

MIKOVINY SÁMUEL FÖLDTUDOMÁNYI DOKTORI ISKOLA

Doktori iskola vezetője: Prof. Dr. Szűcs Péter egyetemi tanár

Doktori értekezés

AZ ANTIMON, MINT KRITIKUS ELEM PARAGENEZISEINEK VIZSGÁLATA MAGYARORSZÁGI LELŐHELYEKRŐL

Papp Richárd Zoltán

Ásványtani–Földtani Intézet, Ásvány- és Kőzettani Tanszék Műszaki Földtudományi Kar Miskolci Egyetem

Témavezető:

Dr. Zajzon Norbert tanszékvezető egyetemi docens Ásványtani–Földtani Intézet, Ásvány- és Kőzettani Tanszék Műszaki Földtudományi Kar Miskolci Egyetem

Miskolc, 2022

Tartalomjegyzék

TartalomjegyzékI
ÖsszefoglalásV
AbstractVI
1. Bevezetés, téma ismertetése1
2. Szakirodalmi feldolgozás4
2.1. Az antimon előfordulása4
2.2. Az antimon felhasználási módjai6
2.3. Az antimon élővilágra gyakorolt hatása7
2.5. Antimonkutatás Magyarországon 8
3. Az antimon ásványtana10
3.1. A szulfosók definíciója10
3.1.1. Kémiai nevezéktan: egy kibővített definíció10
3.1.2. Az As ⁺³ , Sb ³⁺ , Bi ³⁺ és Te ⁺⁴ tartalmú fő szulfosó kategória alapvető
12
szerkezeti keplete12
3.2. Andorit IV - VI elkülönítés
 3.2. Andorit IV - VI elkülönítés
 3.2. Andorit IV - VI elkülönítés
3.2. Andorit IV - VI elkülönítés. 12 3.3 A tetraedrit-csoport 14 3.3.1. A tetraedrit-csoport kristálykémiája 14 3.3.2. Tetraedrit-csoport nevezéktana 15
3.2. Andorit IV - VI elkülönítés.123.3 A tetraedrit-csoport143.3.1. A tetraedrit-csoport kristálykémiája143.3.2. Tetraedrit-csoport nevezéktana153.4. Magyarországi szulfosóásványok vizsgálata17
szerkezeti keplete

4.7. Vizsgált minták
5. Velencei-hegység, Meleg-hegy
5.1. A meleg-hegyi antimon ásványok paragenezisének vizsgálata
5.1.1. Analitikai pásztázó elektronmikroszkópos (SEM-EDX) és elektron
mikroszondás (EPMA) vizsgálatok eredményei
5.1.1.1. Mh1
5.1.1.2. Mh2
5.1.1.3. Mh3
5.1.1.4. Meleg-hegy 4
5.1.1.5. Meleg-hegy okkerek
5.1.2. Raman-spektroszkópos vizsgálatok eredményei
5.2 Diszkusszió
5.2.1. Új szulfosó ásványok Meleg-hegy területéről 42
5.2.2. Az andoritsor ásványai42
5.2.3. A meleg-hegyi ércesedés genetikai szempontú összehasonlítása43
6. Szabadbattyán
6.1. A szabadbattyáni ércesedés47
6.2. A szabadbattyáni antimonásványok paragenezisének vizsgálata 52
6.2.1. Analitikai pásztázó elektronmikroszkópos (SEM-EDX) és elektron
mikroszondás (EPMA) vizsgálatok eredményei
6.2.1.1. Szabadbattyán I52
6.2.1.2. Szabadbattyán II53
6.3. Diszkusszió 55
6.3.1. Új antimonásványok Szabadbattyán területéről56
6.3.2. A szabadbattyáni ércesedés genetikai szempontú összehasonlítása 56
7. Mátraszentimre 59
7.1. Mátraszentimre geológiája60
7.2. A mátraszentimrei ércesedés
7.3. A mátraszentimrei antimontartalmú ásványok paragenezisének vizsgálata. 65

7.4.1. A SEM-EDX és EPMA vizsgálatok eredményei
7.4.1.1. Mszi_1
7.4.1.2. Mszi_6
7.4.1.3. Mszi_7
7.5. Diszkusszió
7.5.1. Új szulfosó ásványok Mátraszentimre területéről
7.5.2. Az andoritsor ásványai74
7.5.3. A mátraszentimrei ércesedés genetikai szempontú összehasonlítása 75
8. Rudabánya
8.1. A rudabányai bányászat története
8.2. A rudabányai terület geológiája79
8.3. Rudabánya ércásványai és átalakulásai
8.3. A rudabányai antimonásványok paragenezisének vizsgálata
8.3.1. A SEM-EDX és EPMA vizsgálatok eredményei
8.3.1.1. HOM_17659_2
8.3.1.2. MAFI_10947
8.3.1.3. MAFI-uj
8.3.1.4. Polyanka2019
8.3.1.5. Rb-Vilmos
8.3.1.5. Rb-Vilmos.908.3.1.6. Rb-A-I-Szfalerit928.3.1.7. Rb-Mano-Polyanka938.4. Diszkusszió948.4.1. Új szulfosó ásványok Rudabánya területéről968.4.2. A rudabányai ércesedés genetikai szempontú összehasonlítása969. Martonyi989.1 A martonyi bánya geológiai helyzete98
8.3.1.5. Rb-Vilmos.908.3.1.6. Rb-A-I-Szfalerit928.3.1.7. Rb-Mano-Polyanka938.4. Diszkusszió948.4.1. Új szulfosó ásványok Rudabánya területéről968.4.2. A rudabányai ércesedés genetikai szempontú összehasonlítása969. Martonyi989.1 A martonyi bánya geológiai helyzete989.2. A martonyi antimonásványok paragenezisének vizsgálata101

9.2.1.1. Martonyi-1 101
9.2.1.2. Martonyi-2
9.3 Diszkusszió 105
9.3.1. Új szulfosó ásványok Martonyi területéről 107
9.3.2. A martonyi ércesedés genetikai szempontú összehasonlítása 107
10. Magyarországi andorit ásványok 109
12. Ásványnevek helyesírása112
13. Tézisek
14. Következtetések
17. Köszönetnyilvánítás116
16. Irodalomjegyzék 117
Mellékletek
1. melléklet- A szulfosó ásványok magyarországi előfordulásai 136
M1.1. Telkibánya138
M1.2. Rudabánya139
M1.3. Recsk
M1.4. Gyöngyösoroszi-Károlytáró 142
M1.5. Nagybörzsöny 143
M1.6. Velencei-hegység145
M1.7. Magyarországi szulfosó ásványok - összegzés 149
2. Melléklet – A meleg-hegyi minták EPMA mérési eredményei 151
3. Melléklet – A szabadbattyáni minták EPMA mérési eredményei 155
 Melléklet – A szabadbattyáni minták EPMA mérési eredményei
 Melléklet – A szabadbattyáni minták EPMA mérési eredményei
 Melléklet – A szabadbattyáni minták EPMA mérési eredményei

Összefoglalás

Doktori kutatásom során öt magyarországi lelőhely antimontartalmú ásványtársulását határoztam meg. Munkám célja az volt, hogy ezen adatok segítségével pontosítsam a telepek genetikáját, analógiákat keressek a Kárpátok és Alpok vonulataiban, valamint kapcsolatokat keressek a különböző hazai ércesedések között. Különös figyelmet fordítottam a hazánkban az elmúlt évtizedekben a csak érintőlegesen vizsgált szulfosó ásványokra.

A vizsgált területek a Periadriai-Balaton vonal és annak lefűződése, a Darnó-zóna mentén fekvő velencei-hegységi Meleg-hegy, Szabadbattyán, Rudabánya és Martonyi, valamint az irodalmi adatok alapján ugyancsak antimontartalmú szulfosókat is felvonultató Mátraszentimre voltak. Mintáim három magyarországi gyűjteményből származnak, és összesen 20 db polírozott felszínű tömbi minta elemzése készült el, amelyekben 36 db szemcse található. A telepekből összesen mintegy 31 különböző antimontartalmú ásványt azonosítottam, ezek közül a 25 szulfidból 24-féle szulfosó, valamint 6-féle oxid ásványt írtam le. Vizsgálataimat az egyes fázisok elemösszetétele miatt elektron mikroszonda segítségével végeztem, így lehetővé téve a kén-ólom-bizmut-higanytartalmú ásványok pontos meghatározását.

A lelőhelyeken összesen 24 olyan ásványfajt azonosítottam, amelyek a korábbi kutatások alkalmával nem kerültek leírásra, ezek közül Magyarországon elsőként figyeltem meg az andorit IV, andorit VI, diaforit, firdauszíit, jasrouxit, roscsinit és rozsgyesztvenszkajait-Zn fajokat.

A megfigyelt andoritsorba tartozó fázisok segítségével kiegészítettem Pažout (2017) által kialakított kémiai karakterisztikán alapuló csoportosítási rendszerét, valamint Magyarországon elsőként soroltam be Biagioni et al. (2020) rendszerébe az általam azonosított tetraedrit-típusú ásványokat.

Ezen túlmenően Dill (2010) antimontelepekre vonatkozó csoportosítási rendszere alapján a mátraszentimrei és meleg-hegyi érctesteket a magmás antimon telepek csoportjának (1.) sekély mélységű magas- (HS) és alacsony szulfidizációs fokú (LS) Sb telepek (1.4) típusába soroltam, míg a szabadbattyáni, rudabányai és martonyi telepeket a szerkezeti elemekhez között Sb telepek csoportjának (2.) a polimetallikus Sb-(Au-W-Sn-As-Zn-Pb) telepeként (2.1.2.) azonosítottam.

Az azonosított ásványtársulások segítségével hasonlóságokat figyeltem meg az ércképződési folyamatokban a meleg-hegyi és mátraszentimrei telepek tekintetében, amelyeket aztán a Kárpátok vonulataiban található Körmöcbánya, Hodrusbánya, Selmecbánya, Aranybánya, Felsőbánya és Nagybánya parageneziseinek telepalkotó folyamatainak dinamikájával is párhuzamba állítottam.

Ugyancsak több helyen azonosságokat észleletem a szabadbattyáni, rudabányai és martonyi paragenezisekben, amelyek lehetséges analógjaként az Alpokban található, ugyancsak a Periadriai vonal mentén elhelyezkedő Bleiberg és Mežica ólom-cink telepeit határoztam meg.

Abstract

During my doctoral research I determined the antimony-containing mineral associations of five Hungarian sites. The aim of my work was to refine the genetics of the ore deposits, look for analogies in the Carpathian Mountains and Alps, and find connections between the Hungarian sites based on the given dataset.

The studied areas were the Meleg-hill in the Velence Mountains, Szabadbattyán, Rudabánya and Martonyi which located along the Periadriatic-Balaton Lineament and its continuation the Darnó-zone, as well as Mátraszentimre, where antimony-cointaining sulphosalt can be found based on the literature. In total 20 polished surface blocks, containing 36 rock fragments were investigated, collected from three Hungarian mineral and rock collections. 31 different antimony-bearing minerals were identified in the samples, 24 sulfosalts, 6 oxides and one sulphide minerals were described. Due to the complex elemental composition of the phases, I performed electron microprobe analysis to be able to determine accurately the sulphur-lead-bismuth-mercury containing minerals.

I identified 24 mineral species in the sites that were never mentioned in previous researches. Seven of the described minerals – andorite IV, andorite VI, diaphorite, ferdrowsiite, jasrouxite, roshchinite and rozhdestvenskayaite-Zn – were firstly observed in Hungary.

With the help of the measured phases belonging to the andorite group, I supplemented the grouping system developed by Pažout (2017) which is based on the chemical characteristic of the minerals. I identified the different tetrahedrite-group minerals based on the classification of Biagioni et al. (2020), which were never done before in Hungary.

I classified the investigated areas based on the classification scheme of the antimony deposit (Dill (2010)) and the Meleg-hegy, Mátraszentimre deposits belong to the near-surface low-sulfidation-type Sb–(Hg) deposits (1.5) subgroup in the magmatic antimony deposits group (1), and the Szabadbattyán, Rudabánya, Martonyi deposits belong to the polymetallic Sb–(Au–W–Sn–As–Zn–Pb) deposits (2.2) subgroup in the structure-related antimony deposits (2.) group.

With the help of the observed mineral associations, I discovered analogies in the ore formation processes between the Meleg-hill and Mátraszentimre, and found similarities with the ore forming processes of the Banská Hodruša, Kremnica, Banská Štiavnica, Zlatá Baňa, Baia Spire and Baia mare deposits.

I also observed analogies in the paragenesis of Szabadbattyán, Rudabánya and Martonyi, which have similarities in the ore forming process of Bleigberg (Austria) and Mežica (Slovenia). Those deposits also take place along the Periadriatic Lineament.

1. Bevezetés, téma ismertetése

Az antimon geokémiai szempontból kevéssé 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).

Az antimon, különböző felhasználási módjai (<u>lásd. 2.2 fejezet</u>), ezen belül is különösen a megújuló energiaforrások kiaknázásához szükséges napelem alapanyag mivolta miatt, az Európai Unió számára kritikus ásványi nyersanyag (1. ábra). Az Európai Bizottság által 2020-ban készített tanulmány szerint az EU ellátottsági kockázata és gazdasági jelentősége közepes szintű, vagyis bőven határérték feletti (Bobba, et al., 2020). A tanulmányban vizsgált faktorok mértéke az antimont tekintve folyamatosan nő. Bár a 2020ban kitört COVID-19 világjárvány nagy mértékben nem érintette az Európai Unió antimon



 ábra - Az Európai Unió kritikus ásványi nyersanyagainak 2020-as listája (módosítva Bobba, et al., 2020 után)
 (KRFF-ek: könnyű ritkaföldfémek; NRFF-ek: nehéz ritkaföldfémek; PGM-ek: platina

csoport elemei)

ellátási láncát (Akcil, et al., 2020), a nagyrészt Kínától érkező import jelentős függést és instabilitást mutat.

A kutatásom legfőbb célja az volt, hogy különböző magyarországi lelőhelyek antimontartalmú ásványait, valamint azok paragenezisét 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.

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.

A kutatási területek az alábbiak voltak (2. ábra):

- Meleg hegy Velencei hegység
- Szabadbattyán
- Mátraszentimre
- Rudabánya
- Martonyi



2. ábra - A kutatás során vizsgált területek

A vizsgálni kívánt lelőhelyek kiválasztásánál a legfontosabb szempont geológiai elhelyezkedésük, valamint ásványtani szempontú megkutatottságuk volt. Mind az öt terület a Periadriai-Balaton-vonaltól északra található. A tudományos szakirodalomban fellelhető kutatások alapján (Benkó, et al., 2010; 2014a; 2014b; Hargitainé Molnár, 2019) a meleghegyi, szabadbattyáni, rudabányai és martonyi területek kialakulása során hasonló földtani események játszhattak szerepet. Fontos szempont volt továbbá, hogy ez a négy lelőhely összesen két nagyobb földrajzi egységet foglal magába – a Velencei hegység és környezete, valamint az Aggtelek-Rudabányai hegység – így mind a két területet egy ásványtani szempontból jobban megkutatott, valamint egy kevésbé feltárt lelőhely vizsgálatával mutassam be. Ezzel szemben a mátraszentimrei terület geológiai szempontból eltérő korú (Miocén) és habár a közelben található Recsk – ami ugyancsak a többi általam vizsgált lelőhelyhez hasonló korú és genetikájú, azonban az ott található ásványtársulás már kitűnően megkutatott – geológiai szempontból lényegesen eltér tőle. Mátraszentimre kiválasztásának oka az volt, hogy ásvány-paragenetikai szempontból hasonló fázisok találhatók ott, mint a többi lelőhelyen, azonban ásványtani szempontból kevéssé ismert és kutatott. Mindezeken felül a területek kiválasztásában fontos szempont volt, hogy legyenek rendelkezésre álló, vizsgálható minták.

Kutatásom során vizsgáltam, hogy az antimonásványok szempontjából felfedezhető-e bármilyen genetikai vagy ásványtani kapcsolat a területek között, valamint, hogy a mátraszentimrei lelőhely mennyiben tér el a többi ásványtársulástól.

2. Szakirodalmi feldolgozás

2.1. Az antimon előfordulása

Gazdaságosan kitermelhető antimon lelőhelyek geológiai szempontból csak egy szűk genetikai környezetben találhatók. 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 (Dill, 2010; Kiss, 1982a; Kiss, 1982b; Laznicka, 2010).

A leggyakoribb, oldatból kiváló antimontartalmú fázis az antimonit (Sb₂S₃^{romb}) és a metasztibnit (Sb₂S₃^{amorf}), ezt jellemzően különböző vas-arzén-bizmut-réz szulfidok kísérik. Ásványtani érdekességként találkozhatunk számos egyéb antimon ásvánnyal, úgy, mint az antimonszelit (Sb₂Se₃^{romb}) (Min, et al., 1998), a permingeatit (Cu₃SbSe₄^{tetr}) (Fleischer, 1972), a bytízit (Cu₃SbSe₃^{romb}) (Škácha, et al., 2018), a breithauptit (NiSb^{hex}) (Hewitt, 1948), vagy a finnországi Seinäjoki termésantimonját helyettesítő seinäjokit ((Fe,Ni)(Sb,As)₂^{romb}) (Mozgova, et al., 1977), azonban ezek teleptani jelentőséggel nem bírnak, a termelés szempontjából szulfidos érctest esetében minden esetben az antimonit a döntő fázis. Az antimon a higany előtt kiválási sor utolsó előtti elemeként kristályosodik ki, így a cinnabarittal (HgS^{trig}) együtt oldatban maradnak a pirrhotin (Fe_{1-x}S^{mon/hex}), kalkopirit (CuFeS₂^{tetr}), arzenopirit (FeAsS^{mon}), bizmutin (Bi₂S₃^{romb}) kiválása után is.

Antimon-oxidok és oxi-hidroxidok ugyancsak gazdaságosan kitermelhető telepeket alkothatnak. Közülük a leggyakoribb a sztibikonit (Sb₂O₃^{romb}) (Schaller, 1937) és a sénarmontit (Sb₂O₃^{köb}) (Mason & Vitalian, 1952).

Mindezek mellett számos antimontartalmú szulfosó ásvánnyal találkozhatunk, amelyek a <u>2.4.</u>-es fejezetben kerülnek bemutatásra.

Epitermás kialakulás esetén leggyakrabban As-Hg-Sb ércásványok alkotják a telepet, bizonyos lelőhelyek esetében pedig magas bizmut- vagy volfrámtartalommal is találkozhatunk (Földessy & Less, 2013).

A prekambriumi zöldköves övezetekben kialakult antimontelepek genetikája jelentősen eltér az epitermástól. Bázikus, ultrabázikus magmatitokhoz kötődve alakult ki, tetraedritben, illetve réz-ólom-ezüst szulfosókban gazdag ércesedések járulékos elemeként fordul elő (Dill, 2010).

Bizonyos antimon ércesedések főbb törésvonalak, nagy szerkezeti zónák mentén dúsulnak, ahol karbonátokban gazdag, erősen töredezett kataklázit, breccsa található. Rideg befoglaló kőzetek esetén az antimontartalmú érctest sztratiform jelleggel, teléres formában is előfordulhat. Több lelőhelyen a két típus váltakozása figyelhető meg.

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
 - Gránithoz 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 mélységű 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. Grafit- és magas szervesanyag-tartalmú palához kötött Hg-Sb-(W) telepek
 - 3.1.3. Feketepalákhoz kötött polimetallikus Sb telepek
 - 3.2. Antimon dús széntelepek

A jelen kutatás szempontjából az 1.4.-es és 2.1.2-es csoportba tartozó telepek perspektivikusak. Ezek az esetenként Au-, Ag-tartalmú Sb₂S₃-telepek többnyire telérek, arany-antimonit és kvarc-antimonit változatok keverékei, melyek peremi, alacsonyabb hőmérsékletű területein jelentős mennyiségű szulfosó jelenhet meg. Az antimonit sokszor arzenopiritet helyettesítve jelentkezik ebben a teleptípusban. Az Ag-Pb-Sb-telepek jellemző szulfosói a boulangerit (Pb₅Sb₄S₁₁^{mon}) (Berry, 1940), jamesonit (Pb₄FeSb₆S₁₄^{mon}) (Niizeki, 1957), tennantit (Cu₆(Cu₄[Fe,Hg,Zn]₂)As₄S₁₂S^{köb}) és tetraedrit (Cu₆(Cu₄[Fe,Hg,Zn]₂)Sb₄S₁₂S^{köb}) (Biagioni, et al., 2020).

2.2. Az antimon felhasználási módjai

Az antimon különböző formáit már az ókorban is ismerték. Akkoriban a legjellemzőbb felhasználási területe a szempilla és szemöldök festék volt (Hardy, et al., 2004). A kohl-ként nevezett kozmetikumot egész Afrikában, és Ázsia legtöbb részén ismerték és használták. A természetben is megtalálható antimon-szulfidot porrá őrölték és fekete színezőként vitték föl az arcra. Ugyancsak színezőanyagként használták az ókori Egyiptomban különböző kerámiák mázában is az antimont, ebben az esetben azonban a fekete mellett a sárga szín adalékaként is alkalmazták (Salinas, et al., 2019).

Természetesen a kozmetikai célú felhasználás a modern orvostudomány megszületésével megszűnt, felismerve mérgező tulajdonságát. Napjainkban rengeteg különböző hasznosítási módját ismerjük az antimonnak. Jelen munkában ezeknek csak egy töredékét kívánom felsorolni, kiemelve a legfontosabbakat, a tudomány és környezet szempontjából leginkább előremutatókat:

- ólommentes forrasztóón adaléka. Különböző arányokban keverik az ötvözethez, ezzel változtatva a folyási tulajdonságait (Lampe, 1976);
- antimon (III) szulfidként biztonsági gyufákban, hogy meggátolják az eredeti tisztán foszfortartalmú gyufák öngyulladását (Wisniak, 2005);
- különböző tűzálló anyagok adaléka. Kerámiák, edények, tálak zománcában találkozhatunk vele (Turner & Filella, 2020);
- magas-hőmérsékletű, nem illékony optikai mezők esetén a fázisváltó anyagok (PCM) összetevője. Ezeket a gyakorlatban számos helyen használják, mint például az újraírható optikai adattárolók (CD, DVD stb.), optikai csatlakozók, nano-pixel kijelzők, valamint különböző hadi- és légitechnikai eszközök esetében (Hu, et al., 2020);

- különböző szitanyomott elektródák felületére juttatva a hagyományos grafit réteg helyett antimon-ón-oxidként (ATO) használják, ezzel növelve meg a felület foto-elektrokémiai tulajdonságait (Pellitero, et al., 2018);
- nagy hatásfokú napelemes rendszerekben CuSbS₂ és Cu₃SbS₄ nanokristályos rétegben alkalmazzák "lyukszállító anyag"-ként (hole transporting material). A réz-antimon-szulfid nanorétegek növelik a perovszkit szerkezetű napelem cellák hatásfokát és stabilitását (Chalapathi, et al., 2017; Shaji, et al., 2019; Welch, et al., 2015). Ezen kívül számos egyéb fotovoltaikus felhasználása lehetséges (Ali, et al., 2016; Srimathy & Kumar, 2016);
- termoelemek alkotójaként gépjárművek kipufogóiban, hőmérséklet szenzorokban, erőművekben ezüst-antimon-tellúr és bizmut-antimon-tellúr ötvözetek formájában alkalmazzák (Abdellaoui, et al., 2019; Shendur, et al., 2020; Siddique, et al., 2020);

2.3. Az antimon élővilágra gyakorolt hatása

Habár a <u>2.2-es fejezetben</u> ismertetett felhasználási területek egyértelművé teszik az antimon kitermelésének szükségességét, valamint rámutatnak arra, hogy az Európai Unió számára miért kritikus ásványi nyersanyag, nem szabad elfeledkezni a környezetre és az emberi szervezetre gyakorolt hatásáról sem. Az antimon hátrányos tulajdonságai közül kiemelkedő a karcinogenitása (Gad, 2014; He, et al., 2019; Cooper & Harrison, 2009; Boreikoa & Rossman, 2020), legfőképp két típusú szennyezéshez kapcsolódóan sújtja az emberiséget.

Az első, a leginkább kézenfekvő a bányaműveléshez, bányászati tevékenységhez kapcsolódó környezetrombolás, az ezzel járó szálló por és a nyersanyag feldolgozásakor keletkező mellékterméke. Mivel a világ legnagyobb antimontermelője Kína, ezért az ott található bányák és a hozzá tartozó feldolgozóipar környezetében a legnagyobb a környezetbe jutó antimon mennyisége (Chu, et al., 2019; Ao, et al., 2019; Wei, et al., 2015; Wu, et al., 2019; Sun, et al., 2019; Wu, et al., 2011), de nem szabad elfelejtkezni a kisebb bányák környezetében felgyülemlő szennyezésről sem (Pérez-Sirvent, et al., 2011; Cappuyns, et al., 2021). Ezeken a területeken a talaj és a talajvíz ugyancsak antimonnal szennyezett, azonban szerencsére csak lokális léptékben okoz gondot. A területek szennyezettségét különböző módszerekkel próbálják kimutatni, mint a természetben, mind az emberi szervezetekben (Song, et al., 2013; Ye, et al., 2018; Álvarez-Ayuso, et al., 2012;

Khan, et al., 2019). Ezzel összefüggésben természetesen számos olyan kutatás folyik, amelyben a különböző veszélyes anyagokból próbálják kinyerni az antimont, így csökkentve a környezetterhelést, valamint másodnyersanyagként hasznosítani a hulladékot (Wang, et al., 2021; Qiu, et al., 2019; Herath, et al., 2017; Li, et al., 2018).

A másik jelentős szennyező típus a hétköznapjaink része és nem csak a közvetlenül bányászattal és ahhoz kapcsolt feldolgozóiparral rendelkező területeket sújtja, hanem globális szintű. Ez pedig a különböző felhasználási módok után keletkező hulladék, valamint egyes termékek nem rendeltetésszerű használatával és újrahasznosításával járó egészségkárosítás. Ennek egyik legismertebb példája a polietilén-tereftalát (PET) palackokból a talajvízbe és ivóvízbe kerülő antimon (Filella, 2020; WHO, 2003), ahol az antimonnal stabilizálják a PET palackok polimerszerkezetét. Emellett természetesen számos egyéb esetet is lehetne említeni, például a gépjármű kipufogórendszeréből kijutó antimont (Parviainen, et al., 2020).

2.5. Antimonkutatás Magyarországon

Magyarországi viszonylatban az antimonról szóló átfogó teleptani összefoglaló utoljára 2013-ban a Miskolci Egyetemen zajlott CriticEl projekt részeként történt (Móricz, et al., 2013; Földessy & Less, 2013). Bár ez a munka korábbi irodalmi adatok feldolgozásán kívül, terepbejárások során gyűjtött minták kémiai elemzését is felhasználta, a magyarországi antimontartalmú szulfosó fázisok csak érintőlegesen voltak vizsgálva. Ennek oka, hogy ezek az ásványok jellemzően a néhány 10 µm nagyságúak és vizsgálati szempontból a bennük található elemek megnehezítik a pontos kémiai analízist, így az ásványok pontos meghatározása nehézkes. Ennél is fontosabb viszont, hogy ezek az ásványok mindössze indikátorokként vannak jelen a hazai telepekben, ércgenetikai jelentőségükön túl ipari szempontú felhasználhatóságuk és mennyiségük eltörpül.

Mindezeken felül kijelenthető, hogy a magyarországi szulfosókat az elmúlt 30 évben csak érintőlegesen vizsgálták, igaz korábban több kutató is foglalkozott ezen ásványok leírásával és csoportosításával (Dobosi & Nagy, 1991; 1995; Papp, et al., 2008). Ennek a kimaradásnak az egyik oka abban keresendő, hogy az ilyen összetett – és sokszor mindössze néhány 10 µm méretű – fázisok pontos azonosításához számos különböző nagyműszeres vizsgálatra van szükség, amelyek, bár rendelkezésre állnak itthon, a műszerek foglaltsága, a minimális technikai személyzet volta és a mérések anyagi vonzata nem tette lehetővé nagy mennyiségű minta szisztematikus vizsgálatát. Emellett hazánkban az elmúlt évtizedekben az

ércbányászati tevékenység folyamatosan csökkent, majd az úrkúti mangánbánya 2016-os bezárásával teljesen meg is szűnt.

Az elmúlt évtizedben azonban több, a Miskolci Egyetemen kutató geológusmineralógus is elkezdte vizsgálni a szulfosókat, (Szakáll, et al., 2012a; 2012b; 2014; Zajzon, et al., 2014), így számos lelőhelyről új ásványfajok kerültek elő.

3. Az antimon ásványtana

Ebben a fejezetben a 2.1.-es fejezeten túlmutatóan a különböző antimontartalmú szulfosó ásványok kerülnek bemutatásra. Ezen feldolgozás alapjául Takéuchi és Sadanaga (1969), Makovicky (1997), Moëlo et al. (2008) és Dittrich et al. (2009) munkái szolgálnak.

3.1. A szulfosók definíciója

A "szulfosó" (vagy "tiosó") kifejezés a 19-ik századi kémikusok tollából született analógiaként az oxigén komplex sóira, csak úgy, mint a szulfát, foszfát, arzenát, arzenit és antimonát. Az oxisók általánosságban megfelelnek egy egyszerű kation és egy komplex anion kombinációjának (MeO_m)ⁿ⁻; ez kristályszerkezet határozás és kötés-töltés számításokkal igazolva lett. A szulfosókban a kén (S) tölti be az oxigén szerepét és alkot komplex anionokat. Habár a szulfosók szerkezete a legújabb kutatások szerint sokkal összetettebb, mint a hasonló oxisók esetében (pl.: oxiarzenidek), a "szulfosó" kifejezés a mai napig megmaradt az ércásványtan területén. A legfőbb indok erre, hogy a szulfosó ásványok egy genetikailag jól meghatározott csoport, amelyekkel speciális ércképző körülmények meglétekor találkozhatunk, és általában valamilyen hidrotermás folyamatra utalnak.

3.1.1. Kémiai nevezéktan: egy kibővített definíció

A szakirodalomban a szulfosók definíciója kémiai vagy szerkezeti szempontok alapján történik. A kémiai definíció alapján a legtöbb szulfosó tioarzenid, tioantimonid, tiobizmutid és ezek kombinációja, másszóval azon szulfosók, melyekben az As, Sb és a Bi +3-as oxidációs állapotban vannak. A goldfieldit $(Cu_4\nabla_2)(Cu_4Cu_2^+)Te_4S_{12}S^{k\"ob}$ $(\nabla = vakancia)$ az egyetlen természetes tiotellurid (Te^{+4}) (Trudu & Knittel, 1998).

Az elfogadott csoportosítás a kötés-töltés elméleten alapszik: a szulfosók esetében az alacsony és magas töltésű elemek [úgy, mint a $(As^{+3}S_3)^{3-}$ vagy $(As^{5+}S_4)^{3-}$] jól igazolt csoportokba sorolhatók az oxiarzenidekhez $(As^{+3}O_3)$ és oxiarzenátokhoz $(As^{5+}O_4)$ hasonlóan.

Nagyon kisszámú természetes szulfosó tartozik a tioarzenátok (As^{5+} – enargit, luzonit) vagy tioantimonátok (Sb^{5+} – famatinit) közé. Összesen 15 tiosztannát (Sn^{4+}) ismert, melyek többnyire a ZnS archetípushoz (szfalerit) tartoznak, valamint ennél is kevesebb tiogermanát (Ge^{4+}) lett leírva. A szulvanit ismert, mint tiovanadát (V^{4+}), azonban

tiovolframát (W⁶⁺) és tiomolibdát (Mo⁶⁺) kivételesek. Természetben tiofoszfát (P⁵⁺) nem ismert. A háromértékű As-t, Sb-t, Bi-t vagy kivételes esetben Sb⁵⁺-t tartalmazó szeleno- és telluro-sóként megfeleltethető ásványok nagyon ritkák. A különböző típusú kalkogeno-sók az 1. táblázat vannak felsorolva.

Anion	Kation	Kémiai név	Példa	Gyakoriság a természetben
	As ³⁺	tioarzenid	tennantit	számos ásványfaj
	Sb ³⁺	tioantimonid	boulangerit	számos ásványfaj
	Bi ³⁺	tiobizmutid	cosalit	számos ásványfaj
	Te ⁴⁺ tiotellurid	goldfieldit	kivételes	
	(P ⁵⁺)	tiofoszfát	nincs	természetben nem ismert
	As ⁵⁺	tioarzenát	enargit	ritka
	Sb ⁵⁺	tioantimonát	famatinit	nagyon ritka
S ²⁻	(Bi ⁵⁺)	nem ismert S-el alkotott vegyülete		
	(Te ⁶⁺)	nem ismert S-el alkotott vegyülete		
	Sn ⁴⁺	tiosztannát	sztannit	néhány
	Ge ⁴⁺ tiog	tiogermanát	briartit	nagyon ritka
	V ⁵⁺	tiovanadát	szulvanit	nagyon ritka
	Mo ⁶⁺	tiomolibdát	hemusit	kivételes
	W^{6+}	tiovolframát	kiddcreekit	kivételes
	As ³⁺	szeleno-arzenit	giraudit	kivételes
S 2 ²⁺	Sb ³⁺ szeleno- antimonit	hakit	kivételes	
50	Bi ³⁺	szeleno-bizmutit	bohdanowiczit	kivételes
	Sb^{5+}	szeleno- antimonát	permingeatit	kivételes
Te ²⁻	Bi ³⁺	telluro-bizmutit	volinszkit	kivételes

1. táblázat - A természetben előforduló kalkogeno-sók kémiai nevezéktana

A morozeviczit (Pb,Fe)₃Ge_{1-x}S₄^{köb}, a polkovicit (Fe,Pb)₃Ge_{1-x}S₄^{köb} (Harańczyk, 1975; Fleischer, 1981) és a florensovit Cu(Cr,Sb)₂S₄^{köb} (Riedel, 1973) esetében a meglévő szerkezeti adatok elégtelenek ahhoz, hogy eldönthessük: a szulfosók közé sorolhatók-e.

A cilindrit és hozzá hasonló vegyületek esetében (lévyclaudit homeotípus és franckeit homológ sor) egy összetett kristályszerkezet jött létre két egyszerűbb rétegtípus átalakulásával (Makovicky, 1976; Evain, et al., 2006). Az egyik szerkezet a áltetragonális "Q"-típus, ami valószínűleg Sb³⁺-t vagy Bi³⁺-t tartalmaz, a másik a álhexagonális "H"-típus, ami főként Sn⁴⁺-t tartalmaz. Ez a csoport emiatt a tioantimonid/tiosztannid típusba tartozik.

A schlemait $(Cu,\nabla)_6(Pb,Bi)Se_4^{mon}$ (∇ = vakancia) (Förster, et al., 2003) esetében a kristályszerkezet határozás megadta az általános összetételt $(Cu_{6-x}\nabla_x)(Pb_{1-x}Bi_x)Se_4$ (ahol az x közel van a 0,4-hez) azonos kristálytani koordináta pozíciókkal Pb-re és Bi-ra. Ezeket a fajokat Bi-gazdag ólom szelenideknek kellene tekinteni, azonban a Bi-domináns változatok (x > 0,5), ha léteznek, akkor szeleno-sóként azonosíthatók.

3.1.2. Az As⁺³, Sb³⁺, Bi³⁺ és Te⁺⁴ tartalmú fő szulfosó kategória alapvető szerkezeti képlete

A természetes tioarzenidek, tiosztannátok stb. szerkezetileg egyszerű szulfidoknak feleltethetők meg. A "szulfosó" kifejezés általában csak a három vegyértékű As, Sb és Bi tartalmú (valamint kivételes esetben Te⁴⁺ tartalmú) kalkogeno-sók óriási csoportját jelöli. Ezek megfelelnek a komplex szulfidoknak (még általánosabban a kalkogenideknek), ahol egy vagy több As⁺³, Sb³⁺, Bi³⁺ vagy Te⁺⁴ kation(ok) kapcsolódnak egy vagy több fém kation(ok)hoz, mint lényeges (intrinszikus) összetevő(k). Egyes esetekben a S²⁻ anion helyettesíthető Se²⁻ vagy Te²⁻ anionnal (kalkogeno-sók). Így az általános képlet a következő:

$$(Me^+, Me^{2+}stb.)_x[(Bi, Sb, As)^{3+}, Te^{4+}] \times [(S, Se, Te)^{2+}]_z.$$

Szerkezeti szempontból nézve a fématomok és a félfémek atomjai nem kötöttek egymáshoz, csak az anionokhoz. Így az olyan vegyületek, mint az arzenopirit (FeAsS^{mon}), löllingit (FeAs2^{romb}) vagy gudmundit (FeSbS^{mon}) nem szulfosók, mivel az As, Sb atomok közvetlenül kapcsolódnak a vashoz és anionként viselkednek a fém atommal szemben.

3.2. Andorit IV - VI elkülönítés

A magyarországi ásványtanban az elmúlt évtizedekben több olyan vizsgálat is készült, amelyekben antimontartalmú szulfosók kémiai elemzésére is sor került, azonban ezek többnyire nem lettek publikálva a tudományos világ felé. Ennek egyik fő oka, hogy a legtöbb esetben nem elégséges az egyszerű, manapság már mindennapinak mondható in-situ EDX vizsgálatok elvégzése ahhoz, hogy azonosítani tudjunk egy ásványt. Mindez igaz az andoritsor ásványaira is. A magyar szakirodalomban "andorit"-ként hivatkozott ásvány (Krenner, 1892; Krenner, 1894) 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. A számolásaimhoz Makoviczky és Karup-Møller (1977a; 1977b; 1977c)a lillianit sorozat osztályozásáról szóló munkáját használtam analógiaként, ami a fázisok homológján, helyettesítési százalékán és helyettesítési paraméterén alapszik. A számolásaim helyességét egyéb szerzők munkái alapján ellenőriztem vissza (Makovicky & Karup-Møller, 1977a; 1977b; 1977c; Kostov & Minčeva-Stefanova, 1981; Moëlo, 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 moláris összetétel (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 (PbAgSb₃S₆) lettek számolva.

Az andoritsor mindössze néhány jól meghatározott ásványt tartalmaz, amelyek kémiai összetétele és kristályszerkezete jól azonosított, elemhelyettesítése – azaz a helyettesítési százalék (L%) – az elméleti ideális összetételek alapján számolható (2. Táblázat). Táblázat - Az andoritsor ásványainak kémiai összetétele, tércsoportjuk, helyettesítési százalékuk (L%), valamint andorithomológ értékük (N) (Makovicky & Mumme, 1983; Moëlo, et al., 1984; Moëlo, et al., 2008; Makovicky, et al., 2013; Pažout, 2017; Makovicky, et al., 2018)

Ásványnév	Kémiai összetétel	Tércsoport	L%	N
uchucchacuait	Pb ₃ MnAgSb ₅ S ₁₂	Pmmm	And ₅₀	4
fizélyit	$Ag_5Pb_{14}Sb_{21}S_{48}$	$P2_l/n$	And _{62,5}	4
ramdohrit	(Cd,Mn,Fe)Ag5,5Pb12Sb21,5S48	$P2_1/n$	And _{68,75}	4
andorit IV	$Ag_{15}Pb_{18}Sb_{47}S_{96}$	P2	And _{93,75}	4
andorit VI	AgPbSb ₃ S ₆	$Pmn2_1$	And_{100}	4
arzénkvatrandorit	$Pb_{12,8}Ag_{17,6}Sb_{38,08}As_{11,52}S_{96}$	$P2_{1}/b$	And_{110}	4
roscsinit	$Pb_{10}Ag_{19}Sb_{51}S_{96}$	Pnma	And115-120	4
oscarkempffit	$Pb_4Ag_{10}Sb_{17}Bi_9S_{48}$	Pnca	And ₁₂₄	4
klinooscarkempffit	$Pb_{6}Ag_{15}Sb_{21}Bi_{18}S_{72}$	$P2_l/b$	And ₁₂₅	4
jasrouxit	$Pb_4Ag_{16}Sb_{24}As_{16}S_{72}$	P-1	And136,5	4

3.3 A tetraedrit-csoport

Antimontartalmú szulfosók szempontjából az egyik legfontosabb ásványcsoport a tetraedrit-csoport. Az ásványt először Haidinger (1845) írta le. Az elmúlt 175 év során számos kutató foglalkozott a tetraedrit ásvánnyal, szerkezetfinomítás (Machatschki, 1928; Machatschki, 1928) és modern nagyműszeres mérések segítségével más, rokon szerkezetű ásványok is azonosításra kerültek. Ezen munkák közül a legutóbbi, elfogadott tetraedrit nevezéktan és osztályozási rendszer Biagioni et al. (2020) munkásságához kötődik.

