

A vincepáli (Répáshuta, Bükk hegység) karsztvasérc mangán- és vasásványai

NÉMETH NORBERT^{1*}, SZAKÁLL SÁNDOR¹, KRISTÁLY FERENC¹, FEHÉR BÉLA², ZAJZON NORBERT¹

¹Miskolci Egyetem, Ásványtani-Földtani Intézet, 3515 Miskolc-Egyetemváros
*foldnn@uni-miskolc.hu

²Herman Ottó Múzeum, Ásványtár, 3525 Miskolc, Kossuth Lajos utca 13.

Manganese and iron minerals of the Vincepál karst iron ore (Répáshuta, Bükk Mts)

Abstract

The SE part of the Bükk Mts. (NE Hungary) consists largely of massive limestone. The morphology is characterized by incised valleys but there are numerous palaeodolines in high (hilltop or saddle) positions with partly eroded infill, probably of Early Miocene age. The typical filling material is chert debris in a clay matrix. One of these dolines, situated on the Vincepál Hill near Répáshuta, hosted an iron ore mine in the 19th century. The remnants of the ore can be still accessed in an ancient dump.

The present work summarizes the mineralogical study of the mineralization by optical microscopy, X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometry. The rock is a chert breccia cemented by goethite and Mn-oxides instead of the aforementioned clay matrix. The primary Mn-oxide is fine-grained or fine fibrous cryptomelane, forming dark crusts with a silky lustre on the chert debris. Secondary mineralization resulted in the formation of coarse-grained pyrolusite, coarse fibrous ramsdellite, and akhtenskite as cavity-filling material. Goethite was transformed in thin crusts to haematite.

The paragenesis indicates a supergene mineralization in an oxidative environment, analogous to the Hunsrück-type ore in Germany. The debris of the same material type near Bükkszentkereszt contains lithiophorite and todorokite, similar to the recent weathering crusts on Jurassic chloritic metapelite (one of the source rocks of the doline-filling sediments). This indicates the possible existence of further, probably partly eroded ore deposits.

Keywords: Bükk Mts, karst iron ore, Mn-oxides, Fe-oxides

Összefoglalás

Az itt ismertetett munka keretében a Répáshuta melletti egykori vincepáli vasércbánya még hozzáférhető nyersanyagának ásványtani elemzését végeztük el optikai mikroszkóppal, röntgen-pordiffrakcióval és elektronmikroszkóppal. Az anyag goethit és mangán-oxidok által cementált tűzkőbreccsa, amely egy paleotöbör kitöltésében halmozódott fel. Az elsődleges mangán-oxid finomszemcsés-szálas kriptomelán, amelynek átalakulásából üreg- és repedéskitöltésként durvakristályos piroluzit, ritkábban rostos ramsdellit és ahtenszkit is képződött. Törmelékben Bükkszentkereszt környékén is található ilyen jellegű, ám főként litióforitot tartalmazó ércanyag, ami további, részben vagy már egészen lepusztult telepek meglétének lehetőségét jelzi.

Kulcsszavak: Bükk hegység, karsztvasérc, Mn-oxidok, Fe-oxidok

Földtani helyzet és bányászat

A Bükk délkeleti részén nagy kiterjedésben található, jól karsztosodó, tömeges mészkövön kialakult felszín jelentősen eltér a kőzettani szempontból teljesen hasonló felépítésű Nagy- és Kis-fennsík felszínétől, amennyiben töbörösor lapák helyett fejlett patak völgyek tagolják, bár a

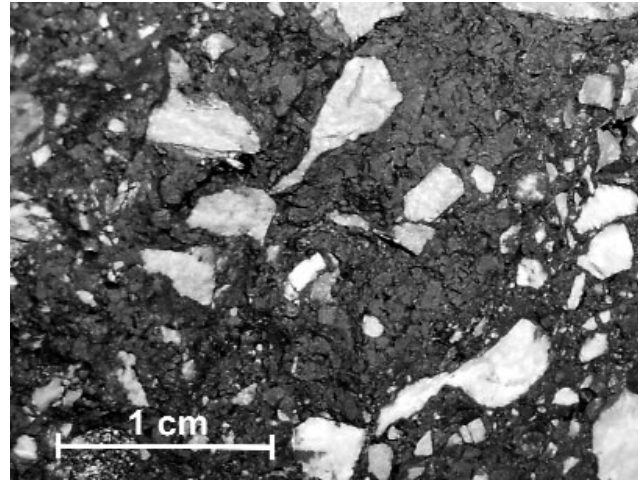
szabad mészkőfelszínre érkező vízfolyások rendre víznyelőkben végződnek. Ezen a területen is találhatunk azonban számos töbröt, csakhogy általában hegyoldalakon vagy éppen hegytetőkön helyezkednek el. Ezek nyilvánvalóan egy korábbi karsztfelszínhez tartozó, általában már nem fejlődő töbrök, amelyek kitöltése is lepusztulóban van környezetükkel együtt. Kitöltésük anyaga nagyrészt olyan

rétegek málladékból származik, amelyek megtalálhatóak ugyan tágabb környezetükben a felszínen, de csak náluk alacsonyabb helyzetben; mai elhelyezkedésükben már nem kerülhetne beléjük ez az anyag.

A mai kiemelt Bükk hegység paleo- és mezozoos kőzetanyaga a kainozoikum folyamán többször ment keresztül legalább részleges betemetődésen és kihantolódáson, amint azt változatos korú, közvetlenül erre az aljzatra települő üledékes és vulkáni törmelékes kőzetek tanúsítják. A délkeleti hegységész szárazföldi, kis távolságra áthalmazott fedőüledékeit — a töbörkitöltéseket is beleértve — a Felsőnyárádi Formáció Vincepáli Tagozata néven foglalták össze (LESS et al. 2002, 2005), és bár közvetlen kormeghatározásra nem volt mód, az alsó-miocénbe helyezték azon az alapon, hogy a délkeleti hegységperemen az ilyen jellegű üledékek olykor nem közvetlenül mezozoos aljzatra, hanem paleogén üledékekre települnek, illetve rájuk települ a bükkaljai riolitufa.

Répáshuta környékén a kitöltések jellegzetes elemei a néhány mm-estől 1–2 dm-esig terjedő nagyságú, vöröses-barnás kovapala- (radiolarit-) és tűzkőtöredékek. Ezek rendszerint sárgás vagy szürkés, agyagos-közetlisztes mátrixba ágyazott breccsát alkotnak. A mészkőtől elütő, feltűnő törmelékanyag könnyen felismerhető a terepen akár eredeti helyén, akár recens törmelékfolyásokban; ennek köszönhető, hogy Répáshutától a Hársas-lápáig számos kiterjedt folt szerepel a földtani térképen (LESS et al. 2002), míg tovább keletre egy sem — noha a töbörök és kitöltéseik folytatódnak, itt már csak a mátrixanyag van jelen, a kovás töredékek nem jellemzőek. A Vincepál és a Kerek-hegy közötti nyeregben, a Vasbányában (1. ábra) azonban a

mátrixban sötét színű, döntően vas- és mangán-oxidokból álló kiválások jelennek meg. Sötétvörös vagy fekete színén túl a kőzet erős cementációja miatti tömbös elválása és nagy fajsúlya is jellemzi az ércet (2. ábra). A MÁFI által megvizsgált felszíni minta 22,27% Fe_2O_3 -tartalma (15,6% Fe) és 65,4%-os kovasavtartalma mellett figyelemre méltó mennyiségű, mintegy 2,66%-nyi MnO-t (2% Mn) is tartalmazott (LESS et al. 2005).

