

Eszkinit-, euxenit- és samarszkitcsoportba tartozó ásványok Lillafüred környékéről

BALASSA Csilla^{*1}, NÉMETH Norbert¹, KRISTÁLY Ferenc¹, SZAKÁLL Sándor¹,
BULÁTKÓ-DEBUS Délia¹, SZABÓ Dávid²

^{*}csilla.balassa@uni-miskolc.hu, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6134-5262>

¹Miskolci Egyetem, Nyersanyagkutató Földtudományi Intézet, 3515 Miskolc-Egyetemváros

²Károlyi Egyetem, Geokémiai, Ásványtani és Ásványi Nyersanyagok Intézet, Albertov 6, 128 43 Prága 2

Aeschnite, euxenite and samarskite group minerals from the vicinity of Lillafüred, Bükk Mts., Hungary

Abstract

The occurrence of aeschnite-(Nd) and a mixture of euxenite-(Y) and samarskite-(Y) were verified in two rare element enriched siliciclastic beds at Lillafüred, Vesszős Valley, Bükk Mts., with WDX analyses and Raman spectroscopy. In the studied samples the composition is characteristic: either light or heavy rare earth elements + Y (LREE, HREE+Y) dominate in the minerals, and the two compositional types never occur together in the same bed. The calculated average chemical formula of the LREE-dominant variety (aeschnite-(Nd)) is the following: $(\text{Ca}_{0.2} \text{Th}_{0.18} \text{LREE}_{0.32} \text{HREE}_{0.1} \text{Y}_{0.14} \text{K}_{0.01} \text{Mg}_{0.04}) (\text{Ti}_{1.09} \text{Nb}_{0.67} \text{Ta}_{0.04} \text{Fe}_{0.08} \text{Si}_{0.07} \text{Al}_{0.04}) (\text{O}_{5.77} \text{OH}_{0.2} \text{F}_{0.03})$, for the euxenite-(Y) – samarskite-(Y) mixture a formula was not calculated. Raman spectroscopy results indicate that the aeschnite-(Nd) is completely metamict, while the euxenite-(Y) – samarskite-(Y) phase only partly, and probably this partially metamict state led to the appearance of the two different crystal structures within the same crystals. Although the euxenite-(Y) and samarskite-(Y) cannot be separated from each other, the samarskite-dominant points are richer in Ca and (Th+U) while depleted in REEs compared to the euxenite-rich ones. There is no difference between the two types in the Nb-Ta-Ti position.

The chemical composition of these minerals was influenced by several factors. Negative Eu- and Y-anomalies, as well as U/(U+Th), Y/(Y+REE), Ta/(Nb+Ta) fractionation indices are probably influenced by the chemistry of the fluid responsible for the mineralization, while Nd- and Yb-anomalies and a relatively high ratio of the middle REEs are result from the differences in the distribution coefficients and relative quantity of the other occurring HFSE minerals (monazite, cheralite, zircon, Nb-bearing Ti-oxide). In two additional rock bodies the (HRFF+Y)-dominant variety was detected, but only with EDX. These samples are chemically and mineralogically very similar to that one in which the presence of the euxenite-(Y) – samarskite-(Y) mixture was suggested by WDX. The bed with the aeschnite-(Nd) differs in many respects, e.g. its HFSE concentration is significantly higher, it has the highest mica concentration and contains a relatively high amount of goethite. It is the only sample which has cheralite in addition to monazite, furthermore it has the largest amount of zircon.

The Vesszős Valley is not the only occurrence of REE-(Nb,Ti)-oxide minerals in the Bükk Mts. Near Bükk-szentlászló, a previously documented example in an albite vein of metarhyolite is now identified as non-metamict aeschnite-(Y) mixed with anatase and columbite-(Fe).

As aeschnite, euxenite and samarskite group minerals are generally characteristic for pegmatites, carbonatites and fenitic alteration halos, their occurrence in the Bükk Mts. is unexpected. The occurrence of Bükk-szentlászló is probably related to regional isochemical metamorphism but the Vesszős Valley mineral assemblage and HFSE enrichment is the product of a metasomatism with an unknown external source of elements.

Keywords: *aeschnite-(Nd), euxenite-(Y), samarskite-(Y), aeschnite-(Y), element mobilization, metasomatic rare element enrichment, Bükk Mts.*

Összefoglalás

A lillafüredi Vesszős-völgyben feltárt, metasomatikus ritkaelem-dúsulást tartalmazó, sziliciklasztos üledékes kőzetekben WDX és Raman-spektroszkópiai mérések segítségével sikerült azonosítani a könnyű ritkaföldfém (KRFF)-domináns, metamikt eszkinit-(Nd)-ot, valamint egy nehéz ritkaföldfém (NRFF) + Y domináns, csak részben metamikt keverékfázist, melyet euxenit-(Y) és samarszkit-(Y) alkot. Egy-egy elemzett kőzetrétegen belül vagy csak eszkinit-(Nd), vagy euxenit-(Y) – samarszkit-(Y) keverékfázis fordul elő. Az eszkinit-(Nd) átlagos képlete a következő: $(\text{Ca}_{0.2} \text{Th}_{0.18} \text{KRFF}_{0.32} \text{NRFF}_{0.1} \text{Y}_{0.14} \text{K}_{0.01} \text{Mg}_{0.04}) (\text{Ti}_{1.09} \text{Nb}_{0.67} \text{Ta}_{0.04} \text{Fe}_{0.08} \text{Si}_{0.07} \text{Al}_{0.04}) (\text{O}_{5.77} \text{OH}_{0.2} \text{F}_{0.03})$, a keverékfázisra képletet nem határoztunk meg. Raman-vizsgálat alapján egy Bükk-szentlászló környéki metariolit albitereiből korábban

leírt, hasonló összetételű ásvány eszkinit-(Y), anatóz és kolumbit-(Fe) keveréke. Az ásványok kémiai összetételének kialakításában döntő szerep juthatott a ritkalemeket hordozó fluidum kémiai tulajdonságainak, valamint az egyéb fellelhető ritkaleme-ásványok és az RFF-(Nb,Ti)-oxidok megoszlási hányadosaiban mutatkozó különbségeknek. Az eszkinit-(Nd), euxenit-(Y) és szamarszkit-(Y) rendszerint pegmatitokhoz, karbonatitokhoz és fenites elváltozásokhoz kötődve jelenik meg. A bükkszentlászlói közetérben az eszkinit-(Y) képződéséhez a ritkalemek regionális metamorfózis hatására bekövetkezett mobilizációja vezethetett, dúsulási folyamat nélkül, viszont a vesszős-völgyi ritkalemdúsulás és ritkaleme-ásványok jelenléte egy feltételezett magmás hatótest egykori jelenlétére utal.

Tárgyszavak: eszkinit-(Nd), euxenit-(Y), szamarszkit-(Y), eszkinit-(Y), elemmobilizáció, metasomatikus ritkaleme-dúsulás, Bükk hegység

Bevezetés

A Bükk hegységi Lillafüreden, a Vesszős-völgy oldalában egy ritkaleme-dúsulással érintett, törmelékeny-karbonátos közettest sziliciklasztos rétegeiben korábban ritkaföldfém (RFF)-(Nb,Ti)-oxidokat mutattunk ki EDX segítségével (NÉMETH et al. 2023a). A mérések alapján az egyes rétegeken belül specifikus az összetételük: vagy könnyű-, vagy nehézritkaföldfém-domináns (továbbiakban KRFF és NRFF) fázisok fordulnak elő. Az EDX eredmények alapján feltételeztük, hogy eszkinit-(Ce), illetve eszkinit-(Y) / euxenit-(Y) van jelen a mintákban, azonban a mérés energiadiszerzív természetéből fakadó rossz felbontóképesség (így pl. a szerkezet felépítésében fontos RFF-ek spektruma is rosszul mérhető) és az ásványok apró mérete (a környező ásványok hatása is jelentkezik a mérésekben) nem tette lehetővé az összetétel, ezáltal az ásványfaj pontos meghatározását. Korábban a bükkszentlászlói Nagy-hegyről (a vesszős-völgyi feltárásoktól kb. 2,7 km-re KDK) származó mintában a Szentistvánhegyi Metavulkanit albitereinek parageneziséből (ZAJZON et al. 2014), valamint az egyébként ritkalemekben kifejezetten szegény Bagolyhegyi Metariolit kvarc – albit – Ti-oxid ereiből (GÁL et al. 2022) már írtak le hasonló összetételű ásványokat, jellemzően kolumbittal társulva. Magyarország területéről továbbá a Mecsekjános Bazalt Komplexum fonolitjában is mutattak ki eszkinitként leírt ásványfázist (SZAKÁLL et al. 2014), viszont eddig egyik magyarországi előfordulás esetében sem történt meg az ásványfaj megbízható azonosítása.

Jelen cikk célja elsősorban a ritkalemdús vesszősi közettestekből származó RFF-(Nb,Ti)-oxid ásványok WDX és Raman-spektroszkópia segítségével történő azonosítása és az eredmények értelmezése. Emellett a bükkszentlászlói nagy-hegyi minta is a rendelkezésünkre állt, így az onnan leírt, hasonló összetételű ásvány azonosítását is elvégeztük a korábban közölt WDX-adatok (ZAJZON et al. 2014), valamint az új Raman-spektroszkópiás vizsgálatok alapján. A vesszősi KRFF-domináns fázis metamikt eszkinit-(Nd)-nak, a NRFF-domináns euxenit-(Y) szamarszkit-(Y)-mal való keverékének, a bükkszentlászlói előfordulás pedig az eszkinit-(Y) anatózzal és kolumbit-(Fe)-sal való keverékének bizonyult. A vesszősi és bükkszentlászlói előfordulások eltérő genetikával vannak jelen, ami miatt az eredményeik sok szempontból nem összevethetőek. Cikkünkben a hangsúlyt a vesszősi előfordulásra helyezzük, a másik előfordulásra csak röviden térünk ki. Az itt bemutatottak első olyan eszkinit/euxenit/szamarszkit előfordulások Magyarországon, ahol ezen ásványok meghatározása hitelt érdemlően bizonyított, ráadásul meglepő földtani környezetben.

A ritkaföldfém-(Nb, Ti)-oxid ásványok szerkezete és osztályozása

A jelentősebb RFF-(Nb,Ti)-oxid ásványok a fergusonit-, szamarszkit-, euxenit-, eszkinit- és piroklórcsoportokba sorolhatóak. Bár ezek elvileg azonosíthatók a kristályszerkezetük alapján (GUASTONI et al. 2019), de többnyire metamiktak a szerkezetbe épült radioaktív elemek (Th, U) bomlását kísérő alfa sugárzás roncsoló hatása miatt. Éppen ezért azonosításuknál általában a kémiai összetétel vizsgálatának van nagyobb jelentősége (ERCIT 2005). Kísérleteztek metamikt kristályok felfűtésén alapuló szerkezeti vizsgálatokkal is, azonban a kialakuló szerkezet függ a fűtési hőmérséklettől: pl. alacsony hőmérsékleten (> 450 °C) eszkinit, magasabb hőmérsékleten (>1100 °C) euxenit a jellemző fázis (BONAZZI et al. 2002, EWING & EHLMANN 1975, TOMAŠIĆ et al. 2004). A teljesen metamikt fázis újrakristályosodásával kialakuló szerkezetre a hőmérséklet mellett befolyással van az összetétel is, pl. magas U/Th vagy Y/Ce-tartalom az euxenit képződésének kedvez az eszkinnel szemben. Bár a teljesen metamikt fázis újrakristályosodása nem feltétlenül az eredeti szerkezetnek megfelelően történik, amennyiben a metamiktetés csak részleges, az ép szerkezettel rendelkező részek kristályosodási gócpontként tudnak hatni, és az újrakristályosodás során meghatározzák a kialakuló szerkezetet (EWING & EHLMANN 1975).

Az eszkinit- és euxenitcsoportok ásványai jellemzően NYF típusú pegmatitok és gránitok (ADUSUMILLI et al. 1974, AURISICCHIO et al. 2001, CHLÁDEK & ZIMÁK 2016, DAI et al. 2021, DURAN et al. 2016, GUASTONI et al. 2019, ŠKODA & NOVÁK 2007, UHER et al. 2009, NASIR et al. 2009, YANG et al. 2001) és a hozzájuk kötődő fenites telepek (DIETZEL et al. 2009, LIU et al. 2020, REN et al. 2023) ásványai. A szamarszkit szintén pegmatitokból és gránitokból ismert (pl. GUASTONI et al. 2019, PIECZKA et al. 2014, RASLAN 2015, UHER et al. 2009). Euxenit-(Y)-mal (~polikrász-(Y)-mal) összenőtt szamarszkit-(Y)-ot írtak le pegmatitos dájkból az olaszországi Vigizzo-völgyből (GUASTONI et al. 2019), valamint a lengyel Julianna-pegmatitból (PIECZKA et al. 2014), utóbbi helyen az euxenit-(Y) a szamarszkitot követi a kristályosodás során. RFF-(Nb,Ti)-oxidok megjelenése a Bükkben, ahol gránitos magmatizmus termékei nem ismertek, meglepőnek számít.

Az eszkinit- és euxenitcsoport ásványainak szerkezete

egyaránt az AB_2O_6 általános képlettel írható le, ahol az A helyre leggyakrabban Y, REE, Ca, U és Th épül be, míg a B-be Ti, Nb és Ta (ŠKODA & NOVÁK 2007). Ritkábban egyéb elemek is beépülhetnek a szerkezetbe, pl. Mn, Zr (A pozíció), Si, W, Fe^{3+} (B pozíció; NASIR et al. 2019). BONAZZI & MENCHETTI (1999) szerint az eszkitit általános képlete sokkal jobban leírható az $A_{1-x}B_2C_x(O,OH)_6$ formulával, ahol a C pozícióba ugyanolyan kationok tudnak beépülni, mint a B pozícióba, azonban az A pozícióhoz hasonlóan 8-as koordinációval. Ez a módosított képlet megmagyarázhatja, ha a B pozícióban látszólag kationtöbblet van. Mind az eszkitit, mind az euxenit ásványok rombos rácsának primitív celláit Nb-Ti-oxid oktaéderek alkotják. Az eszkitit esetében az A pozíció atomjai az oktaéderek közötti csatornában, az euxenit esetében az oktaéderek alkotta rétegek között helyezkednek el. A két csoport közötti szerkezeti különbségek eltérő tércsoport kialakulásához vezetnek (MIYAWAKI & NAKAI 1993). Bár elméletileg a RFF-összetétel mind az eszkitit-, mind az euxenitcsoporton belül a Ce-dominánstól az Y-dominánsig terjedhet (NASIR et al. 2009, YANG et al. 2001), a szerkezet különbözőségéből fakadóan az eszkitit szerkezetébe rendszerint nagyobb méretű kationok épülnek be az A helyre, mint az euxenit szerkezetébe, ezáltal magasabb KRFF/(Y+NRFF) arányt létrehozva. Mindkét csoport ásványaira különösen jellemzőek a kapcsolt helyettesítések, melyek a szerkezeti rétegtöltésre vezethetők vissza. Elméletileg az A helyen levő kationok 3-as töltése miatt a B pozícióban 4,5-ös töltésnek kéne lennie, amihez 4 (Ti^{4+}) és 5 (Nb^{5+} , Ta^{5+}) vegyértékű ionok egyenlő arányú jelenléte szükséges. Amennyiben a B pozíció Ti-domináns, az A kation esetében a +3-nál nagyobb rétegtöltés szükséges, ami U és Th helyettesítést vonhat maga után. Ezzel szemben ha a B

pozícióban a Nb vagy a Ta a domináns, az A pozícióban +3-nál kisebb rétegtöltés szükséges, ami Ca-helyettesítéssel jár együtt (ŠKODA & NOVÁK 2007). EWING (1975) szerint az eszkitit/euxenit típusú ásványok elsődleges (hidrotermás) átalakulása a Ca-tartalom növekedését, a Th-, U- és RFF-tartalom csökkenését, a B típusú kationok mennyiségének csökkenését vonja maga után. Ezzel szemben a másodlagos átalakulás (mállás) a Ca-tartalom csökkenésével, az A típusú kationok fogyásával, és a B típusúak mennyiségének relatív növekedésével jár, ráadásul sokszor az átalakulás folytán metamikt és újrakristályosodott fázisok keveréke jöhet létre, melyek rendkívül nehezen szeparálhatóak egymástól. A metamikt fázisokra rendkívül jellemző az abszorbeált víz jelenléte.

A samarszkit az esetek döntő többségében szintén metamikt formában van jelen. A csoport általános képlete AMB_2O_8 -ként írható fel, ahol az A és B pozíciók megegyeznek az eszkitit- és euxenitcsoportokra jellemzővel (A = Y, RFF, Th, U, Ca; B = Nb, Ta, Ti), a „ráadás” M pozícióba pedig leggyakrabban Fe^{3+} és Mn^{2+} épülhet be. A samarszkit-(Y) szélső tag képlete $YFe^{3+}Nb_2O_8$. A samarszkit-(Y) szerkezete a réteges wolfrámtokból származtatható (AMW_2O_8) Nb-W helyettesítéssel, valamint minden második $[FeO_6]$ réteg $[YO_8]$ réteggel való helyettesítésével (BRITVIN et al. 2019).

Az eszkitit-, euxenit- és samarszkitcsoportok jelenleg elfogadott tagjait és azok képleteit az I. táblázat foglalja össze. A korábbiakban elfogadott ásványnak számító niobeszkitit-(Ce) és nioboeszkitit-(Y) ásványfázisok az új nevezéktan szerint egyenértékűek az eszkitit-(Ce) és eszkitit-(Y) ásványokkal, bár korábban azok Nb-ban dús analógjainak számítottak. A polikrász-(Y) szintén nem tekinthető külön ásványfajnak, hanem az euxenit-(Y) megfelelője (BOSI et al. 2025, CHUKANOV et al. 2023).