3.3.1. A tetraedrit-csoport kristálykémiája

A tetraedrit-csoport ásványai köbös kristályszerkezetben, I-43m tércsoportban kristályosodnak. Az általános szerkezeti képletük a következő:

- ${}^{M(2)}A_6{}^{M(1)}(B_4C_2){}^{X(3)}D_4{}^{S(1)}Y_{12}{}^{S(2)}Z$, ahol:
 - $A = Cu^+, Ag^+, \nabla (\nabla = vakancia) \text{ és } (Ag_6)^{+4}$
 - \circ B = Cu⁺ és Ag⁺
 - $\circ \quad C = Zn^{2+}, Fe^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Cu^{+} \text{ és } Fe^{3+}$
 - \circ D = Sb³⁺, As³⁺, Bi³⁺ és Te⁴⁺



3. ábra - A tetraedrit-csoport ásványainak elemi cellájában (a) és a háromdimenziós szodalit-szerű vázban (b) előforduló kation- és anionpozíciók. Az X(3)S(1)₃ piramisok beépülése összefügg a szodalit szerkezet összeomlásával (Biagioni, et al., 2020)

3.3.2. Tetraedrit-csoport nevezéktana

Az Me⁺ és Me²⁺ kationok előfordulása az M(1) pozícióban 4:2 atomarányban a töltéskompenzáció okozta kettős betöltöttség miatt lehetséges. Emiatt a B és C pozíciók különböző kombinációit különálló ásványfajoknak kell tekinteni (3. ábra). A tetraedrit csoport öt különböző sorozatra osztható fel az A, B, C, D és Y pozíciók alapján:

- 1. tetraedrit sorozat
- 2. tennantit sorozat
- 3. freibergit sorozat
- 4. hakit sorozat
- 5. giraudit sorozat

Ezen kívül rozsgyesztvenszkajait, arzenofreibergit és goldfieldit csoportokat különíthetünk el. A jelenleg hatályos IMA nevezéktan alapján 11 ásvány sorolható be ebbe a 8 csoportba, azonban számos sorozat esetében új ásványok felvételét javasolták az IMA felé. Az eredeti nevezéktan szerinti ásványokat az új csoportosítás alapján átnevezték (1. táblázat), valamint az annivit ásványt diszkreditálták.

Tetraedrit-csoport					
Tetraedrit se	orozat	Tennanti	t sorozat		
tetraedrit-(Fe)	$Cu_6(Cu_4Fe_2)Sb_4S_{13}$	tennantit-(Fe)	$Cu_6(Cu_4Fe_2)As_4S_{13}$		
tetraedrit-(Zn)	$Cu_6(Cu_4Zn_2)Sb_4S_{13}$	tennantit-(Zn)	$Cu_6(Cu_4Zn_2)As_4S_{13}$		
tetraedrit-(Cd)	$Cu_6(Cu_4Cd_2)Sb_4S_{13}$	tennantit-(Cu)	$Cu_6(Cu_4Cu_2)As_4S_{13}$		
tetraedrit-(Cu)	$Cu_6(Cu_4Cu_2)Sb_4S_{13}$	tennantit-(Hg)	$Cu_6(Cu_4Hg_2)As_4S_{13}$		
tetraedrit-(Hg)	$Cu_6(Cu_4Hg_2)Sb_4S_{13}$	tennantit-(Mn)	$Cu_6(Cu_4Mn_2)As_4S_{13}$		
tetraedrit-(Mn)	$Cu_6(Cu_4Mn_2)Sb_4S_{13}$				
Freibergit s	orozat	Arzenofreib	ergit sorozat		
argentotetraedrit-(Fe)	$Ag_6(Cu_4Fe_2)Sb_4S_{13}$	argentotennantit-(Zn)	$Ag_6(Cu_4Zn_2)As_4S_{13}$		
kenoargentotetraedrit-(Fe)	$Ag_6(Cu_4Fe_2)Sb_4S_{12}\nabla$	argentotennantit-(Fe)	$Ag_6(Cu_4Fe_2)As_4S_{13}$		
argentotetraedrit-(Cd)	$Ag_6(Cu_4Cd_2)Sb_4S_{13}$				
argentotetraedrit-(Hg)	$Ag_6(Cu_4Hg_2)Sb_4S_{13}$				
Hakit sore	ozat	Giraudit sorozat			
hakit-(Hg)	Cu ₆ (Cu ₄ Hg ₂)Sb ₄ Se ₁₃	giraudit-(Zn)	$Cu_6(Cu_4Zn_2)As_4Se_{13}$		
hakit-(Cd)	Cu ₆ (Cu ₄ Cd ₂)Sb ₄ Se ₁₃	giraudit-(Cu)	$Cu_6(Cu_4Cu_2)As_4Se_{13}$		
hakit-(Cu)	$Cu_6(Cu_4Cu_2)Sb_4Se_{13}$	giraudit-(Fe)	Cu ₆ (Cu ₄ Fe ₂)As ₄ Se ₁₃		
hakit-(Fe)	$Cu_6(Cu_4Fe_2)Sb_4Se_{13}$	giraudit-(Hg)	Cu ₆ (Cu ₄ Hg ₂)As ₄ Se ₁₃		
hakit-(Zn)	$Cu_6(Cu_4Zn_2)Sb_4Se_{13}$				
Rozsgyesztvenszkajait sorozat		Goldfieldit sorozat			
rozsgyesztvenszkajait-(Zn) Ag ₆ (Ag ₄ Zn ₂)Sb ₄ S ₁₃		goldfieldit	$(Cu_4\nabla_2)Cu_6Te_4S_{13}$		
rozsgyesztvenszkajait-(Fe)	$Ag_6(Ag_4Fe_2)Sb_4S_{13}$	"stibiogoldfieldit"	$Cu_6Cu_6(Sb_2Te_2)S_{13}$		
rozsgyesztvenszkajait-(Hg) Ag ₆ (Ag ₄ Hg ₂)Sb ₄ S ₁₃		"arzenogoldfieldit"	$Cu_6Cu_6(As_2Te_2)S_{13}$		
Megj.: A dőlt betűs ásványnevek esetében az IMA-CNMNC elfogadása szükséges					

3. táblázat - A tetraedrit-csoport osztályozása és nevezéktana

3.4. Magyarországi szulfosóásványok vizsgálata

A magyarországi antimon és szulfosó ásvány kutatásról már a 2.5.-ös fejezetben szót ejtettem. Az ott leírtakból látható, hogy habár hazai viszonylatban szulfosó ásványok az elmúlt évtizedekben csak kis mértékben voltak vizsgálva, azonban a szakirodalmi adatok alapján így is számos ásványfaj és azok lelőhelyei azonosításra kerültek (4. ábra).



4. ábra - Magyarországi szulfosó előfordulások (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.

A magyarországi szulfosó ásványok előfordulását résztelesen az 1. mellékletben tárgyalom.

4. Alkalmazott vizsgálati módszerek

A kutatásom során a mintáimon végzett előzetes sztereomikroszkópos és reflexiós optikaimikroszkópos 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-ólom-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 jól 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 egyszerre egy spektrométerrel csak 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.

A mérési eredmények nagy számára tekintettel értekezésemben a lelőhelyek és a paragenezisek szempontjából fontos adatokat tüntetem csak fel.

A minták vizsgálatai döntően a Miskolci Egyetemen (ME), részben a pozsonyi Dionýz Štúr Geológiai Intézetben (DSGI) készültek.

Az elvégzett vizsgálatok:

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

4.1. Mintaelőkészítés

Az elvégzett vizsgálatokhoz polírozott felszínű tömbi minták elkészítésére volt szükség. Ehhez a rendelkezésünkre álló mintapéldány egy darabjának műgyantába ágyazása volt szükséges. A gyanta száradása után a minta elvágásra került, majd csiszolópapír segítségév szárazon, végül pedig gyémánt polírozó spray és stift segítségével felpolírozásra került. A tökéletes felület elérése érdekében a legfinomabb polírozás 1/4 µm méretű gyémántszemcse-tartamú pasztával történt.

4.2. Sztereómikroszkópos vizsgálatok

A sztereómikroszkópos vizsgálatok a Miskolci Egyetem Ásvány- és Kőzettani Tanszékén készültek.

A sztereomikroszkóp egy Zeiss Discovery V20 SteREO mikroszkóp, motoros fókusszal 20-szorosos nagyítással, 1X-es nagyítású apokromát lencsével fotózva, blendével szabályozott fényerővel, napfény színhőmérsékletű Zeiss CL9000 LED fényforrásokkal (2 db). A digitális képek AxioCam MRc5-ös Peltier hűtésű kamerával készültek, AxioVision 4.8-as szoftverrel.

4.3. Reflexiós optikai mikroszkópos vizsgálatok

A reflexiós optikai mikroszkópos vizsgálatok a Miskolci Egyetem Ásvány- és Kőzettani Tanszékén készültek.

A reflexiós optikai mikroszkóp egy Zeiss Imager A2m AXIO mikroszkóp, apokromát lencsékkel szerelve, napfény színhőmérsékletű, blendével szabályozott fényerejű HAL100, HBO 50 fényforrásokkal. A képek MRc5-ös Peltier hűtésű kamerával készültek, AxioVision 4.8-as szoftverrel.

4.4. Fókuszált Plazmasugaras Pásztázó Elektronmikroszkópos (PFIB-SEM) vizsgálatok

A PFIB-SEM vizsgálatok a Miskolci Egyetem 3D Laboratóriumában készültek egy ThermoScientific Helios G4PFIB XCe - Xenon Plazma Fókuszált Ion Sugaras Pásztázó Elektronmikroszkóppal. Kémiai vizsgálatokhoz a mikroszkópra szerelt EDAX Team Pegasus (Octane detector) rendszert használtam, 3,2–26 nA mintaáram és 15–20 keV gyorsítófeszültség mellett. A mikroszkóp segítségével a legtöbb minta teljes felszínéről visszaszórt elektron (BSE) panorámaképeket készítettem, ehhez a Thermo Scientific által fejlesztett Fei Maps 3.3 mikroszkópvezérlő és képillesztő szoftvert alkalmaztam, ami sok esetben több ezer mozaikból állította össze a képet. A panorámaképek 10–20 keV gyorsítófeszültség és 3,2–26 nA mintaáram mellett készültek.

4.5. Elektron Mikroszondás (EPMA) vizsgálatok

Az elektron mikroszondás mérések két különböző helyszínen kerültek elvégzésre: A Miskolci Egyetem Ásványtani és Földtani Intézetében, valamint a pozsonyi Dionyz Stur Geológiai Intézetben.

A Miskolci Egyetemen az elektron mikroszondás mérések 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 hullámhossz diszperzív mérések során, a különböző elemek mennyiségi meghatározásához használt analizátor kristályok és sztenderdek listáját a 4. táblázat tartalmazza.

Elem	Anal. krist.	Sztenderd
As La	TAP	GaAs
Ag La	PET	Ag
S Ka	PET	MnS_2
Cu Ka	TAP	Cu_3Se_2
Sb La	PET	Sb_2S_3
Bi Ma	PET	Bi
Fe Ka	LIF	CuFeS ₂
Cd La	PET	CdTe
Pb Ma	PET	PbS
Zn Ka	TAP	Zn
Hg La	LIF	HgS

4. táblázat - A különböző elemek méréséhez alkalmazott analizátor kristályok és sztenderdek (ME)

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 5. táblázat tartalmazza.

Element	Anal. crystal	Standard		
As La	TAP	GaAs		
Ag La	La LPET Ag			
S Ka	LPET	CuFeS ₂		
Cu Ka	LLIF	CuFeS ₂		
Sb La	LLIF	Sb		
Bi La	LLIF	Bi		
Fe Ka	LLIF	CuFeS ₂		
Pb Ma	LPET	PbS		
Zn Ka	LLIF	ZnS		
Hg La	LLIF	HgS		
Mn Ka	LLIF	Mn		

5. táblázat - A különböző elemek méréséhez alkalmazott analizátor kristályok és sztenderdek (Pozsony)

4.6. Raman-spektroszkópos vizsgálatok

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 lézerintezitással zajlottak. A spektrométer fókusztávolsága 800 mm, az optikai rács rácssűrűsége 1800 vonal/mm volt. A kalibrációhoz a Rayleight-vonal lett használva.

4.7. Vizsgált minták

A munkám során 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 dolgozatom szempontjából releváns fázist, így azokat az eredményeket a dolgozatomban nem tárgyalom. Az antimontartalmú fázisokat is tartalmazó mintákon elvégzett vizsgálatokat a 6. táblázat tartalmazza.

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

6. táblázat – Az előkészített minták egyedi azonosítói és a rajtuk elvégzett vizsgálatok listája

A minták jellemzően három 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.

5. Velencei-hegység, Meleg-hegy

A Velencei-hegység a Periadriai-Balaton-vonal (PABL) északi oldalán helyezkedik el, a Pannon-medence középső részén. A PABL a legnagyobb dextrális vetőzóna, ami az ALCAPA (Alpi-Kárpáti-Pannon) megaegység déli határát alkotja. Az ALCAPA megaegység a Keleti-Alpok átalakult proterozoikumi-mezozoikumi egységeiből, a Dunántúli középhegység (DTK) paleozoikumi alacsony fokú metamorf és mezozoós karbonát szekvenciáiból, a Bükk-hegységből, valamint a Belső-Nyugati-Kárpátok kristályos vonulataiból tevődik össze (5. ábra-6. ábra). Paleontológiai és szekvencia sztratigráfiai bizonyítékok alapján a DTK eredetileg egy átmeneti helyzetben helyezkedett el a Déli- és Keleti-Alpok között. A késő paleogén - kora neogén idején ez a Velencei-hegységgel együtt elmozdult az Alpi kollíziós zónából (Balla, 1985; Kázmér & Kovács, 1985; Csontos & Vörös, 2004; Benkó, et al., 2012; Fehér, 2018; Benkó, et al., 2014a; Benkó, et al., 2014b).



5. ábra – A Velencei hegység földtani felépítése [I – nyugat-velencei terület, II – kelet-velencei terület, A = Székesfehérvári egység, B = nyugati-velencei egység, C = keleti-velencei egység, D = Nadap-pázmándi hegysor, 1. Nadapi Andezit Formáció Pázmándi Metaszomatit Tagozat, 2. Velencei Gránit Formáció, 3. Lovasi Agyagpala Formáció, 4. aplit és gránit porfír dájkok, 5. normál vető, 6. oldaleltolódás] Horváth et al. (2004) és Benkó et al. (2014b)nyomán



6. ábra - A Velencei-hegység és északi előterének földtani térképe (Gyalog, 2005a, b alapján). Jelmagyarázat: 1 = mesterséges feltöltés; 2–17 = Pleisztocén és Holocén formációk; 18 = felső pannóniai Tihanyi Formáció; 19–21 = pannóniai üledékek; 22 = középső-felső eocén Nadapi Andezit Formáció Pázmándi Metaszomatit Tagozata; 23 = középső-felső eocén Nadapi Andezit Formáció Sorompóvölgyi Andezit Tagozata; 24 = felső kréta Budakeszi Pikrit Formáció; 25 = kréta kvarctelér; 26 = alsó perm Velencei Gránit Formáció; 27 = alsó perm Velencei Gránit Formáció Pákozdi Gránitporfír Tagozata; 28 = alsó perm Velencei Gránit Formáció Kisfaludi Mikrogránit Tagozata; 29 = szilurdevon Bencehegyi Mikrogabbró Formáció; 30 = ordovícium-devon Lovasi Agyagpala Formáció; Szfv.-i blokk = Székesfehérvári blokk.

A teljes Velencei-hegységet 274–290 Ma Variszkuszi poszt-kollíziós A-típusú monzogránit építi fel. Ez a gránit a kora paleozoós metaszediment kőzetekbe nyomult be (Buda, et al., 2004; Uher & Broska, 1994). Geokémiai és geokronológiai szempontból a gránit megfeleltethető más A-típusú gránitoknak a PABL mentén, amelyek a variszkuszi orogén után képződtek. Ilyen például a Bolzanoi Granodiorit az olaszországi Déli Alpokból.

Vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a gránit ~2 kbar nyomáson és 550–690°C hőmérséklet tartományban képződött (Buda, 1993).

A Triászban a gránit regionális, nagyfokú fluidáramlásnak volt kitéve. Ennek következtében széles sávokban illit-kaolinit-szmektitesedés történt, ami valószínűleg a gránitban megfigyelhető kvarc-fluorit-galenit-szfalerit-kalcit erek kialakulásában is szerepet játszott. Előbbi elváltozás egy 250–150°C hőmérsékletű, hűlő fluidáramlást valószínűsít. A zebra-kokárda ércek, valamint a breccsás szövet többször felnyíló érhálózatra utal, amit számos alkalommal jártak át a különböző fluidumok. A területről gyűjtött mintákon elvégzett fluidum vizsgálatok alapján az ilyen típusú elváltozás és ércesedés részben alacsony sótartalmú (0–0,65 NaCl equiv. wt%), részben magas sótartalmú (7,9–22,5 CaCl₂ equiv. wt%) vizekhez kötődik (Molnár, 2004; Benkó, et al., 2008). Az egyes erek minimum kialakulási hőmérséklete 70 és 180°C, valamint 190 és 245°C közé tehető. A fluidumösszetétel nagymértékű változása az alacsony sótartalmú és a magas sótartalmú sóoldatok keveredése miatt történt (Benkó, et al., 2010).

5.1. A meleg-hegyi antimon ásványok paragenezisének vizsgálata

A velencei-hegységi Meleg-hegyről összesen 5 db minta részletes elektronmikroszkópos és elektronmikroszondás vizsgálata készült el, amelyekben összesen 13 szemcse található. Ezek a hegy déli oldalán ismert antimonit-indikáció erősen kovásodott és összetöredezett zónájának különböző pontjaiból származnak.

A vizsgálandó anyagok kiválasztása során fontos szempont volt, hogy a gyűjteményi cédulák alapján potenciálisan antimontartalmú ásványpéldányok kerüljenek előkészítésre. Ennek oka az volt, hogy bár a legtöbb magyarországi ásvány- és kőzettárban és egyéb gyűjteményekben számos meleg-hegyi gyűjtés anyaga fellelhető, ezek legtöbbje a terület paragenezisének általános bemutatására szolgálnak, azonban nem kifejezetten az Sb-dúsulás ásványtársulását reprezentálják.

A vizsgált minták azonosítói:

- Mh1
- Mh2
- Mh3
- Meleg-hegy 4
- Meleg-hegy okkerek

5.1.1. Analitikai pásztázó elektronmikroszkópos (SEM-EDX) és elektron mikroszondás (EPMA) vizsgálatok eredményei

Jelen fejezetben a különböző mintákon végzett SEM-EDX és EPMA vizsgálatok eredményeit kívánom bemutatni. A munka során, a potenciálisan antimontartalmú ásványok elkülönítése először sztereómikroszkóp, majd reflexiós optikai mikroszkóp segítségével történt meg, így az elektronmikroszkóp előtt töltött idő minimalizálható volt, azonban ezeket a képeket a helyszűke miatt jelen munkában nem közlöm.

A mintákat egymástól elkülönítve vizsgálom a könnyebb áttekinthetőség okán.

5.1.1.1. Mh1

Ebben a mintában összesen 2 szemcse található (Mh1_1 és Mh1_2). A bennük található ásványok morfológiai és kémiai szempontból is jól elkülöníthetők egymástól (8. ábra-7. ábra).

Az Mh1_1-es számú szemcse alapanyaga SiO₂ (kvarc), amelyben elvétve FeS₂, Feoxid/oxi-hidroxid, Ag₂S, valamint különböző Sb-oxidok találhatók.



7. ábra - Az Mh1_1-es minta áttekintő visszaszórt elektronképe Szürke alapanyag: kvarc; Zöld négyzet: Antimon ásványok; Piros négyzet: Fe ásványok



8. ábra - Visszaszórt elektron kép a konglomerátum-szerű, lemezes PbFeAsCu(Sb)-oxid fázisról (fehér szemcsék) szegélyükön FeS₂ fázissal (világos szürke) kvarc mátrixban (sötét szürke)

Az SiO₂ alapanyag a mintaelőkészítés sajátosságai miatt a legtöbb esetben kristálymorfológiát nem mutat, azonban az egyes üregekben fenn-nőtt módon látható kristályok alapján kvarcként azonosítható.

Tiszta FeS₂ összetételű ásvány (pirit vagy markazit) csak elvétve található a mintában, legtöbb esetben jól azonosíthatóan elbomlott és vas-oxid bekérgezés látható a külsején.

Az antimon a legtöbb esetben csak helyettesítésként található meg az ásványokban. Jellemzően 10–100 μm-es aggregátumszerű csomókba tömörülve változó kémiai összetételű PbFeAsCu(Sb)-oxid lemezes morfológiájú fázisok azonosíthatók (9 ábra). A visszaszórt elektronképen jól látható, hogy az egyes lemezek vastagsága csupán 1–2 μm, és ezen belül is látható kémiai változás. Mivel az alkalmazott vizsgálati módszer nem alkalmas ilyen méretű fázisok kémiai elkülönítésére, emiatt pontos kémiai összetétel meghatározása nem volt lehetséges.

A változó összetételű PbFeAsCu(Sb)-oxid fázisok másik előfordulási típusa a növekedési zónás kristályok (9. ábra). Szakáll et al. (2016) ebben a környezetben segnititbeudantit ásványokat említ, amelyek hasonló, táblás morfológiája és az elemösszetétel alapján ezek a fázisok is ebbe a csoportba tartozhatnak. A szemcsék mérete a korábbiakhoz



9. ábra - PbFeAsCu(Sb)O összetételű zónás ásvány Piros nyilak: PbFeSbAsAgO; Sárga nyilak: Ag₂S

hasonlóan 10–100 μm közötti, azonban az egyedi zónák ebben az esetben sem haladják meg az 1-2 μm-es méretet. A sötétebb zónákban ugyanilyen összetételű, de megnövekedett arzéntartalmú fázis található. Jellemzően a szemcsék közepén található egy mállott PbFeSbAsAg-oxidos fázis (9. ábra, piros nyilak), a peremi zónákban pedig ugyancsak mállásnak indult Ag₂S (akantit) található (9. ábra, sárga nyilak).

Az Mh1_2-es számú szemcse alapanyaga ugyancsak SiO₂ (kvarc), azonban itt a fázisok jellemzően nagyobb aggregátumokat, gömbös-vesés szerkezetet vagy tűs-szálas halmazokat alkotnak (10. ábra). Vas-oxid ásványok nem találhatóak a mintában, azonban nagyobb mennyiségben van Ag₂S, különböző Sb-oxidok, valamint helyenként elektrum (AuAg ötvözet).



10. ábra - Az Mh1_2-es szemcse áttekintő visszaszórt elektronképe

Antimontartalmú fázisokként PbSb-oxidok (oxiplumboroméit, rosiait), valamint PbAgSb(Fe)-oxidok, változó kémiai összetételű ásványok kerültek azonosításra. Ezek különböző 50–150 µm nagyságú aggregátumokat alkotnak, ahol az egyes szemcsék mérete 1–5 µm közé tehető. Sb₂O₃ (sztibikonit, sénarmontit) és Au_{0,6–0,8}Ag_{0,2–0,4} összetételű ötvözetek jellemzően a mállott területek meghatározó ásványai.
5.1.1.2. Mh2

Az Mh2-es minta három különböző szemcsét tartalmazott (Mh2_1, Mh2_2, Mh2_3). Ezek ásványtanilag ugyancsak lényegesen eltérnek egymástól.

Az Mh2_1-es szemcse nem tartalmazott antimontartalmú fázisokat, ezeket az adatokat dolgozatom nem tartalmazza.

Az Mh2_2-es szemcse SiO₂ (kova) alapanyagában szabálytalan formájú FeS₂ (pirit vagy markazit) és Zn_{0,81–0,92}Cd_{0,08–0,19}S (szfalerit) fázisok találhatók alárendelt mennyiségben, emellett pedig nagy mennyiségben, az alapanyagban elszórtan szálas-tűs megjelenésű Sb₂S₃ kémiai összetételű ásvány (antimonit) észlelhető. Az egyes szálak átmérője ~500 nm és 2 µm közé esik azonban sok esetben 15–20 µm vastag "kévéket" alkotnak. Hosszuk jellemzően 5–50 µm (11. ábra).



11. ábra - Az Mh2_2-es szemcse jellemző szöveti képe (visszaszórt elektronkép (BSE)). Piros nyilak: FeS₂, Sárga nyilak: ZnS; Zöld nyilak: Sb₂S₃

A minta bizonyos részén 50–100 μm hosszú és 50–60 μm széles, zónás kristályok találhatóak. Az egyes zónák kémiai összetétele kristályonként változik.

A 12. ábra nagy, idiomorf szemcséjének középső, piros színnel jelölt része a kémiai vizsgálatok alapján PbSO₄ (anglesit), a középső, sárga nyíllal jelölt zónát sztöchiometrikus

 Sb_2S_3 (antimonit) alkotja, míg a külső, zöld nyíllal jelölt zónát $Sb_{1,7-1,9}Bi_{0,1-0,3}S_3$ (bizmuttartalmú antimonit) alkotja.



12. ábra - Három különböző kémiai összetételű zónából álló szemcse BSE képe az Mh2_2-es mintában.

A 13. ábra ugyancsak idiomorf szemcsében összesen 4 különböző kémiai zónát különíthetünk el. Az ábrán piros nyíllal jelölt legbelső rész Cu₆(Cu_{3,75-3,81}Ag_{0,19-0,25}Cu_{1,19-}



13. ábra - Négy különböző kémiai összetételű zónából álló szemcse BSE képe az Mh2_2-es mintában.

{1,66}Zn{0,05–0,17})Sb_{3,45–3,73}As_{0,05–0,29}S₁₃ kémiai összetételű fázis (tetraedrit-Cu). A kékkel jelölt zóna sztöchiometrikus Sb₂S₃ összetételű (antimonit), a sárgával jelölt zóna Sb_{1,9-2}Bi_{0-0,1}S₃ kémiai összetételű, míg a zöld nyíllal jelölt rész Sb_{1,6–1,8}Bi_{0,2-0,4}S₃ kémiai összetételű fázis.

Az Mh2_3-as szemcse ugyancsak SiO₂ (kova) és CaCO₃ (kalcium-karbonát) alapanyaggal is rendelkezik, azonban utóbbi csak alárendelt mennyiségben van jelent a mintában, más ásványokat nem foglal magába.

A minta nagy részén a kvarc alapanyagban itt is 500 nm–2 μm x 5–50 μm nagyságú tűs-szálas ásványok találhatók, amelyek "kéveszerű" halmazokat alkotnak és kémiai összetételük szempontjából sztöchiometrikus Sb₂S₃ (antimonit).

Emellett hasonló megjelenésű AgPbSbS fázisok is azonosíthatók a minta egy pontján. Ezek megjelenése az egyedi szemcsék szélén szálas-tűs, azonban nem kéve alakú halmazokat, hanem 5–50 µm nagyságú tömött kristályokat alkotnak, amelyek sok esetben lángnyelv-szerű formában végződnek (14. ábra). A kristályokon belül a kémiai összetétel változó, azonban nem zónás. Az egyes fázisok kémiai vizsgálata, valamint a 3.2-es fejezetben leírt számolás alapján két típust sikerült elkülöníteni egymástól:



 14. ábra - AgPbSbS fázisokról készült BSE felvétel. Sárga nyilak: 1. fázis; Piros nyilak: 2. fázis

- 1. $Ag_{1,01-1,12}Cu_{0-0,07}Pb_{0,74-0,86}Zn_{0-0,01}Hg_{0-0,01}Fe_{0-0,01}Sb_{2,26-2,68}Bi_{0,11-0,35}As_{0,11-0,46}S_{6}$ (L% = 102,65-114,82; N = 3,99-4,41; and orit VI)
- 2. $Ag_{16,68-17,71}Cu_{0-1,04}Pb_{10,28-10,55}Zn_{0-0,15}Hg_{0-0,15}Fe_{0-0,07}Sb_{39,41-40,22}Bi_{5,26-5,74}As_{5,734-6,13}S_{96}$ (L% = 119,52–123,48; N = 3,56–3,85; roscsinit)

Ugyancsak azonosításra került egy másik ezüst-antimon-arzén szulfosó fázis is, amely 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}S₁₆ (firdauszíit) összetétellel és egy körülbelül 200 x 300 µm-es xenomorf kristály formájában található meg a mintában (15. ábra).



15. ábra - ~200 x 300 μm nagyságú firdauszíit (Ag-Sb-As szulfosó)

5.1.1.3. Mh3

Az Mh3 mintában összesen 5 szemcse található, amelyekből mindössze 2 darabban találhatók antimontartalmú ásványok (Mh3_1 és Mh3_4).

Az Mh3_1-es szemcse alapanyaga kvarc, amelyben hintetten jellemzően 2 fázis azonosítható. 0,5–10 μm-es nagyságú, bontott Ag₂S (akantit), valamint jellemzően az előbbi fázist körül ölelő FeCuAsAgSbPb-oxid. Utóbbi ásvány általában xenomorf vagy az Ag₂S, utáni álalakot vesz fel (16. ábra).

A FeCuAsAgSbPb-oxid esetében pontos kémiai összetétel meghatározására nem volt lehetőség az egyedi kristályok mérete, valamint a bennük található Ag₂S és a körülöttük

található SiO₂ (kvarc) miatt. Mivel a 3 fázisból 2 oxid, valamint 2 ezüsttartalmú, így a képletszámolás során nem határozható meg egzakt módon a kémiai összetétel.



16. ábra - Az Mh3_1-es szemcse BSE képe. Piros nyilak: Ag₂S; Sárga nyilak: FeCuAsAgSbPb-oxid



17. ábra - Az Mh3_4-es mintáról készült BSE felvétel. Piros nyilak: Sb₂S₃; sárga nyilak: Sb₂O₃

Az Mh3_4-es minta mátrixa SiO₂ (kvarc). Az alapanyagban 50–500 μm nagyságú Sb₂S₃ összetételű ásvány (antimonit) található, amelyek külső felét, vagy a benne lévő repedéseket több esetben Sb₂O₃ (sztibikonit, sénarmontit) tölti ki (17. ábra).

Az alapanyagban elszórtan több helyen található 5–10 µm nagyságú, sajátalakú 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})S₇₂ (bizmuttartalmú jasrouxit) összetételű fázis. Ezek közvetlen szomszédságában Ag₂S (akantit), Sb₂O₃ (sztibikonit, sénarmontit), valamint 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})S₇₂ (jasrouxit) összetételű fázis. Ezen szulfosók azonosítása ugyancsak a 3.2-es fejezetben leírt számolás alapján történt meg. A két AgPbSbAs szulfosó között a megnövekedett réztartalom, valamint a lecsökkent bizmuttartalom a különbség, ami a



18. ábra - AgPbSbAs szulfosókról készült BSE felvétel
 Piros nyilak: Bi-tartalmú AgPbSbAsS fázis; Sárga nyilak: AgPbSbAsS
 fázis; Zöld nyilak: Ag₂S; Kék nyilak: Sb₂O₃

visszaszórt elektronképen látható szürkeárnyalat különbségben is megmutatkozik (18. ábra).

5.1.1.4. Meleg-hegy 4

A Meleg-hegy 4 mintában összesen egy szemcse található. Ennek alapanyaga SiO₂ és CaCO₃, amiből utóbbi alárendelt mennyiségben van jelen. Másodlagos elegyrészként szintén FeS₂ és $Zn_{0,9-1}Cd_{0-0,1}S$ található. Antimontartalmú fázisok szempontjából Sb₂S₃, (antimonit) valamint különböző antimon-szulfosók találhatók a mintában.

Utóbbiak jellemzően együttesen fordulnak elő szételegyedésként 50–300 µm-es kristályokban (19. ábra). Átlagos kémiai összetételük szempontjából a következők:

- 1. Pb_{8,60-9,26}Bi_{0,61-0,73}As_{3,54-3,83}Sb_{18,13-19,25}S₄₂ (zinkenit)
- 2. Ag_{0,18-0,28}Pb_{4,74-4,96}As_{0,52-0,87}Sb_{7,3-7,93}S₁₇ (plagionit)
- 3. $Ag_{0,01-0,02}Pb_{1,95-2,02}As_{0,52-0,64}Sb_{1,16-1,32}S_5$ (veenit)
- 4. $Ag_{0,85-0,99}Pb_{15,60-16,41}As_{3,61-4,01}Sb_{14,65-15,86}S_{49}$ (sorbyit)

A 19. ábra látható, hogy az 1-es fázis foglalja magába a többi szulfosót, amelyek csak kisebb mennyiségben találhatók meg. Ez a jelenség a mintában található többi ilyen összetételű fázisnál is megfigyelhető volt.



19. ábra A: BSE felvétel egy szételegyedő antimon szulfosó szemcséről; B: A BSE felvételen elkülönített fázisok (zöld: 1.; kék: 2.; piros: 3.; sárga: 4.)

5.1.1.5. Meleg-hegy okkerek

Ebben a mintában 2 szemcse található, azonban mivel azok egy kézipéldányról származnak és ásványtani összetételük is megegyező egy fejezetben kezelem őket.

A szemcsék SiO₂ (kvarc) alapanyagában változó összetételű víztartalmú SbPbAgoxid antimonit utáni álalakok láthatók. Az elemösszetétel és a megjelenés alapján ezek minden bizonnyal roméit-csoportba tartozó fázisok, az oxiplumboroméit dominanciával. Az Ag-helyettesítés a stetefeldtit ("argentoroméit") irányába mutat. A fázisok folyamatos kémiai zónásságot mutatnak az egyes kristályokon belül. Méretük tekintetében két csoportra oszthatók: nagyobb, 100–1000 µm-es és kisebb, 10–50 µm-es szemcsék fordulnak elő, azonban utóbbiak alárendelt mennyiségben vannak jelen. A mintában található 10–50 μmes fázisok nagy részét Sb₂O₃ összetételű ásványok alkotják (20. ábra).

A legtöbb szemcse összetétele inhomogén. A nagyobb, SbPbAg-oxidok belsejében 3–4 Ag₂S μm-es (akantit), FeSb₂O₄ (schafarzikit), FeSbO₄ (tripuhyit), valamint Ag_{2,80–} _{3,11}Sb_{0,95–1,03}Fe_{0,01–0,06}S₃ (pirargirit/pirosztilpnit) zárványok, peremi területeken pedig 1– 3 μm nagyságú Au_{0,5–0,7}Ag_{0,3–0,5} összetételű ötvözet vagy Au (termésarany) található.



20. ábra - A Meleg-hegy okkerek minta visszaszórt elektronképe

5.1.2. Raman-spektroszkópos vizsgálatok eredményei

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 5.1.1.2. fejezetben jellemzett Mh2_3-as szemcsében található 5–50 µm-es nagyságrendű, a kémiai összetétel alapján andorit VI-ként, roscsinitként és firdauszíitként 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 firdauszíit esetében nem. Habár emiatt a fajszíntű azonosításra utóbbiaknál csupán a raman-spektroszkópos mérések nyomán nem kerülhetett sor, az eltérő kémiai összetétellel jellemzett területekről mért spektrumok lefutása az elektronmikroszondás vizsgálatok nyomán különböző fajokként azonosított kristályoknak megfelelően változott (21., 22. ábrák). A firdauszíitként 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.



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



22. ábra - A mintában firdauszíitként azonosított ásvány raman-spektruma

5.2 Diszkusszió

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

Antimontartalmú ásványok tekintetében a következő fázisok lettek azonosítva a területről (7. táblázat):

Ásványnév	Képlet
antimonit	Sb ₂ S ₃
bizmuttartalmú antimonit	Sb _{1,6-1,9} Bi _{0,1-0,4} S ₃
tetraedrit-Cu	$Cu_6(Cu_{3,75-3,81}Ag_{0,19-0,25}Cu_{1,19-1,66}Zn_{0,05-0,17})Sb_{3,45-3,73}As_{0,05-0,29}S_{13}$
jasrouxit	$Cu_{0,96-1,08}Ag_{14,56-14,63}Pb_{4,06-4,11}(Sb_{24,64-27,76}As_{15,25-15,34})S_{72}$
bizmuttartalmú jasrouxit	$Cu_{0,69-0,80}Ag_{14,51-14,61}Pb_{4,08-4,12}(Sb_{24,65-24,85}Bi_{0,15-0,18}As_{15,05-15,43})S_{72}$
firdauszíit	$Cu_{0,02-0,03}Ag_{7,73-7,89}Pb_{0,14-0,22}Sb_{4,94-5,20}Bi_{0,16-0,19}As_{2,35-2,51}S_{16}$
andorit VI	$Ag_{0,98-1,17}Cu_{0-0,07}Pb_{0,64-0,87}Zn_{0-0,03}Fe_{0-0,01}Hg_{0-0,01}Sb_{2,17-2,71}Bi_{0,11-0,37}As_{0,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{6,17-0,47}S_{7,17-0,47}S_{7,17-0,47}S_{7,17-0,47}S_{7,17-0,47}S_{7,1$
roscsinit	$Ag_{16,57-17,79}Cu_{0-1,03}Pb_{10,21-10,52}Hg_{0-0,15}Zn_{0-0,15}Fe_{0-0,07}Sb_{39,34-40,26}As_{5,68-6,11}Bi_{5,24-5,73}S_{96}$
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/sénarmontit	Sb_2O_3
schafarzikit	FeSb ₂ O ₄
tripuhyit	FeSbO ₄
	PbSb-oxid/arzenát
oxiplumboromeit/	PbFeAsCu(Sb)-oxid
segnitit/	PbFeSbAsAg-oxid
beudantit	FeCuAsAgSbPb-oxid
	SbPbAg-oxid

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

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 "Meleghegy okkerek" mintában található antimonit utáni álalakok.

Szulfid és szulfosó ásványok tekintetében a terület óriási változatosságot mutat. A mérések során azonosított szulfid és szulfosó fázisok a különböző töltésű kationpozíciók betöltöttségét (Me⁺ (Ag+Cu), Me²⁺ (Pb+Zn+Fe+Hg) és Me³⁺ (Sb+Bi+As)) a 23. ábraán látható háromszögdiagram mutatja. Ez alapján könnyen csoportosíthatók az ásványok.



23. ábra – A meleg-hegyi mintákban azonosított szulfosó ásványok (Ag₂S + Cu₂S)–(Sb₂S₃ + Bi₂S₃ + As₂S₃)–(PbS + HgS + FeS + ZnS) háromszög diagramja, amely az azonosított fázisok kémiai különbözőségét mutatja be.

Az itt felsorolt ásványok pontos kémiai összetételeit az <u>2. melléklet</u> táblázatai tartalmazzák.

5.2.1. Új szulfosó ásványok Meleg-hegy területéről

A Velencei-hegység területén számos kutató vizsgált és mutatott ki szulfosó ásványokat. Ezek összefoglalása a 3.5.6.-os alfejezetben található.

A korábbi munkákkal összevetve a dolgozatomban található eredményeket a következő, a területről korábban ki nem mutatott ásványokat sikerült azonosítani:

- tetraedrit-Cu
- jasrouxit és Bi-tartalmú jasrouxit
- firdauszíit
- andorit VI
- roscsinit
- pirargirit/pirosztilpnit

Ezek közül Magyarországon elsőként került meghatározásra az **andorit VI**, **roscsinit, firdauszíit**, és a **jasrouxit**. Habár tetraedrit ásvány korábban is azonosításra került a területről, a Biagioni et al. (2020) munkája nyomán, a 3.3.2.-es alfejezetben bemutatott csoportosítás szerint korábban nem történt meg az ásványok pontos besorolása, így az általam kimutatott tetraedrit-Cu ásvány első magyarországi leírása is jelen munkához köthető.

5.2.2. Az andoritsor ásványai

A Kárpátok területéről számos szerző vizsgált és azonosított az andoritsorba tartozó ásványokat (Pršek, et al., 2009; Pažout, 2017; Makovicky, et al., 2018). Ezek közül a legszéleskörűbb Pažout (2017) munkája, aki mintegy 38 andorit ásvány vizsgálatával alakított ki egy csoportosítási rendszert. A szerző a munkája során ugyancsak az andorit homológ értékek és helyettesítési százalékok alapján választotta szét az ásványokat, így andorit IV és ramdohrit fázisokat azonosított, habár az általa bemutatott eredmények andorit VI és fizélyit csoportba is tartoztak.

Az általam, történt mérések tömegszázalékos adatait a 1. melléklet tartalmazza. Az így meghatározott értékek irodalmi adatokkal való összevetése a 24. ábra látható.





2 (Pb,Hg,Fe,Zn,Cd)²⁺) függvényében mutatja a mérés során meghatározott eredményeket összevetve az irodalmi adatokkal.

Kék körök: az andorit-csoport ásványainak csoportosítása Pažout (2017) alapján: AndVI: andorit VI, And IV: andorit VI, Ram: ramdohrit, Fiz: Fizélyit; Zöld kör: roscsinit ásvány csoportja jelen munka és Makoviczky et al. (2018) alapján; Lila kör: andorit VI csoportja jelen munka és Pršek et al. (2009) alapján; N = andorit homológ érték

Az eredményeim alapján megállapítható, hogy a meleg-hegyi andorit ásványok, valamint (Pršek, et al., 2009; Makovicky, et al., 2018) eredményei ugyancsak beilleszthetők a Pažout (2017) által meghatározott rendszerezésbe, azonban a kémiai karakterisztikájuk szempontjából nem a megfelelő csoportokba illeszthetők be.

A meleg-hegyi minták és Makoviczky et al. (2018) esetében a roscsinit ásvány egy új csoportot alkot (24. ábra, zöld kör), amely az andorit homológ érték (N < 4) szempontjából is megfelelő csoportot alkot. A meleg-hegyi és Pršek et al. (2009) andorit VI elemzései átfedésben vannak az andorit IV, ramdohrit és fizélyit csoportokkal (24. ábra, lila kör), ennek oka, hogy az eredeti munkában vizsgált ásványokban sem arzén-bizmut helyettesítés nem volt az Me³⁺ töltésű kationok pozícióban, sem Hg-Fe-Cd-Zn helyettesítés nem volt az Me²⁺ kationok esetén.

A mintán végzett Raman-spektroszkópos mérések eredményeként kijelenthető, hogy a technika alkalmas lehet az andoritsor ásványainak elkülönítéséhez, azonban a jelenleg elérhető adatbázisok hiányosak. Ennek bővítése a későbbiek során nagyban felgyorsíthatná az akár mindössze 1–2 mikrométeres nagyságú fázisok azonosítását is.

5.2.3. A meleg-hegyi ércesedés genetikai szempontú összehasonlítása

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.