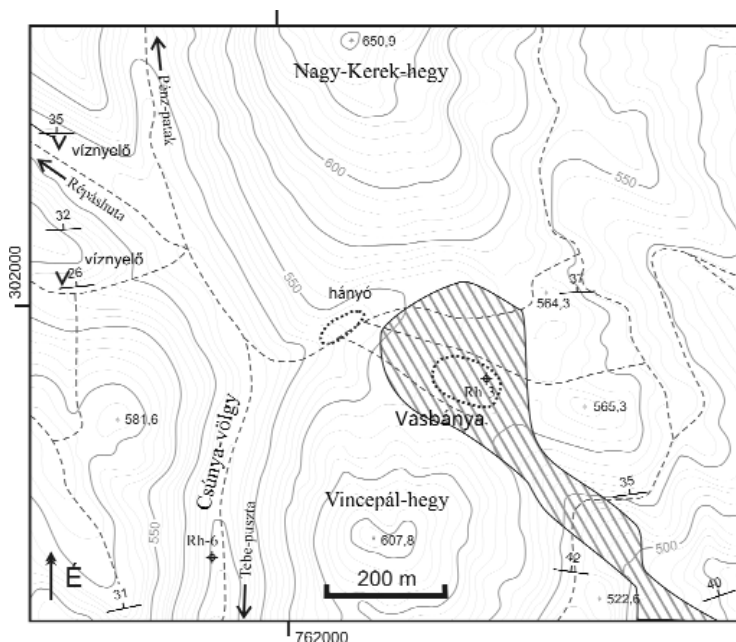


2. ábra. A hányóról származó ércminta: tűzkőtöredékek vas- és mangán-oxidos mátrixban

Figure 2. An ore sample from the dump: chert debris in Fe-Mn-oxide matrix

A karsztvasérc-telepek világszerte elterjedtek, és könnyű hozzáférhetőségük miatt régtől fogva bányászták ezeket, bár méretük rendszerint kicsi, így napjainkra elvesztették a gazdasági jelentőségüket. A vas dúlásában jelentős szerepet játszik a meleg és nedves környezetben zajló mállás, valamint a szerves komplexek jelenléte, amelyekhez kötődve szállítódik. A mészkővel érintkező oldalakban a pH-érték gyorsan növekszik, a komplexekben pedig kalcium helyettesíti be a vasat, amely így hidroxidos formában csapódik ki. A telepek egy része valószínűleg vízzel borított karszton, euxin fáciesviszonyok között képződött, ahol Fe^{2+} -ionok is beépülhettek az ásványokba; az ilyen típusú telepekben rendszerint foszfor- és mangándúsulás is kíséri a vasércet (BÁRDOSY et al. 1989).

A vasérc felkeltette a 18. század végén a Szinva- és Garadna-völgyekben FAZOLA Henrik által alapított vasgyár kutatóinak, valószínűleg a gyáralapító fiának, FAZOLA Frigyesnek a figyelmét. A vasgyár eredetileg upponyi barnavasérc feldolgozására létesült, de első, csekély készletű bányái hamarosan kimerültek, így új lelőhelyek után kellett néznie. A bányakapitányság által kiadott engedélyek tanúsága szerint FAZOLA Frigyes alaposan átkutatta Diósgyőr környékét, azonban helyben mindössze ezt az egy vasérclelőhelyet találta.



1. ábra. A répáshutai Vasbánya és környéke

Sraffozás jelzi a vasércettestet is tartalmazó kovapala- és tűzkőtörmelék felszíni elterjedését. A dőlésadatok a tömeges mészkő feltárásokon mért palásságára vonatkoznak

Figure 1. The Vasbánya at Répáshuta and its surroundings

Haich indicates the surface distribution of the radiolarite and chert debris containing the iron ore body. Dip data refer to the cleavage of massive limestone measured on outcrops

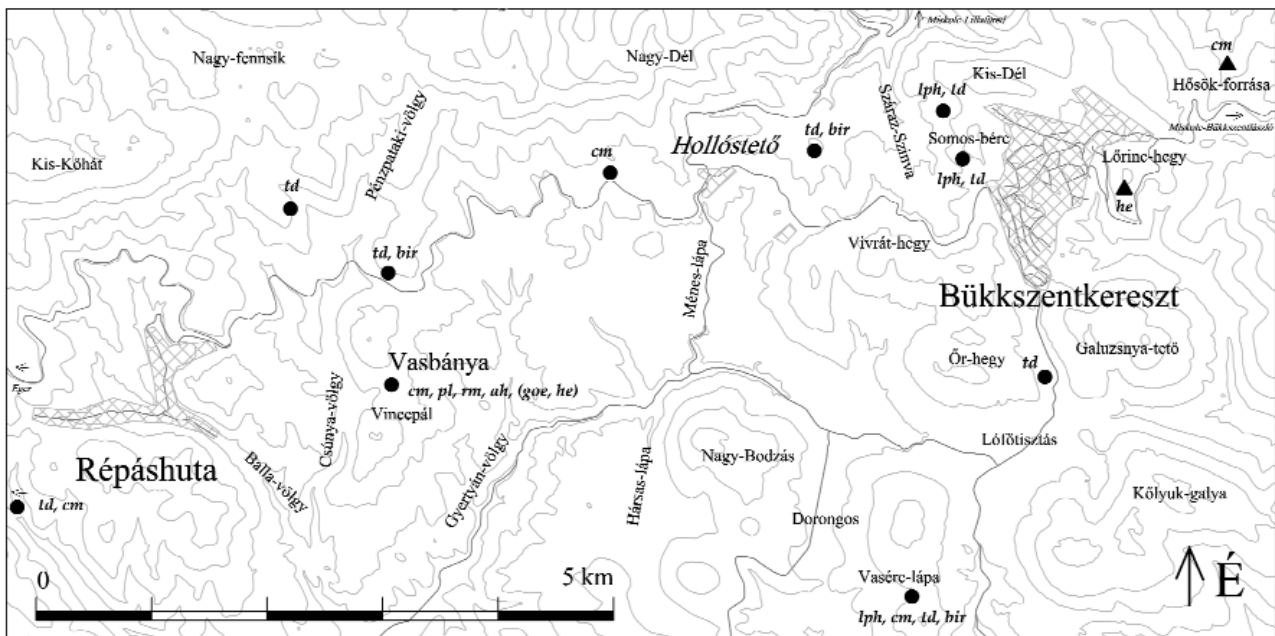
A bányászat nyomai néhány méter mély gödrök, illetve az út mentén elszórt ércanyag (valószínűleg egy régi hányó maradéka) formájában a mai napig láthatóak, ám történetéről és az érctestről igen kevés adat áll rendelkezésre. HAUER (1863) az Osztrák–Magyar Monarchia vasércéről adott összefoglalásában említi a diósgyőri (régii, Fazola-féle) vasgyár bányái között, és két elemzési adatot közöl 26,8%, illetve 38,9% vastartalomról. PAPP (1916) magyarországi összefoglalása is csak ezeket az adatokat ismétli meg. Az bizonyos, hogy a bányászat nem kezdődhetett a 19. század elejénél korábban, befejezése pedig ahhoz köthető, hogy az 1868-ban alapított, majd rövidesen acélművé átalakított új diósgyőri vasgyár nagyolvasztóját 1875-ben leállították, ércbányáit (köztük a vincepálit is tételesen megemlítve) pedig 1880-ban átadták a M. Kir. Központi Vasmű-igazgatóságnak (sz. n. 1910). A bányászat eszerint nem azért fejeződött be, mert a készletek végképp kimerültek volna, hanem mert a gyenge minőségű ércet Diósgyőrnél meszsebbre már nem érte meg elszállítani.

