# MÁSODLAGOS FOSZFÁTOK ÉS SZULFÁTOK A DIÓSGYŐRI FÉNYESKŐ-VÖLGY KOVÁSODOTT METARIOLITJÁBAN

Szakáll Sándor<sup>1,2</sup>, Kristály Ferenc<sup>1</sup>, Zajzon Norbert<sup>1</sup>, Németh Norbert<sup>1</sup>, Fehér Béla<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Miskolci Egyetem, Ásványtani-Földtani Intézet, <sup>2</sup>Herman Ottó Múzeum, Ásványtár

**Absztrakt:** Másodlagos foszfátokban és szulfátokban gazdag ásványegyüttest mutattunk ki a diósgyőri Fényeskő-völgy fejének kovásodott-albitosodott metariolitjában. Az epitermás eredetű adulár-szericites kőzetátalakulásokhoz eredetileg szulfidok és rutil kiválása kapcsolódott. A szulfidok mállásával jöttek létre az összetöredezett zónákban a másodlagos szulfátok és foszfátok. Kiválásuk a jarosittal indult, ezt követte az ólom- és foszfáttartalmú jarosit, majd esetenként a plumbojarosit képződése. A kezdeti savas környezet neutrálissá, végül lúgossá válásával és az oldatok foszfáttartalmának növekedésével kezdődött a foszfátok (corkit, foszfosziderit, kakoxén) kiválása.

Kulcsszavak: foszfátok, szulfátok, corkit, foszfosziderit, kakoxén, jarosit, plumbojarosit.

### FÖLDTANI ÁTTEKINTÉS

A Fényeskő-völgy felső szakasza, ahol a lelőhely található, a Bagolyhegyi Metariolit Formáció kőzetanyagába vágódott (1. kép). A Bükknek ezen a részén a felszínen lévő rétegsor Magyarországon egyedinek számító jellegzetessége a középső- és felső-triász vulkanizmus megjelenése, amely platformokon és medencékben zajló, döntően karbonátos üledékképződést szakított meg. A rétegvulkáni sorozatokban tufa- és lávakőzetek váltakoztak, amelyek kőzetanyaga jelenleg is elkülöníthető, habár az anyag metamor-fizálódott, és több fázisú képlékeny és rideg deformáción ment keresztül. Ásvány-együttese, amiben a kvarc és a szericit játszik uralkodó szerepet, prehnit-pumpellyit fáciesű metamorfózist jelez, a fehér csillámokon alapuló K/Ar kor szerint kb. 90 millió évvel ezelőtt (ÁRKAI

1973; ÁRKAI *et al.* 1995; ÁRVÁNÉ SÓS *et al.* 1987).

Az egykori lávafolyások anyaga szürkés, egynemű, foltos, vagy olykor eredeti fluidális sávozottságot megőrzött, tömbös elválású metariolit. Gyakoriak bennük a fehér vagy világosszürke kvarcerek és -fészkek, és az alapszövet is kovásodott. Szöveti irányítottságuk mentén általában nem fejlődött ki elválás. Az egykori tufarétegek zöldesszürke szericitpalákká alakultak; ez utóbbi kőzettípus jóval elterjedtebb. A palássági felületek általában enyhén hullámosak, fényesek és simák. Ezek mentén a kőzet intenzíven hasadozott, gyakran levelesen elváló. Mindkét típusban jellemző a 10-50 cm térközű, a palásságot átmetsző repedések megjelenése, amelyek gyakorta meredek, nyílt, a palásságra merőleges szisztematikus kőzetrésrajokat alkotnak.

