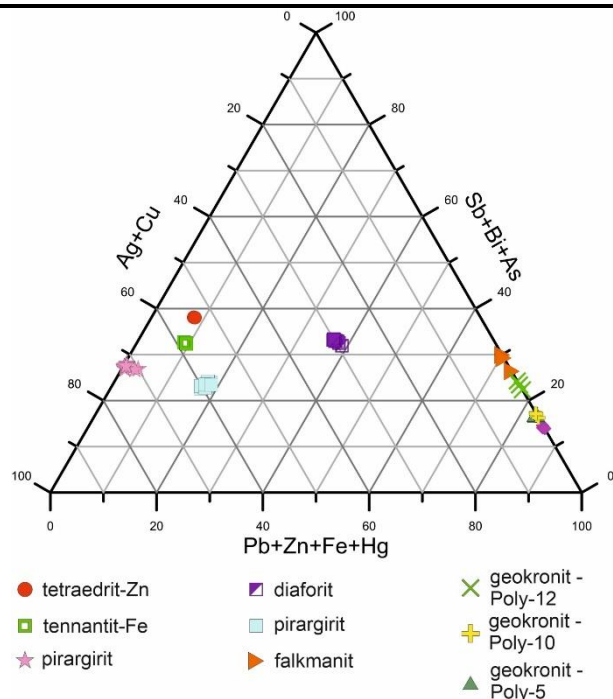
Ásványnév	Képlet
antimonit	Sb_2S_3
diaforit	$Ag_{3,05-3,08}Pb_{1,88-1,95}Sb_{3,08-3,14}S_8$ $Fe_{0-0,03}Zn_{0-0,46}Ag_{3,02-3,08}Pb_{1,92-2,04}Sb_{2,93-3,02}S_8$
tetraedrit-Zn	$Ag_{0,06-0,07}Fe_{0,65-0,7}Zn_{0,88-0,93}Cu_{10,17-10,45}Bi_{0,01-0,02}As_{0,05-0,24}Sb_{0,60-0,85}S_{13}$
tennantit-Fe	$Ag_{0,02-0,03}Zn_{0,53-0,56}Fe_{1,11-1,23}Cu_{10,11-10,32}Sb_{1,48-1,57}As_{2,31-2,35}S_{13}$ $Ag_{0-0,05}Fe_{0,02-0,05}Pb_{13,80-14,14}As_{1,92-2,03}Sb_{3,62-3,75}S_{23}$
geokronit	$Cu_{0-0,03}Ag_{0-0,04}Pb_{13,86-14,08}As_{1,79-2,17}Sb_{3,59-3,78}S_{23}$ $Pb_{12,64-13,21}As_{0,10-0,15}Sb_{6,41-6,82}S_{23}$
jordanit	$Ag_{0-0,09}Zn_{0-0,02}Fe_{0,01-0,04}Bi_{0,02}Pb_{13,43-13,66}Sb_{0,41-1,05}As_{4,68-5,29}S_{23}$
pirargirit / pirosztilpnit	$Zn_{0,03-0,07}Cu_{0,03-0,16}Hg_{0,38-0,45}Ag_{2,37-2,73}As_{0,15-0,21}Sb_{0,75-0,86}S_3$ $Zn_{0-0,02}Pb_{0-0,07}Ag_{2,98-3,12}Sb_{0,99-1,04}S_3$
falkmanit	$As_{0-0,04}Pb_{2,85-3,13}Sb_{1,88-2,09}S_6$
sztibikonit / senarmontit	Sb_2O_3
rosiait / oxiplumboroméit	PbSb-oxid

A táblázatból látható, hogy számos ásványfaj azonosításra került több mintában is (geokronit, diaforit, pirargirit/pirosztilpnit), amik ugyan egy ásványfajként szerepelnek a leírásokban, kémiai összetételük szempontjából azonban jól elkülöníthetők egymástól.

A mérések során azonosított szulfid és szulfosó fázisokban a különböző töltésű kationokat (Me^+ (Ag + Cu), Me^{2+} (Pb + Zn + Fe + Hg) és Me^{3+} (Sb + Bi + As)) az 4. ábra látható háromszögdiagram mutatja.

4.5. Martonyi

A martonyi területéről származó minták alapanyaga kvarc, galenit és anglezit. ezen kívül nagy mennyiségben tartalmaznak szfaleritet, pirit/markazitot, különböző karbonátokat (kalcit, dolomit, sziderit, cerusszit), valamint



4. ábra – A rudabányai mintákban azonosított szulfosó ásványok ($Ag_2S + Cu_2S$) – ($Sb_2S_3 + Bi_2S_3 + As_2S_3$) – ($PbS + HgS + FeS + ZnS$) (at%) háromszög diagramja, amely az azonosított fázisok kémiai különbözőségét mutatja be.

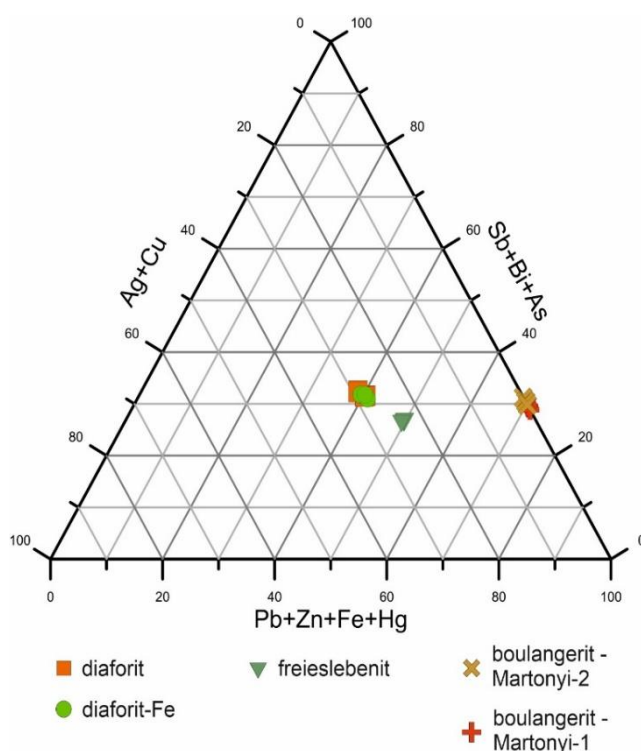
Fe-Mn-oxidokat (hematit, goethit, piroluzit, kriptomelán), földpátokat, baritot és cinnabaritot.

