

A bakonyi primer oxidos mangánérccek nyomelem- és ritkaföldfém-geokémiai vizsgálata

BIRÓ Lóránt¹, PÁL-MOLNÁR Elemér^{2,3}

¹MTA CSFK, Földtani és Geokémiai Intézet,

1112 Budapest, Budaörsi út 45., e-mail: birolori@gmail.com

²Szegedi Tudományegyetem, Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszék,
6722 Szeged, Egyetem u. 2.

³MTA-ELTE Vulkanológiai Kutatócsoport, 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/c

Trace and Rare Earth Element geochemistry of the primary manganese ore from Bakony (Hungary)

Abstract

The aim of this work was the ore genetical investigation of the primary oxidized manganese ores in Bakony Mountains (Csárda Hill: Úrkút, Eplény) by the trace and rare earth elements. The main question was that the genetics of the primary oxidized manganese ores and the oxidized manganese ores in Eplény and in Csárda Hill are the same or not from the genetical point of view.

We calculated the enrichment factors of the trace and rare earth elements, the rare earth anomalies, the enrichment of the middle rare earth elements and the fractionation values of the rare earth element groups.

According to the parameters the primary oxidized manganese ores samples are of hydrothermal origin, although the rare earth element concentration of the waad samples is very high which refers hydrogenous origin with strong hydrothermal effect. The primary oxidized manganese ores (Csárda Hill, Eplény) are the same in genetical aspect.

Keywords: Transdanubian Range, Úrkút, Eplény, Csárda Hill, primary oxidized manganese ore, rare earth elements

Összefoglalás

Munkánk során a bakonyi primer oxidos mangánérccek (Úrkút: Csárda-hegy, Eplény) komplex, genetikai szempontú nyomelem és ritkaföldfém vizsgálatát tűztük ki célul. Olyan kérdésekre kerestük a válaszokat, hogy a primer ércek pontosan milyen genetikájúak, valamint, hogy az eplényi és a csárda-hegyi primer oxidos ércek azonos genetikájúnak tekinthetők-e?

Kiszámítottuk az egyes érc típusok nyomelem- és ritkaföldfém- dúsulási tényezőit, az egyes ritkaföldfém anomáliákat, a közepes ritkaföldfémek dúsulását, valamint a ritkaföldfém-csoportok frakcionációs értékeit is.

A paraméterek szerint a primer ércek hidrotermás genetikájúak, azonban a waad minták esetében jóval erősebb a hidrogenetikus eredetre utaló magas ritkaföldfém-koncentráció. Így tehát a primer ércek (Csárda-hegy, Eplény) azonos genetikájúak, míg a waad minták leginkább hidrogenetikusak, melyeknél még erősen mutatkozik a hidrotermás hatás.

Tárgyszavak: Dunántúli-középhegység, Úrkút, Eplény, Csárda-hegy, primer oxidos mangánérc, ritkaföldfémek

Bevezetés

A bakonyi primer oxidos mangánérccek (Úrkúti: Csárda-hegy, Eplény) komplex, genetikai szempontú nyomelem- és ritkaföldfém- vizsgálata egy „hiányzó láncszem”, tudományos szempontú munkák ez idáig nem készültek a témában, holott a mangánércsedés genetikájához is fontos adalékként szolgálhat.

Az ipari kutatások során már korábban is felfigyeltek az ércsedés ritkaföldfém (REE: rare earth elements) tartalmára (BÁLINT 1968, PÁLFFY & KOVÁCS 1970), azonban tudo-

mányos szempontból csak a ritkaföldfémek mennyiségét, valamint a Ce- és az Eu-anomáliákat vizsgálták (GRASSELLY & PANTÓ 1988, KOVÁCS 1970, POLGÁRI et al. 2000). 2011–2013 között a Miskolci Egyetem „CriticEl” projektjének keretében, ipari szempontból vizsgálták újra az Úrkúti Mangánérc Formáció ritkaföldfém tartalmát (HORVÁTH et al. 2014).

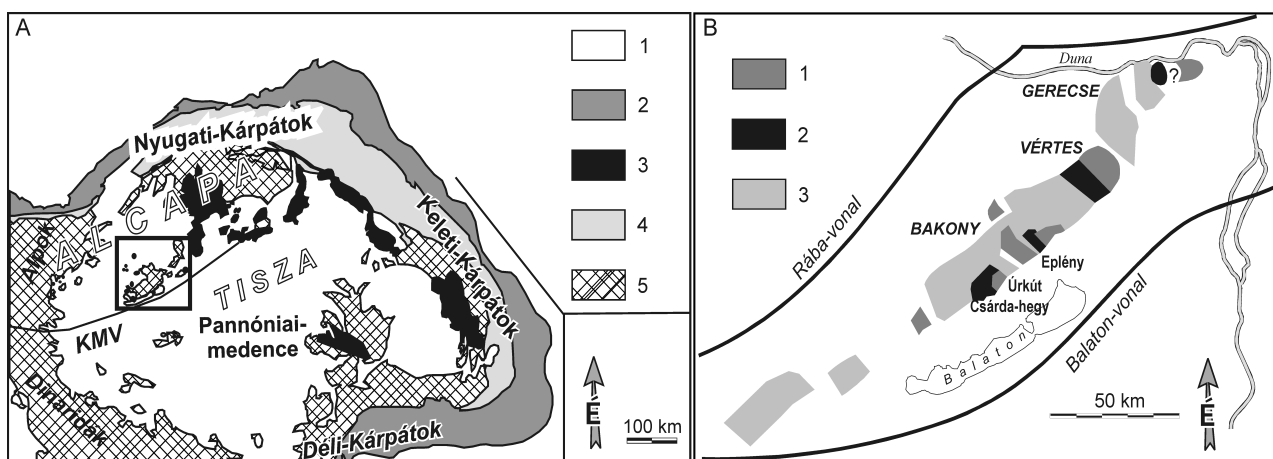
Fontos kérdés annak tisztázása, hogy a primer ércek milyen genetikájúak. Kezdetben a karbonátos mangánércből oxidálódott, majd áthalmazott ércnek gondolták (CSEH NÉMETH 1965), később hidrotermás eredetűnek vélték

