

Az ostrai barit-polimetallikus ércesedés kialakulási viszonyai és jelentősége a kritikus nyersanyagok szempontjából

Formation conditions of the Ostra barite-polymetallic mineralization and its critical raw materials content

BALÁZS B. Boglárka¹, ÁDÁMCSIK Árpád^{1, 2}, MÁRTON István³,

ORBÁN Szabolcs⁴, B. KISS Gabriella¹

¹ Eötvös Loránd Tudományegyetem, Földrajz- és Földtudományi Intézet, Ásványtani Tanszék, Pázmány Péter sétány 1/C 1117 Budapest, Magyarország, balazsboglarka@gmail.com

² GEOINFORM Kft., 6750 Algyó, "JURA" Ipari Park 18F. ép. 1. emelet

³ Stockwork Geoconsulting Kft

⁴ Goldron Geoconsulting Ltd

Abstract

Fieldwork, detailed mineralogical and geochemical analyses at Ostra have revealed significant insights into its mineralization, initially thought to be focused merely on barite discovered in the 1960s. Beside the previously described, vein-type barite, we identified massive sulphide bodies associated with massive barite. Therefore, our results support the idea of a complex mineralisation process; comprising of an earlier step, which could be related to Cambrian submarine hydrothermal ore-forming processes, and a later step of epigenetic origin.

Keywords: barite, submarine, hydrothermal, VMS, sulfide

Kulcsszavak: barit, szubmarin, hidrotermás, VMS, szulfid

1. BEVEZETÉS

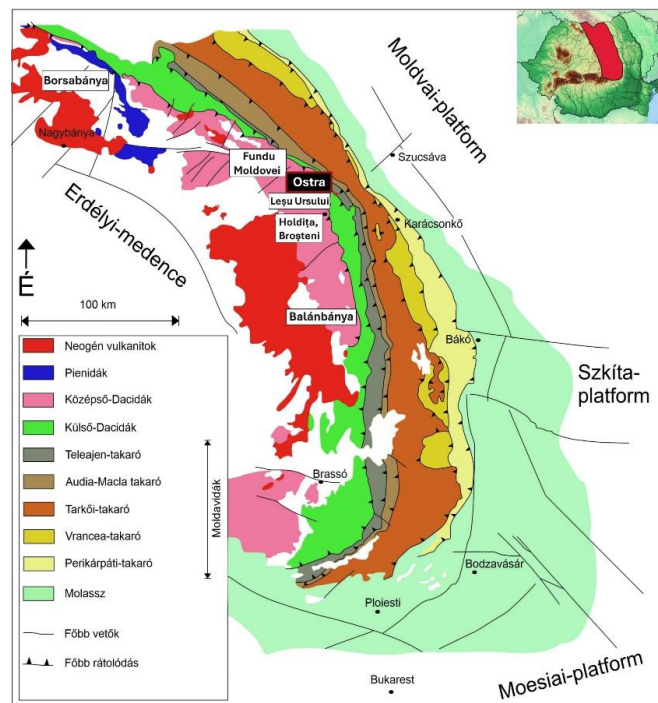
Az Ostra környéki barit-polimetallikus ércesedések a Keleti-Kárpátok Tölgyesi-Csoportjának Balánbánya-Broșteni-Holdița-Leșu Ursului-Ostra-Fundu Moldovei-Borsabánya övében találhatóak, (1. ábra), mely régió gazdag történelmi bányászattal bírt. E területek polimetamorf jelleget mutatnak, amely három fő geológiai ciklus során alakult ki: prekambriumi, korai-kaledóniai, és variszkuszi rábélyegzés során [12.] A képződmények nemcsak gazdasági szempontból jelentősek, hanem a tengeraljazati hidrotermás áramlási rendszerek megértése szempontjából is kulcsszerepet játszanak, mivel a vulkanogén masszív szulfid (VMS) jellegű ércesedések színesfémek és nemesfémek forrásai is lehetnek. Jelenleg kismértékű bányászati tevékenység folyik az öv északi részén található Mănăila-Cârlibaba lelőhelyeken [4.], [17.].