(Az ásványos összetétel és a szövet jellemzését bővebben lásd: LESS *et al.* 2005; SZOLDÁN 1990)

A formáció eredeti vastagsága egyáltalán nem ismert és nem is becsülhető meg, mivel jelenleg csak a Bükk keleti részén fordul elő, itt azonban jelentősen feltorlódva egy 1,5–2,5 km szélességű K–Ny-i sávban. A redőződés főként a palássági felületek menti elcsúszásokkal, cikkcakk stílusban ment végbe. A vulkáni rétegsor eredeti feküje a medencéből fokozatosan lejtő, illetve platform fácies felé átvezető Vesszősi és Hegyestetői Formáció, pontosabban ez utóbbinak a felső részén már tufitos közbetelepüléseket is tartalmazó (BA-LOGH 1964) tömeges mészköve, fedőjében pedig nagy vastagságú, valódi platform fáciesű tömeges mészkő települ (Kisfennsíki vagy Bükkfennsíki Formáció). A felszínen jelenleg is ezek határolják — északon a fekü, délen a fedő —, de a feküvel alkotott határa elnyírt és redőződött, a fedővel való határa pedig egy közel függőleges, K–Ny-i csapású vetőzóna, amit további vetők harántolnak.





A kőzetanyag szilárdság és állékonyság szempontjából heterogén és erősen anizotróp. Sziklákat csak a kovás, ellenállóbb lávakőzettípus alkot, és leginkább akkor, ha palássága a hegyoldallal ellenlejtes. A szericitpala-típus felszín közeli zónája fellazult, repedésrendszere mentén deciméteres nagyságrendű vagy kisebb tömbökre válik szét. Kiemelkednek viszont azok a helyenként néhány méter vastagságot elérő kvarcittelérek, amelyek rendszerint a palásság menti repedéseket követik. Ezek szolgáltatták a környék üveghutáinak nyersanyagát, ezért rendszerint fejtésnyomokat, horpákat lehet találni kibúvásaikon. Egy ilyen, meredeken északra dőlő telér, illetve tágabb környezetben lévő törmeléke tartalmazza az általunk vizsgált ásványtársulást.

#### VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

A minták ásványtani vizsgálatait a Miskolci Egyetem Ásványtani-Földtani Intézetének laboratóriumaiban végeztük. Az egyes fázisok fizikai jellemzőit és morfológiáját első körben sztereomikroszkóppal tanulmányoztuk. Az elektronmikroszondás vizsgálatok egy JEOL JXA 8600 Superprobe mikroszondán (15 kV, 20 nA, E2V Scientific Instruments EDX detektor) készültek. A morfológia részleteinek megfigyelése szekunder elektronképpel történt. A kémiai komponensek megállapítása visszaszórt elektronképen, a félkvantitatív kémiai elemzés EDX detektorral készült.

A különböző fázisokból a kristályszerkezet meghatározását röntgen-pordiffrakciós technikával az alábbi készüléken végeztük: Bruker D8 Advance, Cu K-alfa sugárzással (40 kV, 40 mA), Göbel-tükörrel előállított párhuzamos nyaláb geometriában, 0,12° Grazing Incidence Soller-réssel detektor oldalon. A mérést 2-70° szög-tartományban rögzítettük, (2-theta) 0,01° (2-theta) lépéssel és 4 mp gyűjtési idővel. A preparátumot sztereomikroszkóp alatt szeparált 1 mg mennyiségű mintából készítettük, achátmozsárban aceton alatt porítva. A méréshez Si-egykristályból gyártott alacsony szórású mintatartót használtunk. A kiértéke-Bruker DiffracPlus szoftverlést а csomagjának EVA moduljában végeztük, Search/Match algoritmust és a PDF-2(2005) adatbázist használva. A corkit cellaparamétereit és a reflexiók indexeit az FPM (Full Pattern Matching) pseudo-Voigt algoritmust alkalmazó Le Bail illesztési eljárással finomítottuk, Si SRM 640a standardon meghatározott műszerprofilt használva.

Egy foszfátról (kakoxén) kis mennyisége miatt 114,6 mm átmérőjű Gandolfi-kamerával készült röntgen-pordiffrakciós felvétel. Mérési körülmények: Seifert ISO-Debyeflex 1001 típusú röntgen-generátor, Co-cső szűrő nélkül, 30 kV gyorsítófeszültség, 30 mA csőáram és 48 órás expozíciós idő. A vizsgált mintákat a Herman Ottó Múzeum Ásványtárában vették nyilvántartásba.

