

KRITIKUS ÁSVÁNYOK ÉS ELEMEEK A SZENDRŐI FILLIT FORMÁCIÓBAN (SZENDRŐI-HEGYSÉG, ÉK-MAGYARORSZÁG)

Leskóné Majoros Livia

PhD hallgató, Miskolci Egyetem, Ásványtani-Földtani Intézet
3515 Miskolc, Miskolc-Egyetemváros, e-mail: asklivia@uni-miskolc.hu

Leskó Máté Zsigmond

tudományos segédmunkatárs, Miskolci Egyetem, Ásványtani-Földtani Intézet
3515 Miskolc, Miskolc-Egyetemváros, e-mail: askmate@uni-miskolc.hu

Szakáll Sándor

egyetemi tanár, Miskolci Egyetem, Ásványtani-Földtani Intézet
3515 Miskolc, Miskolc-Egyetemváros, e-mail: askszs@uni-miskolc.hu

Kristály Ferenc

tudományos főmunkatárs, Miskolci Egyetem, Ásványtani-Földtani Intézet
3515 Miskolc, Miskolc-Egyetemváros, e-mail: askkf@uni-miskolc.hu

Absztrakt

Tanulmányunk célja a Szendrői-hegységben található Meszes település melletti Vasbánya-hegy felszíni feltárásaiból (Szendrői Fillit Formáció) gyűjtött fekete fillitek vizsgálata optikai és elektronmikroszkópiával, illetve röntgen-pordiffrakcióval a kőzetekben található grafitra és kritikus elemekre fókuszálva. Vizsgálataink alapján a grafit pikkelyes formában, 50-150 μm -es nagyságban volt észlelhető. A kritikus elemeket tekintve, a minták tartalmaztak titánt (főként TiO_2 -ként, ritkán ilmenitként, valamint fengitbe beépülve), nióbiumot (TiO_2 -ba beépülve), stronciumot (fluorapatitban és monacitban), valamint ritkaföldfémeket (xenotimban, monacitban és goethitben).

Kulcsszavak: kritikus elemek, kritikus nyersanyagok, grafit, ritkaföldfémek

Abstract

In our study, black phyllites collected from outcrops of Vasbánya-hill (near Meszes village, Szendrő Mts, Szendrő Phyllite Formation) are examined with optical and electron microscopy and with X-ray powder diffraction focusing on the graphite and critical element content of the rocks. Based on our results, graphite was detected as 50-150 μm sized flakes. Regarding the critical elements, the samples contained titanium (mainly as TiO_2 , rarely as ilmenite, and built into phengite), niobium (built into TiO_2), strontium (in fluorapatite and monazite), and rare earth elements (in xenotime, monazite and goethite).

Keywords: critical elements, critical raw materials, graphite, rare earth elements

1. Bevezetés

Az Európai Bizottság 2020-ban adta ki legfrissebb jelentését az Európai Unió kritikus nyersanyag listájáról [1], amelyen jelenleg már 30 nyersanyag szerepel (1. táblázat). A listán szereplő természetes grafit mellett, a szerves anyaghoz való geokémiai affinitásuknak köszönhetően, számos elem dúsulása

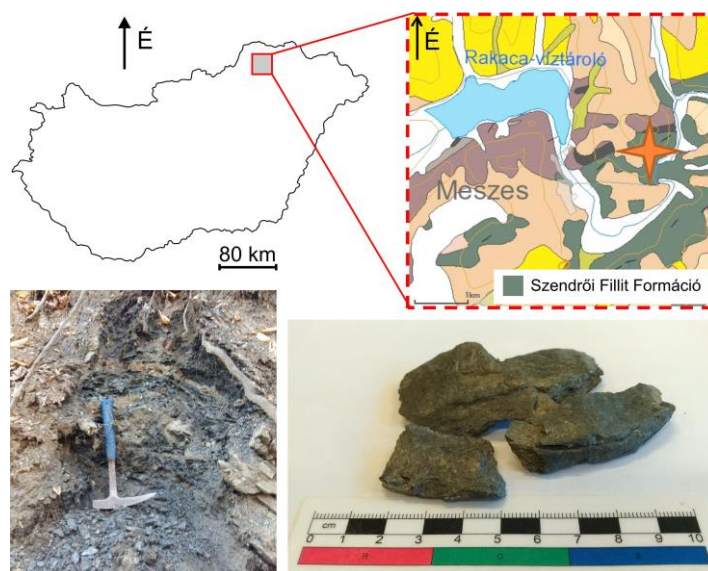
ismert [2; 3], ráadásul ezen elemek közül néhány szintén szerepel a 2020-as kritikus nyersanyagok listáján.