(POLGÁRI et al. 2000, 2012b). E kérdés megválaszolása legfőbb célkitűzésünk, de további célunk volt annak eldöntése is, hogy az eplényi és a csárda-hegyi primer oxidos érc azonosnak tekinthető-e?

Jelen munkában nem célunk az egyes érc típusok ásványtani, kőzettani, geokémiai ismertetése, valamint a különböző genetikai modellek bemutatása, hiszen ezek a legújabb publikációkban megtalálhatók (POLGÁRI et al. 2000, 2012a, b; BÍRÓ 2014; BÍRÓ et al. 2009, 2011, 2012).

Földtani háttér

A Dunántúli-középhegység az Alp–Kárpát–Pannon–Dinári térség Alcapa (CSONTOS et al. 1992) nagyszerkezeti egységének része. A Bakony-hegység, amely Felső-Ausztróalpi affinitású, a nagyszerkezeti egységen belül a Dunántúli-középhegységi-egységhez tartozik (HAAS et al. 2000) (1. ábra).



1. ábra. Dunántúli-középhegységi jura mangántelepek elhelyezkedése (A), kora-toarci paleogeográfiai térképvázlat FODOR et al. 1999 nyomán (B)

A) 1 – Kainozoos ivmögötti és ivközi medencék, 2 – Kainozoos előtéri medencék molasz képződményei, 3 – Kainozoos vulkáni képződmények, 4 – Kainozoos flis képződmények, 5 – Prekainozoos belső egységek, B) 1 – Üledékhányos terület, 2 – Feketepala / Mn érc, 3 – Ammonitico rosso s.l.

Figure 1 – Location of the Jurassic manganese ores in the Transdanubian Range (A), early-toarcian palaeogeographical sketch map after FODOR et al. – (1999) (B)

A) 1 – Cenozoic backarc and inter-arc basins, 2 – Cenozoic foredeep molass units, 3 – Cenozoic volcanic units, 4 – Cenozoic flysch units, 5 – PreCenozoic internal units, B) 1 – Areas of non-deposition, 2 – Black shale / Mn ore, 3 – Ammonitico rosso s.l.

A Dunántúli-középhegységi-egység sajátos helyzetű volt a kora-jura idején (úrkúti mangántelep képződése), ugyanis egy kb. 2000 km széles szárazföldi kéregrés, az Adria–Apuliai-mikrokontinens közepén helyezkedett el, a Neotethys és az újonnan nyíló Atlanti–Ligur–Pennini–Magura óceánágak között, így csupán néhány száz km-re volt az óceánoktól (STAMPFLI et al. 2001).

A jura kőzetek mai elterjedését, a folyamatos és hézagos rétegsorok helyzetét a Zalai-medencétől a Gerecséig az 1. ábra mutatja be. ÉK–DNy-i főirányra merőleges szerkezeti vonalak mentén fordulnak elő az üledékmentes (kiemelt) és medencebéli (folyamatos rétegsorú) képződmények, ahogy ezt VÖRÖS & GALÁ CZ (1998) őskörnyezeti rekonstrukciója ábrázolja. A feketepala környezetű Mn-dús előfordulások közvetlenül a szerkezeti vonalak mentén, azok DNy-i oldalán találhatók.

A K–DK-i oldalon három jellegzetes blokk (Csárda-hegy, Kakastaraj, Hajag) ismerhető fel, amelyek mindegyikéhez hézagos jura rétegsorok kapcsolódnak. Az eplényi előfordulás is hasonló az előbbiekhöz, amely a fent említett blokk DNy-i oldalán található. Ezek a blokkok a jura tengerfenék egykori magaslatai lehettek (VÖRÖS & GALÁ CZ 1998).

