

RÖVID KÖZLEMÉNYEK

Gorceixit előfordulása Magyarországon (Szuhoggy 6. sz. fúrás)*

Szentpétery Ildikó**—Dr. Földvári Mária**—
Dr. Farkas László***

(2 ábrával, 1 táblázzal)

Földtani áttekintés

A Rudabányától ÉK-i irányban 5 km-re telepített, 1983-ban mélyült Szuhoggy 6. sz. földtani alapfúrás alsó-pannóniai rétegsora az Edelényi Formációba tartozik. A 106,8 m vastagságban átfúrt törmelékes, mocsári-folyóvízi sorozat eróziós diszkordanciával települ az alsómiocén Szuhoggyi Konglomerátum felszínére.

A 107,8—98,2 m közötti alsó szakasz főként vörös, fölfelé egyre szürkülő színű, a fekéldolgozott anyagát tartalmazza. A benne makroszkóposan megfigyelhető glaukonitszemcsék esetleg az egykori természetes fedőre (Putnoki Slir Formáció?) utalnak.

A 98,2—1,0 m-ig terjedő, uralkodóan szürke, barnásszürke, agyag-kőzetliszt szemcseméretű összletben gyakoriak a kavics- és a homok-kőzbetelepülések, illetve a szervesanyagdús, helyenként lignites szakaszok.

96,3—81,5 m-ig vízszintesen települő agyagréteg van, amely szürkészöld-zöldesszürke színű, limonitfoltos, néhol kifejezetten gumós szerkezetű. Változó gyakorisággal fordulnak elő benne fehér, egészen vékony bevonatok, illetve apró (max. 1 cm-es), csomószerű konkréciók, amelyek anyaga karbonát + kaolinit. 86,3 m-nél kb. 10 cm-es, éles, de szabálytalan határu, 2-4 cm-es lapított gumókká széteső fehér réteg van. Az elválasztási felületeket itt is karbonát + kaolinit hártva vonja be. A gumók belseje barnásfehér, homogén, földes törésű, amely 10%-os HCl-ben nem oldódik. A bennük lévő tühegynyi hófehér pettyek a külső bevonattal egyező anyagúak.

Célunk a gumók belsejét alkotó ásvány vagy ásvány-együttes pontos meghatározása volt. Ez az anyag ugyanis mind ásványtani szempontból, mind pedig különleges földtani-genetikai helyzetét tekintve érdemesnek látszott részletesebb eredményt adó vizsgálatok elvégzésére.

Ásványtani vizsgálatok

A makroszkópos megfigyelés és a vékonycsiszolat vizsgálata egyaránt az ásvány in situ felhalmozódására utal. A nagyobb gumók kisebb kiterjedésű, 5-8 mm-es lencséből állnak, amelyek belsejében gyengén látható gradáció

* Előadva az Ásványtan-Geokémiai Szakosztály 1988. ápr. 11-i előadóiülésén.

** Magyar Állami Földtani Intézet, 1143 Budapest XIV., Népszabadság út 14.

*** ALÜTERV FKI, 1116 Budapest XI., Fehérvári út 144.

van. Néhol, 1-2 mm-es foltokban, koncentrált karbonát-felhalmozódás figyelhető meg. Ritkán < 1 mm-es szögletes kvarcsejtszemcsék is láthatók a csiszolatban.

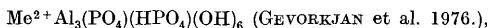
A röntgendiffrakciós mérések (Philips pordiffraktométer, 40 kV, 30 mA gyorsító feszültség, ill. áram, 1 fok/perc goniométer sebesség, kvarc monokromátor) szerint a gumók belseje a mintegy 30%-nyi kaolinit és néhány százalékban jelenlévő kvarc, kalcit és pirit mellett fő komponensként egy olyan foszfát ásványt tartalmazott, amely közelebbről a pótanionnal kiegyenlített foszfát, vagy foszfát-szulfát sorba tartozik. A rendelkezésre álló standard röntgenadatok gyenge minősége, valamint a lehetséges izomorf sorok szerkezeti hasonlóságából adódó közel azonos röntgendiffrakciós kép miatt a pontos besorolást csak további kiegészítő adatok birtokában lehetett elvégezni. Az azonosítást a többi jelenlévő fázis, elsősorban a kaolinit reflexiói is erősen zavarták. A röntgendiffrakciós adatok szerint a kérdéses ásvány vagy a woodhouseit sor:

woodhouseit	$\text{CaAl}_3[(\text{OH})_6\text{SO}_4\text{PO}_4]$
svanbergit	$\text{SrAl}_3[(\text{OH})_6\text{SO}_4\text{PO}_4]$
weilerit	$\text{BaAl}_3[(\text{OH})_6\text{SO}_4\text{PO}_4]$
kemmlitzit	$\text{SrAl}_3[(\text{OH})_6\text{SO}_4\text{PO}_4]$