I. táblázat. Az eszkitit-, euxenit- és samarszkitcsoport jelenleg elfogadott tagjai és képleteik (BOSI et al. 2025, CHUKANOV et al. 2023)

Table I. The currently accepted members of the aeschynite, euxenite and samarskite groups, with chemical formula (BOSI et al. 2025, CHUKANOV et al. 2023)

Eszkititcsoport / Aeschynite group		Euxenitcsoport / Euxenite group		Samarszkitcsoport / Samarskite group	
Név / Name	Képlet / Formula	Név / Name	Képlet / Formula	Név / Name	Képlet / Formula
Eszkitit-(Ce)	$Ce(Ti,Nb)O_6$	Fersmit	$CaNb_2O_6$	Szamarzskit-(Y)	$YFe^{3+}Nb_2O_8$
Aeschynite-(Ce)		Fersmite		Samarskite-(Y)	
Eszkitit-(Nd)	$Nd(Ti,Nb)O_6$	Euxenit-(Y)	$Y(Nb,Ti)O_6$	Ekebergit	$ThFe^{2+}Nb_2O_8$
Aeschynite-(Nd)		Euxenite-(Y)		Ekebergite	
Eszkitit-(Y)	$Y(Ti,Nb)O_6$	Tanteuxenit-(Y)	$Y(Ta,Ti)O_6$	Shakhdarait-(Y)	$YScNb_2O_8$
Aeschynite-(Y)		Tanteuxenite-(Y)		Shakhdarait-(Y)	
Rynersonit	$CaTa_2O_6$	Uranopolikrász	UTi_2O_6	Szamarzskit-(Yb)	$YbFe^{3+}Nb_2O_8$
Rynersonite		Uranopolycrase		Samarskite-(Yb)	
Tantáleszkitit-(Y)	$Y(Ti,Ta)O_6$			Ishikawait	$U^{4+}Fe^{2+}Nb_2O_8$
Tantalaeschynite-(Y)				Ishikawait	
Vigezzit	$CaNb_2O_6$			Kalcioszamarzskit	$CaFe^{3+}Nb_2O_7(OH)$
Vigezzite				Calciosamarskite	

Földtani helyzet és befoglaló kőzetek

A Bükk hegység Északkelet-Magyarországon helyezkedik el, a Belső-Nyugati-Kárpátok részeként. Paleomezozoos kifejlődése azonban nem a Kárpátokkal, hanem inkább a Dél-Alpokkal, Karavankákkal és Dinaridákkal rokon. Rétegtani szempontból a vizsgált vesszősi előfordulás a Parautochton egység Hegyestetői Formációjához, a bükk-szentlászlói pedig a Szentistvánhegyi Metavulkanit Formációjához tartozik. Az egység kifejlődése egy karbon tengeri sorozattal kezdődött, melyre üledékhézaggal partisekély tengeri üledékek települtek a késő permtől a kora triászig. A ladiniban az üledékképződést kiterjedt vulkanizmus szakította meg, mely után karbonátplatformokon és medencékben zajló üledékképződés következett a középső – késő triászban, kis volumenű alkáli bazaltos vulkanizmusal kísérve. A középső jurában mindezt mélytengeri szilikátos–karbonátos üledéksorozat fedte be (LESS et al. 2005). A késő krétában a Bükk paleo-mezozoos kőzeteit dinamotermális, alacsony fokú (pumpellyit-prehnit – pumpellyit-aktinolit fáciesű) regionális metamorfózis érte, amelynek foka nem volt egyenletes a hegység területén (ÁRKAI 1983). Fehér csillámon elvégzett K-Ar kormeghatározás alapján a metamorfózis az itt vizsgált lillafüredi kőzettestekben kb. 80 millió éve érte el legfeljebb 350°C-os termális csúcst (ÁRKAI et al. 1995).

A közelmúltban a szöveti bélyegek alapján a regionális metamorfózist kísérő képlékeny deformációt felülbélyegző, tehát a késő krétánál fiatalabb ritkaelem-dúsulást (RFF, Y, Zr, Nb, Ta, Th) fedeztünk fel a Bükk hegység területén (NÉMETH et al. 2016, 2023a). Az érintett kőzettestek jellemzően a bükki tektofácies-egységek határzónái mentén helyezkednek el a Bükk északkeleti és délkeleti részén, és egyaránt lehetnek metavulkanitok (feltehetően Szinvi Metabazalt Formáció), valamint sziliciklasztos kőzetek (Hegyestetői Formáció, Felsőtárkányi Mészke Formáció nem karbonátos rétegei). A dúsult kőzettestek befoglalói jellemzően dúsulást nem mutató karbonátos rétegek. A ritkaelemek legtöbbször RFF-foszfátokba, cirkonba vagy Nb-tartalmú rutilba épülnek be, azonban egyedi üledékes eredetű kőzettestekben ettől eltérő ásványok is jelen vannak, mint RFF-fluorokarbonátok vagy RFF-(Nb,Ti)-oxidok. Utóbbiakat eddig csak Lillafüred mellett, a Vesszős-völgyben sikerült megfigyelni aleurolitpalában, négy egymáshoz közeli feltárásban.

A Hegyestetői Formáció pontos rétegtani helye értékelhető fossziliák hiányában és az elnyírt képződményhatárok miatt bizonytalan, de legvalószínűbben a ladini metavulkanitok (Szentistvánhegyi Metavulkanit) bükk-szentlászlói egységének fedőjébe települt, és változó arányú mészke-, márga- és aleurolitrétegekből áll (NÉMETH et al. 2023b). A dúsulást hordozó sziliciklasztos rétegek mindössze deciméteres vastagságúak, és folytonosságuk a redőzött és sok helyen elnyírt rétegsorban nehezen követhető. Az előzetes mérések alapján a vizsgált kőzetmintákban a RFF-(Nb,Ti)-oxidok vagy KRFF (1 feltárás esetében), vagy NRFF+Y (3 feltárás esetében) dominánsok, a két összetétel

sosem fordul elő együtt. Egy-egy minta került WDX-elemzésre a KRFF-, illetve NRFF-domináns típusból (NÉMETH et al. 2023a publikációjában közölt azonosítók szerint N4 és N6 jelű minták). Ezenkívül a NÉMETH et al. (2023a) publikációjában N8 azonosítóval szereplő minta, és egy a hivatkozott publikáció elkészülte után begyűjtött minta (itt N9-el jelölve) is (NRFF+Y)-domináns RFF-(Nb,Ti)-oxidokat tartalmaz. A RFF-(Nb,Ti)-oxidokat tartalmazó minták néhány kémiai és ásványtani jellemzőjének összehasonlítását a II. táblázat tartalmazza. Az N4 és N6 minták kémiai összetételét tekintve az N4-ben magasabb a MgO és a FeO, az N6-ban a SiO₂ mennyisége. A P₂O₅ mind a két mintában alacsony (0,053 t%, illetve 0,04 t%). A TiO₂ koncentrációja kb. megegyezik a két mintában (kb. 0,4 t%). Ritkaelemekben az N4 minta jóval gazdagabb, pl. a RFF+Y, Nb, Th, Zr koncentrációértékek a két mintában rendre 1890 és 540 ppm, 200 és 120 ppm, 320 és 40 ppm, 3610 és 840 ppm. Az N4 mintában 0,021 tömeg% Li is kimutatásra került. A részletesebb elemzési adatok megtalálhatóak NÉMETH et al. (2023a) cikkében. A WDX-szel nem vizsgált, de feltehetően szintén NRFF-domináns RFF-(Nb,Ti)-oxidokat tartalmazó minták kémiai és ásványos összetételükben sokkal inkább az N6 mintára hasonlítanak.

A bükk-szentlászlói RFF-(Nb,Ti)-oxidot a CriticEl-projekt során írták le a CE 797 azonosítójú mintából, a korábban ismert Mn-U-Be-(NRFF) geokémiai anomália vizsgálata során. Az ásványt tartalmazó albitér befoglaló kőzete a Szentistvánhegyi Metavulkanit formációba tartozó metariolit, és ritkaelemekben egyáltalán nem mutat dúsulást. Az előfordulásról további részleteket közöl ZAJZON et al. (2014). A minta B7 azonosítóval megtalálható NÉMETH et al. (2003b) cikkében is, ami többek között részletes kémiai adatokat is közöl.

Mintavételezés és módszerek

A vesszősi előfordulásból származó RFF-ásványok olyan bükki kőzettestekből kerültek elő egy korábbi kutatás során (NÉMETH et al. 2023a), melyek nagy térerejű elemeket (*High Field Strength Elements* = HFSE) magas koncentrációban tartalmaznak. A dúsulás meglétét semmilyen szabad szemmel egyértelműen felismerhető bélyeg nem jelzi, így a dúsult rétegek felismeréséhez nem elég a pusztá terepi megfigyelés. Mivel a kőzettestek Th-ban is dúsak, megtalálásukhoz spektrális gamma mérések nyújtottak segítséget (Gamma Surveyor kézi szcintillációs detektorral). A szcintillációs detektor által spektrális módban a terepen előre jelzett ekvivalens Th-értékek 98,2 (N4) és 20,58 ppm (N6) voltak. A korábbi kutatás során mintákat vettünk nem dúsult rétegekből is, amelyekben reliktnak monacitot, cirkont és Ti-oxidokat találtunk, de RFF-(Nb,Ti)-oxidot nem. A mintavételezések pontos EOVS koordinátái a II. táblázatban megtalálhatóak.

A vizsgálandó ásványok mikrométeres szemcsemérete miatt optikai vizsgálatuk nem vezetett eredményre. A teljes kőzetmintákból készült porpreparátumokon végzett XRD-

II. táblázat. A RFF-(Nb,Ti)-oxidokat tartalmazó minták koordinátái, valamint ásványtani és kémiai jellemzőik összehasonlítása**Table II.** Coordinates of the REE-(Nb,Ti)-oxide bearing samples, as well as comparison of their chemical and mineralogical signatures

		N4	N6	N8	N9
	EOV Y	766860	766460	766970	766770
	EOV X	306630	306750	306740	306700
	domináns A kation / dominant cation A	KRFF / LREE	(NRFF+Y) / HREE+Y		
Ásványos összetétel / mineral composition (XRD, wt%)	kvarc / quartz	0,14	23,81	21,22	10,84
	csillám / mica	81,66	65,49	56,69	79,79
	ortoklász / orthoclase			5,00	4,07
	goethit / goethite	6,29			2,66
	rutil / rutile	0,55			0,36
	amorf / amorphous	11,36	10,70	17,10	2,68
HFSE koncentrációk / concentrations (ICP-MS, ppm)	RFF+Y / REE+Y	1892,08	544,62	562,95	578,33
	Nb	197,00	122,00	126,00	142,00
	Ta	24,40	7,00	7,30	8,90
	Th	316,00	39,40	36,30	41,80
	U	11,70	7,27	9,84	4,24
	Zr	3610,00	843,00	950,00	1025,00
Egyéb előforduló HFSE ásványok / other HFSE minerals (SEM)	cirkon / zircon	x	x (elvéte)	-	-
	monacit / monazite	x	x	x	x
	keralit / cheralite	x	-	-	-
	Nb-tartalmú Ti-oxid / niobian Ti-oxide	x	x	x	x
Egyéb megjegyzések / further notes (SEM)	Fe-oxid-hidroxid / Fe- oxide-hydroxide	gömbös-vesés / botryoidal	pirit utáni átalakok / pseudomorphs after pyrite	pirit utáni átalakok / pseudomorphs after pyrite	jellemzően pirit utáni átalakok, ritkán szabálytalan halmazok / pseudomorphs after pyrite, rarely irregular aggregates
	HFSE-ásványok megjelenése / appearance of HFSE minerals	hintve, halmazokba és fészekbe tömörülve, Fe-oxidok szegélyére növe, érszerű zónák / disseminated, in aggregates and nests, associated with goethite, vein-like zones	önállóan hintve / individual disseminations	önállóan hintve, ritkábban vasoxiddal társulva / individual disseminations, rarely associations with Fe- oxides	Gyakran Fe-, illetve Ti-oxidokkal társulva / associated with Fe- and Ti-oxides

mérés diffraktogramjain sem kimutathatók ezek a fázisok, amit részben az alacsony koncentrációérték és a kőzetalkotó ásványok csúcsaival való interferencia, részben a feltehetően metamikt kristályszerkezet okoz. Történt kísérlet a RFF-(Nb,Ti) fázisok dúsítására is, azonban a kísérlet nem vezetett eredményre a szemcsék apró mérete miatt (amint más hasonló esetekben sem, pl. NASIR et al. 2009), ezért a

szerkezetvizsgálatokhoz XRD helyett Raman-spektroszkópiát használtunk.

Az N4 és N6 minták Raman-analízisei a prágai Károly Egyetem Geokémiai, Ásványtani és Ásványi Nyersanyagok Intézetében (Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů) történtek, egy multisatornás Renishaw InVia Qontor mikrospektrométerrel, amely termoelektromosan hűtött,

előlről megvilágított CCD-detektorral volt felszerelve. A műszer lehetővé tette legalább 75–4000 cm⁻¹ spektrális hullámszám-tartományban történő mérések végzését, tipikusan 1 cm⁻¹-nél jobb (FWHM) spektrális felbontással. A Raman-spektrumok rögzítése Leica DM2700M mikroszkóp tárgyasztalán elhelyezett mintákon történt, 5×, 20×, 50×, 100×, valamint hosszú munkatávolságú (LWD) 50× objektívek alkalmazásával. A gerjesztést 532 nm hullámhosszú (zöld) diódalézer biztosította (50 mW a forrásnál), összehasonlítás céljából 457 és 785 nm hullámhosszú diódalézereket, valamint 633 nm-es He–Ne lézert is alkalmaztak. A jel–zaj arány növelése érdekében 10–20 felvétel akkumulálása történt, egyenként 20 s expozíciós idővel. A lézerteljesítményt a maximális kimenő teljesítmény 0,1–1%-ára állították. A spektrális adatok rögzítése WiRE 5.6 szoftverrel történt, a hullámszám-kalibráció ellenőrzésére szilícium-standardot alkalmaztak. A spektrumok feldolgozása és kiértékelése a Thermo Fisher Scientific GRAMS/AI 9.3 szoftverével történt.

Bár az XRD-vizsgálat nem bizonyult alkalmasnak a RFF-ásványok kimutatására, a kőzetalkotó ásványos összetétel meghatározásában hasznosnak bizonyult. A méréshez egy Bruker D8 Advance (40 kV, 40 mA, Cu K sugárzás) műszert használtunk, Vantec 1 helyzetérzékelő detektorral párhuzamos sugárnyaláb-geometriával, Göbel-tükör felhasználásával. A mennyiségi kiértékelés Rietveld-illesztésen alapul.

A Miskolci Egyetem Nyersanyagkutató Földtudományi Intézetében elektron-mikroszkopos vizsgálatok történtek felületi csi-szolatokon a kémiai összetétel meghatározására (energia-diszperzív röntgen-spektrometria, EDX pontmérések és röntgen elem-térképek) és a különböző ásványok szöveti eloszlásának vizsgálatára (BSE képek). A mérések SamX vezérelt, JEOL JXA 8600 Superprobe műszerrel történtek (20 kV gyorsítófeszültség, 20 nA nyalábáram, SDD-EDX detektor). Az EDX-szel mért összetételek azonban nem elég pontosak, ezért a RFF-(Nb,Ti)-oxidok kémiai összetétele ezenfelül hullámhossz-diszperzív röntgen-spektrometria (WDX) segítségével is meghatározásra került az SGUDS laboratóriumában, Pozsonyban (CAMECA SX-100; 15 keV

gyorsítófeszültség, 35 nA nyalábáram, 2 μm nyalábmérő). A mért elemeket, az alkalmazott elemvonalakat és kristályokat, a mérési időket és a kimutatási határokat a *III. táblázat* foglalja össze.

Eredmények

Szöveti megfigyelések

A RFF-(Nb,Ti)-oxidokat tartalmazó vesszősi minták ásványos összetétele hasonló. A bemutatásnál a WDX és Raman-spektroszkópai elemzésre elküldött N4 és N6 mintákra helyezük a hangsúlyt, azonban a minták jellemzőit összefoglaló *II. táblázatban* az N8 és N9 mintákra is kitérünk. A bükkszentlászlói minta leírásához lásd ZAJZON et al. (2014).

III. táblázat. A WDX-szel mért elemek, valamint a méréshez felhasznált elemvonalak, mérési idők és kimutatási határok

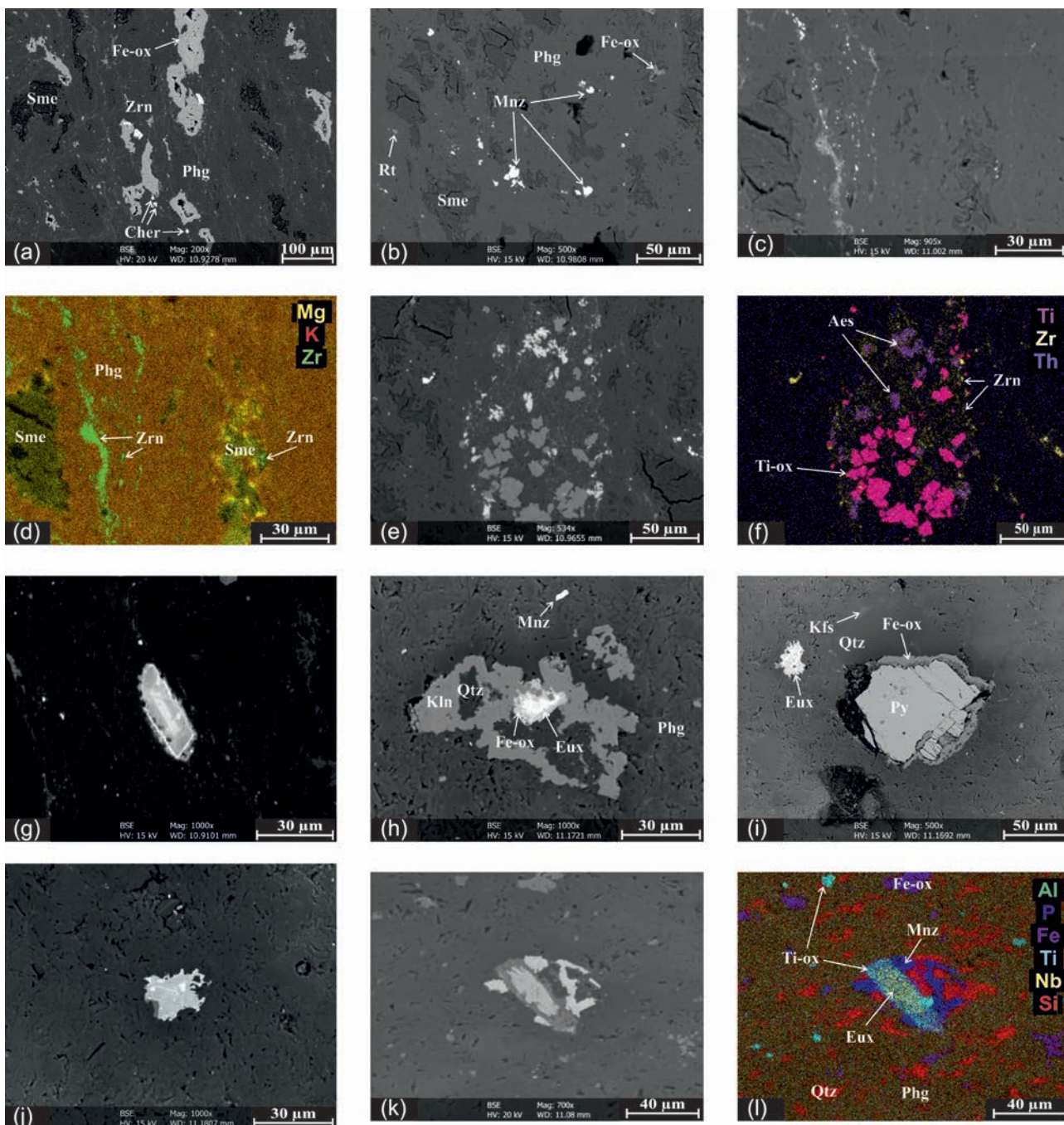
Table III. Elements measured by WDX, furthermore element lines, measuring times and detection limits used during the analyses