A primer oxidos mangánérccek általános jellemzése

A bakonyi mangánérccek kőzettanilag két nagyobb csoportba oszthatók: karbonátos és oxidos kifejlődésűre. A karbonátos mangánérc teleptanilag főtelepre és II. telepre osztható fel, míg az oxidos érceket genetikájuk szerint lehet legjobban csoportosítani. Így megkülönböztethető a karbonátos ércből oxidálódott réteges szerkezetű oxidos mangánérc, az utólagos kréta és/vagy eocén áthalmazás eredménye-

képpen létrejött szekunder oxidos mangánérc, és a lokális elterjedésű primer oxidos mangánérc (kovás-vasas, bányászati szaknyelven „muglyás” érc). A primer oxidos mangánérc utólagos hatásoktól mentes, így rendkívül fontos a mangánércesedés genetikájának tisztázásában. Ez az érc típus ásványtanilag meglehetősen homogén, legfőbb ásványai a piroluzit, kriptomelán, goethit és kvarc. Ebből fakadóan a többi ércnél képest jóval magasabb a mangántartalma (>19 tf%). Ez az érc típus Úrkút térségében Csárda-hegyen, a Nyíresen, Kakastarajnál és Eplényben fordul elő (CSEH NÉMETH 1965, GRASSELY et al. 1969, POLGÁRI et al. 2000). A Csárda-hegyen a kovás-vasas érc mellett megjelenik a földes szerkezetű waad („különbéle rosszul kristályos, puha, víztartalmú Mn-oxidokból álló anyagok gyűjtőneve”, BOGNÁR 1995) is, amely feltehetően hidrotermás eredetű (N.J. BEUKES és VIGH T. szóbeli közlés).

Felhasznált adatok

A primer oxidos mangánérccek geokémiai jellemzéséhez a két legfontosabb lelőhelyről vettünk mintát. A volt Csárda-hegyi II. külfejtés területéről (a mai Természetvédelmi Területtől É-ra) 5 db különböző fekete színű, kovás-vasas oxidos mangánércet, valamint 2 db waad mintát vettünk. Eplényből mára csak gyűjteményi darabok állnak rendelkezésre, így az általunk felhasznált kovás-vasas oxidos mangánérc-minták is a Szegedi Tudományegyetem Ásványtárából származnak (3 db minta).

A teljes minták fő- és nyomelem-geokémiai vizsgálata az AcmeLabs Ltd. (<http://acmelab.com/>) akkreditált van-couveri (Kanada) laboratóriumában készült. A fő- és nyomelemek koncentrációjának meghatározása ICP-emissziós spektrometriai módszerrel és ICP-tömegspektrometriával történt. Az elemzéseket lítium-borátos és higított salétromsavas feltárás előzte meg. Az eredmények ellenőrzése belső és nemzetközi standardokkal zajlott.

Módszerek

Az elemzések geokémiai feldolgozása során első lépésben kiszámítottuk a nyomelemek felső kontinentális kéreghez (Upper Continental Crust: UCC; McLENNAN 2001, RUDNICK & GAO 2003) viszonyított dúsulási tényezőit. A következő lépés, a szintén a felső kontinentális kéreghez normált minták ritkaföldfém-elemzéseinek részletes kiértékelése volt. Az egyes arányszámok, anomáliák meghatározása az alábbi módon történt.

Dúsulási tényező (EF: enrichment factor)

A minták fő- és nyomelem-koncentrációjának összehasonlításához az üledékes geokémiai vizsgálatokban elterjedt módon egy átlagos összetételhez — jelen esetben a felső kontinentális kéreghez (UCC) — viszonyított, Al-ra normált dúsulási tényezőket határoztunk meg (BRUMSACK 2006). Egy adott elemre a dúsulási tényező az alábbi képlet szerint számolható:

$$EF(\text{elem}) = (\text{elem} / \text{Al})_{\text{minta}} / (\text{elem} / \text{Al})_{\text{UCC}}$$

Relatív dúsulás esetén $EF > 1$, ezzel ellentétben, valamely elem relatív szegényedése esetén $EF < 1$.

Ritkaföldfém anomáliák

Ce anomália: $Ce_{\text{anom}} = Ce_{\text{UCC}} / (2 Pr_{\text{UCC}} - Nd_{\text{UCC}})$ BOLHAR et al. 2004 alapján. Negatív a Ce anomália, ha < 1 és pozitív, ha > 1 . Érdekes felhívni a figyelmet arra, hogy BAU & DULSKI (1996) vizsgálatai alapján valós Ce és La anomália csak abban az esetben értelmezhető, ha a $Pr/Pr^* = 2 Pr_{\text{UCC}} / (Ce_{\text{UCC}} + Nd_{\text{UCC}}) \geq 1$.

Eu anomália: $Eu_{\text{anom}} = Eu_{\text{UCC}} / (2/3 Sm_{\text{UCC}} + 1/3 Tb_{\text{UCC}})$ BAU & DULSKI (1996) alapján. Ha erőteljes > 1 Eu anomália tapasztalható, akkor valószínűsíthető a hidrotermás eredet (MILLS & ELDERFIELD 1995).

La anomália: $La_{\text{anom}} = La_{\text{UCC}} / (3 Pr_{\text{UCC}} - 2 Nd_{\text{UCC}})$ BOLHAR et al. (2004) alapján. A jelenlegi tengervíz La anomáliája 3,47–4,24 (ALIBO & NOZAKI 1999).

Gd anomália: $Gd_{\text{anom}} = Gd_{\text{UCC}} / [(1/3 Sm_{\text{UCC}}) + (2/3 Tb_{\text{UCC}})]$ BAU et al. (1996) alapján. A jelenlegi tengervíz Gd anomáliája 1,08–1,19 közötti (ALIBO & NOZAKI 1999). Tapasztalatok alapján pozitív Gd anomáliát okozhat maga a tengervíz vagy az REY (REE + Y: ritkaföldfémek + ittrium) elemek szorpciója is.