A térképező SCHRÉTER (1916) sem találta az akkor már régóta megszűnt bánya nyomát a földtani szakirodalomban. Ő 500 m hosszú, ÉNy–DK-i irányú, 20–30 m széles „bar-nás, kvarcos” vonulatot írt le, mint a mangános limonit anyaközetét. Leírta azt is, hogy hasonló kőzet törmelékében máshol is lehet mangánércumókat találni a Bükk délkeleti részén, és megjegyezte, hogy érdemes lenne a külszíni fejtések helyén a mélység felé továbbkutatni.

Erre csak az 1980-as évek térképező munkái keretében került sor. KERTÉSZ (2001) diplomamunkájában készített leírást a Vincepál területén mélyült Rh–3 kutatófúrásról; a

80 m mély fúrás 67,7 m-ig agyagos-vasas mátrixú tűzkő- és radiolaritbreccsában haladt rossz magkihozattal (a mátrix csak helyenként volt észlelhető), majd éles határral ép, tömeges mészkőbe jutott. A feltárt anyag azonban nem minősíthető vasércnek. A felszínen sem lehet érces anyagot a bányán és a hányón kívül találni. A kovapala-törmelék viszont az egész nyeregben elterjedt, és a DK felé lejtő völgyben is folytatódik, valószínűleg recens törmelék-folyásként, alsó végén egybemosódva a radiolarit aljzat helyben maradt málladékaival (1. ábra). Körülötte mindenütt tömeges mészkő bukkan a felszínre; a 200 m mély Rh–6 fúrás is végig abban haladt.

További ércképződési helyszín(ek) lehetőségére utal GAÁL (1946) leírása, aki szerint Bükkszentkereszt nyugati oldalán, a Somos-bérc és a Kis-Dél déli lejtőinek málladékaiból a szántóföldeken (ez ma már jobbára beépített terület) legömbölyített, áthalmazott, akár 40–60 kg tömeget is elérő mangánércumókat lehetett gyűjteni, amit a helyi lakosság esetenként a diósgyőri vasgyárban értékesített; az anyag a Vivrát-hegy északi oldalán és a Lófőtisztás felé vezető út mentén is felbukkant (3. ábra). Említést tesz továbbá a Vasbányától északra, a „Pénzes-árokban” (valószínűleg a Pénzpataki-völgyben) agyagpalába települt mangános limonitlencsékről. Megjegyzendő, hogy a rétegtanilag a Lőkővölgyi Formációba sorolt, agyagpalától akár konglomerátumig változó szemnagyságú, szürke alapszínű, akár 20–35% kloritartalmú (LESS et al. 2005) törmelékes üledékes kőzetek mállott felszínein és repedéskitöltésben általában sötétbarna, olykor kifényesedő, vasas-mangános bevona-tokat láthatunk.



3. ábra. Térképvázlat a cikkben említett helynevek és mintavételi helyszínek (pöttyök) megjelölésével

A rövidítések a jelölt helyen vett mintákból XRD-vel kimutatott mangán- és vasásványokat jelentik: ah = ahtenszkit, bir = birnessit, cm = kriptomelan, lph = lithioforit, pl = piroluzit, rm = ramsdellit, td = todorokit, goe = goethit, he = hematit. Háromszögek jelzik a Lőrinc-hegyi hematit és a Hősök-forrásai mangán-oxidos apatitleőhelyeit

Figure 3. Sketch map indicating the geographical names and sampling sites (dots) mentioned in the paper

Abbreviations show the Mn- and Fe-minerals determined by XRD in samples from each sites: ah = ahtenszkit, bir = birnessite, cm = cryptomelane, lph = lithioforite, pl = pyrolusite, rm = ramsdellite, td = todorokite, goe = goethite, he = haematite. Triangles indicate the occurrences of haematite at Lőrinc Hill and apatite with Mn-oxides at Hősök Spring

Vizsgálati módszerek

A vizsgálatok célja az ércanyag ásványos összetételének megállapítása volt. Ehhez részben gyűjtőktől kapott, részben az 1. ábrán jelölt hányón általunk gyűjtött kőzetminták szol-

A vincepáli tűzkőbreccsa mangános mátrixából származó anyagból kémiai elemzés készült az ALS Chemex laboratóriumában királyvizes feltárással, ICP-AES módszerrel 35 elemre és FA-AAS módszerrel aranyra (I. táblázat).

I. táblázat. A vincepáli tűzkőbreccsa mátrixából származó minta ICP-AES elemzési adatai.

Table I. Assay of the sample from the matrix of the chert breccia from Vincepál, made with aqua regia digestion and ICP-AES

Ag	Au	Al	As	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr
ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm
0,4	0,001	0,26	136	<10	1890	1,6	3	0,38	2,8	361	13
Cu	Fe	Ga	Hg	K	La	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P
ppm	%	ppm	ppm	%	ppm	%	%	ppm	%	ppm	ppm
199	7,41	<10	2	0,35	10	0,01	>5	1	0,01	73	690
Pb	S	Sb	Sc	Sr	Th	Ti	Tl	U	V	W	Zn
ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
17	<0,01	10	1	102	<20	<0,01	<10	110	5	10	277

A relációs jelek mérési tartomány alatti vagy feletti értéket jelentenek. – Relation signs show values below or beyond the range of the measurement.

gáltattak anyagot. A vizsgált minták a Herman Ottó Múzeum Ásványtárában vannak nyilvántartásba véve. Gyűjtöttünk továbbá anyagmintákat összehasonlítás céljából a Somorécs DNy-i oldalán, a Lófőtisztás É-i végén és a Dorongos réjtétől K-re fekvő Vasérc-lápában a felszínen (főként utak mentén, vízmosásokban, illetve az utolsó említett helyen a hátravágódott völgy által feltárt paleotöbör-kitöltésben) található mangán-oxidos tűzkőbreccsa-törmelékéből, valamint a vas és mangán lehetséges forrásának tekintett, rosszul feltárt törmelékes üledékes kőzetek (Lökvölgyi F.) málladékából a Hollóstetőtől Répáshutáig terjedő területen (3. ábra).