Tanulmányunk fókuszában ezen kritikus nyersanyagok és elemek állnak, vagyis a grafit és a grafitosodáshoz potenciálisan kötődő elemek: a vanádium, titán, stroncium, nióbbium, valamint a könnyű és a nehéz ritkaföldfémek (röviden RFF-ek).

1. táblázat. Az Európai Unió 2020-as kritikus nyersanyag listája [1]. Kiemelve a jelen tanulmányban érintett kritikus elemek

Kritikus nyersanyag lista (2020)				
Antimon	Kobalt	Nehéz RFF-ek	Természetes gumi	Fém-szilícium
Barit	Kokszolható szén	Indium	Nióbbium	Tantál
Bauxit	Fluorit	Lítium	Platinafémek	Titán
Berillium	Gallium	Könnyű RFF-ek	Foszfátos kőzetek	Vanádium
Bizmut	Germánium	Magnézium	Foszfor	Volfrám
Borátok	Hafnium	Természetes grafit	Szkandium	Stroncium

A terepbejárás és mintagyűjtés a Szendrői-hegységben található, Meszes település mellett lévő Vasbánya-hegy felszíni feltárásaiból történt (1. ábra) (Szendrői Fillit Formáció: karbon korú, fokozatosan mélyülő medencebeli kifejlődési fácies jellemzi [4; 5]). Az onnan származó fekete filliteket vizsgáltuk meg polarizációs ércmikroszkópos, pásztázó elektronmikroszkópos (SEM-EDS) és röntgen-pordiffrakciós (XRD) vizsgálati módszerekkel.



1. ábra. A vizsgált terület sematikus földtani térképe [6], csillaggal jelölve a feltárások helyét (fent). Lent balra – az egyik feltárásról kép, lent jobbra – kép a begyűjtött mintákról

2. Vizsgálati módszerek

A terepbejárás során gyűjtött mintákból a mikroszkópos vizsgálatokhoz polírozott felületű csiszolatok készültek. Az optikai mikroszkópia Zeiss AxioCam MRc5 kamerával ellátott Zeiss Imager.A2m AXIO polarizációs ércmikroszkópon történt. A pásztázó elektronmikroszkópos (SEM-EDS) vizsgálatokat pedig egyrészt JEOL JXA-8600 Superprobe elektronmikroszkópon (20 kV gyorsító feszültség, 20 nA mintaáram, 60 s időtartamú EDS mérések), másrészt ThermoFisher Helios G4 PFIB CXe műszeren (20 kV gyorsító feszültség, 3.2 nA mintaáram, 50 s időtartamú EDS mérések) végeztük el.

A mintákból készített porpreparátumokon röntgen-pordiffrakciós (XRD) vizsgálatok történtek (Bruker D8 Advance műszer, Cu K-alfa sugárzás, 40 kV, 40 mA, Göbel-tükörrel előállított párhuzamos nyaláb geometria, Vantec-1 helyzetérzékelő detektor, 1° ablaknyílás, 0.007°2 θ /24sec). A kiértékelés DiffracPlus EVA szoftverben, Search/Match algoritmussal, az ICDD PDF2 2005 adatbázisa alapján történt.