### A KOVÁS-ALBITOS ZÓNÁK ÁSVÁNY-PARAGENEZISE

A vizsgált, másodlagos szulfátokban– foszfátokban gazdag ásványegyüttes erősen átalakult, kovásodott, albitosodott, szericitesedett és helyenként adulárosodott kőzettestekhez kapcsolódik. Ezeket a minden bizonnyal epitermás eredetű kiválásokat az alábbi ásványok jellemzik.

A szulfidok köréből a galenit, a kalkopirit és a szfalerit elsősorban xenomorf kristályok vagy 1–3 mm-es fészkek formájában jelenik meg. A pirit vaskos és hintett megjelenésén kívül 0,5–1 mm-t elérő hexaéderek és pentagondodekaéderek formájában is előfordul. A fenti szulfidok jobbára elmállottak, csupán egy töredékük maradt meg, helyüket legtöbbször csak üregek, üregrendszerek és a belőlük származtatható másodlagos ásványok jelzik. Indigókék bevonatokként covellin, míg vörös, porszerű kiválásként cinnabarit nyert kimutatást, melyek feltehetően másodlagos eredetűek.

Az oxidok köréből a kvarc dominál, hiszen a kőzetelváltozások uralkodó ásványa. Tömött-vaskos megjelenése mellett az üregek falán gyakoriak 2-4 mm-es (olykor 1-2 cm-t elérő) prizmás kristályai, melyeken a prizma és romboéder formákon kívül trapezoéderlapok is megjelennek. Az elsődleges kiválások közé tartozik a hazai viszonylatban itt szokatlan bőségben megjelenő rutil. Ez az ásvány a kovás-albitos zónákban szinte mindig észlelhető kisebb-nagyobb méretű (akár 1-3 cm-t elérő) fészkek, vagy hintések és érkitöltések formájában (2-3. képek). Hipidiomorf kristályai nyúlt prizmásak vagy táblásan torzultak. Sokszor a zömök prizmás kristályok elvégződései szétseprűződnek, és finom tűs halmazokban folytatódnak, belenőve a kísérő kvarcba és földpátokba. Színe döntően fekete, de olykor barna vagy sárgásbarna árnyalatú, és minél halványabb, annál inkább áttetsző. Jellegzetesen gyémántfényű. Közel átlátszó vagy áttetsző, léces termetű, a prizma irányában erősen rostozott kristályai erősen emlékeztetnek a brookitra, de a röntgenpordiffrakciós vizsgálatok alapján ezek a kifejlődések is rutil-szerkezetűek. Az elvégzett energia-diszperzív (ED), félmennyiségi kémiai elemzés alapján nincs különbség a fekete és a halványbarna-sárgás rutilok kémiai jellegében. Az ED-spektrumok a titán mellett más elemet egyik típusú kifejlődésben sem jeleznek, bár analógiák alapján a fekete színt kevés vas is okozhatja. Kései kiválásként ritkán színtelen opált is kimutattunk kicsiny gömbök formájában.



 kép. Rutilkristályok (fekete) kvarcban. A példány 4,5 cm-es.
Fig. 2. Rutile crystals (black) in quartz. The specimen is 4.5 cm in size.

Tekintettel arra, hogy a terület triász vulkanitjai — mint korábban említettük számos deformációs jelenségen mentek keresztül, a kovásodott-albitosodott kőzettestek erőteljesen összetöredeztek. Ez a tény segítette elő, hogy az elsődleges ásványok — a kémiai szempontból nagy stabilitású rutilt kivéve — a kőzetanyagot átitató fluidumok közvetítésével jelentős kémiai átalakulást szenvedjenek. A szulfidokból főként másodlagos oxidok, szulfátok és foszfátok jöttek létre. A másodlagos oxidok közül gyakoriságánál fogva kiemelkedik a goethit, mely jellegzetes rozsdabarna, sárgásbarna színével minden esetben felhívja magára a figyelmet. Földes, porszerű halmazok, filmszerű bevonatok, olykor bekérgezések, ritkábban gömbös-vesés aggregátumok jellemzik. Esetenként pirit után kocka alakú álalakok formájában is megfigyeltük. A másik vas-oxid, a hematit jelenlétét leginkább vörösbarna, vagy finom eloszlásban akár vörös és rózsaszín árnyalatok jelzik. Ilyen módon színezi meg a kvarcot és a földpátokat egyaránt. A hematit ritkán apró, fekete gömbös halmazokként is megjelenik, ilyenkor a vörösbarna porszíne alapján különböztethető meg az egyébként makroszkóposan teljesen hasonló goethittől (ennek porszíne sárgásbarna).