Antimontartalmú fázisként a **8. táblázatban** szereplő ásványok lettek azonosítva (Papp, 2020):

8. táblázat – A martonyi mintákban található antimontartalmú ásványok

Ásványnév	Képlet
antimonit	Sb_2S_3
boulangerit	$Pb_{5,27-5,35} Zn_{0-0,19} Fe_{0-0,05} Sb_{3,73-3,85} S_{11}$
boulangerit	$Cu_{0-0,01} Fe_{0-0,02} Zn_{0-0,03} Pb_{5,07-5,60} Sb_{3,76-3,93} S_{11}$
diaforit	$Ag_{2,89-2,96} Cu_{0,03} Pb_{1,87-2,05} Hg_{0,13-0,14} Fe_{0,03-0,15} Sb_{2,90-2,94} S_8$
vastartalmú-diaforit	$Ag_{2,59-2,83} Cu_{0,01-0,06} Pb_{1,69-1,76} Fe_{0,49-0,72} Hg_{0,0,9-0,12} Sb_{2,54-2,79} S_8$
freieslebenit	$Ag_{0,97,99-1,03} Cu_{0,01-0,02} Pb_{1,06-1,1} Hg_{0,03-0,05} Sb_{0,99-1,03} S_{3,00}$
sztibikonit / senarmontit	Sb_2O_3

A mérések során azonosított szulfid és szulfosó fázisokban a különböző töltésű kationokat (Me^+ (Ag + Cu), Me^{2+} (Pb + Zn + Fe + Hg) és Me^{3+} (Sb + Bi + As)) a **5. ábra** látható háromszögdiagram mutatja.



5. ábra - A martonyi mintákban azonosított szulfosó ásványok ($Ag_2S + Cu_2S$) – ($Sb_2S_3 + Bi_2S_3 + As_2S_3$) – ($PbS + HgS + FeS + ZnS$) (at%) háromszög diagramja, amely az azonosított fázisok kémiai különbözőségét mutatja be.

4.6. Magyarországi andoritik

Munkám során két magyarországi lelőhely esetében – Meleg-hegy és Mátraszentimre – négy különböző andorit ásványt sikerült meghatároznom.

A meleg-hegyi mintákban andorit VI, Bi-tartalmú jasrouxit, jasrouxit és roscsinit került azonosításra, melyek átlagos kémiai összetétele, andorit homológ értéke (N) és helyettesítési százaléka (L%) a következő:

- andorit VI – $\text{Ag}_{1,06}\text{Cu}_{0,04}\text{Pb}_{0,8}\text{Sb}_{2,49}\text{Bi}_{0,22}\text{As}_{0,3}\text{S}_6$; N = 4,17; L% = 107,07
- Bi-tartalmú jasrouxit – $\text{Ag}_{14,57}\text{Cu}_{0,74}\text{Pb}_{4,1}\text{Sb}_{24,75}\text{Bi}_{0,17}\text{As}_{15,27}\text{S}_{72}$; N = 3,79; L% = 137,41
- jasrouxit – $\text{Ag}_{15,30}\text{Cu}_{1,02}\text{Pb}_{4,08}\text{Sb}_{24,71}\text{As}_{15,30}\text{S}_{72}$; N = 3,90; L% = 135,07
- roscsinit – $\text{Ag}_{17,23}\text{Cu}_{0,53}\text{Pb}_{10,4}\text{Hg}_{0,04}\text{Zn}_{0,04}\text{Fe}_{0,02}\text{Sb}_{39,73}\text{Bi}_{5,52}\text{As}_{5,98}\text{S}_{96}$; N = 3,70; L% = 121,41

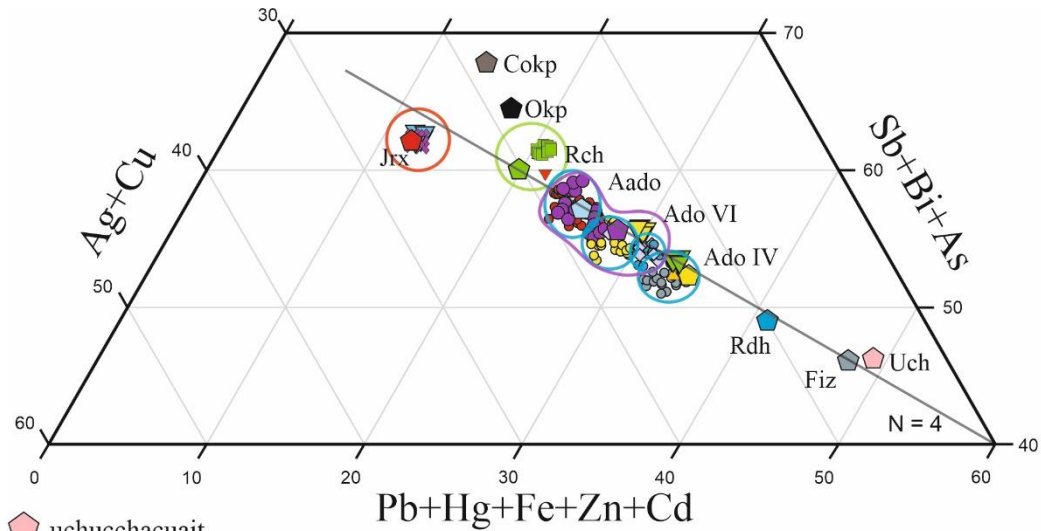
A mátraszentimrei mintákban andorit IV, valamint andorit VI ásványokat sikerült elküldöntenem:

- andorit IV – $\text{Ag}_{13,75}\text{Pb}_{17,21}\text{Zn}_{0,87}\text{Cd}_{0,04}\text{Sb}_{46}\text{As}_{0,34}\text{S}_{96}$; N = 3,80; L% = 93,64
- andorit VI – $\text{Ag}_{0,90}\text{Pb}_{0,93}\text{Zn}_{0,06}\text{Fe}_{0,01}\text{Sb}_{2,91}\text{As}_{0,02}\text{S}_6$; N = 3,75; L% = 101,29

Moëlo et al. (1984), Pršek, et al. (2009) Pažout, (2017) és Makovicky, et al. (2018) munkáit és eredményeit alapul véve, a munkám során mért andorit ásvány összetételeket az andoritsor osztályozása során használt $(\text{Ag}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{S}) - (\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{As}_2\text{S}_3) - (\text{PbS} + \text{HgS} + \text{FeS} + \text{ZnS} + \text{CdS})$ háromszög diagramra vetítettem (6. ábra).