A telep ásványtani szempontból legközelebbi rokona a körmöcbányai ércesedés, azonban az a terület Miocén vulkanizmus eredménye (Kraus, et al., 1999). Erről a területről leírásra kerültek az andorit csoport ásványai (andorit IV, andorit VI, Ag-domináns fizélyit), egyéb Pb-Sb szulfosók (freieslebenit, scaiinit, robinsonit, plagionit), Au-Ag ötvözetek, uytenbogaardit, miargirit, pirargirit-proustit, polibázit, valamint a tetraedrit csoport ásványai, galenit, szfalerit. Ezek mellett természetesen azonosítottak egyéb meddő ásványokat is (kvarc, kalcit, pirit/markazit) (Maťo & Háber, 1990; Koděra, et al., 2007; Števko, et al., 2018).

A körmöcbányai terület granodiorit-diorit és andezit benyomuláshoz köthető alacsony szulfidizációs fokú (LS), epitermás érces képződmény. Ehhez kapcsolódóan több átalakulási zóna is található a területen (propilitesedés, illit-szmektit agyagásványosodás). Az érctestek a kőzetek repedéseiben található érkitöltésként vannak jelen (Kraus, et al., 1994; Kraus, et al., 1999).

Az ásványtársulás és a geológiai folyamatok alapján egyértelmű hasonlóságot mutat a két telep, azonban kialakulásuk ideje miatt genetikai rokonságban nem állnak egymással.

Dill (2010) teleptani csoportosítása alapján (<u>2.1.-es fejezet</u>) 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 szerint ebbe a csoportba tartoznak azok a késő kainozoós HS porfíros és epitermás réz-arany telepek, valamint szulfid-ércesedések, amelyek a törészónák mentén található magmabenyomulás során jöttek létre. Példakánt 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 antimonszulfidok és szulfosók. Dill 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 érctestek kialakulása során a kiinduló lemeztöredékek kiinduló pontja a Középső- Déli-Alpok lehettek és a Periadriai-Balaton Vonal, valamint a Darnó-zóna mentén tolódtak a jelenlegi pozíciójukba. A munkám során azonosított paragenezisek 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 elemdúsulások alapján ez a kapcsolat nem egyértelműsíthető. Míg a Meleg-hegy ásványaiban jól követhető bizmuttartalom látható (Bi-zónás antimonit, bizmuttartalmú andorit VI-roscsinit, jasrouxit és firdauszíit), 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 és Paleogén).

A vizsgált területek közül ásványtársulásban 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).

6. Szabadbattyán

Geológiai szempontból vizsgálva a Szabadbattyán mellett található Szár-hegy a Dunántúli középhegység (DTK) velencei-hegységi tagjának délnyugati folytatása, kialakulása során ugyanazok a regionális geológiai folyamatok játszottak közre, mint a velencei-hegységi Meleg-hegy esetében.

A terület nagy részén a devon korú Polgárdi Mészkő Formáció található (25. ábra), az érctestet kialakító hidrotermás folyamatokért pedig a Velencei Gránit Formáció, valamint a Sorompóvölgyi Andezit Tagozat felelős.



25. ábra – Szabadbattyán és környékének geológiai térképe

Mivel a DTK egyetlen, jelentős színesfém előfordulásokat tartalmazó tagja a Velencei-hegység, ezért mindenképpen érdemes foglalkozni a szabadbattyáni-polgárdi

paleozoós képződményben található érctesttel. Jantsky (1957) alapján számos bányát nyitottak a Velencei-hegység környezetében, azonban ezek mára mind bezártak. A szabadbattyáni területen 1954-ig folyt bányászat, ahol galenites, szfalerites, kalkopirites indikációt fedeztek fel a Szár-hegy északkeleti végén a devon karsztos kristályos mészkő (Polgárdi Mészkő Formáció) és a felső-miocén homokkő-agyagpala-mészkő (Szabadbattyáni Mészkő Formáció) találkozásánál (Hargitainé Molnár, 2019; Ság & Hahn, 1987; Kiss, 1954b).

A területen devon korú mészkőben epigén ólom-cink ércesedés található, amelynek fő érchordozó ásványai az indikáció megtalálásakor felfedezett ásványegyüttesen kívül a bournonit, termésezüst és a tetraedrit. Kísérő meddőként főként kvarc és kalcit található. (Kiss, 2003). A terület pontos, mindenre kiterjedő ásványtani leírását Szakáll (2003) végezte el, amely során 99 különböző ásványt írt le. Ennek összefoglalása az 8. táblázatban olvasható.

Benkó et al. (2014a), a hidrotermás folyamatok során kivált ólomtartalmú ásványokon végzett ólom izotóp mérések alapján arra következtetett, hogy a velenceihegységi érctest genetikai kapcsolatban áll a Déli- és Keleti-Alpok epigén, úgynevezett Alpitípusú ólom-cink-fluoritos telepeivel, amelyek karbonátos kőzetekben réteghez kötötten vagy rétegek mentén jelennek meg. Megállapításai során azt javasolja, hogy a periadriai-Balaton-vonal mentén található érctesteket – amelynek része a Velencei-hegység és Szabadbattyán is – tekintsék a Neothethys triász időszaki riftesedéshez köthető regionális fluidáramlási rendszer képződményeinek, habár a képződés mélysége és a befogadó kőzetek részben eltérnek az általuk vizsgált területétől.

Az úgynevezett palinspasztikus rekonstrukció alapján a Pannon-medence közepén elhelyezkedő telepek eredetileg a Keleti- és Déli Alpok által körülvett területen nyúltak el, majd a kora paleogén során az Európai- és az Afrikai-kőzetlemez ütközése miatt ÉK-felé vándoroltak (Csontos, 1995; Dulai, 1990; Ebner, et al., 1998; Haas, et al., 1995; Vörös, 1993).

6.1. A szabadbattyáni ércesedés

A kristályos mészkőben található bournonit termésezüst, tetraedrit ásványtársulásokkal együtt a területen összesen 9 különböző ásványparagenezist ismerünk:

1. A területen leginkább elterjedt Polgárdi Mészkő Formáció, amely a variszkuszi orogenezishez kapcsolódó regionális metamorf folyamatok útján teljesen

átkristályosodott. A saját alakú, félig sajátalakú kalcitra jellemző a hidrotermás kvarcosodás, másodlagos kalciterek, valamint részben a dolomitosodás. Esetenként pirit, valamint annak mállásából származó pirit utáni goethit álalakok figyelhetők meg.

- A területen szerkezetileg deformált triász andezit benyomulások figyelhetők meg a devon kristályos mészkőben, melyek szélessége 1–6 m és jellemzően utólagos hidrotermás hatásra erősen átalakultak.
- Az andezittelérek egy része propilites átalakulást mutat, amely során albit, epidot, glaukonit, klorit, rutil, aktinolit, tremolit, nontronit, biotit és különböző karbonát ásványokból álló paragenezis alakult ki.
- Az andezittelérek kristályos mészkőbe történő benyomulása során szkarnos képződmények jöttek létre: klinopiroxének által dominált endoszkarn és jelentős wollastonit tartalmú exoszkarn.
- 5. A devon kristályos mészkövet helyenként Fe-Mn metaszomatózis érintette. Ennek hatására egyes sötétbarna-sötétszürke területeken vas és mangán dúsulás figyelhető meg, azonban ez teleptani szempontból nem jelentős (1–3 wt% Mn; 5–10 wt% Fe). Ásványtani szempontból piroluzit, birnessit, hematit és goethit alkotja a paragenezist.
- 6. A kristályos mészkőbe helyenként az andezithez hasonlóan riolit telérek benyomulása is megfigyelhető. Ennek léptéke az andezithez képest elhanyagolható, legfőbb ásványai a különböző apatitok, csillámok, cirkon, földpátok, kvarc és magnetit.
- 7-8. A Szár-hegy északkeleti végében a Polgárdi Mészkő Formáció határán jelentős galenites ércesedést található, amely az andezites magmatizmus során létrejött kvarcerekhez kapcsolódik. Ezt az ércesedést két részre osztjuk. Az elsődleges telep egy döntően ólom-cink szulfid domináns paragenezis, kvarc-galenitszfalerit-tetraedrit ásványtársulással. A másodlagos ércesedés oxidatív módon jött létre, cerusszit-piromorfit-oxiplumboroméit-malachit ásványtársulással.
- Az alsó-karbon homokkő-agyagpala-mészkő összletben (Szabadbattyáni Mészkő formáció) piritkonkréciókat figyelhetünk meg montmorillonit, kaolinit, illit, klorit, kvarc és földpátok mellett.

A területen (26. ábra) található különböző paragenezisek ásványait a 8. táblázat tartalmazza.



26. ábra - A Szár-hegy földtani térképe (Fülöp (1990) alapján)

8. táblázat - A Szár-hegy ásványtársulása;

 Devon kristályos mészkő, 2.) Triász andezit telérek, 3.) Propilitesedett andezit, 4.)
 Szkarnos képződmények, 5.) Fe-Mn metaszomatózis, 6.) Riolit telérek, 7.) Elsődleges Pb-Zn ércesedés, 8.) Másodlagos Pb-Zn ércesedés, 9.) Alsó-karbon agyagpala
 Zöld: antimontartalmú ásványok; Dőlt betű: nem valid vagy csoportot jelölő ásványnevek. (Szakáll (2003) és Szakáll & Molnár (2003) után)

	Képlet	Ércesedés típusa								
Asványnév		1	2	3	4	5	6	7	8	9
akantit	Ag_2S^{mon}							Х	Х	
aktinolit	$\nabla Ca2(Mg_{4.5-2.5}Fe^{2+}_{0.5-2.5})Si_8O_{22}(OH)_2^{mon}$	Х			Х					
albit	Na(AlSi ₃ O ₈) ^{trik}			Х						
andradit	Na ₃ Fe ₃ ⁺² (SiO ₄) ₃ ^{köb}				Х					
anglesit	PbSO4 ^{romb}								Х	
ankerit	Ca(Fe ²⁺ ,Mg)(CO ₃)2 ^{trig}					?		?		
"apatit"	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (Cl/F/OH) ^{hex}						Х			
aragonit	CaCO ₃ ^{romb}	Х			Х					
augit	$(Ca,Mg,Fe)_2Si_2O_6^{mon}$		Х							
azurit	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2^{mon}$								Х	
barit	BaSO4 ^{romb}	Х						Х		
beudantit/segnitit	PbFe ₃ (AsO ₄)(SO ₄)(OH) ₆ ^{trig}								Х	
oxiplumboroméit	$Pb_2Sb_2O_6O^{k\ddot{o}b}$								Χ	
biotit	K(Mg,Fe) ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂ ^{mon}			Х			Х			
birnessit	(Na,Ca) _{0.5} (Mn ⁴⁺ ,Mn ³⁺) ₂ O ₄ x 1.5H ₂ O ^{mon}					Х				
bournonit	PbCuSbS ₃ ^{romb}							Х		
brucit	Mg(OH) ₂ ^{trig}				Х					
cerusszit	PbCO ₃ ^{romb}								Х	
cesárolit	$Pb(Mn^{4+})_3O_6(OH)_2^{mon}$								Х	
cirkon	Zr(SiO ₄) ^{tetr}	Х					Х			
coronadit	$Pb(Mn_4^{+6}Mn_3^{+2})O_{16}^{mon}$?	
covellin	CuS ^{hex}								Х	
digénit	Cu ₉ S ₅ ^{trig}								Х	
diopszid	CaMgSi ₂ O ₆ ^{mon}				Х			Х		
dolomit	CaMg(CO ₃)2 ^{trig}	Х								
enargit	$Cu_3AsS_4^{romb}$							Х		
ensztatit	$Mg_2Si_2O_6^{romb}$	Х	Х							
epidot	Ca ₂ (Al ₂ Fe ³⁺)[Si ₂ O ₇][SiO ₄]O(OH) ^{mon}			Х	Х					
fluorit	$CaF_2^{k\"ob}$?		
fornacit	Pb ₂ Cu(CrO ₄)(AsO ₄)(OH) ^{mon}								Х	
forsterit	$Mg_2SiO_4^{romb}$				Х					
galenit	PbS ^{köb}							Х		
gipsz	CaSO ₄ x 2H ₂ O ^{mon}								Х	
glaukonit	(K,Na)(Fe ³⁺ ,Al,Mg) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ^{mon}			Х						
goethit	α -Fe ³⁺ O(OH) ^{romb}	Х		Х		Х			Х	
grosszulár	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄)3 ^{köb}				Х					
hedenbergit	$CaFe^{2+}Si_2O_6^{mon}$				Х					
hematit	Fe ₂ O ₃ ^{trig}					Х			Χ	

heulandit	(K,Ca,Na)5(Si27Al9)O72·26H2Omon			Х						
hidrotalkit	$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O^{trig}$?					
hidroxiapofillit	KCa ₄ (Si ₈ O ₂₀)(OH,F) · 8H ₂ O ^{tetr}				Х					
illit	$K_{0.65}Al_{2.0}[Al_{0.65}Si_{3.35}O_{10}](OH)_2^{mon}$			Х						Х
jarosit	KFe ₃ ⁺³ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ^{trig}								Х	
kalcit	CaCO ₃ ^{trig}	Х		Х	Х	Х		Х		
káliföldpát	K(AlSi ₃ O ₈) ^{mon/trik}		Х		Х		Х			Х
kalkopirit	CuFeS ₂ ^{tetr}			Х				Х		
kalkozin	CuFeS ₂ ^{mon}								Χ	
kaolinit	Al2(Si ₂ O ₅)(OH) ₄ ^{trik}			Х			Х		Χ	Х
klinozoisit	Ca ₂ Al ₃ [Si ₂ O ₇][SiO ₄]O(OH) ^{mon}			Х						
klórargirit	$\mathrm{AgCl}^{\mathrm{k\"ob}}$								Х	
klorit	Mg ₅ Al(AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₈ ^{mon}			Х						Х
krizokolla	(Cu _{2-x} Al _x)H _{2-x} Si ₂ O ₅ (OH) ₄ x nH ₂ O ^{romb}								?	
krizotil	$Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4^{mon}$				Х					
kuprit	$Cu_2O^{k\ddot{o}b}$								Х	
kvarc	${ m SiO_2}^{ m trig}$	Х		Х	?	Х	Х	Х		Х
linarit	PbCu(SO ₄)(OH) ₂ ^{mon}								Χ	
lizardit	Mg ₃ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄ ^{trig}				Х					
magnetit	$Fe^{2+}Fe_3^{+2}O_4^{k\ddot{o}b}$				Х		Х			
magneziohastingsit	NaCa ₂ (Mg ₄ Fe ³⁺)(Si ₆ Al ₂)O ₂₂ (OH) ₂ ^{mon}		Х							
malachit	$Cu_2(CO_3)(OH)_2^{mon}$			Х					Χ	
mimetezit	Pb ₅ (AsO ₄) ₃ Cl ^{hex}								Х	
mínium	Pb ₃ O ₄ ^{tetr}								Х	
molibdenit	MoS ₂ ^{hex}			?				?		
montmorillonit	(Na,Ca) _{0.33} (Al,Mg) ₂ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂ x nH ₂ O ^{mon}									Х
muszkovit	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2^{mon}$	Х								
nekoit	$Ca_3Si_6O_{15} \ge 7H_2O^{trik}$				Х					
nontronit	Na _{0.3} Fe ₂ ((Si,Al) ₄ O ₁₀)(OH) ₂ x nH ₂ O ^{mon}			Х	?					
okenit	$Ca_{10}Si_{18}O_{46}\cdot 18H_2O^{trik}$				Х					
opál	SiO ₂ x nH ₂ O ^{amorf}	Х			Х					
periklász	${ m MgO}^{ m k\"ob}$?					
pirit	FeS ₂ ^{köb}	Х		Х	Х			Х		Х
pirofillit	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ^{trik}				Х					
piroluzit	Mn ⁴⁺ O ₂ ^{tetr}					Х			Х	
piromorfit	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl ^{hex}								Х	
plagioklász	(Na,Ca)(Al ₂ Si ₂ O ₈) ^{trik}		Х				Х			
prehnit	Ca ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH)2 ^{romb}				Х					
ranciéit	$(Ca,Mn^{2+})_{0.2}(Mn^{4+},Mn^{3+})O_2 \ge 0.6H_2O^{trig}$?			?	
romanèchit	$(Ba,H_2O)_2(Mn^{4+},Mn^{3+})_5O_{10}^{mon}$?	
rozenit	FeSO ₄ x 4H ₂ O ^{mon}								Х	
rutil	TiO ₂ ^{tetr}			Х						
smithsonit	ZnCO ₃ ^{trig}								Х	
spinell	MgAl ₂ O ₄ ^{köb}				?					
stevensit	$(Ca,Na)_xMg_{3-x}(Si_4O_{10})(OH)_2^{mon}$?					
szaponit	$C_{a_0,25}(Mg Fe)_2((Si Al)_4O_{10})(OH)_2 \times nH_2O^{mon}$				X					

szericit	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH)2 ^{mon}		Х	?			Х		?	
szfalerit	ZnS ^{köb}							Х		
sziderit	FeCO ₃ ^{trig}					?		?		
sztilbit	NaCa4(Si27Al9)O72·28H2Omon			Х						
talk	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ^{trik}				Х					
taumazit	Ca ₃ (SO ₄)[Si(OH) ₆](CO ₃) x 12H ₂ O ^{hex}				Х					
termésarany	Au ^{köb}									Х
termésezüst	Ag ^{köb}							Х	Х	
termésréz	Cu ^{köb}								Х	
tetraedrit	$Cu_{4}(Cu_{4}(Fe^{2+} Zn Cd Hg)^{+2})Sh_{4}S_{12}S^{k\bar{b}b}$							\mathbf{v}		
								Λ		
tremolit	∇ {Ca ₂ } {Mg ₅ }(Si ₈ O ₂₂)(OH) ^{2mon}	X			Х			Λ		
tremolit turmalin	$\frac{\nabla \{Ca_2\} \{Mg_5\}(Si_8O_{22})(OH)_2^{mon}}{A(D_3)G_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3X_3Z^{trig}}$	X X			X			Λ		
tremolit turmalin vauquelinit	$\frac{\nabla \{Ca_2\} \{Mg_5\}(Si_8O_{22})(OH)_2^{mon}}{A(D_3)G_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3X_3Z^{trig}}$ $Pb_2Cu(CrO_4)(PO_4)(OH)^{mon}$	X X			X				X	
tremolit turmalin vauquelinit	$ \begin{array}{c} \nabla \{Ca_2\} \{Mg_5\}(Si_8O_{22})(OH)_2^{mon} \\ A(D_3)G_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3X_3Z^{trig} \\ Pb_2Cu(CrO_4)(PO_4)(OH)^{mon} \\ Ca_{19}Fe^{3+}Al_4(Al_6Mg_2)(\nabla_4)\nabla [Si_2O_7]_4 \end{array} $	X X			X				X	
tremolit turmalin vauquelinit vezuvián	$ \begin{array}{c} \nabla \{Ca_2\} \{Mg_5\}(Si_8O_{22})(OH)_2^{mon} \\ \hline A(D_3)G_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3X_3Z^{trig} \\ \hline Pb_2Cu(CrO_4)(PO_4)(OH)^{mon} \\ \hline Ca_{19}Fe^{3+}Al_4(Al_6Mg_2)(\nabla_4)\nabla [Si_2O_7]_4 \\ \hline [(SiO_4)_{10}]O(OH)_9^{tetr} \end{array} $	X X			X X				X	

Ezek alapján kijelenthető, hogy az antimonásványok paragenezise szempontjából a 7-es és 8-as típusú, Pb-Zn ércesedést vizsgálata indokolt. Az elsődleges ércesedésben antimontartalmú szulfid vagy szulfosó ásványok várhatók, míg a másodlagos, oxidatív folyamatok során kialakult ércindikációban antimontartalmú oxidok fordulhatnak elő nagyobb számban.

6.2. A szabadbattyáni antimonásványok paragenezisének vizsgálata

A szabadbattyáni Szár-hegyről összesen 2 db minta részletes elektronmikroszkópos és elektronmikroszondás vizsgálata készült el, amelyekben összesen 2 szemcse található.

A vizsgált minták azonosítói:

- Szabadbattyán I
- Szabadbattyán II

6.2.1. Analitikai pásztázó elektronmikroszkópos (SEM-EDX) és elektron mikroszondás (EPMA) vizsgálatok eredményei

Jelen fejezetben a különböző mintákon végzett SEM-EDX és EPMA vizsgálatok eredményeit kívánom bemutatni.

A mintákat egymástól elkülönítve taglalom a könnyebb áttekinthetőség okán.

6.2.1.1. Szabadbattyán I

A Szabadbattyán I minta alapanyaga PbCO₃ (cerusszit), CaCO₃ (kalcit), SiO₂ (kvarc) és PbS (galenit). Emellett előfordul még PbSO₄ (anglesit) és magnézium-kálium-alumíniumcsillám is. Antimontartalmú ásvány szempontjából mindössze egy PbCuSb-oxid ásvány található a mintában, járulékos elegyrészként és 1–5 µm-es kristályokat alkot (27. ábra).

Az ólomtartalmú ásványok mellett fontos szerep jut a réztartalmú fázisoknak is. CuS (covellin) és Cu₂S (kalkozin) is nagy számban van jelen. Mindkettő jellemzően 10–20 μmes szemcséket alkot. Emellett ugyancsak megjelenik egy antimon nélküli PbCu-oxid, valamint egy PbCuS-oxid/szulfát fázis is (27. ábra).



27. ábra - Visszaszórt elektronkép a Szabadbattyán I-es mintáról. Piros nyilak: PbS; Zöld nyíl: anglesit; Sárga nyilak: Mg-K-Al-csillám; Kék nyilak: PbCuS-oxid; Narancssárga nyilak: PbCu-oxid; szürke alapanyag: cerusszit.

6.2.1.2. Szabadbattyán II

A Szabadbattyán II-es minta összetételét tekintve nagyon hasonló a másik, ugyanerről a területről vizsgált mintához. Alapanyaga PbS (galenit), PbCO₃ (cerusszit), PbSO₄ (anglesit), SiO₂ (kvarc) és CaCO₃ (kalcit).

A kvarc legtöbbször saját alakú, míg a többi fő elegyrész a közte kimaradt üregeket tölti ki.

Ugyancsak található a mintában 50–100 µm nagyságú K-Mg-Al-csillám, valamint CuS (covellin) és Cu₂S (kalkozin) (28. ábra). Számos különböző antimontartalmú fázis figyelhető meg:

- 1. Pb_{0,96}Cu_{0,01}Sb_{0,01}O₁ (litargit/massicot),
- 2. Pb_{1,97}Sb_{2,14}O₆ (rosiait),
- 3. $Sb_{2,42-2,65}Pb_{2,29-2,59}Fe_{0,46-0,48}Cu_{0,06-0,37}S_{0,06-0,03}O_{14}$ (oxiplumboroméit?)
- 4. Pb_{1,86-2,19}Sb_{1,11-1,94}Cu_{0,66-1,25}Fe_{0,25-0,42}S_{0,27-0,66}O₇ (oxiplumboroméit?)
- 5. Pb_{2,87-3,59}Cu_{2,01-2,68}S_{1,82-2,02}Sb_{0,89-1,21}Fe_{0,17-0,26}Ag_{0,00-0,02}O₁₃ (azonosítatlan fázis)



28. ábra - BSE felvétel a Szabadbattyán II mintáról. Piros nyilak: kvarc; Sárga nyilak: Mg-K-Al-csillám; Narancssárga nyilak: anglesit; Rózsaszín nyilak: PbO; Lila nyilak: covellin; Kék nyilak: cerusszit; Zöld nyilak: 5-ös típusú PbCuSb-oxid

A covellin kristályok jellemzően 100–200 μm nagyságúak, repedéseiben PbO (litargit/massicot) fázis található, amelyek hossza 60–100 μm közötti, vastagsága 10–30 μmes, azonban nem minden CuS kristályban fordul elő.

A 28. ábraán látható, hogy a 5-ös típusú PbCuSb-oxid és a cerusszit az anglesit és a covellin mállott, bontott külső pereméből alakultak ki. Szövetük szivacsos, kémiai összetételük pedig heterogén, emiatt a pontos meghatározásuk nem lehetséges.



29. ábra - BSE felvétel a Szabadbattyán II. mintáról. Piros nyilak: kvarc; Sárga nyilak: Mg-K-Al-csillám; Narancssárga nyilak: anglesit; Lila nyilak: rosiait; Kék nyilak: 3. típusú SbPbFe-oxid; Zöld nyilak: 4. típusú Sb-Pb-Fe-oxid

A 3-4-es típusú SbPbFe-oxidok esetben ugyanolyan szöveti jelleggel találkozhatunk, mint az 5-ös típusnál (29. ábra). Itt a kémiai heterogenitás még inkább szembeötlő. Ezen fázisok környezetében se covellin, se kalkozin nem volt jelen. Ezek az oxidok a korábban itt kimutatott oxiplumboroméit (Szakáll et al., 1997) és rokonsági körébe tartozhatnak.

6.3. Diszkusszió

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

Antimontartalmú fázisok tekintetében négy ásványt sikerült azonosítanom, azonban ezek egyike sem szulfid vagy szulfát. Az ásványokat a 9. táblázat, azok oxidszázalékos (ox%) összetételét pedig a <u>3. melléklet</u> tartalmazza.

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

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

A felmerült ásványhatározási problémák a 29. ábra is látható szételegyedésnek köszönhető. Ezek a fázisok jellemzően anglesitek körül találhatók, és a kialakulás során bekövetkező hidrotermás átalakulásokhoz köthetők.

Ásványnév	Képlet
litargit / massicot	$Pb_{0,96}Cu_{0,01}Sb_{0,01}O_1$
rosiait	Pb _{1,97} Sb _{2,14} O ₆
ovinlumboroméit	$Sb_{2,42-2,65}Pb_{2,29-2,59}Fe_{0,46-0,48}Cu_{0,06-0,37}S_{0,06-0,03}O_{14}$
oxipiumooromen	$Pb_{1,86-2,19}Sb_{1,11-1,94}Cu_{0,66-1,25}Fe_{0,25-0,42}S_{0,27-0,66}O_7$
azonosítatlan	
fázis	$Pb_{2,87-3,59}Cu_{2,01-2,68}S_{1,82-2,02}Sb_{0,89-1,21}Fe_{0,17-0,26}Ag_{0,00-0,02}O_{13}$

9. táblázat - A szabadbattyáni mintákban található antimontartalmú ásványok

6.3.1. Új antimonásványok Szabadbattyán területéről

Az általam vizsgált minták egyikében sem sikerült antimontartalmú szulfosó fázisokat azonosítani, habár a korábbi irodalmi adatok alapján (3.5.7-es alfejezet) bournonit, enargit és tetraedrit is található a területen.

Ezen kívül azonban sikeresen meghatározásra került a **rosiait** nevű antimon-ólomoxid, amely most elsőként került leírásra a szabadbattyáni Szár-hegyről.

6.3.2. A szabadbattyáni ércesedés genetikai szempontú összehasonlítása

A korábbi kutatások során az ásványtársulás 9 különböző csoportba sorolható (<u>6.1-</u> <u>es alfejezet</u>), amelyekből a 7-es és 8-as típus tartalmaz jelentős mértékű ércásványokat. A saját vizsgálataim alapján a mintáim 8-as típusú, jellemzően antimon-oxidokat (oxiplumboroméit), egyszerűbb ezüst- és réz-szulfidokat (akantit, covellin, digénit, kalkozin) és egyéb réz karbonátokat-szulfátokat-oxidokat-arzenátokat (azurit, anglesit, beudandit/segnitit, cerusszit, césárolit, fornacit, gipsz, goethit, hematit, jarosit, kuprit, linarit, malachit, mimetezit, mínium, piroluzit, rozenit, smithsonit) tartalmazó paragenezisből származnak, amely a Szár-hegy északkeleti végében a devon Polgárdi Mészkő Formációt érintő andezites magmatizmus nyomán kialakuló kvarcerekben akkumulálódó Pb-Zn ércképződés másodlagos fázisa során jött létre.

A szabadbattyáni telep analógjaként az Alpokban található ausztriai Bleiberg (Schroll, 1983; Henjes-Kunst, 2014) és szlovéniai Mežica (Štrucl, 1984; Recnik & Zanašnik, 2014) említhető meg. Mind a két telep a Periadriai vonal mentén található Drau-zónában kialakult ólom-cink ércesedés tagjai. A területeken jellemzően érkitöltő galenit-szfalerit felhalmozódás ismert, viszont ezek mellett egyéb elemek dúsulását is kimutatták (réz, stroncium). A telepeteket befoglaló kőzet a szabadbattyánihoz hasonlóan kristályos mészkő, azonban ezek kora triász szemben a szár-hegyi devon Polgárdi Mészkő Formációval. Ennek ellenére az ércesedés kora hasonlónak tekinthető, mivel ugyan az a geológiai folyamat hozta őket létre.

Åsványos összetétel szempontjából jelentős azonosságok fedezhetők fel az általam vizsgált terület és az alpi analógjai között, ami az ércképződési folyamatok hasonlóságainak tudható be, hiszen a hidrotermás oldatok mindkét esetben egy mészkőtest repedéseibe nyomultak be. Habár Bleiberg és Mežica a galenit-szfaleriten kívül csak elvétve tartalmaz más szulfidokat (kalkozin), azonban számos karbonát sziderit, ankerit, cerusszit, dolomit, smithsonit, stroncianit), szulfát (barit, cölesztin, anglesit, gipsz, szeladonit, epsomit) és oxid ásványok (hemimorfit, kromatit, groutit, piroluzit, todorokit, ranciéit, litargit/massicot) vannak jelen. A Szár-hegyről szóló korábbi kutatások, valamint saját vizsgálataim alapján ezen ásványok egy része megtalálható a területen (anglesit, cerusszit, kalkozin), ami ugyancsak az alpi lelőhelyekkel való genetikai rokonságot erősíti. Mindenképpen megemlítendő azonban, hogy a bleibergi és mežicai területek antimontartalma igen csekély, önálló fázisként nem fordul elő.

Dill (2010) teleptani csoportosítása alapján (<u>2.1-es fejezet</u>) 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 Meleghegyen 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 találhatók. Ugyancsak ehhez a rendszerhez sorolandó a rudabányai és martonyi érctestek is, amelyek ugyanezen törési vonal Darnózóna felöli leágazásához tartoznak.

Habár a Meleg-hegy és Szár-hegy közötti kapcsolat a kialakulás módja és a nagyszerkezeti mozgások miatt evidenciának tűnik, a két terület járulékos elemdúsulása különbözik egymástól. A Szár-hegy térségében bizmuttartalmú fázisok nem találhatóak, valamint Szakáll és társszerzői (1997) által említett nióbiumtartalmú vauquelinit, és nióbium-krómtartalmú fornacit alkáli magmás-ultrabázikus képződmény hozzájárulására is utalhat.

A genetikai hasonlóságokon kívül a Martonyiban és Rudabányán megjelenő ásványtársulás részben ugyancsak analóg a szabadbattyáni paragenezissel, mind a három lelőhelyen megjelennek különböző karbonát és szulfát fázisok (kalcit, sziderit, cerusszit, anglesit), 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 találhatók, ami ugyancsak hasonló ércképző folyamatokra és képződési környezetre utal.

7. Mátraszentimre

A területen történő bányászati tevékenység egészen a középkorig nyúlik vissza, azonban az 1850 előtti időszakról csak részleges adataink maradtak fenn. 1700-as évekből fennmaradt iratok alapján a területen található aranybányákat a török hódítások során elpusztították, majd a 17. század második felében a felhagyott tárókat elkezdték újra bányaművelés alá vonni (Gorové, 1828). A modern teleptani szempontú kutatások a Mátrában az 1920-as években kezdődtek, amelyek 1945-től állami munkaként folytatódtak.



30. ábra - A gyöngyösoroszi bánya telérei és feltárási rendszere (Kun, 1998)

Ennek eredményeként jött létre Gyöngyösoroszitól északra 1952-ben az első – és akkoriban

legjelentősebb – színesérc bánya a jelenkori Magyarországon. Az új bánya nyitásának célja a világháborúk során elvesztett területekről származó nyersanyag pótlása, így elősegítve a gazdaság újraindítását. A termelés megkezdése politikai indíttatásra történt, a terület teleptani szempontú kutatása még nem fejeződött be, ennek okán az ércekben leggazdagabb, Károly telér mélyművelésű termelését tudták gazdaságosan megoldani.

A Gyöngyösoroszi környezetében lévő kutatási területen összesen 13 különböző érctestet azonosítottak, azonban gazdaságossági szempontokat figyelembe véve egyedül a mátraszentimrei dúsulást vonták be a termelésbe 1956-ban (Nagy & Barbácsi, 1964). Ehhez létrehoztak egy 2 km hosszú összekötő vágatot, így megoldva az ólom-cink érc szállítási feladatait a felszín alatt (30. ábra) (Kun, 1998).

A mátraszentimrei termelés azonban nem volt hosszú életű, az eltérő minőségű és típusú Pb-Zn érc okozta problémák miatt hamarosan leállították a termelést a területen (Földessy, et al., 2019).

7.1. Mátraszentimre geológiája

A mátraszentimrei ércesedés kialakulásának folyamatai szorosan kapcsolódnak a gyöngyösoroszi telep genetikájához, emiatt annak mentén kerülnek bemutatásra.

A Mátra-hegység jelentős részben Oligocén és Miocén korú kőzetekből épül fel. A hegység paleozoós történetéről csak aplit- gránit, és granodiorit zárványok alapján következtethetünk, amelyek a petrográfiai vizsgálatok szerint a Gömöri intrúzióval mutatnak rokonságot. A hegység középső és keleti felének aljzata mezozoós gyűrt testekből, míg a nyugati fele hasonló korú töredezett kőzetekből áll, emiatt a hegységet szerkezeti szempontból két részre kell bontani (31. ábra) (Baksa, et al., 1981).

A Paleogén vulkáni komplexum, amely öt vulkáni kitörési ciklus eruptív és intruzív anyagaiból épül fel, egy nagyjából 30 km²-es területen található Recsk közelében a hegység ÉK-i felén. A mezozoós aljzat kőzetei szubvulkáni diorit- és kvarc-diorit-porfírokként vannak jelen. A benyomulás hatására létrejött átalakulási zóna, körülbelül 600 m-es sávot hozott létre a legnagyobb intrúziók körül. Ez a zóna szkarnos, metaszomatikus átalakulást, valamint szulfid ásványosodást idézett elő a környező kőzetekben (Varga, et al., 1975; Baksa, et al., 1981; Kovács, et al., 2008; Miklovicz, 2017; Szakáll, et al., 2010; Mádai, 2007).



31. ábra - Mátraszentimre és környékének geológiai térképe

Az alsó oligocén idején a tenger elborította a területet. Erre homokos, márgás és agyagos rétegek utalnak. Az üledékes kőzetek között tufa és tufit betelepülések találhatók, melyek tengeralatti kitörésekből származnak. A felső oligocénben lassú, folyamatos kiemelkedés figyelhető meg (homokos rétegek), amely végül kavicsfelhalmozódásokban teljesedik ki. A szárazföldi üledékek képződését a miocén ottnangi korszakához köthető robbanásos vulkánosság szakítja meg (alsó riolittufa képződése) (Hartai, 2004). Az explóziók után a süllyedő térszínen zöldesszürke agyagok ülepedtek le. A fokozatos süllyedés tette lehetővé a hegység ÉNy-i előterében a heteropikus sekélytengeri jellegű barnakőszén mocsárláp kialakulását. A barnakőszén telepek sorozatára a folyamatos térszínsüllyedés következtében pélites, később pszammitos üledékek rakódnak. Ezt követően a kárpáti korszakban az intenzív medencesüllyedés következtében több száz méter vastag aleuritösszlet jött létre. A keletkezett üledékekkel az időszakot jellemző szubmarin vulkánosság anyaga keveredik. A tufás szintekben a tengeralatti halmirolitikus elbontás igen gyakori. A kárpáti andezites vulkánosságot kisebb lepusztulás követte, amelyet egy igen heves explóziós, döntően dácitos vulkánosság követett. A mai hegység déli előterében egy szerkezeti árok alakult ki, amelyet explóziós vulkáni tevékenység döntően andezites anyaga töltött fel, és csak ezután indult meg a hegység mai vulkáni felépítményének kialakulása. A kőzetképző rendszer változatossága sokféle kőzetváltozatot eredményezett. Így például: hólyagos andezitek és mandulaköves andezitek keletkeztek tömör lávakőzet mellett. A vulkánosság fokozatosan kelet felé terjedt, felépítve a Nyugati Mátra felépítményének rétegvulkáni sorozatát, mely néhol 20-25 egymásra települő tagból áll. A Gyöngyösoroszi-2-es fúrás anyagának vizsgálata arra utal, hogy a kárpáti időszak andezites láva és piroklasztit anyaga egy centrális típusú sztratovulkáni szerkezetet hozott létre. A rétegvulkáni működést egy explóziós kaldera képződése zárta le. A kaldera-szerkezetet kialakító robbanás a korábban képződött vulkáni anyag jó részét szétterítette a kárpáti emelet üledékein, finomszemű tufaanyag formájában (Baksa et al., 1981).

A bádeni időszak vulkanizmusa alakította ki jórészt a Mátra hegység jelenlegi arculatát. Három fő, láva és piroklasztit anyagot egyaránt szolgáltató vulkáni szakasz különíthető el ebben a hegységképződési szakaszban. Az andezites kemizmusú vulkanitokra riolitos anyag települt, majd erre újabb andezites vulkáni összlet rakódott. Az egyes folyamatok eltérően mentek végbe a nyugati és a keleti Mátra területén.

A nyugati területen az andezites alsó bádeni vulkanizmust egy centrális kaldera képződése követte. A kaldera területén riolit-dómok, lávaömlések és ugyancsak savanyú piroklasztitok mutathatók ki. A riolitos anyag hidrotermásan bontott. A kaldera területéhez kapcsolható hidrotermás tevékenység egyik eredménye a teléres, döntően ólom- illetve cinkszulfidokat tartalmazó ércesedés képződése, illetve a mellékkőzeteket érintő kálimetaszomatózis. A kaldera kifejlődésének végső szakaszát kiterjedt szolfatára működés és ezzel egyidejű tengerelöntés jellemzi, diatómit és riolittufa közbetelepülésével. Az ezt követő záró andezit vulkánosság, egy a korábbiaknál bázikusabb, döntően, piroxén-olivinandezit effuzívum halmaz képződésével zárult.

A bádeni végére, feltételezhetően, a jelenlegi morfológia csaknem teljességgel létrejött, melyet már csupán utóvulkáni működések befolyásoltak jelentősebb mértékben.

A keleti területrész fejlődése a bádeni időszakban nehezebben írható le, mint a nyugati terület kialakulása. A felszíni megfigyelések hasadékvulkáni szerkezetre utalnak, míg a fúrásos kutatások, egy a nyugati vulkáni centrummal szomszédos, andezites anyagú vulkanitokból felépülő eruptív centrum kialakulását valószínűsítik a vizsgált időszakban. Bár későbbi kaldera-szerkezetet nem sikerült a vizsgált területrészen azonosítani, neogén intrúzíókat azonban igen.

A keleti területrész záró andezit-vulkánossága bázikus kemizmusú andezit lávafolyásokat és piroklasztikumokat szolgáltatott, amelyek igen hasonlóak a Nyugat-Mátra megfelelő képződményeihez (Baksa et al., 1981). A vulkánosság végeztével a hegység DNyi előterében meszes, agyagos üledékek képződtek (Lajtamészkő, tufitos márga).

7.2. A mátraszentimrei ércesedés

Irodalmi adatok alapján a Mátraszentimre területén található színesfém ércesedés genetikai szempontból a hidrotermás ólom-cink-érctelepek közé sorolható. Kémiai szempontból az érchordozó fázisok vas-, cink-, ólom- és antimontartalmúak. Az ércásványok jellemzően szulfidok, azonban elvétve oxidált fázisok is találhatóak.

A termelt telér alapkőzete andezit, andezittufa és agglomerátum, valamint az ezekből felépülő különböző rétegvulkáni képződmények. A szulfidásványok megoszlása a kőzetekben egyenetlen, azonban elvétve akár nemesfém-dúsulással is találkozhatunk (aranyezüst).

Az alapkőzet több helyen átalakult, mállott, amely jellemzően két különböző zónában jelenik meg:

 Az érchordozó telér oldalai mentén, a telér vonalától a kísérő kőzet körülbelül 50 m-es mélységéig szericitesedett földpátok és kloritosodott piroxének találhatók. Az érctest vonalában a mellékkőzet kovásodott. Az előző átalakulástól számítva, a teleptől távolodva körülbelül 80 m-es szélességben ugyancsak szericitesedett földpátokkal találkozhatunk, azonban itt a piroxének még épek maradtak.

 táblázat - a mátraszentimrei ércesedés ásványai, valamint az ércképződés különböző szakaszai (1–7.: a 0. szakasz az alapkőzet ásványait jelöli; Zöld színnel az Sb-tartalmú ásványokat jelöltem)

	Ásványnév	Képlet	0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Ércás	galenit	PbS ^{köb}				Х	Х			
	szfalerit	ZnS ^{köb}				Х	Х			
	cinnabarit	$\mathrm{HgS}^{\mathrm{trig}}$								Х
	kalkopirit	CuFeS ₂ ^{tetr}						Х		
∕ány	termésarany	Au ^{köb}					Х			
ok	boulangerit	$Pb_5Sb_4S_{11}$ ^{mon}					Х			
	antimonit	$Sb_2S_3^{romb}$								Χ
	berthierit	$FeSb_2S_4^{romb}$								Χ
	kvarc	${ m SiO_2}^{ m trig}$	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	
	kalcit	CaCO ₃ ^{trig}						Х		
	sziderit	FeCO ₃ ^{trig}						Х		
	dolomit	CaMg(CO ₃)2 ^{trig}						Х		
	ankerit	$Ca(Fe^{2+},Mg)(CO_3)_2$ trig						Х		Х
	barit	$BaSO_4^{romb}$								Х
Me	inezit	Ca2(Mn,Fe)7Si10O28(OH)2 x 5H2Otrik		Х						
ddő	paligorszkit	$(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH) \ge 4H_2O^{mon}$		Х						
ásvá	adulár	KAlSi ₃ O ₈ ^{mon}		Х						
nyo	illit	$K_{0.65}Al_{2.0}[Al_{0.65}Si_{3.35}O_{10}](OH)_2^{mon}$		Х						
k	kaolinit	Al2(Si2O5)(OH)4trik		Х						
	montmorillonit	(Na,Ca) _{0.33} (Al,Mg) ₂ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂ x nH ₂ O ^{mon}		X						
	pirit	${\rm FeS_2}^{ m k\"ob}$		Х	Х				Х	
	markazit	$\mathrm{FeS}_{2}^{\mathrm{romb}}$								Х
	"plagioklász"	(Na,Ca)(Al ₂ Si ₂ O ₈) ^{trik}	Χ							
	"káliföldpát"	$K(AlSi_3O_8)^{mon/trik}$	Χ							

Nagy és Barbácsi (1964) munkájuk során a telep genetikai viszonyait vizsgálva 7 különböző ércképződési szakaszt különítettek el (az ásványtársulásokat a 10. táblázat tartalmazza):

- A kialakulás első szakaszában az andezitben végbemenő telérképző folyamatokat tekintjük az első szakasznak. Ezek anyaga kriptokristályos kvarc, amelyben pirit hintés található. A telérek mentén a kőzetben agyagosodási folyamatok indultak.
- 2. A második szakaszban jött létre a telér mentén található pirithintéses kvarcit, ami a kialakulása után töredezetté vált.