A minták ásványtani vizsgálatait a Miskolci Egyetem Ásványtani-Földtani Intézetének laboratóriumaiban végeztük. Az egyes fázisok fizikai jellemzőit és morfológiáját először sztereomikroszkóppal tanulmányoztuk. Az elektronmikroszkopos vizsgálatok egy JEOL JXA 8600 Superprobe mikroszkopon (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 kristályszerkezeten alapuló azonosítást röntgen-pordiffrakciós (XRD) technikával, BrukerD8 Advance, Cu-K-alfa sugázzal (40kV, 40mA), döntően Göbel-tükörrel előállított párhuzamos nyaláb geometriában, Vantec-1 helyzetérzékelő detektorral végeztük. A mérést 2–70° (2θ) szögtartományban rögzítettük, 0,007° (2θ) lépéssel és 124 másodperces gyűjtési idővel. Egyes mintákat Bragg-Brentano geometriában vizsgáltunk, 2–70° (2θ) szögtartományban, 0,01° (2θ) lépéssel és változó gyűjtési idővel. A preparátumot sztereomikroszkóp alatt szeparált néhány mg mennyiségű mintából készítettük, achátmoszárban aceton alatt porítva. A méréshez Si-egykrisztályból gyártott alacsony szórású mintatartót használtunk. A kiértékelést a Bruker DiffracPlus szoftver-csomagjának EVA moduljában végeztük, Search/Match algoritmust és a PDF-2(2005) adatbázist használva.

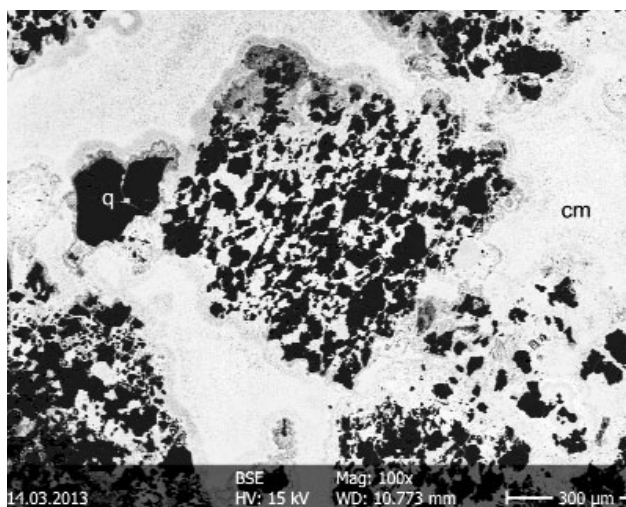
Vizsgálati eredmények

A részletes ismertetés a mangán- és vasásványokra szorítkozik. Az ásványos összetételben ezen kívül rendszerint jelen van a kvarc és kis mennyiségben pontosabban meg nem határozott agyagásványok.

Mangán-oxidok

Kriptomelán [$K_{1-1,5}(Mn^{4+}, Mn^{3+})_8O_{16}$, monoklin]

A breccsás szövetű kőzet legnagyobb mennyiségben észlelt mangán-oxidos kötőanyaga a kriptomelán. Változatos megjelenésű, finomszemcsés vagy szálal halmazok, nemezszerűen szorosan összeszővődő tűs kristallitok, kompakt, enyhén kagylós törési felületű tömegek jellemzik. A tűzkő/radiolarit törmelékes szemcséit közvetlenül — a goethiten kívül — ez a mangán-oxid cementálja (4. ábra).



4. ábra. Kémiaiilag homogén, kvarcból álló tűzkőtöredékek (fekete, q) kriptomelánnal (fehér, cm) cementálva. Visszaszórt elektronkép

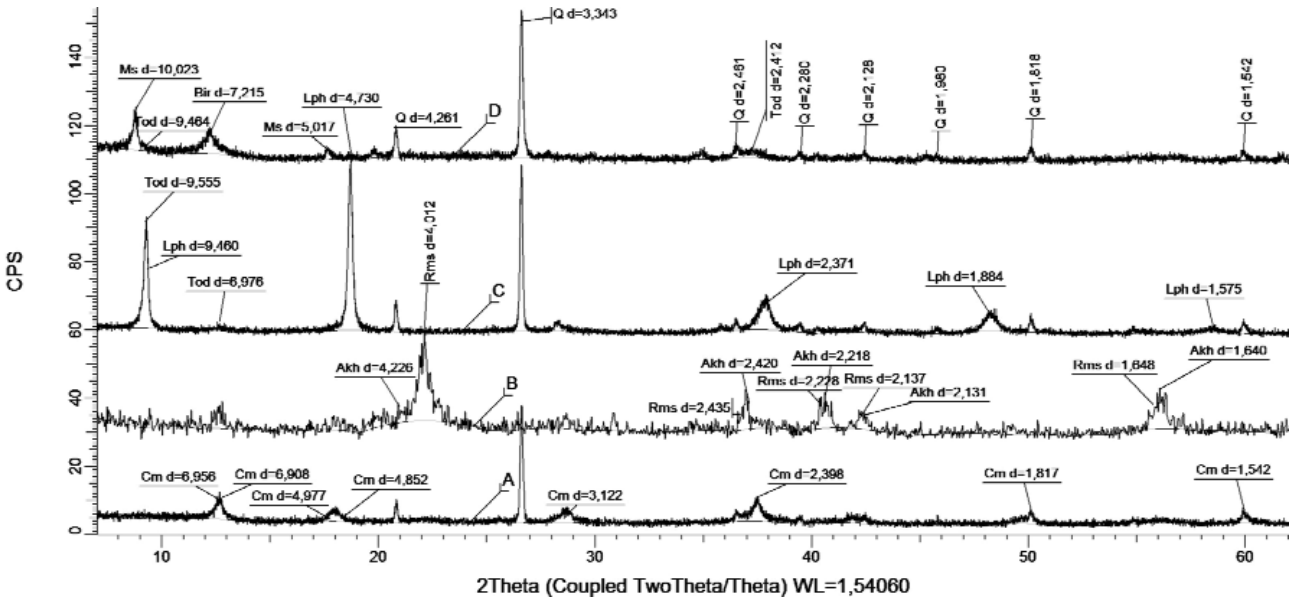
Figure 4. Cryptomelane (white, cm) cementing chemically homogeneous quartz (chert, q) debris (black). Backscattered electron image