A diagramon feltüntettem a Pažout, (2017) által készített, az ő eredményeit reprezentáló csoportosítást (kék körök), amelyek jelentős átfedést mutatnak az én, valamint más szerzők eredményeivel. Ez az átfedés legmarkánsabban Pažout, (2017) fizélyit eredményeinél szembeötlő, amelyekkel a mátraszentimrei méréseim andorit VI, Moëlo et al. (1984) andorit VI, valamint Pršek, et al. (2009) andorit VI eredményei is átfednek.

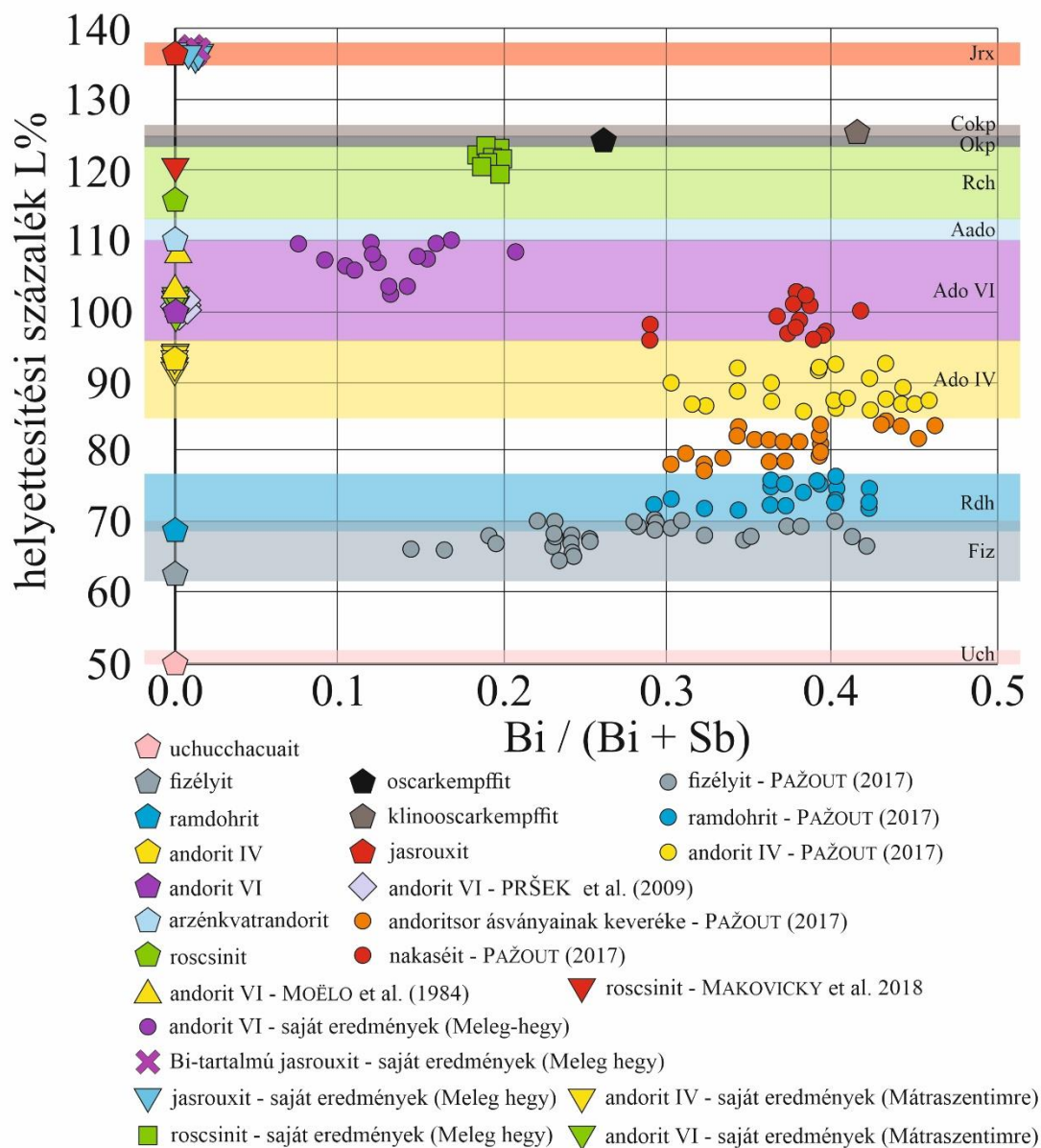
A csoportosítás, valamint az ásványelkülönítés pontosítása végett a diagramon feltüntettem az andoritsor ásványainak elméleti értékeit is (ötszögek), amelyek andorit, az andorit VI (lila kör), valamint az andorit IV ásványok esetében ugyancsak ellentmondásba ütköznek a különböző munkák eredményeivel. Ezt figyelembevéve, azonban a roscsinit (zöld kör), valamint a jasrouxit (piros kör) ásványok a diagramon egyértelmű halmazokat jelölnek ki. Az eredményekből látható, hogy, habár a diagram az kémiai összetételből számolt helyettesítési százalékat $(\text{Ag,Cu})^+ + (\text{Sb,Bi,As})^{3+} \leftrightarrow 2 (\text{Pb,Hg,Fe,Zn,Cd})^{2+}$ hivatott bemutatni, amely az andoritsor ásványainak elkülönítésére használt egyik legfontosabb érték, a diagram számos esetben nem egyértelmű eredményeket mutat.



- | | | |
|---|---|----------------------------|
| uchucchacuaít | oscar Kempffit | fizélyit - PAŽOUT (2017) |
| ramdohrit | klinooscar Kempffit | ramdohrit - PAŽOUT (2017) |
| andorit IV | jasrouxit | andorit IV - PAŽOUT (2017) |
| andorit VI | andorit VI - PRŠEK et al. (2009) | |
| arzénkvatrandorit | andoritsor ásványainak keveréke - PAŽOUT (2017) | |
| roscsinit | nakaséit - PAŽOUT (2017) | |
| andorit VI - MOĚLO et al. (1984) | roscsinit - MAKOVICKY et al. 2018 | |
| andorit VI - saját eredmények (Meleg-hegy) | | |
| Bi-tartalmú jasrouxit - saját eredmények (Meleg hegy) | | |
| jasrouxit - saját eredmények (Meleg hegy) | andorit IV - saját eredmények (Mátraszentimre) | |
| roscsinit - saját eredmények (Meleg hegy) | andorit VI - saját eredmények (Mátraszentimre) | |