A szulfátok köréből az elsődleges fázisokat csak a kis mennyiségben — 10-30 µm-es szemcsék formájában — kimutatott barit képviseli. A másodlagos szulfátok közül a jarosit és plumbojarosit nyert kimutatást. Ezek kis pH-jú környezetben, a szulfidok mállásának első termékei között szerepeltek. Eredetileg feltehetően képződtek más szulfátok is, de kis stabilitásuk miatt átalakultak vagy eltávoztak a rendszerből. A jarosit kiválása kálium-domináns taggal indul, a folyamat előrehaladtával azonban a kálium mennyisége folyamatosan csökken a helyére beépülő ólom rovására. Ezzel párhuzamosan a szulfát anion helyét egyre nagyobb mértékben foszfát helyettesíti. A jelenség a visszaszórt elektronképeken, illetve az ED-spektrumok alapján jól nyomon követhető (4. kép). Hasonló kiválási ritmusról tesznek említést DUTRIZAC & CHEN (2010), akik 100 és 150 °C-on elvégzett kísérletek alapján a pH és az oldatok szulfátfoszfáttartalmának változtatásával figyelték meg a képződő termékeket. A jarositok makroszkópos megjelenése: porszerű hintések, bekérgezések, kilúgozódott üregeket teljesen



 3. kép. Idiomorf és xenomorf rutilkristályok (fehér) albitban és kvarcban (szürke). Visszaszórt elektronkép. Képszélesség 200 μm.
*Fig. 3. Euhedral and anhedral rutile crystals (white) in albite and quartz.* Back-scattered electron image. Width 200 μm.



4. kép. Kémiailag zónás jarosit (szürke), ólomtartalmú jarosit (világoszürke) corkittal (fehér). Visszaszórt elektronkép. Képszélesség: 250 μm. *Fig. 4. Chemically zoned jarosite (grey), plumboan jarosite (pale grey) with corkite (white). Back-scattered electron image. Width 250 μm.*

kitöltő kompakt, finom szemcsés halmazok (5. kép). Amíg azonban a jarositra döntően a sárga árnyalatai jellemzőek, addig az ólomtartalmú jarosit és különösen a plumbojarosit sötétbarna színű. Mivel a goethit a maga rozsdabarna színével itt nagy gyakoriságú, ezért korrekt megkülönböztetésükhöz gyakorlatra, vagy sokkal inkább kémiai elemzésre van szükség. A jarosit bekérgezései sokszor 0,1-0,2 mm-es romboéderek sűrű összenövéséből állnak, ezek olykor gömbös vagy cseppköves halmazokat formáznak. A jarosit képződéséhez a kálium, vas és kén elegendő mennyiségben jelen volt, a galenit mállásából származó ólom pedig az ólomtartalmú jarosit, illetve a plumbojarosit kristályosodását segítette elő. A folyamat következő szakaszában a pH érték növekedésével, illetve az oldatok foszfátban egyre gazdagabbá válásával a jarositok helyett előbb Pb-foszfát-szulfát később Pb-Al-foszfát (plumbo-(corkit), gummit?) és vas-foszfátok (foszfosziderit, strengit?, kakoxén) képződtek.