Üregekbe nyúló, felszínén sima felületű gömbös vagy cseppkőves halmazokként, illetve 5–10 µm-es, tűkből álló kusza aggregátumokként jelenik meg. Ez utóbbiak kölcsönzik a felszínén ilyen esetben megfigyelhető bársonyos fényt. Kristályszerkezete XRD felvétellel igazolt (5. ábra), a hasonló szerkezetű mangán-oxidok közül a kémiai komponensek aránya alapján határoztuk meg: az EDX-felvétel alapján a Mn mellett a K dominál, de kisebb mennyiségben a Ba is kimutatható. Az XRD felvételek alapján jellemzően rosszul kristályos, átlagos krisztallitmérete az 50–100 nm közötti tartományba esik. Az összecementált tűzkő/radiolarit töredékei a visszazórt elektronképek alapján kémiailag

homogének (4. ábra), bennük a kvarcon kívül más ásványt XRD-vel nem lehetett kimutatni.

Piroluzit [$Mn^{4+}O_2$, tetragonális]

Sokkal kisebb gyakoriságú a kriptomelánál. Durva szemcsés halmazok, vagy prizmás kristályok szoros összenövéséből álló tömegek jellemzik. Prizmás és léces termetű kristályai esetenként elérik a 0,5–1,5 mm-t. A prizmalapok erősen rostozottak, az {110} szerinti kitűnő hasadás különösen a csiszolati képeken jól látható (6. ábra, a). A piroluzit a kriptomelánál mindig fiatalabb kiválású (6. ábra, b), minden bizonnyal annak átalakulásából képződött.

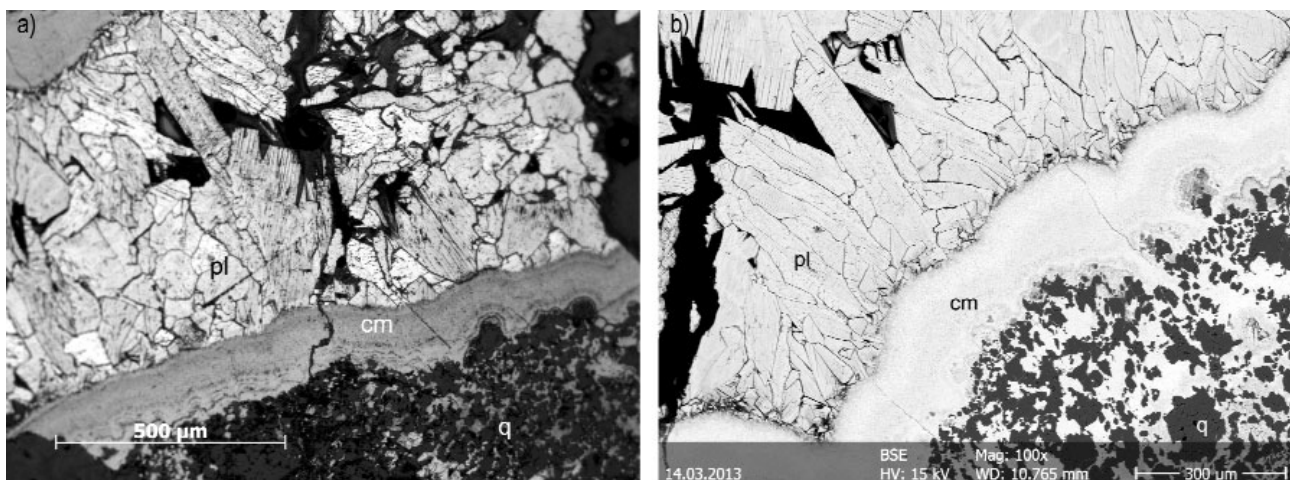


5. ábra. Néhány jellemző minta XRD felvételei

Akh = ahtenskite, Bir = birnessite, Cm = kriptomelán, Lph = lithiophorite, Ms = muszkovit, Q = kvarc, Rms = ramsdellit, Tod = todorokit. A: elhullajtott vincepáli ércminta a Répáshuta-Hollósető közötti országút mellől; B: ércminta a hányóról, Vincepál-Vasbánya (Répáshuta); C: mangános tűzkőbreccsa lejtőtörmelékéből, Somos-bérc (Bükkszentkereszt); D: mangános kiválás aleurolitpala málladékaiból, Hollós-tető

Figure 5. X-ray powder diffractograms of some typical samples

Akh = akhtenskite, Bir = birnessite, Cm = cryptomelane, Lph = lithiophorite, Ms = muscovite, Q = quartz, Rms = ramsdellite, Tod = todorokite. A: fallen Vincepál ore sample from the roadside between Répáshuta and Hollósető; B: ore sample from the dump, Vincepál-Vasbánya (Répáshuta); C: Mn-containing chert breccia from debris, Somos Hill (Bükkszentkereszt); D: Mn-containing concretion from shale debris, Hollós Hill



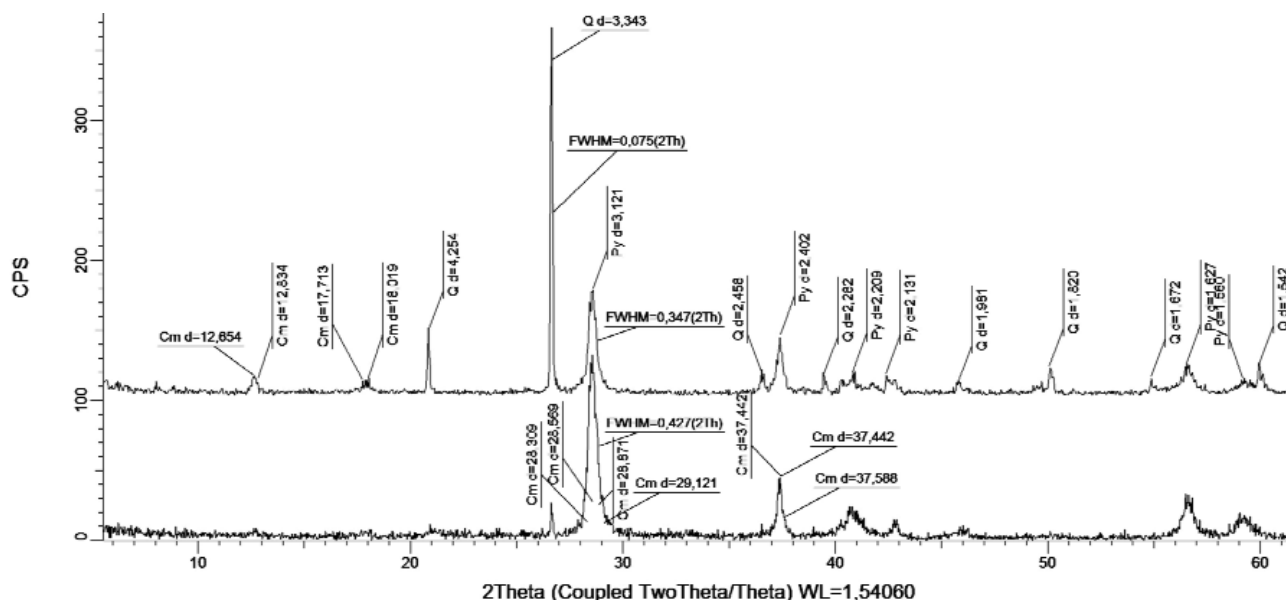
6. ábra. Piroluzit (pl) egy irányban kitűnő hasadást mutató prizmás kristályainak összenövése finom szálás kriptomelánon (cm). Fénymikroszkópos felvétel (a) és visszazórt elektronkép (b)