- 3. A harmadik szakasz során történt meg az első, legnagyobb méretű ércásvány képződés. Az uralkodó ásványok a galenit és a fekete szfalerit. A kristályosodás során a telér andezitje ugyancsak feltöredezett, valamint anyaga részben ércásványmentes kovával itatódott át.
- 4. A negyedik szakaszban újabb ércásvány kiválás történt. Galenit, sárga szfalerit, valamint szulfosó fázisok jelentek meg, ezen kívül, a termésarany megjelenése is ehhez a szakaszhoz köthető. Az így kialakult ércmennyiség jelentősen elmarad a harmadik folyamat kiválásaitól.
- 5. Az ötödik szakaszban réztartalmú pirit, kalkopirit és karbonátok keletkeztek.
- 6. A hatodik szakaszhoz köthető a telérekben gyakran megjelenő ametiszt, amelyben helyenként szfalerit és pirit zárványokat lehet megfigyelni.
- Az utolsó szakasz során a telérek felbreccsásodtak. A breccsa mátrixát pirit töltötte ki. Az ércképző folyamatokat barit, markazit, antimonit, cinnabarit és berthierit kiválása zárta.

Mindezeken túl az antimonit legnagyobb dúsulásai a Teréz-hegyen, árkolásokból kerültek elő. A több tíz centiméteres példányok jelentős része mára már Sb-oxidokká alakult át. Az alább leírásra kerülő mintáink ebből az antimonitban gazdag ércesedési típusból származnak, annak is a breccsás szövetű példányait reprezentálják.

7.3. A mátraszentimrei antimontartalmú ásványok paragenezisének vizsgálata

A mátraszentimrei ércesedésből összesen 3 db polírozott felszínű tömbi minta részletes elektron mikroszkópos és elektron mikroszondás vizsgálata készült el. A mintákban összesen 4 db szemcse található.

A vizsgált minták azonosítói:

- Mszi_1
- Mszi_6
- Mszi_7

7.4.1. A SEM-EDX és EPMA vizsgálatok eredményei

Az egyes mintákon elvégzett vizsgálatok eredményeit külön-külön alfejezetben taglalom.

7.4.1.1. Mszi_1
Az Mszi_1-es minta alapanyaga SiO₂ (kvarc). Helyenként üregekben látható a kristályok formája, ami alapján kvarcként lehet azonosítani. Fő ércásványokként PbS (galenit), ZnS (szfalerit) található a mintában, emellett elvétve FeS₂ (pirit/markazit), valamint változatos összetételű szulfosó ásványok találhatók:

- 1. $Ag_{0,8-0,9}Pb_{1,05-1,12}Zn_{0,03-0,10}Cd_{0-0,2}Sb_{2,82-2,94}As_{0,01-0,04}S_6$ (N = 3,66–3,84; L% = 91,79–95,81; and orit IV)
- 2. $Ag_{0,87-0,93}Pb_{0,91-0,95}Zn_{0,02-0,1}Fe_{0-0,02}Sb_{2,86-2,95}As_{0-0,03}S_6$ (N = 3,65–3,91; X = 99,58–102,26; and orit VI)
- 3. $Fe_{0,0-0,2}Cu_{0,0-0,03}Zn_{0,34-0,47}Pb_{5,07-5,13}Sb_{3,85-3,89}S_{11}$ (boulangerit)
- 4. $Ag_{10,47-10,81}Fe_{0,0-0,1}Zn_{1,72-2,12}As_{0,29-0,39}Sb_{3,91-4,12}S_{13}$ (rozsgyesztvenszkajait-Zn)
- 5. $Fe_{0,0-0,03}Ag_{0,0-0,03}Zn_{1,36-1,47}Cu_{10,32-10,71}Sb_{3,68-4,02}S_{13}$ (tetraedrit-Zn)

Az 1-2-es fázisok jellemzően 10–50 μm nagyságú "szilánkokként" jelennek meg az alapanyagban. Kémiai összetételüket sokszor csak az SiO₂-vel együtt lehet megmérni, azonban elvétve találni olyan szemcsét, amelynek méretei lehetővé teszik a pontos

fázisanalízist. A két fázis a visszaszórt elektronképeken csak nehezen különböztethető meg egymástól (32. ábra).

A 3-4-5. számú ásványok jellemzően együtt fordulnak elő, visszaszórt elektronképen jól megkülönböztethetők. Méretük 5–60 µm-ig terjed. A szemcsék magányosan nagyon ritkán fordulnak elő, és jellemzően a kvarc által felhagyott üregekben helykitöltő ásványként jelennek meg (33. ábra).



32. ábra - Az 1-es és 2-es típusba tartozó szulfosó ásványok BSE képe



33. ábra - A 4-5-6-os típusba tartozó szulfosó ásványok BSE felvétele. Piros nyilak: boulangerit; Zöld nyilak: rozsgyesztvenszkajait-Zn; Sárga nyilak: tetraedrit-Zn

7.4.1.2. Mszi_6

Ennek a mintának az alapanyagát PbS (galenit) adja. Ez az ásvány foglalja magába a többi elegyrészt, jellemzően szulfidokat és SiO₂-őt (kvarc).

A kvarc alárendelt mennyiségben, változó méretben van jelen: $10-150 \mu m$ -es kristályokat alkot. A PbS mellett megjelenő szulfidok közül a leggyakoribb az FeS₂ (pirit/markazit), CuFeS₂ (kalkopirit) FeAsS₂ (arzenopirit), valamint a Zn_{0,91-1}Mn_{0,0-0,09}S (szfalerit) (34. ábra).



34. ábra - Visszaszórt elektronkép az Mszi_6-os mintáról Világosszürke alapanyag: PbS; Sötétszürke alapanyag: FeS₂; Fekete elegyrészek: kvarc; Piros nyilak: tennantit-Fe; Zöld nyilak: tennantit-Zn; Kék nyilak: tennantit-Fe-Hg-Cu

Kis mennyiségben, jellemzően a PbS fázis környezetében szulfosó ásványokkal is találkozhatunk:

- 1. $Zn_{0,02-0,08}Fe_{1,58-1,47}Cu_{10,18-10,30}Sb_{1,00-1,20}As_{2,92-3,06}S_{13}$ (tennantit-Fe)
- 2. $Fe_{0,03-0,13}Zn_{1,38-1,46}Cu_{10,32-10,45}Sb_{1,12-1,16}As_{2,97-3,19}S_{13}$ (tennantit-Zn)
- 3. $Fe_{0,24-0,34}Hg_{0,36-0,37}Cu_{10,24-10,39}Sb_{1,04-1,14}As_{2,91-3,15}S_{13}$ (tennantit-Fe-Hg-Cu)

Megjelenési formájukat tekintve az 1-es típus leginkább a PbS fázis belsejében található, a 2-es és 3-as típus pedig a PbS fázis peremi területein. A 3-as típusú szulfosó jellemzően repedezett, mállott.

7.4.1.3. Mszi_7

A sztereómikroszkópos felvételén jól látható, hogy a minta breccsás szövetű. A benne található elegyrészek nagy változatosságot mutatnak (35. ábra).

Akár 1-2 mm-es CaCO₃ (kalcit) és SiO₂ (kvarc) szemcsék mellett számos szulfid (FeS₂ (pirit/markazit), PbS (galenit), ZnS (szfalerit), Sb₂S₃ (antimonit)), karbonát (Ca_{0,1-} 0,2Mn_{0,05-0,08}Fe_{0,72-0,85}CO₃ (sziderit), Fe_{0-0,2}Mn_{0-0,3}Ca_{0,8-1}Mg_{0,7-1}(CO₃)₂ (dolomit), Mn₀₋ 0,1Ca_{0,9-1}Fe_{0,4-0,6}Mg_{0,4-0,6}(CO₃)₂ (ankerit)) és szulfát (PbSO₄ (anglesit)) ásvány található. A breccsa kötőanyagát különböző agyagásványok és FeS₂ alkotja.



35. ábra - Az Mszi_7-es minta sztereómikroszkópos felvétele.

A különböző szulfidok általában egy nagyobb, 100–300 μm-es gócot alkotnak és elvétve találni 5–10 μm-es szulfosó fázisokat (36. ábra):

- 1. $Pb_{0,00-0,02}As_{0,03-0,08}Fe_{1,56-1,74}Cu_{10,18-10,35}Sb_{3,71-3,79}S_{13}$ (tetraedrit-Fe)
- 2. Fe_{0,99-1,03}Sb_{1,97-2,01}S₄ (berthierit)



36. ábra - BSE felvétel az Mszi_7-es minta egyik szulfidgazdag g részéből. A fehér bontott elegyrészek vegyesen a PbS, ZnS, FeS₂, Sb-szulfosók, a szürke elegyrészek a különböző karbonátok, a sötét elegyrészek kvarc és agyagásványok.

7.5. Diszkusszió

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

A területen az antimontartalmú ásványok tekintetében az antimonit mellett a szulfosók dominálnak (11. táblázat). Antimon-oxid nem került azonosításra.

Ásványnév	Képlet
antimonit	Sb ₂ S 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 rozsgyesztvenszkajait-	$Fe_{0,00,2}Cu_{0,00,03}Zn_{0,340,47}Pb_{5,075,13}Sb_{3,853,89}S_{11}$
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	Fe0,99-1,03Sb1,97-2,01S4

11. táblázat - A mátraszentimrei mintákban található antimontartalmú ásványok

Szulfosó ásványok tekintetében a területen a tetraedrit csoport ásványai dominálnak. Ezen ásványok kémiai változatossága szembeötlő. Jellemzően a réz mellett vas- és cinkdomináns fázisok találhatók, 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 fázisok a különböző kationpozíciók betöltöttségét (Me⁺ (Ag+Cu), Me²⁺ (Pb+Zn+Fe+Hg) és Me³⁺ (Sb+Bi+As)) a 37. ábra látható háromszögdiagram mutatja. Ez alapján könnyen csoportosíthatók az ásványfajok.



37. ábra - A mátraszentimrei mintákban azonosított szulfosó ásványok (Ag₂S + Cu₂S)– (Sb₂S₃ + Bi₂S₃ + As₂S₃)–(PbS + HgS + FeS + ZnS) háromszög diagramja, amely az azonosított fázisok kémiai különbözőségét mutatja be.

Az ebben a fejezetben felsorolt szulfosó ásványok tömegszázalékos kémiai összetételeit a <u>4. melléklet</u> tartalmazza.

7.5.1. Új szulfosó ásványok Mátraszentimre területéről

A mátraszentimrei ércesedés korábbi vizsgálatai során mindössze berthierit és boulangerit szulfosó ásványok kerültek leírásra (3.5.7-es alfejezet). A mintáim vizsgálata során ezzel szemben számos, a területről eddig nem ismert fázis meghatározásra került:

- andorit IV
- andorit VI
- rozsgyesztvenszkajait-Zn
- tetraedrit-Zn
- tetraedrit-Fe
- tennantit-Fe
- tennantit-Zn
- tennantit-Fe-Hg-Cu

Ezek közül Magyarországon elsőként került leírásra az **andorit IV**, **andorit VI** és a **rozsgyesztvenszkajait-Zn**. A tetraedrit csoport további ásványai a Biagioni et al. (2020) által felállított, az IMA által elfogadott csoportosítás szerint hazánkban nem lettek különválasztva, így, habár azokat az ásványokat számos lelőhelyen megfigyelték hazánkban rendszerszintű besorolásuk most először történt meg.

Utóbbi ásványok külön ábrázolva az 38. ábraán láthatók.



38. ábra - A mátraszentimrei mintákban azonosított tetraedrit-csoport ásványainak (Ag₂S + Cu₂S)–(Sb₂S₃ + Bi₂S₃ + As₂S₃)–(PbS + HgS + FeS + ZnS) háromszög diagramja

7.5.2. Az andoritsor ásványai

A meleg-hegyi ércesedésben található andoritsor ásványaihoz hasonlóan a Mátraszentimre területéről megfigyelt fázisok összevetése is megtörtént a Kárpát-medence különböző pontjairól azonosított ásványokkal. Az előbbi terület ilyen szempontú leírása az 5.2.2-es alfejezetben olvasható.

Mátraszentimrén a kémiai összetétel ugyancsak változatosságot mutat. Habár más, magas ezüsttartalmú ásvány (rozsgyesztvenszkajait-Zn) is megfigyelhető a lelőhelyen, mégis az andoritsor ásványai közül az alacsony ezüsttartalmú változatok vannak jelen (9,99– 11,75 wt% Ag), szemben a meleg-hegyi ásványokkal (12,78–14,47 wt% Ag). Ez a különbség az andorit homológ értékekben (N) és a helyettesítési százalékben (L%) is megfigyelhető. Előbbiek minden mérési pont esetében az N = 3,65–3,91-es tartomány között mozognak, míg a helyettesítési százalék szerint két fajba tudjuk sorolni őket: L% = 91,79– 95,81 (andorit IV), valamint L% = 99,58–102,26 (andoritVI).



39. ábra - Háromszögdiagram az (Ag+Cu)–(Pb+Zn+Fe+Hg+Cd)–(Sb+Bi+As) rendszerről, amely az andorit helyettesítési paraméter ((Ag,Cu)⁺ + (Sb,Bi,As)³⁺↔

2 (Pb,Hg,Fe,Zn,Cd)²⁺) függvényében mutatja a mérés során meghatározott eredményeket összevetve az irodalmi adatokkal.

Kék körök: az andorit-csoport ásványainak csoportosítása Pažout (2017) alapján: AndVI: andorit VI, And IV: andorit VI, Ram: ramdohrit, Fiz: Fizélyit; Zöld kör: roscsinit ásvány csoportja jelen dolgozat meleg-hegyi mintái alapján és Makoviczky et al. (2018) alapján; Lila kör: andorit VI csoportja jelen dolgozat meleg-hegyi mintái és Pršek et al. (2009)

alapján; N = andorit homológ érték

Ezen felül megemlítendő, hogy a mátraszentimrei minták se bizmutot, se higanyt, se rezet nem tartalmaznak, szemben a meleg-hegyi ásványokkal.

A méréseim adatait összevetve a korábban ismertetett munkákkal (Pršek, et al., 2009; Pažout, 2017; Makovicky, et al., 2018) (39. ábra) kijelenthető, hogy a Pažout (2017) által meghatározott csoportosítási rendszerbe – szemben a meleg-hegyi és Pršek et al. (2009) eredményeivel ellentétben – a mátraszentimrei andorit VI és andorit IV ásványok tökéletesen beilleszthetők. Ennek oka a meleg-hegyitől eltérő kristálykémiai helyettesítések.

7.5.3. A mátraszentimrei ércesedés genetikai szempontú összehasonlítása

A mátraszentimrei telep leginkább átfogó, ércgenetikai vizsgálata Nagy és Barbácsi (1964) munkájában lelhető fel, amit a <u>7.2-es alfejezetben</u> mutattam be. Ebben a kutatók 7 ércképződési szakaszt különítettek el. Ez alapján összesen 2 fázisban (4. és 7.) jelennek meg antimontartalmú ásványok (boulangerit, antimonit és berthierit), amely ásványfajokat a saját kutatásom során is sikerült azonosítani.

A 4. fázis a leírások alapján döntően egy kvarc mátrixú galenit-szfalerit ércképződési szakasz, ahol egyedül a boulangerit ásvány kiválását írták le. Az általam vizsgált minták közül a paragenezis alapján az Mszi_1-jelű tartozik ebbe a fázisba, azonban a korábban megismert ásványokon túl azonosításra került **pirit/markazit** is, valamint **andorit IV**, **andorit VI**, **rozsgyesztvenszkajait-Zn** és **tetraedrit-Zn**.

Az Mszi_6-os minta alapanyagában a kvarc alárendelt mennyiségben van jelen, a mátrixot döntően galenit alkotja. Nagy és Barbácsi (1964) szerint a 3-as érképződési szakasz során jött létre a legnagyobb mennyiségű galenit-szfalerit érctest, ami alapján ez a minta kötődhetne ehhez a fázishoz is, azonban itt nem írtak le sem réztartalmú ásványokat, sem antimontartalmú szulfosókat. Réztartalmú ásványokról ugyancsak nem írnak eredetileg az 5-ös szakaszban sem, viszont az Mszi_1-es mintát analógként használva ez a minta is ebbe a szakaszba tartozik. Az itt található kalkopirit az antimonásványok is csak alárendelt mennyiségben vannak jelen. Ezáltal az 5-ös ércképződési szakaszban további eddig nem ismert fázisokat sikerült azonosítani: **tennantit-Fe, tennantit-Zn** és **tennantit-Fe-Hg-Cu**)

Az Mszi_7-es minta egy töredezett, breccsás szövetű példány, ami az ásványos összetétele alapján több ércképződési fázis anyagából tevődik össze. Emiatt ezt a korábbi rendszerezésbe besorolni nem lehet.

A Kárpátok vonulataiban számos, olyan lelőhely ismert, amely a mátraszentimrei miocén vulkanizmussal hasonló korban keletkezett és ásványtársulásuk szempontjából nagy átfedést mutatnak (Horváth, 1993; Pătraşcu, et al., 1994; Neubauer, et al., 2005).

Ilyenek a szlovákiai Hodrusbánya (Banská Hodruša) (Kubač, et al., 2018), Körmöcbánya (Kremnica) (Maťo & Háber, 1990; Koděra, et al., 2007; Števko, et al., 2018), Selmecbánya (Banská Štiavnica) (Jeleň, et al., 1999; Kovalenker, et al., 1999; Prokofiev, et al., 1999) és Aranybánya (Zlatá Baňa) (Kovalenker, et al., 1988) térsége, valamint a romániai Felsőbánya (Baia Spire) (Buzatu, et al., 2015), Nagybánya (Baia mare) (Damian, et al., 2008), Herzsabánya (Herja) és Erzsébetbánya (Băiuț) (Costin, 2003) térsége (Kouzmanov, et al., 2005; Iancu, et al., 2010).

Ezek a kárpáti ívben létrejött arany-ezüst telepek andezites vulkanizmushoz köthetők. Paragenezisükben termésarany, termésezüst, elektrum, Ag-Au-telluridok, szelenidek, galenit, szfalerit, kalkopirit, réz-szulfidok antimon-szulfidok, különböző szulfosók, vas-oxidok, különböző szilikát ásványok, kvarc és karbonátok találhatók meg.

Az antimonásványok a telepek mindegyikében a legfiatalabb, felszínközeli, alacsony szulfidizációs fokú ércképző folyamatok során alakultak ki. Hodrusbányán a fiatalabb sasbérchez kötötten (horst-related), az utolsó fázisban jelentek meg Cu-Pb-Bi és Ag-Bi szulfosók (Kubač, et al., 2018; Chovan, et al., 2019). Ehhez a szakaszhoz köthető a telep legnagyobb galenit-szfalerit-kalkopirit dúsulása is, ami analógiát mutat a mátraszentimrei kialakulási folyamatokkal is.

Aranybánya területén ugyancsak hasonló paragenezist találhatunk, mint a Mártában. Az antimonitot kísérő ércképző folyamatok különböző arany-ezüst-szulfosók kialakulását tették lehetővé, többek között az andorit, ramdohrit, fizélyit, boulangerit, robinsonit, diaforit, freieslebenit, berthierit ásványokét (Kovalenker, et al., 1988).

A romániai lelőhelyek ugyancsak hasonló genetikai és ásványtani viszonyokat mutatnak. Kialakulásuk miocén vulkanizmushoz köthető, az ércképződési fázis utolsó szakaszában antimontartalmú antimontartalmú-szulfidok és szulfosók jöttek létre. A terület a szlovákiai társaihoz hasonlóan kitűnően megkutatott, számos Ag-Cu-Bi-Sb-Pb-szulfosó (matildit, galenobizmutin, heyrovskýit, vikingit, gustavit és egyéb, a lillianit homológba tartozó ásvány) került leírásra (Cook & Damian, 1997; Damian, et al., 2008; Buzatu, et al., 2015)

Magyarországi viszonylatban a gyöngyösoroszi ércesedésen túl – amelynek a mátraszentimrei telep az északi elvégződése –az asztagkői antimon-higany dúsulás kapcsolódik genetikailag a vizsgált területhez, ami Gyöngyösoroszitól délre található a

Mátrában. Az Asztagkőn található indikációt ugyan az a geológiai folyamat hozta létre, mint az északi vonulatot. Itt hidrokvarcitban és kovás breccsában található antimon- és higanytartalmú ásványokat mutattak ki, azonban ez a dúsulás bányászati szempontból nem volt érdekes. Az asztagkői ásványtársulás ugyancsak alacsony hőmérsékletű hidrotermás folyamatok eredménye, ásványtanilag antimonit, sztibikonit, valentinit és tripuhyit az antimontartalmú fázisok. (Csongrádi, 1984; Szakáll, et al., 2016).

Dill (2010) teleptani csoportosítása alapján (<u>2.1.-es fejezet</u>) 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 paregenezis 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.

8. Rudabánya

Rudabánya a magyarországi bányászattörténet egyik központi szereplője (40. ábra). A terület vasércesedése az ókor, ezüstércesedése a középkor óta ismert, ipari mértékű sziderit és *limonit* (goethit) termelés azonban csak az 1880 és az 1986-os évek között folyt. Színesfém ércesedése az 1970-es évektől jól ismert a különböző ólom-réz anomáliák kutatása nyomán. Jelentős mennyiségű baritdúsulása ugyancsak megkutatásra került. A bánya működésének utolsó öt évében kis léptékű rézbányászat is elindult. 1995-ben a területen folyó geokémiai mintázás nyomán arany és cink anomáliákat is felfedeztek (Vörös, 1995).

Modern érc és szilárd ásványi nyersanyag kutatások 2007-ben kezdődtek és a mai napig tartanak. A kutatás célja a felszín közeli színes- és nemesfém, valamint barit készletek lokalizálása. A munka során kijelölték a legfontosabb ólom, cink, ezüst és réz anomáliákat. Az eredmények elegendőek a dúsulások típusának és területi lefedettségének kiértékeléséhez, azonban még nem teszik lehetővé a geológiai és minőségi folytonosság egyértelmű értékelését és a készletszámítást (Földessy, et al., 2008; Földessy, 2011).



40. ábra - A rudabányai vasércbánya a 19-ik század végén (Pantó, et al., 1957)

8.1. A rudabányai bányászat története

Habár nagyipari méretű bányászat csak az 1880-1986-os évek között folyt, a 12–14. század folyamán számos kis méretű aknát hajtottak réz-, illetve ezüstbányászat céljából.

A rudabányai vasércbánya összesített termelése 35 millió tonna, 32–42%-os Fe₂O₃ tartalmú érc volt. A legfőbb vásárlói közé az ózdi, diósgyőri, valamint a vitkovicei (Csehország) és kassai (Szlovákia) kohók voltak.

Hagyományosan 4-féle ércet termeltek:

- 1. barna vasérc *limonit* (goethit)
- 2. karbonátos vasérc sziderit
- 3. dolomitos vasérc ankerit
- 4. szilikátos vasérc sziderit homokkőben

Ebből a négy típusból a karbonátos és a barna vasérc volt kereskedelmi mennyiségben termelve (Pantó, 1956; Pantó, et al., 1957; Földessy & Németh, 2008).

A szulfidos érceket (főleg rézérc) az 1970-es években kutatták meg, majd kezdték el kitermelni. Mivel a szulfid-gazdag kőzetek a kohósítás nemkívánatos elemei, ezért korábban igyekeztek elkerülni a szulfidban gazdag zónák kitermelését. Ennek ellenére a felszínközeli kibúvások nyomán gazdag rézérceket azonosítottak, amelyeket igyekeztek tovább kutatni, míg végül a bányászati tevékenység utolsó évtizedében az évi 10 000 tonnás kitermelést is elérték. Összességében végül közel 125 000 tonna rézércet bányásztak ki. A területen található ezüsttartalmú ólomércet a barithoz hasonlóan műrevaló készlet hiányában nem bányászták (Németh, et al., 2016).

8.2. A rudabányai terület geológiája

A telep alsó-triász karbonát platformra, aleurolitra és agyagpalára rakódott le. Ezek a Jura és a Kréta során végbement Alpi orogenezis következtében végbemenő szerkezeti mozgások hatására elvetődtek, felbreccsásodtak, meggyűrődtek, valamint elmozdultak. A későbbiek során további szerkezeti mozgások szabdalták a területet, ennek eredményeként az ásványosodás a fő nyírási zóna mentén helyezkedik el, amelynek legaktívabb periódusa a Tercier időszakra tehető.

Ez a nyírási zóna – amely regionális és lokális geológiai szempontból is a terület legfontosabb szerkezeti eleme – a Darnó-zóna. A széles körben elfogadott tektonikai modellek szerint ez a zóna a regionális léptékű vetőrendszer, a körülbelül 600 km hosszú, úgynevezett középmagyar tektonikus zóna, ami mentén több szakaszban végbement



41. ábra - Rudabánya környékének földtani felépítése. (Pantó, 1956 alapján).

tektonikai deformációk (riftesedés, breccsásodás, áttolódás, normál vetők, oldaleltolódás) zajlottak a paleozoikumtól egészen a késő tercierig. A nyírási zóna délkeleti részén a paleozoós blokkot triász üledékek határolják. Ez a terület ugyancsak színes- és nemesfém



42. ábra – A rudabányai külfejtés geológiai szelvénye. Jelmagyarázat: 1. Pannon üledékek (homok, aleurit, agyag, kavics, lignit); 2. Miocén aleurolit és homokkő; 3. Miocén konglomerátum; 4. Felső triász tűzköves mészkő, márga; 5. Középső triász platform mészkő, tűzköves mészkő, márga; 6. Alsó triász érces kőzetek (dolomit, sziderit, mészkő, márga); 7. A Permi – alsó triász rétegsor: homokkő, aleurolit, agyagpala, evaporit; 8. Paleozoós agyagpala, kovás pala, tufás mészkő (Upponyi egység); 9. A Darnó-zóna fő vetői; 10. Vetők (Földessy et al. (2010) nyomán)

anomáliákat mutat. Habár az észak-nyugati területek még nincsenek feltárva, Szlovákiában számos színesfém anomáliát azonosítottak. Ezek közül a legközelebbi a pelsőcardói ólomcink ércesedés (Grecula, et al., 1995; Hurai, et al., 2010).

Az anyakőzet a Szilicikum sztratigráfiai egységhez tartozik, amely Rudabányától északra a Szilicei takaró mentén terül el (41-42-43. ábra). A sorozat permi evaporit rétegekkel kezdődik. Ezután az alsó-triász transzgresszív rétegsort a homokkő, aleurolit, sekélyvízi márga és lemezes mészkő rétegek alkotják. Az Anisusi-ban sötét, anoxikus fáciesek,







vastagpados vagy tömött mészkövek és dolomitok rakódtak le, amelyeket szürke platform mészkő és dolomit követ. A középső és felső triászban főként karbonát platformok és zátonyok alakultak ki, helyenként medence fáciesű kőzetekkel váltakozva.

Rudabánya közelében medence fáciesű kőzetek a középső juráig fordulnak elő. A rudabányai telep tipikus szelvénye a 42. ábraán látható.

A Paleogén formációk csak alárendelt szerepben, töredékekként vannak jelen a nyírási zónában (43. ábra). A Neogén formációk (többnyire lignit, agyag és homokkő) unkonform módon fedik az idősebb kőzeteket (Árkai & Kovács, 1986).

8.3. Rudabánya ércásványai és átalakulásai

A területen található ércásványok számos feltárásban megjelennek, a különböző érctesteket hipogén és epigén csoportokba sorolhatjuk.

A felszínközeli érctestek nagy részét a bányaművelés során kitermelték, emiatt manapság nincs fontos szerepük a területen. Ezen ércdús kőzetek felszínre kerülése a késő tercier során történt, emiatt a mélyebb rétegekben való dúsulások körülhatárolása könnyebb folyamat. Különösen igaz ez a terület déli részein, valamint az északkeleti és délnyugati szárnyakon, ahol esetlegesen feltárásokkal is találkozhatunk (Csalagovits, 1971; Földessy, et al., 2012).

Távolabbi területeken – DK-re a rudabányai érctesttől, a Szendrő/Cserehát szerkezeti egységben – a legöregebb érces ásványtársulás a hidrotermásan átalakult paleozoós metaszedimentekhez köthető, amely viszont a mai napig nem volt megkutatva (Földessy, et al., 2012).

Az alsó triász sorozat legöregebb homokkő rétegeiben mikrobiális hatásra kialakult, szingenetikus, sziderites ércfelhalmozódást találtak, amely azonban termelésre soha nem került (Bodor, et al., 2016).

A karbonát és sziliciklasztos kőzetekben található, korai ólom-cink-bárium dús rétegzett érctestek valószínűleg alsó triász korúak és klasztokként találhatók meg a tektonikus breccsákban (Németh, et al., 2012). Bár a jellemző ásványtársulásuk a pirit, galenit, szfalerit és barit, a klasztok nem alkotnak kereskedelmi szempontból jelentős érctesteket.

A karbonátos vasérc, amit a bánya fennállása alatt elsődlegesen termeltek az alsó triász mészkövek és dolomitok metaszomatikus helyettesítése révén jött létre. Ez a folyamat az Anizuszi után és a Kréta előtt fejtette ki a legnagyobb hatását a rudabányai ércesedés hosszanti irányában, a Darnó-zónával párhuzamosan. Ehhez kapcsolódóan jelentős arany anomáliát fedeztek fel, amely tápcsatorna-szerűen, a dolomitot és mészkövet keresztező, de a metaszomatikus sziderittől lejjebb elhelyezkedő sziderit erekhez köthető. (Pantó, 1956; Földessy & Németh, 2008; Földessy, et al., 2014; Bodor, et al., 2016).

A következő ércképző fázis különböző színesfém-barit ásványtársulásokat hozott létre:

- ólom, cink, ezüst, barit dúsulás,
- réz, barit dúsulás.

A két ásványtársulás érctestei, habár közel találhatók egymáshoz, szinte soha nem keresztezik egymást. Az egyes ásványtársulások vetőbreccsákhoz köthetők, amelyek a Darnó-zóna legfőbb ÉÉK-DDNY irányú vetőivel párhuzamosan és keresztben futnak. Mivel ezek az érctestek Rudabánya határain kívül is megtalálhatóak, ezért az ércesedés szélét a Darnó-zónán kívülre helyezik. A Darnó-zónán belül egy hasonló ólom-cink dúsulás is meghatározásra került Martonyi térségében (Boros, 2010). Az egykori fúrásokból származó archív magok újramintázása, majd kémiai analízise révén réz-ólom-cink anomáliák kerültek azonosításra Szögliget, Bódvaszilas, Szinpetri, Jósvafő irányában, egészen a szlovákiai Pelsócardóig.

Az itt megfigyelt ólom-, cink-, ezüst- és báriumtartalmú ércek ásványtani szempontból a következő fázisokat tartalmazzák: pirit, kalkopirit, szfalerit, galenit, tetraedrit, tennantit, akantit, pirargirit, bornit, barit (Földessy, et al., 2012; Németh, et al., 2012; Németh, et al., 2016; Szakáll, 2001).

Ez a két ásványtársulás közeli rokonságban van a korábban feltöredezett sziderit darabokkal és valószínűleg a Darnó-zóna vetőrendszerének legaktívabb időszaka során, az oligocén – alsó miocén folyamán keletkezett.

A fő vetőzóna hosszában 2–3 kisebb, a többi geológiai egységtől elkülönülő kürtőkben epitermás ásványkiválásokat figyelhetünk meg, amelyek a késői középső-felső miocén során keletkeztek. A következő szulfidásványokat sikerült azonosítani: pirit, kalkopirit, szfalerit, famatinit, enargit, tetraedrit. Ezen kívül magas ezüsttartalmú – >100 ppm – mikrozárványokat tartalmazó kvarcot is találtak (Szakáll, 2001).



44. ábra - A legfontosabb Cu-Pb-Zn ásványfázisok és azok kiválási sorrendje (Németh et al. (2016) után)

A különböző kiválási szakaszokat és azok ásványait a 44. ábra mutatja be.

Az epigenetikus és a késői stádiumú epitermás ércesedés forrásának a Meozoikum során alábukó bázikus magmás komplexumokat gondolják, amelyek később a Darnó-zóna részei lettek. A réz forrásaként a szomszédos, részben felszíni kibukkanással is rendelkező, részben alábukott bázikus bazalt komplexumot tartják, amely ugyancsak kapcsolódhat a Rudabányától DDNy-i irányban 80 km-re fekvő recski porfíros és szkarnos rézdúsuláshoz (Földessy, et al., 2012; Németh, et al., 2016).

8.3. A rudabányai antimonásványok paragenezisének vizsgálata

Rudabánya egykori bányaterületéről 7 db minta részletes elektron mikroszkópos és elektron mikroszondás vizsgálata készült el, amelyekben összesen 14 db szemcse található. Ezek az egykori bánya különböző pontjairól származnak így lefedve az ércképző folyamatok különböző szakaszait.

A vizsgált minták azonosítói:

- HOM_17659_2
- MAFI_10947
- MAFI-uj
- Polyanka2019

- Rb-Vilmos
- Rb-A-I-Szfalerit
- Rb-Mano-Polyanka

8.3.1. A SEM-EDX és EPMA vizsgálatok eredményei

Az egyes mintákon elvégzett vizsgálatok eredményeit külön-külön alfejezetben taglalom.

8.3.1.1. HOM_17659_2

Ez a minta egy az Andrássy II bányarészből származó rézszulfidos-baritoskarbonátos érctest szulfidos érkitöltését reprezentálja. A mészkő anyaga $Mn_{0-0,1}Fe_{0,1-}$ $_{0,2}Ca_{0,7-1}CO_3$ (kalcit) és helyenként $Ca_{0,1-0,3}Fe_{0,7-0,9}CO_3$ (sziderit), amelynek anyagán belül nem található más elegyrész. A mészkőben található egy ~4–6 mm széles repedés, amelyet különböző szulfid ásványok töltenek ki (45. ábra).



45. ábra - Sztereómikroszkópos felvétel a HOM_17659_2es mintáról

Az érkitöltés legnagyobb tömegét FeS_2 (pirit/markazit) alkotja, ezen belül BaSO₄ (barit), $\text{Cu}_{0,98-1}\text{Fe}_{1-1,02}\text{S}_2$ (kalkopirit), SiO₂ (kvarc) és $\text{Fe}_{0,1-0,2}\text{Ca}_{0,8-0,9}\text{CO}_3$ (kalcit) alkotja. Ezen kívül antimontartalmú szulfosók is előfordulnak:

1. $Ag_{0,06-0,07}Fe_{0,65-0,7}Zn_{0,88-0,93}Cu_{10,17-10,45}Bi_{0,01-0,02}As_{0,05-0,24}Sb_{0,60-0,85}S_{13}$ (tetraedrit-Zn)

2. $Ag_{0,02-0,03}Zn_{0,53-0,56}Fe_{1,11-1,23}Cu_{10,11-10,32}Sb_{1,48-1,57}As_{2,31-2,35}S_{13}$ (tennantit-Fe)



46. ábra - Visszaszórt elektronkép a HOM_17659_2-es mintáról
Piros nyilak: FeS₂; Sárga nyilak: kvarc; Rózsaszín nyilak: kalcit; Zöld nyilak: kalkopirit; Fehér nyilak: barit; Narancssárga nyilak: 1. típusú szulfosó (tetraedrit-Zn); Kék nyilak: 2. típusú szulfosó (tennantit-Fe)

Látható, hogy a fent felsorolt fázisok bizonyos helyeken akár együttesen is előfordulhatnak. A szulfosók közül az 1. típusú egy külön, 70–100 µm-es sávban fordul elő, míg a 2. típusú fázis a vastag érhez kötötten, azt keresztülmetszve, újabb repedések mentén található. Ennek alakja ugyancsak elnyúlt, xenomorf, vastagsága 5–10 µm.

A kalkopirit fázis jellemzően az 1. típusú szulfosóra merőleges érhálózatot alkot, amelynek vastagsága ~10 µm. A barit jellemzően ugyancsak az 1. típusú fázis környezetében, vagy annak anyagában foglal helyet.

8.3.1.2. MAFI 10947

A minta az Andrássy II-es bányarész galenites-baritos érctestéből származik, ennek okán >90°%-a PbS (galenit) fázisból áll. Ezen belül négy különböző ásványt sikerült elkülöníteni:

- SiO₂ (kvarc),
- ZnS (szfalerit)
- $Ag_{0-0,09}Zn_{0-0,02}Fe_{0,01-0,04}Bi_{0,02}Pb_{13,43-13,66}Sb_{0,41-1,05}As_{4,68-5,29}S_{23}$ (jordanit)

• Ag_{3,05-3,08}Pb_{1,88-1,95}Sb_{3,08-3,14}S₈ (diaforit)

A ZnS ásvány jellemzően 20–80 μ m nagyságú xenomorf szemcséket alkot, az SiO₂ (kvarc) fázis 100–1500 μ m méretű, míg a két típusú antimontartalmú szulfosó 2–10 μ m-es kristályok formájában helyezkedik el a galeniten belül (47.A/B. ábra).



47.A/B. ábra -Visszaszórt elektronképek a MAFI_10947-es mintáról Sárga nyíl: kvarc; Piros nyíl: ZnS; Narancssárga nyíl: PbSbAs-szulfosó; Zöld nyíl: AgPbSb-szulfosó

8.3.1.3. MAFI-uj

A minta a Vilmos bányarész egyik erősen oxidálódott réz-szulfidos érctestéből származik. Alapanyagát mállott, repedezett SiO₂ (kvarc), CaCO₃ (kalcit), FeS₂ (pirit/markazit), Sb₂S₃ (antimonit), Sb₂O₃ (sztibikonit/sénarmontit), agyagásványok és különböző szilikátásványok alkotják. Ezen belül, elszórtan található 5–50 μm-es Zn_{0,03-}



48. ábra - Visszaszórt elektronképek a MAFI-uj mintában található Hg-Ag-As-Sbszulfosóról.

A: magas higanytartalmú (piros nyíl) és kémiailag zónás (zöld nyíl) szulfosó; B: mállott, repedezett szélű szulfosó

{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}S₃ (pirargirit/pirosztilpnit/piradoketozit) fázis. A visszaszórt elektronképeken a szürkeárnyalat változása alapján némely esetben változást lehet megfigyelni a szulfosó fázis kémiai összetételében, amit a higanytartalom változása okoz. Ez az átmenet esetenként folyamatos és jól elkülöníthető zónákat nem hoz létre, helyenként pedig a kristály külső peremén magas higanytartalmú, világos sávot hoz létre (48. ábra). Sok esetben a szulfosó fázis külső szélei az alapanyaghoz hasonlóan mállottak, repedezettek (48. ábra).

8.3.1.4. Polyanka2019

Ebben a Polyánka bányarészből származó mintában összesen 3 db szemcse található (Poly-5; Poly-10; Poly-12).

Poly-5-ös А szemcse alapanyagát jelentős részben PbS (galenit) és Cu_{0-0,03}Ag_{0-0,04}Pb_{13,86-} 14,08As1,79-2,17Sb3,59-3,78S $_{23}$ (geokronit) alkotja (49. ábra). Mindkét fázis több mm-es kristályokat alkot, azonban 10–50 µm-es előfordulnak szemcséik is. A két fő fázis mellett alárendelt mennyiségben található még SiO_2 (kvarc) а minta alapanyagában.

A PbS fázis több esetben megtalálható az antimontartalmú szulfosón belül is (49. ábra), azonban ez fordítva soha nem figyelhető meg. Járulékos elegyrészként megfigyelhető Sb₂S₃ (antimonit), és saját alakú



49. ábra - visszaszórt elektronképek a Poly-5-ös szemcséről.
A: PbS kristályok (zöld nyilak) antimontartalmú szulfosóban; B: sajátalakú piritkristályok (piros nyilak) PbS-ben.

FeS₂ (pirit) (49. ábra), CaCO₃ (kalcit), BaSO₄ (barit) és PbSO₄ (anglesit) is.