3. Eredmények

3.1. Mikroszkópia

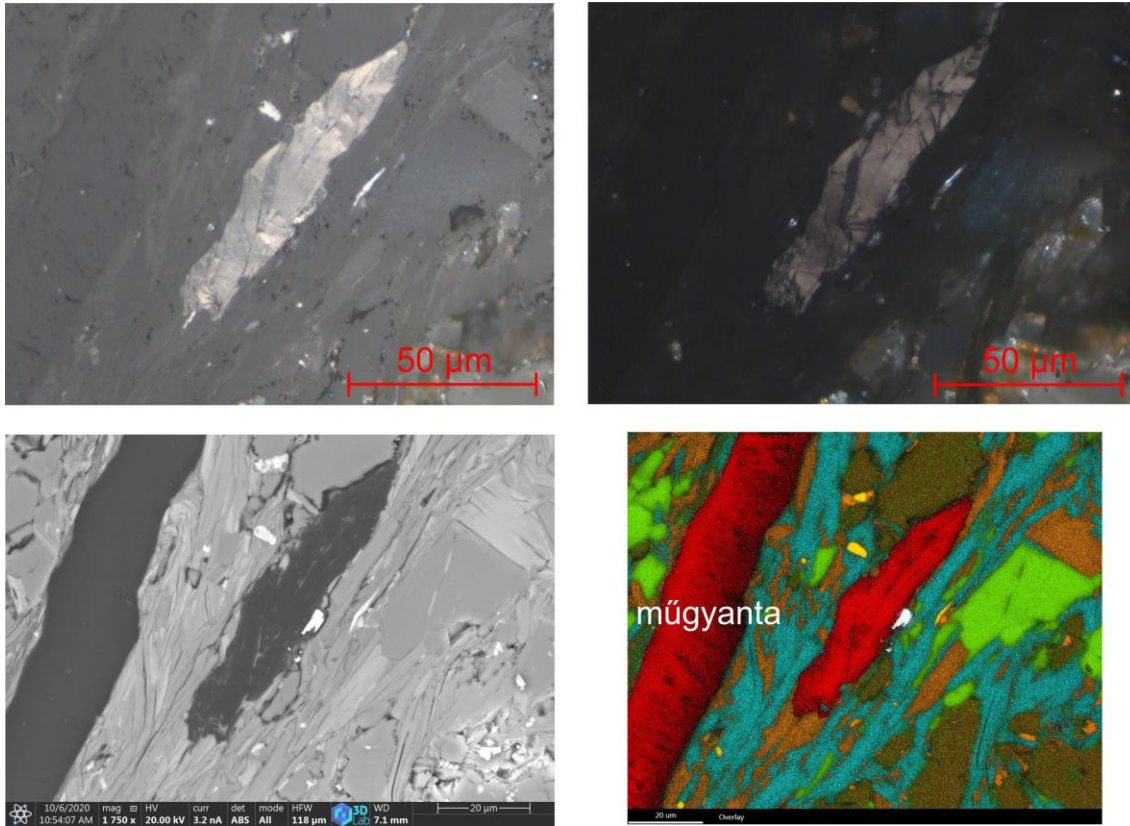
Az optikai és pásztázó elektronmikroszkópos megfigyelések alapján megállapítható, hogy a minták szövete erősen irányított, foliált, amelyben nyírási zónára jellemző deformációs elemek voltak megfigyelhetők, például krenulációs palásság, mikroredőzöttség, kalcit kristályok deformációs ikresedése, nyomásárnyék rutil szemcsék körül, valamint grafit kristályok unduláló kioltása.

A meszesi minták mátrixát 20-50 μm -es nagyságú kvarc szemcsék és filloszilikát lemezek (klorit, muszkovit, fengit) alkották. A kvarc gyakran unduláló kioltással jelent meg, a fengitben pedig gyakran kevés Ti-tartalom is jelentkezett az EDS mérések során. A klorit pikkelyekben az EDS mérések alapján nagyobb a Fe-tartalom, mint a Mg, így a vasgazdag klinoklor típusba sorolható.