A kritikus ill. stratégiai ásványi nyersanyagok, melyek közé tartozik a barit és a réz is [5.] kiemelkedő fontosságúak a modern ipar számára, hiszen felhasználásuk nélkülözhetetlen a technológiai fejlesztésekhez és a fenntartható gazdasági növekedéshez. A terület részletes vizsgálatának igénye a modern szemléletű szakirodalom hiányosságából merült fel. Bár a jelen munkában vizsgált Ostra a szakirodalomban barit előfordulásáról ismert, újabb vizsgálataink alapján polimetallikus érces jelleget is mutat. A barit és a szulfidos ércesedés képződésének tisztázásához, kritikus nyersanyagpotenciáljának helyes értékeléséhez nem áll rendelkezésre elegendő adat. Így munkánk során Ostrabányán terepi térképezéssel kezdtük, majd a képződési körülmények megértéséhez különös figyelmet szenteltünk a fluidumok összetételének, hőmérsékletének és fejlődésének, valamint a barit és

kapcsolódó szulfidos ércesedés genetikai összefüggéseinek részletes vizsgálatára. Ásvány- és teljes kőzet geokémiai elemzésekkel nemcsak a képződési folyamat jobb megértéséhez járultunk hozzá, hanem a megjelenő nemesfémeket és kritikus nyersanyagokat is azonosítottuk.

2. FÖLDTANI HÁTTÉR

A vizsgált terület, Ostra, a fentiekben említett Bukovinai-takarórendszer Tölgyesi-Csoportjának metamorf képződményeibe települt (kvarc-muszkovitos (szericites) palából, grafitos palából, fehér és fekete kvarcitból, valamint riolitos magmás-üledékes összetetkekből áll). Ez a csoport a legfontosabb nyersanyagok között tartozik a takarórendszerben, ahol különböző polimetallikus ércesedések, mint például Pb-Zn-Cu-Au-Ag, Cu-pirit, barit, Fe-Mn és urán előfordulások is találhatóak. Kuroko-típusú VMS érclőhelyek is ismertek, melyek a Tölgyesi kambrium-ordoviciumi vulkáni képződményekhez kapcsolódnak [11.]. Az ostrai külszíni fejtés barit bányaként működött 1950-tól 2007-ig. 2017-ben a romániai ásványvagyon stratégiai listájára került, [13.] és barit tartalma miatt 2023 és 2035 között kritikus ásványi nyersanyagként szerepel az EU nyilvántartásában [5.]. A barit képződéséről szóló szakirodalmi háttérben számos eltérő elmélet látott napvilágot, és a két eddig ismert baritgeneráció kora sem került véglegesen tisztázásra. Az ostrabányai barit telepet tömegesen, masszívan, telérként és lencseszerű formában megjelenő baritként írták le [16.], [9.], [6.]. Az 1970-es és '80-as években ezt a lelőhelyet epigén módon keletkezett, hidrotermás-mezotermás telepként azonosították [3.], továbbá [18.] az epigenetikus baritot és a hozzá kapcsolódó polimetallikus ércesedést késő jura kori kontinentális riftesedéshez köti.



1. ábra

A Keleti-Kárpátok szerkezeti egységei, valamint Ostrához társuló lelőhelyek az ércesedési övben: Balánbánya, Holdița-Broșteni, Leșu Ursului, Fundu Moldovei, Borsabánya.

3. MÓDSZEREK

A terepi munka során reprezentatív mintákat gyűjtöttünk és térképezést végeztünk. A mintavételezés szisztematikusan, több kiválasztott szelvény mentén történt. Az Eötvös Loránd Tudományegyetemen (ELTE) zajlottak a mintaelőkészítési folyamatok, valamint a petrográfiai, röntgen-pordiffrakciós és elektronmikroszkópos (SEM-EDS) vizsgálatok. A fluidzárvány-vizsgálatokat és a Raman Spektroszkópiai méréseket szintén itt végeztük. A kvantitatív ásványkémiai méréseket elektronmikroszkop (EPMA) segítségével végeztük el a Szlovák Geológiai Szolgálat laboratóriumában (Besztercebánya). A stabil kénizotópok mérése is itt történt IRMS (izotóp-arányos tömegspektrométerrel), míg a teljes kőzet geokémiai mérések az ALS laboratóriumban voltak elvégezve Loughreában (Írország) ICP-AES műszerrel és ICP-MS műszerrel.