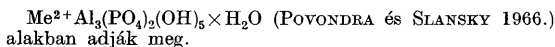
vagy a vegyes szerkezetű pótanionos foszfát sor trigonális tagjai:

crandallit	$\text{CaAl}_3\text{H}[(\text{OH})_6(\text{PO}_4)_2]$
goyazit	$\text{SrAl}_3\text{H}[(\text{OH})_6(\text{PO}_4)_2]$
gorceixit	$\text{BaAl}_3\text{H}[(\text{OH})_6(\text{PO}_4)_2]$

közé sorolható be. Az utóbbi sor összetételét egyes szerzők



vagy



Az irodalom szerint gyakoriak az egyes sorokban a tiszta tagok közötti átmenetek. Így pl. SWITZER (1949) és LUKANINA (1959) a svanbergitben a kétértékű kationok helyén Sr-t és Ca-t egyaránt feltételez. LUKANINA szerint az Sr/Ca arány 4,24-től 1,9-ig változik. POVONDRA és SLANSKY (1966) a kaolinites környezetben előforduló gorceixitre a kémiai elemzésre alapozva a (Ba, Ca, Sr) ... formulát javasolja. TOKODY et al. (1957) három elemzett gorceixit mintájában mindig kimutatott cériumot is, maximálisan 7% CeO-t.

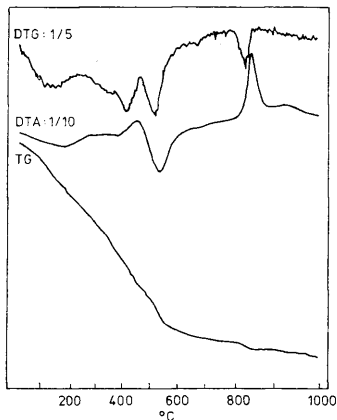
STRUNZ (1982, p. 277) szerint a woodhouseit sor és a crandallit sor között is lehetséges az elegykristály képződése. GEVORKJAN et al. (1976)

... $(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)$ ill. ... $(\text{PO}_4)(\text{SO}_4\text{HPO}_4)$

alakban írja fel a két sor tagjait.

Az anionok jellegére vonatkozóan termoanalitikai és infravörös spektroszkopias vizsgálatokból nyertünk információkat.

A termoanalitikai vizsgálati során nyert DTA görbén (1. ábra) a 455 °C-os exoterm reakció a pirit oxidációjának, az 530 °C-os, egyidejű tömegvesztéssel

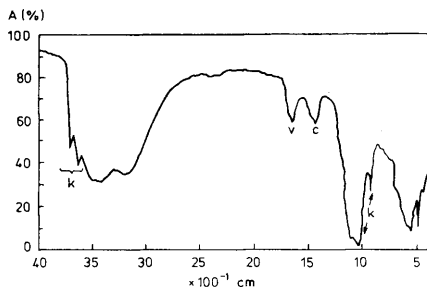


1. ábra. A gorceixit tartalmú minta derivatogramja (MOM derivatográf, 900 mg bémérés, 17 °C/perc felfűtési sebesség)
 Fig. 1. Derivatogram of the gorceixite-bearing sample (MOM-made derivatograph, 900 mg weighing, 17 °C/min heating rate)

Járó endoterm reakció pedig a kaolinit dehidroxilációjának felel meg. A többi reakció a vizsgálat tárgyát képező foszfát ásványhoz rendelhető. A 860 °C-nál lévő exoterm csúcs az AlPO_4 fázis hevítés hatására bekövetkező kialakulását jelzi. Az ezzel csaknem egyidejű tömegvesztés (835 °C) az Al-hoz kötődő SO_4 bomlási reakciója. A TG-görbén mérhető SO_3 tartalom 0,67%, ami megfelelő egyezésnek tekinthető a kémiai elemzés 0,56%-os SO_3 értékével. A 360 és 420 °C-nál mutatkozó tömegvesztési reakciók mennyiségi aránya alapján, valamint elméleti megfontolások szerint is (a kationok elektronegativitása és a kötéseirő közötti összefüggés. FÖLDVÁRI 1987) az alacsonyabb hőmérsékletű bomlási reakció az Al-hoz, a magasabb hőmérsékletű pedig a kétértékű kationokhoz kötődő OH csoportok leszakadásának felelhet meg. A termikus görbe az OH csoportokon kívül viszonylag nagy mennyiségű víz jelenlétét is mutatja.