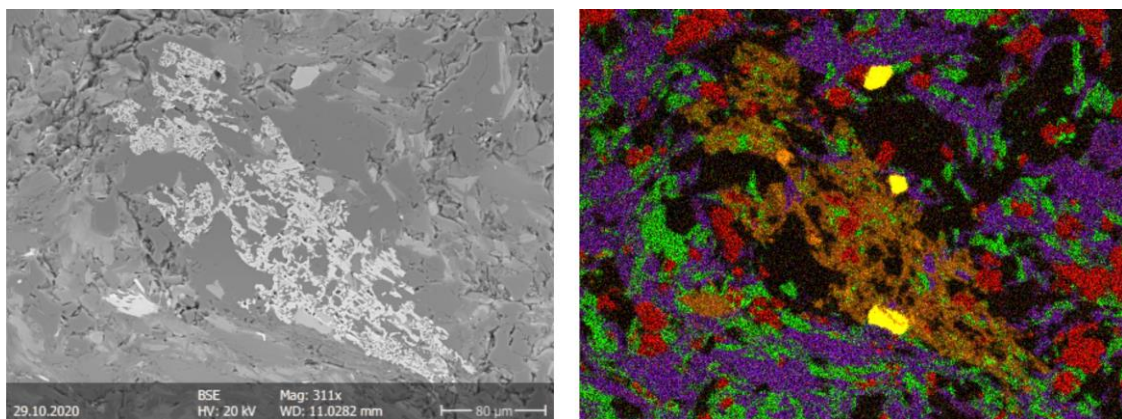
A minták számos járulékos ásványt tartalmaztak. Észleléseink alapján a grafit 50-150 μm -es pikkelyes formában, irányítottan helyezkedett el a minták szövetében (2. ábra). Az optikai megfigyelések során tökéletes anizotrópiával, erős bireflexióval, pleokroizmussal és unduláló kioltással volt megfigyelhető. Az EDS mérések nem mutattak kéntartalmat a grafitokban.

Ti-tartalmú ásványként főként TiO₂-ok voltak észlelhetők a mintákban (rutil és anatóz is azonosítható volt az optikai vizsgálatok során). A TiO₂-ok 10-20 μm -es nagyságú tűk formájában jelentek meg, amelyek gyakran 200-400 μm -es fészkekbe, halmazokba rendeződtek (3. ábra). Ritkán kevés Nb-tartalmat is lehetett mérni bennük. A TiO₂-ok mellett elvétve ilmenit is azonosítható volt a mintákban ~10 μm -es nagyságban.

RFF-eket tartalmazó ásványként egyrészt azonosítható volt a mintákban xenotim, amely a nehéz RFF-eket, másrészt monacit-(Ce), amely pedig a könnyű RFF-eket tartalmazta (2. táblázat). A xenotim ~20 μm -es nagyságú szemcsékként fordult elő, néha összenőve a monacittal (4. ábra). A monacit legtöbbször fluorapatit, klorit, illetve TiO₂ mellett volt észlelhető, gyakran több száz μm -es nagyságú halmazokat alkotva, azonban fluorapatit szegélyi részén is megfigyelhető volt < 10 μm -es nagyságban. Ezekon kívül még azonosítható volt a mintákban könnyű RFF-eket megkötő goethit is (4. ábra).