4. EREDMÉNYEK

A vizsgált bányaterületen több masszív szulfid lencsét azonosítottunk (minden bányaszinten), amelyek a szakirodalomban „porfiroidként” említett befogadó kőzethez (riolitos protolit, metavulkanit) kapcsolódnak. A tömeges szulfid környezetében agyagos átalakulás jelenik meg, valamint a proximális (központi, fő feláramlási) zónában és a disztális részében némi eltérés van az ásványos összetételben: pirit és kalkopirit jelenik meg döntően a proximális részen, míg a disztális zónát leginkább pirit, kalkopirit és barit alkotja, melyek mellett egyre inkább távolodva galenit és szfalerit is szerepel. A fentebb említettek szerint a barit társulhat a masszív szulfidok disztális részeihez (lencsékhez), vagy masszív, akár vastag telérszerűen megjelenő testeket is alkothat (szulfidok nélkül). A masszív szulfid lencsék környezetében megjelenő átalakulási udvarban finomszemcsés kvarc, agyagásványos átalakulások, hintett pirit, szfalerit és csillám is megjelenik.

Jelentős különbségek figyelhetők meg a vizsgált masszív szulfid lencsék között fémtartalomban és ásványegyüttesben, amely a lelőhely egyes szintjeinek eltérő fejlődésére, vagy kis mértékben eltérő környezetére utal. A pirit a leggyakoribb (ércásványokat tekintve közel 60%-át teszi ki), szöveti szerkezete igen változatos, ércetestbeli helyzete változó: framboidális és kolloform szövetek a tömeges szulfidban, valamint hintetten a disztális baritban is jelen vannak. A második leggyakoribb ásvány a szfalerit (közel 10%), amely többnyire nem saját alakú és gyakori a galenittel együtt való megjelenése a tömeges szulfidban, valamint pirittel, galenittel és kalkopirittel összenőve is előfordul. A kalkopirit (5% alatti gyakorisággal), ritkán jelenik meg önálló ércásványként, csakúgy, mint a fakóércék. A kvarc és barit minden mintában jelen van, míg az agyagásványok közül a kaolinit-csoport ásványai, illit, dickit, alunit, és szericit azonosítható.

A barit szintén változatosan fejlődött ki. Táblás, megnyúlt kristályok jellemzőek a masszív barit testekre, viszont van egy különleges kifejlődésű példa a masszív szulfid lencsében, ahol a pirit összeköti a több centiméter nagyságú, rozettás barit kristályokat. Egy másik típusú barit az intenzíven átalakult, agyagosodott befogadó kőzetben jelenik meg táblásan, a vasoxidos alapanyagban.

A szöveti bélyegek segítenek az ércásványok kiválási sorrendjének meghatározásában. Az első generációban a pirit, szfalerit és galenit 0,2 mm-nél nagyobb kristályai fejlődtek ki, melyek a befogadó kőzetben milliméteres fészkekben vagy elszigetelt kristályokként helyezkednek el. A második generáció kisebb, 0,06-0,2 mm méretű pirit kristályokból áll, valamint a kalkopirit is ebben a fázisban keletkezett, (2. ábra). A Fe-oxidok (limonit, goethit) mindkét ércgeneráció kristályjaival együtt jelennek meg, késői átalakulási termékként. A barit folyamatosan képződött, ezáltal van egy korai és egy késő generáció is.

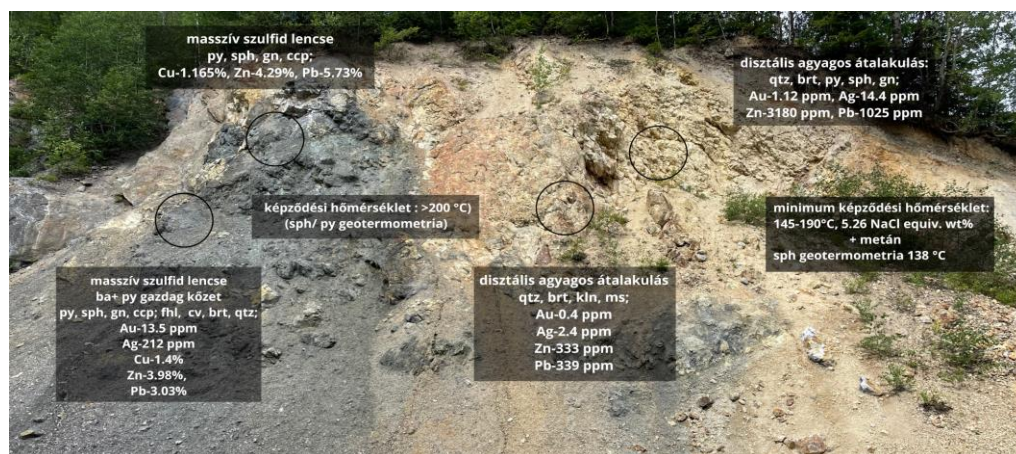
Ásványok	Szubmarin hidrotermás fázis		Epigén fázis
	I. generáció	II. generáció	
Pirit	—————	—————	
Szfalerit	—————	—————	
Galenit	—————	—————	
Kalkopirit		—————	
Tetraedrit		—————	
Kvarc	—————	—————	-----
Barit	—————	—————	-----
Földpát	—————		
Kaolinit-cs.	—————		
Illit	—————		-----
Szericit	—————	—————	—————
Fe-oxid/ hidroxidok	—————	—————	—————