A Poly-10-es szemcse (50. ábra) ásványos összetételét tekintve teljesen megegyezik a Poly-5-ös szemcsével. Az alapanyagát PbS (galenit), valamint Ag_{0-0,05}Fe_{0,02-0,05}Pb_{13,80-14,14}As_{1,92-2,03}Sb_{3,62-3,75}S₂₃ (geokronit) alkotja, a járulékos elegyrészek pedig Sb₂S₃ (antimonit), FeS₂ (pirit/markazit), CaCO₃ (kalcit), BaSO₄ (barit) és PbSO₄ (anglesit).

A Poly-12-es szemcse (51. ábra) alapanyagát nagyrészt Mn_{0-0,1}Fe_{0,1-0,3}Ca_{0,6-0,9}CO₃ (kalcit), PbS (galenit) és SiO₂ (kvarc) alkotja. Ezen kívül FeS₂ (pirit/markazit), ZnS (szfalerit) Ca_{0,1-0,3}Fe_{0,7-0,9}CO₃ (sziderit), PbCO₃ (cerusszit), Fe-oxidok (Fe₂O₃, FeO(OH)) található a szemcsében.



50. ábra - A Poly-12-es szemcse visszaszórt elektronképei A: falkmanit (kék nyilak) galenitben
B: geokronit (narancssárga nyilak) galenitben

Antimontartalmú ásványok mindössze a galeniten belül fordulnak elő. Itt 5–40 µmes elnyúlt szemcséket alkotnak. Ezeket kémiai összetételük szerint két csoportra lehet választani:

- 1. As_{0-0,04}Pb_{2,85-3,13}Sb_{1,88-2,09}S₆ (falkmanit) (50. ábra)
- 2. Pb_{12,64–13,21}As_{0,10–0,15}Sb_{6,41–6,82}S₂₃ (geokronit) (50. ábra)

Habár mind a két fázis galenit kristályokon belül található, ugyanabban a kristályban soha nem lelhető fel együttesen mind a két szulfosó.

8.3.1.5. Rb-Vilmos

Ebben a Vilmos bányarész egyik galenites-baritos érctestéből származó mintában 2 szemcse található (Rb-Vilmos-1 és Rb-Vilmos-2). A szemcsék már makroszkóposan is jól elkülöníthetők egymástól. Az Rb-Vilmos-1-es szemcse sötét és világos sávok váltakozásából áll, míg az Rb-Vilmos-2-es szemcse leginkább 2 részre osztható, egy 4 x 5 mm-es fehér és fekete ásványokat tartalmazó részre és egy 12 x 15 mm-es szürke-aranysárga fémes fényű ásványokat tartalmazó részre (51. ábra).



51. ábra - Az Rb-Vilmos minta sztereómikroszkópos felvétele. A jobb oldali szemcse az Rb-Vilmos-1; A bal oldali szemcse az Rb-Vilmos-2

Az Rb-Vilmos-1 szemcse, legvastagabb, szabad szemmel fehérnek azonosítható sávját Fe_{0-0,1}Mg_{0-0,2}Ca_{0,7-1}CO₃ (kalcit) alkotja, míg a sötét-világos vékonyabb sávok anyagában többnyire Mn_{0-0,2}Fe_{0-0,2}Mg_{0-0,3}Ca_{0,6-0,9}CO₃ (kalcit), SiO₂ (kvarc) valamint PbS (galenit), FeS₂ (pirit/markazit), Sb₂S₃ (antimonit), BaSO₄ (barit), agyagásványok és Feoxidok találhatók.



52. ábra - BSE kép az Rb-Vilmos-1 szemcsében található AgSb-szulfosó ásványtól (piros nyilak)

Az Sb₂S₃-on túl antimontartalmú fázisok a galenit szemcséken belül találhatók (52. ábra). Ezek összetétele: Zn_{0-0,02}Pb_{0-0,07}Ag_{2,98-3,12}Sb_{0,99-1,04}S₃ (pirargirit/pirosztilpnit/piradoketozit), alakjukat tekintve pedig 5–20 μm széles, 30–150 μm hosszú, elnyúlt formák. A megnyúlás iránya megegyezik a mintában található sávok irányával.

Az Rb-Vilmos-2 szemcsét (53. ábra) alkotó ásványok összetétele közel megegyezik a fentebb vizsgált szemcsék anyagával. Alapanyaga FeMnMgCaPb-karbonát, SiO₂ (kvarc) és PbS (galenit), viszont itt kisebb mennyiségben van jelen Sb₂S₃ (antimonit) és nagyobb mennyiségben FeS₂ (pirit/markazit) fázisok.



53. ábra - Visszaszórt elektronkép az Rb-Vilmos-2-es mintáról. Világos alapanyag: PbS; Narancssárga nyíl: kvarc; zöld nyíl: AgPbSb-szulfosó

Ebben a mintában is található antimontartalmú szulfosó, amelynek összetétele Fe_{0-0,03}Zn_{0-0,46}Ag_{3,02-3,08}Pb_{1,92-2,04}Sb_{2,93-3,02}S₈ (diaforit). Ez az ásvány az előző mintában található szulfosóhoz hasonlóan a PbS fázis belsejében található, és 2–6 μ m-es szemcséket alkot (53. ábra).

8.3.1.6. Rb-A-I-Szfalerit

Ebben az Andrássy I bányarész galenit-szfalerites érctestéből származó mintában összesen két szemcse található (Rb-A-I-Szfalerit-1 és Rb-A-I-Szfalerit-2), azonban ezek közül csak az Rb-A-I-Szfalerit-1 jelűben figyelhető meg antimontartalmú ásvány.

A szemcse alapanyagát $Mn_{0,1-0,2}Fe_{0,2-0,3}Ca_{0,8-0,9}Mg_{0,7-0,8}(CO_3)_2$ (dolomit) és $Hg_{0,04}Fe_{0,01-0,05}Zn_{0,92-0,99}S$ (szfalerit) alkotja. A mintában a járulékos elegyrészek a következők: PbS (galenit), Sb₂S₃ (antimonit), Sr_{0-0,1}Ba_{0,9-1}SO₄ (barit), PbSO₄ (anglesit), FeS₂ (pirit/markazit), SiO₂ (kvarc), valamint 5–20 µm -es Fe-K-csillámok (54. ábra).



54. ábra - BSE képek az Rb-A-I-Szfalerit-1 szemcséről. A: szfalerit alapanyagban található egyéb ásványok; B: dolomit alapanyagban lévő egyéb ásványok. A nyilak a következő fázisokat jelölik: piros: FeS₂; kék: galenit; sárga: kvarc; narancssárga: Fe-K-csillám; zöld: barit; lila: Sb₂S₃

8.3.1.7. Rb-Mano-Polyanka

Ebben a mintában a Manó és Polyánka bányarészből származó mintában összesen 3 szemcse található (Rb-2-1; Rb-2-2 és Rb-2-3), azonban az Rb-2-2 és Rb-2-3-as minták nem tartalmaznak antimontartalmú ásványokat, emiatt azok leírása dolgozatomban nem történik meg.

Az Rb-2-1-es szemcse a Polyánka bányarészből származik. Alapanyaga SiO₂ (kvarc), PbS (galenit) és Pb-oxid. A szemcsében nagy mennyiségben találhat FeS₂ (pirit/markazit), valamint annak mállásából származó Fe-oxid és oxihidroxid ásványok (55. ábra).

Antimontartalmú fázisok tekintetében a különböző ólomtartalmú ásványok szélein, a kvarc mentén hálós-lyukacsos szerkezetű, inhomogén kémiai összetételű PbSb-oxid (rosiait, oxiplumboroméit) fázisokat találhatunk. Ezek átmérője jellemzően 1–3 μ m, ami a kémiai inhomogenitással együtt ellehetetleníti a pontos fázisanalízist.



55. ábra - Visszaszórt elektronkép az Rb-Mano-Polyanka minta Rb-2-1-es szemcséjéről. Kék nyilak: galenit; Rózsaszín nyilak: PbO; Zöld nyilak: szfalerit; Piros nyilak: PbSb-oxid fázis

8.4. Diszkusszió

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, anglesit, barit, cerusszit, hematit, goethit, dolomit és különböző csillámok lettek azonosítva.

Antimontartalmú fázisok tekintetében Sb-szulfid, Sb-szulfosók és különböző Sboxidok találhatók Rudabányán, azonban utóbbiak ásványfaj szintű azonosítása a rendelkezésre álló mintaanyagból nem volt lehetséges (12. táblázat).

Ásványnév	Képlet
antimonit	Sb ₂ S 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	$Ag_{0,02-0,03}Zn_{0,53-0,56}Fe_{1,11-1,23}Cu_{10,11-10,32}Sb_{1,48-1,57}As_{2,31-2,35}S_{13}$
geokronit	$Ag_{0-0,05}Fe_{0,02-0,05}Pb_{13,80-14,14}As_{1,92-2,03}Sb_{3,62-3,75}S_{23}$
	$Cu_{0-0,03}Ag_{0-0,04}Pb_{13,86-14,08}As_{1,79-2,17}Sb_{3,59-3,78}S_{23}$
	$Pb_{12,64-13,21}As_{0,10-0,15}Sb_{6,41-6,82}S_{23}$
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 / sénarmontit	Sb ₂ O ₃
rosiait / oxiplumboroméit	PbSb-oxid

12. táblázat - A rudabányai mintákban található antimontartalmú ásványok

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 fázisok a különböző kationpozíciók betöltöttségét (Me⁺ (Ag+Cu), Me²⁺ (Pb+Zn+Fe+Hg) és Me³⁺ (Sb+Bi+As)) az 56. ábra látható háromszögdiagram mutatja.





Az ebben a fejezetben felsorolt szulfosó és antimon-oxid ásványok tömegszázalékos kémiai összetételét a <u>5. melléklet</u> tartalmazza.

8.4.1. Új szulfosó ásványok Rudabánya területéről

A rudabányai területről számos szulfosó ásvány leírása történt meg a korábbiakban, amelyeket a 3.5.2-es alfejezetben mutattam be. Ezeken túlmenően a munkám során sikeresen azonosítottam a **diaforit** és **falkmanit** ásványokat, valamint Biagioni et al. (2020) alapján megtörtént az általam talált tetraedrit csoport ásványainak meghatározása is (**tetraedrit-Zn**, **tennantit-Fe**). Ezen kívül sikerült egy **magas higanytartalmú pirargirit/pirosztilpnit** összetételű fázist is azonosítani.

A diaforit és falkmanit ásványok Magyarországról most először kerültek leírásra.

8.4.2. A rudabányai ércesedés genetikai szempontú összehasonlítása

A rudabányai ércesedés legfrissebb ércgenetikai szempontú leírása Németh és társai (2016) munkásságához fűződik (<u>8.3-as alfejezet</u>). Ők négy különböző réz ásványosodási fázist különítettek el egymástól. Mivel az én vizsgálataim célpontja az antimonásványok paragenezise volt, emiatt ebbe a rendszerezésbe az eredményeim nem illeszthetők be teljesen. Mindazonáltal a HOM_17659_2-es mintában előforduló tetraedrit, tennantit jelenléte, valamint a mellettük előforduló nagy mennyiségű galenit, pirit és elenyésző mennyiségű kalkopirit a mintát a Németh et al. (2016) által "elő réz ásványosodás"-nak nevezett kiválási szakaszba sorolható.

A rudabányai telep analógiáiként a periadriai vonal, Alpokon átívelő szakasza mentén (Drau zóna) elhelyezkedő ausztriai Bleiberg. (Schroll, 1983; Henjes-Kunst, 2014) és szlovéniai Mežica (Štrucl, 1984; Recnik & Zanašnik, 2014). Ezek a területek ásványtanilag és genetikai szempontból közel megegyeznek az általam vizsgált területtel. Képződésükben fontos szerepet játszott az a kéregmozgási folyamat, amely a magyarországi Darnó-zónát is létrehozta.

A bleibergi és mezicai területek jellemző ásványtársulása a galenit-szfalerit-pirit, valamint a különböző karbonátok (sziderit, ankerit, cerusszit, dolomit, smithsonit, stroncianit), szulfátok (barit, cölesztin, anglesit, gipsz, szeladonit, epsomit) és oxidok (hemimorfit, kromatit, groutit, piroluzit, todorokit, ranciéit, litargit/massicot), azonban rézből, antimonból, arzénből és higanyból sokkal kevesebb található, azok önálló fázist nem vagy csak ritkán alkotnak (kalkozin), leginkább helyettesítésként vannak jelen az ásványokban. Ehhez mérten a szulfosók és egyéb PbSb-oxidok is elenyésző jelenléttel bírnak.

96

Dill (2010) teleptani csoportosítása alapján (<u>2.1-es fejezet</u>) 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 metaszomatózis, 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).

9. Martonyi

Martonyi vasércbányászata nagyban összefügg az egykori rudabányai bányával, azonban ennek oka nem csak a teleptani azonosságokban keresendő. Az első világháború után Magyarország nagy, klasszikus bányavidékeit elcsatolták és a szomszédos országokhoz kerültek. Mivel a feldolgozóipar egy része így is hazai területen maradt (Ózd, Diósgyőr stb.) és a csonka országon belüli bányászat nem tudta kiszolgálni az igényeket, újabb telepek megkutatását célozták meg. Mivel a Rudabányáról származó vasérc szállító útvonalai rendelkezésre álltak, valamint a telep jelentős, környékbeli településekhez kapcsolódó részei még nem kerültek teljesen kibányászásra, ezért megnyitották a martonyi, zengővárkonyi és tornaszentandrási bányászati egységeket is (Rozlozsnik, 1938).

Martonyi területén már a X. században is folyhatott bányászat, azonban az első írásos emlékek csak 1474-ből származnak. Itt már bányavidékként van jellemezve a terület. A környék bányászata ebben az időszakban, a XIV-XV. században élte fénykorát, majd a felszín közeli ércek kimerülése után hosszú időre eltűnt az ismert és aktívan művelt bányavidékek közül. A XIX. század során azonban a rudabányai ércbánya újranyitásával párhuzamosan a környéken is beindult a vasérctermelés (Pantó, 1959; Hadobás & Zsámboki, 1986; Jakab, 2019; Leskó, et al., 2020).

A Martonyi területén található vasércbánya többszöri tulajdonosváltáson ment keresztül és az évek folyamán folyamatosan romlott a kitermelt érc minősége. A kezdeti 41–42%-os vastartalom a bánya bezárására ~25%-os minőségűre romlott. Habár a MÁVAG (Magyar Állami Vas-Acél- és Gépgyárak) 1945-ben újra művelés alá vonta az altárót, majd 1948-ban az Iparügyi Minisztérium javaslatára összevonták a rudabányai bányával, végül 1951-ben végleg bezárták a martonyi bányát (Pantó, 1959; Molnár, 1963).

9.1 A martonyi bánya geológiai helyzete

A vizsgált terület az Aggtelek-Rudabányai-hegység területén belül található, amely az ALCAPA egység északkeleti részén terül el a Darnó-zónában (57. ábra,). Ez a kéregdarab a középső-miocén idején érte el tektonikai szempontból végleges helyzetét és forrt össze az ország DK-i felét alkotó Tiszai-egységgel. Ezt a pozíciót egy DDNy-ÉÉK irányú vándorlás végén érte el (Árkai & Kovács, 1986; Less, et al., 2006).



57. ábra – Magyarország nagyszerkezeti egységei (Kovács, et al., 2000; Császár, 2005; Jakab, 2019) nyomán

Földtani szempontból számos települést – és az általuk határolt területeket – sorolunk az Aggtelek-Rudabányai-hegységhez: Imola, Martonyi, Rudabánya, Szuhogy, Szalonna, Trizs és Tornaszentjakab. Ezen kívül a Komjáti- és Bódvalenkei-medencét, a Szuhogy-Szendrői- és Szalonna-Tornabarakonyi-medencét, valamint a Kánói-medencét is ide soroljuk, amelyek északkeletről, keletről, illetve délről határolják a fent említett településeket (Less, et al., 2006).

Az általam vizsgált terület a Aggtelek-Rudabányai-hegységben helyezkedik el. Tektonikai szempontból a Gömör-Tornai karszt délkeleti határán található, és az egyéb szerkezeti egységekkel való találkozás nyomán egy rendkívül átmozgatott sávban foglal helyet (58. ábra) (Pantó, 1956; Jakab, 2019; Leskó, et al., 2020).

A Rudabányai-vasércvonulat az Upponyi-hegységtől Tornaszentandrásig ~50 km hosszan terül el. DNY-i végén található a <u>3.4</u>-as fejezetben tárgyalt Rudabánya, míg a központi területein Martonyi.

Teleptani szempontból a martonyi ásványtársulás alig különbözik rudabányai területen megismerttől (Csalagovits, 1971; Földessy, et al., 2012; Földessy, et al., 2010).



58. ábra - Az Aggtelek-Rudabányai hegység egyszerűsített földtani térképe. A sárga "X" Martonyit jelöli. (Haas et al. (2012) és Jakab (2019) nyomán)



59. ábra - Ércképző folyamatok összehasonlítása a rudabányai és martonyi telepekben. A kérdőjellel jelölt folyamatok az adott tanulmányban nem túl nagy biztonsággal lettek azonosítva (A-A-C-H-S: Ag-As-Cu-Hg-Sb) Leskó et al. (2020) nyomán

Leskó et al. (2020) munkájuk során több, a területről származó ércmintát vizsgáltak pásztázó elektronmikroszkópos, röntgen pordiffrakciós valamint röntgen fluoreszcens vizsgálatokkal

és megállapították, hogy a terület ércképző folyamatai nagyban hasonlítanak a Rudabányán megismertekhez (59. ábra).

9.2. A martonyi antimonásványok paragenezisének vizsgálata

A martonyi ércesedésből összesen 2 db polírozott felszínű tömbi minta részletes elektron mikroszkópos és elektron mikroszondás vizsgálata készült el. A mintákban összesen 2 db kézipéldány töredéke található.

A vizsgált minták azonosítói:

- Martonyi-1
- Martonyi-2

9.2.1. A SEM-EDX és EPMA vizsgálatok eredményei

Az egyes mintákon elvégzett vizsgálatok eredményeit külön alfejezetben fogom bemutatni.

9.2.1.1. Martonyi-1

A minta legnagyobb tömegét SiO₂ (kvarc), PbS (galenit) és PbSO₄ (anglezit) alkotja. ezen belül elszórtan számtalan egyéb oxid, karbonát, szulfid és szulfosó ásvány található.

Szulfidok közül FeS₂ (pirit/markazit), ZnS (szfalerit) és Sb₂S₃ (antimonit) található. Szulfosók közül az alábbiak lettek azonosítva a mintában (60. ábra-61. ábra):

- 1. Pb_{5,27-5,35} Zn_{0-0,19}Fe_{0-0,05}Sb_{3,73-3,85}S₁₁ (boulangerit) összetételű fázisok;
- 2. $Ag_{2,89-2,96}Cu_{0,03} Pb_{1,87-2,05} Hg_{0,13-0,14}Fe_{0,03-0,15}Sb_{2,90-2,94}S_8$ (diaforit)
- 3. $Ag_{2,59-2,83}Cu_{0,01-0,06}$ Pb_{1,69-1,76} Fe_{0,49-0,72}Hg_{0,0,9-0,12}Sb_{2,54-2,79}S₈ (vastartalmúdiaforit)
- 4. 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} (freieslebenit)

A szulfosók minden esetben PbS fázis közvetlen környezetében vagy azon belül helyezkednek el. Méretük változó. Az 1-es típusú ásvány 10–200 µm-es kristályokat alkot, míg a többi általában 5–40 µm-es szemcsékként van jelen.

A PbS fázison beül a szulfosók nagyon gyakoriak, 1 mm²-en 30-40 ásványt lehet megszámolni.


60. ábra - A Martonyi-1-es minta visszaszórt elektronképe; Piros nyilak: 1-es típusú szulfosó; Zöld nyilak: 4-es típusú szulfosó; Fehér fázis: PbS; Fekete fázis: kvarc és FeS₂



61. ábra - Visszaszórt elektronkép a Martonyi-1-es mintában található különböző szulfosó fázisokról;
Narancssárga nyíl: 1. típus; Zöld nyíl: 2-es típus; Kék nyíl: 3. típus; Piros nyíl: 4. típus; Fehér fázis: galenit; Fekete fázis: FeS₂

9.2.1.2. Martonyi-2

Ez a minta szöveti szempontból és ásványtanilag is jelentősen eltér a korábbitól. Itt is nagy mennyiségben található PbS (galenit) és PbSO₄ (anglesit) fázisok, viszont ezen kívül Sb₂S₃ (antimonit) és Sb₂O₃ (sztibikonit, sénarmontit) is jelentős számban fordul elő. Másodlagos elegyrészként:

- FeS₂ (pirit/markazit),
- ZnS (szfalerit),
- HgS (cinnabarit),
- Ca₅(PO₄)₃OH (hidroxilapatit),
- Ce-(PO₄) (monacit),
- Fe-oxidok (Fe₂O₃ hematit, FeO(OH) goethit),
- Ca_{0-0,3}Fe_{0,7-1}CO₃ (sziderit),
- Fe_{0-0,3}Ca_{0,7-1}Mg_{0,7-1}(CO₃)₂ (dolomit),
- Fe_{0-0,2}Mn_{0-0,1}Ca_{0,7-1}CO₃ (kalcit),
- PbCO₃ (cerusszit),
- MnO (piroluzit),
- KMn₈O₁₆ (kriptomelán),
- Sr_{0-0,1}Ba_{0,9-1}SO₄ (barit) és
- KAlSi₃O₈ (káliföldpát) található a mintában.

Szulfosók tekintetében a Pb_{5,07–5,60} Zn_{0–0,03} Fe_{0–0,02}Cu_{0–0,01}Sb_{3,76–3,93}S₁₁ (boulangerit) lett azonosítva (62/A,B. ábra). A minta mállott, töredezett, sok helyen az ásványok egy masszát alkotnak, ahol az egyedi ásványok mérete nem haladja meg az 5–6 µm-t. Ez a jelenség legjobban a 62/A,B. ábra közepén található, ahol sötétszürke, 2–3 µm-es hajlott szálas tömegként figyelhető meg.

Az antimontartalmú szulfid és oxid 50–200 μ m-es tűs halmazokat alkot, ezek leggyakrabban egymás társaságában fordulnak elő (62/A,B. ábra), utóbbiak a szulfidok mállásának eredményeként képződnek. Az Sb₂S₃ fázison helyenként látható a saját kristályformája, ez alapján antimonitként lehet azonosítani.



62/A,B. ábra -Visszaszórt elektronképek a Martonyi-2-es mintáról; Piros nyíl: Sb₂S₃; Sárga nyíl: Sb₂O₃; Sötétzöld nyíl: ZnS; Kék nyíl: PbS; Lila nyíl: kvarc; Világoszöld nyíl: FeS₂Narancssárga nyíl: PbSb-szulfosó

9.3 Diszkusszió

A martonyi területéről származó minták alapanyaga kvarc, galenit és anglesit. ezen kívül nagy mennyiségben tartalmaznak szfaleritet, pirit/markazitot, különböző karbonátokat (kalcit, dolomit, sziderit, cerusszit), valamint Fe-Mn-oxidokat (hematit, goethit, piroluzit, kriptomelán), földpátokat, baritot és cinnabaritot.

Antimontartalmú ásványok tekintetében a 13. táblázatban szereplő ásványok lettek azonosítva:

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 / sénarmontit	Sb_2O_3

13. táblázat - A martonyi mintákban található antimontartalmú ásványok

A mérések során azonosított szulfid és szulfosó fázisok a különböző kationpozíciók betöltöttségét (Me⁺ (Ag+Cu), Me²⁺ (Pb+Zn+Fe+Hg) és Me³⁺ (Sb+Bi+As)) a 63. ábra látható háromszögdiagram mutatja.

A 21. táblázatban felsorolt antimontartalmú ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetételeit az <u>6. melléklet</u> tartalmazza



63. ábra - A martonyi mintákban azonosított szulfosó ásványok (Ag₂S + Cu₂S)–(Sb₂S₃ + Bi₂S₃ + As₂S₃)–(PbS + HgS + FeS + ZnS) háromszög diagramja, amely az azonosított fázisok kémiai különbözőségét mutatja be.

9.3.1. Új szulfosó ásványok Martonyi területéről

A martonyi ércesedés korábbi vizsgálatai során mindösszesen berthierit és boulangerit szulfosó ásványok kerültek leírásra (3.5.7-es alfejezet), a vizsgálataim során azonban a területről származó mintákban sikeresen azonosítottam a **diaforit** ásványt, annak egy vas-dús változatát, valamint a **freieslebenit** fázist.

A két fázis közül a diaforit Magyarországon most először kerül leírásra.

9.3.2. A martonyi ércesedés genetikai szempontú összehasonlítása

A martonyi ércesedés legfrissebb ércgenetikai szempontú besorolását Leskó et al. 2020 munkájában találjuk. Ők a teljes telep genetikai besorolását elvégezték (59. ábra), azonban az én vizsgálataim csak az antimontartalmú ércekre fókuszáltak. Eredményeim alapján a mintáim a másodlagos ércképző folyamatok csoportján belül az Ag-As-Cu-Hg-Sb fázisba tartoznak, amely az utolsó, legalacsonyabb hőmérsékletű átalakulási folyamat volt, ami Szakáll (2001) Rudabánya ércesedésének genetikai csoportosításába is beilleszthető.

Ezen eredményekből is látható, hogy az általam vizsgált területek közül a martonyi ércesedés legközelebbi rokona Rudabánya. Képződésük a Darnó-zóna kialakulásához köthető, ugyan annak a hidrotermás folyamatnak az eredményeiként jöttek létre. A genetikai kapcsolaton túl ásványtanilag is hasonló antimontartalmú fázisok jelennek meg (antimonit, diaforit, pirargirit/pirosztilpnit, sztibikonit/sénarmontit), ami alapján a hidrotermás oldatok hőmérséklete is nagyon hasonló volt. A telepben fellelhető további ásványok is azonosságot mutatnak. Mindkét helyen megfigyeltem különböző karbonátokat (kalcit, cerusszit, sziderit, dolomit), szulfátokat (anglesit, barit) és egyéb szulfidokat (galenit, szfalerit, pirit/markazit).

A martonyi telep távolabbi rokonaként ugyancsak a Középső-Alpokban lévő Bleiberg (Schroll, 1983; Henjes-Kunst, 2014) és Mežica (Štrucl, 1984; Recnik & Zanašnik, 2014) említhető meg, amelyek a Periadriai vonal kialakulásakor aktív hidrotermás folyamatok révén jöttek létre.

Az általam vizsgált minták közül a Martonyi-2-es számú ásványtársulása áll legközelebb az Alpokban lévő telepekhez. Ebben a szemcsében azonosítottam egyedül piroluzit-kriptomelán ásványokat, amelyek ugyancsak a bleibergi és mežicai ércek részét képezik. Karbonát ásványok tekintetében is közeli rokonság figyelhető meg (**sziderit, ankerit, cerusszit, dolomit**), azonban cink- és stroncium karbonát (smithsonit, stroncianit)

107

nem jelent meg. Ugyan ez a helyzet a szulfátok terén (barit, anglesit), ezek közül is hiányoznak a stroncium tartalmú változat (cölesztin).

A Dill (2010) féle teleptani csoportosítása alapján (<u>2.1-es fejezet</u>) 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.

10. Magyarországi andorit ásványok

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:

- and orit VI $Ag_{1,06}Cu_{0,04}Pb_{0,8}Sb_{2,49}Bi_{0,22}As_{0,3}S_6$; N = 4,17; L% = 107,07
- Bi-tartalmú jasrouxit $Ag_{14,57}Cu_{0,74}Pb_{4,1}Sb_{24,75}Bi_{0,17}As_{15,27}S_{72}$; N = 3,79; L% = 137,41
- jasrouxit $Ag_{15,30}Cu_{1,02}Pb_{4,08}Sb_{24,71}As_{15,30}S_{72}$; N = 3,90; L% = 135,07
- roscsinit Ag_{17,23}Cu_{0,53}Pb_{10,4}Hg_{0,04}Zn_{0,04}Fe_{0,02}Sb_{39,73}Bi_{5,52}As_{5,98}S₉₆; N = 3,70; L% = 121,41

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

- and orit IV – $Ag_{13,75}Pb_{17,21}Zn_{0,87}Cd_{0,04}Sb_{46}As_{0,34}S_{96}$; N = 3,80; L% = 93,64
- and orit VI $Ag_{0,90}Pb_{0,93}Zn_{0,06}Fe_{0,01}Sb_{2,91}As_{0,02}S_6$; 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 (Ag₂S + Cu₂S) – (Sb₂S₃ + Bi₂S₃ + As₂S₃) – (PbS + HgS + FeS + ZnS + CdS) háromszög diagramra vetítettem (65. ábra).

A diagramon feltüntettem a Pažout, (2017) által készített, az ő eredményeit reprezentáló csoportostást (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 and arzénkvatrandorit, 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 jasouxit (piros kör) ásványok a diagramon egyértelmű halmazokat jelölnek ki. Az eredményekből látható, hogy habár a



diagram az kémiai összetételből számolt helyettesítési százalékot $(Ag,Cu)^+$ + $(Sb,Bi,As)^{3+} \leftrightarrow 2$ (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.

Az azonosítást pontosítandó a 65. ábra a fent említett szerzők, az andoritsor ásványainak elméleti értékei, valamint saját méréseim segítségével feltüntettem a Bi / (Bi + Sb) (at%) és az andorit helyettesítési százalék (Ag,Cu)⁺ + (Sb,Bi,As)³⁺ \leftrightarrow 2



65. ábra - A Bi / (Bi + Sb) (at%) és az andorit helyettesítési százalék (Ag,Cu)⁺ + (Sb,Bi,As)³⁺ ↔ 2 (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 (andorit VI), alulhelyettesített (uchucchacuait, fizélyit, ramdohrit és andorit IV), valamint túlhelyettesített (arzénkvatrandorit, roscsinit, oscarkempffit, klinooscarkempffit és jasrouxit) tagjai – Jrx: jasrouxit, Cokp: klinooscarkempffit, Okp: oscarkempffit, Rch: roscsinit, Aado: arzénkvatrandorit Ado VI: andorit VI, Ado IV: andorit IV, Rdh: ramdohrit, Fiz: fizélyit, Uch: uchucchacuait; ásványnév rövidítések Warr (2021) után

(Pb,Hg,Fe,Zn,Cd)²⁺ értékeit. Az így kapott diagramon az ásványok egymástól jól elkülöníthetó 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.

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.

12. Ásványnevek helyesírása

Munkám során számos olyan ásványnévvel találkoztam, amelynek magyar változata még nem került publikálásra. Mivel minden leíró jellegű ásványtani munka egyik legfontosabb eleme a különböző fázisok pontos, a magyar helyesírás szerinti közlése, ezért a dolgozatomban szereplő összes szulfosó ásványnév, a jelenlegi szabályok szerinti elnevezését átvizsgáltam, a hiányzókat pedig pótoltam.

A teljes lista a 9. mellékletben olvasható.

13. Tézisek

Tézis 1: Magyarországon elsőként sikerült azonosítanom andorit ásványokat, amelyeken különböző kristálykémiai 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 Me²⁺ és Me³⁺ 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, firdauszíit, 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, firdauszíit, 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 területérő azonosított új ásványok a következők: diaforit és freieslebenit.

Tézis 5: Eredményeim alapják kijelenthető, hogy a Dill (2010) antimontelepekre vonatkozó csoportosítási rendszeren belül a mátraszentimrei és meleg-hegyi érctestek 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.

14. Következtetések

A vizsgált lelőhelyeken azonosított ásványtársulások alapján a területek között ércgenetikai hasonlóságokat figyeltem meg, valamint a Kárpátok és az Alpok vonulataiban található hasonló ércdúsulásokkal párhuzamot tudtam vonni.

A meleg-hegyi ércelőfordulás paragenezisét az általam vizsgált lelőhelyek közül egyedül a mátraszentimrei ólom-cink teleppel sikerült összekapcsolnom. Habár a területeket kialakító folyamatok geológiai koruk tekintetében különböznek az ott található antimontartalmú szulfosó ásványokban megfigyelt azonosságok miatt az ércképző folyamatok lefutása hasonlóak lehettek. A Mátraszentimrén megfigyelt rézdúsulás (tetraedrit-csoport ásványainak túlsúlya), valamint a Meleg-hegyen ismertté vált nem elhanyagolható bizmuttartalom alapján az utóbbi lelőhely esetében alacsonyabb hőmérsékletű hidrotermás fluidumok valószínűsíthetők. Nemzetközi viszonylatban az ásványparagenezis alapján a Meleg-hegy ércképző folyamatai hasonlóak a nála fiatalabb, körmöcbányai teleppel.

A korábban evidenciának vélt kapcsolat a szabadbattyáni Szár-hegy devon kristályos mészkövében létrejött ólom-cink dúsulás és a Meleg-hegy hasonló felépítésű telepe között az általam azonosított ásványtársulások alapján nem jelenthető ki. A szabadbattyáni minták esetében a bizmuttartalom hiánya miatt alacsonyabb hőmérsékletű hidrotermás folyamatok játszhattak közre az ércképződésben, amelyre Szakáll et al. (1997) által említett nióbiumtartalmú vauquelinitben, és nióbium-krómtartalmú fornacitban tetten érhető alkáli magmás-ultrabázikus képződmények is hatással lehettek.

Az általam megfigyelt ásványtársulás alapján a szabadbattyáni ércesedés kialakulási folyamatai az Alpokban található bleibergi és mežicai ólom-cink telepekkel mutatnak hasonlóságot, amelyek ugyancsak a Periadriai vonal menték helyezkednek el.

A mátraszentimrei ércesedés ásványtani hasonlóságait a meleg-hegyi analógián túl a szlovákiai Hodrusbánya, Körmöcbánya, Selmecbánya, Aranybánya, valamint a romániai Felsőbánya és Nagybánya ércesedésével lehet párhuzamba állítani. Ezeket a hasonló geológiai koron és az ásványparagenezisen túl, a területeken megfigyelhető átalakulási folyamatok is összekapcsolhatják.

A rudabányai ércesedés paragenezise alapján egyértelmű kapcsolatot azonosítottam a Martonyi lelőhelyről származó mintákkal. Mindkét terület a Darnó-zónában fekszik a Rudabányai hegység délkeleti, valamint északkeleti végén. Az általam megfigyelt antimontartalmú ásványfázisok vizsgálata egyértelműsíti, hogy a Leskó et al. (2020) által is

115

leírt, másodlagos ércképződési folyamatok utolsó, Ag-As-Cu-Hg-Sb fázisa mind a két helyen jelen volt. Ezek egyes esetekben a már meglévő ércek remobilizációjával jöhettek létre. Ezen kívül hasonlóságokat találtam a rudabányai, valamint szabadbattyáni antimontartalmú oxidos fázisokat kialakító folyamatok között, amelyek a korábban említett Ag-As-Cu-Hg-Sb fázis, eddig nem azonosított másodlagos folyamatai részeként jöhettek létre.

A rudabányai és martonyi paragenezisek, valamint a bleibergi és mežicai ólom-cink telepek között ugyancsak azonosságok mutathatók ki, amely leginkább a Martonyiból származó antimon- és színesfém-oxid ásványok kapcsolatán keresztül fedezhető fel.

17. Köszönetnyilvánítás

Első sorban szeretnék köszönetet mondani a családomnak és feleségemnek, hogy az elmúlt évek munkája és a dolgozat megírása során kitartottak mellettem és bíztattak, valamint mérhetetlen türelemmel viselték a számtalan éjszakázást.

Továbbá köszönöm a sok segítséget mindazon kollégáknak és barátoknak, akik támogatták a munkámat.

Külön köszönet illeti Dr. Zajzon Norbert témavezetőmet, aki a kezdetek óta, a témaválasztástól folyamatosan segítette a munkámat és a disszertáció elkészülését.

Köszönöm a Miskolci Egyetem Ásványtani–Földtani Intézet összes munkatársának az elmúlt évek során végzett munkáját és segítségét. Külön kiemelten Dr. Mádai Ferencnek, az intézeti laboratóriumi háttér biztosításért tartozom köszönettel. Prof. Szakáll Sándornak köszönöm a kutatásomhoz szolgáltatott mintákat és a dolgozat előbírálata során tett értékes megjegyzéseit. Köszönöm Prof. Földessy Jánosnak a hazai telepek vizsgálatáról szóló konzultációit, Prof. Less Györgynek a tézisek kidolgozásában nyújtott segítségét és Bulátkóné Debus Déliának a mintáim szakszerű és pontos előkészítését. Dr. Kristály Ferencnek a szakmai konzultációkat köszönöm, Topa Boglárka Annának, a Raman mérések elvégzésében, valamint a dolgozat befejező fázisában nyújtott segítségét, Leskó Máté Zsigmondnak pedig az EPMA és PFIB mérésekben való közreműködését.

Köszönöm Dr. Fehér Bélának az ásványtani munkákban és a velencei-hegységi kutatásokban nyújtott támogatását, Dr. Papp Gábornak a rendelkezésemre bocsátott mintákat, Dr. Szentpéteri Krisztiánnak a rengeteg segítségét, melyet az előbírálatával nyújtott, valamint a számos konzultációt, ami hozzájárult a vizsgált területek pontosabb geológiai megértéséhez. Köszönet illeti Dr. Weiszburg Tamást, amiért hozzásegített a szulfosók ásványtanának pontosabb megértéséhez.

Végül, de nem utolsó sorban köszönöm Miklós Ritának és Nádasi Jánosnak, hogy támogatták a munkámat.

A disszertációban bemutatott kutatás egyfelől a Miskolci Egyetem "Felszín alatti erőforrások hatékonyabb kiaknázása és hasznosítása" című, az Innovációs és Technológia Minisztérium által a Tématerületi Kiválósági Program keretében támogatott projektjének részeként (Támogatói Okirat ikt. száma: NKFIH-846-8/2019), másfelől a Miskolci Egyetem "Társadalmi hasznosság növelő fejlesztések a hazai felszín alatti természeti erőforrások hatékonyabb kiaknázása és hasznosítása területén" című, az Innovációs és Technológia Minisztérium Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal által kibocsátott támogatói okirat (Támogatói Okirat ikt. száma: TKP-17-1/PALY-2020) alapján végrehajtott projektje részeként valósult meg."

16. Irodalomjegyzék

Abdellaoui, L., Zhang, S., Zaefferer, S., Bueno-Villoro, R., Baranovskiy, A., Cojocaru-Miredin, O., Yu, Y., Amouyal, Y., Raabe, D., Snyder, Gerald J. & Scheu, C., 2019. Density, distribution and nature of planar faults in silver antimony telluride for thermoelectric applications. *Acta Materialia*, Volume 178, p. 135–145.

Akcil, A., Sun, Z. & Panda, S., 2020. COVID-19 disruptions to tech-metals supply are a wake-up call. *Nature*, Volume 587, p. 356–367.

Ali, N., Hussaina, A., Ahmeda, R., Shamsuria, W. N. Wan& Fuc, Y. Q.,2016. Synthesis and characterization of copper antimony tin sulphide thin films for solar cell applications. *Applied Surface Science*, Volume 390, p. 393–398.

Álvarez-Ayuso, E. Otones, V., Murciego, A., García-Sánchez, A. & Regina, I S., 2012. Antimony, arsenic and lead distribution in soils and plants of an agricultural area impacted by former mining activities. *Science of the Total Environment,* Volume 439, p. 35–43.

Ao, M., Qiu, G., Zhang, C., Xu, X., Zhao, L., Feng, X., Qin, S. & Meng, B. 2019. Atmospheric deposition of antimony in a typical mercury-antimony mining area, Shaanxi Province, Southwest China. *Environmental Pollution*, Volume 245, p. 173–182.

Árkai, P. & Kovács, S., 1986. Diagenesis and regional metamorphism of the mesozoic of Aggtelek-Rudabánya Mountains (Northeast Hungary). *Acta Geologica Hungarica*, Volume 29, p. 349–373.

Baksa, Cs., 1957. Új enargitos-luzonitos-pirites ércesedés a recski Lahóca-hegy É-i előterében. *Földtani Közlöny,* Volume 105, p. 58–74.

Baksa, Cs., Csillag, J., Földessy, J. & Zelenka, T., 1981. A hypothesis about the Tertiary volcanic activities of the Mátra Mountains, NE Hungary. *Acta Geologica Hungarica*, 24(2-4), p. 337–349.

Balla, Z., 1985. The Carpathian loop and the Pannonian basin: a kinematic analysis. *Geofizikai Közlemények*, 30(4), p. 313–353.

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, p. 177–194.

Benkó, Zs., Molnár, F. & Lespinasse, M., 2008. Application of studies on fluid inclusion planes and fracture systems in reconstruction of fracturing history of granitoid rocks I.: introduction to methods and implication of fracturing history granitoid in the Velense Mts. *Földtani Közlöny*, 138(2), p. 445–468.

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, p. 44–58.

Benkó, Zs., Molnár, F., Pécskay, Z. & Németh, T., 2012. The interplay of the Paleogene magmatic-hydrothermal fluid flow on a Variscan granite intrusion: age and formation of the barite vein at Sukoró, Velence Mts, W-Hungary. *Földtani Közlöny*, Volume 142/1, p. 45–85.

Berry, L. G., 1940. Studies of mineral sulpho-salts III. - Boulangerite and "Epiboulangerite". *University of Toronto Studies - Geological Series*, Volume 44, p. 5–19.

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 Mineralogis,* Volume 105, p. 109–122.

Bobba, S. Carrara, S., Huisman, J., Mathieux, F. & Pavel, C., 2020. European Commission, Critical Raw Materials for Strategic Technologies and Sectors in the EU - A Foresight Study, Luxembourg: Publications Office of the European Union.

Bodor, S., Polgári, M., Szentpétery, I. & Földessy, J., 2016. Microbially mediated iron ore formation, Silicic Superunit, Rudabánya, Hungary. *Ore Geology Reviews*, Volume 72, pp. 391-401.

Boreikoa, C. J. & Rossman, T. G., 2020. Antimony and its compounds: Health impacts related to pulmonary toxicity, cancer, and genotoxicity. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 403(115156).