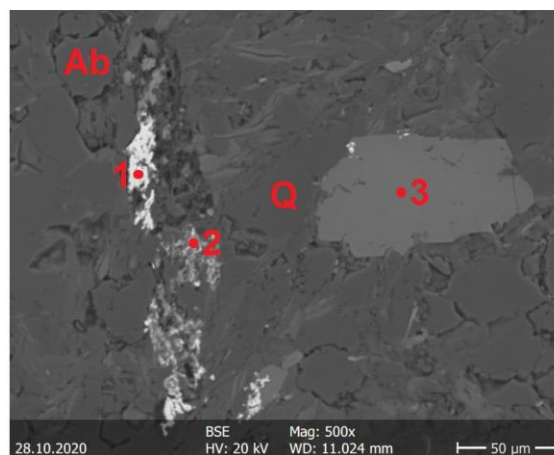
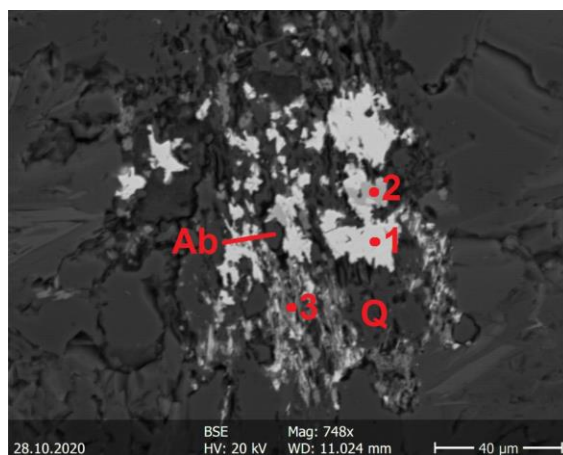
2. ábra. Grafít pikkely az irányított szövetben. Balra fent – optikai kép, 1N; jobbra fent – optikai kép, xN; balra lent – visszaszórt elektronkép; jobbra lent – elemtérkép (C: piros; Ti: sárga; P: fehér; Fe: narancs; K: kék; Si: zöld; Na: barna)



3. ábra. TiO_2 halmoz fluorapatit szemcsékkel kvarc és csillám mátrixban. Balra – visszaszórt elektronkép, jobbra – fázistérkép (kvarc: fekete; apatit: sárga; kalcit: narancs; rutil: barna; fengit: lila; klorit: zöld; albit: piros)

2. táblázat. Monacitok kémiai összetétele (nem standardizált EDS mérés, elemi tömegszázalék.) Az Al, Si, Ca és Fe a környezetéből származik

O	28,29	28,04	28,09	27,50	31,53	29,64	31,69
F	1,05	1,13	0,88	0,61	2,33	1,52	1,70
Al	-	0,25	-	-	-	-	0,50
Si	0,33	0,58	-	-	0,60	-	3,22
P	14,22	13,56	14,16	13,49	17,50	15,84	14,95
Ca	0,20	0,30	0,51	0,51	0,37	0,34	0,22
Fe	-	-	-	0,64	-	0,65	0,69
Sr	-	-	0,89	0,92	-	0,90	1
La	14,23	13,03	14,50	12,29	12,70	13,62	10,83
Ce	27,91	28,62	28,93	29,25	24,05	26,64	24,73
Nd	9,84	10,81	9,33	10,15	6,95	8,55	8,35
Sm	2,36	2,74	2,17	2,24	2,89	1,74	1,15
Gd	0,64	0,13	0,53	0,38	1,08	0,57	-
Th	0,93	0,82	-	2,02	-	-	0,98



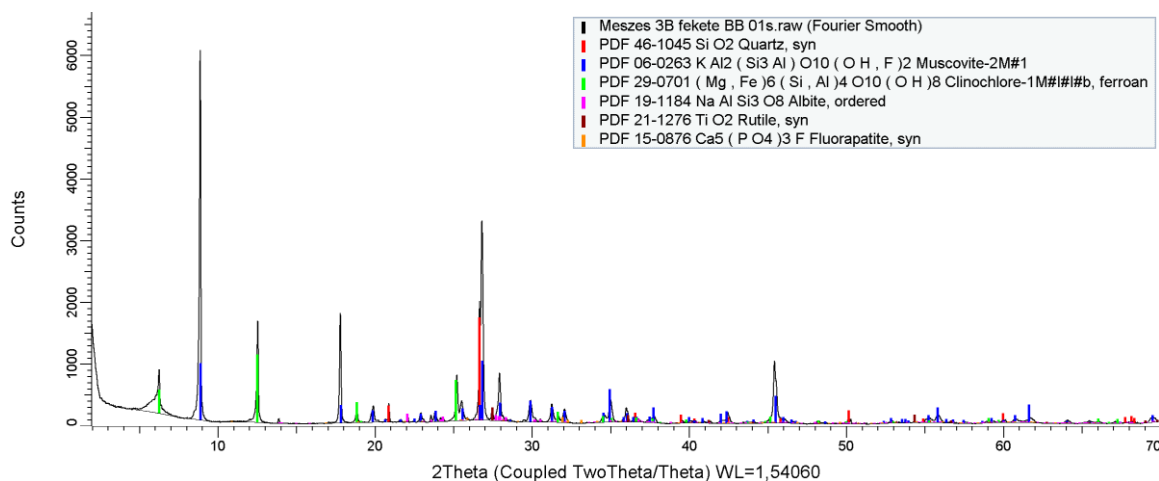
4. ábra. RFF-eket tartalmazó halmazok (fehér) visszaszórt elektronképe albit (Ab) és kvarc (Q) szemcsék között. Balra – monacit (1. mérési pont), xenotim (2. mérési pont) és RFF-eket megkötő goethit (3. mérési pont). Jobbra – monacit (1. mérési pont), RFF-eket megkötő goethit (2. mérési pont) és fluorapatit (3. mérési pont)