Elem / Element	Vonal / Line	Kristály / Crystal	Csúsmérési idő / Peak measuring time [sec]	Háttér-mérési idő / Background measuring time [sec]	Kimutatási határ / Detection limit [ppm]
F	Kα	LPCO	60	30	463
Na	Kα	TAP	10	5	322
Si	Kα	TAP	10	5	257
Al	Kα	TAP	10	5	214
Mg	Kα	TAP	10	5	240
Nb	Lα	LPET	20	10	632
Y	Lα	LPET	30	15	584
Cl	Kα	LPET	10	5	211
Ca	Kα	LPET	10	5	180
Zr	Lα	LPET	15	7.5	803
Sr	Lα	LPET	60	30	480
Th	Mα	LPET	30	15	731
U	Mβ	LPET	60	30	726
Pb	Mα	LPET	30	15	733
Ba	Lα	LPET	30	15	457
K	Kα	LPET	10	5	169
Ti	Kα	LLIF	10	5	415
Ta	Lα	LLIF	60	30	1466
La	Lα	LLIF	20	10	1061
Ce	Lα	LLIF	20	10	1103
Pr	Lβ	LLIF	60	30	1102
Nd	Lα	LLIF	20	10	1071
Sm	Lα	LLIF	20	10	1077
Eu	Lβ	LLIF	60	30	1322
Gd	Lα	LLIF	20	10	1330
Tb	Lα	LLIF	10	5	1745
Dy	Lβ	LLIF	60	30	1559
Ho	Lβ	LLIF	60	30	1759
Er	Lβ	LLIF	60	30	2211
Tm	Lα	LLIF	20	10	1627
Yb	Lα	LLIF	30	15	1649
Lu	Lβ	LLIF	60	30	3080
Fe	Kα	LLIF	5	2.5	831
Mn	Kα	LLIF	5	2.5	737
Hf	Lα	LLIF	30	15	2326
Sc	Kα	LLIF	5	2.5	514
Sn	Lα	LPET	10	5	726

A mintákban a fengites csillám az uralkodó kőzetalkotó, de az N4-ben emellett jelentős a goethit, míg az N6-ban a kvarc mennyisége, illetve utóbbiban elektron-mikroszon-

dával kevés kálföldpát és kaolinit is megfigyelhető. Szmektit mind a két mintában előfordul.

A fengit jellemzően mikrométeres lemezek formájá-



1. ábra. BSE-felvételek és elem térképek a RFF-(Nb,Ti)-oxidokat tartalmazó N4 (a-g) N6 (h-j) és N9 (k-l) jelű mintákról. (a) Az N4 minta tipikus gömbös-vesés megjelenésű Fe-oxidjai és szmektitfészkei a fengites mátrixban, hintett és vas-oxidokhoz kapcsolt keralittal és cirkonnal. (b) Hintett monacitkristályok a fengites mátrixban. (c-d) Szubmikronos cirkonkristályok érszerű hálózata a mátrixban. Az elem térképen jól megfigyelhető a szmektit két eltérő összetétele is. (e-f) Fengitmátrixban megjelenő eszkinitből, cirkonból és Nb-tartalmú Ti-oxidból álló halmaz. (g) Zónás eszkinitkristály. (h) Vas-oxidokkal társult euxenitkristály kaolinites halmazban, a mátrixban magányosan hintett monacittal. (i) Relikt piritkristály, magas Si-tartalmú, vas-oxidos szegéllyel. A fengites mátrixban egy inhomogén, xenomorf euxenit-szamarszkit fázis és egy kálföldpátkristály is megfigyelhető. (j) Inhomogén, xenomorf euxenit-szamarszkit fázis, (k-l) Euxenit-szamarszkit fázis Ti-oxid anyagú szegéllyel, monacittal összenőve, a kvarcgazdag fengites mátrixban. Az (f) ábrát NÉMETH et al. (2023a) cikkéből vettük át.

Figure 1. BSE images and element map about sample N4 (a-g), sample N6 (h-j) and sample N9 (k-l). (a) Botryoidal Fe-oxides and smectite aggregates typical for sample N4, with cheralite and zircon. (b) Monazite crystals dispersed in the phengitic matrix. In the element map two different smectite compositions can be observed. (c-d) Veinlike network of submicronic zircon crystals. (e-f) Aggregate composed aeschynite, zircon and Nb-bearing Ti-oxide in the phengitic matrix, sample N4. (g) Zoned aeschynite crystal. (h) Euxenite associated with Fe-oxide within a kaolinite aggregate. In the matrix, a single dispersed monazite can be observed. (i) Relict pyrite with Si-rich Fe-oxide rim. An inhomogeneous, xenomorphic euxenite and a potassic feldspar crystal is also observable. (j) Inhomogeneous, xenomorphic euxenite crystal. (k-l) Euxenite with Ti-oxide rim, intergrown with monazite, in the quartz-rich phengitic matrix. Figure (f) is from NÉMETH et al. (2023a)

ban van jelen. Az EDX-mérések alapján Mg-ban dús, és csak minimális mennyiségű vasat tartalmaz, emellett K-hiányos. Az N4 mintában két csillámlemez összetételén WDX-mérések is történtek, melyek megerősítették az EDX-eredményeket (a K pozíciójának betöltöttsége kb. 0,85–0,86 apfu). A szerkezet töltésegyensúlyának kielégítésére feltehetően Li is épült be a csillámokba, ami megmagyarázza a teljes közet ICP-AES-sel meghatározott viszonylag magas Li-tartalmát (0,021 tömeg%). Az N6 viszonylag alacsony mennyiségben tartalmaz vas-oxidokat, legtöbbször pirit utáni pszeudomorfózák formájában, a belső zónát gyakran teljes egészében pirit alkotja. Az N4-ben gömbös-vesés megjelenésű goethit a jellemző, ami közetalkotó mennyiségben van jelen (1. ábra, a és i). Mind a két minta tartalmaz Nb-tartalmú titánoxidot, cirkont (N6-ban inkább csak elvétve) és monacitot, ezenfelül az N4-ben gyakori a keralit is. Az N4 mintában mindezen ásványok legtöbbször a szövetben hintve vannak jelen, de akár halmazokba is tömörülhetnek. Gyakori, hogy RFF-foszfátok a vas-oxidok, hidroxidok (goethit) szegélyéhez növe fordulnak elő (1. ábra, a és b). Szintén ebben a mintában jellemző, hogy mikronos-szubmikronos cirkonkristályok érszerű zónákat alkotnak, melyek gyakran tartalmaznak 10 mikronos nagyságrendű RFF-foszfátokat és Nb-tartalmú Ti-oxidokat is (1. ábra, c és d). Az N6 mintában kevésbé jellemzőek a ritkaelemásványok halmazai, ehelyett azok inkább magányosan, a mátrixban hintve fordulnak elő (1. ábra, h).

Maguk a RFF-(Nb,Ti)-oxidok mind a két mintában legfeljebb néhányszor 10 μm -es átmérővel fordulnak elő, sőt az N6-ban még ezt a nagyságrendet is ritkán érik el. Bár N4 minta RFF-(Nb,Ti)-oxidjai ritkábban társulhatnak gömbös-vesés megjelenésű goethithez, vagy alkothatnak pszeudomorfózákat más ritkaelemásványokkal (cirkon, Nb-tartalmú Ti-oxid) együtt (1. ábra, a és f), leginkább idiomorf, oszlopos termetű kristályokként fordulnak elő (1. ábra, g), melyek önállóan, a fengites mátrixban helyezkednek el, körülbelül a szövet irányítottágát követve. Ikres kristályait is sikerült megfigyelni, feltehetően rutil utáni átalakként. BSE-képen gyakran mutatkozik rajta zónásság, ahol az EDX-mérések alapján a fényesebb zóna magasabb Nb és RFF-tartalommal, a sötétebb zóna magasabb Th-tartalommal bír (1. ábra, g). Az N6 mintában a RFF-(Nb,Ti)-oxidok leginkább a fengites mátrixban elszórtan fordulnak elő (1. ábra, i és j). Ritkábban megfigyelhető lehet vas-oxidos szegéllyel (1. ábra, h), vagy pirit utáni vas-oxid pszeudomorfóza zárványaként (N6 mintában). Jellemzően xenomorfak, zömökek (1. ábra, j). BSE-képen gyakran nem homogének, az EDX-mérések szerint a fényesebb részek gazdagabbak RFF-ekben. Az EDX-mérések bizonyos esetekben átmeneti összetételeket mutatnak Nb-tartalmú Ti-oxidok és RFF-(Nb,Ti)-oxidok között, ilyen átmeneti összetételek is okozhatnak inhomogenitást a BSE-képen észlelt fényességben. Az N9 mintában NRFF-domináns RFF-(Nb,Ti)-oxid egy monacittal társult Ti-oxid kristály belső zónáját alkotja (1. ábra, k és l). A WDX-mérések esetében a cél a minél tisztább összetételek meghatározása volt, így a módszerrel átmeneti összetételű fázisok mérésére nem került sor.

A RFF-(Nb,Ti)-oxidokat tartalmazó kőzettestekben a ritkaelemeket hordozó ásványok megjelenése a hidrotermás eredetet támasztja alá, így pl. az egyértelmű átalakulási bélyegek (átalakult kristályok, pszeudomorfózák, hintett monacitfészkek, érkítőltésszerű cirkonhintések). A HFSE-ásványok vas-oxidokhoz való társulása is jellemző bélyeg hidrotermás elváltozások során (pl. SCHANDL & GORTON 2004).

RFF-(Nb,Ti)-oxidok kémiai összetétele

Az N4 mintában négy WDX-mérés történt RFF-(Nb,Ti)-oxidokon, az N6 mintában hat (IV. táblázat). Az eredmények alapján az előforduló RFF-(Nb,Ti)-oxidokban a RFF_2O_5 18 és 22 t% között mozog az N4-ben, illetve 11–16 t% az N6-ban, ami kb. megfelel az irodalmi adatoknak (kb. 16–39 t%; EDWARDS et al. 1992; FLEISCHER 1966). Az N6 minta három mérési pontjában a La_2O_3 nem detektálható. Az Y_2O_3 a N4-ben 3–4 t%, az N6-ban 7–10 t%. A Nb_2O_5 mennyisége jellemzően az N6 mintában magasabb (32–41 t%), mint a N4-ben (22–27 t%). A ThO_2 mennyisége az N4-ban rendkívül magas, 12–15 t%, míg az UO_2 mindkét mintában alacsony. Alacsony PbO-tartalom (legfeljebb 0,3 t%) az N4 mintában volt kimutatható. Nagy koncentrációban van jelen a FeO, mely a RFF-(Nb,Ti)-oxidok közül egyedül a szamarszkitcsoport létfontosságú alkotója. Koncentrációja az N4 mintában 0,6–3 t%, az N6-ban 4–11 t%. Utóbbi magas Fe-tartalom már szamarszkit jelenlétére utal, bár a Sal Karbonatitból származó eszkinitkristályokban is mértek 6%-ot meghaladó Fe_2O_3 értékeket (NASIR et al. 2009). Szintén rendhagyóan magas lehet a SiO_2 tartalom (az N4-ben a 0,16%-ot, az N6-ban akár a 4,46%-ot is elérheti). A NASIR et al. (2009) által publikált kristályokban ez az érték 0,76 %-ig terjed. A többi nemformula elem csak 1 t% alatti mennyiségben van jelen. A totál értékek 94,4 és 98,6 t% között mozognak, az alacsonyabb értékek legvalószínűbb oka az O helyébe beépült OH-csoport, emellett valószínűsíthető, hogy a vas Fe^{2+} helyett Fe^{3+} -formában való beépülése. Nem zárható ki nem mért elemek jelenléte a szerkezetben (pl. W). A CE 797 minta RFF-(Nb,Ti) oxidjainak WDX-szel mért összetételét itt nem közöljük, ez megtalálható ZAJZON et al. (2014) cikkében. Az elemzések egyazon kristályon belüli három pontra vonatkoznak. A bennük mért RFF_2O_5 tartalmak az N4-hez hasonlóak, viszont annál általában valamivel kevesebb NRFF_2O_5 -ot, több KRFF_2O_5 -ot, és lényegesen több Y_2O_3 -ot tartalmaznak (~17 t%). Nb_2O_5 -tartalmuk szintén az N4-hez hasonló, míg CaO-tartalma mindkét típusú vesszősi fázishoz viszonyítva alacsony, hasonlóan a ThO_2 -hoz és UO_2 -hoz.

Az N4 minta esetében a WDX-szel elemzett pontokban nem figyelhető meg összetételi zónásság, az N6 minta esetében azonban igen: az 1–2, 3–4 és 5–6 mérési pontok egyazon szemcséken készültek, a páros sorszámuak jellemzően a BSE-képen sötétebbnek látszó foltokban. Általánosan elmondható, hogy a sötétebb pontokban magasabb a Si, Al és Fe oxidos aránya, még a fényesebb helyeken készült mérésekben a RFF-eké (KRFF, NRFF és Y egyaránt). Ugyanakkor a többi képletben szereplő elem mennyisé-

IV. táblázat. A RFF-(Nb,Ti)-oxidok WDX-szel meghatározott kémiai összetétele oxidos tömeg%-ban. A CE 797 mintában mért összetételekhez lásd ZAJZON et al. (2014)

Table IV. Chemical composition of the analysed REE-(Nb,Ti)-oxides in oxidic weight %. For compositions measured in sample CE 797 see ZAJZON et al. (2014)

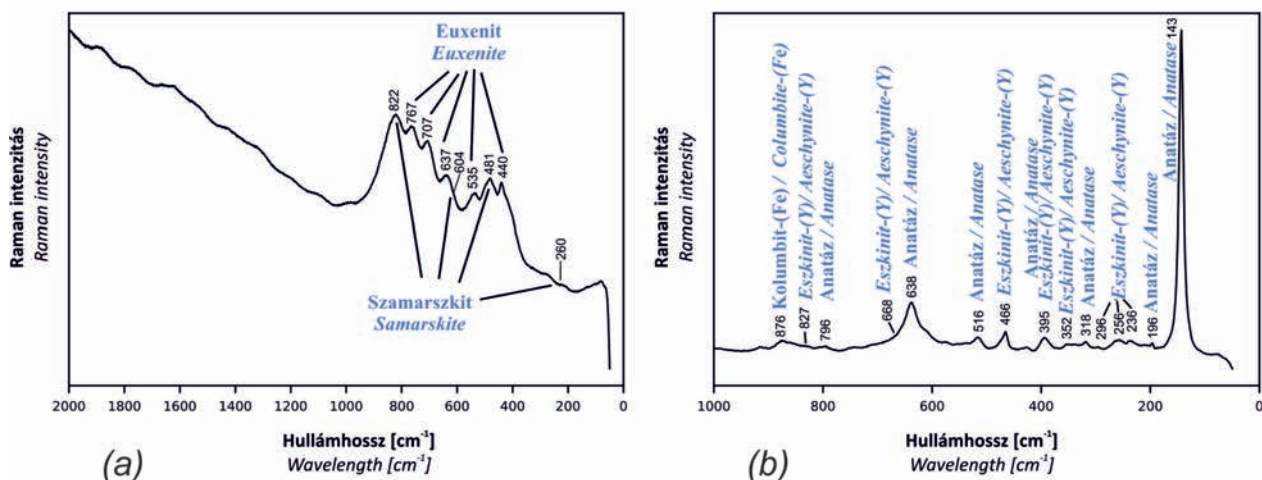
Mért tömeg%-os adatok / Measured values in weight %											
	N4_1	N4_2	N4_3	N4_4	N6_1	N6_2	N6_3	N6_4	N6_5	N6_6	
Na ₂ O	0,00	0,00	0,03	0,10	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	
K ₂ O	0,04	0,26	0,18	0,08	0,05	0,13	0,10	0,08	0,06	0,03	
MgO	0,00	0,24	1,69	0,02	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	
CaO	3,06	3,01	2,73	3,37	3,30	3,52	3,95	3,70	3,31	4,53	
MnO	0,01	0,04	0,05	0,00	0,16	0,15	0,13	0,25	0,17	0,15	
SrO	0,00	0,02	0,05	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
BaO	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	
PbO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,30	0,00	0,27	0,18	0,19	
Sc ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	
Y ₂ O ₃	4,70	4,55	3,19	4,93	10,09	6,96	9,53	8,09	10,61	8,20	
La ₂ O ₃	0,53	0,30	0,44	0,35	0,00	0,00	0,01	0,00	0,05	0,01	
Ce ₂ O ₃	5,15	3,95	4,46	4,05	0,39	0,36	0,40	0,39	0,43	0,36	
Pr ₂ O ₃	1,37	0,97	1,26	1,12	0,24	0,19	0,31	0,26	0,18	0,22	
Nd ₂ O ₃	6,52	5,13	6,08	5,88	1,08	0,60	0,98	0,87	1,09	0,77	
Sm ₂ O ₃	2,86	2,46	2,90	2,72	1,61	1,10	1,78	1,42	1,64	1,43	
Eu ₂ O ₃	0,16	0,21	0,21	0,21	0,34	0,62	0,48	0,42	0,38	0,51	
Gd ₂ O ₃	2,39	2,33	2,32	2,43	3,81	2,51	4,41	3,37	4,02	3,44	
Tb ₂ O ₃	0,31	0,29	0,31	0,34	0,76	0,61	0,98	0,94	0,84	0,79	
Dy ₂ O ₃	1,51	1,32	1,23	1,45	4,29	3,38	4,46	4,11	4,62	4,18	
Ho ₂ O ₃	0,21	0,03	0,11	0,13	0,40	0,25	0,33	0,31	0,40	0,35	
Er ₂ O ₃	0,64	0,59	0,55	0,73	1,40	1,27	1,47	1,37	1,56	1,40	
Tm ₂ O ₃	0,21	0,09	0,18	0,21	0,16	0,12	0,22	0,15	0,21	0,17	
Yb ₂ O ₃	0,28	0,16	0,21	0,23	0,47	0,46	0,60	0,46	0,54	0,58	
Lu ₂ O ₃	0,14	0,22	0,05	0,22	0,12	0,16	0,20	0,16	0,33	0,07	
ZrO ₂	0,00	0,24	0,09	0,07	0,22	0,57	0,23	0,34	0,13	0,26	
SnO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
HfO ₂	0,05	0,04	0,00	0,11	0,13	0,17	0,19	0,18	0,15	0,23	
ThO ₂	11,97	14,83	12,32	13,89	1,52	2,44	1,26	2,01	1,44	1,98	
UO ₂	0,15	0,30	0,15	0,23	0,80	1,40	0,88	1,53	0,68	0,91	
SiO ₂	0,01	2,16	2,02	0,53	2,24	4,46	1,56	2,71	1,75	2,32	
Al ₂ O ₃	0,00	0,32	1,70	0,09	0,39	1,09	0,23	0,53	0,18	0,41	
FeO	1,48	2,96	1,09	0,60	5,22	11,04	4,18	8,56	4,11	8,35	
TiO ₂	25,11	22,89	23,32	24,91	17,00	18,10	16,28	15,57	18,60	15,59	
Nb ₂ O ₅	27,81	21,96	22,76	26,26	38,77	32,71	41,07	36,75	38,37	40,63	
Ta ₂ O ₅	1,72	2,94	2,51	1,77	0,40	0,50	0,36	0,39	0,38	0,40	
F	0,08	0,12	0,17	0,25	0,07	0,10	0,06	0,09	0,07	0,11	
Cl	0,02	0,03	0,02	0,01	0,03	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	
Total	98,50	94,99	94,37	97,31	95,62	95,37	96,64	95,30	96,50	98,59	

gében (Ca, Th, U, Nb, Ta, Ti) rendszerint nincs lényegi különbség, legfeljebb egy egészen minimális a fényesebb pontokban a Nb, a kevésbé fényesebbekben a Th javára.

A Raman-spektroszkópiai vizsgálat eredményei

Az N4 és N6 mintákban valamennyi WDX-szel elemzett szemcse Raman-spektroszkópos vizsgálata megtörtént. Az N4 esetében a mérések során minden esetben csak a háttérzajtól alig elkülöníthető, rendkívül széles vibrációs sávok voltak megfigyelhetők, vagy egyértelmű Raman-sávok egyáltalán nem jelentkeztek, ami a kristályos szerkezet hiányára utal. Ennek alapján az N4-es mintában az RFF-(Nb,Ti)-oxid szemcsék teljes mértékben metamikt állapotúak. Korábbi tanulmányok szerint a metamikt eszkinit-(Y) Raman-spektrumában csak felfűtést követően (400–1000 °C) jelennek meg az ásványra jellemző vibrációs sávok, amelyek a kristályosság részleges helyreállítására utalnak (TOMAŠIĆ et al. 2004). Ilyen jellegű vizsgálatok elvégzésére azonban jelen kutatás keretében nem volt lehetőség, és ezek nem is tartoztak a vizsgálat célkitűzései közé.

Az N6 minta minden mérési pontjában euxenit-(Y) és szamarszkit-(Y) keveréke figyelhető meg (2. ábra, a). A sávok intenzitása viszonylag jól mérhető, és pozíciójuk jól elkülöníthető, ami arra utal, hogy a minta részben metamikt állapotú ugyan, de még mutat kristályos szerkezetet. A sávok pozíciója és intenzitása szemcsénként is eltérhet, mivel a különböző kationok (pl. Y, Nb, Ta) mennyisége és típusa, valamint a metamiktizáció foka befolyásolja a



2. ábra. (a) Az N6 minta egyik euxenit-(Y) és szamarszkit-(Y) keverékéből álló szemcséjének Raman-spektruma (b) A CE 797 minta eszkinit-(Y) - anatáz - kolumbit keverékfázisának Raman-spektruma. Az ábrákon feltüntetésre kerültek az egyes fajokra jellemző Raman-sávok

Figure 2. (a) Raman spectrum of an euxenite-(Y) - samarskite-(Y) composite grain from sample N6. (b) Raman spectrum of aeschynite-(Y) - anatase - columbite composite phase from sample CE 797. The characteristic Raman bands of the minerals are indicated on the figures

Raman-spektrumot. Az euxenit UO_2^{2+} szimmetrikus nyújtási sávok $803\text{--}767\text{ cm}^{-1}$ tartományban jelentkeznek. A $645\text{--}707\text{ cm}^{-1}$ tartományban a Ti–O, Nb–O és Y–O nyújtási sávok figyelhetők meg, míg a $422\text{--}536\text{ cm}^{-1}$ sávok az O–Ti–O, O–Ta–O deformációs rezgéseikhez és a ritka földfémionok rácsrezgéseikhez kapcsolhatók. Az alacsony intenzitású, de jól mérhető sávok és a részben éles csúcsok azt jelzik, hogy a kristályos szerkezet még részben fennmaradt (FROST et al. 2010). A samarszkitra jellemző sávok közül 822 és 481 cm^{-1} -nél találhatók kiválóan látszanak, míg a 604 és 260 cm^{-1} -nél levők átfedésben vannak az euxenittel (GUASTONI et al. 2019).

A CE 797 mintában anatóz, eszkinit-(Y) és kolumbit-(Fe) együttes jelenléte állapítható meg (2. ábra, b). Az anatózra jellemző intenzív és jól elkülönülő Raman-sávok 143 , 196 , 318 , 516 , 638 és 796 cm^{-1} -nél jelentkeznek, amelyek jól egyeznek az anatóz Raman-spektrumára vonatkozó irodalmi adatokkal (OHSAKA et al. 1978). A 143 cm^{-1} -es sáv különösen karakterisztikus az anatózra, és jelenléte egyértelműen elkülöníti azt más TiO_2 -polimorfoktól, legfőképp a rutiltól.

Az eszkinit-(Y) jelenlétére a $236\text{--}296\text{ cm}^{-1}$, 352 cm^{-1} , $395\text{--}466\text{ cm}^{-1}$, valamint a 668 és 827 cm^{-1} tartományban megjelenő sávok utalnak. Ezek a sávok megfelelnek az Nb–O, Ti–O és Ta–O kötésekhez kapcsolódó nyújtási és hajlítási vibrációknak, amelyek a komplex Nb–Ta–Ti–RFF-oxidokra jellemzőek. TOMAŠTÍČ et al. (2004) vizsgálatai szerint ezek a Raman-sávok a metamikt eszkinit-(Y) fázis $400\text{--}1000\text{ °C}$ közötti hőkezelése során, az újrakristályosodást követően jelennek meg. A jelen mintában azonban ugyanezek a sávok hőkezelés nélkül is jól definiáltan megfigyelhetők, ami egyértelműen arra utal, hogy az eszkinit-(Y) fázis eredendően kristályos állapotú.

A 876 cm^{-1} -nél megjelenő Raman-sáv a kolumbit-csoport ásványaira jellemző legerősebb vibrációs módnak feleltethető meg, amely a B–O (Nb/Ta–O) kötésekhez kapcsolódik. Az irodalmi adatok szerint a kolumbit-(Mn) és kolumbit-(Fe) Raman-spektrumában ez a sáv jellemzően $850\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ között jelenik meg (HAO et al. 2023). A vizsgált mintában mért 876 cm^{-1} -es sáv pozíciója jól illeszkedik a kolumbit-(Fe) jelenlétéhez, a fajra jellemző többi sáv azonban nem azonosítható, mert vagy átfedésben van, vagy teljesen elnyomják az anatóz és az eszkinit-(Y) sávjai. A kolumbit jelenléte lehet a magyarázat az eszkinitben mért Nb-többlethez.

Diszkusszió

A RFF-(Nb,Ti)-oxidok azonosítása kémiai összetétel alapján

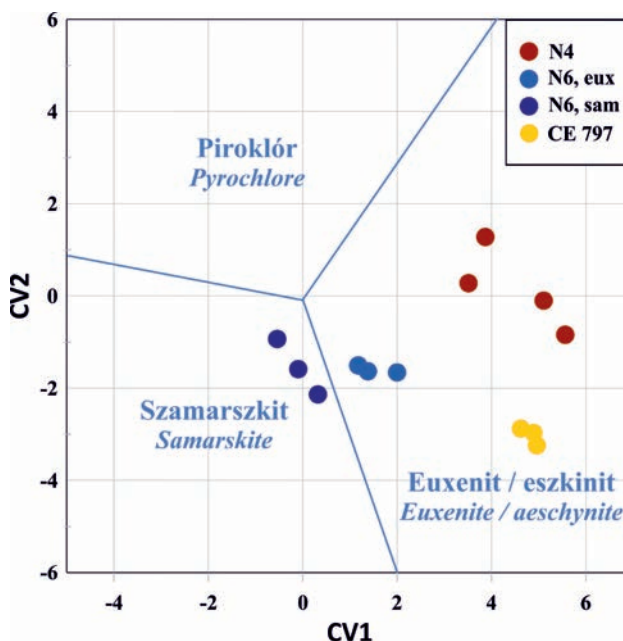
A RFF-(Nb,Ti)-oxidok azonosításának bevett módja a kémiai összetételen alapuló osztályozás, amihez ERCIT (2005) dolgozott ki egy négy-, illetve egy háromcsoportos modellt. A modellek a piroklór-, samarszkit-, fergusonit- és az eszkinit-/euxenitcsoportok elkülönítésére alkalmasak.

Mivel a négycsoportos modellezés leginkább csak a fergusonitcsoport jobb elkülönítését szolgálja, itt most a mindössze két változóval jellemezhető háromcsoportos modell eredményeit és az azokhoz tartozó változók egyenletét mutatjuk be. Az osztályozás a következő kémiai elemek és elemcsoportok oxidos tömegarányait veszi figyelembe: Na, Ca, Pb, Fe^* , Y, KRFF, NRFF, U^* , Ti, Nb, and Ta^* (ahol $\text{Fe}^* = \text{Fe} + \text{Mn}$; $\text{U}^* = \text{Th} + \text{U}$; $\text{Ta}^* = \text{Ta} + \text{W}$; valamint $\text{KRFF} \sim \text{La} - \text{Eu}$, $\text{NRFF} \sim \text{Gd} - \text{Lu}$). Az ezekből számított kanonikus változók egyenlete:

$$\text{CV1} = 0,245 \text{ Na} + 0,106 \text{ Ca} - 0,077 \text{ Fe}^* + 0,425 \text{ Pb} + 0,22 \text{ Y} + 0,28 \text{ KRFF} + 0,137 \text{ NRFF} + 0,100 \text{ U}^* + 0,304 \text{ Ti} + 0,097 \text{ Nb} + 0,109 \text{ Ta}^* - 12,81 \text{ (oxidos tömeg\%)}$$

$$\text{CV2} = 0,102 \text{ Na} - 0,113 \text{ Ca} - 0,371 \text{ Fe}^* - 0,167 \text{ Pb} - 0,395 \text{ Y} - 0,28 \text{ KRFF} - 0,265 \text{ NRFF} - 0,182 \text{ U}^* - 0,085 \text{ Ti} - 0,166 \text{ Nb} - 0,146 \text{ Ta}^* + 17,29 \text{ (oxidos tömeg\%)}$$

Az EDX-mérések eredményei azok pontatlansága miatt nem voltak alkalmasak a fenti összetételen alapuló csoportosításra, a WDX-adatok azonban már igen. A 3. ábrának megfelelően az N4 minta valamennyi mérési pontja az eszkinit/euxenit mezőbe esik, míg az N6 minta mérési pontjai közül három inkább az eszkinit/euxenit, három a samarszkit mezőbe, de minden esetben a határvonalak közelébe. Ez összhangban van a Raman-vizsgálat eredmé-

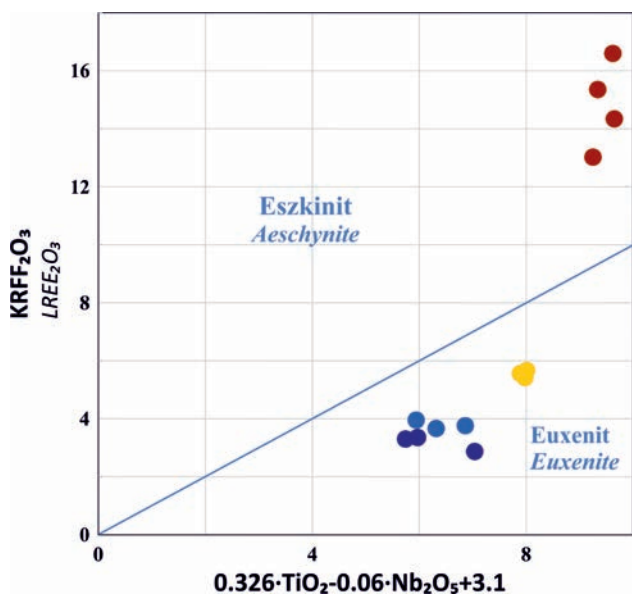


3. ábra. A mért Nb-RFF-oxid összetétele ERCIT (2005) háromcsoportos kanonikus osztályozási diagramján. A CV1 és CV2 változók egyenletei megtalálhatóak a szövegben. Színezéssel elkülönítjük egymástól az N6 minta euxenit (eux) és samarszkit (sam) domináns pontjait, bár a Raman-elemzés alapján valamilyen mértékben minden pont keveréknek tekinthető. (A CE 797 mintára vonatkozó összetételi adatok forrása: ZAJZON et al. 2014)

Figure 3. Composition of the analyzed REE-(Nb,Ti)-oxides on the three group canonical discrimination plot of ERCIT (2005). The equations for the variables CV1 and CV2 can be found in the text. By coloring the euxenite (eux) and samarskite (sam) dominant points of sample N6 are separated, although based on the Raman analyses all of these points are mixtures. (Source for compositional data in sample CE 797: ZAJZON et al. 2014)

nyeivel, ami szerint keverékfázis van jelen. A CE 797 minta mérési pontjai az eszkinite/euxenite mezőbe esnek.

Látható, hogy ERCIT (2005) osztályozása nem tesz különbséget az eszkinite- és euxenitecsoportok tagjai között, de EWING (1974) szerint, szintén a kémiai összetétel alapján, ezek is megkülönböztethetők egymástól. Ha a $KRFF_2O_3 > 0,326 TiO_2 - 0,060 Nb_2O_5 + 3,1$ (tömeg%) egyenlőtlenség fennáll, az adott minta az eszkinitecsoportba tartozik, egyébként euxenite. Ezt a kritériumot mindhárom minta RFF-(Nb,Ti)-oxidjaira ellenőriztük, hiszen jelentős részben az N6 keverékfázisait is euxenite alkotja. A 4. ábrának megfelelően



4. ábra. Eszkinite és euxenite elkülönítésére szolgáló diagram EWING (1976) kémiai összetétel alapján. Az egyenletbe a tömegszázalékban mért koncentrációértékeket kell behelyettesíteni. Az elkülönítés az eszkinite-(Y) esetében nem alkalmazható, mert az az euxenite mezőbe eshet. A színezés ugyanaz, mint a 3. ábrán. (A CE 797 mintára vonatkozó összetételi adatok forrása: ZAJZON et al. 2014)

Figure 4. Plot for the discrimination of aeschynite and euxenite group minerals, based on the criterion of EWING (1975). The discrimination is not applicable for aeschynite-(Y) which may be plotted into the euxenite field. Concentration values measured in mass percent should be substituted into the equation. Coloring is the same as in Figure 3. (Source for compositional data in sample CE 797: ZAJZON et al. 2014)

az N4-ben mért összetételek eszkinitek, az N6-ban és CE 797-ben mérték euxenitek feleltethetők meg. Az euxenite-(Y) kémiai összetétele azonban nagyon hasonló az eszkinite-(Y)-hoz. GUASTONI et al. (2019) szerint épp ezért a fenti kritérium nem használható, az eszkinite- és euxenitecsoport tagjai kizárólag szerkezetvizsgálat segítségével különíthetők el egymástól, ami azonban csak nem metamikt ásványokon alkalmazható. Más szerzők szerint a fenti kritérium érvényes az euxenite-(Y) és (niobo)eszkinite-(Y) elkülönítésére is (POPOVA et al. 2019, ŠKODA & NOVÁK 2007). Egy másik kritérium szerint (EWING 1976) ha az összetételben az U-oxid mennyisége meghaladja a Th-oxidét, akkor egyértelműen euxenite-(Y)-ról beszélhetünk, míg az ellenkező esetben az azonosítás nem egyértelmű, ráadásul bár ritkán, de nem metamikt, így kristályszerkezet alapján azonosított eszkinite-(Y)-ban is előfordulhat U-túlsúly (BONAZZI & MENCHETTI

1999). Szerkezetvizsgálat hiányában tehát sokszor (így a bükki előfordulások esetében sem) lehet megkülönböztetni egymástól az eszkinite-(Y)-ot és az euxenite-(Y)-ot.

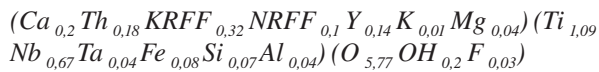
Annak ismeretében, hogy az N4 mintában eszkinite (általános összetétel AB_2O_6) fordul elő, a mért oxidos tömeg% értékek már átszámíthatók atomszám/formula (apfu) értékekké (IV. táblázat). Mivel a totál értékek viszonylag alacsonyak, feltételezhető, hogy az anion pozícióban az O mellett OH is van (ez egyébként az N6 mintában is igaz), így a hagyományos eljárástól eltérően a képletet nem 6 anionra, hanem 3 kationra számítottuk, ezáltal 0,1–0,2 apfu értékű OH is jelen van a szerkezetekben (V. táblázat).