5. kép. Jarosit-bekérgezések (szürke) kvarc (fehér) repedéseiben. A példány 9 cm-es. *Fig. 5. Jarosite crusts in the fissures of quartz. The specimen is 9 cm in size.*

A foszfátok köréből az elsődleges kiválásokhoz sorolható a 0,05–0,1 mm-es fészkekben megjelenő monacit-(Ce). Várható lenne a fluorapatit is, mely a területtől nem messze lévő bükkszentkereszti Felső-Bagoly-hegy

Irel	d [Å]	h	k	1
erős	11,99	2	0	0
nagyon gyenge	9,74	1	0	1
nagyon gyenge	9,10	2	1	0
nagyon gyenge	7,94	3	0	0
gyenge	6,88	2	2	0
gyenge	4,88	1	1	2
gyenge	4,15	2	2	2
nagyon gyenge	3,175	3	0	3
közepes	3,100	2	2	3
nagyon gyenge	2,784	3	3	3

### I. táblázat. A diósgyőri kakoxén röntgenpordiffrakciós felvételének adatai *Table I. X-ray powder diffraction pattern of cacoxenite from Diósgyőr*

környéki kovásodott metavulkanitokban jól ismert, de itt nem sikerült megfigyelni. Minden bizonnyal éppen azért, mert az elsődleges apatit szolgáltatta a foszfort a másodlagos foszfátok létrejöttéhez. Ezek gyakran megjelennek az összetöredezett, sokszor a szulfidoktól kilúgzódott kovás-albitos zónák üregeiben. Közülük a következőket mutattuk ki röntgen-pordiffrakcióval és ED-spektrummal: kakoxén (I. táblázat), corkit (6. kép), foszfosziderit és bizonytalanul strengit (7. *kép).* A plumbogummitra (vagy hinsdalitra?) az ED-spektrum utal (Pb-Al-P-tartalom), de erről az anyagról kis mennyisége miatt röntgen-pordiffrakciós felvétel még nem készült. A diósgyőri corkit számított rácsállandói a következők: a: 7,254; b: 7,254; c: 16,864. Érdemes megjegyezni, hogy a corkitnak és foszfoszideritnek ez az első publikált előfordulása a Kárpát-övezetben. A corkit halvány olajzöld vagy halvány pisztáciazöld bekérgezések, gömbös halmazok és földes tömegek formájában jelenik meg. Jarosit és plumbojarosit után képződött, azok felszínén található (8. kép). A corkit bekérgezésekkel szoros együttesben, azokat megelőzve, a kémiailag zónás felépítésű jarosit — ólomtartalmú jarosit — plumbojarosit gyakran megfigyelhető a visszaszórt elektronképeken *(9. kép).* A foszfosziderit fehér, piszkosfehér bekérgezéseket, gömbös halmazokat vagy földes tömegeket alkot, legtöbbször jarositon és corkiton. A kémiailag viszonylag homogén jarosit-bekérgezéseken lévő porózus, laza foszfosziderit-halmazokban sokszor vas-oxid

szemcsék vannak elhintve *(10. kép).* Az EDspektrumok alapján megfigyeltünk egy fehér, porszerű halmazokként megjelenő ólomalumínium-tartalmú foszfátot is, mely az utolsóként képződött a paragenezisben (kémiai analógiák alapján ez plumbogummit vagy hinsdalit lehet).



6. kép. A diósgyőri corkit röntgenpordiffrakciós felvétele *Fig. 6. X-ray powder diffractogram of corkite from Diósgyőr* 

Összességében a szulfátok-foszfátok kiválásában a következő tendencia figyelhető meg: a szulfidok mállásából származó savas környezetben először jarosit, később ólomtartalmú jarosit és plumbojarosit (ebben már az ólom mennyisége meghaladja a káliumét) jön létre, egyúttal a foszfát-anion egyre nagyobb mennyiségben helyettesíti a szulfát-aniont. Majd az oldatok foszfáttartalmának növekedése, illetve a közeg neutrálissá, majd lúgossá válása eredményezi az ólom-vas-foszfátszulfát (a corkit) képződését. Ezt követi — az oldatok ólomtartalmának csökkenése és a közeg pH-jának növekedése miatt — a plumbogummit(?) és a vas-foszfátok (foszfosziderit, strengit?) megjelenése (NRIAGU 1984).