2. ábra

Ércásványok és meddőásványok kiválási sorrendje a vizsgált mintákban.

A hidrotermás fluidumok jellemzőinek megismerésére a barit szivacsos magjából és peremi növekedési zónáiból is sikerült primer (3-6 μm) fluidzárványokat vizsgálni, amelyek NaCl-H₂O dominanciájú rendszerben csapdázódtak, a petrográfiai megfigyeléseink alapján egy homogén anyaoldatból. A mikrotermometriai vizsgálatok alapján a homogenizációs hőmérsékletek (melyek a homogén anyaoldat miatt minimum képződési hőmérsékletként értelmezhetőek) 145-193 °C között voltak mérhetőek, míg a szalinitási érték 5,26-7,59 % NaCl ekv. s% között változik.

Geokémiai összetétel szempontjából a legjelentősebb eltérések az egyes vizsgált masszív szulfid lencsék között a nemesfémeken belül, mint például az Au vagy az Ag és a nem nemesfémek közül, mint például a Cu, a Pb és a Zn eloszlásában nyilvánulnak meg (3. ábra). Az egyik lencsében például az Au tartalom lényegesen magasabb, 13 ppm, míg a másik esetben csak 1,2 ppm. Hasonló különbség figyelhető meg az Ag koncentrációjában is: a magas Au tartalmú érc-lencse 212 ppm ezüstöt is tartalmaz, míg a másokban ez az érték jelentősen alacsonyabb, mindössze 21,1 ppm. A színesfémek koncentrációja is jelentős eltéréseket mutat a vizsgált masszív szulfid lencsék között. Az egyik tömeges szulfid lencse réztartalma jóval magasabb, (1,1–1,4%), míg másutt csak <134 ppm mérhető. Hasonló tendencia figyelhető meg az ólom esetében is, ahol az egyik hely akár 5,73% Pb tartalmaz, míg a másokban ennek csupán a töredéke <338 ppm mérhető. A cinktartalom szintén jelentősen eltér: az egyik helyszínen 7,15%, míg a másokban mindössze <294 ppm.



3. ábra

Fotó az egyik tömeges szulfid lencséről, amely ábrázolja a feltárás szelvény menti résmintavételezés pontjait, a feláramlási zónához képest azonosított proximális-disztális ásványtársulásokat, illetve a teljeskörű kémiai eredmények kimagasló értékeit és az ásványkémiai ill. fluidzárvány vizsgálatok alapján becsült képződési körülményeket (py-pirit, sph-szfalerit, gn-galenit, ccp kalkopirit, fhl-fakóérc, cv-covellit, brt-barit, qtz-kvarc, kln-kaolinit, ms-muszkovit, ilt illit).

5. DISZKUSSZIÓ ÉS ÖSSZEGZÉS

A korai barit generáció, mely helyenként a rozettás szövetet mutatja, feltehetően a még konszolidálatlan pirit "porában" vált ki, gyakorlatilag azzal szingenetikus, hasonlóan [7.] által leírt mechanizmushoz. Ez megkérdőjelezi a barit eddig kizárólag epigenetikusnak és mezozoós korúnak vélt eredetét. Továbbá megfigyeltük, hogy folyamatos lehet az átmenet a barit és a tömeges szulfid testek között: a megjelenő agyagásványos kőzetátalakulás, a szulfidásvány paragenézis és a belőle levonható képződési körülmények, valamint a mindkét zónában jelenlevő kolloform és framboidális pirit szintén azt sugallja, hogy ez esetben sem mondható ki a későbbi epigenetikus remobilizációs eredet. Sokkal valószínűbb tehát a szulfidokkal szingenetikus barit tengeraljzati hidrotermás eredete, amit a barit fluidzárvány vizsgálatának eredményei is alátámasztani látszanak. A régi szakirodalom szelvényeit és leírását figyelembe véve a „porfiroz szövetű”, késői barit esetében azonban epigenetikus képződést lehet elképzelni, amit a környéken törmelékben megtalált példányok is alátámasztanak. A barit a tengeraljzati hidrotermás rendszerek (pl. VMS, SEDEX) egyik leggyakoribb meddőásványa és a szulfid képződés teljes időtartama alatt képződhet [8.]. A tengervízben való alacsony oldhatósága miatt [1.] a barit befolyásolhatja a masszív szulfid lencsék morfológiáját, valamint megőrizheti az elsődleges érc-képződési folyamatokhoz kapcsolódó geokémiai jellegeket a VMS érc-képző folyamatok során [8.].