6. ábra - A meleg-hegyi mintákban azonosított andoritsor ásványok $(Ag_2S + Cu_2S) - (Sb_2S_3 + Bi_2S_3 + As_2S_3) - (PbS + HgS + FeS + ZnS + CdS)$ (at%) háromszög diagramja (PAŽOUT, 2017 nyomán), amely az andorit helyettesítési értéket $(Ag,Cu)^+ + (Sb,Bi,As)^{3+} \leftrightarrow 2(Pb,Hg,Fe,Zn,Cd)^{2+}$ mutatja be jelen munka 58 mérése, valamint egyéb szerzők eredményei alapján. Ötszögek: az andoritsor ideális kémiai összetételű ásványai; Kék körvonallal: az andoritsor ásványainak csoportjai Pažout (2017) eredményei alapján; Zöld körvonallal: a roscsinit (Rch) ásvány csoportja jelen munka, valamint Makovicky et al. (2018) eredményei alapján. Lila körvonallal: az andorit VI ásvány csoportja jelen vizsgálat és Pršek et al. (2009) alapján, Piros körvonallal: jasrouxit jelen munka eredményei alapján; – N: andorit homológ érték; Jrx: jasrouxit, Cokp: klinooscar Kempffit, Okp: oscar Kempffit, Rch: roscsinit, Aado: arzénkvatrandorit Ado VI: andorit VI, Ado IV: andorit IV, Rdh: ramdohrit, Fiz: fizélyit, Uch: uchucchacuaít; ásványnév rövidítések Warr (2021) után

Az azonosítást pontosítandó a **7. ábra** a fent említett szerzők, az andoritsor ásványainak elméleti értékei, valamint saját méréseim segítségével feltüntettem a $\text{Bi} / (\text{Bi} + \text{Sb})$ (at%) és az andorit helyettesítési százalék $(\text{Ag,Cu})^+ + (\text{Sb,Bi,As})^{3+} \leftrightarrow 2 (\text{Pb,Hg,Fe,Zn,Cd})^{2+}$ értékeit. Az így kapott diagramon az ásványok egymástól jól elkülöníthető sávokat mutatnak. Azonban ez a diagram önmagában ugyancsak nem alkalmazható az andoritsor ásványainak megkülönböztetésére, mivel itt az andorit homológ érték (N) nem került feltüntetésre, amire szintén szükség van a pontos fajszintű besoroláshoz.



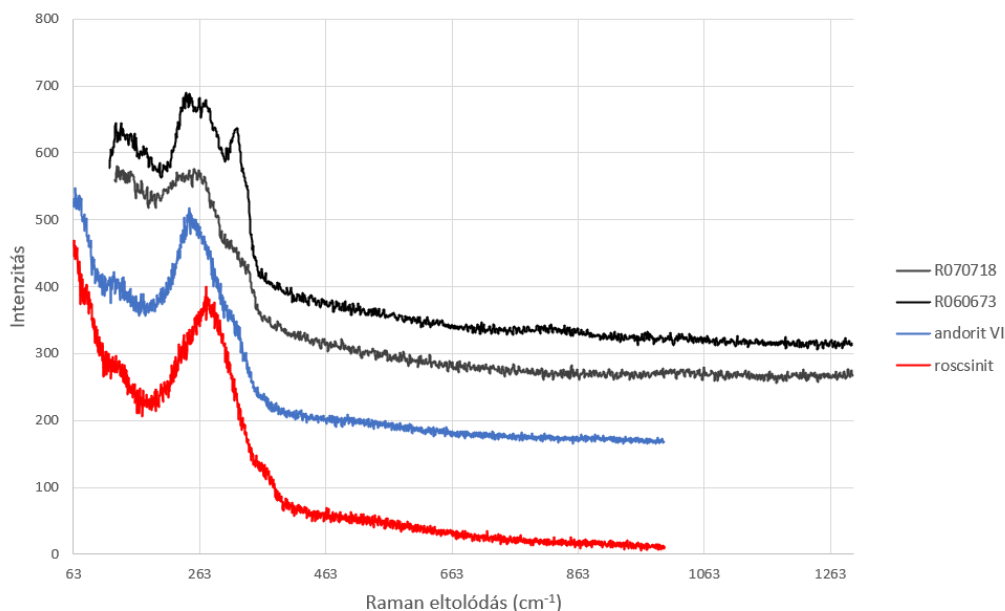
7. ábra - A $\text{Bi} / (\text{Bi} + \text{Sb})$ (at%) és az andorit helyettesítési százalék $(\text{Ag,Cu})^+ + (\text{Sb,Bi,As})^{3+} \leftrightarrow 2 (\text{Pb,Hg,Fe,Zn,Cd})^{2+}$ diagramja (Pažout, 2017 nyomán) jelen munka 58 mérése, valamint egyéb szerzők eredményei alapján. Az ábrán ötszögekkel jelölve látható az andoritsor ásványainak ideális (andorite VI), alulhelyettesített (uchucchacuaite, fizélyite, ramdohrite és andorite IV), valamint túlhelyettesített (arsénkvatrandorite, roscsinite, ooscarkempffite, kluinoscarkempffite és jasrouxite) tagjai – Jrx: jasrouxite, Cokp: kluinoscarkempffite, Okp: oscarkempffite, Rch: roscsinite, Aado: arsenkvatrandorite Ado VI: andorite VI, Ado IV: andorite IV, Rdh: ramdohrite, Fiz: fizélyite, Uch: uchucchacuaite; ásványnev rövidítések Warr (2021) után

Mindkét diagramon jelentős eltérések tapasztalhatók az elméleti értékektől, amelynek oka legfőképp az egyes ásványok (311)_{PbS} rácssíkban valamint az Me⁺, Me²⁺ és Me³⁺ kationok pozícióiban lévő alul-, illetve felülhelyettesítéséből adódik. Az eredményekből látható, hogy a két diagram együttes használatával lehetséges az andorit ásványok elkülönítése, valamint a munkám során kapott eredmények segítségével jelentősen sikerült pontosítanom Pažout (2017) eredeti csoportosítását és sikerült kijelölnöm a roscsinit és jasrouxit ásványok halmazait is.

4.7. Raman

Raman-spektroszkópos mérésekre az Mh2 jelű minta esetében került sor az EPMA mérési pontokban, és azok környékén az azonos szürkeárnyalatú, homogén, összefüggő területeken. A vizsgálat célja az Mh2-es mintában található 5–50 µm-es nagyságrendű, a kémiai összetétel alapján andorit VI-ként, roscsinitként és firdausziitként azonosított kristályok jelenlétének igazolása volt, annak ellenőrzésére, hogy a kémiai különbségek valóban különböző ásványfajok megjelenéséből adódnak-e.