Egy másik kései kiválású Al-Fe-foszfát, a kakoxén szalmasárga, 0,5–1 mm-t elérő, tűssugaras halmazok, vagy finom tűkből álló gömbös aggregátumok formájában jelenik meg a szulfidoktól teljesen kilúgozódott üreg-

### Szakáll et al.



7. kép. A diósgyőri foszfosziderit (és strengit?) röntgenpordiffrakciós felvétele *Fig. 7. X-ray powder diffractogram of phosphosiderite (and strengite?) from Diósgyőr* 



8. kép. Porózus corkit (C) és foszfosziderit (F) aggregátumok jarositon-plumbojarositon. Képszélesség: 4 cm. *Fig. 8. Porous aggregate of corkite (C) and phosphosiderite (F)* on jarosite-plumbojarosite. Width 4 cm.



 9. kép. Corkit (fehér), jarosit (sötétszürke), ólomtartalmú jarosit (szürke), plumbojarosit (világosszürke) zónás összenövése. Visszaszórt elektronkép. Képszélesség: 250 μm. *Fig. 9. Intergrowth of corkite (white), jarosite (dark grey), plumboan jarosite (grey), plumbojarosite (pale grey). Back-scattered electron image. Width 250 μm.*



 kép. Porózus foszfosziderit (szürke) apró vas-oxid szemcsékkel (fehér) jarosit (világoszürke) üregeiben. Visszaszórt elektronkép. Képszélesség: 900 μm. *Fig. 10. Porous phosphosiderite (grey) with small iron oxide grains (white) on jarosite crusts (pale grey). Back-scattered electron image. Width 900 μm.*



kép. Kakoxén tűs-sugaras halmazai. Visszaszórt elektronkép. Képszélesség: 200 μm.
*Fig. 11. Cacoxenite sprays. Back-scattered electron image. Width: 200 μm.*

Kvarc Albit - Adulár Szericit	
Rutil - Pirit	
Jarosit Plumbojarosit Corkit Plumbogummit (?) Foszfosziderit Kakoxén Hematit Goethit	  <u>-</u>

12. kép. A vizsgált ásványok idealizált kiválási sorrendje *Fig. 12. Idealized succession of the studied minerals* 

rendszerekben *(11. kép).* Mindig goethit kíséri, más foszfátok nincsenek szűkebb környezetében. Erről az anyagról kis mennyisége miatt Gandolfi-kamerával készült röntgenpordiffrakciós felvétel *(I. táblázat).* A kakoxén etalon-felvételén (ICDD 14-331) két nagy intenzitású reflexió mutatkozik, 23,1 és 11,9 Å-nél. Az első reflexió a mi felvételünkön nem jelent meg, mivel az ilyen nagy dértékek nem férnek rá a röntgen-filmre. Ezeken kívül csak 3 olyan reflexiója van a kakoxénnek, melyek relatív intenzitása eléri a 10%-ot (9,1, 6,91 és 3,18 Å-nél). Ezek mindegyike megtalálható a diósgyőri mintáról készült felvételen is. A nagyon kis intenzitású reflexiók zöme azonban már nincs jelen, vagy nem mérhető ki a felvételünkön.