V. táblázat. Az N4 minta mérési pontjaira vonatkozó, 3 kationra számított képletek. Fe^{3+} : a mért FeO -val ekvivalens mennyiségű Fe_2O_3 -ból számított; O^* és OH^* : a sztöchiometriai egyensúly feltételezésével meghatározott

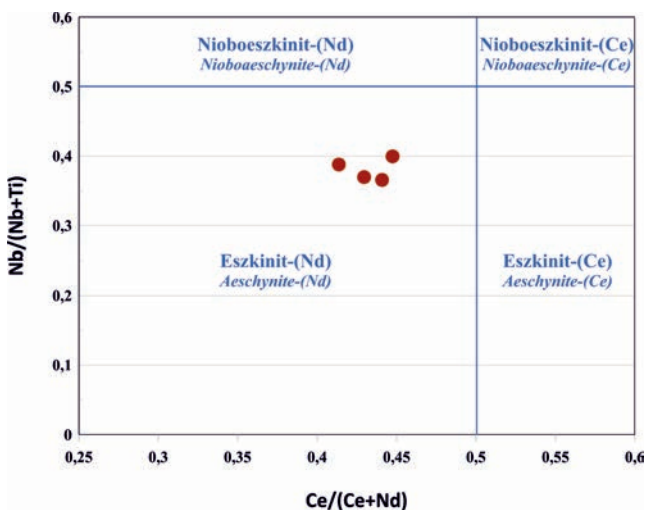
Table V. Calculated mineral formulas for the measuring points of sample N4, based on 3 oxygen cations. Fe^{3+} : calculated from Fe_2O_3 equivalent with the measured FeO ; O^* and OH^* : based on stoichiometry

3 kationra számított képletek / mineral formulas calculated for 3 cations									
	N4_1	N4_2	N4_3	N4_4		N4_1	N4_2	N4_3	N4_4
Na	0,00	0,00	0,00	0,01	Fe^*	0,08	0,15	0,05	0,03
K	0,00	0,02	0,01	0,01	Si	0,00	0,13	0,12	0,03
Mg	0,00	0,02	0,15	0,00	Al	0,00	0,02	0,12	0,01
Ca	0,20	0,20	0,17	0,22	Ti	1,14	1,05	1,03	1,15
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	Nb	0,76	0,61	0,61	0,73
Sr	0,00	0,00	0,00	0,00	Ta	0,03	0,05	0,04	0,03
Ba	0,00	0,00	0,00	0,00	B	2,01	2,01	1,97	1,97
Pb	0,00	0,00	0,00	0,00	O^*	5,85	5,74	5,65	5,84
Sc	0,00	0,00	0,00	0,00	OH^*	0,13	0,24	0,32	0,11
Y	0,15	0,15	0,10	0,16	F	0,01	0,02	0,03	0,05
La	0,01	0,01	0,01	0,01	Cl	0,00	0,00	0,00	0,00
Ce	0,11	0,09	0,10	0,09	anion	6,00	6,00	6,00	6,00
Pr	0,03	0,02	0,03	0,02					
Nd	0,14	0,11	0,13	0,13					
Sm	0,06	0,05	0,06	0,06					
Eu	0,00	0,00	0,00	0,00					
Gd	0,05	0,05	0,05	0,05					
Tb	0,01	0,01	0,01	0,01					
Dy	0,03	0,03	0,02	0,03					
Ho	0,00	0,00	0,00	0,00					
Er	0,01	0,01	0,01	0,01					
Tm	0,00	0,00	0,00	0,00					
Yb	0,01	0,00	0,00	0,00					
Lu	0,00	0,00	0,00	0,00					
Zr	0,00	0,01	0,00	0,00					
Sn	0,00	0,00	0,00	0,00					
Hf	0,00	0,00	0,00	0,00					
Th	0,16	0,21	0,17	0,19					
U	0,00	0,00	0,00	0,00					
A	0,99	0,99	1,03	1,03					

Bár a legtöbb mért elem A és B pozíciók közötti megoszlása egyértelmű, néhány elem esete kérdéses. A vasat például egyes szerzők az A (GUASTONI et al. 2019, YANG et al. 2001), míg mások a B pozícióba helyezik (BONAZZI et al. 2002, MACDONALD et al. 2022, NASIR et al. 2009). EWING (1975) szerint a Fe mind a két pozícióban jelen lehet, de az A pozícióban inkább +2-es, a B pozícióban +3-as töltéssel. Mivel sztöchiometriai összetételt feltételezve sokkal valószínűbb, hogy a bükki eszkinitekben a Fe a szerkezet B pozíciójába épül be, a WDX-méréssel meghatározott, teljes vassal egyenértékű FeO-adatokat már a számítás során is Fe₂O₃-ként vettük figyelembe. (A szamarszkit szerkezetében szintén a Fe³⁺ jelenléte jellemző.) Kérdéses a Si elhelyezkedése is, melyet a korábbiakban egyaránt osztottak már az A pozícióba (YANG et al. 2001), és a B-be (GUASTONI et al. 2019, MACDONALD et al. 2022, NASIR et al. 2009). Itt a Si-ot sztöchiometriai alapon a B pozícióba helyeztük. Al-ot jellemzően nem mérték eszkinitekben/euxenitekben, mi most feltesszük, hogy amennyiben jelen van, a Si-mal azonos pozícióban helyettesít. Az egyéb képletben nem szereplő elemek (K, Mg, Mn, Zr) hozzájárulása a szerkezet felépítéséhez rendkívül kicsi, őket az irodalmi adatoknak megfelelően minden esetben az A pozícióba osztottuk. Ezen megfontolások alapján az alábbi átlagképletet sikerült meghatározni az N4 minta mérési pontjaira:



EWING (1974) előbb ismertetett kritériuma és a domináns kationok apfu-értékeinek ismeretében (YANG et al. 2001 Nb/Ti arányt is figyelembe vevő diszkriminációs diagramja alapján) az N4 mintában fellelhető fázis kémiai összeállítása egyértelműen eszkinit-(Nd)-nak feleltethető meg (5. ábra).



5. ábra. Ce/(Ce+Nd) – Nb/(Nb+Ti) diagram az N4 minta eszkinitjeinek osztályozására YANG et al. (2001) alapján, az apfu-adatokat figyelembe véve. A legújabb nevezéktan szerint a nioboeszkinit nem tekinthető külön ásványfajnak (Bosi et al. 2025). A színezés ugyanaz, mint a 3. ábrán

Figure 5. Ce/(Ce+Nd) – Nb/(Nb+Ti) plot for the classification of aeschynites from sample N4, after YANG et al. (2001), based on atom per formula values. Based on the newest nomenclature, the nioboeschynite is not a valid mineral species (Bosi et al. 2025). Colouring is the same as in Figure 3

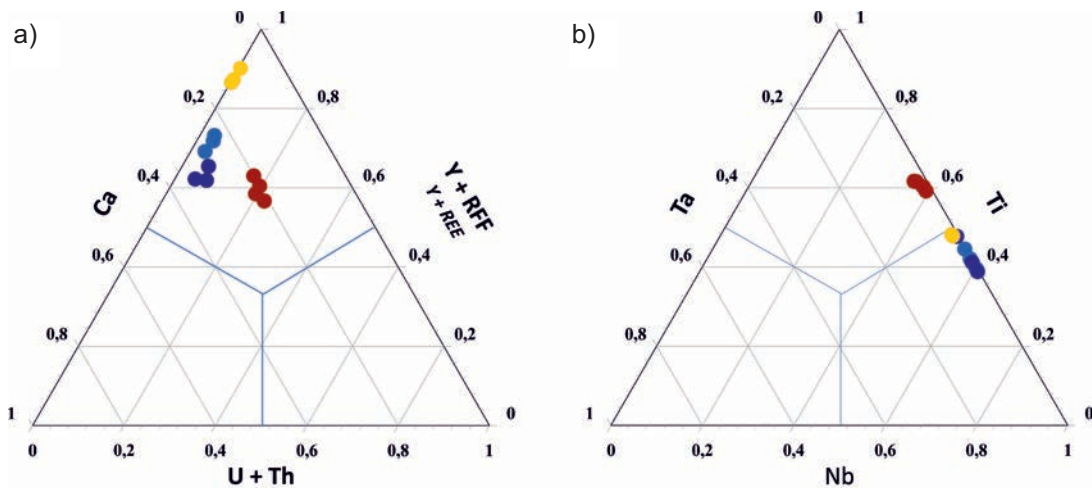
A képletszámítás az N6 (és CE 797) minta esetében nem végezhető el, mivel keverékek vannak jelen. A szamarszkit-(Y) és euxenit-(Y) kémiai összetételében nincsenek lényeges különbségek, leszámítva, hogy a szamarszkit esetében a B pozícióba beépülő kationok relatív hányada alacsonyabb, és elméletileg csak az tartalmaz Fe-at. Mindezen információk azonban nem elégségesek ahhoz, hogy a két eltérő fázis arányát meg lehessen határozni, átlagképlet pedig azok eltérő oxigénszáma miatt nem adható meg. Gyakorlatilag azonban az euxenitben is lehet vas, és a Nb, Ta, Ti elemeken kívül más nemformula elemek is beépülhetnek a B pozícióba (pl. Si, Al, Fe). A magasabb Fe-tartalom egyértelműen a szamarszkit magasabb arányát jelzi, viszont a vas többi elemmel való látszólagos korrelációja nagyjából a két szerkezetet (euxenit és szamarszkit) eleve eltérő kationarányából erednek, leszámítva a Si-ot és Al-ot, melyek feltehetően valóban elsősorban a szamarszkithez kötődnek. Fontos megjegyezni, hogy bár sem a kristálykémiai adatok, sem a Raman-spektroszkópiai eredmények nem utalnak rá, nem lehet kizárni, hogy az N4 RFF-(Nb,Ti) oxidjai is több, teljesen metamikt fázis keverékei, így az előbbieken bemutatott rá vonatkozó általános képlet is némi fenn-tartással kezelendő, főleg, hogy az EDX-vizsgálatok során egyértelműen észleltünk zónás szemcséket.

Az A és B pozíciók betöltöttségét a kiszámított kationszámok alapján ábrázoltuk (6. ábra). Az A pozícióban mindkét minta esetében (de különösen a N6-ban) a RFF+Y a domináns kationok. Őket a N4-ben a Th+U követi (bár az U hozzájárulása elenyésző), a N6-ban a Ca. Az N6 vasban dúsabb (~szamarszkit-domináns) mérési pontjai esetében egy minimálisan erősebb (Th+U) és a Ca pozícióban belüli jelenléte, ellenben a (RFF+Y)-é gyengébb. A CE 797 A pozíciójában a (RFF+Y)-dominancia erősebb, mint a másik két minta esetében.

A B pozícióban a N4-es mintában a Ti dominál, a N6-ban a Nb. A Ta mennyisége mindkét mintában alacsony, de az N4-ben valamivel jelentősebb. A RFF-eken belül a N4-ben a KRRF, a N6-ban a NRFF+Y a dominánsok. A B pozíció esetében semmi szabályszerű különbség nem figyelhető meg az N6 euxenit- és szamarszkit-domináns mérési pontjainak összetétele között. A CE 797-ben a B pozíció betöltöttsége az N6-hoz hasonlóan Nb-domináns, bár ebben szerepe lehet az eszkinit-(Y)-mal együtt előforduló kolumbitnak is.

Helyettesítési kapcsolatok és korrelációk a RFF-(Nb,Ti)-oxidok szerkezetében

Általánosan az eszkinit-/euxenit-/szamarszkitcsoporton belül számos helyettesítés létezik, egyaránt az egyes pozíciókon belül és a két pozíció között kapcsoltan. Diagramon mutatunk be néhány kapcsolatot az elemek között. Mivel keverékre apfu-értéket nem tudunk kiszámítani, kationszámokat határoztunk meg, amiket az ábrázolás során a megfelelő pozícióban előforduló kationok összegére normáltunk ($A_{\text{pos}} = Ca + RFF + Y + Th + U$; $B_{\text{pos}} = Nb + Ta + Ti$). Az egyszerűség kedvéért a kémiai képletben nem szereplő, és egyébként is kis mennyiségben jelen levő



6. ábra. Az A (a) és B (b) pozíciók betöltöttsége a WDX mérési eredményekből számított kationszámok alapján. Az N6 és CE 797 minta esetében a pontok diagramon való helyzetét befolyásolja, hogy keverékfázisok vannak jelen. A színezés ugyanaz, mint a 3. ábrán. (A CE 797 mintára vonatkozó összetételi adatok forrása: ZAJZON et al. 2014).

Figure 6. Occupancy of the A (a) and B (b) positions, based on cation numbers, calculated from WDX data. In case of samples N6 and CE 979 position of the points are influenced by the mixed nature of the phases. Colouring is the same as in Figure 3. (Source for compositional data in sample CE 797: ZAJZON et al. 2014)

elemeket elhanyagoltuk (7. ábra). Természetesen a mérési pontok alacsony száma nem teszi lehetővé a korrelációs kapcsolatok megbízható értékelését, azok inkább csak tájékoztató jellegűek, illetve részben az egyes ásványok eleve eltérő összetételéből fakadnak, beleértve az euxenit-(Y) és samarszkit-(Y) változatos arányát az N6 mintában. Az ábrán összehasonlítás végett a CE 797 minta pontjait is feltüntettük, de a tárgyalásban kevésbé részletezzük.

Az A pozícióban az N4 mintában változó RFF-tartalom mellett (KRFF-et és NRFF-eket külön figyelembe véve is) közel állandó a Ca-tartalom, az N6-ban viszont a KRFF-eket leszámítva a Ca és a RFF-ek fordítottan arányosak egymással, ami a samarszkit és euxenit fázisok változó arányával hozható kapcsolatba. Az N6 minta pontjai által kijelölt trendvonalra jól ráesnek a CE 797 pontjai is, viszont az N4 és N6 teljesen külön csoportot képviselnek. Az (Th+U)-tartalom a KRFF-ekkel nem jól korrelál a mintákon belül, viszont NRFF-ekkel való negatív korreláció erős, főleg az N6 mintában, de a trendbe jól beleillik a másik két minta is. A Ca (U+Th)-mal való korrelációja az N6 mintában jelentkezik. A B pozícióban az Nb és Ta között enyhe negatív kapcsolat figyelhető meg. Ami az A és B pozíciók közötti kapcsolt helyettesítéseket illeti, a Ti és Ca között észlelhető egy gyenge negatív korreláció, ha az N4 és N6 mintákat együtt vesszük figyelembe, ebből a szempontból viszont a CE 797 teljesen eltér. A Ti és (U + Th) közötti pozitív korreláció szintén ebben a két mintában lelhető fel. A RFF-ek (Nb+Ta)-l való korrelációja minimális, inkább csak az N4 és N6 mintacsoportok között érhető tetten a KRFF-ekkel való negatív és a NRFF-ekkel való pozitív kapcsolat. Bár az N6 minta minden mérési pontjára vonatkozó korreláció nincs jelen, érdemes megfigyelni, hogy az euxenit-domináns pontok RFF – (Nb+Ta) korrelációja kifejezetten erős, ami főleg a (NRFF+Y)-tartalom hatása. Hasonló jelenség figyelhető meg a (Nb+Ta) Ca-mal való

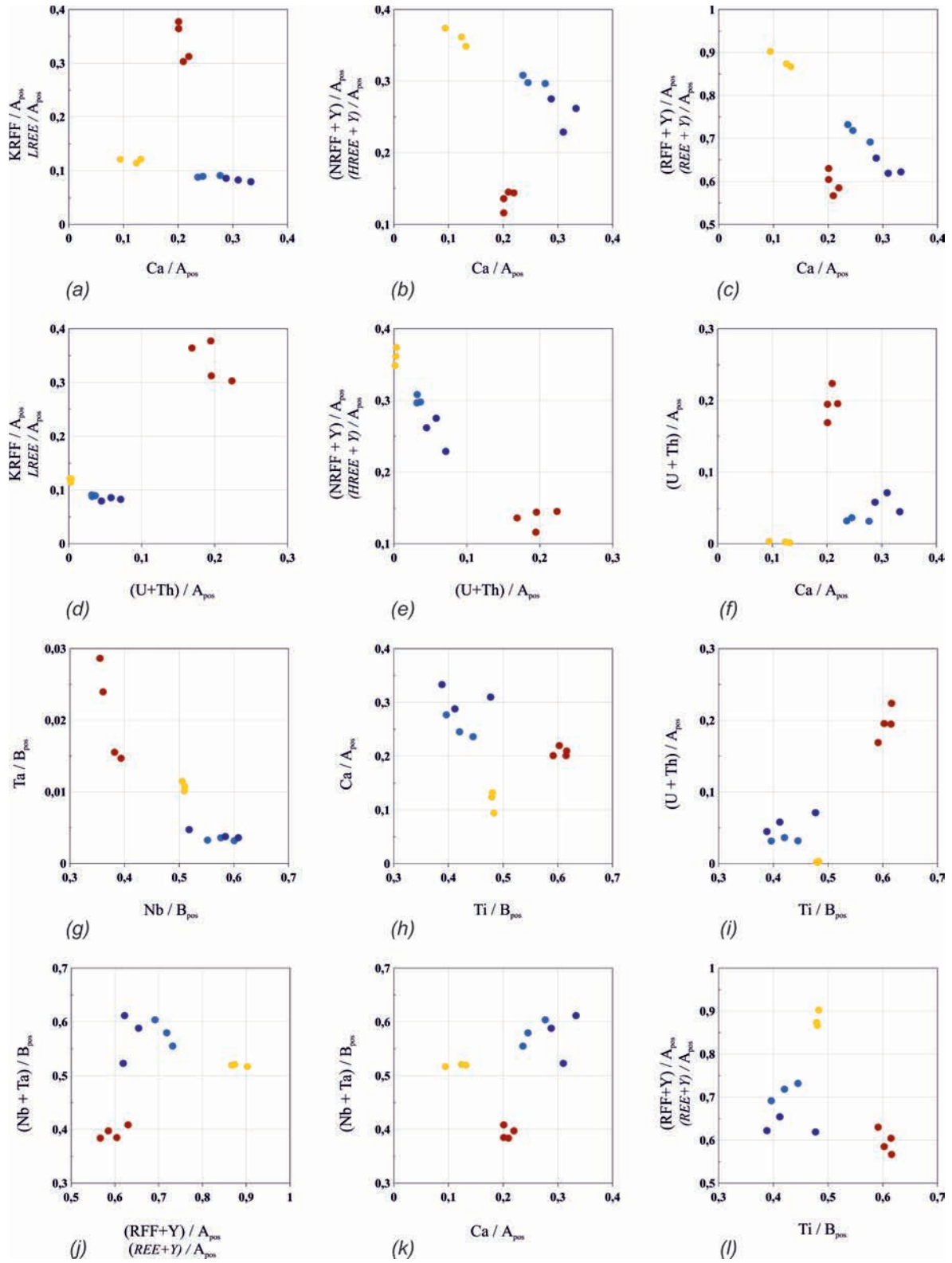
korrelációjának vizsgálata során: azaz ott is az N4 és N6 minták teljes halmazára észlelhető pozitív korreláció, illetve az N6 minta euxenitesebb pontjaiban nagyon határozott. Az N4 és N6 minták minden mérési pontját együtt nézve a Ti és a RFF-ek között negatív korreláció van, ami valamennyire az N4-en belül is észlelhető, míg az N6 euxenites pontjaiban pozitív kapcsolat figyelhető meg. A NRFF-ekkel viszont már negatív a kapcsolat.