Az infravörös spektrumon (2. ábra) egyértelműen azonosíthatók a kaolinit OH vegyérték- és deformációs rezgési, valamint Si—O vegyértékrezgési sávjai. Határozottan megjelenik a CO_3 vegyértékrezgési sáv is, amely megfelel a kémiai elemzéssel meghatározott 1,63%-os CO_2 tartalomnak. Az IR spektrum egyértelműen kizárja az AsO_4 jelenlétét, ugyanis nem jelenik meg 830 cm^{-1} -nél az erre jellemző vegyértékrezgési sáv. Ugyancsak jelzi az IR spektrum, hogy az OH csoportokon kívül jelentős mennyiségű víz H_2O alakban van jelen a mintában (1630 cm^{-1} -es deformációs rezgési sáv).

A kétértékű kation jellegére vonatkozóan a kémiai elemzés (1. táblázat) adataira támaszkodhatunk. A kimutatott kalcit CaO tartalmával korrigált



2. ábra. A gorceixit tartalmú minta infravörös spektrogramja (IR-75 Zeiss készülék, KBr pasztilla, 1 mg bemérés),
k = kaolinit; c = kalcit; v = H₂O

Fig. 2. IR spectrum of the gorceixite-bearing sample (IR-75 Zeiss-made instrument, KBr pastil, 1 mg sample):
k = kaolinite; c = calcite; v = H₂O

Az eredeti minta és a gorceixit kémiai összetétele
Chemical composition of the original sample and of gorceixite

1. táblázat — Table I

	Eredeti minta Original sample	Gorceixit (kísérő komponensek levonása utáni)	Gorceixit (100%-ra átszámolva)
SiO ₂	18,6		
Al ₂ O ₃	30,6	19,3	31,7
FeO	0,92		
MnO	0,024		
CaO	3,91	1,84	3,0
MgO	0,16		
Na ₂ O	0,08		
K ₂ O	0,23		
+H ₂ O	15,7	11,7	
	19,77	15,77	25,8
-H ₂ O	4,07	4,07	
CO ₂	1,63		
P ₂ O ₅	13,1	13,1	21,5
SO ₃	0,58	0,58	0,9
BaO	7,81	7,81	12,8
SrO	2,52	2,52	4,13
	100,4%	60,9%	100,2%

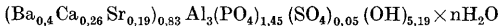
A kémiai elemzést BERTALAN É. és DÉR I.-né végezte.
Analysts: BERTALAN, É. and Mrs. DÉR, I.

kémiai elemzés szerint az uralkodó Ba mellett Ca és Sr egyaránt betölti a két-értékű kationpozíciókat.

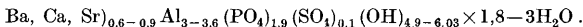
Összegzés

A kémiai valamint a fáziselemzések eredményei alapján a vizsgált ásványról az alábbi megállapításokat tehetjük. A woodhouseit sor ásványai közül a weilerit és kemmlitzit jelenléte kizárható az AsO₄ hiánya miatt. A sor többi

tagját viszont az zárja ki, hogy azokban a Ba csak az AsO_4 pótaniont tartalmazó változatban jellemző kation. Így a kérdéses ásvány a crandallit sorba tartozik. A röntgendiffrakciós fázisanalízis és a termikus görbék alapján korrigált kémiai összetétel szerint a vizsgált ásvány a következő összetételi képlettel írható fel:



n értéke a kémiai elemzés adatai alapján 3,72, a termikus görbén mért víztartalom szerint 3,2. Ez az összetétel leginkább a gorceixitének felel meg, összehasonlítva a POVONDRA és SLANSKY (1966) által megadott összetételi arányokkal:



A két leírásban csupán a PO_4 tartalomban találunk jelentősebb eltérést. Az általunk számított molekuláris víztartalom egy része a rosszul kristályos kaolinthez is tartozhat.

A minta nem tartalmazott a színképelemzés kimutatási határát elérő mennyiségben ritkaföldfémeket, amelyeket az irodalom szerint (TOKODY et al., 1957, MILTON et al., 1958) a crandallit sor ásványai tartalmazhatnak.

A gorceixit előfordulása sokféle genetikájú képződményben lehetséges (POVONDRA és SLANSKY, 1966). Területünkön jelentős báriumforrás a szomszédos rudabányai vasérc, amelynek pátszegélyében nagyon sok a barit. MILTON et al. (1958), valamint McRAE (1972) a gorceixitnek glaukonitos üledékekkel való együttes megjelenését említi. Ezzel kapcsolatban érdemes utalni arra, hogy tágabb környezetünkben az alsópannóniai rétegsor fekéjében nagy elterjedésben ismert a néha igen jelentős mennyiségű glaukonitot tartalmazó Putnoki Slir.

Irodalom — References

- FÖLDVÁRI M. (1987): Gesichtspunkte bei dem Einsatz der Thermoanalyse als instrumentelle Methode zur Phasenanalyse von Gesteinen — Chem. Erde 47, 19—30.
- GEVORKJAN, C. B.—PETRUNINA, A. A.—POVARENNŪH, A. C. (1976): IK-spektroszkopiceszkoje i rentgenograficeszkoje izucsensyjie mineralov gruppú crandallita — Konsztit. Szvojsztva Miner. SZSZSZR 10, 51—59.
- KRESTEN, P.—CHYSSLER, J. (1978): The thermal decomposition of gorceixite — Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar 100, 105—106.
- LUKANINA, M. I. (1959): Svanbergit v bokszitah Kamenskogo rajona na Srednem Urale — Zap. Vseszozjuzn. Mjner. Obscs. Szer. 2, 82, 586—591.
- MILTON, Ch.—AXELROD, J. M.—CARRON, M. K.—STEARNS, F.—MAC NEIL (1958): Gorceixite from Dale County, Alabama — Amer. Min. 43, 688—694.
- POVONDRA, P.—SLANSKY, E. (1966): Occurrence of gorceixite in argillized phonolites of Northwestern Bohemia — Acta Universitatis Carolinae — Geologica No. 1, 61—76.
- McRAE, S. G. (1972): Glaucosite — Earth-Science Rev. 8, 397—440.
- STRUNZ, M. (1982): Mineralogische Tabellen. 8. Auflage. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft.
- SWITZER, G. (1949): Svanbergit from Nevada — Amer. Min. 34, 104—108.
- TOKODY L.—MÁNDY T.—NEMES-VARGA S. (1957): Gorceixit von Felsőbánya — N. Jahrbuch f. Mineralogie. Monatshefte 255—263.

A kézirat beérkezett 1988. VI. 13.

Occurrence of gorceixite in Hungary

*I. Szentpétery*¹—*M. Földvári*¹—*L. Farkas*²*Abstract*

Nodules with white coating and earthy fracture were found in the Lower Pannonian sequence of Szuhogy-6 borehole (86,3 m). Based on X-ray diffractometry, IR spectroscopy and thermoanalysis the core of the nodules proved to be gorceixite, i.e. a mineral belonging to the phosphate group with substituting anions. Chemical analyses showed that the mineral contains Ca and Sr cations in addition to the predominating Ba, while in addition to the phosphate anion subordinately sulphate anion is also present.

Manuscript received: 13th June, 1988.

¹ Institutum geologicum publicum Hungaricum, H-1143 Budapest XIV., Népstadion út 14.

² ALUTERV FKI, H-1116 Budapest XI., Fehérvári út 144.

Проявление горцейкита в Венгрии

И. Сентпетери—*М. Фёльдвари*—*Л. Фаркаш*

Скважина Суходь-6 на глубине 86,3 м в нижнепаннонских слоях вскрыла конкреции землистого материала с белым покрытием. На основании рентгено-дифракционного, термо- и инфракрасного спектроскопического анализов землистый материал был определен как горцейкит, минерал относящийся к группе фосфатов, уравновешенный дополнительным анионом. По химическому анализу минерал содержит наряду с господствующим Ba катионы Ca и Sr и наряду с анионом фосфата в подчиненном количестве содержится и анион сульфата.