A cirkon, mint Zr-ot hordozó ásvány, szintén gyakran megjelent a mintákban, főként 10-30 µm-es méretű idiomorf és hipidiomorf szemcsékként. A szilikátok közül megfigyelhető volt még albit, amely a repedésekhez és érhálózatokhoz kötődve bontott szemcsés sávokat alkotott, valamint illit és kaolinit

is. A járulékos ásványok közül észlelhető volt még kalcit, egyrészt poliszintetikusán ikresedett szemcsékként, másrészt érkítőlként, harmadrészt pedig fenn-nőtt kristályokként az üregek falán.

3.2. Röntgen-pordiffrakció

A röntgen-pordiffrakciós eredmények alapján a mintákban uralkodó mennyiségű volt a kvarc és a muszkovit, mellette a klinoklór, szmektit, albit, rutil, fluorapatit és kalcit reflexiói jelentek meg. A grafitot nem lehetett egyértelműen beazonosítani a diffraktogramokon kis mennyisége, nanokristályos természete és kitüntetett orientációja miatt, ráadásul a 26° - 27° (2θ) érték közötti csúcsa ($hkl = 002$) majdnem átfedésben volt a kvarc ($hkl = 101$) és ($hkl = 110$) csúcsaival, így aszimmetrikus csúcsot eredményezett a mérésekben. Az 5. ábra egy reprezentatív minta kiértékelt diffraktogramját mutatja (*M-3B fekete* azonosítójú minta).



5. ábra. Az *M-3B fekete* azonosítójú reprezentatív minta diffraktogramja

4. Grafitképződés értelmezése

A grafitképződés egy progresszív metamorf folyamat [7]. Fizikai feltételeit számos szerző különböző módon becsülte meg: [8] például a grafitképződés kezdetét legalább 300°C -ra tette, valamint szerinte 450°C alatt nem jelenhet meg teljesen rendezett szerkezetű grafit (a nyomás értéke 2-6 kbar közötti). [7] regionális metamorfózis esetén 300 - 500°C és 3 kbar feletti nyomást, kontakt metamorfózisnál 1000°C hőmérsékletet és 1 kbar nyomást adott meg. [9] szerint a grafitosodás a zöldpala fácies klorit zónájában kezdődik és az amfibolit fácies kezdetéig tart 380 - 450°C közötti hőmérsékleten és 2-3 kbar közötti nyomáson. [10] vizsgálatai alapján a rendezetlen szerkezetű grafit zöldpala fáciesben, a rendezett szerkezetű grafit amfibolit fáciesben, míg a makroszkópos kristálméretű grafit (angolul *macroplate crystallographic graphite*) a granulit fáciesben képződik.

Az általunk vizsgált területen végzett korábbi kutatások alapján [11; 12; 13] a Szendrői-hegységet kistökű metamorfózis érte, 300 - 450°C közötti hőmérséklet és 2-3 kbar nyomás, amely a zöldpala metamorf fáciesre jellemző.