A kristályok azonosítását nehezítette, hogy a referencia adatbázisok és irodalmi adatok alapján csupán az andorit VI elemzéséhez álltak rendelkezésre raman-spektrumok, a roscsinit, valamint a firdausziit esetében nem. Habár emiatt a fajszintű azonosításra utóbbiaknál csupán a raman-spektroszkópos mérések nyomán nem kerülhetett sor, az eltérő kémiai összetétellel jellemzett területekről mért spektrumok lefutása az elektron-mikroszkopos vizsgálatok nyomán különböző fajkként azonosított kristályoknak megfelelően változott (8. ábra). A firdausziitként azonosított szemcsék elkülönítésben a spektrum eltérései mellett segítséget jelentett, hogy a másik két fázis elemzéséhez használt lézerteljesítmény károsította a mért területeket, A minta különböző pontjaiban vizsgált andorit VI spektrumok orientáció függvényében változó lefutást mutatnak.



8. ábra - A mintában azonosított andorit VI és roscsinit raman-spektrumai összevetve a RRUFF adatbázisban található andorit VI spektrumokkal

5. Antimontelepek csoportosítása

Gazdaságosan kitermelhető antimon lelőhelyek geológiai szempontból csak egy szűk genetikai környezetben találhatóak. Többségük jellemzően vulkáni vagy szubvulkáni területen képződött hidrotermás folyamatok révén. Képződési hőmérsékletüket tekintve az epitermás zónákban alakultak ki, a magmatesttől távolabbi térségekben. A telepek általában magasabb hőmérsékleten kialakult savanyú és intermedier magmás (gránit, granodiorit, monzonit, diorit) benyomulásokhoz köthetők (Kiss, 1982a; 1982b; Dill, 2010; Laznicka, 2010).

Ásványtani összetétel szerint két nagyobb típust különíthetünk el:

- monomineralikus ércesedés: jellemzően csak antimon ásványokból, nagyrészt antimonitból állnak
- komplex antimon telepek: az antimon mellett számos más fémet (higany, ólom, réz, arzén, bizmut, volfrám) is nagy mennyiségben tartalmazó telepek.

Az Sb ércesedéseket teleptani megjelenés szempontjából 14 különböző csoportba sorolhatjuk (Dill, 2010; Földessy & Less, 2013):

1. Magmás antimon telepek
 - 1.1. Gránit-hoz kötött teléres megjelenésű (és helyettesítéses / „replacement”) telepek
 - 1.1.1. Sb-W
 - 1.1.2. Sb-Pb-Cu-Zn-As
 - 1.1.3. Sb-Hg-W-Ba
 - 1.2. Szkarn-típusú Sb-(Au-Hg-As) telepek (Sarawak-típusú)
 - 1.3. Karbonáthoz kötött hintett Sb-Au-Ag telepek (Carlin-típusú)
 - 1.4. Sekély magas (HS) és alacsony szulfidizációs fokú (LS) Sb telepek
 - 1.5. Felszín közeli LS Sb-(Hg) telepek
 - 1.6. Zöldköves övek bázikus és ultrabázikus kőzeteihez kötött Sb telepek
2. Szerkezeti elemekhez kötött Sb telepek
 - 2.1. Nyírási zónához kötődő mezotermás (Au)-Sb telepek
 - 2.1.1. Monometallikus Sb telepek
 - 2.1.2. Polimetallikus Sb-(Au-W-Sn-As-Zn-Pb) telepek
3. Üledékes Sb telepek
 - 3.1. Rétegtani szinthez (remobilizációval) kötött telepek
 - 3.1.1. Üledékes-diagenetikus telepek
 - 3.1.2. Grafít- és magas szervesanyag-tartalmú palához kötött Hg-Sb-(W) telepek
 - 3.1.3. Feketepalához kötött polimetallikus Sb telepek
 - 3.2. Antimon dús széntelepek

5.1. Meleg hegy

A velencei-hegységi Meleg-hegy Paleogén vulkanitok által létrehozott kovás breccsában található Sb-As-Ag-(Au)-indikáció. A Kárpátok és az Alpok vonulataiban paragenezis és kialakulási kor szerinti analógiája nem ismert.

Dill (2010) teleptani csoportosítása alapján a meleg-hegyi terület a magmás antimon telepek csoportján belül (1.) a sekély mélységű magas- (HS) és alacsony szulfidizációs fokú (LS) Sb telepek (1.4) típusába tartozik. Dill (2010) szerint ebbe a csoportba tartoznak azok a késő kainozoós HS porfir és epitermás réz-arany telepek, valamint szulfid-ércesedések, amelyek a törészónák mentén található magmabenyomulás során jöttek létre. Példaként a

bolíviai Andokban található Cosuño és Milluri antimontelepek említhetők meg. Itt jelentős mértékű agyagásványosodás, kovásodás, kaolinitesedés és egyéb átalakulások figyelhetők meg. A telepek felszínközeli zónáiban alacsony hőmérsékletű hidrotermás folyamatok hatására váltak ki antimon-szulfidok és szulfosók. Dill (2010) ugyancsak ebbe a csoportba sorolja a körmöcbányai LS arany-ezüst ércesedést, azzal a megjegyzéssel, hogy a teleptani kritériumokat a lelőhely sem tud teljeskörűen megfelelni.

Az általam vizsgált lelőhelyek közül a meleg-hegyi ércesedés geológiai szempontból a szabadbattyáni, rudabányai és martonyi területekkel rokon. Irodalmi adatok szerint (Benkó, et al., 2010; 2014a; 2014b; Hargitainé Molnár, 2019) ezen ércetek kialakulása során a kiinduló lemeztöredékek kiinduló pontja a Középső- Déli-Alpok lehetnek és a Periadriai-Balaton Vonal, valamint a Darnó-zóna mentén tolódtak a jelenlegi pozíciójukba. A munkám során azonosított paragenézisek szempontjából a területek között nincsen kapcsolat, nagyban eltérő ásványtársulást mutatnak. Legszorosabb rokoni kapcsolatot a szabadbattyáni és meleg-hegyi terület között határozták meg, azonban két területen megtalálható elem-dúsulások alapján ez a kapcsolat nem egyértelműsíthető. Míg a Meleg-hegy ásványaiban jól követhető bizmuttartalom látható (Bi-zónás antimonit, bizmuttartalmú andorit VI, roscsinit, jasrouxite és firdauszite), addig ez a Szabadbattyánból származó mintákban nem érhető tetten. A Bi-tartalom alapján a két terület közül a meleg-hegyi hidrotermás oldatok magasabb hőmérsékletűek voltak. Ugyancsak eltérő a két terület kialakulási kora (Triász-Paleogén).