Y anomália: $Y_{\text{anom}} = 2 Y_{\text{UCC}} / (Dy_{\text{UCC}} + Ho_{\text{UCC}})$ BAU et al. (1996) alapján. A pozitív Y anomália az oxikus környezetre jellemző, míg a negatív Y anomália (anoxikus környezet) elemadszorpcióra utal. Általában a tengeri környezetek Y anomáliája gyengén pozitív.

MREE elemek

dúsulásának, elszegényedésének mértéke

Az MREE (Sm-Tb) elemek dúsulásának mértékét a következő képlettel számoltuk (BRIGHT et al. 2009):

$$\Delta Sm = Sm - (8 La_{\text{UCC}} - 5 Yb_{\text{UCC}}) / 13$$

Ha a $\Delta Sm > 1$, akkor a minta dúsult MREE elemekben. Szakirodalom alapján ezen elemek dúsulását (és a spider diagram „púposodását”) leggyakrabban a minta apatit tartalma befolyásolja (BRIGHT et al. 2009).

LREE/MREE/HREE frakcionációjának mértéke

A három csoportba sorolt REE elemek (LREE: La–Nd; MREE: Sm–Tb; HREE: Dy–Lu) egymáshoz viszonyított arányából következtetni lehet az elemek dúsulására vagy szegényedésére, arányuk jellemző különböző környezetekre, genetikára, vagyis az arányból különböző következtetéseket lehet levonni. Hogy számszerűsíteni lehessen e három csoport egymáshoz viszonyított dúsulását vagy szegényedését, különböző arányokat kell kiszámolni.

A frakcionációk vizsgálatára az alábbi arányszámokat számoltuk:

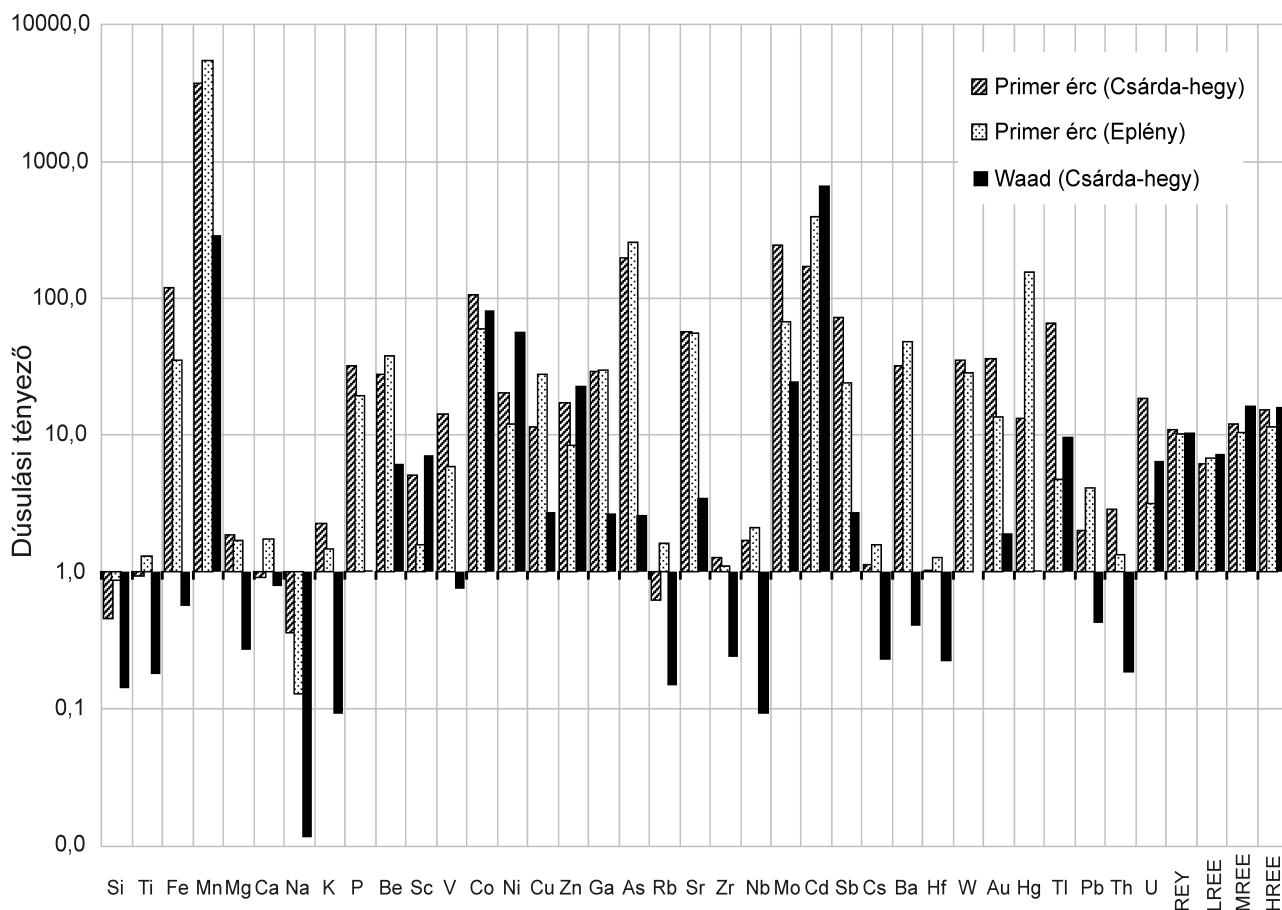
$(Nd/Yb)_{\text{UCC}}$: Az LREE/HREE elemek frakcionációját mutatja. NOTHDURFT et al. (2004) szerint 0,21–0,27 közötti arány a modern sekély tengerekre jellemző.