Bár az előzőekben a KRFF és NRFF elemekre mindig csoportként utaltunk, azonban a csoportokon belül is lehetnek eltérések a korrelációs kapcsolatokban. Legjelentősebbek az eltérések az Eu esetében, ami a többi KRFF-mel ellentétben pozitívan korrelál a Th-mal mind a két mintában, ami jelezheti azt, hogy az Eu inkább +2-es töltéssel épül be a szerkezetbe, míg a többi RFF +3-assal. A Fe is erős pozitív korrelációt mutat az Eu-mal. A NRFF-ek közül az Er és a Lu Ca-mal és Th-mal való korrelációja kiemelkedik az N4 mintában. Ezek alapján a kristályszerkezetbe való beépülés szelektív lehet egyes RFF-ekre vonatkozóan, a KRFF és NRFF csoportokon belül is (VI. táblázat).

Valószínűleg a RFF-(Nb,Ti) ásványokon belül jelentkező kémiai változatosságot a kristálykémia és a fluidumösszetétel befolyásolja. A korrelációs kapcsolatok két mintán belüli eltérő viselkedése jelzi, hogy a rajtuk belül nem pusztán az összetétel tér el, hanem némileg a helyettesítési kapcsolatok is mások. Ez fakadhat abból, hogy az N6-ban kevert összetételű fázisok vannak jelen, így a látszólagos helyettesítési viszonyok a két fázis változó arányát is tükrözik, viszont a létrehozó fluidum vagy a befoglaló közeg esetleg eredetileg eltérő összetételéből is fakadhat.

RFF-mintázatok

Bár eddig a RFF-eket csak a KRFF- és NRFF-csoportokra osztottuk, eloszlásuk vizsgálata során a normalizált



7. ábra. Az AB₂O₆ szerkezetben mutatkozó helyettesítési kapcsolatokat szemléltető diagramok (a-f) az A pozícióban, (g) a B pozícióban, (h-l) az A és B pozíciók között kapcsoltan. A diagramokon feltüntetett elemeket a megfelelő pozíciókra normalizálva ábrázoltuk: A_{pos} = Ca + RFF + Y + U + Th; B_{pos} = Nb + Ta + Ti. A formulában nem szereplő, csak kis mennyiségben jelen levő kémiai elemeket (pl. az N4 mintában feltehetően B pozícióba beépülő Fe-at, Si-ot és Al-ot) az egyszerűség kedvéért elhanyagoltuk. A színezés ugyanaz, mint a 3. ábrán. (A CE 797 mintára vonatkozó összetételei adatok forrása: ZAJZON et al. 2014)

Figure 7. Substitution relationships in the AB₂O₆ structures (a-f) within position A, (g) within position B, (h-l) coupled substitutions within A and B positions. Elements on the diagrams are normalised to the appropriate position: A_{pos} = Ca + RFF + Y + U + Th, B_{pos} = Nb + Ta + Ti. For the sake of simplicity non-formula elements (e.g. Fe, Si, Al) present only in low amount are neglected. Colouring is the same as in Figure 3. (Source for compositional data in sample CE 797: ZAJZON et al. 2014)

VI. táblázat. Az egyes RFF-ek Ca-mal és Th-mal számított korrelációs együtthatója minden mérési pontra vonatkozóan, illetve az N4 és N6 mintákon belül
Table VI. Correlation coefficients of the individual REEs with Ca and Th, concerning every measuring point, as well as within the given samples

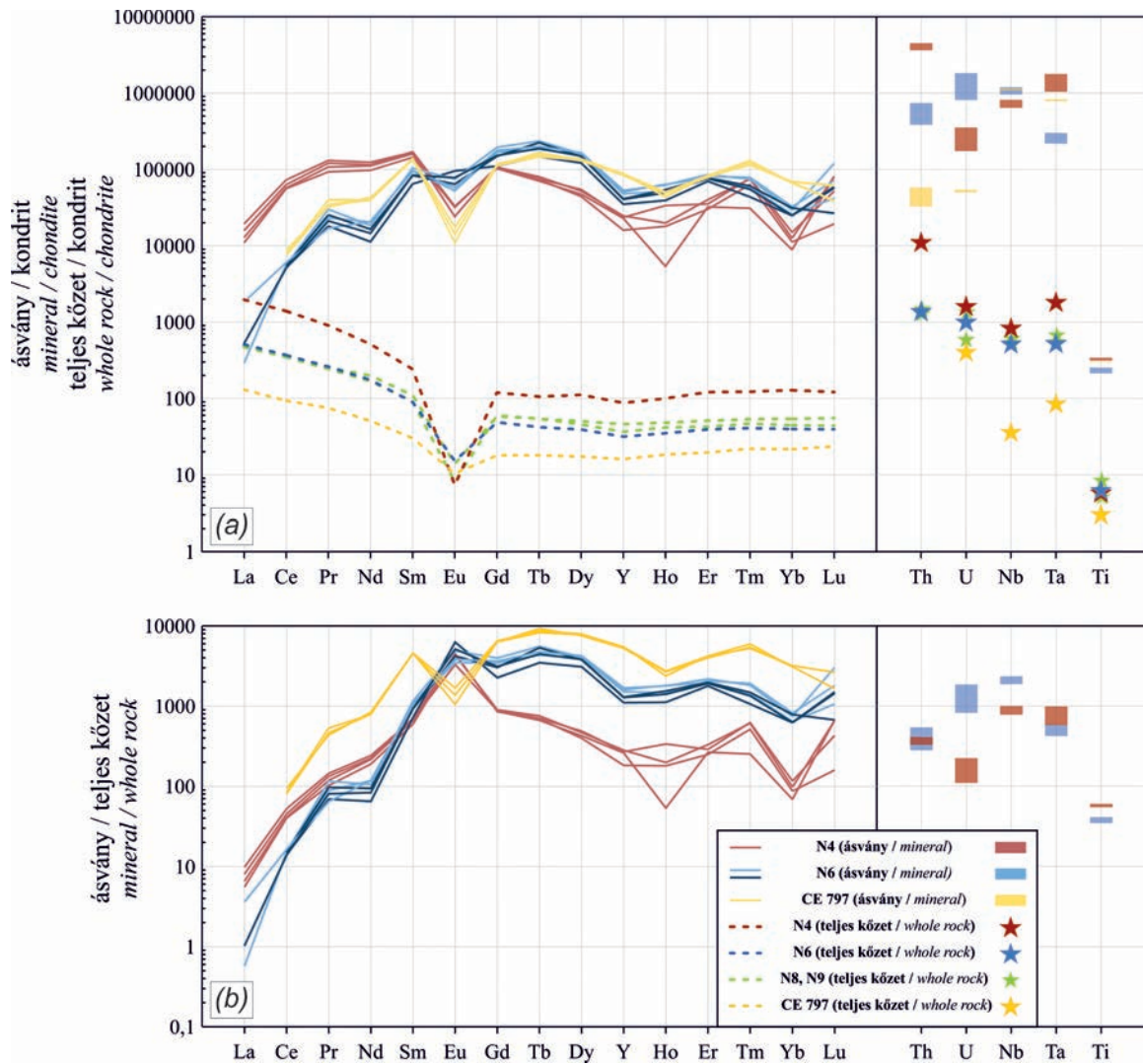
	Minden pont / Every point		N4		N6	
	Ca	Th	Ca	Th	Ca	Th
Y	0,451	-0,879	0,910	0,457	-0,342	-0,919
La	-0,590	0,914	-0,410	-0,951	-0,170	-0,430
Ce	-0,581	0,962	-0,385	-0,848	-0,517	-0,726
Pr	-0,561	0,942	-0,427	-0,990	0,358	-0,429
Nd	-0,582	0,963	-0,227	-0,958	-0,339	-0,882
Sm	-0,563	0,918	-0,500	-0,951	0,015	-0,972
Eu	0,611	-0,833	-0,054	0,656	0,343	0,641
Gd	0,458	-0,759	0,988	0,622	0,056	-0,972
Tb	0,609	-0,924	0,772	0,072	0,276	-0,608
Dy	0,564	-0,969	0,719	-0,062	0,023	-0,898
Ho	0,432	-0,915	-0,007	-0,856	-0,218	-0,769
Er	0,576	-0,966	0,952	0,233	-0,085	-0,864
Tm	0,044	-0,011	0,154	-0,751	0,128	-0,917
Yb	0,667	-0,957	0,160	-0,765	0,577	-0,670
Lu	-0,112	0,037	0,875	0,794	-0,522	-0,428

görbék jobb jellemzése céljából ezt kiegészítjük a közepes RFF-ek fogalmával, melybe a Sm-tól a Dy-ig terjedő elemeket soroljuk. Ebben a felosztásban a KRFF-ek közé mindössze a La–Nd, NRFF-ek közé a Ho–Lu (+Y) tartoznak. A kondritnormalizált RFF+Y görbék (8. ábra; ANDERS & GREVESSE 1989) az összes mérési pont esetében erőteljes M típusú tetrad hatást mutatnak. A tetrad hatás értékét MONECKE et al. (2002) alapján számszerűsítjük (VII. táblázat). (Az első tetrad értéke az N6 három mérési pontjában nem határozható meg, a La_2O_5 kimutatási határ alatti mennyisége miatt.) Emellett a görbék lefutásának jellemzésére kiszámítottuk a $(\text{Ce}/\text{Nd})_N$, $(\text{Ce}/\text{Gd})_N$, $(\text{Ce}/\text{Yb})_N$ és $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ arányokat, melyek könnyű, közepes és nehéz RFF-ek egymáshoz való viszonyát, ezáltal az RFF-ek frakcionálódását hivatottak reprezentálni. Ezek az értékek különbözőek a két típusú ásvány esetében. Az N4-es minta RFF-(Nb,Ti)-oxidjainak kondritnormalizált görbéjén elsősorban a KRFF-ek és közepes RFF-ek dominálnak, míg az N6 esetében a közepes, kisebb mértékben a NRFF-ek. Az N6-ban az euxenit. és samarszkit-domináns mérési pontokhoz tartozó RFF-görbék lefutása nagyon hasonló egymáshoz. Mindkét minta RFF-(Nb,Ti)-oxidjai jelentős negatív Eu-anomáliát mutatnak: az Eu/Eu^* érték az N4 mintában 0,18–0,25, az N6-ban 0,41–1,12 között mozog (VII. táblázat). Az N6-ban a samarszkit-domináns mérési pontokban valamivel nagyobbak az Eu-anomáliák. Általános a negatív Yb-anomália is, minek értéke az N4-ben 0,13–0,77, az N6-ban 0,42–0,58. A negatív Nd-anomália ezzel szemben főleg az N6-ban jellemző ($\text{Nd}/\text{Nd}^* \sim 0,33\text{--}0,51$), ami a $(\text{Ce}/\text{Nd})_N$ adatok különbségében is tükröződik. Az adatok alapján az Eu-anomália pozitív korrelációs kapcsolatot mutat a Yb-anomáliával, negatív a Nd-anomáliával.

Az Eu-anomália a tetrad hatás mértékével is összefüggésbe hozható: minél nagyobb az Eu-anomália (minél közelebb van az értéke 0-hoz), általánosságban annál kisebb a T3 és nagyobb a T4 tetrad értéke, azaz az Eu-anomália nem független a RFF-ek frakcionálódásától. Kisebb negatív Y-anomália is megfigyelhető a görbéken, elsősorban az N6 minta esetében. Az N4 minta egy mérési pontja erős negatív Ho-anomáliát mutat, egy másik minimális pozitív, ebből kifolyólag az Y/Ho értékek erősen szórnak (20–20), azonban a mérések alacsony számából kifolyólag nem tudhatjuk, hogy a változatos Y/Ho arány mennyire tekinthető általánosnak az N4 mintában. Ezzel szemben az N6-ban az Y/Ho arány (~21–26) kb. megegyezik a kondrita jellemző értékkel (~28). Ez arra utal, hogy a minta RFF-(Nb,Ti)-oxidjaiban a töltés és ionátmérő által befolyásolt nyomelemviselkedések az uralkodóak (BAU 1996). Megfigyelhető jelenség, hogy az N6 minta BSE képen fényesebbnek látszó mérési pontjaiban (Fe-ban szegényebb, euxenit-domináns pontok) kisebb az Eu-anomália, és nagyobb a $(\text{Ce}/\text{Nd})_N$ arány. A 8. ábra a) részén feltüntettük a CE 797 minta RFF-(Nb,Ti) oxidjának összetételét is, bár esetében a számított mutatókat nem közöljük. Kondritnormalizált görbéi hasonló lefutásúak, mint az N6 mintánál, azt leszámítva, hogy nagyobb Eu-anomáliát tartalmaznak, nincs bennük Yb-anomália, és nem mutatja a Lu irányába mutató pozitív törést.

Bár természetesen az ásványok kondritnormalizált görbéjének lefutása nem egyezik meg a befoglaló kőzetekével, vannak közös bélyegek (7. ábra, a). Az N4 és N6 teljes kőzetek kondritnormalizált görbéje KRFF dominanciát mutat rendkívül erőteljes negatív Eu-anomáliával ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0,04$ (N4), illetve 0,29 (N6)) és egy egészen minimális negatív Y-anomáliával ($\text{Y}/\text{Y}^* = 0,83$ (N4) és 0,85 (N6)), az egyéb elemek tekintetében viszont a görbék egyenletes lefutásúak, némi pozitív töréssel az Y után. Az ábrán feltüntettük az EDX-mérések szerint (NRFF+Y)-domináns RFF-(Nb,Ti)-oxidokat tartalmazó N8 és N9 minták kondritnormalizált görbéit is, melyek lefutásukban nagyon hasonlóak az N6 mintához. A CE 797 minta alacsony RFF-tartalmú, mérsékelt Eu-anomáliával. A VII. táblázatban megtalálhatóak a teljes kőzetek RFF-eloszlására vonatkozó számított mutatószámok is.

A RFF-(Nb,Ti)-oxidok RFF-tartalmának normálását elvégeztük a teljes befoglaló kőzetekre is, hogy az ásványok és a teljes kőzet összetétele ilyen módon is összehasonlítható legyen (7. ábra, b). Ebben az esetben az N4 görbéi a közepes RFF-eknél a leginkább pozitívak, kiemelve az Eu-t (azaz bennük kisebb az Eu-anomália, mint a teljes kőzetben), de a NRFF-ek felé emelkedő tendenciát mutatnak a KRFF-ekhez viszonyítva. A negatív Yb-anomália továbbra is jelen van. A N6 így normált ásványgörbéin a NRFF-ek dominálnak, míg a KRFF-ekben kifejezetten szegény. A negatív Yb-anomália a kőzetre normálva is jelentős, az Y-anomália azonban alig észlelhető. A CE 797 ásványiban a befoglaló kőzethez képest is jelentős az Eu-anomália, valamint a NRFF-ek túlsúlya



8. ábra. A mért RFF-(Nb,Ti)-oxidok normalizált RFF-görbéi, az ábrák jobb oldalán a normált Th, U, Nb, Ta és Ti értékek jellemző tartományaival kiegészítve. (a) Kondritnormalizált értékek, feltüntetve a teljes befoglaló kőzetekre vonatkozó adatokat is. (b) Befoglaló kőzetekre normált értékek. Az N4 és N6 kőzetekre vonatkozó kémiai adatok részletesen megtalálhatóak NÉMETH et al. (2023a) cikkében, míg a CE 797-re vonatkozóak Németh et al. (2023b) cikkében, B7 mintaazonosító alatt. A b) ábra jobb oldali részén nem tüntettük fel a CE 797 mintát, mivel a mérési pontok a Th, U, Nb, Ta és Ti elemekből a skálán ábrázolhatóknál jóval nagyobb befoglaló kőzethez képesti dúsulást mutatnak (A CE 797 minta RFF-(Nb,Ti)-oxidjaira vonatkozó összetételi adatok forrása: ZAJZON et al. 2014)

Figure 8. Normalized spider diagrams of the analyzed REE-(Nb,Ti)-oxides, supplemented by the values of Th, U, Nb, Ta and Ti. (a) values normalized to chondrite, also showing the composition of the whole rock. (b) Values normalized to the incorporating wall rocks. Detailed chemical data of samples N4 and N6 can be found in Németh et al. (2023a), while that of CE 797 in NÉMETH et al. (2023b), with sample ID B7. Sample CE 797 is not shown in the right part of Figure b) because the measurement points show a much higher enrichment of the elements Th, U, Nb, Ta and Ti compared to the host rock than can be represented on the scale. (Source for compositional data in sample CE 797: ZAJZON et al. 2014)

Az, hogy a teljes kőzetre vonatkozó kondritnormalizált görbék és az ásványokra vonatkozóak nem azonos lefutásúak, egyértelműen jelzi, hogy a teljes kőzetek RFF-eloszlására más ásványok is befolyással vannak. A legvalószínűbb jelöltek a RFF-tartalmú foszfátok (monacit mindkét mintában, az N4-ben ráadásul keralit is, mely elvileg Ca-Th-foszfát, de rendszerint jelentős RFF-tartalommal is bír), de akár más járulékos és kőzetalkotó ásványok (így pl. cirkon, rutil, csillámok) RFF-eloszlása is befolyásoló hatással lehet. Sajnos a legtöbb RFF-(Nb,Ti)-oxidra vonatkozó közlemény nem tartalmazza a teljes RFF-spektrumot, de amennyiben ismert az Eu mennyisége, az általában nem anomális (DIETZEL et al. 2019, LIU et al. 2020, NASIR et al.