A vizsgált területek ásványtársulásaiban rokoni kapcsolatot egyedül a mátraszentimrei teleppel azonosítottam. Mind a két lelőhelyen megtalálhatók az andoritsor ásványai, valamint a tetraedrit-ásványok, Mátraszentimre esetében azonban nem elhanyagolható a bizmut hiánya, valamint a jelentős réz-túlsúly, amit az azonosított ásványtársulás is mutat (tetraedrit-tennantit).

5.2. Szabadbattyán

Dill (2010) teleptani csoportosítása alapján a szabadbattyáni terület a szerkezeti elemekhez között antimontelepek csoportján belül (2.) a polimetallikus Sb-(Au-W-Sn-As-Zn-Pb) telepek (2.1.2.) típusába tartozik. Ezek az ércesedések jellemzően a variszkuszi hegységképződés során kialakult kéreglemez mozgások következtében történő nyírási zónák mentén jönnek létre és hosszú életű, több fázisú hidrotermás átalakulás jellemzi őket. Gyakoriak az összetett Pb-Sb-szulfosók, valamint a repedezettség mentén kialakuló érhálózatokhoz kötött ércesedések.

Az általam vizsgált szabadbattyáni terület legközelebbi hazai rokonának a Meleg-hegyen található ólomércesedést szokták említeni (Benkó, et al., 2010; 2014a; 2014b; Hargitainé Molnár, 2019), mivel mind a két telep a Periadriai-Balaton vonal mentén, egymástól mindössze néhány tíz kilométerre található. Ugyancsak ehhez a rendszerhez sorolandó a rudabányai és martonyi ércetek is, amelyek ugyanezen törési vonal Darnó-zóna felőli leágazásához tartoznak.

A genetikai hasonlóságokon kívül a Martonyiban és Rudabányán megjelenő ásványtársulás részben ugyancsak analóg a szabadbattyáni paragenézissel, mind a három lelőhelyen megjelennek különböző karbonát és szulfát fázisok (kalcit, sziderit, cerusszit, anglezit), galenit, szfalerit, valamint színesfém oxidok. Az általam vizsgált minták közül a rudabányai Rb-Mano-Polyánka esetében a Szabadbattyán II mintában található SbPb-oxidos fázisokkal nagyban megegyező oxiplumboroméit-szerű ásványok találhatóak, ami ugyancsak hasonló ércképző folyamatokra és képződési környezetre utal.

5.3. Mátraszentimre

Dill (2010) teleptani csoportosítása alapján a mátraszentimrei terület a meleg-hegyi indikációhoz hasonlóan a magmás antimon telepek csoportján belül (1.) a sekély mélységű magas- (HS) és alacsony szulfidizációs fokú (LS) Sb telepek (1.4) típusába tartozik.

Az általam vizsgált területek közül ugyancsak a meleg-hegyi érctesttel lehet ásványtani szempontú rokonságot felállítani, azonban a mátraszentimrei ércesedés fiatalabb. Habár a paragenezis hasonlósága (andoritsor ásványai, tetraedrit, antimonit) kiemelendő, hogy itt jelentős léptékű rézdúsulás azonosítható, viszont a területen bizmut jelenléte nem kimutatható. Ennek okán valószínűsíthető, hogy a mátraszentimrei telep általam vizsgált részei alacsonyabb hőmérsékletű hidrotermás folyamatok eredménye.

5.4. Rudabánya

Dill (2010) teleptani csoportosítása alapján a rudabányai terület a szerkezeti elemekhez között Sb telepek csoportján belül (2.) a polimetallikus Sb-(Au-W-Sn-As-Zn-Pb) telepek (2.1.2.) típusába tartozik. Az ilyen telepek jellemzően a variszkuszi hegységképződés során kialakult kéreglemez mozgások következtében történő nyírási zónák mentén jönnek létre és hosszú életű, több fázisú hidrotermás átalakulás jellemzi őket. Gyakoriak az összetett Pb-Sb-szulfosók, valamint a repedezettség mentén kialakuló érhálózatokhoz kötött ércesedések.

Az általam vizsgált területek közül egyértelmű és közvetlen kapcsolat a martonyi ércesedéssel mutatható ki, amely ugyancsak a Darnó-zónában fekszik a Rudabányai hegység északkeleti végén. A két terület mind kialakulásukat, mind paragenezisüket tekintve rokonságban állnak egymással. Az általam vizsgált antimontartalmú ásványfázisok a Leskó et al. (2020) által is leírt, másodlagos ércképződési folyamatok utolsó, Ag-As-Cu-Hg-Sb fázisában jöttek létre, egyes esetekben a már meglévő ércek remobilizációjával. Ez az eredmény összhangban van Szakáll (2001) munkájában leírt folyamatokkal is.

Ásványtársulás szempontjából ugyancsak rokoni kapcsolatot lehet felfedezni a rudabányai és szabadbattyáni területek között. Mind a két területen jellemző a karbonátosodás, dolomitosodás és vasas metasomatózis, valamint ugyancsak a periadriai vonal mentén, középső- és dél-alpi rokonsággal bírnak. Habár a szabadbattyáni területen az érctest egy idősebb mészkőbe nyomult be, a hidrotermás folyamatok nagyon hasonló paragenezist alakítottak ki. A galenit-szfalerit típusú Pb-Zn ércesedésekhez kötötten számos egyéb karbonát és szulfát ásvány megtalálható, valamint az antimontartalmú oldatok mindkét esetben PbSb-oxidokat hoztak létre (Szabadbattyán II., Rb-Mano-Polyánka minták).

5.5. Martonyi

A Dill (2010)féle teleptani csoportosítása alapján a rudabányai területhasonlóan ugyancsak a szerkezeti elemekhez között Sb telepek csoportján belül (2.) a polimetallikus Sb-(Au-W-Sn-As-Zn-Pb) telepek (2.1.2.) típusába tartoznak, amelyek a jellemzően a variszkuszi hegységképződés során feltöredezett kéreglemezek körüli nyírási zónák mentén jönnek létre és hosszú életű, több fázisú hidrotermás átalakulás jellemzi őket.