$(Pr/Sm)_{\text{UCC}}$: Az LREE/MREE elemek frakcionációját mutatja.

$(Sm/Yb)_{\text{UCC}}$: Az MREE/HREE elemek frakcionációját mutatja.

Eredmények

Az elemzéseket három csoportba soroltuk, két csoportot alakítottunk ki a két lelőhely szerint, illetve egy harmadik csoportba osztottuk a csárda-hegyi waadot, ami feltehetően azonos genetikájú, mint a csárda-hegyi primer érc, ám ásványtanilag különbözik attól.



2. ábra. A mintacsoportok dúsulási tényezői

Figure 2. The enrichment factors of the sample groups

Nyomelemek

A számított dúsulási tényezők (2. ábra) alapján az alábbi megfigyelések tehetők, amelyeket az I. táblázatban is összefoglaltunk:

- A primer ércetek esetében extrém dúsulás ($EF > 100$) — a Mn-on túl — az As és a Cd, Csárda-hegyen még a Mo, Fe és a Co, míg Eplényben az As és a Cd mellett a Hg. Szegényedés ($EF < 1$) a Si és Na elemeknél figyelhető meg, Csárda-hegyen még a Rb, Ca és Ti is szegényedett.
- A waad mintáknál a Mn mellett extrém dúsulású a Cd, míg szegényedett a Ca, V, Fe, Ba, Pb, Mg, Zr, Cs, Hf, Th, Ti, Rb, Si, K, Nb és Na.

A primer ércetek esetében erősen dúsulnak a sziderofil elemek (Mn, Mo, Fe, Co), míg a litofil elemek leginkább

szegényedtek. A csárda-hegyi primer ércben a Mo, Fe, Co, Sb, Tl, Au, P, U, V dúsul jobban, az eplényi primer ércben a Mn, As, Hg, Ba, Cu, míg a waad mintákban a Cd, Ni, Zn.

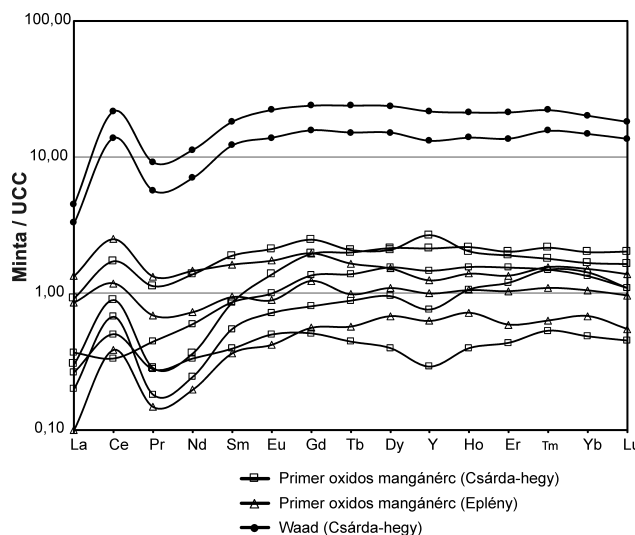
Ritkaföldfémek (REE + Y)

A mintacsoportokat ritkaföldfém eloszlásuk alapján jól össze lehet hasonlítani (3. ábra). Látható, hogy a minták ritkaföldfém-eloszlása meglehetősen hasonló egymáshoz, csak a waad minták ritkaföldfém-koncentrációja nagyobb egy nagyságrenddel a primer ércetek mintáinál. Mindegyik mintázatra jellemző, hogy a felső kontinentális kéreghez viszonyítva nem csökkenek a HREE elemek, viszont a Ce mindegyik mintánál kiugró.

I. táblázat. Elemdúsulások nagysága mintacsoportok szerint

Table I. Size of the element enrichments according to the sample groups

	Csárda-hegyi primer érc	Eplényi primer érc	Csárda-hegyi waad
Extrém dúsulás ($EF > 100$)	Mn, Mo, As, Cd, Fe, Co	Mn, Cd, As, Hg	Cd, Mn
Dúsulás ($5 < EF < 100$)	Sb, Ti, Sr, Au, W, Ba, P, Ga, Be, Ni, U, Zn, HRF, V, Hg, MRFF, Cu, RFF, LRFF, Sc	Mo, Co, Sr, Ba, Be, Fe, Ga, W, Cu, Sb, P, Au, Ni, HRF, MRFF, RFF, Zn, LRFF, V	Co, Ni, Mo, Zn, MRFF, HRF, RFF, Tl, LRFF, Sc, U, Be
Szegényedés ($EF < 1$)	Ti, Ca, Rb, Si, Na	Si, Na	Ca, V, Fe, Ba, Pb, Mg, Zr, Cs, Hf, Th, Ti, Rb, Si, K, Nb, Na



3. ábra. A mintacsoportok normalizált ritkaföldfém (REE + Y) mintázata
Figure 3. Normalized rare earth element (REE + Y) patterns of the sample groups