Érdemes megemlíteni, hogy hasonló foszfátos-szulfátos ásványegyütteseket a világ számos pontján kimutattak, mindig hangsúlyozva, hogy ezek mintegy indikátorásványai a szulfidos ércesedéseknek (pl. VAN WAMBEKE 1971; KUNOV 1996). A szilikátok köréből a leggyakrabban az albittal találkozunk, melynek színtelen, táblás kristályai legtöbbször kettős vagy több egyénből álló poliszintetikus ikreket képeznek. Az albitkristályok felszínét számos másodlagos ásvány (pl. goethit, hematit, jarosit) bekérgezheti, így természetesen megváltoztathatja. színét is Az albit (plagioklász-földpát) mellett egy káliföldpát is megjelenik a társulásban, ez pedig a mindig alacsony hőmérsékletű hidrotermás oldatokból kristályosodó, álrombos termetű ortoklász. Ezt nevezi a szakirodalom adulárnak, mely az ortoklász morfológiai változata. Ennek színtelen, fehér romboéderszerű kristályai itt 1–3 mm-t érnek el. Az adulár jelenléte egyértelműen bizonyítja, hogy a hidrotermás tevékenység itt epitermás jellegű volt. A muszkovit az üregekben színtelen, 0,1-0,5 mm-es, vékony táblás kristályokból álló kusza halmazokként figyelhető meg. Az apró pikkelyes, jellegzetes gyöngyházfényű, a szakirodalomban szericit névvel illetett laza tömegei a vaskos kvarc és albit repedésrendszereit töltik ki. Az itteni szericit is tipomorf ásvány, hiszen a hidrotermás folyamat szericites jellegét bizonyítja. Meg kell még említenünk egy sötét smaragdzöld színű pikkelyes csillámot, mely színét (az ED-spektrum szerint) kevés krómtartalmától nyeri, ez a muszkovit fuchsit nevű változata. Végül talán nem érdektelen megjegyezni, hogy a Kárpát-övezetben éppen az adulár-szericit típusú epitermás képződmények hordoznak sokszor jelentős gazdasági értéket képviselő arany-előfordulásokat, így a terület ilyen szempontból mindenképpen további kutatásra érdemes.

### KONKLÚZIÓ

Munkánk során a Bagolyhegyi Metariolit Formáció egyik feltárásában kimutattunk egy eddig innen ismeretlen szericites-aduláros kőzetelváltozási zónát, melyhez szulfidosodás kapcsolódik. A szulfidok összetétele alapján ez egy polimetallikus ércindikáció, mely az ásványegyüttest figyelembe véve epitermás eredetű lehet. Kárpáti analógiák alapján nem

kizárt, hogy ehhez aranydúsulás is kapcsolódhat. Ásványtani szempontból figyelemre méltó, hogy az erősen összetöredezett, többféle deformációt szenvedett zónákban a szulfidok oxidatív hatásra történő mállásából igen érdekes, szulfátos-foszfátos ásványtársulás keletkezett. Műszeres vizsgálataink segítségével sikerült rögzítenünk ezen átalakulási folyamatok ásványainak kiválási sorrendjét (12. kép). Ennek során bizonyítottuk, hogy a szulfidok mállásából először jarosit (kálium-vasszulfát-hidroxid) jött létre. A folyamat előrehaladtával ennek csökkent a kálium- és a szulfáttartalma, ezzel párhuzamosan nőtt az ólom- és a foszfáttartalma, szélsőséges esetben ez foszfáttartalmú plumbojarosit kiválását (ólom-vas-szulfát-hidroxid) eredményezte. Később a savasból neutrálissá, majd lúgossá váló oldatok foszfáttartalmának növekedése eredményezte egy szulfát-foszfát, és számos foszfát kiválását. Ennek során első ritmusként egy ólom-szulfát-foszfát (corkit), később, - a szulfáttartalom csökkenésével - egy ólomalumínium-foszfát (plumbogummit?), végül ólommentes vas-, illetve vas-alumíniumfoszfátok (foszfosziderit és strengit?, illetve kakoxén) jöttek létre. Ez utóbbiakkal együtt a másodlagos ásványok kiválási sorát vasoxidok (goethit, hematit) zárták le.

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönettel tartozunk Lévai Zsolt, Pósa Tamás és Tavas László miskolci ásványgyűjtőknek, akik felhívták a figyelmünket erre a feltárásra, és vizsgálati anyagokkal láttak el bennünket.

A jelen dolgozatban leírt munka az Új Magyarország Fejlesztési Terv TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 projekt keretében valósult meg.

### IRODALOM

ÁRKAI Péter

1973 Pumpellyte-prehnite-quartz facies Alpine metamorphism in the Middle Triassic

volcanogenic-sedimentary sequences of the Bükk Mountains, NE Hungary. *Acta Geologica Hungarica* 1–3, 67–83.