Boros, G., 2010. *A Martonyi vasérc – színesérc előfordulás földtani újraértékelése,* Diplomamunka: Miskolci Egytem Ásványtani és Földtani Intézet.

Buda, Gy., 1993. Enclaves and fayalite-bearing pegmatitic "nests" in the upper part of the granite intrusion of the Velence Mts., Hungary. *Geologica Carpathica*, Volume 44, p. 143–153.

Buda, Gy., Koller, F. & Ulrych, J., 2004. Petrochemistry of Variscan granitoids of Central Europe: Correlation of Variscan granitoids of the Tisia and Pelsonia Terranes with granitoids of the Moldanubicum, Western Carpathian and Southern Alps. A review: Part I. *Acta Geologica Hungarica*, 47(2), p. 117–138.

Buzatu, A., Daiman, G., Dill, H. G., Buzgar, N. & Apopei, A. I., 2015. Mineralogy and geochemistry of sulfosalts from Baia Sprie ore deposit (Romania) — New bismuth minerals occurrence. *Ore Geology Reviews,* Volume 65/1, p. 132–147.

Cappuyns, V., Axelle, V. C. & Helsera, J., 2021. Antimony leaching from soils and mine waste from the Mau Due antimony mine, North-Vietnam. *Journal of Geochemical Exploration*, 220(106663).

Chalapathi, U., Poornaprakash, B. & Park, S.-H., 2017. Growth and properties of Cu3SbS4 thin films prepared by a two-stage process for solar cell applications. *Ceramics International,* Volume 43, p. 5229–5235.

Chovan, M., Kubač, A., Mikuš, T., Žitňan, P. & Prcúch, J., 2019. (Slovakia), Au-Ag tellurides and sulphosalts from epithermal Au-Ag-Pb-Zn-Cu deposit Banská Hodruša at the Rozália mine. *Acta Geologica Slovaca*, Volume 11/2, p. 43–62.

Chu, J., Mao, J. & He, M., 2019. Anthropogenic antimony flow analysis and evaluation in China. *Science of the Total Environment,* Volume 683, p. 659–667.

Cook, J. N. & Damian, G., 1997. Bismuth Sulphosalts within Neogene Polymetalic Vein Mineralisation, NW Romania – Symposium on Mineralogy - Confrence paper. *Romanian Journal of Mineralogy*, Volume 78, p. 15–16.

Cooper, R. G. & Harrison, A. P., 2009. The exposure to and health effects of antimony. *Indian Journal of Occupational and Environmental Medicine*, p. 3–10.

Costin, D., 2003. Compositional data on boumonite - CuPbSbS3 from Varatec ore deposit, Baiut mine field, Eastern Carpathians, Romania. *Studia Universitatis Babes-Bolyai Geologia*, Volume 48/1, p. 45–54.

Csalagovits, I., 1971. A Rudabánya környéki triász összlet geokémiai és ércgenetikai vizsgálatának eredményei. *Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése az 1971. évről,* p. 61–87.

Császár, G., 2005. Magyarország és környezetének regionális földtana. I. Paleozoikum-paleogén. Budapest: ELTE Eötvös Kiadó.

Csongrádi, J., 1975. A recski mélyszinti színesfémércesedés jellemzése ércmikroszkópi vizsgálatok alapján. *Földtani Közlöny*, Volume 105, p. 672–691.

Csongrádi, J., 1984. Hidrotermális kőzetelváltozások és színesfém-eloszlás a gyöngyössolymosi üstökfői higany-indikációs zónában. *Földtani Közlöny*, Volume 114, p. 113–121.

Csontos, L., 1995. Tertiary tectonic evolution of the Intra-Carpathian area: a review. *Acta Vulcanologica*, Volume 7, p. 1–13.

Csontos, L. & Vörös, A., 2004. Mesozoic plate tectonic reconstruction of the Carpathian region. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology,* 210(1), p. 1–56.

Damian, G., Ciobanu, C. L., Cook, N. J. & Daiman, F., 2008. Bismuth sulphosalts from the galena-matildite series in the Cremenea vein, Şuior, Baia Mare district, Romania. *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen*, Volume 185/2, p. 199–213.

Dill, H. G., 2010. The "chessboard" classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and geology from aluminum to zirconium. *Earth-Science Reviews*, Volume 100, p. 1–420.

Ditrói-Puskás, Z., Gálné Sólymos, K. Kubovics, I., Nagy-Balogh, J., Nagy, B. & Hoffmann, L., 1999. Egyes pegmatofil és sziderofil elemek (Sc, Nb, Y, Zr, Ti, V, Cr, Ni, Co) vizsgálata hazai magmás kőzetekben, különös tekintettel ultrabázisos-bázisos magmatitokra. *Kutatási jelentés, ELTE Kőzettan-Geokémiai Tanszék,* p. 30.

Dittrich, H., Stadler, A., Topa, D., Schimper, H-J. & Basch, A., 2009. Progress in sulfosalt research. *Physica Status Solidi A*, Volume 206, p. 1034–1041.

Dobosi, G. & Nagy, B., 1991. Contributions to the mineralogy of the Lahóca hydrothermal ore deposit of Recsk, North Hungary. *Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése az 1991. évről*, p. 289–320.

Dobosi, G. & Nagy, B., 1995. Compositional variation of fahlore minerals in the hydrothermal deposits of Hungary. *Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése az 1994–1995. évekről*, Volume II., p. 231–273.

Dódony, I. & Gatter, I., 1987. A közép-mátrai ércesedések és indikációk ásványtaniteleptani-genetikai értékelése. *Kutatási jelentés, ELTE Ásványtani tanszék,* p. 30.

Dulai, A., 1990. The Lower Sinemurian (Jurassic) brachiopod fauna of the Lókút Hill (Bakony Mts., Hungary). Preliminary results. *Annales Historico-Naturales Musei Nationalis Hungarici*, Volume 82, p. 25–37.

Ebner, F., Kovács, S. & Schönlaub, H., 1998. Stratigraphic and facial correlation of the Szendrő-Uppony Paleozoic (NE Hungary) with the Carnic Alps-South Karawanken Mts. and Graz Palaeozoic (Southern Alps and Central Eastern Alps), some paleogeographic implications. *Acta Geologica Hungarica*, Volume 41, p. 355–388.

Evain, M., Petrícek, V., Moëlo, Y. & Maurel, C., 2006. First (3+2)-dimensional superspace approach to the structure of levyclaudite-(Sb), a member of the cylindrite-type minerals. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, Volume 62, p. 775–789.

Fazekas, V. & Vincze, I., 1991. Hidrotermális ércindikációk a Villányi-hegység északi előtere mélyfúrásaiban. *Földtani Közlöny*, Volume 121/1-4, p. 23–56.

Fehér, B., 2018. *The first crystal-chemical data of tourmalines from the Velence Granite Formation, Velence Mts., Hungary.* Pozsony, Joint 5th Central-European Mineralogical Conference and 7th Mineral Sciences in the Carpathians Conference At: Banská Štiavnica, Slovakia, p. 22.

Fekete, Sz., 2012. A recski magmás érckomplexum fehérkői epitermás zónájának vizsgálata. *MSc diplomamunka, ELTE – Ásványtani tanszék.*

Filella, M., 2020. Antimony and PET bottles: Checking facts. *Chemosphere*, 261(127732).

Fleischer, M., 1972. New mineral names. American Mineralogist, Volume 57, p. 1552–1561.

Fleischer, M. P. A., 1981. New mineral names. *American Mineralogist*, Volume 66, p. 436–439.

Földessy, J., 2011. Rudabánya, Hungary – new ore exploration in an old terrain. *European Geologists*, Volume 32, p. 33–37.

Földessy, J., Hartai, É. & Kupi, L., 2008. New data about the Lahóca high sulphidation mineralization.. In: J. Földessy & É. Hartai, eds. *Recsk and Lahóca – Geology of the Paleogene ore complex*. Miskolc: Publications of University of Miskolc, p. 85–99.

Földessy, J., ifj. Kasó, A. & Tóth, S., 2019. Újjáélesztési kísérletek a nyugat-mátrai érckutatásokban. *10. Kőzettani és Geokémiai Vándorgyűlés*, p. 10–12.

Földessy, J. & Less, Gy. eds., 2013. *Stratégiai fontosságú ásványi nyersanyagok II.*. Miskolc: Milagrossa Ktf.

Földessy, J. & Németh, N., 2008. *The Rudabánya base metal mineralization*, s.l.: Rotaqua Kft..

Földessy, J., Németh, N. & Gerges, A., 2010. A rudabányai színesfém-ércesedés újrakutatásának előzetes eredményei. *Földtani Közlöny*, Volume 140, p. 281–292.

Földessy, J., Németh, N., Gerges, A., Bodor, S. & Kasó, A. Ifj. 2014. Az arany geokémiai eloszlása a rudabányai ércelőfordulás földtani környezetében. In: B. Fehér, ed. *Az ásványok vonzásában. Tanulmányok a 60 éves Szakáll Sándor tiszteletére.* Miskolc: Herman Ottó Múzeum és Magyar Minerofil Társaság, p. 75–83.

Földessy, J., Németh, N., Gerges, A. & Ifj. Kasó, A., 2012. Reconnaissance ore prospecting in Northeast Hungary – in co-operation of academy and company.. *Geosciences and Engineering*, Volume 1, p. 57–62.

Földessy, J., Németh, N. & Kupi, L., 2008. Új adatok a rudabányai színesfémércesedéshez. *X. Bányászati, kohászati és földtani konferencia - Abstract kötet*, p. 142–145.

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

Földessy, J., Németh, N., Szebényi, G. & Hartai, É., 2012. Copper ore mineralizations along the Darnó shear zone, Hungary – Similarities and differences. *Second International Copper Mining Conference - Book of Abstracts*, p. 70–75.

Förster, H-J., Cooper, M. A., Roberts, A. C., Stanley, Christopher J., Criddle, A. J., Hawthorne, F. C., Laflamme, J. H. G. & Tischendorf, G., 2003. Schlemaite, $(Cu,\nabla)_6(Pb,Bi)Se_4$, a new mineral species from Niederschlema-Alberoda, Erzgebirge, Germany: Description and Crystal Structure. *The Canadian Mineralogist,* Volume 41, p. 1433–1444.

Fülöp, J., 1990. Magyarország geológiája - Paleozoikum I.. Budapest: Magyar Állami Földtani Intézet.

Gad, C. S., 2014. Antimony Trioxide. *Biomedical Sciences - Encyclopedia of Toxicology*, p. 277–279.

Gatter, I. & Török, K., 2004. Mineralogical notes and fluid inclusion studies on quartz-feldspar granite pegmatites and quartz veins from Mórágy and Erdősmecske granitoid, S-Hungary. *Acta Mineralogica-Petrographica*, Volume 45/1, p. 5–18.

Gorové, L., 1828. I. Értekezések, - Eger Várossa történeteinek Béreksztése. In: M. Vörösmarty, ed. *Tudományos gyűjtemény IX. Kötet.* Pest: A 'Kiadók' könyvnyomtató Intézete, p. 1–28.

Grecula, P. Abonyi, A., Abonyiová, M., Antaš, J.,Bartalský, b., Bartalský, J., Dianiška, i., Drnzík, E., Duďa, R., Gargulák, M., Gazdačko, L'., Hudáček, J., Kobulský, J., L., Lőrincz, Macko, J., Návesňák, D., Z., Németh, Novotný, L., Radvanec, M. & Rojkovič, 1995. *Mineral Deposits of the Slovak Ore Mountains 1, Mineralia Slovaca*. Bratislava: Geocomplex.

Haas, J. Hámor. G., , Jámbor, Á., Kovács, S., Nagymarosi, A. &Szederkényi, T. 2012. *Geology of Hungary*. 2 ed. Verlag Berlin, Heidelberg: Springer.

Haas, J., Kovács, S., Krystyn, L. & Lein, R., 1995. Significance of Late Permian– Triassic facies zones in terrane reconstructions in the Alpine - North Pannonian domain. *Tectonophysics,* Volume 242, p. 19–0.

Hadobás, S. & Zsámboki, L., 1986. *A martonyi vasércbányászat történetéről.* s.1.:ÉMO 4360.

Haidinger, W., 1845. Zweite Klasse: Geogenide. XIV. Ordnung, Glanze, I.. In: *Handbuch der Bestimmenden Mineralogie*. Bécs: Bei Braumüller & Seidel, p. 563–570.

Harańczyk, C., 1975. Morozeviczite and polkovicite, typochemical minerals of Mesozoic mineralization of the Fore-Sudeten monocline. *Rudy i Metale*, Volume 20, p. 288–293.

Hardy, A. D., Walton, R. I. & Vaishnav, R., 2004. Composition of eye cosmetics (kohl) used in Cairo. *International Journal of Environmental Health Research*, Volume 14/1, p. 83–91.

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.

He, M., Wang, N., Long, X., Zhang, C.,; Ma, C., Zhong, Q., Wang, A., Wang, Y., Pervaiz, A. & Shan, J., 2019. Antimony speciation in the environment: Recent advances in understanding the biogeochemical processes and ecological effects. *Journal of Environmental Sciences*, Volume 75, p. 14–39. Henjes-Kunst, E., 2014. The Pb-Zn deposits in the Drau Range (Eastern Alps, Austria/Slovenia): A multi-analytical research approach for investigation of the ore-forming mechanisms. *Doktori dolgozat – Montanuniversitaet Leoben, Department of Applied Geosciences, Chair of Resource Mineralogy*, p. 282.

Herath, I., Vithanage, M. & Bundschuh, J., 2017. Antimony as a global dilemma: Geochemistry, mobility, fate and transport. *Environmental Pollution*, Volume 223, p. 545–559.

Hewitt, D. F., 1948. A partial study of the NiAs-NiSb system. *Economic Geology*, Volume 43/5, p. 408–417.

Horváth, F., 1993. Towards a mechanical model for the formation of the Pannonian basin. *Tectonophysics*, Volume 226/1--4, p. 333-357.

Horváth, I., 2013. A recski Antal-táró ásványai. Geoda, Volume XXIII/2, p. 24-31.

Horváth, I., Daridáné Tichy, M., Dudko, A., Gyalog, L., &Ódor, L., 2004. *A Velencei-hegység és a Balatonfő földtana - Magyarázó a Velencei-hegység földtani térképéhez (1:25 000) és a Balatonfő-Velencei-hegység mélyföldtani térképéhez (1:100 000).* Budapest: Magyar Állami Földtani Intézet.

Hu, C., Yang, Z., Bi, C., Peng, H., Ma, L., Zhanga, C., Gu, Z. & Zhu, J., 2020. "Allcrystalline" phase transition in nonmetal doped germanium-antimony-tellurium films for high-temperature non-volatile photonic applications. *Acta Materialia*, Volume 188, p. 121– 130.

Hurai, V., Chovan, M., Huraiová, M., Koděra, P., Konečný, P. & Lexa, O., 2010. Slovak Ore Mountains: Origin of hydrothermal mineralization and environmental impacts of mining. *Acta mineralogica-petrographica - Field Guide Series,* Volume 28, p. 1–36.

Iancu, G. O., Kovacs, M., Fulop, A., Balintoni, I., Constantinescu, E., Anastasiu, N., Gorduza, V., Jurje, M., Gorduza, A., Popa, C., Jakab, Gy., Sabliovski, V. & Raileanu, M., 2010. Ore deposits and other classic localities in the Eastern Carpathians: From metamorphics to volcanics. *Acta Mineralogica-Petrographica, Field Guide Series,* Volume 19, p. 1–55.

Jakab, G., 2019. *A Martonyi vasércesedés ásványtani és geokémiai vizsgálata - Diplomamunka*. Miskolc: Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Kar.

Jantsky, B., 1957. A Velencei-hegység földtana. *Geologica Hungarica series Geologica*, Volume 10, p. 1–170.

Jeleň, S., Háber, M., Kovalenker, V., Nosik, L. & Naumov, V., 1999. Genetic model of the epithermal mineralization in the Banská Štavnica-Hodruša district (Western Carpathians, Slovakia). *Geologicky Zbornik,* Volume 50, p. 187–188.

Kázmér, M. & Kovács, S., 1985. Permian–Paleogene paleogeography along the eastern part of the Insubric–Periadriatic lineament system: Evidence for continental escape of the Bakony-Drauzug Unit. *Acta Geologica Hungarica*, 28(1-2), p. 71–84.

Khan, U. A., Kujala, K., Nieminen, S. P., Räisänen, M. L. & Ronkanen, A-K., 2019. Arsenic, antimony, and nickel leaching from northern peatlands treating mining influenced water in cold climate. *Science of the Total Environment*, Volume 657, p. 1161–1172.

Kiss, J., 1951. Szabadbattyáni Szárhegy földtani és ércgenetikai adatai. *Földtani Közlöny*, Volume 81, p. 264–274.

Kiss, J., 1954a. A Velencei-hegység északi peremének hidrotermális ércesedése. Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése az 1953. évről, p. 111–127.

Kiss, J., 1954b. Szabadbattyáni andezit és ércgenetikai jelentősége. *Földtani Közlöny*, Volume 84, p. 183–189.

Kiss, J., 1960. A new ore occurrence in the environment of Nagygalya-Nagylipót-Aranybányafolyás (Mátra Mountains, NE-Hungary). *Annales Universitas Scientiarum Budapestiensis de Rolando Eötvös Nominatae, Sectio Geologica,* Volume 3, p. 55–81.

Kiss, J., 1962. Hydrothermal enrichment of Pb-Zn-Cu in the Erdősmecske granite (Mecsek Mountains).. *Annales Universitatis Scientiarum Budapestiensis de Rolando Eötvös Nominatae, Sectio Geologica,* Volume 5, p. 89–93.

Kiss, J., 1964. Allitos és sziallitos ásványok és szerepük a Középső-Mátra ércesedésben. *Földtani Közlöny,*, Volume 94, p. 422–431.

Kiss, J., 1982a. Ércteleptan I.. Budapest: Tankönyvkiadó Vállalat.

Kiss, J., 1982b. Ércteleptan II. Budapest: Tankönyvkiadó Vállalat.

Kiss, J., 2003. A polgárdi Szár-hegy geológiája és ércesedése. In: S. Szakáll & B. Fehér, eds. *Topographia Mineralogica Hungariae, Volume 8 - A polgárdi Szár-hegy ásványai.* Miskolc: Herman Ottó Múzeum, p. 29–54.

Kisvarsányi, G., 1954. Parádfürdő környéki ércesedés. *Földtani Közlöny*, Volume 84, p. 191–200.

Koch, S., 1954. Minerals from Gyöngyösoroszi. *Acta Mineralogica-Petrographica*, Volume 7, p. 1–23.

Koch, S., Grasselly, G. & Donáth, É., 1950. Magyarországi vasércelőfordulások ásványai. *Acta Mineralogica-Petrographica*, Volume 4, p. 1–41.

Koděra, P., Šucha, V., Lexa, J. & Fallick, A., 2007. The Kremnica Au–Ag epithermal deposit: An example of laterally outflowing hydrothermal system?. *Digging Deeper, Proceedings of IX. SGA Conference, Dublin, Ireland, 1 January 2007,* p. 173–176.

Kostov, I. & Minčeva-Stefanova, J., 1981. *Sulphide Minerals - Crystal chemistry, parageneses and systematics*. Sofia: The Bulgarian Academy of Sciences.

Kouzmanov, K., Ivascanu, P. & O'Connor, G., 2005. 1-1: Porphyry Cu–Au and epithermal Au–Ag deposits in the southern Apuseni Mountains Romania: South Apuseni Mountains district: Lat. 46°03' N, Long. 22°58' E. *Ore Geology Reviews*, Volume 27/1–4, p. 46–47.

Kovács, J., Haas, J., Szebényi, G., Gulácsi, Z., Pelikán, P., Bagoly-Árgyelán, G., Józsa, S., Görög, Á., Ozsvárt, P., Gecse, Zs. & Szabó, I., 2008. Permo-Mesozoic Formations of the Recsk-Darnó Hill Area: Stratigraphy and Structure of the Pre-Tertiary Basement of the Paleogene Recsk Orefield. Geosciences, Recsk and Lahóca. Geology of the Paleogene Ore Complex. *Publication of the University of Miskolc, Series A, Mining*, Volume 73, p. 33–56.

Kovács, S., Szederkényi, T., Haas, J., Buda, Gy., Császár, G. & Nagymarossy, A., 2000. Tectonostratigraphic terranes in the pre-Neogene basement of the Hungarian part of the Pannonian area. *Acta Geologica Hungarica*, 43(3), p. 225–328.

Kovalenker, V., A. Jeleň, S., Genkin, A. D., Ďuda, R., Sandomirskaja, S. M., Malov, V. S. & Kotulák, P., 1988. Metallic minerals of productive assamblages of the Zlatá Baňa deposit (Eastern Slivakia); specialities of chemical composition. *Mineralia Slovaca*, Volume 20, p. 481–498.

Kovalenker, V. A., Prokophiev, V. Y., Háber, M. & Jeleň, S., 1999. Banská Štavnica epithermal fluid-magmatic system: Fluid/salt melt inclusions studies. *Geologicky Zbornik*, Volume 50, p. 188–189.

Kraus, I., Chernyshev, I, V., Šucha, V., Kovalenker, V. A., Lebedev, V. A. & Šamajová, E., 1999. Use of illite for K/Ar dating of hydrothermal precious and base metal mineralization in Central Slovak Neogene volcanic rocks. *Geologica Carpathica*, Volume 50/5, p. 353–364.

Kraus, I. Šamajová, E., Šucha, V., Lexa, J. & Hroncová, Z., 1994. Diagenetic and hydrothermal alterations of volcanic rocks into clay minerals and zeolites (Kremnické vrchy Mts., Western Carpathians). *Geologica Carpathica*, Volume 45, p. 151–158.

Krenner, J. A., 1894. Andorit, ein neues ungarisches Silbererz. Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie, Volume 23, p. 497–499.

Krenner, J. S., 1892. Andorit, új hazai ezüstércz. *Matematikai és Természettudományi értesítő*, Volume 11, p. 119–122.

Kubač, A, Chovan, M., Koděra, P., Kyle, J. R., Žitňan, P. & Lexa, J., 2018. Mineralogy of the epithermal precious and base metal deposit Banská Hodruša at the Rozália Mine (Slovakia). *Mineralogy and Petrology*, Volume 112/2, p. 1–27.

Kun, B., 1998. A Gyöngyösoroszi környéki ércbányászat. *Földtani Kutatás*, Volume 35/4, p. 22–27.

Lampe, B. T., 1976. Room temperature aging properties of some solder alloys. *Welding Research Supplement*, p. 330–340.

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), p. 334–341.

Less, Gy., Kovács, S., Szentpétery, I., Grill, J., Róth, L., Gyuricza, Gy., Sásdi, L., Piros, O., Réti, Zs., Elsholz, L., P, Árkai, Nagy, E., Borka, Zs., Harnos, J. & Zelenka, T., 2006. Az Aggtelek-Rudabányai-hegység földtana. Magyarország tájegységi térképsorozata. In: I. Szentpétery & G. Less, eds. *Magyarázó az Aggtelek-Rudabányai-hegység 1988-ban megjelent 1:25000 méretarányú fedetlen földtani térképéhez.*. Budapest: Magyar Állami Földtani Intézet, p. 575.

Li, J., Zheng, B., He, Y., Zhou, Y., Chen, X., Ruan, S., Yang, Y., Dai, C. & Tang, L., 2018. Antimony contamination, consequences and removal techniques: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Volume 156, p. 125–134.

Machatschki, F., 1928. Formel und Kristallstruktur des tetraedrites. Norsk Geologische, Volume 10, p. 23-32.

Machatschki, F., 1928. Präzisionsmessungen der Gitterkonstanten verschiedener Fahlerze. Formel und struktur derselben. *Zeitschrift für Kristallographie*, Volume 68, p. 204–222.

Mádai, V., 2007. *A gyöngyösoroszi flotációs meddő környezetásványtani vizsgálata.* Doktori értekezés ed. Miskolc: Miskolci Egyetem .

Makovicky, E., 1976. Crystallography of cylindrite. Part I. Crystal lattices of cylindrite and incaite. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, Volume 126, p. 304–326.

Makovicky, E., 1997. Modular crystal chemistry of sulphosalts and other complex sulphides. In: M. S., ed. *European Mineralogical Union, EMU Notes in Mineralogy*. Budapest: Eötvös University Press, p. 237–271.

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, p. 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 treasurite. Redefinition of schirmerite and new data on the lillianite-gustavite solid solution series.. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, Volume 131, p. 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, p. 187–207.

Makovicky, E. & Mumme, W. G., 1983. The crystal structure of ramdohrite, Pb₆Sb₁₁Ag₃S₂₄, and its implications for the andorite group and zinckenite. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, Volume 147/1, p. 58–79.

Makovicky, E., Mumme, W. G. & Gable, R. W., 2013. The crystal structure of ramdohrite, Pb_{5.9}Fe_{0.1}Mn_{0.1}In_{0.1}Cd_{0.2}Ag_{2.8}Sb_{10.8}S₂₄: A new refinement. *American Mineralogist*, Volume 98/4, p. 773–779.

Makovicky, E., Stöger, B. & Topa, D., 2018. The incommensurately modulated crystal structure of roshchinite, Cu_{0.09}Ag_{1.04}Pb_{0.65}Sb_{2.82}As_{0.37}S_{6.08}. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, Volume 233/3-4, p. 255–267.

Mason, B. & Vitalian, C. J., 1952. The mineralogy of the antimony oxides and antimonates. *Mineralogical Magazine*, Volume 30, p. 100–112.

Mat'o, Ľ. & Háber, M., 1990. A new mineral assemblage in the Kremnica Ore Field. *Mineralia Slovaca*, Volume 22, p. 383–384.

Miklovicz, T., 2017. Application of predictive 3D geomodelling on the Recsk Ore Complex vertical extent, and overview of Combined Heat Power and Metal extraction technology at Recsk - MSc diplomamunka. Miskolc: Miskolci Egyetem.

Min, M., Zhai, J., Wang, X., Baopei S., Guangdou W. & Fan, T., 1998. Refinement of the crystal structure for a new mineral – antimonselite. *Chinese Science Bulletin,* Volume 43, pp. 413–416.

Moëlo, Y., Makovicky, E. & Karup-Møller, S., 1984. New data on minerals of the andorite series. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, Volume 4, p. 175–182.

Moëlo, Y., Makovicky, E., Mozgova, Nadejda N., Jambor, J. L., Cook, N., Pring, A., Paar, W., Nickel, E. H., Graeser, S., Kraup-Moller, 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.

Molnár, F., 2004. Characteristics of Variscan and Palaeogene fluid mobilization and ore forming in the Velence mts., Hungary: a comparative fluid inclusion study. *Acta Mineralogica Petrographica*, 45(1), p. 55–63.

Molnár, F., Jung, P., Kupi, L., Pogány, A., Vágó, E., Viktorik, O. & Pécskay, Z. 2008. Epithermal ore complex at Recsk. In: J. Földessy & É. Hartai, eds. *Recsk és Lahóca – Geology of the Paleogene ore complex*. Miskolc: Publications of University of Miskolc, p. 99–128.

Molnár, P., 1963. A Rudabányai-hegység földtani kutatásának eredményei. Martonyi vasércbánya ércföldtani viszonyai. *Borsodi Műszaki Élet*, Volume 2, p. 11–20.

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.

Mozgova, N. N., Borodaev, Yu. S., Ozerova, N. A., Paakonen, O. L., Sveshnikova, O. L., Balitskii, V. S. & Dorogovin, B.A., 1977. Seinäjokite, (Fe_{0.8}Ni_{0.2}) (Sb_{1.7}As_{0.8}), and antimonian westerveldite from Seinäjoki, Finland.. *International Geology Review*, Volume 19, p. 1357–368.

Nagy, B., 1986. A Gyöngyösoroszi ércesedés ásványtani vizsgálata. *Magyar Állami* Földtani Intézet Évi jelentése az 1984. évről, p. 403–426.

Nagy, B. & Barbácsi, Á., 1964. A mátraszentimrei hidotermális ércesedés ásványparagenetikai vizsgálata. *A Magyar Állami Földtani Intézet jelentése az 1964. évről,* p. 403–421.

Nagy, B. & Dobosi, G., 1983. A nagybörzsönyi Rózsabánya egyes érceinek mikroszondás vizsgálata. *Magyar Állami Földtani Intézet évi jelentése az 1982. évről*, p. 431–467.

Németh, N., Földessy, J., Kupi, L. & Iglesias, J. G., 2013. Zn-Pb-mineralization types in the Rudabánya ore bearing complex. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, Volume 8, p. 47–58.

Németh, N., Földessy, J. & Turi, J., 2016. Ore geology of the copper sulfide mineralization in the Rudabánya ore-bearing complex. *Central European Geology*, 60(1), p. 53–72.

Németh, N., Ifj. Kasó, A. & Földessy, J., 2012. Sphalerite indications in the Aggtelek Mts. *Geosciences and Engineering*, Volume 1, p. 255–260. Neubauer, F., Libs, A, Kozumanov, K., Lexa, J. & Ivascanu, P., 2005. 1: Subduction, slab detachment and mineralization: The Neogene in the Apuseni Mountains and Carpathians. *Ore Geology Reviews*, Volume 27/1–4, p. 13–44.

Niizeki, N. B. M., 1957. The crystal structure of jamesonite, FePb₄Sb₆S₁₄. *Zeitschrift für Kristallographie*, Volume 109, p. 161–183.

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, p. 65–68.

Paar, W. H., Putz, H., Topa, D., Roberts, A. C., Stanley, C. J. & Culetto, F. J., 2006. Jonassonite, Au(Bi,Pb)₅S₄, A new mineral species from Nagybörzsöny, Hungary. *The Canadian Mineralogist*, Volume 44, p. 1127–1136.

Pantó, E., Podányi, T., Pantó, G. & Moser, K. eds., 1957. *Rudabánya ércbányászata*. Budapest: Műszaki Könyvkiadó.

Pantó, G., 1956. A rudabányai vasércvonulat földtani felépítése. *Magyar Állami* Földtani Intézet Évkönyve, Volume 44, p. 335–490.

Pantó, G., 1959. A martonyi bánya zárójelentése - T.614 MBFH-Ter., s.l.: s.n.

Papp, G., Criddle, A. J., Stanley, C. J., Kriston, L. & Nagy, G. 2008. Parajamesonite revisited: Background of the discreditation of an enigmatic mineral species. *Swiss Journal of Geosciences*, Volume 100, p. 495–502.

Parviainen, A., Papaslioti, E.-M., Casares-Porcel, M. & Garrido, C. J., 2020. Antimony as a tracer of non-exhaust traffic emissions in air pollution in Granada (S Spain) using lichen bioindicators. *Environmental Pollution*, 263(114482).

Pătrașcu, S., Panaiotu, C., Męclaman, M. & Panaiotu, C. E., 1994. Timing of rotational motion of Apuseni Mountains (Romania): paleomagnetic data from Tertiary magmatic rocks. *Tectonophysics,* Volume 223/3–4, p. 763–176.

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.

Pellitero, M. A., Colina, Á., Villa, R. & Campo, F. J. d., 2018. Antimony tin oxide (ATO) screen-printed electrodes and their application to spectroelectrochemistry. *Electrochemistry Communications,* Volume 93, p. 123–127.

Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M. J., Martínez-López, S. & Hernández-Córdoba, M., 2011. Antimony distribution in soils and plants near an abandoned mining site. *Microchemical Journal*, Volume 97, p. 52–56. Pouchou, J. L. & Pichoir, F., 1984. A new model for quantitative X-ray microanalysis. *Res Aerospace*, Volume 3, p. 167–192.

Prokofiev, V., Papaslioti, E-M., Casares-Porcel, M. & Garrido, C. J., 1999. Evolution of magmatic fluids at the Banska Stiavnica precious and base metal deposit, Slovakia; evidence from melt and fluid inclusions. *Economic Geology*, Volume 94/6, p. 949–955.

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, p. 183–190.

Qiu, S., Yan, L. & Jing, C., 2019. Simultaneous removal of arsenic and antimony from mining wastewater using granular TiO₂: Batch and field column studies. *Journal of Environmental Sciences*, 75. kötet, p. 269–276.

Recnik, A. & Zanašnik, J., 2014. The Mešica mine, Koroška (Slovenia). *Mineralogical Record*, Volume 45/5, p. 507–548.

Riedel, E. H. E., 1973. Röntgenographische untersuchung der system $CuCr_2(S_{1-x})Se_x$, und $CuCr_2(Se_{1-x}Te_x)4$. *Anorganische und Allgemeine Chemie*, Volume 339, p. 219–224.

Rozlozsnik, 1938. Vasérckutatás Bódvarákó és Tornaszentandrás környékén (1938). In: S. Hadobás, ed. *Bányászattörténeti közlemények (2007)*. Rudabánya: Érc- és ásványbányászati múzeum alapítvány, p. 95–104.

Ság, L. & Hahn, G., 1987. Ásványi nyersanyagok. In: M. Pécsi, ed. *Magyarország* tájföldrajza 5. kötet – A Dunántúli-középhegység, természeti adottságok és erőforrások. Budapest: Akadémiai Kiadó, p. 500.

Salinas, E., Pradell, T., Matin, M. & Tite, M. S., 2019. From tin- to antimony-based yellow opacifiers in the early Islamic Egyptian glazes: Regional influences and ruling dynasties. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 26(101923).

Sawada, H., Kawada, I., Hellner, E. & Tokonami, M., 1987. The crystal structure of senandorite (andorite VI): PbAgSb₃S₆. *Zeitschhrift für Kristallographie*, Volume 180, p. 141–150.

Schaller, W. T., 1937. Crystallography of valentinite (Sb₂O₃) and andorite (?) (2PbS - Ag₂S - 3Sb₂S₃) from Oregon. *American Mineralogist*, Volume 22, p. 651–666.

Schroll, E., 1983. Geochemical characterization of the Bleiberg type and other carbonate hosted lead-zinc mineralizations. *Mineral Deposits of the Alps and of the Alpine Epoch in Europe*, Volume 3, p. 189–197.

Shaji, S., Vinayakumara, V., Krishnan, B., Johnya, J., Kanakkillama, Sharma S., Herrera, Flores J. M., Guzman, S. S., Avellaneda, D. A., Rodriguez, G., Martinez A. C. & Aguilar J. A., 2019. Copper antimony sulfide nanoparticles by pulsed laser ablation in liquid and their thin film for photovoltaic application. *Applied Surface Science*, Volume 476, p. 94–106.

Shendur, G. S., Abeens, M., Muruganadhan, R., Arivanandhan, M., Premnath, M. & Rajasekaran, E., 2020. Investigation of nano ceramics added bismuth antimony telluride for energy harvesting applications. *Materials Today: Proceedings*, Volume 22, p. 879–883.

Siddique, A. R. M., Venkateshwa, K., Mahmud, S. & Heyst, B. V., 2020. Performance analysis of bismuth-antimony-telluride-selenium alloy-based trapezoidalshaped thermoelectric pallet for a cooling application. *Energy Conversion and Management*, 222(113245).

Škácha, P., Sejkora, J. & Plasil, J., 2018. Bytízite, a new Cu-Sb selenide from Příbram, Czech Republic. *Mineralogical Magazine*, Volume 81/1, p. 199–209.

Song, W., Zhang, D., Pan, X. & Lee, D.-J., 2013. Complexation of HSA with different forms of antimony (Sb): An application of fluorescence spectroscopy. *Journal of Luminescence*, Volume 136, p. 80–85.

Srimathy, N. & Kumar, A. R., 2016. Structural and optical characterization of thermally evaporated bismuth and antimony films for photovoltaic applications. *Superlattices and Microstructures*, Volume 93, p. 1–10.

Števko, M., Sejkora, J., Dolníček, Z. & Škácha, P., 2018. Selenium-Rich Ag–Au Mineralization at the Kremnica Au-Ag Epithermal Deposit, Slovak Republic. *Minerals*, 12/8(572).

Štrucl, I., 1984. Geological and geochemical characteristics of ore and host rock of lead-zinc ores of the Mežica ore deposit. *Geologija*, Volume 27, p. 215–327.

Sun, X., Li, B., Han, F., Xiao, E., Wang, Q., Xiao, T. & Sun, W., 2019. Vegetation type impacts microbial interaction with antimony contaminants in a mining-contaminated soil environment. *Environmental Pollution*, Volume 252, p. 1872–1881.

Szakáll, S., 1986. Új megfigyelések a magyarországi terméselemek és szulfidok köréből. *Ásványgyűjtő Figyelő,,* Volume 3/2, p. 2–16.

Szakáll, S., 2001. *Rudabánya ásványai. Egy régi bánya új élete*. Budapest: Kőország Kiadó.

Szakáll, S., 2003. A polgárdi Szár-hegy ásványai. In: S. Szakáll & B. Fehér, eds. *Topographia Mineralogica Hungariae, Volume 8 - A polgárdi Szár-hegy ásványai.* Miskolc: Herman Pttó Múzeum, p. 7–18.

Szakáll, S., 2007. Ásványrendszertan. Miskolc: Miskolci Egyetemi Kiadó.

Szakáll, S., Fehér, B., Kristály, F. & Zajzon, N., 2012a. A nagybörzsönyi Rózsa-hegy ércesedésének ásványai. *Geoda,* Volume XXII/3, p. 16–47.

Szakáll, S., Fehér, B., Kristály, F. & Zajzon, N., 2014. A pátkai Szűzvár-malom fluorit-kvarc-polimetallikus ércesedésének ásványparagenezise. In: J. Molnár, ed. *A Pátka-Szűzvár egykori fluorit- és ércelőfordulásunk újraértékelése. CriticEl monográfia sorozat 3.*. Miskolc: Millgarossa kiadó, p. 95–130.

Szakáll, S., Fehér, B. & Tóth, L., 2016. Magyarország ásványai. Szeged: GeoLitera kiadó.

Szakáll, S., Földessy, J., Less, Gy., Fűköh, L., Dávid, Á., Németh, N., Hadobás, S.,; Piros, O., 2010. Mineralizations in Mesozoic-Tertiary volcanic and sedimentary units of NE Hungary (with a tour in the Baradla Cave, Aggtelek). *Acta Mineralogica-Petrographica, Field Guide Series*, Volume 14, p. 1–32.

Szakáll, S. & Kovács, Á., 1995. Silver minerals from Rudabánya. *Acta Mineralogica-Petrographica*, Volume 36, p. 5–15.

Szakáll, S. & Kovács, Á., 1997. Az Esztramos-hegyi vasérctelep ásványai. *Topographica Mineralogica Hungariae*, Volume 5, p. 131–144.

Szakáll, S. & Molnár, F., 2003. A szabadbattyáni ércesedés elsődleges és másodlagos ásványai. In: S. Szakáll & B. Fehér, eds. *Topographia Mineralogica Hungariae Volume 8 -A polgárdi Szár-hegy ásványai*. Miskolc: Herman Ottó Múzeum, p. 145–62.

Szakáll, S., Molnár, F., Kovács, Á. & Dódony, I., 1994. A telkibányai ércesedés szulfidásványai. *Topographica Mineralogica Hungariae*, Volume 2, p. 149–179.

Szakáll, S., Papp, G., Sajó, I. & Kovács, Á., 2000. Antimony oxide minerals from the Mátra Mts., Hungary. *Acta Mineralogica Petrographica*, Volume 41, p. 31–62.

Szakáll, S., Sajó, I. & Kovács, Á., 2000. New data about Bi-Te minerals from the Mátra Mts., Hungary. *Acta Mineralogica-Petrographica, Supplementum,* Volume 41, p. 108.

Szakáll, S., Zajzon, N. & Kristály, F., 2012b. Unusual ikunolite from Nagybörzsöny ore deposit, Börzsöny Mts., Hungary. *Acta Mineralogica-Petrographica, Abstract Series,* Volume 7, p. 134.

Szakáll, S. Zajzon, N.; Kristály, F.; Hartai, É.; Fehér, B., 2014. Pb-Bi-(Ag) sulphosalts from Nagybörzsöny ore deposit, Börzsöny Mts., Hungary.. 21th General Meeting of IMA, South Africa, Book of Abstracts, p. 136.

Székyné Fux, V., 1970. *Telkibánya ércesedése és kárpáti kapcsolatai*. Budapest: Akadémiai Kiadó, 266 pp.

Székyné Fux, V., 1994. A telkibányai érces terület bányászati és kutatási eredményei a középkortól napjainkig. *Topographica Mineralogica Hungariae*, Volume 2, p. 21–43.

Sztrókay, K. I., 1939. A gyöngyösoroszi ércelőfordulás mikroszkópi vizsgálata. Matematikai és Természettudományi Értesítő,, Volume 58, p. 904–916.

Sztrókay, K. I., 1940. A recski ércek ásványos összetétele és genetikai vizsgálata. Matematikai és Természettudományi Értesítő, Volume 59, p. 722–746.

Takács, Á., 2010. Recski Lahóca-hegy fluidáramlási rendszerének rekonstrukciója folyadék-zárványok infravörös mikroszkópos vizsgálatával. MSc diplomamunka ed. Budapest: ELTE Ásványtani Tanszék.

Takács, Á., Turi, J., Molnár, F. & Mogessie, A., 2013. Ore mineralogy of a high sulphidation type epithermal Cu-Au-Ag deposit in the Recsk Ore Complex, Hungary – Mineral deposit research for a high-tech world. *Proceedings of the 12th Biennial SGA Meeting*, *12–15 August*, *2013*, *Uppsala*, *Sweden*, p. 888–891.

Takéuchi, Y. & Sadanaga, R., 1969. Structural principles and classification of sulfosalts. *Zeitschrift für Kristallographie*, Volume 120, p. 346–368.