Figure 6. Overgrowth of prismatic pyroluzite (pl) crystals showing excellent cleavage in one direction, on fine fibrous cryptomelane (cm). Light microscope (a) and backscattered electron image (b)

Döntően az üregek, üregrendszerek szabad felszínén jelenik meg. Jelenléte XRD vizsgálattal megerősített; ezekben a mintákban mindig kriptomelán kíséri, és ritkán mutat annál nagyobb kristallitméretet. Ez a diffrakciós csúcsok szélességéből vehető észre, például a nagyobb kristallitméretű kvarccal szemben, amelynek élesebbek a csúcsai (7. ábra). Az optikai mikroszkópos vizsgálatokkal ellentétben a porpreparátum döntő részét nem a nagy fenn-nőtt kristályok tették ki, hanem a durva szemcsés halmazok, amelyeket

típuslelőhelyén részben ehhez hasonlóan szoros együttesben kriptomelán, hollandit és piroluzit kíséri (FLEISCHER et al. 1962). Könnyen átalakulhat irreverzibilisen piroluzittá. Az ahtenszkít Ahtenszki vasérctelepében, típuslelőhelyén a „pszilomelán” egyik alkotója, más mangán-oxidokkal együtt figyelték meg (CHUKHROV et al. 1989).

Említést kell tennünk arról, hogy egy XRD felvételen – ramsdellit, ahtenszkít és kevés dolomit társaságában – a manganozit [$Mn^{2+}O$, köbös] négy legnagyobb reflexiója is



7. ábra: A piroluzitos anyag XRD felvételei; változó mennyiségben kvarc és kriptomelán kíséri

A szemléltetés kedvéért a kvarc és piroluzit kristallitméretére jellemző csúcskiszélesedést (FWHM, full width at half maximum) is feltüntetjük (2 θ szög fokban, műszerhozzájárulás levonva). Jelölések: Cm = kriptomelán, Py = piroluzit, Q = kvarc

Figure 7. X-ray diffractograms of the material containing pyrolusite, accompanied by quartz and cryptomelane in variable quantity

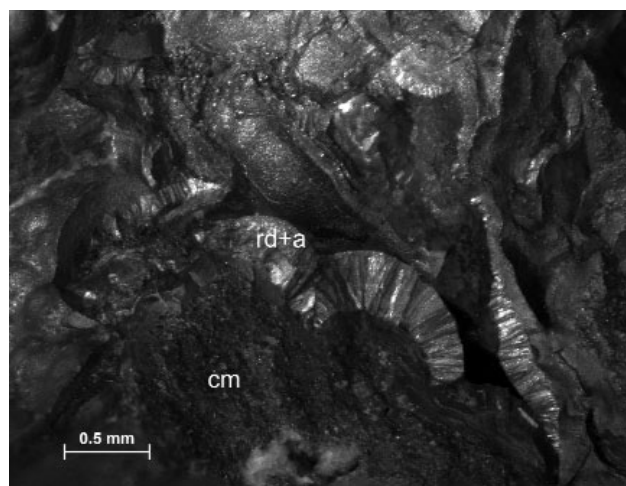
For the sake of demonstration, the characteristic peak broadenings (FWHM, full width at half maximum) for the size of both the quartz and pyrolusite crystallites are shown (2 θ angle in degrees, instrumental contribution corrected). Abbreviations: Cm = cryptomelane, Py = pyrolusite, Q = quartz

nem lehetett mikroszkópiával azonosítani. Így megállapítható, hogy a saját alakú (fiatalabb kiválású) kristályok mellett a piroluzit része a tömeges megjelenésű mátrixnak is.

Ramsdellit [$Mn^{4+}O_2$, rombos] és ahtenszkít [$Mn^{4+}O_2$, hexagonális]

A piroluzit két polimorfját néhány példányban sikerült XRD vizsgálattal kimutatni (5. ábra). E felvételek alapján ezek kevésbé kristályos, magas amorphányad-tartalmú minták, a kiszélesedő csúcsok pedig gyakran átfedésben vannak, nehezítve a fajok azonosítását. Az ahtenszkít jelenlétét főként $d_{(120)}=1,640$ Å-nél (a #30-0820 PDF kártya alapján) megjelenő csúccsal valószínűsítjük, mivel más potenciálisan megfelelő ásványt nem sikerült erre a csúcsra találni. A ramsdellitnek (#43-1455 PDF kártya) itt nem jelenik meg csúcsa, csak $d_{(212)}=1,656$ Å-nél és $d_{(402)}=1,617$ Å-nél. Az anyagból EDX-elemzéssel csak Mn volt kimutatható.

Mindkét ásvány feltehetően a kriptomelán átalakulásának terméke. Elsősorban durva rostos érkítőltések komponensei (8. ábra). A durva rostos megjelenésű ramsdellit



8. ábra. Ramsdellit és ahtenszkít (rostos kéreg, rd+a) ránövése kriptomelánra (cm)

Fénymikroszkópos felvétel. Az ásványok ilyen képen nem különböztethetők meg a piroluzittól, az együttes azonosítása XRD alapján történt

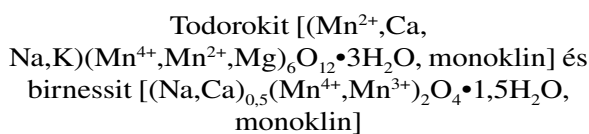
Figure 8. Ramsdellite and ahtenszkite (fibrous crust, rd+a) overgrowth on cryptomelane (cm)

Light microscope image. The minerals can not be distinguished from pyrolusite on such image, the identification of the assemblage was based on XRD

észlelhető volt. Bár a manganozit az esetek döntő részében metamorf eredetű Mn-szilikátos telepek ritka, de jellegzetes ásványa, találtunk említést arról, hogy bakteriális közreműködéssel is képződhetett (ZHANG et al. 2002). Ez a folyamat a mi esetünkben sem zárható ki, de jelenlétét más vizsgálatokkal is meg kell erősíteni.