2009, SZUSZKIEWICZ et al. 2016), kivéve pl. a White Tundra pegmatitból dokumentált Nb-dús eszkinit-(Y)-ot (MACDONALD et al. 2022). Ez alapján az Eu-anomália nem a kristályszerkezetből következik, hanem az ásványképződésért felelős fluidumból átöröklött tulajdonság. Ezt bizonyítja az is, hogy a nagyobb Eu-anomáliát mutató N4 mintában a RFF-(Nb,Ti)-oxidok is nagyobb Eu-anomáliát mutatnak, mint a kisebb anomáliával jellemezhető N6 mintában. Hasonló lehet a helyzet az Y-anomália tekintetében is, ami szintén jelen van mind teljes kőzetben, mind az ásványban. Ezzel szemben az Yb-anomália csak a mért ásványösszetételekre jellemző, azaz nem lehet a teljes kőzetből átöröklött tulajdonság. Az egyéb dokumentált összetételek esetében sem

VII. táblázat. A kondritnormalizált adatokból számított T1, T2, T3 tetradok, (Ce/Nd)_N, (Ce/Gd)_N, (Ce/Yb)_N, (Gd/Yb)_N arányok, valamint a Nd-, Eu-, Y-, Ho- és Yb-anomáliák értékei, a RFF-(Nb,Ti)-oxidok mérési pontjaiban, illetve a teljes kőzetekben. Az Nd*, Eu*, Y*, Ho* és Yb* értékek rendre a kondritnormalizált görbén velük szomszédos elemek szorzatának négyzetgyökei

Table VII. T1, T2 and T3 tetrads, (Ce/Nd)_N, (Ce/Gd)_N, (Ce/Yb)_N, (Gd/Yb)_N ratios and Nd, Eu, Y, Ho and Yb anomalies, calculated from the chondrite normalized data. Values are calculated for the REE-(Nb,Ti)-oxide measuring points and for the whole rocks. Nd*, Eu*, Y*, Ho* and Yb* values were determined as the square roots of the products of the adjacent elements on the chondrite-normalized curve

	T1	T3	T4	(Ce/Nd) _N	(Ce/Gd) _N	(Ce/Yb) _N	(Gd/Yb) _N	Nd/Nd*	Eu/Eu*	Y/Y*	Ho/Ho*	Yb/Yb*
N4_1	1,003	0,077	0,800	0,590	0,693	4,879	7,040	0,834	0,182	0,550	1,171	0,237
N4_2	1,254	1,731	0,637	0,575	0,543	6,310	11,614	0,841	0,268	1,429	0,198	0,176
N4_3	1,045	0,332	1,072	0,549	0,617	5,644	9,150	0,804	0,249	0,568	0,817	0,319
N4_4	1,079	0,413	0,663	0,514	0,535	4,566	8,542	0,852	0,243	0,771	0,629	0,162
N6_1		0,640	0,359	0,270	0,033	0,216	6,582	0,437	0,419	0,511	1,019	0,517
N6_2		1,046	0,482	0,456	0,047	0,208	4,448	0,331	1,125	0,506	0,793	0,498
N6_3	4,729	0,932	0,398	0,303	0,029	0,172	5,977	0,331	0,522	0,524	0,833	0,434
N6_4		1,131	0,459	0,332	0,037	0,219	5,960	0,359	0,577	0,476	0,890	0,435
N6_5	0,673	0,749	0,537	0,292	0,034	0,205	6,025	0,514	0,444	0,523	0,925	0,311
N6_6	2,854	0,865	0,150	0,348	0,034	0,163	4,853	0,347	0,692	0,456	0,961	0,778
N4 teljes kőzet / whole rock	0,118	0,055	0,043	2,712	11,636	10,815	0,929	1,096	0,043	0,830	0,971	1,054
N6 teljes kőzet / whole rock	0,039	0,025	0,028	2,108	7,553	9,258	1,226	1,145	0,230	0,854	0,994	0,989

jellemző rendszerint, így valószínűleg önmagában a kristályszerkezetből sem fakadhat, jelenlétére más magyarázatot kell találni.

Th-, U-, Nb-, Ta- és Ti-tartalom és frakcionálódási mutatók

Az ásványfázisok összetételére vonatkozó Th, U, Nb, Ta és Ti mennyiségeket a RFF-ekhez hasonlóan szintén normáltuk a C1 kondrithez (7. ábra, a jobb oldali része). Th-ból, Ta-ból és Ti-ból az N4 minta eszkinit ásványai, U-ból és Nb-ból az N6 minta euxenit-szamarszkit fázisai mutatnak nagyobb dúsulást a kondrithez képest. A teljes kőzeteket figyelembe véve az összes felsorolt elem (leszámítva a Ti-t, aminek koncentrációja kb. megegyezik a két mintában) az N4-ben dúsul jobban. Ezek alapján a Th és a Ta ásványokon belül mért koncentrációja a teljes kőzet (illetve a nyomelem-karakterisztikát kialakító fluidum) összetételét tükrözi, ami még szembeötlőbb a 7. ábra, b jobb oldali részén, ahol az ásványokon belüli összetételeket a teljes kőzetekre normáltuk. Az U és a Nb esetében azonban összetettebb a helyzet, épp ezért frakcionálódási mutatókat is számítottunk.

A mutatók alapján a két mintában fellelhető ásványok jól elkülöníthetők egymástól (9. ábra). Az $U / (U+Th)$, a $(Nb+Ta) / (Ti+Nb+Ta)$ valamint az $Y / (Y+RFF)$ értékek az N6 minta euxenit-szamarszkit keverékfázisaiban; a $Ta / (Nb+Ta)$ az N4 minta eszkinit kristályjaiban magasabb és nagyobb szórással jellemezhető. Az euxenit- és samarszkit-domináns mérési pontok frakcionálódási mutatói között nem figyelhetők meg törvényszerűségek. A legtöbb kiszámított frakcionálódási mutató a teljes kőzetre vonatkozóan is rendre ott a magasabb, ahol a RFF-(Nb,Ti)-oxidokban mért értékek, ami megint csak az ásványosodásért felelős

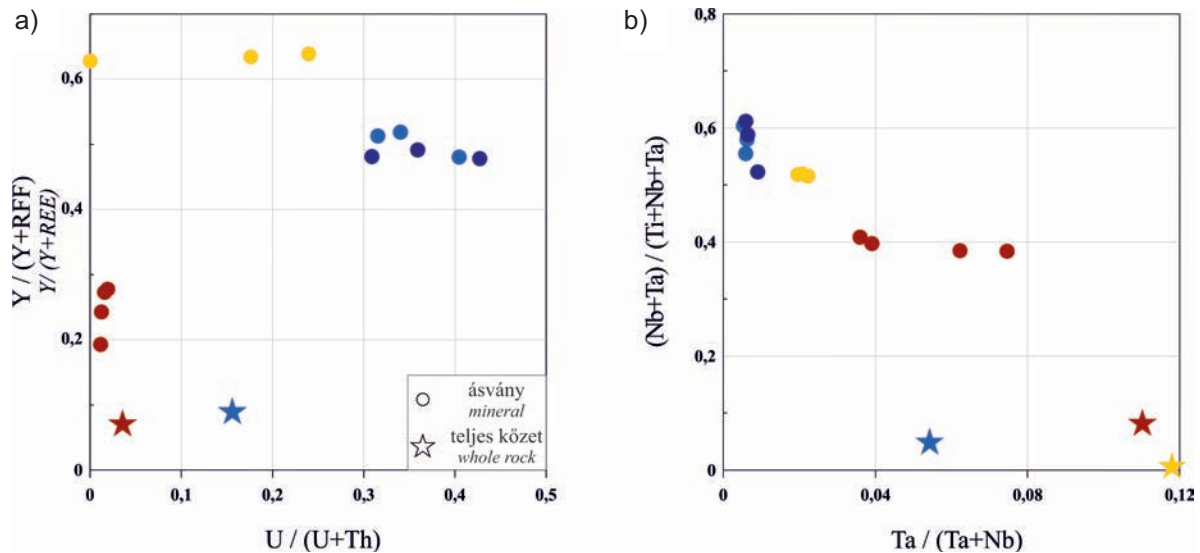
fluidum ásványkémia kialakulásáért felelős hatását támasztja alá. Az egyetlen kivétel a $(Nb+Ta) / (Ti+Nb+Ta)$ érték, ami összefüggésben lehet azzal, hogy a kiszámított frakcionálódási mutatókban szereplő elemek közül a Ti az egyedüli, ami nem dúsul, sőt (legalább relatív értelemben) mennyisége még fogyott is az elváltozási folyamat során, így értékére nagyobb a befolyása az eredetileg jelen levő Ti-oxidok mennyiségének, mint a fluidum összetételének. Emellett elképzelhető, hogy a frakcionálódási értékek részben kristallográfiai okokon is múlnak (a különböző típusú RFF-(Nb,Ti)-oxid ásványok esetleges szerkezeti különbségein), illetve más ásványok jelenléte, azok mennyisége is befolyásolhatja azokat (pl. Nb-tartalmú Ti-oxidok, cirkon, monacit, keralit egyidejű kristályosodása) (GUASTONI et al. 2019, ŠKODA & NOVÁK 2007). Az N8 és N9 kőzetmintákban a frakcionálódási mutatók értéke az N6-hoz hasonló. A CE 797-es minta RFF-(Nb,Ti)-oxidjaiban a frakcionálódási mutatók értéke az $U / (U+Th)$ értéket leszámítva közel állandó. Az $Y / (Y+Th)$ -értéke magasabb, mint a másik két minta esetében.

RFF-(Nb,Ti)-oxidok kialakulása

A lillafüredi Vesszős-völgyben fellelt eszkinit-(Nd) és euxenit-(Y) – samarszkit-(Y) ásványok felépítéséhez szükséges Ca és Ti valószínűleg helyben fellelhető fázisokból származik, de a RFF-ek, Nb, Ta, Th és U eredete már nem ilyen egyértelmű. Maguk a kőzetesek is dúsultak ezekben az elemekben, viszont azok sem a környező karbonátos testekből, sem a közeli metavulkanittestekből nem eredeztethetők. A RFF-(Nb,Ti)-oxid ásványok rendszerint pegmatitokhoz, karbonatitokhoz, illetve utóbbiak fenites zónájához kötődően fordulnak elő (ADUSUMILLI et al. 1974,

AURISICCHIO et al. 2001, CHLÁDEK & ZIMÁK 2016, DAI et al. 2021, DURAN et al. 2016, GUASTONI et al. 2019, ŠKODA & NOVÁK 2007, NASIR et al. 2009, YANG et al. 2001, DIETZEL et al. 2009, LIU et al. 2020, REN et al. 2023). Itteni megjelenésük legkézenfekvőbb magyarázata, ha feltételezzük egy eddig ismeretlen magmás forrás létét, ahonnan az összetételükhöz szükséges ritkalelemek származtak (NÉMETH et al. 2023). A hidrotermás paragenézis további ásványai a cirkon (elsősorban N4), monacit, a Nb-tartalmú Ti-oxid, illetve az N4 minta esetében a keralit. A Nb-

összetétele, a fluidum/kőzet arány és a keletkezés pillanatában fennálló környezeti körülmények. A metasomatikus folyamat előrehaladása során változhatott a fluidum összetétele, a fluidumban levő komplexképző anionok aránya vagy a fluidum hőmérséklete, ami különbségekhez vezet az egyes elemek mobilitásában. Az ásványokban jelentkező zónásság legvalószínűbb oka a metamikt átalakulás soráni szételegyesedés (EWING 1975). A RFF-(Nb,Ti)-oxidokban minden esetben fellelhető Eu-anomália egyértelműen a RFF-eket hordozó fluidumból átöröklődött jelenség, illetve valószínűleg az



9. ábra. A RFF-(Nb,Ti)-oxidok összetételére vonatkozó frakcionálódási diagramok (a) $U/(U+Th)$ – $(Y/(Y+REE) - (Y/(Y+RFF)))$; (b) $Ta/(Ta+Nb)$ – $(Nb+Ta)/(Ti+Nb+Ta)$. A színezés ugyanaz, mint a 3. ábrán. A CE 797 kőzetminta Th-tartalma nem volt mérve, ezért az arra vonatkozó mérési pontot nem tudtuk az (a) ábrán feltüntetni (A CE 797 mintára vonatkozó összetételi adatok forrása: ZAJZON et al. 2014)

Figure 9. Fractionation plots related to the composition of REE-(Nb,Ti)-oxides (a) $U/(U+Th) - (Y/(Y+REE) - (Y/(Y+RFF)))$; (b) $Ta/(Ta+Nb) - (Nb+Ta)/(Ti+Nb+Ta)$. The Th in the CE 797 rock sample was not analyzed, therefore the data for this value are not included in Figure a). Colouring is the same as in Figure 3. (Source for compositional data in sample CE 797: ZAJZON et al. 2014)

tartalmú Ti-oxidok EDX-eredmények szerint 1-3% (ritkán még nagyobb) Nb_2O_5 tartalommal rendelkeznek, illetve bizonyos szintén EDX-szel mért összetételek átmenetinek tekinthetők a Nb-tartalmú Ti-oxid és az eszkinit között (NÉMETH et al. 2023a). Ezek alapján valószínűsíthető, hogy a bükki ritkalelem-dúsulással járó folyamat során az eredetileg is jelen levő Ti-oxidok szerkezetébe épült be Nb, illetve bizonyos esetekben ezek alakultak át RFF-(Nb,Ti)-oxidokká. Az N4 minta eszkinitjeinek gyakori prizmás termete és az esetenként megfigyelhető ikres összenövés is rutil utáni átalakra utalhat, nem is szólva az olyan szöveti megjelenésekről, ahol az eszkinit Ti-oxid-szemcse belső zónáját alkotja (1. ábra, k és l). Az N6 mintában az euxenit-(Y) és szamarszkit-(Y) keverék vélhetőleg részleges metamiktizáció eredményeként alakult ki egy eredetileg homogén kristályszerkezettel bíró ásvány helyén. Nem zárható ki, hogy az N4 látszólag teljesen metamikt ásványszemcséi sem egyetlen fázist képviselnek, bár erre sem a WDX, sem a Raman-spektroszkópia eredményei nem utalnak.

Az, hogy az egyes ritkalelemek milyen mértékben épülnek be a RFF-(Nb,Ti)-oxidokba, több okra vezethető vissza. A legfontosabb tényezők valószínűleg a létrehozó fluidum

Y-anomália is. A RFF-(Nb,Ti)-oxidok összetételében megfigyelhető frakcionálódási trendek (pl. magasabb Nb és U arány az N6 euxenitjeiben) a fluidum fejlődésében mutatkozó frakcionálódási folyamatokat tükrözhetik.

A fluidum mellett a RFF-(Nb,Ti)-oxidok kémiájára hatással lehettek a kőzetekben eredetileg jelen levő paragenézishez tartozó ásványok (kiemelten a relikti Ti-ásványok és foszfátok) és a Nb-RFF-oxidokkal szingenetikus ritkalelemásványok, mint a monacit és a Nb-tartalmú Ti-oxidok. Az ezen ásványokra és a RFF-(Nb,Ti)-oxidokra vonatkozó megoszlási hányadosokban mutatkozó különbségek nagyban befolyásolhatják a bennük létrejövő nyomelem-karakterisztikákat. Bayan Obo esetében pl. a monacithoz képest az eszkinit jellemzően La-ban szegény és Nd-ban gazdag (YANG et al. 2001), azaz amennyiben szingenetikusak, a keletkezésükkor fennálló körülmények között a La megoszlási hányadosa a monacitra, a Nd-é az eszkinitre vonatkozva volt nagyobb. Megemlítendő azonban, hogy az EDX-mérések szerint a monacitkristályok összetétele sem azonos a két vizsgált mintában: az N4 esetében jellemzően nagyobb a Nd/La arány. Ráadásul az N4 mintában a monacit mellett gyakori a keralit is, ami

valószínűleg szintén másféle megoszlási hányadosokkal rendelkeznek.

A megoszlási együtthatók mellett az egyes ásványok mennyisége is befolyásolhatja, hogy az adott elem milyen arányban épülhet be a szerkezetbe. Bár az XRD nem tette lehetővé a ritkaelemásványok mennyiségének meghatározását, de a kémiai adatok (magasabb P- és Zr-tartalom) és a mikroszondás megfigyelések alapján valószínűsíthető, hogy az N4 minta több HFSE-foszfátot (a monacit mellett keralitot is) és cirkont tartalmaz, míg a Ti-oxid mennyisége a két mintában hasonló lehet. Az N6-ban a Zr számára sokkal megfelelőbb cirkonkristályok alacsony száma miatt az euxenitkristályokba jellemzően valamivel több Zr épült be, mint az N4 hasonló fázisaiba.

Az Yb- és a Nd-anomáliák kizárólag az ásványszemcsékre jellemzők, a teljes kőzetre nem, tehát kialakulásuk a megoszlási hányadosokban való különbségekre, esetleg kristályszerkezeti okokra vezethető vissza, nem pedig az eredeti fluidumösszetételre. Ennek látszólag ellentmond az Yb- és Nd-anomália Eu-anomáliával való összefüggése, de valószínűsíthető, hogy egyszerűen arról van szó, hogy előbbi anomáliák megjelenése az adott kőzet (más RFF-ásványok mennyisége és milyensége) összetételéből és a megoszlási hányadosok különbözőségéből fakad, viszont a mintákon belül a fluidum összetételéből fakadóan eltérő Eu-anomáliák jellemzők.

Az N4 és N6 mintákkal ellentétben a CE 797-es nem mutat dúsulást ritkaelemekben. Benne az eszkinít-(Y) egy albitér paragenezisének a tagja, nem magában az alapanyagban található. Ez a fázis nem hozható kapcsolatba metasztatikus ritkaelemdúsulással, ehelyett lokális, valószínűleg regionális metamorfózis során végbement elemmobilizáció eredménye. Valószínű, hogy egy korábbi Ti-ásvány Nb-ban való dúsulásával alakult ki, amit alátámaszt, hogy a Raman-vizsgálat szerint anatazzal és kolumbittal alkot keveréket, a szöveti képe pedig egyértelműen pseudomorfózásra utal.

Következtetések

A lillafüredi Vesszős-völgyben sziliciklasztos rétegekben RFF-(Nb,Ti)-oxidok találhatók, melyek határozottan két összetéti típusba sorolhatóak. Az összetételek az egyes megmintázott rétegeken belül karakterisztikusak: vagy KRFF-dominánsok (*eszkinít*-(Nd): $(Ca_{0,2}Th_{0,18}KRFF_{0,32}NRFF_{0,1}Y_{0,14}K_{0,01}Mg_{0,04})(Ti_{1,09}Nb_{0,67}Ta_{0,04}Fe_{0,08}Si_{0,07}Al_{0,04})(O_{5,77}OH_{0,2}F_{0,03})$, vagy (NRFF+Y)-dominánsok

(*euxenit*-(Y) és *szamarszkit*-(Y) változatos arányú keveréke, így képlet nem határozható meg). Eddig a KRFF-domináns változatot mindössze egy, míg az (NRFF+Y)-domináns három kőzettestben sikerült kimutatni (bár pontos összetétel meghatározására alkalmas WDX-mérés ezek közül is csak egy minta esetében történt). Az eszkinít-(Nd) magas Th-tartalma miatt teljesen metamikt, míg az *euxenit*-(Y) – *szamarszkit*-(Y) keverék csak részben. Ez a részleges metamiktizáció lehet az oka, hogy keverékfázis jött létre. A két fázis nem különíthető el egymástól teljesen, de a *szamarszkit*-dominanciával jellemezhető mérési pontok esetében az A pozícióban valamivel magasabb a Ca- valamint a (Th+U)-tartalom és alacsonyabb a RFF-tartalom, a B pozícióban nincs szabályszerű különbség.