Az észlelt ásványegyüttesben az ilmenit mennyisége a rutilhoz képest számottevően alacsony. Bár a zöldpala fáciesben az ilmenit lenne a domináns ásvány a fázisdiagram alapján [14], ezt [15] úgy magyarázza, hogy egy progresszív metamorfózis során, a kezdetben Ti- és Nb-hordozó ilmenit a

metamorfózis előrehaladtával bontódni kezd. Az ilmenit helyére polikristályos rutil növekszik, amely szerkezetébe beépül a Nb. Az ilmenit bontódásából felszabaduló Fe-tartalom (és kis mennyiségben a Ti-tartalom is) pedig a környező rétegszilikátokba épül be, kloritot és (Ti-tartalmú) fengitet eredményezve. Ezt az EDS méréseink is alátámasztották. [15] a rutil képződését ilmenitből ~480°C hőmérsékletre és 6-9 kbar nyomásra teszi (a zöldpala és amfibolit fácies határára).

A mintákban megfigyelhető monacit és fluorapatit kristályok jelenléte a zöldpala fáciesnél szintén egy nagyobb hőmérsékletű és nyomású képződési eseményre utal [16]. A RFF-ek forrása nem tisztázott, de kicsapódásuk szerkezeti elemekhez kötött és fluidumok jelenlétére utal. A szulfidok hiánya pedig a kőzet és a szerves anyagok alacsony kéntartalmára vezethető vissza.

5. Összefoglalás

A meszesi minták optikai és elektronmikroszkópos, illetve röntgen-pordiffrakciós vizsgálati eredményei alapján megállapítható, hogy az Európai Unió kritikus nyersanyag listájáról a mintákban található grafit, titán (ilmenitben, TiO₂-okban, illetve a fengitekbe beépülve), nióbbium (a TiO₂-okba beépülve), stroncium (fluorapatitban a Ca-ot helyettesítve, valamint monacitokban), valamint ritkaföldfémek (xenotimban, monacitban és goethitben).

A mikroszkópos megfigyelések szerint a minták szövete metamorf, a kőzeteket nyírási deformáció érte, és a grafit pikkelyek, illetve a kritikus elemeket tartalmazó ásványok főként ezekben a nyírási deformációs zónákban helyezkednek el. A minták üregeiben megfigyelt fenn-nőtt kalcit kristályok feltehetőleg egy későbbi karbonátképződésnek az eredményei.

A klorit, fengit és albit megjelenése alapján a zöldpala fáciesben keletkezett kőzetről van szó, amely egybevág [4] megállapításaival. A rutil, apatit és monacit a nyírási zónákban növekvő nyomás és hőmérséklet hatására kristályosodtak.

A vizsgált terület földtana [4; 5], valamint észleléseink alapján a grafit szerves anyag eredetű, amely regionális metamorfózishoz kapcsolódóan, ugyancsak a nyírózónákban képződött. Erre a genetikára utal a kísérő fázisokban észlelt Th- és RFF-tartalom is.

A minták további vizsgálatát tervezzük a közeljövőben, hogy árnyaltabb képet kapjunk többek között a genetikáról és a képződési körülményekről. Tervezzük például a minták nyomelem-tartalmának a meghatározását, különösen a kritikus elemekre fókuszálva, valamint a grafit, illetve ezeknek a kritikus elemeket hordozó fázisoknak a mennyiségi kiértékelését Rietveld-illesztéssel. Ezekon túlmenően a grafit kristályossági állapotáról pedig a Raman-spektroszkópia, illetve a termál analitika (szimultán DTA-TG vizsgálat) adhat információt.

6. Köszönetnyilvánítás

„Az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-20-3 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.”