6. Tézisek

Tézis 1: Magyarországon elsőként sikerült azonosítanom andorit ásványokat, amelyeken különböző kristálykémiail paraméterek – andorit homológ érték és helyettesítési százalék – segítségével fajszintű azonosítást végeztem. Ennek eredményeként meghatároztam a velencei-hegységi Meleg-hegyről az andorit VI, jasrouxit és roscsinit, valamint a Mátraszentimréről az andorit VI és andorit IV ásványfajokat. Az eredményeim segítségével Pažout (2017) által kialakított kémiai karakterisztikán alapuló csoportosítási rendszerét kiegészítettem a roscsinit ásvánnyal, valamint rámutattam, hogy az Me^+ és Me^{2+} és Me^{3+} töltésű kationoknál eltérő helyettesítések miatt bizonyos esetekben az eredeti csoportosítás nem alkalmazható.

Tézis 2: Összesen nyolc különböző komplex szulfosó ásványfajt azonosítottam, amelyek korábban Magyarországról nem kerültek leírásra: andorit IV, andorit VI, diaforit, firdausziit, jasrouxit, jordanit, roscsinit és rozsgyesztvenszkajait-Zn.

Tézis 3: Magyarországon elsőként alkalmaztam a Biagioni et al. (2020) által meghatározott tetraedrit csoportosítási rendszert, amelynek segítségével fajszinten azonosítottam az általam megtalált és elektron mikroszondával megmért fázisokat. Ennek eredményeként sikerült elkülönítenem a rozsgyesztvenszkajait-Zn, tennantit-Fe, tennantit-Zn, tetraedrit-Cu, tertaedrit-Fe és tetraedrit-Zn ásványfajokat, valamint meghatároztam egy tennantit-Fe-Hg-Cu fázist, amelyet a második Me^{2+} kation alapján nem lehet a fent említett osztályozási rendszerbe besorolni.

Tézis 4: Az általam vizsgált öt magyarországi lelőhelyen összesen 31 különböző antimontartalmú ásványt azonosítottam: összesen 25 szulfid ásványt – amelyből 24 szulfosó volt – és 6 oxid fázis leírását végeztem el.

A szulfosók közül számos olyan fajt azonosítottam, amelyek az adott lelőhelyen még nem fordultak korábban elő:

- A. A Meleg-hegyről újonnan azonosított antimontartalmú szulfosó ásványok a következők: andorit VI, firdausziit, jasrouxit és bizmuttartalmú jasrouxit, pirargirit/pirosztilpnit, roscsinit és tetraedrit-Cu.
- B. A szabadbattyáni Szár-hegyről új antimontartalmú ásványként a rosiait-ot azonosítottam.
- C. Mátraszentimréről újonnan azonosított ásványok a következők: andorit IV, andorit VI, rozsgyesztvenszkajait-Zn, tennantit-Fe, tennantit-Zn, tennantit-Fe-Hg-Cu, tetraedrit-Fe és tetraedrit-Zn.
- D. A Rudabányáról újonnan azonosított ásványok a következők: diaforit, falkmanit, tennantit-Fe és tetraedrit-Zn.
- E. A Martonyi területéről azonosított új ásványok a következők: diaforit és freieslebenit.

Tézis 5: Eredményeim alapján kijelenthető, hogy a Dill (2010) antimontelepekre vonatkozó csoportosítási rendszeren belül a mátraszentimrei és meleg-hegyi ércetestek a magmás antimon telepek csoportjának (1.) sekély mélységű magas- (HS) és alacsony szulfidizációs fokú (LS) Sb telepek (1.4) típusába tartoznak, míg a szabadbattyáni, rudabányai és martonyi telepek a szerkezeti elemekhez kötött Sb telepek csoportjának (2.) a polimetallikus Sb-(Au-W-Sn-As-Zn-Pb) telepek (2.1.2.) típusába tartoznak.

7. A doktori kutatás során készült publikációk listája

Papp, R. Z. & Zajzon, N., 2018. Magyarországi szulfosó ásványok előfordulásai. In: G. Mucsi & R. Z. Papp, szerk. *Doktoranduszok Fóruma : Műszaki Földtudományi Kar szekciókiadványa*. Miskolc: Miskolci Egyetem Tudományos és Nemzetközi Rektorhelyettesi Titkárság, p. 90.

Papp, R. Z., Zajzon, N., 2018. Study on andorite IV and andorite VI from Meleg-hill, Velence Mts., and Mátraszentimre, Mátra Mts., Hungary, Abstract book of Joint 5th CEMC and 7th MSCC conferences, pp. 86–88.

Papp, R. Z., Zajzon, N., 2019. Andorite-series sulphosalts from the Meleg-hill, Velence Mst., Hungary, *Abstract book of 1st International Student Conference on Geochemistry and Mineral Deposits*, Prague, pp. 25–27.

Papp, R. Z., 2020. Sb tartalmú ásványok vizsgálata Martonyi térségéből. In: N. P. Szabó & R. Z. Papp, eds. *Doktoranduszok Fóruma: Miskolc, 2019. november 21: Műszaki Földtudományi Kar szekciókiadványa*. Miskolc: Miskolci Egyetem Tudományos és Nemzetközi Rektorhelyettesi Titkárság, p. 97.

Papp, R. Z. & Zajzon, N., 2020. Antimontartalmú szulfosók vizsgálata a velencei-hegységi Meleg-hegy térségéből. *Műszaki Földtudományi Közlemények*, Volume 89, pp. 342–346.

Papp R. Z., Topa, B. A., Zajzon, N., 2022: Study on andorite-series minerals from Meleg Hill, Velence Mts., Hungary, *Bulleting of the Hungarian Geological Society*, Volume 152/3.