A primer oxidos mangánércek összes ritkaföldfém koncentrációja < 200 ppm, míg a waad minták esetében ez egy nagyságrenddel nagyobb ~2300 ppm (II. táblázat). A primer ércek REY tartalma a felső kontinentális kéreghez (UCC) viszonyítva azzal nagyjából azonos, míg a waadok esetében a dúsulás nagyobb 10-nél. Általában mindegyik mintacsoportra jellemző a ritkaföldfém csoportok között fennálló $LREE_{UCC} < MREE_{UCC} < HREE_{UCC}$ kapcsolat. A csoportok közötti frakcionációk is egységes képet mutatnak, vagyis az

II. táblázat. A mintacsoportok ritkaföldfém koncentrációi, anomáliái és arányai

Table II. Rare earth element concentrations, anomalies and rates of the sample groups

	Primer érc (Csárda-hegy)	Primer érc (Eplény)	Waad (Csárda-hegy)
REY (ppm)	114,72	170,34	2301,45
LREE (ppm)	56,58	126,09	1546,42
MREE (ppm)	11,46	10,96	183,01
HREE (ppm)	45,14	31,25	542,36
REY_{UCC}	0,64	1,00	13,43
$LREE_{UCC}$	0,44	0,98	12,07
$MREE_{UCC}$	1,10	1,05	17,60
$HREE_{UCC}$	1,48	1,02	17,72
$(LREE/REY)_{UCC}$	0,82	0,99	0,90
$(MREE/REY)_{UCC}$	1,34	1,09	1,35
$(HREE/REY)_{UCC}$	1,65	1,03	1,32
Ce_{anom}	1,27	1,53	1,60
Pr_{anom}	0,66	0,67	0,55
Eu_{anom}	1,09	0,97	1,08
La_{anom}	0,70	0,87	0,39
Gd_{anom}	1,20	1,20	1,10
Y_{anom}	0,94	0,89	0,93
?Sm	1,15	0,82	19,58
Y/Ho	23,69	22,59	24,85
$(Nd/Yb)_{UCC}$	0,44	0,69	0,52
$(Pr/Sm)_{UCC}$	0,52	0,74	0,49
$(Sm/Yb)_{UCC}$	0,64	0,89	0,86

UCC-hez képest a LREE-k kissé szegényedtek, míg az MREE és HREE-k dúsultak.

Pozitív anomália látható a Ce_{anom} , és a Gd_{anom} esetében, az Eu_{anom} ~1 közeli, míg negatív a Pr_{anom} , La_{anom} és Y_{anom} . A ΔSm értéke erőteljesen dúsul a waad mintáknál, míg ~1 közeli a primer érceknél. A Y/Ho elemarány értékei mindhárom mintacsoportnál ~22–25 között vannak.

Diszkusszió

Munkánk során az úrkúti és eplényi primer oxidos mangánércek ritkaföldfém- és nyomelem-vizsgálatát végeztük el, kiszámítottuk az elemek dúsulási tényezőit, valamint az egyes ritkaföldfém-anomáliákat.

Az egyes elemek dúsulási tényezője (2. ábra, I. táblázat) nem utal egyértelműen a hidrotermás vagy hidrogenetikus képződésre. A hidrotermás genetikára a magas Pb, Zn, V, As és kevesebb Cd, Co, Ni, Cu koncentráció jellemző (NICHOLSON 1992). Ezzel szemben mindhárom csoportnál extrém mértékben dúsult a Cd és a Co.

A ritkaföldfémek teljes koncentrációja alapján a primer ércek REE + Y értéke ~100 ppm körüli míg a waad mintáké >1400 ppm. Ezek az értékek arra utalnak, hogy a primer ércek leginkább hidrotermás genetikájúak, míg a waad minták hidrogenetikusak (HEIN et al. 1990).

A hidrotermás oldatok Y/Ho aránya közel áll a kondritok Y/Ho arányához (27), vagyis a vizsgált mintacsoportok értéke (22–25) leginkább a hidrotermás genetikát tükrözi (BAU & DULSKI 1999).

Az Eu értéke nem mutat kiugró pozitív anomáliát, azonban szakirodalmi adatok alapján (MICHARD et al. 1993) az alacsony hőmérsékletű (<200 °C) rendszerekre jellemző lehet a nagyon gyenge, vagy meg sem jelenő pozitív Eu-anomália.

A szakirodalom alapján nem kizárt a „kevert” genetikájú ércesedések létrejötte sem (BAU & DULSKI 1996; BOLHAR et al. 2005). BOLHAR és munkatársai vizsgálatai szerint a HREE-k dúsulása és a pozitív Y-anomália a sekély mélységű tengervíz összetételének jellegzetessége, míg a pozitív Eu-anomália a mélyebb — hidrotermás oldatokat tartalmazó — vizek lenyomata.

A paraméterek alapján tehát a primer ércek leginkább hidrotermás genetikájúak (REE + Y tartalom, HREE-k dúsulása, Eu-anomália és az As-dúsulás alapján), a hidrogenetikus eredet mellett pedig az alacsony Y/Ho érték áll. A waad minták is hidrotermás eredetűek (HREE-k dúsulása, Eu-anomália és az As-dúsulás alapján), azonban itt jóval erősebb a hidrogenetikus eredetre utaló magas REE + Y koncentráció.