Irodalom

- [1] European Commission: *Study on the EU's list of Critical Raw Materials – Final Report*, (2020). 10.2873/11619
- [2] Holland, H. D.: *Metals in black shales – a reassessment*, *Econ. Geol.*, 74 (1979) pp. 1676-1679. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.74.7.1676>

- [3] Brumsack, H. J., Lew, M.: *Inorganic geochemistry of Atlantic Ocean sediments with special reference to Cretaceous black shales*. In: von Rad, U., Hinz, K., Sarnthein, M., Seibold, E. (szerk.): *Geology of the Northwest African Continental Margin*, Springer-Verlag, New York, N.Y. (1982) pp. 661-685. https://doi.org/10.1007/978-3-642-68409-8_27
- [4] Fülöp, J.: *Magyarország geológiája, Paleozoikum II*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1994.
- [5] Szentpétery, I., Less, Gy. (szerk.): *Az Aggtelek–Rudabányai-hegység földtana. Magyarország tájegységi térképsorozata. Magyarázó az Aggtelek–Rudabányai-hegység 1988-ban megjelent 1:25 000 méretarányú fedetlen földtani térképéhez*, Magyar Állami Földtani Intézet, Budapest, 2006.
- [6] Gyalog, L., Síkhegyi, F. (sorozatszerk.): *Magyarország földtani térképe, M=1:100 000*, A Magyar Állami Földtani Intézet kiadványa, Budapest, 2005. <https://map.mbfisz.gov.hu/fdt100/>
- [7] Grew, E. S.: *Carbonaceous material in some metamorphic rocks of New England and other areas*, *J. Geol.*, 82 (1974) pp. 50-73. <https://doi.org/10.1086/627936>
- [8] Landis, C. A.: *Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks*, *Contributions Mineralogy Petrology*, 30 (1971) pp. 34-45. <https://doi.org/10.1007/BF00373366>
- [9] Diessel, C. F. K., Offler, R.: *Change in physical properties of coalified and graphitized phytoclasts with grade of metamorphism*, *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.*, 1(1975) pp. 11-26.
- [10] Wilde, S. A., Dorsett-Bain, H. L., Lennon, R. G.: *Geological setting and controls on the development of graphite, sillimanite and phosphate mineralization within the Jiamusi Massif: An exotic fragment of Gondwanaland located in north-eastern China?*, *Gondwana Research*, 2(1) (1999) pp. 21-46. [https://doi.org/10.1016/S1342-937X\(05\)70125-8](https://doi.org/10.1016/S1342-937X(05)70125-8)
- [11] Árkai, P., Horváth, Z. A., Tóth, M.: *Transitional very low- and low-grade regional metamorphism of the Paleozoic formations, Uppony Mountains, NE-Hungary: mineral assemblages, illite-crystallinity and – b₀ and vitrinite reflectance data*, *Acta Geologica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 24 (1981) pp. 265-294.
- [12] Árkai, P.: *Very low- and low-grade Alpine regional metamorphism of the Paleozoic and Mesozoic formations of the Bükkium, NE-Hungary*, *Acta Geologica Hungarica*, 26 (1-2) (1983) pp. 83-101.
- [13] Árkai, P., Balogh, K., Dunkl, I.: *Timing of low-temperature metamorphism and cooling of the Paleozoic and Mesozoic formations of the Bükkium, innermost Western Carpathians, Hungary*, *Geologische Rundschau*, 84 (1995) pp. 334-344. <https://doi.org/10.1007/s005310050009>
- [14] Oalman, J. A. G., Barnes, C. G., Hetherington, C. J.: *Geology of the island of Ylvingen, Nordland, Norway: Evidence for pre-Scandian (~475 Ma) exhumation in the Helgeland Nappe Complex*, *Norsk Geologisk Tidsskrift*, 91 (2011) pp. 77-99.
- [15] Luvizotto, G. L., Zack, T., Triebold, S., von Eynatten, H.: *Rutile occurrence and trace element behavior in medium-grade metasedimentary rocks: example from the Erzgebirge, Germany*, *Miner Petrol*, 97 (2009), pp 233–249. <https://doi.org/10.1007/s00710-009-0092-z>
- [16] Finger, F., Krenn, E.: *Three metamorphic monazite generations in a high-pressure rock from the Bohemian Massif and the potentially important role of apatite in stimulating polyphase monazite growth along a PT loop*, *Lithos*, 95 (2007) pp. 103-115. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2006.06.003>