8. A tézisfűzetben felhasznált irodalom jegyzéke

- Benkó, Zs., Molnár, F., Pécskay, Z., Németh, T. & Lespinasse, M., 2010. Genetic and age relationship of the base metal mineralization along the Periadriatic-Balaton Lineament system on the basis of radiogenic isotope studies. *Acta Mineralogica Petrographica Abstract Series*, Volume 6, p. 224.
- Benkó, Zs., Molnár, F., Billström, K. & Pécskay, Z., 2014a. Triassic fluid mobilization and epigenetic lead-zinc sulphide mineralization in the Transdanubian Shear Zone (Pannonian Basin, Hungary). *Geologica Carpathica*, Volume 65/3, pp. 177–194.
- Benkó, Zs., Molnár, F., Lespinasse, M. & Váczi, T., 2014b. Evidence for exhumation of a granite intrusion in a regional extensional stress regime based on coupled microstructural and fluid inclusion plane studies - An example from the Velence Mts., Hungary. *Journal of Structural Geology*, Volume 65, pp. 44–58.
- Biagioni, C. George, L., Cook, N. J., Makovicky, E., Moëlo, Y., Pasero, M., Sejkora, J., Stanley, C. J., Welch, M. D. & Bosi, F., 2020. The tetrahedrite group: Nomenclature and classification. *American Mineralogist*, Volume 105, p. 109–122.
- Dill, H. G., 2010. The “chessboard” classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and geology from aluminum to zirconium. *Earth-Science Reviews*, Volume 100, pp. 1–420.
- Földessy, J. & Less, G. eds., 2013. *Stratégiai fontosságú ásványi nyersanyagok II.* Miskolc: Milagrossa Kft.
- Hargitainé Molnár, Zs., 2019. *Nyersanyagok és indikációik geológiai és ásványtani vizsgálata, különös tekintettel az Észak-Dunántúlon észlelt urán és ritkaföldfém nyomokra - Doktori értekezés.* Budapest: Eötvös Loránd Tudományegyetem Földtudományi Doktori Iskola.
- Kiss, J., 1982a. *Ércteleptan I.* Budapest: Tankönyvkiadó Vállalat.
- Kiss, J., 1982b. *Ércteleptan II.* Budapest: Tankönyvkiadó Vállalat.
- Kostov, I. & Minčeva-Stefanova, J., 1981. *Sulphide Minerals - Crystal chemistry, parageneses and systematics.* Sofia: The Bulgarian Academy of Sciences.
- Krenner, J. A., 1894. Andorit, ein neues ungarisches silbererz. *Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie*, Volume 23, pp. 497–499.
- Krenner, J. S., 1892. Andorit, új hazai ezüstércz. *Matematikai és Természettudományi értesítő*, Volume 11, pp. 119–122.
- Laznicka, P., 2010. *Giant Metallic Deposits: Future Sources of Industrial Metals.* 2. ed. Berlin: Springer.
- Leskó, M. Zs., Jakab, G., Móricz, F. & Kristály, F., 2020. A Martonyi vasércesedés kutatásának újabb eredményei. *Műszaki Földtudományi Közlemények*, 89(1), pp. 334–341.
- Makovicky, E. & Karup-Møller, S., 1977a. Chemistry and crystallography of the lillianite homologous series. Part I. General properties and definitions.. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, Volume 130/3, pp. 264–287.
- Makovicky, E. & Karup-Møller, S., 1977b. Chemistry and crystallography of the lillianite homologous series. Part II: Definition of new minerals: eskimoite, vikingite, ourayite, and treasureite. Redefinition of schirmerite and new data on the lillianite-gustavite solid solution series.. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, Volume 131, pp. 56–82.

- Makovicky, E. & Karup-Møller, S., 1977c. Chemistry and crystallography of the lillianite homologous series Part III. Crystal chemistry of lillianite homologues. Related Phases. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, Volume 131, pp. 187–207.
- Makovicky, E., Stöger, B. & Topa, D., 2018. The incommensurately modulated crystal structure of roshchinite, $\text{Cu}_{0.09}\text{Ag}_{1.04}\text{Pb}_{0.65}\text{Sb}_{2.82}\text{As}_{0.37}\text{S}_{6.08}$. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, Volume 233/3-4, pp. 255–267.
- Moëlo, Y., Makovicky, E. & Karup-Møller, S., 1984. New data on minerals of the andorite series. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, Volume 4, pp. 175–182.
- Moëlo, Y., Makovicky, E., Mozgova, Nadejda N., Jambor, J. L., Cook, N., Pring, A., Paar, W., Nickel, E. H., Graeser, S., Kraup-Møller, S., Balic-Žunic, T., Mumme, W. G., Vurro, F., Topa, D., Bindi, L., Bente, K. & Shimizu, M., 2008. Sulfosalt systematics: a review. Report of the sulfosalt sub-committee of the IMA Commission on Ore Mineralogy. *European Journal of Mineralogy*, Volume 20, p. 7–46.
- Móricz, F., Mádai, F., Szakáll, S., Tompa, R. & Molnár, J., 2013. Antimon. In: G. Less, ed. *CriticEl Monográfia Sorozat 2. - Stratégiai fontosságú ásványi nyersanyagok 2*. Miskolc: Milagrossa Kft., p. 9–40.
- Ozdín, D. & Sejkora, J., 2009. Andorite IV and andorite VI from the Dúbrava deposit in the Nízke Tatry Mts. (Slovak Republic). *Bulletin mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze*, Volume 17/1, pp. 65–68.
- Papp, R. Z., 2020. Sb tartalmú ásványok vizsgálata Martonyi térségéből. In: N. P. Szabó & R. Z. Papp, eds. *Doktoranduszok Fóruma: Miskolc, 2019. november 21: Műszaki Földtudományi Kar szekciókiadványa*. Miskolc: Miskolci Egyetem Tudományos és Nemzetközi Rektorhelyettesi Titkárság, p. 97.
- Papp, R. Z. & Zajzon, N., 2018. Magyarországi szulfosó ásványok előfordulásai. In: G. Mucsi & R. Z. Papp, szerk. *Doktoranduszok Fóruma : Műszaki Földtudományi Kar szekciókiadványa*. Miskolc: Miskolci Egyetem Tudományos és Nemzetközi Rektorhelyettesi Titkárság, p. 90.
- Papp, R. Z. & Zajzon, N., 2020. Antimontartalmú szulfosók vizsgálata a velencei-hegységi Meleg-hegy térségéből. *Műszaki Földtudományi Közlemények*, Volume 89, pp. 342–346.
- Pažout, R., 2017. Lillianite homologues from Kutná Hora ore district, Czech Republic: A 261 case of large-scale Sb for Bi substitution. *Journal of Geosciences*, Volume 62, p. 37–57.
- Pouchou, J. L. & Pichoir, F., 1984. A new model for quantitative X-ray microanalysis. *Res Aerospace*, Volume 3, pp. 167–192.
- Pršek, J., Lauko, L. & Valášková, M., 2009. Andorite VI from stibnite mineralization in the Spiš-Gemer Ore Mts. (Zlatá Idka, Dobšiná-Tiefengründel localities). *Mineralia Slovaca*, Volume 41, pp. 183–190.
- Sawada, H., Kawada, I., Hellner, E. & Tokonami, M., 1987. The crystal structure of senandorite (andorite VI): $\text{PbAgSb}_3\text{S}_6$. *Zeitschrift für Kristallographie*, Volume 180, pp. 141–150.
- Szakáll, S., 2001. *Rudabánya ásványai. Egy régi bánya új élete*. Budapest: Köország Kiadó.
- Warr, L. N., 2021. IMA–CNMNC approved mineral symbols. *Mineralogical Magazine*, Volume 85, pp. 291–320.