A munka célkitűzéseként feltett kérdésre válaszolva, a ritkaföldfém-tartalom és -arányok, -anomáliák alapján a primer ércek (Csárda-hegy, Eplény) azonos genetikájúak, míg a waad minták hidrogenetikusak, melyeknél még erősen mutatkozik a hidrotermás hatás. A primer oxidos mangánércek tehát valószínűleg kis hőmérsékletű hidrotermás képződésűek, függetlenül attól, hogy a ércesedés fekélye nem

utal tenger alatti hidrotermás folyamatokra. Ez a kérdés azonban már a mangán — mint elem — eredetére vonatkozik, amely megválaszolása nem célja ennek a munkának.

Ehhez hasonló kevert genetikájú hidrotermás–hidrogenitikus ércesedéseket már korábban is leírtak (BAIOUMY et al. 2014), tehát nem egyedi ércgenetikai megközelítésről van szó.

Következtetések

Vizsgálataink során a bakonyi primer oxidos mangánérccek nyomelem- és ritkaföldfém-elemzéseinek felhasználásával kerestük a választ arra a kérdésre, hogy a primer érccek milyen genetikájúak: a karbonátos mangánércből utólagosan átoxidálódtak (CSEH NÉMETH 1965), vagy hidrogenitikus eredetűek (a tengervízből leginkább kémiai reakciók eredményeként kicsapódott) esetleg hidrotermás genetikájúak (POLGÁRI et al. 2000)?

A számított paraméterek alapján a primer érccek legin-

kább hidrotermás genetikájúak (REE + Y tartalom, HREE-k dúsulása, Eu-anomália és az As-dúsulás alapján), a hidrogenitikus eredet mellett pedig az alacsony Y/Ho érték áll. A waad minták is hidrotermás eredetűek (HREE-k dúsulása, Eu-anomália és az As-dúsulás alapján), azonban itt jóval erősebb a hidrogenitikus eredetre utaló magas REE + Y koncentráció.

A munka célkitűzéseként feltett kérdésre válaszolva, a primer oxidos mangánérccek azonos genetikájúak — feltehetően alacsony hőmérsékletű (<200 °C) hidrotermás —, míg a waad minták hidrogenitikusak, melyeknél még erősen mutatkozik a hidrotermás hatás.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők ezúton is szeretnék megköszönni DOBOSI Gábor és az anonim lektornak a mindenre kiterjedő, javító szándékú észrevételeit.

Irodalom — References

- ALIBO, D. S. & NOZAKI, Y. 1999: Rare earth elements in seawater: particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 363–372.
- BAIOUMY, H. M., AHMED H. A. & KHEDR, M. Z. 2014: A mixed hydrogenous and hydrothermal origin of the Bahariya iron ores, Egypt: Evidences from trace and rare earth element geochemistry. — *Journal of Geochemical Exploration* **146**, 149–162.
- BAU, M. 1996: Controls on the fractionation of isoivalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. — *Contributions to Mineralogy and Petrology* **123/3**, 323–333.
- BAU, M. & DULSKI, P. 1996: Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. — *Precambrian Research* **79/1–2**, 37–55.
- BAU, M. & DULSKI, P. 1999: Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: implications for Y and REE behavior during near vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater. — *Chemical Geology* **155**, 77–90.
- BAU, M., KOSCHNISKY, A., DULSKI, P. & HEIN, J. 1996: Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60/10**, 1709–1725.
- BÁLINT T.-NÉ 1968: Jelentés az úrkúti és eplényi mangánérccek kísérő ásványaiban található ritkaföldfémek kimutatására, meghatározására és kinyerésére végzett laboratóriumi kutatásokról. — Kézirat, Úrkút.
- BIRÓ L. 2014: Az úrkúti mangánérc-bányászat fúrásainak sztratigráfiai újraértékelése. — *Földtani Közöny* **144/1**, 3–14.
- BIRÓ L., POLGÁRI M., M. TÓTH T., KOVÁCS J., KNAUER J. & VIGH T. 2009: *Az úrkúti mangánérc archív adatainak reambulációja*. — GeoLittera Kiadó, Szeged, 110 p.
- BIRÓ, L., POLGÁRI, M. & M. TÓTH, T. 2011: Geochemical classification of oxidized Mn-ores from Úrkút (W Hungary) and its consequences to ore genesis. — *Central European Geology* **54/3**, 249–260.
- BIRÓ, L., POLGÁRI, M. & PÁL-MOLNÁR, E. 2012: The reevaluation of the drillings of the manganese mineralization in Eplény (Hungary). — *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences* **7/3**, 109–117.
- BOGNÁR L. 1995: *Ásványnevtár*. — Eötvös Kiadó, Budapest, 345 p.
- BOLHAR, R., KAMBER, B. S., MOORBATH, S., FEDO, C. M. & WHITEHOUSE, M. J. 2004: Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures. — *Earth Planetary Science Letters* **222**, 43–60.
- BRIGHT, C. A., CRUSE, A. M., LYONS, T. W., MACLEOD, K. G., GLASCOCK, M. D. & ETHINGTON, R. L. 2009: Seawater rare-earth element patterns preserved in apatite of Pennsylvanian conodonts? — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 1609–1624.
- BRUMSACK, H.-J. 2006: The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation. — *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **232**, 344–361.
- CSEH NÉMETH J. 1965: Az úrkúti mangánérc terület mai földtani értékelése. — *Földtani Kutatás* **8**, 8–22.
- CSONTOS, L., NAGYMAROSY, A., HORVÁTH, F. & KOVÁCS M. 1992: Tertiary evolution of the Intra-Carpathian area: a model. — *Tectonophysics*, **208**, 221–241.
- FODOR, L., CSONTOS, L., BADA, G., GYÖRFI, I. & BENKOVICS, L. 1999: Tertiary tectonic evolution of the Pannonian Basin system and neighbouring orogens: a new synthesis of paleostress data. — In: DURAND, B., JOLIVER, L., HORVÁTH, F. & SÉRANNE, M. (eds): *The Mediterranean Basins: Tertiary extension within the Alpine Orogen*. — *Geological Society, London. Special Publications* **156**, 298–334.