Litioforit [(Al,Li)Mn⁴⁺O₂(OH)₂, trigonális]

A litioforit a talaj és a karsztbauxitok elterjedt mangánásványa (BÁRDOSY 1977). Eddig csak a bükkszentkereszti és vasérc-lápai mintákban sikerült azonosítani XRD-vel (5. ábra) és EDX-elemzéssel (Al-Mn kimutatása). Általában todorokittal együtt, valószínűleg elegyedve jelenik meg, a diffrakciós csúcsok maximumának helye Al-hiányos szerkezetre utal. Megjelenése makroszkóposan teljesen hasonló a kriptomelánhoz, finomszemcsés, vaskos cementanyag.



A mangán elsődleges forrásának tekintett, a Lök völgyi Formációba sorolható agyagpala és törmelékes eredetű kőzetek repedéseiben gyakran észlelhetők sötétbarna, vagy fekete, földes megjelenésű mangán-oxidok. Ezek XRD vizsgálata a todorokit és birnessit jelenlétét igazolta (5. ábra). Kimutathatók voltak ezek az ásványok a kriptomelán és a litioforit mellett a vasérc-lápai mintából. Todorokitot tartalmazhatnak azok a Bükkszentkereszt környéki tűzkőbreccsák is, amelyekből a kriptomelán hiányzik.

Vas-oxidok

Goethit [α -Fe³⁺O(OH), rombos]

A cementanyag uralkodó vas-oxid-hidroxidja. Változatos megjelenésű, rozsdabarna, sárgásbarna halmazai tömeges-vaskos, finomrostos, földes, porszerű, és nem ritkán filmszerű bevonatokként figyelhetők meg. Az üregekben lévő szabad felszíne sokszor gömbös-vesés vagy cseppköves. Az XRD felvételek alapján minden megjelenésében jó kristályos állapotú. Más vas-oxi-hidroxidot nem tudunk kimutatni mellette.

Hematit [α -Fe³⁺O₃, trigonális]

Viszonylag ritka és kis mennyiségben ismert vas-oxid a lelőhelyen, minden bizonnyal goethitből képződött vízvesztéssel. Vékony, vörösesbarna bevonatok vagy földes halmazok formájában jelenik meg. XRD felvétellel bizonyítottuk jelenlétét.

A vasérc keletkezése és szerkezete

Hozzáférhető feltárások és dokumentáció hiányában a telep szerkezetéről nincs információnk, így csak a vizsgált anyagból és analóg telepekből tudunk hozzávetőleges képet alkotni lehetséges kialakulásáról. Az ásványos összetétel

egyértelműen a szupergén, oxidatív környezetben képződött telepekre jellemző (ROY 1968, NICHOLSON 1992). Valószínű azonban, hogy a vizsgált kőzetanyag nem reprezentálja a teljes érctest összetételét, és a leírtakon túl esetleg másféle ásványok is előfordultak a kitermelt anyagban.

Európában többféle előfordulnak töbrökben kialakult, szupergén, döntően oxidos összetételű Fe-Mn-ércek. DILL (2010) SCHNEIDERHÖHN nyomán „Hunsrück-típus” néven említi a Németországban, a Rajna mentén ismert, karsztosodott dolomiton kifejlődött töbrök- és üregkitöltő ércet, mely döntően goethitből, röntgenamorf Mn-oxidból, manganitból, piroluzitból és agyagásványokból áll. Az oxidok a vincepálihoz hasonlóan törmelékszemcséket képeznek be (BOTTKÉ 1969). Itt az eocén–alsó-oligocén, akár több 100 m vastag, agyagos, homokos, kavicsos töbrökkitöltésekben néhány méter horizontális kiterjedésű, néhány dm vastag lencsét alkotott a bányászott nyersanyag, de olykor a kitöltés megcsúsúzása, vetői szabálytalan formákat eredményeztek. A mélyülő töbrökbe a környező agyag- és aleuritpalák málladéka mosódott, illetve csuszamlott be. Az ezekben kialakuló, változó mélységbeli talajvízszintek fölött váltak ki a vaskéreg, vaskalap-jellegű képződmények. Hasonló szerkezet és összetétel tapasztalható folyóvízi konglomerátumok és breccsák pórusterében kialakult vasas kéreg esetében is (DILL 1985).

Valószínűleg ennek megfelelően képzelhető el a vincepáli vasércképződés is, ahol a jura rétegsor (Lök völgyi és Bányahegyi Radiolarit F.) mállása szolgáltatta az alapanyagot a töbrökkitöltéshez, valamint a karsztos környezetbe érkezte megváltozó kémhatású víz kicsapódó vas- és mangántartalmához, ami a kloritok mállása során szabadulhatott fel. A vasnál kisebb koncentrációban jelen lévő és magasabb Eh és pH-értékekig oldatban maradó mangán elkülönült kiválásához hozzájárulhatott a víz bepárlódása és baktériumok élettevékenysége is (KRAUSKOPF 1957). A vincepáli vas-mangán-oxidos cementanyag kémiai elemzése (I. táblázat) a következő elemek relatív dúsulására hívta fel a figyelmet: Ba, Co, Zn, Cu, As és U. Ezek kivétel nélkül olyan elemek, amelyek előszeretettel csapdázódnak a talajban és folyóvízi üledékekben előforduló, nagy szorpciós kapacitású Mn-ásványokban (CHAO & THEOBALD 1976, MEANS et al. 1978).

Egy hasonló, lepusztult felhalmozódás lehet a forrása a Bükkszentkereszt környéki málladékokból előkerült hőmpölyöknek (GAÁL 1946), amelyek a vasbányai anyaghoz teljesen hasonló szövetű, mangán- és vasásvány-cementációjú tűzkőbreccsák. A recens málladékokhoz közelebb álló ásványos összetételük azonban megkülönbözteti ezeket, ami feltehetően a két telepben felgyülemlett anyagok (vagyis a málladékokat szolgáltató területek) eredeti összetételi eltéréseiből, illetve a kiválási körülmények különbségéből ered. A Bükkszentkereszt környéki további ismert vas- és mangánásvány-dúsulások (a Lőrinc-hegyi hematit és a Hősök-forrása alatti mangán-oxidos apatit, 3. ábra) ellenben egykori vulkanitokhoz kapcsolódnak, és mind ásványos összetételükben, mind képződésükben eltérőek lehetnek.

Konklúzió

A vincepáli vasérc kőzetanalízis vas-mangán-oxi-hidroxidos cementációjú tűzkőbreccsa alárendelt agyagásvány-tartalommal. Az elsődlegesen kivált ásványok: goethit és kriptomelán, amelyek másodlagosan részben hematitá, illetve piroluzitá és ramsdellitá alakultak. A rostos és jól kristályosnak tűnő szövetek, aggregátumok ellenére majd minden esetben nanokristályos anyaggal van dolgunk, amelyben az egyes Mn-oxidok elegyedve, keverékeket alkotva jelennek meg. Az XRD vizsgálatok alapján jól elkülönül a mállási kérgék, repedéskitöltések és a Bükk-szentkereszt környéki tűzkőbreccsa-töredékek uralkodóan litioforit- és todorokit-tartalmú anyaga, valamint a vasérc-fejtésből származó tűzkőbreccsa kriptomelán-domináns típusa.

A kiválás és az átalakulás oxidatív, változó vízborítású, szárazföldi környezetben zajlott a karsztos üledékcspadában, a kicsapódó anyag valószínűleg a törmelékes elegyrészeket is szolgáltató mezozoos kőzetegyüttes mállásából származott. A Vasbányán kívül, Bükk-szentkereszt környé-

kén törmelékben megtalálható Mn-oxidos anyag feltehetően egy hasonló, lepusztult telep málladéka; eszerint a vincepáli vas-mangánérctelep nem egyedi jelenség volt, és további függőtöbrökben szintén előfordulhattak (vagy még eltemetett állapotban elő is fordulhatnak) ilyen jellegű kitöltések.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozunk TAVAS László (Miskolc) és KÁTAI Imre (Répáshuta) ásványgyűjtőknek, akik vizsgálati anyaggal láttak el bennünket. A kémiai elemzést a Rotaqua Kft. végeztette el, amit szintén köszönünk. A jelen dolgozatban leírt munka a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0005 jelű projekt részeként, a Miskolci Egyetem stratégiai kutatási területén működő Fenntartható Természeti Erőforrás Gazdálkodási Kiválósági Központ tevékenységének részeként az Új Széchenyi Terv keretében az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Irodalom — References

- BÁRDOSSY GY. 1977: *Karsztbauxitok*. — Akadémiai Kiadó, Budapest, 246–247.
- BÁRDOSSY, GY., FUCHS, Y. & GŁAZEK, J. 1989: Iron ore deposits in paleokarst. — In: BOSÁK, P.; FORD, D. C., GŁAZEK, J. & HORÁČEK, I.: *Paleokarst. A systematic and regional review. Developments in Earth Surface Processes* **1**. — Elsevier, Amsterdam, 419–429.
- BOTTKE, H. 1969: Die Eisenmanganerze der Grube Dr. Geier bei Bingen/Rhein als Verwitterungsbildungen des Mangans vom Typ Lindener Mark. — *Mineralium Deposita* **4/4**, 355–367.
- CHAO, T. T. & THEOBALD, P. K. JR. 1976: The significance of secondary iron and manganese oxides in geochemical exploration. — *Economic Geology* **71/8**, 1560–1569.
- CHUKHROV, F. V., GORSHKOV, A. I., SIVTSOV, A. V., BEREZOVSKAYA, V. V., DIKOV, Y. P., DUBININA, G. A. & VARINOV, N. N. 1989: Ahtenszkit — piródnij analóg ϵ -MnO₂ [Ahtenszkit — az ϵ -MnO₂ természetes analógja]. — *Izvesztyiya Akademiya Nauk SzSzsZr, Szerija Geologicseskaja* **9**, 75–80.
- DILL, H. 1985: Terrestrial ferromanganese ore concentrations from Mid-European Basement Blocks and their implication concerning the environment of formation during Late Cenozoic N Bavaria / F.R. Germany). — *Sedimentary Geology* **45/1–2**, 77–96.
- DILL, H. 2010: The „chessboard” classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and geology from aluminium to zirconium. — *Earth-Science Reviews* **100**, 1–420.
- FLEISCHER, M., RICHMOND, W. E. & EVANS, H. T. JR. 1962: Studies of the manganese oxides. V. Ramsdellite, MnO₂, an orthorhombic dimorph of pyrolusite. — *American Mineralogist* **47**, 47–58.
- GAÁL I. 1946: Mangán-nyomok a Bükk-hegységben. — *Természettudomány: a Magyar Természettudományi Társulat közlönye* **1/9–10**, 146–149.
- HAUER, K. 1863: Die wichtigeren Eisenerz-Vorkommen in der österreichischen Monarchie und ihr Metallgehalt. — *Wilhelm Braumüller, Bécs*, 148–149.
- KERTÉSZ B. 2001: Paleokarst jelenségek és esetleges gazdasági jelentőségük a DK-Bükk mezozoos képződményeiben. — *Diplomamunka*, Miskolci Egyetem Földtan-Teleptani Tanszék, 76 p.
- KRAUSKOPF, K. B. 1957: Separation of manganese from iron in sedimentary processes. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **12/1–2**, 61–84.
- LESS GY., GULÁCSI Z., KOVÁCS S., PELIKÁN P., PENTELÉNYI L., REZESSY A. & SÁSDI L. 2002: *A Bükk hegység földtani térképe, 1:50 000*. — MÁFI, Budapest.
- LESS GY., KOVÁCS S., PELIKÁN P., PENTELÉNYI L. & SÁSDI L. 2005: *A Bükk hegység földtana. Magyarázó a Bükk hegység földtani térképéhez (1:50 000)*. — MÁFI, Budapest, 79–81; 109–110.
- MEANS, J. L., CRERAR, D. A., BORCSIK, M. P. & DUGUID, J. O. 1978: Adsorption of Co and selected actinides by Mn and Fe oxides in soils and sediments. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **42/12**, 1763–1773.
- NICHOLSON, K. 1992: Contrasting mineralogical-geochemical signatures of manganese oxides; guides to metallogenesis. — *Economic Geology* **87/5**, 1253–1264.
- PAPP K. 1916: *A Magyar Birodalom vasérc- és kőszénkészlete*. — Magyar Királyi Földtani Intézet, Budapest, 245 p.
- ROY, S. 1968: Mineralogy of the different genetic types of manganese deposits. — *Economic Geology* **63/7**, 760–786.

SCHRÉTER Z. 1916: A borsod-hevesi Bükkhegység keleti része (Jelentés az 1915. évi földtani fölvételről). — *A Magyar Királyi Földtani Intézet Évi Jelentése 1915-ről*, 348–363.

[Sz. n.] 1910: *A diósgyőri magy. kir. vas- és aczélgyár története, 1765–1910.* — Szelenyi és társa könyvnyomdája, Miskolc. URL: <http://mek.oszk.hu/01200/01202/html/index.htm> (2013. február 1.)

ZHANG, F. S., LIN, C. Y., BIAN, L. Z., GLASBY, G. P. & ZHAMOIDA, K. A. 2002: Possible evidence for the biogenic formation of spheroidal ferromanganese concretions from the eastern Gulf of Finland, the Baltic Sea. — *Baltica* **15**, 23–29.

Kézirat beérkezett: 2013. 10. 02.