Trudu, A. G. & Knittel, U., 1998. Crystallography, mineral chemistry and chemical nomenclature of goldfieldite, the tellurian member of the tetrahedrite solid-solution series. *The Canadian Mineralogist,* Volume 36, p. 1115–1137.

Turner, A. & Filella, M., 2020. Antimony in paints and enamels of everyday items. *Science of The Total Environment*, 713(136588).

Uher, P. & Broska, I., 1994. The Velence Mts granitic rocks: geochemistry, mineralogy and comparison to Variscan Western Carpathian granitoids. *Acta Geologica Hungarica*, 37(1-2), p. 45–66.

Varga, G., Csillagné Teplánszky, E. & Félegyházy, E., 1975. Mátra hegység földtana. *Magyar Állami Földtani Intézet Évkönyve Vol. 57.*, p. 9–480.

Vörös, A., 1993. Jurassic microplate movements and brachiopod migrations in the western part of the Tethys. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology,* Volume 100, p. 125–145.

Vörös, I., 1995. Jelentés a rudabányai színesfém ércesedésről, s.l.: TVX Gold.

Wang, Y., Liu, X., Yan, J. & Ye, S., 2021. Selective extraction of arsenic and antimony from gold-bearing sludge using two-stage alkaline leaching. *Resources, Conservation & Recycling*, 167(105388).

Warr, L. N., 2021. IMA–CNMNC approved mineral symbols. *Mineralogical Magazine*, Volume 85, pp. 291-320.

Wei, Y., Chen, Z., Wu, F., Hou, H., Li, J., Shangguan, Y., Zhang, J., Li, F. Zeng, Q., 2015. Molecular diversity of arbuscular mycorrhizal fungi at a large-scale antimony mining area in southern China. *Journal of Environmental Sciences*, Volume 29, p. 18–26.

Welch, A. W., Zawadzki, Pawel P., Lany, S., Wolden, C., A. & Zakutayev, A., 2015. Self-regulated growth and tunable properties of CuSbS₂ solar absorbers. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Volume 132, p. 499–506.

WHO, 2003. Antimony in Drinking-water. hely nélk.: World Health Organization.

Wisniak, J., 2005. Matches-The manufacture of fire. *Wisniak, Jaime,* Volume 12, p. 369–380.

Wu, F., Fu, Zhiyou, Liu, Bijun, Mo, Changli, Chen, Bin, Corns, Warren & Liao, Haiqing 2011. Health risk associated with dietary co-exposure to high levels of antimony and arsenic in the world's largest antimony mine area. *Science of the Total Environment,* Volume 409, p. 3344–3351.

Wu, T.-L., Cui, X-D., Cui, P-X., Ata-Ul-Karim, S, T., Sun, Q., Liu, C., Fan, Ting-T., Gong, Hua; Zhou, D-M., Wang, Yu-Jun, 2019. Speciation and location of arsenic and antimony in rice samples around antimony mining area. *Environmental Pollution*, Volume 252, p. 1439–1447.

Ye, L., Qiu, S., Li, X., Jiang, Y., Jin & C., 2018. Antimony exposure and speciation in human biomarkers near an active mining area in Hunan, China. *Science of the Total Environment*, Volume 640–641, pp. 1-8.

Zajzon, N., Szakáll, S., Kristály, F. & Mádai, F., 2014. Aikinite-bismuthinite series sulphosalts from Pátka, Velence Hills, Hungary. *21th General Meeting of IMA, South Africa, Book of Abstracts*, p. 137.

Zajzon, N., Szentpéteri, K. & Nagy, G., 2004. Plumbogummite from Szűzvár mine, Pátka, (Velence Mountains, Hungary): First Occurrence in Hungary. *Acta Mineralogica-Petrographica*, Volume 45/1, p. 107–112.

Mellékletek

1. melléklet- A szulfosó ásványok magyarországi előfordulásai

A szulfosók definícióját figyelembe véve a hazai és nemzetközi irodalmak áttekintésével összegyűjtöttem a hazánkban leírt ásványfajokat.

Kutatásom során hazánkban összesen 18 lelőhelyet azonosítottam, ahol mintegy 68 ásványfajt írtak le. A 4. ábrán sárga színnel lettek kiemelve az általam vizsgált lelőhelyek. Az ásványok teljes listáját a 14. táblázat, a lelőhelyek leírását pedig az 1-es mell. alfejezetek tartalmazzák. Az egyes leírások során a szövegben az antimon ásványokat félkövér betűvel emeltem ki, míg az irodalomban szereplő, de el nem fogadott, esetleg diszkreditált ásványneveket dőlt betűvel emeltem ki.

	Ásványnév	Képlet	Kristályrendszer	Lelőhely
1	aikinit	PbCuBiS ₃	rombos	Recsk, Velencei hg. Szűzvár
2	altait	РbТе	köbös	Recsk
3	andorit	AgPbSb ₃ S ₆	rombos	Velencei hg. Meleg-hegy
4	arzenoszulvanit	Cu ₃ (As,V)S ₄	köbös	Recsk
5	berthierit	$FeSb_2S_4$	rombos	Károlytáró, Mátraszentimre
6	boulangerit	$Pb_5Sb_4S_{11}$	monoklin	Gyöngyössolymos, Károlytáró, Mátraszentimre, Rudabánya, Füzérradvány
7	bournonit	PbCuSbS ₃	rombos	Károlytáró, Recsk, Szabadbattyán
8	cannizzarit	$Pb_{46}Bi_{54}S_{127}$	monoklin	Károlytáró, Nagybörzsöny
9	colusit	$Cu_{26}V_2(As, Sn, Sb)_6S_{32}$	köbös	Recsk
10	cosalit	$Pb_2Bi_2S_5$	rombos	Károlytáró, Nagybörzsöny
11	emilit	Cu10,7Pb10,7Bi21,3S48	rombos	Velencei hg. Szűzvár
12	emplektit	CuBiS ₂	rombos	Recsk
13	enargit	Cu ₃ AsS ₄	rombos	Recsk, Rudabánya, Szabadbattyán, Velencei hg. Meleg-hegy
14	eszkimóit	$Ag_7Pb_{10}Bi_{15}S_{36}$	monoklin	Nagybörzsöny
15	famatinit	Cu ₃ SbS ₄	tetragonális	Recsk
16	fizélyit	$Pb_{14}Ag_5Sb_{21}S_{48}$	monoklin	Nagybörzsöny
17	freibergit	(Ag,Cu,Fe) ₁₂ (Sb,As) ₄ S ₁₃	köbös	Nagybörzsöny, Recsk, Telkibánya

14. táblázat - Különböző magyarországi lelőhelyeken azonosított szulfosó ásványok és azok ásványtani jellemzői

	Ásványnév	Képlet	Kristályrendszer	Lelőhely
18	freieslebenit	AgPbSbS ₃	monoklin	Rudabánya
19	friedrichit	$Pb_5Cu_5Bi_7S_{18}$	rombos	Velencei hg. Szűzvár
20	galenobizmutit	PbBi ₂ S ₄	rombos	Nagybörzsöny, Rudabánya
21	geokronit	Pb ₁₄ (Sb,As) ₆ S ₂₃	monoklin	Rudabánya
22	gersdorffit	NiAsS	köbös	Felsőcsatár
23	gladit	PbCuBi ₅ S ₉	rombos	Velencei hg. Szűzvár
24	glaukodot	(Co,Fe)AsS	rombos	Nagybörzsöny
25	goldfieldit	$Cu_{12}(Te,Sb,As)_4S_{13}$	köbös	Parádfürdő, Recsk
26	hammarit	$Pb_2Cu_2Bi_4S_9$	rombos	Velencei hg. Szűzvár
27	heyrovskýit	$Pb_{10}AgBi_5S_{18}$	rombos	Nagybörzsöny
28	ikunolit	Bi ₄ (S,Se) ₃	trigonális	Nagybörzsöny
29	ingodit	Bi ₂ TeS	trigonális	Nagybörzsöny
30	jamesonit	Pb ₄ FeSb ₆ S ₁₄	monoklin	Nagybörzsöny, Rudabánya
31	jonassonit	AuBi ₅ S ₄	monoklin	Nagybörzsöny
32	joséit-C-szerű ásvány	$Bi_{16}Te_3S_9$	trigonális	Nagybörzsöny
33	kalkosztibit	$CuSbS_2$	rombos	Parádfürdő, Recsk, Rudabánya
34	kawazulit	Bi ₂ Te ₂ Se	trigonális	Károlytáró, Recsk
35	kjoszterit	Cu ₂ (Zn,Fe)SnS ₄	tetragonális	Recsk
36	krupkait	PbCuBi ₃ S ₆	rombos	Velencei hg. Szűzvár
37	kuramit	Cu_3SnS_4	tetragonális	Recsk
38	lillianit	Pb ₃ Bi ₂ S ₆	rombos	Nagybörzsöny
39	lindströmit	$Pb_3Cu_3Bi_7S_{15}$	rombos	Velencei hg. Szűzvár
40	luzonit	Cu ₃ AsS ₄	tetragonális	Recsk
41	mawsonit	$Cu^{+}_{6}Fe^{+3}_{2}Sn^{+4}S_{8}$	tetragonális	Recsk
42	miargirit	AgSbS ₂	monoklin	Telkibánya
43	paarit	Pb _{1,7} Cu _{1,7} Bi _{6,3} S ₁₂	rombos	Velencei hg. Szűzvár
44	pavonit	(Ag,Cu)(Bi,Pb) ₃ S ₅	monoklin	Nagybörzsöny
45	pekoit	PbCuBi ₁₁ (S,Se) ₁₈	rombos	Velencei hg. Szűzvár
46	pirargirit	Ag ₃ SbS ₃	trigonális	Nagybörzsöny, Parádfürdő, Rudabánya, Telkibánya, Füzérradvány
47	pirosztilpnit	Ag ₃ SbS ₃	monoklin	Rudabánya, Telkibánya
48	plagionit	$Pb_5Sb_8S_{17}$	monoklin	Velencei hg. Meleg-hegy
49	polibázit	$(Ag, Cu)_{16}Sb_2S_{11}$	monoklin	Rudabánya, Telkibánya
	Ásványnév	Képlet	Kristályrendszer	Lelőhely
----	------------------------------	-----------------------------------------------------------------------	--------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------
50	proustit	Ag ₃ AsS ₃	trigonális	Nagybörzsöny, Rudabánya, Telkibánya
51	rucklidgeit	(Bi,Pb) ₃ Te ₄	trigonális	Károlytáró
52	salzburgit	Pb _{1,6} Cu _{1,6} Bi _{6,4} S ₁₂	rombos	Velencei hg. Szűzvár
53	schapbachit vagy matildit	$AgBiS_2$	köbös vagy trigonális	Nagybörzsöny
54	seligmannit	PbCuAsS ₃	rombos	Recsk
55	semseyit	$Pb_9Sb_8S_{21}$	monoklin	Gyöngyössolymos, Nagybörzsöny
56	skinnerit	Cu ₃ SbS ₃	monoklin	Rudabánya
57	sorbyit	Pb19(Sb,As)20S49	monoklin	Velencei hg. Meleg-hegy
58	stefanit	Ag ₅ SbS ₄	rombos	Nagybörzsöny, Rudabánya, Telkibánya
59	sztannin	Cu ₂ FeSnS ₄	tetragonális	Nagybörzsöny, Károlytáró
60	sztannoidit	$Cu_{6}^{+}Cu_{2}^{+}(Fe_{2}^{+},Zn)_{3}Sn_{2}S_{12}$	rombos	Recsk
61	tennantit	(Cu,Ag,Zn,Fe) ₁₂ (As,Sb) ₄ S ₁₃	köbös	Balatonfüred, Balatonarács, Erdősmecske, Károlytáró, Parádfürdő, Recsk, Rudabánya, Velencei hg. Szűzvár, Füzérradvány
62	tetradimit	Bi ₂ Te ₂ S	trigonális	Gyöngyössolymos, Nagybörzsöny, Károlytáró, Parádfürdő
63	tetraedrit	(Cu,Fe) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	köbös	Balatonfüred, Erdősmecske, Károlytáró, Kővágószőlős, Parádfürdő, Recsk, Rudabánya, Szabadbattyán, Telkibánya, Tornaszentandrás, Velencei hg. Szűzvár, Füzérradvány
64	veenit	$Pb_2(Sb,As)_2S_5$	monoklin	Velencei hg. Meleg-hegy
65	vikingit	$Ag_5Pb_8Bi_{13}S_{30}$	monoklin	Nagybörzsöny
66	wittichenit	Cu ₃ BiS ₃	rombos	Recsk
67	xantokon	Ag ₃ AsS ₃	monoklin	Rudabánya, Telkibánya
68	zinkenit	$Pb_{9}Sb_{22}S_{42}$	hexagonális	Velencei hg. Meleg-hegy

M1.1. Telkibánya

A terület arany-ezüst ércesedése az 1100-as évek óta ismert és egészen a 19. század végéig folyt Telkibánya környékén bányászati tevékenység. Teleptani szempontból a nemesfémek egy adulár-szericit típusú Au-Ag LS epitermás elváltozáshoz köthetők (Székyné Fux, 1970; 1994). Az arany főként terméselemként, míg az ezüst szulfidok és szulfosók formájában található meg a terület számos érctestében.

A telkibányai ércesedéshez köthetően a következő szulfid és szulfosó ásványok kerültek azonosításra: akantit, antimonit, arzenopirit, cinnabarit, **freibergit**, galenit, kalkopirit, markazit, **miargirit, pirargirit**, pirit, **pirosztilpnit, polibázit, proustit, stefanit**, szfalerit, **tetraedrit, xantokon** (Dobosi & Nagy, 1995; Szakáll, et al., 1994; 2016; Székyné Fux, 1970) (a szulfosó ásványokat részleteiben az 15. táblázat mutatja be).

Ásványnév	Képlet	Kristályrendszer
freibergit	$(Ag,Cu,Fe)_{12}(Sb,As)_4S_{13}$	köbös
miargirit	AgSbS ₂	monoklin
pirargirit	Ag ₃ SbS ₃	trigonális
pirosztilpnit	Ag ₃ SbS ₃	monoklin
polibázit	$(Ag,Cu)_{16}Sb_2S_{11}$	monoklin
proustit	Ag ₃ AsS ₃	trigonális
stefanit	Ag ₅ SbS ₄	rombos
tetraedrit	(Cu,Fe) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	köbös
xantokon	Ag ₃ AsS ₃	monoklin

15. táblázat - A Telkibányán található szulfosó ásványok ásványtani jellemzői

M1.2. Rudabánya

Magyarország egyik ásványtani és geológia szempontból legszínesebb, gazdasági jelentőséggel is bíró területe a rudabányai polimetallikus Pn-Zn-Cu ércesedés. A területen számos különböző típusú, egymástól eltérő korú ércesedést írtak le. A tektonikai hatásra feltöredezett agyagmárgába, karbonátokba és sziliciklasztos blokkokba ágyazódott, majd összegyúródott érclencsék Rudabánya, Alsótelekes és Felsőtelekes települések között húzódnak. Ennek feküje egy erősen metaszomatizált, alsó-triász korú homokkő, amely jelentős vas-dúsulással bír. (Bodor, et al., 2016; Pantó, 1956). A telep fedője felső-triász eredetű dolomit és mészkő, amely ugyancsak metaszomatózison esett át. A területen három nagy deformációs eseményt írtak le (Bodor, et al., 2016; Földessy, et al., 2008; 2010; 2010; Németh, et al., 2013). A legidősebb átalakulások előtti időhöz köthető egy szinszediment, sztatiform galenit-szfalerit-barit ércesedés. A legelső deformációs események hatására az érctestben hintetten Pb-Zn-Cu szulfidok jelentek meg, valamint metaszomatikus hatásra vastag, döntően pirittartalmú szulfidos zónák jöttek létre. A metaszomatózishoz kapcsolódó hidrotermás átalakulás a sziderites teleprészben réz-szulfidok, míg a meddő kőzetekben

ólom és réz domináns szulfidok kiválását eredményezte. A második deformációs szakasz a Darnó-zóna mozgásához kötődik, amely során az újonnan létrejött vetőrendszer a már meglévő vetők egy részét keresztezte. Ehhez kapcsolódóan egy alacsony hőmérsékletű ásványkiválás történt, amelyhez Ag-As-Sb-Hg dúsulás köthető (Földessy, et al., 2010; Pantó, 1956; Szakáll, 2001). A harmadik deformációs esemény a pliocén korú, fiatal képződményeket érintette, azonban itt jelentős ásványképződés nem történt.

A területen eddig összesen több mint 160 különböző ásványfajt írtak le (Szakáll, et al., 2016). Ezek közül számos szulfid és szulfosó vegyület ismert: akantit, antimonit, bornit, **boulangerit**, cinnabarit, **enargit**, **freieslebenit**, galenit, **galenobizmutit**, **geokronit**, imiterit, **jamesonit**, kalkopirit, **kalkosztibit**, markazit, **pirargirit**, pirit, **pirosztilpnit**, **polibázit**, **proustit**, **skinnerit**, **stefanit**, szfalerit, **tennantit**, **tetraedrit** és **xantokon** (Dobosi & Nagy, 1995; Szakáll, 2001; Szakáll & Kovács, 1995) (a szulfosó ásványokat részleteiben a 16. táblázat mutatja be).

Ásványnév	Képlet	Kristályrendszer
boulangerit	Pb ₅ Sb ₄ S ₁₁	monoklin
enargit	Cu ₃ AsS ₄	rombos
freieslebenit	AgPbSbS ₃	monoklin
galenobizmutit	PbBi ₂ S ₄	rombos
geokronit	Pb ₁₄ (Sb,As) ₆ S ₂₃	monoklin
jamesonit	Pb4FeSb ₆ S ₁₄	monoklin
kalkosztibit	CuSbS ₂	rombos
pirargirit	Ag ₃ SbS ₃	trigonális
pirosztilpnit	Ag ₃ SbS ₃	monoklin
polibázit	$(Ag, Cu)_{16}Sb_2S_{11}$	monoklin
proustit	Ag ₃ AsS ₃	trigonális
skinnerit	Cu ₃ SbS ₃	monoklin
stefanit	Ag ₅ SbS ₄	rombos
tennantit	$(Cu,Ag,Zn,Fe)_{12}(As,Sb)_4S_{13}$	köbös
tetraedrit	$(Cu,Fe)_{12}Sb_4S_{13}$	köbös
xantokon	Ag ₃ AsS ₃	monoklin

16. táblázat - A Rudabányán található szulfosó ásványok ásványtani jellemzői

M1.3. Recsk

Az egykori recski bánya rejti Közép-Európa egyik legjelentősebb paleogén intermedier rézércesedését. A területen az 19. század közepétől tárókkal tárták fel az érces képződményeket, melyekből aranyat, ezüstöt és rezet bányásztak. A legintenzívebb termelés a 20. század első felében volt, majd egy újabb lökést az 1970-es években, mélyfúrások során megismert mélyszinti ércesedés megismerése jelentett. Az ekkor mélyített, több mint 150 db, 1000 m-t is meghaladó fúrás anyagából tisztázták az ércesedés típusait és méreteit.

Az első ércképződési fázis során hűlési repedésekben hidrotermás – metaszomatikus átalakulások zajlottak le. A kőzettest kezdeti felfűtése egy dioritporfir intrúzióhoz köthető. A kutatások során az ércesedés számos különböző részéről írtak le szulfosó ásványokat. A szkarnos terület exo- és endoszkarn részeiben jellemzően Fe-Zn-Cu-ércek képződtek, kalkopirit, pirit, pirrhotin, szfalerit, magnetit, hematit mellett **tetraedrit** és **tennantit** ércásványokkal. A Fehér-kő, Hegyes-hegy, Veresagyag-bérc és Veres-vár térségéből ismert LS hidrotermás-metaszomatikus, epitermás Pb-Zu-Ag-Au ércesedéshez kötődően kalkopirit mellett ugyancsak **tetraedrit** és **tennantit** szulfosókat írtak le. (Molnár, et al., 2008). A Lahócán andezithez kapcsolódóan epitermás, metaszomatikus HS Cu-Au ércesedés figyelhető meg (Baksa, 1957; Földessy, et al., 2008; Molnár, et al., 2008; Sztrókay, 1940; Takács, 2010). Itt három ércképződési szakaszt különböztettek meg:

- Az első fázishoz kötődően pirithez, galenithez, szfalerithez kapcsolódó freibergit, tennantit és tetraedrit ércásványokat írtak le.
- A második fázisban pirit-kalkopirit mellett nagy mennyiségű enargit és luzonit, valamint ehhez kapcsolódó egyéb Sb-Cu-Bi szulfosók, szelenidek, telluridok (famatinit, tennantit és tetraedrit) váltak ki.
- A harmadik fázisban ugyancsak jellemző volt (nagy mennyiségű pirit és kalkopirit mellett) a változatos kémiai összetételű goldfieldit, tennantit, tetraedrit és egyéb szulfosók, telluridok kiválása.

A mélyszinti ércesedés különböző részeiből, valamint a meddőhányók területéről számos egyéb szulfosó ásványokat is azonosítottak: **aikinit, arzenoszulvanit, bournonit, colusit, emplektit, kalkosztibit, kjoszterit, kuramit, mawsonit, seligmannit, sztannoidit és wittichenit.** (Csongrádi, 1975; Dobosi & Nagy, 1991; 1995; Szakáll, et al., 2016; Sztrókay, 1940; Takács, 2010; Takács, et al., 2013; Szakáll, 1986) (a szulfosó ásványokat részleteiben a 17. táblázat mutatja be).

Ásványnév	Képlet	Kristályrendszer
aikinit	PbCuBiS ₃	rombos
altait	РbТе	köbös
arzenoszulvanit	Cu ₃ (As,V)S ₄	köbös
bournonit	PbCuSbS ₃	rombos
colusit	Cu ₂₆ V ₂ (As,Sn,Sb) ₆ S ₃₂	köbös
emplektit	CuBiS ₂	rombos
enargit	Cu ₃ AsS ₄	rombos
famatinit	Cu ₃ SbS ₄	tetragonális
freibergit	$(Ag,Cu,Fe)_{12}(Sb,As)_4S_{13}$	köbös
goldfieldit	Cu ₁₂ (Te,Sb,As) ₄ S ₁₃	köbös
kalkosztibit	CuSbS ₂	rombos
kawazulit	Bi ₂ Te ₂ Se	trigonális
kjoszterit	Cu ₂ (Zn,Fe)SnS ₄	tetragonális
kuramit	Cu ₃ SnS ₄	tetragonális
luzonit	Cu ₃ AsS ₄	tetragonális
mawsonit	$Cu^{+}_{6}Fe^{+3}_{2}Sn^{+4}S_{8}$	tetragonális
seligmannit	PbCuAsS ₃	rombos
sztannoidit	$Cu^{+}_{6}Cu^{2+}_{2}(Fe^{2+},Zn)_{3}Sn_{2}S_{12}$	rombos
tennantit	$(Cu,Ag,Zn,Fe)_{12}(As,Sb)_4S_{13}$	köbös
tetraedrit	$(Cu,Fe)_{12}Sb_4S_{13}$	köbös
wittichenit	Cu ₃ BiS ₃	rombos

17. táblázat - A Recsken található szulfosó ásványok ásványtani jellemzői

M1.4. Gyöngyösoroszi-Károlytáró

Gyöngyösoroszi-Károlytáró környéken az 1700-as években vált ismerté a miocén andezitben és andezittufában létrejött, hidrotermás eredetű ólom-cink ércesedés. Bár a terület a 18. század óta ismert és folyamatosan művelt, azonban igazán jelentős bányászati tevékenység csupán az 1950-es években kezdődött. Az 1980-as évekig – a bánya bezárásáig – összesen több mint 50 km hosszú vágatrendszert alakítottak ki, valamint 20 telért sikerült feltárni. Ezek a telérek 4, nem egyidőben lezajlott tektonikai mozgás eredményei, amelyek közül csak a második eredményezett bányászatra alkalmas szulfidos érctesteket. (Dobosi & Nagy, 1995; Koch, 1954; Nagy, 1986; Szakáll, 2007; Sztrókay, 1939). Gyöngyösoroszi környékén a következő szulfid és szulfosó ásványokat azonosították: antimonit, arzenopirit, **berthierit**, bizmutin, **boulangerit**, **bournonit**, **cannizzarit**, cinnabarit, **cosalit**, galenit, kalkopirit, **kawazulit**, metasztibnit, **tetradimit**, pirit, **rucklidgeit**, **sztannin**, szfalerit, tellurobizmutit, **tennantit**, **tetraedrit**, *és* wurtzit (a szulfosó ásványokat részleteiben a 18. táblázat mutatja be).

Ásványnév	Képlet	Kristályrendszer
berthierit	FeSb ₂ S ₄	rombos
boulangerit	Pb ₅ Sb ₄ S ₁₁	monoklin
bournonit	PbCuSbS ₃	rombos
cannizzarit	Pb46Bi54S127	monoklin
cosalit	Pb ₂ Bi ₂ S ₅	rombos
kawazulit	Bi ₂ Te ₂ Se	trigonális
tetradimit	Bi ₂ Te ₂ S	trigoná:lis
rucklidgeit	(Bi,Pb) ₃ Te ₄	trigonális
sztannin	Cu ₂ FeSnS ₄	tetragonális
tennantit	$(Cu,Ag,Zn,Fe)_{12}(As,Sb)_4S_{13}$	köbös
tetraedrit	$(Cu,Fe)_{12}Sb_4S_{13}$	köbös

18. táblázat - A Gyöngyösoroszi - Károlytárón található szulfosó ásványok ásványtani jellemzői

M1.5. Nagybörzsöny

A nagybörzsönyi polimetallikus ércesedések a területen fellelhető miocén vulkanitokhoz köthetők. Több kőzettípus is található (vulkanoszedimentek, dácit, andezit, dácit- és andezitkonglomerátum), ami jellemzően valamilyen utólagos, hidrotermás hatásra szulfid és szulfosó ásványokkal is átitatódott. A korábbi évek kutatásainak eredményeként a Rózsa-hegyi ércesedésben összesen mintegy 110-féle ásványt fedeztek fel, melyek jelentős része az igen komplex szulfosók közül került ki.

A területet geológiailag két részre tudjuk osztani, a Rózsa-bányai – vagy északi– ércesedésre, valamint a fagyosasszonyi – vagy déli – ércesedésre. Mind a két térség jellemző kőzetei a dácit, dácitkonglomerátum és dácitbreccsa. Az északi területre a mellékkőzet illites, néhol turmalinos és kovás elváltozása jellemző, míg a déli területen propilitesedés és karbonátosodás figyelhető meg. A két ércesedés ásványtanilag hasonló, a Rózsa-bányai területen tömzsösimpregnációs kiválásokban pirit, pirrhotin, kalkopirit, szfalerit, galenit, arzenopirit, ferberit/hübnerit, bizmut, arany, bizmutin, ikunolit, Pb-Bi-szulfosók, Pb-Sb-szulfosók és Ag-szulfidok találhatók, míg a fagyosasszonyi területen teléres kifejlődésű pirrhotin, szfalerit, galenit, pirit, Pb-Sb szulfosók és Ag-szulfidok (Nagy & Dobosi, 1983; Szakáll, et al., 2012a; 2012b; 2014; Paar, et al., 2006) (a szulfosó ásványokat részleteiben a 19. táblázat mutatja be).

1		
Ásványnév	Képlet	Kristályrendszer
cannizzarit	Pb46Bi54S127	monoklin
cosalit	Pb ₂ Bi ₂ S ₅	monoklin
eszkimóit	$Ag_7Pb_{10}Bi_{15}S_{36}$	monoklin
fizélyit	$Pb_{14}Ag_5Sb_{21}S_{48}$	monoklin
freibergit	$(Ag,Cu,Fe)_{12}(Sb,As)_4S_{13}$	köbös
galenobizmutit	PbBi ₂ S ₄	rombos
glaukodot	(Co,Fe)AsS	rombos
heyrovskýit	Pb ₁₀ AgBi ₅ S ₁₈	rombos
ingodit	Bi ₂ TeS	trigonális
ikunolit	Bi ₄ (S,Se) ₃	trigonális
jamesonit	Pb ₄ FeSb ₆ S ₁₄	monoklin
jonassonit	AuBi ₅ S ₄	monoklin
joséit-C-szerű	Bi ₁₆ Te ₃ S ₉	trigonális
ásvány		
lillianit	Pb ₃ Bi ₂ S ₆	rombos
pavonit	(Ag,Cu)(Bi,Pb) ₃ S ₅	monoklin
pirargirit	Ag ₃ SbS ₃	trigonális
proustit	Ag ₃ AsS ₃	trigonális
schapbachit vagy	AgBiS ₂	köbös vagy
matildit		trigonális
semseyit	Pb ₉ Sb ₈ S ₂₁	monoklin
sztannin	Cu ₂ FeSnS ₄	tertagonális
stefanit Ag ₅ SbS ₄		rombos
h	•	

19. táblázat - A nagybörzsönyi Rózsa-hegyen található szulfosó ásványok ásványtani jellemzői

Ásványnév	Képlet	Kristályrendszer
tetradimit	Bi ₂ Te ₂ S	trigonális
vikingit	$Ag_5Pb_8Bi_{13}S_{30}$	monoklin

M1.6. Velencei-hegység

A Velencei-hegységben már a 19. századtól folytak szórványos geológiai megfigyelések, azonban az érdemi kutatás a 20-ik században kezdődött meg. A munkák eredményeként fluorit, valamint különböző ércbányák nyíltak a területen. Bár 1938-től az 1980-as évekig folyamatosan zajlott a terület földtani, ércteleptani kutatása, átfogó jellegű, jól megtervezett, komplex nyersanyag-kutatási projekt csak az 1978-ban indult meg. Ekkor helyeződött nagy hangsúly az 1950-es évektől bányászati módszerekkel kutatott polimetallikus, fluoritos, baritos és molibdenites területekre. (Jantsky, 1957; Kiss, 1954a).

A területen két lelőhely található, ahol szulfosó ásványok fordulnak elő. Az egyik a Szűzvári-malom gránitban elhelyezkedő hidrotermás eredetű fluorit-kvarc-polimetallikus ércesedés, a másik pedig a meleg-hegyi gránit, andezit és agyagpala találkozásánál kialakult polimetallikus ércesedés.

Szűzvár környékén tektonikai mozgások hatására a felszínközeli zónák jelentős kémiai málláson estek át, így változatos másodlagos ásványtársulás jött létre. A primer ásványok (kvarc, fluorit, galenit, **tetraedrit-tennantit, bizmutin-aikinit sor** tagjai) közül a szulfidok és szulfosók a kvarctartalmú telérekben helyenként erősen kilúgozódtak, az így létrejött üregeket másodlagos fázisok töltik ki. A fluorit-domináns telérekben a szulfidok mállása kisebb mértékű volt. A jellemzően galenitből létrejött másodlagos ásványok is erősen ólomtartalmúak - cerusszit, piromorfit, plumbogummit (Szakáll, et al., 2014; Zajzon, et al., 2004).

A szűzvári ércesedéhez köthetően a következő szulfid és szulfosó ásványok kerültek leírásra: **aikinit**, bizmutin, covellin, digenit, **emilit, friedrichit**, galenit, **gladit, hammarit**, kalkopirit, kalkozin, **krupkait, lindströmit**, molibdenit, **paarit, pekoit**, pirit, **salzburgit**, szfalerit, **tennantit** és **tetraedrit** (Szakáll, et al., 2014; 2016; Zajzon, et al., 2014) (a szulfosó ásványokat részleteiben a 20. táblázat mutatja be).

Ásványnév	Képlet	Kristályrendszer
aikinit	PbCuBiS ₃	rombos
emilit	Cu _{10,7} Pb _{10,7} Bi _{21,3} S ₄₈	rombos
friedrichit	Pb ₅ Cu ₅ Bi ₇ S ₁₈	rombos
gladit	PbCuBi ₅ S ₉	rombos
hammarit	Pb ₂ Cu ₂ Bi ₄ S ₉	rombos
krupkait	PbCuBi ₃ S ₆	rombos
lindströmit	Pb ₃ Cu ₃ Bi ₇ S ₁₅	rombos
paarit	Pb _{1,7} Cu _{1,7} Bi _{6,3} S ₁₂	rombos
pekoit	PbCuBi ₁₁ (S,Se) ₁₈	rombos
salzburgit	Pb _{1,6} Cu _{1,6} Bi _{6,4} S ₁₂	rombos
tetraedrit	$(Cu,Fe)_{12}Sb_4S_{13}$	köbös
tennantit	$(Cu,Ag,Zn,Fe)_{12}(As,Sb)_4S_{13}$	köbös

20. táblázat - A Velencei-hegység szűzvári ércesedéséhez köthető szulfosó ásványok ásványtani jellemzői

A meleg-hegyi ércesedés a gránit és kontaktpala találkozásánál, eocén-oligocén korú, andezites vulkáni tevékenység hatására létrejött kovás, breccsás zónához köthető. Emellett a területen megfigyeltek még alunitos és baritos elváltozásokat is, azonban ezeken a részeken szulfosókat nem azonosítottak. A környéken az 1950-es években végzett bányászati kutatások eredményeként a Meleg-hegy déli lejtőjében fellelhető baritos teléreket aknával és táróval kutatták meg, majd termelték is.

Az ércesedésben a következő szulfid és szulfosó ásványok kerültek azonosításra: antimonit, **enargit**, galenit, pirit, **andorit, plagionit, sorbyit, veenit** és **zinkenit** (Szakáll, et al., 2016) (a szulfosó ásványokat részleteiben a 21. táblázat mutatja be).

21. táblázat - A Velencei-hegység meleg-hegyi ércesedéséhez köthető szulfosó ás	sványok
ásványtani jellemzői	

Ásványnév	Képlet	Kristályrendszer
andorit	AgPbSb ₃ S ₆	rombos
enargit	Cu ₃ AsS ₄	rombos
plagionit	Pb ₅ Sb ₈ S ₁₇	monoklin
sorbyit	Pb ₁₉ (Sb,As) ₂₀ S ₄₉	monoklin

Ásványnév	Képlet	Kristályrendszer
veenit	$Pb_2(Sb,As)_2S_5$	monoklin
zinkenit	$Pb_9Sb_{22}S_{42}$	hexagonális

M1.7. Egyéb lelőhelyek

Hazánkban számos, a korábbiakban nem részletezett területen írtak le jellemzően antimontartalmú szulfosó ásványokat, azonban ezek nagy része csak indikációkra alapul, gazdasági jelentősége a fenti területekhez képest eltörpül, emiatt nagy részletességgel nem tárgyalom ezeket a területeket (a szulfosó ásványokat részleteiben a 22. táblázat mutatja be).

Balatonfüred – A területen található Balaton-felvidéki triász mészkőből és dolomitból számos alkalommal kis mennyiségben **tetratedritet** és **tennantitot** mutattak ki (Móricz, et al., 2013).

Erdősmecske – A terület karbon korú gránit kőfejtőjének déli falán hidrotermás és hidrotermás-metaszomatikus érkitöltéseiből galenit, kalkopirit, pirit, szfalerit **tennantit** és **tetraedrit** került leírásra (Gatter & Török, 2004; Kiss, 1962).

Felsőcsatár – A területen található talk és szerpentinit lencséket jura-kréta korú kloritpalák és zöldpalák, ultrabázisos intrúziók és ezek metamorf módosulatai tartalmazzák. Hintések és fészkek formájában számos szulfidot, szulfosót, szulfo-arzenidet kimutattak: akantit, argentopentlandit, galenit, **gersdorffit**, kalkopirit, kobaltin, pentlandit, pirit, pirrhotin, polidimit, ullmannit, violarit (Ditrói-Puskás, et al., 1999; Szakáll, et al., 2016).

Gyöngyössolymos – (Dódony & Gatter, 1987; Kiss, 1964) Az Asztag-kői kőfejtőben mélyült 5. számú fúrás által harántolt hidrotermás és hidrotermás-metaszomatikus zónából magas ezüst, tellúr és higanytartalmú tetraedritet írtak le (Dobosi & Nagy, 1995; Nagy, 1986; Szakáll, 2007; Sztrókay, 1939; Koch, 1954). A területen számos szulfidot, szulfosót és rokon vegyületeiket megtalálták: arzenopirit, **boulangerit**, kalkopirit, kawazulit, pirit, **semseyit**, szfalerit, tellurobizmutit és **tetradimit** (Dódony & Gatter, 1987; Kiss, 1960; Szakáll, et al., 2000).

Kővágószőlős – Permi üledékes urántelepekben, erekben hintve és tömegesen **tetraedrit** és réz-szulfidok fordulnak elő (Koch, et al., 1950).

Martonyi – A terület vasérc készleteit feltehetően már a 10. század óta ismerik. Genetikája a rudabányaihoz nagyon hasonló, de lényegesen kisebb kiterjedésű. A területen triász korú, karbonátos érc található, ami jellemzően szideritből, valamint Fe-tartalmú kalcitból és dolomitból áll. A környék hidrotermás elváltozásaihoz köthetően számos szulfid és szulfosó ásványt írtak le: bornit **boulangerit**, cinnabarit, covellin, galenit, kalkopirit, kalkozin, pirit, **tetraedrit** (Koch, et al., 1950; Pantó, 1956).

Mátraszentimre – A területen található ércesedés a gyöngyösoroszihoz nagyon hasonló, de ásványtanilag sokkal szegényesebb. A legjellemzőbb szulfid és szulfosó ásványok a következők: antimonit, **berthierit, boulangerit**, cinnabarit, galenit, pirit, szfalerit (Nagy & Barbácsi, 1964; Szakáll, et al., 2000).

Parádfürdő – A parádfürdői érces területről jellemzően az agyagásványosodott, adulárosodott dácitból és dácittufák teléreiből ismerünk erek és hintések formájában szulfid, szulfosó és rokon vegyületeket. A hidrotermás elváltozásokhoz köthetően akantit, altait, antimonit, calaverit, galenit, **goldfieldit**, hessit, **kalkosztibit**, krennerit, metasztibnit, **pirargirit**, pirit, **tennantit**, **tetradimit** és **tetraedrit** került meghatározásra (Dobosi & Nagy, 1995; Fekete, 2012; Horváth, 2013; Kisvarsányi, 1954; Molnár, et al., 2008; Szakáll, et al., 2016).

Szabadbattyán – A területen található színesfém érceket feltehetően már a római időkben is ismerték. A magas Ag tartalom miatt a 20. század első felében új kutatások indultak, majd az itt lehatárolt magas galenittartalmú ércet 1938–1954 között ki is termelték. A galenit mellett a jellemző szulfid és szulfosó ásványfázisok az akantit, **bournonit, enargit**, kalkopirit, és a **tetraedrit** voltak (Fazekas & Vincze, 1991; Kiss, 1951; 1954b; 2003; Szakáll & Molnár, 2003).

Tornaszentandrás – A Tornaszentandrás mellett található Esztramos-hegy fő tömegét nagyon kisfokú metamorfózison átesett kristályos mészkő alkotja. Hidrotermásmetaszomatikus zonákhoz kötődő primer szulfid és szulfosó ásványok csak kevéssé maradtak meg, azonban bornitot, cinnabaritot, galenitet, kalkopiritet, piritet és **tetraedritet** is leírtak a területről (Pantó, 1956; Szakáll & Kovács, 1997).

Ásványnév	Képlet	Kristályrendszer	Lelőhely
boulangerit	$Pb_5Sb_4S_{11}$	monoklin	Gyöngyössolymos,
			Mátraszentimre
bournonit	PbCuSbS ₃	rombos	Szabadbattyán
enargit	Cu ₃ AsS ₄	rombos	Szabadbattyán
gersdorffit	NiAsS	köbös	Felsőcsatár
goldfieldit	Cu ₁₂ (Te,Sb,As) ₄ S ₁₃	köbös	Parádfürdő
kalkosztibit	CuSbS ₂	rombos	Parádfürdő
Ásványnév	Képlet	Kristályrendszer	Lelőhely
pirargirit	Ag ₃ SbS ₃	trigonális	Parádfürdő
semseyit	Pb ₉ Sb ₈ S ₂₁	monoklin	Gyöngyössolymos
tennantit	(Cu,Ag,Zn,Fe) ₁₂ (As,	köbös	Balatonfüred, Balatonarács,
	Sb) ₄ S ₁₃		Erdősmecske, Parádfürdő
tetradimit	Bi ₂ Te ₂ S	trigonális	Gyöngyössolymos,
			Parádfürdő
tetraedrit	$(Cu,Fe)_{12}Sb_4S_{13}$	köbös	Balatonfüred, Erdősmecske,
			Kővágószőlős, Parádfürdő,
			Szabadbattyán,
			Tornaszentandrás

22. táblázat - Egyéb magyarországi ércindikációk szulfosó ásványainak ásványtani jellemzői

M1.7. Magyarországi szulfosó ásványok - összegzés

A korábbi kutatások alapján elmondható, hogy összesen legalább 18 olyan lelőhely található Magyarországon, ahol szulfosó ásványokat írtak le: Telkibánya, Tornaszentandrás, Rudabánya, Martonyi, Recsk, Parádfürdő, Gyöngyösoroszi, Gyöngyössolymos, Mátraszentimre, Nagybörzsöny, Felsőcsatár, Szabadbattyán, Balatonfüred, Erdősmecske, Kővágószőlős, Felsőcsatár. Ez a szám természetesen sokkal magasabb is lehet, hiszen számos olyan kutatás folyt az országban, ahol szulfosókat (legtöbbször fakóérceket) azonosítottak, azonban ezek az adatok publikálásra nem kerültek, csak kéziratos kutatási jelentésekben szerepelnek. Fontos megemlíteni, hogy ezen ásványok igen apró mérete (néha mindössze néhány 10 µm) miatt sokszor elkerülhették a kutatók figyelmét, és emiatt sem kerültek leírásra.