A fluidumok jellemzői (minimum képződési hőmérséklet 145–193°C között változott, szalinitásuk pedig 5,26–7,59% NaCl ekv. s% tartományba esik), megfelelnek a tengeraljzati hidrotermás rendszerek tipikus értékeinek [14.], [2.]. Raman spektroszkópiával metán jelenlétét igazoltuk. A fagyasztásos vizsgálatok során a klatrát vagy a jég olvadási sorrendje változó volt, ami a keletkezési nyomás- és hőmérsékleti viszonyok folyamatos, dinamikus változását tükrözi. Az ostrai ércesedés petrogenetikai vizsgálatai és teljes kőzet geokémiai adatai alapján a képződési modell egy VMS rendszernek megfelel, bár az ércösszetétel közelít a SEDEX típusú ércesedésre. A terepi megfigyelések (a tömeges szulfid mindig a riolit eredetű porfiroidhoz kötődik), a telep jellemző ásványparagenézise, a fluidum jellemzői, a helyi geológiai környezet, amely a Tölgyesi-Csoporthoz kapcsolódik, támogatja a VMS típusú ércesedés keletkezésének lehetőségét. Tehát, az ásványok szingenetikus képződtek a hidrotermás fluidumokból, amelyek a szubmarin környezethez köthetők. A szulfidásványok (pirit, szfalerit, galenit, kalkopirit, fakóérc) jelenléte, a jellegzetes övezetes

eloszlás és a paragenetikai sorrend mind ezt támasztják alá. A tipikus VMS-eknél alacsonyabb réztartalom és dominánsabb Zn-Pb tartalom magyarázható lehet a tengeraljzati hidrotermás rendszeren belül elfoglalt helyzettel, az alacsonyabb képződési hőmérséklettel [15.]. A proximális zónában masszív szulfid ásványok találhatóak, míg a barit mennyisége a fő feláramlási zónától távolodva nő, idővel gyakorlatilag tömegessé válhat. A feláramlási zónában a képződési hőmérséklet 200°C felett lehetett (pirit és szfalerit geotermometria alapján), míg attól távolodva a tengervízzel való intenzívebb keveredés hatására csökkenő hőmérsékletet tapasztalhatunk. A vizsgált masszív szulfid lencsék eltérő ásványos és geokémiai összetétele feltehetően a tengeraljzati hidrotermás rendszer különböző részein való képződés eredménye lehet (ld. pl. [10.]. modelljét), bár az sem kizárható, hogy a rendszer fejlődésének különböző állomásait reprezentálják (pl. a színes és nemesfémekben szegényebb tömeges szulfidok a rendszer elhalási fázisában is keletkezettek).

Az ostrabányai ércesedés és az azt létrehozó fluidum jellemzőinek megértéséhez a modern kutatási módszerek új megközelítést adtak. A korábbi szakirodalmak, mint [9.], [18.] és [6.]. alapján sok bizonytalanság született a barit genetikája kapcsán, viszont a saját megfigyeléseink alapján sikerült elkülöníteni egy, a szulfidércesedéssel szingenetikus baritot, valamint egy epigén eredetű baritot, amely valószínűleg a telér-típusú baritképződéshez köthető, és amelynek nagy részét a bányászat során kitermelték. A vizsgálatok eredményei hozzájárultak a hidrotermás folyamatok és az ércesedés földtani környezetének jobb megismeréséhez. Mindezekon túl, a vizsgálati eredményeink rámutatnak az ércesedés gazdasági jelentőségére is. Nemcsak a barit szerepel ugyanis a kritikus nyersanyagok listáján, de az ásványparagenezis részletes vizsgálata és a teljes kőzet geokémiai elemzések során azonosított réz (akár 1,4%) is stratégiai nyersanyag. A pirit magas, akár 1300 ppm-et is elérő (de jellemzően 500-800 ppm tartományban változó) kobalttartalma is említendő, csakúgy, mint a teljes kőzet geokémiai mérések során azonosított, helyenként akár 10 ppm-et is meghaladó aranytartalom is fontos a modern technológiák számára.