Az ásványok megelőző Ti-oxid fázisok átalakulásával jöhetnek létre ritkaelemeket hordozó fluidumok hatására, melyek összetétele tükröződik az ásványok geokémiájában is, így az általános negatív Eu- (és feltehetően Y-) anomália, az $U/(U+Th)$, $Y/(Y+RFF)$, $Ta/(Nb+Ta)$ frakcionálódási értékek legalább részben átöröklött tulajdonságok. Ezzel szemben más bélyegek, mint a Nd- és Yb-anomália és a közepes RFF-ek magas aránya az egyéb ritkaelem-ásványok és a RFF-(Nb,Ti)-oxidok megoszlási hányadosaiban mutatkozó különbségekből, azok mennyiségéből, valamint a RFF-(Nb,Ti)-oxidok szerkezetéből származnak. A három kőzetminta, mely NRFF-domináns RFF-(Nb,Ti)-oxidot tartalmaz, ásványtani és kémiai összetételükben (a nyomelem-karakterisztikát is beleértve) rendkívül hasonlók egymáshoz, míg az *eszkinít*-(Nd)-ot tartalmazó sok szempontokból eltér, így rá jóval magasabb ritkaelem-tartalom jellemző, cirkonban dúsabb, keralitot kizárólag ez tartalmaz.

A Bükk-szentlászló környéki metariolit kőzettest albitéréből korábban már kimutott RFF-(Nb,Ti)-oxid a Raman-vizsgálatok alapján nem metamikt *eszkinít*-(Y), kolumbit-(Fe) és anataz keverékének bizonyult. Ez az ásvány teljesen más genetikával jelenik meg, mint a vesszősiek: míg azok metasztatikus ritkaelem-dúsulás során alakultak ki, ez a regionális metamorfózis során végbement elemmobilizáció hatására képződött, és korábbi Ti-ásvány (feltehetően anataz) helyén helyettesít.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki a lektoroknak a kézirat minőségének javítására irányuló hasznos meglátásaiért.

Irodalom – References

- ADUSUMILLI, M. S., KIEFT, C., BURKE & E. A. J. 1974: Tantal-aeschnite, a new mineral of the aeschnite group from the Borborema region, north-eastern Brazil. – *Mineralogical Magazine* **39**, 571–576. <https://doi.org/10.1180/MINMAG.1974.039.305.10>
- ANDERS, E. & GREVESSE, N. 1989: Abundances of the elements: Meteoritic and solar. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 197–214. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90286-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90286-X)

- ÁRKAI, P. 1983: Very low- and low-grade Alpine regional metamorphism of the Paleozoic and Mesozoic formations of the Bükkium, NE-Hungary. – *Acta Geologica Hungarica* **26**, 83–101.
- ÁRKAI, P., BALOGH, K. & DUNKL, I. 1995: Timing of low-temperature metamorphism and cooling of the Paleozoic and Mesozoic formations of the Bükkium, innermost Western Carpathians, Hungary. – *Geologische Rundschau* **84**. <https://doi.org/10.1007/bf00260444>
- AURISICCHIO, C., DE VITO, C., FERRINI, V. & ORLANDI, P. 2001: Nb-Ta oxide minerals from miarolitic pegmatites of the Baveno pink granite, NW Italy. – *Mineralogical Magazine* **65**, 509–522. <https://doi.org/10.1180/002646101750377533>
- BAU, M. 1996: Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: Evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. – *Contributions to Mineralogy and Petrology* **123**, 323–333. <https://doi.org/10.1007/s004100050159>
- BONAZZI, P. & MENCHETTI, S. 1999: Crystal chemistry of aeschynite-(Y) from the Western Alps: residual electron density on difference-Fourier map. – *European Journal of Mineralogy* **11**, 1043–1050. <https://doi.org/10.1127/EJM/11/6/1043>
- BONAZZI, P., ZOPPI, M. & DEI, L. 2002: Metamict aeschynite-(Y) from the Evje-Iveland district (Norway) heat-induced recrystallization and dehydrogenation. – *European Journal of Mineralogy* **14**, 141–150. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2002/0014-0141>
- BOSI, F., HATERT, F., PASERO, M. & MILLS, S. J. 2025: IMA Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification (CNMNC) – *Newsletter 85. European Journal of Mineralogy* **37**, 337–342. <https://doi.org/10.5194/ejm-37-337-2025>
- BRITVIN, S. N., PEKOV, I. V., KRZHIZHANOVSKAYA, M. G., AGAKHANOV, A. A., TERNES, B., SCHÜLLER, W. & CHUKANOV, N. V. 2019: Redefinition and crystal chemistry of samarskite-(Y), $\text{YFe}^{3+}\text{Nb}_2\text{O}_6$: cation-ordered niobate structurally related to layered double tungstates. – *Physics and Chemistry of Minerals* **46/7**, 727–741. <https://doi.org/10.1007/s00269-019-01034-0>
- CHLÁDEK, Š. & ZIMÁK, J. 2016: Association of Nb-Ta-(Ti-REE) oxide minerals in the Maršíkov – Lysá hora pegmatite in Hrubý Jeseník Mountains, Czech Republic. – *Bulletin Mineralogie Petrologie* **24**, 25–32.
- CHUKANOV, N. V., PASERO, M., AKSENOV, S. M., BRITVIN, S. N., ZUBKOVA, N. V., YIKE, L. & WITZKE, T. 2023: Columbite supergroup of minerals: nomenclature and classification. – *Mineralogical Magazine* **87/1**, 18–33. <https://doi.org/10.1180/mgm.2022.105>
- DAI, H., WANG, D., LIU, S., WANG, C., SHENGCHAO, M. A., DING, X. & ZHU, H. 2021: Newly Discovered Euxenite and Polycrase in the Jiada Pegmatite Type Lithium Deposit, Ke'eryin Lithium Ore Field, and its Geological Significance. – *Acta Geologica Sinica (English Edition)* **95**, 1782–1783. <https://doi.org/10.1111/1755-6724.14756>
- DIETZEL, C. A. F., KRISTANDT, T., DAHLGREN, S., GIEBEL, R. J., MARKS, M. A. W., WENZEL, T. & MARKL, G. 2019: Hydrothermal processes in the Fen alkaline-carbonatite complex, southern Norway. – *Ore Geology Reviews* **111**, 102969. <https://doi.org/10.1016/J.OREGEOREV.2019.102969>
- DURAN, C. J., SEYDOUX-GUILLAUME, A. M., BINGEN, B., GOUY, S., de PARSEVAL, P., INGRIN, J. & GUILLAUME, D. 2016: Fluid-mediated alteration of (Y,REE,U,Th)-(Nb,Ta,Ti) oxide minerals in granitic pegmatite from the Evje-Iveland district, southern Norway. – *Mineralogy and Petrology* **110**, 581–599. <https://doi.org/10.1007/S00710-016-0436-4>
- EDWARDS, D., ROCK, N. M. S., TAYLOR, W. R., GRIFFIN, B. J. & RAMSAY, R. R. 1992: Mineralogy and Petrology of the Aries Diamondiferous Kimberlite Pipe, Central Kimberley Block, Western Australia. – *Journal of Petrology* **33**, 1157–1191. <https://doi.org/10.1093/PETROLOGY/33.5.1157>
- ERCIT, T. S. 2005: Identification and alteration trends of granitic-pegmatite-hosted (Y, REE, U, Th) (Nb, Ta, Ti) oxide minerals: A statistical approach. – *The Canadian Mineralogist* **43**, 1291–1303. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.4.1291>
- EWING, R. C. 1975: Alteration of metamict, rare-earth, AB_2O_6 -type Nb-Ta-Ti oxides. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **39/4**, 521. https://www.academia.edu/25205725/Alteration_of_metamict_rare_earth_AB2O6_type_Nb-Ta-Ti_oxides
- EWING, R. C. 1974: *Mineralogy of Metamict Rare Earth AB_2O_6 -type Niobium-tantalum-titanium Oxides*. – Stanford University. Department of Geology.
- EWING, R. C. 1976: A numerical approach toward the classification of complex, orthorhombic, rare-earth, AB_2O_6 -type Nb-Ta-Ti oxides. – *The Canadian Mineralogist* **14**, 111–119.
- EWING, R. C. & EHLMANN, A. J. 1975: Annealing study of metamict, orthorhombic, rare earth, AB_2O_6 -type, Nb-Ta-Ti oxides. – *The Canadian Mineralogist* **13**, 1–7.
- FLEISCHER, M. 1966: Rare earths in the aeschynite–priorite series. The status of lyndochite1. – *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society* **35**, 801–809. <https://doi.org/10.1180/MINMAG.1966.035.274.01>
- FROST R. L., PALMER, S. J. & REDDY, B. J. 2010: Raman spectroscopic study of the uranyl titanate mineral euxenite (Y,Ca,U,Ce,Th)(Nb,Ta,Ti) $_2\text{O}_6$. – *Journal of Raman Spectroscopy* **42/5**, 1160–1162. <https://eprints.qut.edu.au/41934/>
- GÁL, P., NÉMETH, N., SZAKÁLL, S., ZAJZON, N., FEHÉR, B. & DUNKL, I. 2022: Nb–Ta mineralization in Ti-oxide minerals from the Bagolyhegy Metarhyolite Formation (Bükk Mountains, NE Hungary). – *Central European Geology* **65/1**, 1–13. <http://doi.org/10.1556/24.2021.00101>
- GUASTONI, A. L., SECCO, L., ŠKODA, R., NESTOLA, F., SCHIAZZA, M., NOVÁK, M. & PENNACCHIONI, G. 2019: Non-Metamict Aeschynite-(Y), Polycrase-(Y), and Samarskite-(Y) in NYF Pegmatites from Arvogno, Vigizzo Valley (Central Alps, Italy). – *Minerals* **9**, 313. <https://doi.org/10.3390/MIN9050313>
- HAO, Y., FENG, Y., LIANG, T., BRZOZOWSKI, M., JU, M., ZHOU, R. & WANG, Y. 2023: Quantitative evaluation of metamictisation of columbite-(Mn) from rare-element pegmatites using Raman spectroscopy. – *Mineralogical Magazine* **87**, 337–347. <http://doi.org/10.1180/mgm.2023.18>
- HURAIÓVÁ, M., KONEČNÝ, P. & HURAI, V. 2019: Niobium Mineralogy of Pliocene A1-Type Granite of the Carpathian Back-Arc Basin, Central Europe. – *Minerals* **9/8**, 488. <http://doi.org/10.3390/min9080488>
- LESS G., KOVÁCS S., PELIKÁN P., PENTÉLÉNYI L. & SÁSDI L. 2005: *A Bükk hegység földtana: magyarázó a Bükk hegység földtani térképéhez (1:50 000), Magyarország tájegységi térképsorozata = Regional map series of Hungary*. – Magyar Állami Földtani Intézet, Budapest.
- LIU, S., DING, L., FAN, H. R., YANG, K. F., TANG, Y. W., SHE, H. D. & HAO, M. Z. 2020: Hydrothermal genesis of Nb mineralization in the

- giant Bayan Obo REE-Nb-Fe deposit (China): Implicated by petrography and geochemistry of Nb-bearing minerals. – *Precambrian Resources* **348**, 105864. <https://doi.org/10.1016/J.PRECAMRES.2020.105864>
- MACDONALD, R., BAGIŃSKI, B., STACHOWICZ, M., ZOZULYA, D., KOTOWSKI, J. & JOKUBAUSKAS, P. 2022: Extreme Alteration of Chevkinite-(Ce) by Pb-CO₂-Rich Fluids: Evidence from the White Tundra Pegmatite, Keivy Massif, Kola Peninsula. – *Minerals* **12**, 989. <https://doi.org/10.3390/min12080989>
- MIYAWAKI, R. & NAKAI, I. 1993: Chapter 108 Crystal structures of rare earth minerals. – In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier, 249–518. [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(05\)80019-4](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(05)80019-4)
- MONECKE, T., KEMPE, U., MONECKE, J., SALA, M. & WOLF, D. 2002: Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: a method of quantification with application to rock and mineral samples from granite-related rare metal deposits. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 1185–1196. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00849-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00849-3)
- NASIR, S., THEYE, T. & MASSONNE, H.-J. 2009: REE-Rich Aeschynite in Apatite-Dolomite Carbonatite, Eastern Oman Mountains. – *The Open Mineralogy Journal* **3**, 17–27.
- NÉMETH N., BARACZA M. K., KRISTÁLY F., MÓRICZ F., PETHŐ G. & ZAJZON N. 2016: Ritkaföldfém- és ritkaelem-dúsulás a Bükk hegység délkeleti részének vulkáni eredetű kőzetesteiben. – *Földtani Közlöny* **146**, 11–26.
- NÉMETH, N., KRISTÁLY, F. & BALASSA, Cs. 2023a: Hydrothermal high field strength element enrichment in the Bükk Mts. (NE Hungary). – *Journal of Geochemical Exploration* **246**. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2023.107159>
- NÉMETH, N., KRISTÁLY, F., GÁL, P., MÓRICZ, F. & LUKÁCS, R. 2023b: Metavolcanic formations in the Parautochthonous Triassic successions of the Bükk Mts, NE Hungary. – *International Journal of Earth Sciences = GR Geologische Rundschau* **112**, 1–24. <https://doi.org/10.1007/s00531-022-02246-6>
- OHSAKA, T., IZUMI, F. & FUYIKI, Y. 1978: Raman spectrum of anatase, TiO₂. – *Journal of Raman Spectroscopy* **7/6**, 321–324. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250070606>
- PIECZKA, A., SZUSZKIEWICZ, A., SZEŁĘG, E., ILNICKI, S., NEJBERT, K. & TURNIAK, K. 2014: Samarskite-group minerals and alteration products: an example from the Julianna Pegmatitic System, Piława Górna, Sw Poland. – *The Canadian Mineralogist* **52/2**, 303–319. <https://doi.org/10.3749/canmin.52.2.303>
- POPOVA, V. I., POPOV, V. A., KASATKIN, A. V. & KUZNETSOV, A. M. 2019: Aeschynite Group Minerals from Vishnevye Mountains (South Urals). – *Mineralogy* **5**, 16–25. <https://doi.org/10.35597/2313-545X-2019-5-3-16-25>
- RASLAN, M. F. 2015: Occurrence of Samarskite-Y in the Mineralized Umm Lassifa Pegmatite, Central Eastern Desert, Egypt. – *Geologija* **58/2**, 213–220. <https://doi.org/10.5474/geologija.2015.017>
- REN, Y., YANG, XIAOYONG, YANG, XUEMING, LING, M. & LIU, Y. 2023: Mineralogical study on the distribution regularity of niobium in various types of ores in the giant Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit. – *Ore Geology Reviews* **161**, 105602. <https://doi.org/10.1016/J.OREGEOREV.2023.105602>
- SCHANDL, E. S. & GORTON, M. P. 2004: A textural and geochemical guide to the identification of hydrothermal monazite: criteria for selection of samples for dating epigenetic hydrothermal ore deposits. – *Economic Geology* **99**, 1027–1035. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.99.5.1027>
- ŠKODA, R. & NOVÁK, M. 2007: Y,REE,Nb,Ta,Ti-oxide (AB₂O₆) minerals from REL–REE euxenite-subtype pegmatites of the Třebíč Pluton, Czech Republic; substitutions and fractionation trends. – *Lithos* **95**, 43–57. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2006.07.020>
- SZAKÁLL S., JÁGER V., FEHÉR B. & ZAJZON N. 2014: A Mecseki Fonolit ritkaföldfém-tartalma és ásványi hordozói. – In: SZAKÁLL S. (szerk.): *Ritkaföldfémek magyarországi földtani képződményekben*. CriticEl Monográfia Sorozat 5, Milagrossa Kft., Miskolc, 47–66.
- SZUSZKIEWICZ, A., PIECZKA, A., SZEŁĘG, E., TURNIAK, K., ILNICKI, S. & NEJBERT, K. 2016: The euxenite-group minerals and products of their alteration in the hybrid Julianna granitic pegmatite, Piława Górna, sudetes, southwestern Poland. – *The Canadian Mineralogist* **54**, 879–898. <https://doi.org/10.3749/CANMIN.1600023>
- TOMAŠIĆ, N., GAJOVIĆ, A., BERMANEC, V. & RAJIĆ, M. 2004: Recrystallisation of metamict Nb-Ta-Ti-REE complex oxides: A coupled X-ray diffraction and Raman spectroscopy of aeschynite-(Y) and polycrase-(Y). – *The Canadian Mineralogist* **42**, 1847–1857. <https://doi.org/10.2113/GSCANMIN.42.6.1847>
- UHER, P., ONDREJKA, M. & KONEČNÝ, P. 2009: Magmatic and post-magmatic Y-REE-Th phosphate, silicate and Nb-Ta-Y-REE oxide minerals in A-type metagranite: an example from the Turčok massif, the Western Carpathians, Slovakia. – *Mineralogical Magazine* **73/6**, 1009–1025. <https://doi.org/10.1180/minmag.2009.073.6.1009>
- YANG, Z., SMITH, M., HENDERSON, P., LEBAS, M., TAO, K. & ZHANG, P. 2001: Compositional variation of aeschynite-group minerals in the Bayan Obo Nb-REE-Fe ore deposit, Inner Mongolia, China. – *European Journal of Mineralogy* **13**, 1207–1214. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2001/0013-1207>
- ZAJZON N., NÉMETH N., SZAKÁLL S., GÁL P., KRISTÁLY F. & MÓRICZ F. 2014: Ritkaföldfémek a bükkszentkereszti Mn-U-Be geokémiai anomáliában. – In: SZAKÁLL S. (szerk.): *Ritkaföldfémek magyarországi földtani képződményekben*. CriticEl Monográfia sorozat, Milagrossa Kft., Miskolc.

Kézirat beérkezett: 2026. 02. 09.