- GRASSELLY, GY. & PANTÓ, GY. 1988: Rare Earth Elements in the Manganese Deposit of Úrkút (Bakony Mountains, Hungary). — *Ore Geology Reviews* **4**, 115–124.
- GRASSELLY, GY., SZABÓ, Z., BÁRDOSSY, GY. & CSEH NÉMETH, J. 1969: Data on the geology and mineralogy of the Eplény manganese ore deposit. — *Acta Mineralogica Petrologica* **29/1**, 15–43.
- HAAS J., KÖRÖS L., TÖRÖK Á., DOSZTÁLY L., GÓCZÁN F., HÁMOR-VIDÓ M., ORAVECZ-SCHEFFER A. & TARDI-FILÁCS E. 2000: Felső-triász medence- és lejtőfázisok a Budai-hegységben — a Vérhalom téri fúrás vizsgálatának tükrében. — *Földtani Közlemények* **130/3**, 371–421.
- HEIN, J. R., SCHULZ, M. S. & KANG, J. K. 1990: Insular and submarine ferromanganese mineralization of the Tongap-Lau region. — *Marine Mining* **9**, 305–354.
- HEIN, J.R., KOSCHINSKY, A., HALBACH, P., MANHEIM, F.T., BAU, M., KANG, J.-K., LUBICK, N. 1997: Iron and manganese oxide mineralization in the Pacific. — In: NICHOLSON, K., HEIN, J. R., BÜHN, B., DESGUPTA, S. (eds): *Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits*. — *Geological Society Special Publication* **119**, 123–138.
- HORVÁTH A. ZAJZON N. & VIGH T. 2014: A ritkaföldfémek eloszlása az Úrkúti Mangánérc Formációban. — In: SZAKÁLL S. (ed.) *Ritkaföldfémek magyarországi földtani képződményekben*. — Milagrossa Kft., Miskolc, 210 p.
- KOVÁCS Z. 1970: Ritkaföldfémek koncentrációja az oxidos mangánérc átmeneti övezetében. — *Földtani Közlemények*, **100/1**, 91–95.
- MCLENNAN, S.M. 2001: Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. — *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **2**, 1021 p.
- MICHARD, A., MICHARD, G., STUBEN, D., STOFFERS, P., CHEMINEE, J.-L. & BINARD, N. 1993: Submarine thermal springs associated with young volcanoes: the Teahitia vents, Society Islands Pacific Ocean. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 4977–4986.
- MILLS, R. & ELDERFIELD, H. 1995: Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26°N Mid-Atlantic Ridge. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59/17**, 3511–3524.
- NICHOLSON, K. 1992: Contrasting mineralogical–geochemical signatures of manganese oxides: guides to metallogenesis. — *Economic Geology* **87**, 1253–1264.
- NOTHDORF, L. D., GREGORY, E. W. & BALZ, S. K. 2004: Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, Western Australia: Confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68/2**, 263–283.
- PÁLFY G. & KOVÁCS Z. 1970: Kutatási jelentés a Mangánérc Mű területein végzett ritkaföldfém vizsgálatokról. — Kézirat, Úrkút, Irattár, 54 p.
- POLGÁRI M., SZABÓ Z. & SZEDERKÉNYI T. (eds) 2000: *Mangánérc Magyarországon*. — MTA Szegedi Akadémiai Bizottság, Szeged, 675 p.
- POLGÁRI M., BIRÓ L. & SZABÓ I. 2012a: *Az eplényi mangánérc*. — GeoLitera Kiadó, Szeged, 143 p.
- POLGÁRI M., HEIN, J.R., VIGH, T., SZABÓ-DRUBINA, M., FÖRIZS, I., BIRÓ, L. MÜLLER A. & TÓTH, A. L. 2012b: Microbial processes and the origin of the Úrkút manganese deposit, Hungary. — *Ore Geology Reviews, Special Issue "Manganese Metallogenesis"* **47**, 87–109.
- RUDNICK, R. L. & GAO, S. 2003: Composition of the continental crust. — In: HOLLAND, H. D., TUREKIAN, K. K. & RUDNICK, R. L. (eds): *Treatise on Geochemistry, The Crust vol. 3*. Elsevier–Pergamon, Oxford, 64 p.
- STAMPFLI, G. M., BOREL, G., CAVAZZA, W., MOSAR, J. & ZIEGLER, P. A. (eds) 2001: *The paleotectonic atlas of the Peritethyan domain*. — CD ROM, European Geophysical Society.
- VÖRÖS, A. & GALÁCS, A. 1998: Jurassic palaeogeography of the Transdanubian Central Range (Hungary). — *Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia* **104**, 69–84.

Kézirat beérkezett: 2015. 03. 05