A fent ismertetett 18 lelőhelyről összesen 68 különböző szulfosó ásványt írtak le: aikinit, altait, andorit, arzenoszulvanit, berthierit, boulangerit, bournonit, cannizzarit, colusit, cosalit, emilit, emplektit, enargit, eszkimóit, famantinit, fizélyit, freibergit, freieslebenit, friedrichit, galenobizmutit, geokronit, gersdorffit, gladit, glaukodot, goldfieldit, hammarit, heyrovskýit, ikunolit, ingodit, jamesonit, jonassonit, joséit-Cszerű ásvány, kalkosztibit, kawazulit, kjoszterit, krupkait, kuramit, lillianit, lindströmit, luzonit, mawsonit, miargirit, paarit, pavonit, pekoit, pirargirit, pirosztilpnit, plagionit, polibázit, proustit, rucklidgeit, salzburgit, schapbachit vagy matildit, seligmannit, semseyit, skinnerit, sorbyit, stefanit, sztannin, sztannoidit, tennantit, tetradimit, tetraedrit, veenit, vikingit, wittichenit, xantokon és zinkenit.

Mivel a szulfosók ásványtanilag igen komplex csoportba sorolhatók, azonosításuk során sok probléma merülhet fel. Paragenezisük és területi elterjedésük megismerése azonban nagyban elősegítheti a kutatott területek geológiai kialakulásának megismerését, és a potenciális színesfémtelepek indikátorai lehetnek.

2. Melléklet – A meleg-hegyi minták EPMA mérési eredményei

	S	Pb	Ag	Cu	Sb	Bi	Zn	As	Total
25	5,67	0,13	1,41	44,10	26,95	0,28	0,55	1,15	100,24
25	5,91	0,14	1,45	44,13	27,52	0,35	0,71	0,34	100,55
25	5,10	0,11	1,32	43,65	27,35	0,16	0,26	1,29	99,24
26	5,15	0,19	1,67	44,23	26,34	0,05	0,46	0,24	99,33
25	5,37	0,26	1,22	43,98	26,87	0,41	0,19	0,98	99,28
25	5,83	0,31	1,58	43,34	27,83	0,27	0,38	0,34	99,88

23. táblázat - A meleg-hegyi tertaedrit-Cu ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele

24. táblázat - A meleg-hegyi andorit VI kristályok elektronmikroszondás mérési eredményei tömegszázalékban (wt%), valamint a számított andorithomológ értékek (N) és a helyettesítési százalékok (L%) (bdl = kimutatási határérték alatt; No.: a mérés sorszáma)

No.	Ag	Cu	Pb	Fe	Hg	Zn	Sb	Bi	As	S	Total	Ν	L%
1	12,94	0,40	18,06	0,04	bdl	0,07	35,95	6,79	1,46	22,34	98,06	4,09	109,54
2	13,48	0,37	17,69	0,01	bdl	0,05	35,75	7,22	1,63	22,41	98,61	4,17	109,84
3	13,08	0,19	20,43	bdl	0,18	bdl	37,29	3,69	2,46	21,76	99,08	3,99	107,29
4	13,88	0,32	18,10	bdl	0,14	bdl	36,63	4,88	2,39	22,20	98,54	4,19	109,53
5	13,12	0,19	20,41	bdl	0,18	bdl	37,32	3,69	2,45	22,94	100,30	4,01	107,16
6	14,25	0,32	18,25	bdl	0,14	bdl	36,47	4,92	2,38	23,40	100,13	4,33	107,95
7	14,47	0,33	18,12	bdl	bdl	0,03	36,31	2,89	4,15	23,62	99,92	4,24	109,51
8	13,91	0,18	16,27	0,02	0,14	bdl	33,49	8,77	2,77	24,38	99,93	4,19	108,36
9	13,05	0,09	17,94	0,01	0,08	bdl	35,77	6,47	2,62	23,61	99,64	4,06	107,35
10	13,12	0,54	20,41	bdl	bdl	bdl	33,94	5,10	2,78	23,09	98,98	4,41	102,65
11	12,78	0,53	20,41	bdl	0,26	bdl	34,57	5,14	2,68	23,22	99,59	4,25	103,65
12	12,90	0,30	20,09	bdl	bdl	bdl	35,46	4,96	2,68	23,57	99,96	4,05	106,94
13	12,78	0,29	20,71	0,04	0,11	bdl	35,31	4,29	3,02	22,95	99,50	4,05	105,76
14	13,23	0,39	20,50	0,01	bdl	bdl	36,05	4,17	3,13	23,29	100,77	4,11	106,46
15	13,93	0,17	20,61	0,02	bdl	bdl	34,65	5,71	2,69	22,02	99,80	4,36	103,35
16	13,71	0,28	18,90	bdl	0,17	bdl	35,14	6,13	2,67	22,15	99,15	4,20	107,76
Átlag	13,41	0,31	19,18	0,01	0,09	0,01	35,63	5,30	2,62	22,93	99,50	4,17	107,07

25. táblázat - A meleg-hegyi roscsinitkristályok elektronmikroszondás mérési eredményei tömegszázalékban (wt%), valamint a számított andorithomológ értékek (N) és a helyettesítési százalékok (L%) (bdl = kimutatási határérték alatt; No.: a mérés sorszáma)

No.	Ag	Cu	Pb	Fe	Hg	Zn	Sb	Bi	As	S	Total	Ν	L%
17	13,88	0,31	15,60	0,03	bdl	bdl	35,31	8,66	3,28	22,26	99,31	3,83	120,57
18	13,68	0,25	15,74	bdl	0,11	0,02	35,62	8,26	3,16	22,85	99,69	3,78	120,74
19	13,34	0,49	15,79	bdl	0,22	bdl	35,79	8,73	3,32	22,97	100,65	3,56	121,79
20	13,83	0,41	15,85	bdl	bdl	bdl	35,28	8,55	3,37	22,67	99,96	3,85	119,52
21	13,72	0,29	15,91	0,01	bdl	bdl	35,36	8,76	3,25	22,68	99,98	3,76	120,70
22	13,54	0,07	15,84	bdl	0,01	0,07	35,33	8,70	3,29	22,36	99,21	3,57	122,77
23	13,68	0,33	15,93	bdl	bdl	0,01	35,93	8,30	3,27	22,56	100,01	3,77	121,20
24	13,57	0,00	15,96	0,02	0,14	bdl	35,65	8,30	3,33	22,59	99,56	3,62	123,48
25	13,65	0,09	15,95	0,02	bdl	0,07	35,65	8,05	3,36	22,61	99,45	3,60	121,94
Átlag	13,65	0,25	15,84	0,01	0,05	0,02	35,55	8,48	3,29	22,62	99,76	3,70	121,41

26. táblázat - A meleg-hegyi firdauszíit ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele

S	Pb	Ag	Cu	Sb	Bi	Zn	As	Fe	Hg	Total
22,81	1,83	37,07	0,08	26,71	1,75	0,00	8,35	0,00	0,13	98,73
22,24	1,36	36,88	0,05	27,44	1,44	0,00	8,07	0,02	0,24	97,74
22,54	1,25	37,21	0,06	27,72	1,78	0,00	7,73	0,00	0,18	98,48
22,35	2,01	37,01	0,07	26,84	1,75	0,00	8,20	0,04	0,31	98,59

27. táblázat - A meleg-hegyi Bi-tartalmú jasrouxit kristályok elektronmikroszondás mérési eredményei tömegszázalékban (wt%), valamint a számított andorithomológ értékek (N) és a helyettesítési százalékok (L%) (bdl = kimutatási határérték alatt; No.: a mérés sorszáma)

No.	S	Cu	As	Ag	Sb	Pb	Bi	Total	Ν	L%
41	25,82	0,57	12,61	17,58	33,57	9,50	0,40	100,05	3,85	136,06
42	25,72	0,56	12,72	17,52	33,62	9,42	0,35	99,91	3,81	137,12
43	25,79	0,51	12,75	17,49	33,59	9,49	0,34	99,96	3,78	137,57
45	25,77	0,52	12,91	17,55	33,63	9,52	0,43	100,33	3,77	137,88
46	25,68	0,51	12,80	17,51	33,60	9,47	0,39	99,96	3,78	137,80
47	25,67	0,49	12,77	17,53	33,65	9,42	0,40	99,93	3,77	138,02
Átlag	25,74	0,53	12,76	17,53	33,61	9,47	0,39	100,02	3,79	137,41

No.	S	Cu	As	Ag	Sb	Pb	Bi	Total	Ν	L%
48	25,75	0,73	12,81	17,61	33,62	9,43	0,00	99,95	3,90	135,03
49	25,71	0,75	12,75	17,54	33,58	9,45	0,00	99,78	3,90	134,86
50	25,80	0,69	12,77	17,58	33,59	9,49	0,03	99,95	3,89	135,20
51	25,81	0,72	12,85	17,63	33,55	9,42	0,00	99,98	3,90	135,03
52	25,79	0,77	12,82	17,55	33,57	9,51	0,01	100,02	3,91	134,73
53	25,76	0,68	12,79	17,59	33,61	9,38	0,00	99,81	3,88	135,59
Átlag	25,77	0,72	12,80	17,58	33,59	9,45	0,01	99,92	3,90	135,07

28. táblázat - A meleg-hegyi jasrouxit kristályok elektronmikroszondás mérési eredményei tömegszázalékban (wt%), valamint a számított andorithomológ értékek (N) és a helvettesítési százalékok (L%) (bdl = kimutatási határérték alatt: No.: a mérés sorszáma)

29. táblázat - A meleg-hegyi zinkenit ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele

Pb	Sb	Bi	As	S	Total
30,26	39,31	2,31	4,51	22,87	99,26
31,53	39,10	2,37	4,73	22,81	100,54
31,20	37,87	2,59	4,56	22,91	99,13
30,12	39,62	2,16	4,79	22,76	99,45
32,15	37,96	2,28	4,87	22,84	100,10
32,51	38,29	2,35	4,53	22,82	100,50
31,90	37,48	2,52	4,71	22,86	99,47

30. táblázat - A meleg-hegyi plagionit ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele

Total	S	As	Sb	Pb	Ag
100,03	21,33	2,18	36,96	38,55	1,01
99,93	21,28	2,29	35,82	39,71	0,83
99,27	21,26	2,36	34,85	40,05	0,75
99,83	21,34	2,24	36,79	38,47	0,99
100,24	21,30	1,53	37,75	38,61	1,05
100,31	21,39	1,75	36,87	39,11	1,19
99,19	21,37	2,42	34,99	39,34	1,07
99,48	21,31	2,56	35,94	38,69	0,98
99,44	21,35	2,27	34,82	39,97	1,03

As S Total 0,02 20,61 99,72 0,12 20,59 100,47	As 6,02 6,12	Sb 20,56	Pb 52,37	Ag
0.0220,6199,720.1220,59100,47	6,02 6,12	20,56	52,37	0.16
,12 20,59 100,47	6,12	• • • •		0,10
	,	20,69	52,88	0,19
,93 20,65 99,70	5,93	19,59	53,31	0,22
,13 21,01 99,19	6,13	18,48	53,39	0,18
,09 20,72 99,70	6,09	18,95	53,74	0,2
,92 20,75 98,28	5,92	19,01	52,39	0,21
,05 20,69 100,39	5,05	20,23	54,15	0,27
,01 20,66 100,27	6,01	19,99	53,38	0,23

31. táblázat - A meleg-hegyi veenit ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele

32. táblázat - A meleg-hegyi sorbyit ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele

Total	S	As	Sb	Pb	Ag
100,08	22,10	3,92	27,01	45,68	1,37
100,64	22,00	3,81	25,93	47,61	1,29
100,22	21,93	4,11	26,11	46,72	1,35
100,47	22,06	3,99	26,99	46,01	1,42
100,18	22,10	3,86	25,59	47,13	1,5
99,44	21,91	4,19	25,81	46,17	1,36
99,51	21,96	3,78	27,00	45,49	1,28
99,61	22,19	3,92	26,55	45,65	1,3
99,97	22,13	4,20	25,13	47,10	1,41

33. táblázat - A meleg-hegyi pirargirit/pirosztilpnit ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele

Ag	Sb	S	Fe	Total
58,35	22,40	18,57	0,15	99,47
59,41	22,15	17,08	0,14	98,78
59,72	21,98	17,92	0,34	99,96
59,28	22,12	17,11	0,12	98,63
59,24	22,57	17,51	0,19	99,51
58,79	22,93	18,23	0,42	100,37
60,12	22,15	18,02	0,11	100,40
59,42	22,19	17,12	0,18	98,91
59,37	21,97	18,12	0,65	100,11
59,49	22,17	17,05	0,16	98,87
59,01	22,76	17,65	0,24	99,66
59,32	22,18	17,10	0,16	98,76
59,35	22,13	17,09	0,13	98,70

3. Melléklet – A szabadbattyáni minták EPMA mérési eredményei

_						
	SO ₃	PbO	CuO	Sb ₂ O ₃	FeO	Total
	0,08	85,37	0,46	0,00	0,01	85,92
	0,07	84,88	0,34	0,00	0,03	85,32
	0,12	84,50	0,10	0,06	0,03	84,81
	0,95	83,32	0,11	0,91	0,10	85,39

34. táblázat - A szabadbattyáni litargit/massicot ásványok oxidszázalékos (ox%) kémiai összetétele

35. táblázat - A szabadbattyáni anglesit ásványok oxidszázalékos (ox%) kémiai összetétele

SO ₃	PbO	CuO	Sb ₂ O ₃	FeO	Total
13,93	86,19	0,32	0,63	0,04	101,11
13,72	86,69	0,20	0,35	0,01	100,98
13,77	87,22	0,20	0,42	0,00	101,61

36. táblázat - A szabadbattyáni 1-es típusú oxiplumboroméit ásványok oxidszázalékos (ox%) kémiai összetétele

SO ₃	Ag ₂ O	PbO	CuO	Sb ₂ O ₃	FeO	Total
 0,29	0,00	49,28	0,46	33,71	3,10	86,83
0,21	0,00	49,36	0,51	35,61	3,14	88,83
0,34	0,01	44,59	2,55	31,56	2,94	81,99
0,42	0,03	48,47	1,10	30,45	2,80	83,26
 0,27	0,00	46,77	1,19	28,57	2,78	79,57

37. táblázat - A szabadbattyáni 2-es típusú oxiplumboroméit ásványok oxidszázalékos (ox%) kémiai összetétele

SO ₃	PbO	CuO	Sb ₂ O ₃	FeO	Total
2,83	45,74	10,99	27,12	3,14	89,82
5,85	54,74	7,77	21,04	2,33	91,72
2,22	49,99	5,39	29,00	3,08	89,67
2,89	47,13	7,19	26,23	2,85	86,29
6,27	50,96	10,97	19,05	2,08	89,32
4,01	49,71	8,46	24,49	2,70	89,37

_							
	SO ₃	Ag ₂ O	PbO	CuO	Sb ₂ O ₃	FeO	Total
	10,96	0,03	58,09	13,00	9,39	0,88	92,36
	13,21	0,12	55,17	14,30	11,74	1,38	95,92
	9,65	0,12	51,20	10,28	9,51	1,19	81,94
	11,54	0,07	52,22	15,94	13,94	1,49	95,20
	12,38	0,06	51,73	17,23	11,76	1,24	94,41

38. táblázat - A szabadbattyáni nem azonosított fázis oxidszázalékos (ox%) kémiai összetétele

4. Melléklet – A mátraszentimrei minták EPMA mérési eredményei

As	Ag	S	Sb	Cd	Pb	Zn	Total	Ν	L%
 0,05	10,32	21,89	40,05	0,1	26,49	0,26	99,16	3,78	92,00
0,18	10,82	21,95	40,28	0	25,98	0,31	99,52	3,84	93,62
0,29	10,91	22,35	40,42	0	25,48	0,35	99,80	3,82	94,85
0,07	9,99	22,25	40,55	0	25,88	0,75	99,49	3,66	92,19
0,15	10,56	22,39	39,98	0	25,59	0,67	99,34	3,84	91,79
0,11	11,05	21,87	40,74	0	25,17	0,28	99,22	3,83	95,81
0,29	10,75	22,40	40,38	0	25,84	0,37	100,03	3,80	94,12
0,35	10,87	22,29	40,59	0,2	25,69	0,31	100,30	3,81	93,65
 0,18	10,94	22,31	40,43	0	25,20	0,40	99,46	3,84	94,76

39. táblázat - A mátraszentimrei andorit IV ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele, valamint az abból számított andorit homológ érték (N) és a helyettesítési százalék (L%) értékek

40. táblázat - A mátraszentimrei andorit VI ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele, valamint az abból számított andorit homológ érték (N) és a helyettesítési százalék (L%) értékek

As	Ag	S	Sb	Fe	Pb	Zn	Total	Ν	L%
0,16	11,75	22,86	42,05	0,12	23,01	0,57	100,52	3,80	101,05
0,14	11,69	22,80	42,10	0,02	22,99	0,49	100,23	3,69	101,17
0,1	11,71	22,79	42,06	0,09	23,05	0,50	100,3	3,91	99,58
0,12	11,69	22,81	42,01	0,03	22,98	0,53	100,17	3,65	101,69
0,18	11,73	22,78	41,98	0,08	23,10	0,48	100,33	3,70	101,14
0,17	11,68	22,83	42,03	0,08	23,08	0,52	100,39	3,84	100,50
0,2	11,67	22,81	41,96	0,09	23,11	0,50	100,34	3,79	102,26
0,11	11,70	22,80	41,99	0,10	23,03	0,47	100,2	3,65	102,00
 0,14	11,65	22,84	42,06	0,03	23,01	0,55	100,28	3,77	102,21

41. táblázat - A mátraszentimrei boulangerit ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele

Cu	S	Sb	Fe	Pb	Zn	Total
0,10	18,53	24,80	0,01	55,27	1,25	99,96
0,00	18,49	24,83	0,05	55,68	1,35	100,41
0,02	18,56	24,72	0,03	55,34	1,61	100,28
0,05	18,55	24,79	0,00	55,58	1,19	100,16
0,00	18,47	24,61	0,00	55,53	1,34	99,95
0,00	18,59	24,72	0,00	55,52	1,42	100,25
0,06	18,51	24,78	0,00	55,41	1,17	99,93

	As	Ag	S	Sb	Fe	Zn	Total
(0,98	51,23	18,49	22,24	0,25	6,15	99,34
	1,32	52,49	18,76	21,73	0,00	5,84	100,14
	1,22	51,89	19,02	21,98	0,09	5,13	99,33
	1,02	52,01	18,84	22,15	0,16	5,54	99,72
	1,14	51,78	19,11	21,81	0,08	5,91	99,83

42. táblázat - A mátraszentimrei rozsgyesztvenszkajait ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele

43. táblázat - A mátraszentimrei tetraedrit-Zn ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele

 As	Ag	Cu	S	Sb	Fe	Pb	Zn	Total
 0,72	0,12	39,82	25,19	27,86	0,00	0,16	5,38	99,25
0,75	0,03	39,92	24,82	28,01	0,00	0,29	5,47	99,29
0,62	0,15	40,06	24,76	28,65	0,00	0,18	5,63	100,05
0,73	0,20	39,78	25,02	28,53	0,10	0,23	5,55	100,14
0,81	0,11	41,01	25,11	27,00	0,06	0,20	5,49	99,79
 0,66	0,19	38,99	24,79	29,12	0,00	0,11	5,72	99,58

44. táblázat - A mátraszentimrei tennantit-Fe ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele

As	Ag	Cu	S	Sb	Fe	Pb	Zn	Total
14,34	0,02	42,87	27,31	8,93	6,35	0,12	0,15	100,09
14,48	0,06	42,59	27,45	8,18	6,18	0,18	0,28	99,40
14,58	0,04	42,61	27,45	9,15	5,82	0,11	0,13	99,89
14,93	0,00	42,35	27,12	9,52	6,27	0,18	0,36	100,73
14,87	0,00	42,73	27,38	8,03	6,14	0,19	0,21	99,55
14,45	0,00	42,75	27,25	8,06	6,25	0,14	0,09	98,99

45. táblázat - A mátraszentimrei tennantit-Zn ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele

As	Ag	Cu	S	Sb	Fe	Pb	Zn	Total
14,52	0,03	42,91	26,93	9,00	0,25	0,02	5,82	99,48
14,61	0,01	42,78	27,18	9,25	0,46	0,13	6,23	100,65
15,49	0,01	42,56	27,03	9,03	0,34	0,00	6,11	100,57
14,59	0,00	43,01	27,31	8,92	0,12	0,14	5,92	100,01

								
As	Cu	S	Sb	Hg	Fe	Pb	Zn	Total
14,43	43,15	27,23	8,30	4,82	1,25	0,06	0,26	99,50
15,40	42,56	27,26	8,36	4,91	1,01	0,04	0,18	99,72
15,36	42,89	27,16	8,40	4,76	0,96	0,15	0,05	99,73
14,34	42,78	27,38	9,08	4,81	0,88	0,13	0,13	99,53

46. táblázat - A mátraszentimrei tennantit-Fe-Hg-Cu ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele

47. táblázat - A mátraszentimrei berthierit ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele

S	Sb	Fe	Total
30,04	56,29	13,01	99,34
29,86	56,24	13,34	99,44
29,81	56,83	13,10	99,74
29,96	56,38	12,98	99,32
29,88	56,91	13,35	100,14

48. táblázat - A mátraszentimrei tetraedrit-Fe ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele

As	Ag	Cu	S	Sb	Fe	Pb	Zn	Total
0,35	0,01	39,82	25,62	27,99	5,92	0,01	0,00	99,72
0,24	0,03	39,99	25,38	28,12	5,75	0,15	0,12	99,78
0,12	0,00	40,02	25,71	28,06	5,66	0,12	0,29	99,98
0,29	0,00	39,87	25,69	27,82	5,99	0,00	0,00	99,66
0,25	0,02	40,12	25,42	27,89	5,45	0,00	0,35	99,50
0,31	0,06	40,18	25,75	28,03	5,39	0,20	0,39	100,31
	As 0,35 0,24 0,12 0,29 0,25 0,31	AsAg0,350,010,240,030,120,000,290,000,250,020,310,06	AsAgCu0,350,0139,820,240,0339,990,120,0040,020,290,0039,870,250,0240,120,310,0640,18	AsAgCuS0,350,0139,8225,620,240,0339,9925,380,120,0040,0225,710,290,0039,8725,690,250,0240,1225,420,310,0640,1825,75	AsAgCuSSb0,350,0139,8225,6227,990,240,0339,9925,3828,120,120,0040,0225,7128,060,290,0039,8725,6927,820,250,0240,1225,4227,890,310,0640,1825,7528,03	AsAgCuSSbFe0,350,0139,8225,6227,995,920,240,0339,9925,3828,125,750,120,0040,0225,7128,065,660,290,0039,8725,6927,825,990,250,0240,1225,4227,895,450,310,0640,1825,7528,035,39	AsAgCuSSbFePb0,350,0139,8225,6227,995,920,010,240,0339,9925,3828,125,750,150,120,0040,0225,7128,065,660,120,290,0039,8725,6927,825,990,000,250,0240,1225,4227,895,450,000,310,0640,1825,7528,035,390,20	AsAgCuSSbFePbZn0,350,0139,8225,6227,995,920,010,000,240,0339,9925,3828,125,750,150,120,120,0040,0225,7128,065,660,120,290,290,0039,8725,6927,825,990,000,000,250,0240,1225,4227,895,450,000,350,310,0640,1825,7528,035,390,200,39

5. Melléklet – A rudabányai minták EPMA mérési eredményei

49. táblázat - A rudabányai HOM_17659_2-es mintából azonosított tetraedrit-Zn ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele

S	Pb	Ag	Cu	Sb	Bi	Zn	As	Fe	Total
25,67	0,14	0,40	39,81	26,96	0,29	3,55	1,13	2,22	100,18
25,28	0,14	0,45	40,28	28,46	0,13	3,71	0,24	2,36	101,05

50. táblázat - A rudabányai HOM_17659_2-es mintából azonosított tennantit-Fe ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele

S	Pb	Ag	Cu	Sb	Bi	Zn	As	Fe	Total
27,29	0,11	0,19	42,90	12,54	0,20	2,31	11,33	4,05	100,93
27,41	0,14	0,17	42,68	12,31	0,18	2,39	11,44	4,33	101,05
27,47	0,14	0,22	42,36	11,88	0,19	2,26	11,61	4,51	100,64

51. táblázat - A rudabányai MAFI_10947-es mintából azonosított geokronit ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele

S	Pb	Ag	Cu	Sb	Bi	Zn	As	Fe	Total
18,05	69,27	0,24	0,00	2,33	0,10	0,04	9,00	0,02	99,05
17,92	68,57	0,09	0,00	3,09	0,09	0,00	8,52	0,03	98,32
18,41	69,46	0,00	0,00	1,26	0,08	0,00	9,90	0,05	99,16

52. táblázat - A rudabányai MAFI_uj mintából azonosított pirargirit/pirosztilpnit ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele

S	Fe	Cu	Zn	As	Ag	Sb	Hg	Bi	Total
16,49	0	0,35	0,54	2,55	50,4	16,5	13,82	0,04	100,69
16,04	0	0,74	0,49	2,6	48,96	16,63	14,15	0	99,61
16,71	0,04	0,81	0,45	2,63	48,18	16,51	14,21	0,14	99,68
16,43	0	0,48	0,41	2,54	49,98	16,92	13,63	0	100,39
17,31	0,03	0,79	0,60	2,02	48,27	17,96	14,24	0	101,22
17,17	0,01	0,74	0,61	2,04	48,22	18,25	14,80	0	101,84
16,60	0,01	0,66	0,56	2,07	48,65	17,41	14,56	0,07	100,59
16,78	0,02	0,54	0,64	2,15	48,58	17,99	14,68	0	101,38
16,67	0,02	0,96	0,74	2,11	47,85	18,07	13,97	0	100,39
17,97	0,01	0,96	0,52	2,12	47,67	17,04	14,19	0	100,48
16,39	0,01	0,94	0,53	2,10	48,67	17,47	14,14	0	100,25
17,12	0,01	0,54	0,63	1,97	48,59	16,91	14,02	0	99,79
16,31	0,06	0,69	0,57	2,09	48,53	17,52	14,15	0,15	100,07
16,20	0,05	1,73	0,30	2,29	47,99	17,43	14,30	0,01	100,3
16,08	0,09	1,28	0,53	2,19	47,60	17,56	15,01	0	100,34

S	Ag	Pb	Cu	As	Sb	Fe	Total
17,30	0,10	68,43	0,00	3,45	10,60	0,03	99,90
17,35	0,10	67,57	0,00	3,54	10,47	0,07	99,10
17,44	0,01	68,31	0,00	3,85	10,34	0,05	100,01
17,39	0,07	68,21	0,04	3,42	10,50	0,03	99,65
17,44	0,00	68,19	0,03	3,18	10,88	0,02	99,74
17,39	0,02	67,68	0,00	3,48	10,55	0,02	99,13

53. táblázat - A rudabányai Polyánka2019 minta Poly-5-ös szemcséjéből azonosított geokronit ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele

54. táblázat - A rudabányai Polyánka2019 minta Poly-10-es szemcséjéből azonosított geokronit ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele

	-
<u>S Ag Pb Cu As Sb Fe</u>	Total
17,14 0,13 68,07 0,01 3,34 10,35 0,04	99,07
17,06 0,03 67,69 0,00 3,49 10,55 0,03	98,85
17,54 0,06 68,03 0,00 3,55 10,48 0,05	99,71
17,38 0,02 67,92 0,00 3,59 10,43 0,07	99,41
17,46 0,01 67,95 0,02 3,48 10,76 0,03	99,71
17,23 0,00 67,60 0,00 3,50 10,38 0,06	98,76
17,44 0,04 68,04 0,00 3,59 10,52 0,03	99,66

55. táblázat - A rudabányai Polyánka2019 minta Poly-12-es szemcséjéből azonosított geokronit ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele

	S	Pb	As	Sb	Fe	Total
	17,36	64,43	0,17	18,37	0,02	100,33
	17,46	62,01	0,26	19,64	0,03	99,40
_	16,63	60,89	0,19	18,43	0,01	96,15

56. táblázat - A rudabányai Polyánka2019 minta Poly-12-es szemcséjéből azonosított falkmanit ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele

S	Ag	Pb	Cu	As	Sb	Fe	Total
18,42	0,00	57,05	0,00	0,00	24,36	0,05	99,87
18,67	0,03	57,29	0,02	0,00	23,69	0,02	99,72
17,70	0,00	59,74	0,00	0,29	21,08	0,02	98,84

S	Ag	Pb	Sb	Hg	Fe	Zn	Total
17,26	60,36	0,14	22,69	0,05	0,00	0,03	100,53
17,20	59,94	0,52	22,10	0,00	0,01	0,01	99,78
17,52	59,54	0,26	22,26	0,03	0,02	0,00	99,63
17,61	59,83	0,15	22,54	0,00	0,02	0,03	100,18
17,54	59,94	0,14	22,79	0,05	0,01	0,03	100,50
17,09	58,00	2,56	22,21	0,02	0,00	0,00	99,88
17,53	59,09	0,12	23,13	0,04	0,00	0,16	100,06
17,59	58,72	2,03	22,15	0,00	0,03	0,07	100,58
17,36	59,11	0,12	22,79	0,01	0,00	0,24	99,63
17,57	59,48	0,14	22,72	0,00	0,01	0,28	100,21

57. táblázat - A rudabányai Rb-Vilmos mintából azonosított pirargirit/pirosztilpnit ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele

58. táblázat - A rudabányai Rb-Vilmos mintából azonosított diaforit ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele

-								
_	S	Ag	Pb	Sb	Hg	Fe	Zn	Total
	18,66	23,86	30,31	26,62	0,09	0,08	0,00	99,62
	19,18	24,39	30,16	26,71	0,08	0,01	2,27	102,80
	19,07	24,66	29,80	27,08	0,07	0,03	0,01	100,72
	18,74	24,05	29,71	26,68	0,18	0,04	0,08	99,47
	18,69	24,02	30,83	26,56	0,13	0,11	0,02	100,36
	19,01	24,50	29,75	27,27	0,15	0,01	0,02	100,70
	18,67	24,16	29,54	26,76	0,08	0,01	0,00	99,21
_	19,13	24,46	29,67	26,85	0,03	0,02	0,54	100,70

59. táblázat - A rudabányai Rb-Mano-Polyánka minta antimon ásványának oxidszázalékos (ox%) kémiai összetétele

SO ₃	Ag ₂ O	PbO	CuO	As2O5	Sb ₂ O ₃	FeO	Total
3,38	0,11	37,98	0,02	0,29	34,78	1,48	78,03
1,70	0,03	36,39	0,02	0,47	41,43	1,65	81,68
2,87	0,00	39,96	0,00	1,00	33,98	1,46	79,26
0,39	0,00	34,82	0,00	0,93	46,13	3,54	85,83
1,02	0,00	38,01	0,00	0,15	42,67	1,84	83,70
1,21	0,00	38,32	0,00	1,56	44,20	1,96	87,26
0,97	0,00	40,28	0,01	0,82	43,78	2,19	88,05
 0,46	0,00	37,10	0,00	0,00	45,62	1,93	85,11

6. Melléklet – A martonyi minták EPMA mérési eredményei

S	Pb	Sb	Fe	Zn	Total
18,63	57,79	23,98	0,05	0,00	100,46
19,26	59,74	24,90	0,02	0,00	103,92
18,44	57,59	24,31	0,02	0,00	100,36
18,33	57,23	24,16	0,13	0,25	100,10
18,39	56,92	24,46	0,01	0,02	99,80
18,42	57,26	24,18	0,02	0,15	100,04
18,40	57,82	23,76	0,05	0,66	100,69

60. táblázat - A Martonyi-1-es mintából azonosított boulangerit ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele

61. táblázat - A Martonyi-1-es mintából azonosított diaforit ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele

S	Ag	Pb	Cu	Sb	Fe	Hg	Total
18,81	23,09	28,45	0,15	26,21	0,60	2,02	99,33
18,59	22,59	30,68	0,12	25,69	0,31	1,94	99,91
18,61	22,96	30,83	0,13	25,65	0,10	1,94	100,22
18,86	23,52	29,17	0,13	26,34	0,42	2,01	100,45

62. táblázat - A Martonyi-1-es mintából azonosított diaforit-Fe ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele

S	Ag	Pb	Cu	Sb	Fe	Hg	Total
19,94	22,31	27,94	0,14	24,97	2,27	1,78	99,36
19,12	22,76	27,15	0,19	25,37	2,98	1,34	98,91
20,24	22,01	28,34	0,05	24,45	2,15	1,96	99,20
20,05	21,89	27,45	0,28	25,18	2,65	1,77	99,27

63. táblázat - A Martonyi-1-es mintából azonosított freieslebenit ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele

S	Ag	Pb	Cu	Sb	Fe	Hg	Total
17,70	20,08	40,66	0,14	22,38	0,05	1,71	102,73
17,25	19,30	40,12	0,19	22,01	0,10	1,12	100,09
17,92	20,12	39,97	0,26	21,99	0,16	1,48	101,90

S	Pb	Ag	Cu	Sb	Bi	Zn	Fe	Total
18,87	56,27	0,01	0,02	25,53	0,03	0,02	0,01	100,76
18,83	57,01	0,00	0,00	24,83	0,08	0,00	0,05	100,81
18,38	57,22	0,00	0,02	24,93	0,14	0,12	0,02	100,84
18,72	57,42	0,00	0,00	24,31	0,07	0,01	0,00	100,53

64. táblázat - A Martonyi-2-es mintából azonosított boulangerit ásványok tömegszázalékos (wt%) kémiai összetétele

7. melléklet – Ritka ásványnevek helyesírása

65. Táblázat - Dolgozatomban szereplő ritka ásványnevek angol és magyar helyesírás szerinti változatai, valamint a Nemzetközi Ásványtani Szövetség szerinti besorolásuk (G: átörökített; A: elfogadott; N: nem elfogadott; Rd: újradefiniált; Q: kérdéses; D: diszkreditált; Rn: átnevezett; Csoport: csoportnév)

	Angol ásványnév	Magyar ásványnév	Megjegyzések
1	aikinite	aikinit	G
2	altaite	altait	G
3	andorite IV	andorit IV	G
4	andorite VI	andorit VI	G
5	annivite	annivit	D
6	stibnite	antimonit	А
7	antimonselite	antimonszelit	А
8	argentotennantite-(Fe)	argentotennantit-(Fe)	Ν
9	argentotennantite-(Zn)	argentotennantit-(Zn)	А
10	argentotetrahedrite-(Cd)	argentotetraedrit-(Cd)	Ν
11	argentotetrahedrite-(Fe)	argentotetraedrit-(Fe)	Rd
12	argentotetrahedrite-(Hg)	argentotetraedrit-(Hg)	А
13	argentotetrahedrite-(Zn)	argentotetraedrit-(Zn)	А
14	arsenquatrandorite	arzénkvatrandorit	А
15	arzenofreibergit	arzenofreibergit	Csoport
16	arsenogoldfieldite	arzenogoldfieldit	Ν
17	arsenosulvanite	arzenoszulvanit	Csoport
18	berthierite	berthierit	G
19	beudantite	beudantit	G
20	bohdanowiczite	bohdanowiczit	А
21	boulangerite	boulangerit	G
22	bournonite	bournonit	G
23	breithauptite	breithauptit	G
24	briartite	briartit	А
25	bytízite	bytízit	А
26	cannizzarite	cannizzarit	G
27	colusite	colusit	G
28	cosalite	cosalit	G
29	cylindrite	cilindrit	А
30	diaphorite	diaforit	G
31	emilite	emilit	А
32	emplectite	emplektit	G
33	enargite	enargit	G
34	eskimoite	eszkimóit	А
35	falkmanite	falkmanit	G
36	famatinite	famatinit	G

	Angol ásványnév	Magyar ásványnév	Megjegyzések
37	ferdowsiite	firdauszíit	А
38	fizélyite	fizélyit	G
39	florensovite	florensovit	А
40	franckeite	franckeit	G
41	freibergite	freibergit	Csoport
42	freieslebenite	freieslebenit	G
43	friedrichite	friedrichit	А
44	galenobismutite	galenobizmutit	G
45	geocronite	geokronit	G
46	gersdorffite	gersdorffit	Rd
47	giraudite-(Cu)	giraudit-(Cu)	Ν
48	giraudite-(Fe)	giraudit-(Fe)	Ν
49	giraudite-(Hg)	giraudit-(Hg)	Ν
50	giraudite-(Zn)	giraudit-(Zn)	Rd
51	gladite	gladit	G
52	glaucodot	glaukodot	G
53	goldfieldite	goldfieldit	Rd
54	gudmundite	gudmundit	G
55	gustavite	gustavit	А
56	hakite-(Cd)	hakit-(Cd)	N
57	hakite-(Cu)	hakit-(Cu)	Ν
58	hakite-(Fe)	hakit-(Fe)	N
59	hakite-(Hg)	hakit-(Hg)	Rd
60	hakite-(Zn)	hakit-(Zn)	N
61	hammarite	hammarit	G
62	hemusite	hemusit	А
63	heyrovskýite	heyrovskýit	А
64	ikunolite	ikunolit	А
65	ingodite	ingodit	А
66	jamesonite	jamesonit	G
67	jasrouxite	jasrouxit	А
68	jonassonite	jonassonit	А
69	jordanite	jordanit	G
70	joséite	joséit	Q
71	chalcostibite	kalkosztibit	G
72	kawazulite	kawazulit	А
73	kenoargentotennantite-(Fe)	kenoargentotennantit-(Fe)	А
74	kenoargentotetrahedrite-(Fe)	kenoargentotetraedrit-(Fe)	Rd
75	kenoargentotetrahedrite-(Zn)	kenoargentotetraedrit-(Zn)	А
76	kiddcreekite	kiddcreekit	А
77	kësterite	kjoszterit	G
78	clino-oscarkempffite	klinooscarkempffit	А

	Angol ásványnév	Magyar ásványnév	Megjegyzések
79	krupkaite	krupkait	А
80	kuramite	kuramit	Α
81	lévyclaudite	lévyclaudit	А
82	lillianite	lillianit	G
83	lindströmite	lindströmit	Α
84	luzonite	luzonit	G
85	matildite	matildit	А
86	mawsonite	mawsonit	Α
87	metastibnite	metasztibnit	G
88	miargyrite	miargirit	G
89	morozeviczite	morozeviczit	А
90	oscarkempffite	oscarkempffit	А
91	oxyplumboroméite	oxiplumboroméit	А
92	paarite	paarit	А
93	pavonite	pavonit	G
94	pekoite	pekoit	А
95	permingeatite	permingeatit	А
96	pyradoketosite	piradoketozit	А
97	pyrargyrite	pirargirit	G
98	pyrostilpnite	pirosztilpnit	G
99	plagionite	plagionit	G
100	polybasite	polibázit	Rd
101	polkovicite	polkovicit	А
102	proustite	proustit	G
103	ramdohrite	ramdohrit	G
104	robinsonite	robinsonit	G
105	roshchinite	roscsinit	А
106	rosiaite	rosiait	А
107	rozhdestvenskayaite-(Fe)	rozsgyesztvenszkajait-(Fe)	Ν
108	rozhdestvenskayaite-(Hg)	rozsgyesztvenszkajait-(Hg)	Ν
109	rozhdestvenskayaite-(Zn)	rozsgyesztvenszkajait-(Zn)	Rd
110	rucklidgeite	rucklidgeit	А
111	salzburgite	salzburgit	А
112	scainiite	scaiinit	А
113	schafarzikite	schafarzikit	G
114	schapbachite	schapbachit	Rd
115	schlemaite	schlemait	А
116	segnitite	segnitit	А
117	seinäjokite	seinäjokit	А
118	seligmannite	seligmannit	G
119	semseyite	semseyit	G
120	sénarmontite	sénarmontit	G

	Angol ásványnév	Magyar ásványnév	Megjegyzések
121	skinnerite	skinnerit	А
122	sorbyite	sorbyit	А
123	stephanite	stefanit	G
124	stetefeldtite	stetefeldtit	Q
125	stibiogoldfieldite	sztibiogoldfieldit	А
126	stannite	sztannin	Rd
127	stannoidite	sztannoidit	А
128	stibiconite	sztibikonit	Q
129	sulvanite	szulvanit	G
130	tennantite	tennantit	Csoport
131	tennantite-(Cd)	tennantit-(Cd)	А
132	tennantite-(Cu)	tennantit-(Cu)	А
133	tennantite-(Fe)	tennantit-(Fe)	Rd
134	tennantite-(Hg)	tennantit-(Hg)	А
135	tennantite-(Mn)	tennantit-(Mn)	Ν
136	tennantite-(Ni)	tennantit-(Ni)	А
137	tennantite-(Zn)	tennantit-(Zn)	Rd
138	tetradymite	tetradimit	G
139	tetrahedrite	tetraedrit	Csoport
140	tetrahedrite-(Cd)	tetraedrit-(Cd)	Ν
141	tetrahedrite-(Cu)	tetraedrit-(Cu)	Ν
142	tetrahedrite-(Fe)	tetraedrit-(Fe)	Rd
143	tetrahedrite-(Hg)	tetraedrit-(Hg)	А
144	tetrahedrite-(Mn)	tetraedrit-(Mn)	А
145	tetrahedrite-(Ni)	tetraedrit-(Ni)	А
146	tetrahedrite-(Zn)	tetraedrit-(Zn)	Rd
147	tripuhyite	tripuhyit	Rd
148	uchucchacuaite	uchucchacuait	Rn
149	uytenbogaardite	uytenbogaardit	А
150	valentinite	valentinit	G
151	veenite	veenit	А
152	vikingite	vikingit	A
153	volynskite	volinszkit	А
154	wittichenite	wittichenit	G
155	xanthoconite	xantokon	G
156	zinkenite	zinkenit	G