ÁRKAI Péter–BALOGH Kadosa–DUNKL István 1995 Timing of low temperature metamorphism and cooling of the Paleozoic and Mesozoic formations of the Bükkium, innermost Western Carpathians, Hungary. *Geologische Rundschau* 84/2, 334–344.

ÁRVÁNÉ SÓS Erzsébet–BALOGH Kadosa– RAVASZNÉ BARANYAI Lívia–RAVASZ Csaba

1987 Mezozóos magmás kőzetek K/Ar kora Magyarország egyes területein. In *A Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése 1985-ről.* 295–307.

BALOGH Kálmán

- 1964 A Bükkhegység földtani képződményei. *Magyar Állami Földtani Intézet Évkönyve* 2, 245–553.
- DUTRIZAC, John E.-CHEN, T. T.
- 2010 The behaviour of phosphate during jarosite precipitation. *Hydrometallurgy* 120/1–4, 55–56.

KUNOV, Angel

1996 Cacoxenite, corkite, hinsdalite and plumbogummite in the Chala deposit, Eastern Rhodopes. *Geochemistry – Mineralogy – Petrology* 31, 61–64.

LESS György–KOVÁCS Sándor–PELIKÁN Pál– PENTELÉNYI László–SÁSDI László

2005 *A Bükk hegység földtana. Magyarázó a Bükk hegység földtani térképéhez (1:50000).* Magyar Állami Földtani Intézet, Budapest.

#### NRIAGU, Jerome O.

1984 Formation and stability of base metal phosphates in soils and sediments. In NRIAGU–MOORE (eds.): *Phosphate minerals.* Springer Verlag, Berlin–Heidelberg–New York–Tokyo. 318–329.

SZOLDÁN Zsolt

1990 Middle Triassic magmatic sequences from different tectonic settings in the Bükk Mts. NE Hungary. *Acta Mineralogica–Petrographica* 31, 25–42.

VAN WAMBEKE, L.

1971 Hinsdalite and corkite: indicator minerals in Central Africa. *Mineralium Deposita* 6/2, 130–132.

### SECONDARY PHOSPHATES AND SULPHATES IN THE SILICIFIED METARHYOLITE AT THE FÉNYESKŐ VALLEY, DIÓSGYŐR, BÜKK MTS., HUNGARY

Keywords: phosphates, sulphates, corkite, phosphosiderite, cacoxenite, jarosite, plumbojarosite.

A paragenesis rich in secondary phosphates and sulphates was found in the silicified-albitized metarhyolite of the Fényeskő Valley in Diósgyőr, Bükk Mts., Hungary. The original sulphide-rich association was an adularia-sericite alteration of epithermal origin with sulphides (mainly galena, sphalerite, pyrite) and abundant rutile. Subsurface weathering caused secondary sulphate and phosphate mineralization in the strongly fractured zones of the rock. After the dissolution of the sulphides and rockforming minerals the secondary mineralization started with jarosite. It was followed by the formation of Pb and P containing jarosite and sometimes plumbojarosite. The phosphate content of the fluids was increasing with time, incorporating into the jarosite. Parallel to this, the potassium content was reduced, while lead was increased in the jarosite. When the acidic environment, which was created by the alteration of sulphides, changed firstly to neutral, then basic, the fluids became saturated with phosphate and phosphate started to precipitate. The following mineralization sequence was found in this episode: PbFe phosphate-sulphate (corkite), PbAlFe phosphates (plumbogummite?; phosphosiderite; strengite?), and as the final product an FeAl-phosphate, the cacoxenite was found in the strongly weathered Fe oxide rich zones. This is the first documentation of corkite and phosphosiderite in the Carpathian region.

Further mineralogical and geochemical investigations are needed to clarify, whether the primary polymetallic sulphide ore mineralization contains gold or not.

Sándor Szakáll–Ferenc Kristály–Norbert Zajzon–Norbert Németh–Béla Fehér