6. Felhasznált irodalom

- [1.] AVERYT, K. B., PAYTAN, A. 2003: Empirical partition coefficients for Sr and Ca in marine barite: Implications for reconstructing seawater Sr and Ca concentrations. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **4**: 1043.
- [2.] BODNAR ET AL. 2014: Fluid Inclusions in Hydrothermal Ore Deposits. *Treatise on Geochemistry 2nd Edition*
- [3.] BRANA V., GRINDAN, T., 1979: Baritina, witheritul și celestina. *Editura Tehnică*, p. 231, București.
- [4.] DAMIAN, G., APOPEI, A.I., BUZATU, A., MAFTEI, A.E., DAMIAN, F., 2023: New Mineral Occurrences in Massive Sulfide Deposits from Mănăila, Eastern Carpathians, Romania. *Minerals* **13**, 111.
- [5.] EUROPEAN COMMISSION, 2023: Study on the critical raw materials for the EU 2023.
- [6.] GÎRLESCU, M., 2007: Studiul geologic complex al zăcămintelor de baritină din zona Ostra și Holdița. Teză de doctorat. Universitatea "Alexandru Ioan Cuza", Iași.
- [7.] GRIFFITH, E.M., PAYTAN, A. 2012: Barite in the ocean—occurrence, geochemistry and palaeoceanographic applications. *Sedimentology*, **59**: 1817-1835.
- [8.] HANNINGTON, M.D., JONASSON I.R., HERZIG, P., PETERSEN, S. 1995: Physical and Chemical Processes of Seafloor Mineralization at Mid-Ocean Ridges. *Physical, Chemical, Biological and Geological Interactions*, **91**, p. 115-157.
- [9.] IANOVICI, V., PITULEA, G., LEMNE, M., 1966: Contribuții la studiul zăcămintului de baritină de la Ostra. *St. și cerc. geol. geofiz. geogr. Seria geologie*. **11**, 331-340.
- [10.] KOSKI, R.A., HEIN, J. R., (2004): Stratiform barite deposits in the Roberts Mountains Allochthon, Nevada. A review of potential analogs in modern sea-floor environments.
- [11.] KRÄUTNER, H.G 1988: East Carpathians. In *Precambrian in Younger Fold Belts*; Zoubek, Ș.V., Ed.; John Wiley & Sons: London, UK; pp. 625–638.
- [12.] KRÄUTNER, H.G 1996–1997: Alpine and pre-Alpine terranes in the Romanian Carpathians and Apuseni Mountains. In: Papanikolaou, D. (Ed.), *Terrane Maps and Terrane Descriptions*. IGCP Project no. **276**: Annales Geologiques des Pays Helleniques, Athens, pp. 331–400.

- [13.] MINISTERUL ECONOMIEI (2023): Strategia națională pentru resurse minerale neenergetice, pentru perioada 2023- 2035.
- [14.] NEHLIG, 1991: Salinity of oceanic hydrothermal fluids: a fluid inclusion study. *Earth and Planetary Science Letters*, 102 (1991) 310-325.
- [15.] ROBB, L.J., 2005. Introduction to ore-forming processes. *Blackwell Science Ltd*, p. 373.
- [16.] TĂNĂSESCU, F., PITULEA, G., 1962: Considerații asupra mineralizațiilor de baritină de la Ostra, Rev. min., vol. **XIII**, nr. 6.
- [17.] VAST RESOURCES, PLC. *Manaila Carlibaba project*.
- [18.] Vodă, A.; Vodă, D. 1980: Minereurile singenetice de baritină de la Holdița-Broșteni (Carpații Orientali). In *Dări de Seamă ale Institutului de Geologie și Geofizică*; Institutului de Geologie și Geofizică: București, Romania.

7. Köszönetnyilvánítás

A cikkben bemutatott kutatás az ELTE Tehetséggondozási Tanács (B. B. B és Á. Á.), az SEG-Student Research Grant (Á. Á) támogatásával valósult meg, valamint B. KISS G. munkáját az MTA Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatta.